

Difracción de electrones en películas delgadas, amorfas y cristalinas de AuAl_2 , AuGa_2 y AuIn_2

A. Bohórquez

Departamento de Física, Universidad del Valle
Apartado aéreo 2188, Cali, Colombia

(Recibido el 16 de mayo de 1990; aceptado el 14 de enero de 1991)

Resumen. Se hicieron medidas *in situ* de la intensidad de difracción de electrones y resistividad en películas delgadas amorfas y cristalinas de AuAl_2 , AuGa_2 y AuIn_2 . Las películas fueron producidas por el método de enfriamiento rápido. Suponiendo el mismo orden de corto alcance para las tres aleaciones en el estado amorfo, fueron analizadas las funciones de interferencia y de distribución atómica. El resultado experimental no concuerda con esta hipótesis, de lo que se concluye que el orden de corto alcance no es el mismo para estas aleaciones en el estado amorfo. Una discusión de las funciones de interferencia y de distribución atómica muestra que esta tendencia es más evidente en AuIn_2 , donde junto con un orden de corto alcance de AuIn_2 , coexiste otro de In.

PACS: 61.40.+b; 61.14.-x

1. Introducción

Enfriando rápidamente la fase líquida [1] o gaseosa [2] de metales o aleaciones se puede obtener la fase amorfa de estos materiales. Sus propiedades resultan ser diferentes de la correspondiente fase cristalina de la misma concentración.

En la obtención de algunas propiedades de la fase amorfa tales como la resistividad, el factor de estructura juega un papel central [3]. Este puede obtenerse a partir de experimentos de difracción de diferentes tipos [4]. Para películas delgadas condensadas rápidamente, la difracción de electrones es un método apropiado para estimar el factor de estructura. Este método permite, en pocos minutos, mediciones *in situ* para todo el espacio de impulsos.

En el presente trabajo se presentan medidas de difracción de electrones de las fases amorfas cristalinas de AuAl_2 , AuGa_2 y AuIn_2 . Estas tres aleaciones fueron seleccionadas ya que todas presentan la misma estructura cristalina de tipo CaF_2 [5], y según los diagramas de fase, esa estructura ofrece la mayor estabilidad [6]. Esto permite suponer una estructura semejante de estas tres aleaciones, en la fase amorfa.

Medidas de resistividad eléctrica dejan entrever un comportamiento de esta cantidad con la temperatura análogo en las tres aleaciones.

Sin embargo, una comparación directa de las funciones de interferencia y de distribución atómica de estas tres aleaciones señala claramente una diferencia en el orden de corto alcance de su fase amorfa.

Por lo tanto, se presentará una discusión separada de cada una de las aleaciones.

2. Funciones de interferencia y distribución atómica

Cuando un haz de electrones monoenergético interactúa con una película delgada, la intensidad medida contiene una parte debida a la contribución elástica y otra a la inelástica. Esta última ocasionada por dispersión múltiple, dispersión en el soporte de la película, dispersión en gases residuales etc., es sustraída de la intensidad medida, obteniéndose la parte correspondiente a la dispersión elástica [7]. Con esta última podemos calcular, por medio de un método autoconsistente [8,9], la función de interferencia $I(K)$

$$I(K) = \int_0^{\infty} 4\pi r[\rho(r) - \rho_0][\text{sen}(Kr/K)]dr, \quad (1)$$

donde $\rho_0 = N/V$ es la densidad promedio de átomos con N el número de átomos en el volumen V que interactúa con el haz de electrones y $\rho(r)$ la función de distribución de pares de la muestra. K es la magnitud de la diferencia entre el vector de onda reflejado y el incidente y r la magnitud de la posición de los átomos en la muestra respecto a un centro.

La función de distribución atómica $G(r)$ definida como

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0], \quad (2)$$

puede ser deducida de la función de interferencia por medio de la transformada de Fourier

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} I(K) \text{sen}(Kr) K dK. \quad (3)$$

3. Método experimental

Todas las medidas de difracción de electrones fueron realizadas en un crióstato metálico para helio líquido [10,11].

La preparación previa de las muestras de AuGa_2 y AuIn_2 se hizo, una vez pesados sus respectivos componentes estequiométricos, fundiéndolos en tubos de cuarzo al vacío, a una presión de 1×10^{-6} mbar.

En el caso de AuAl_2 , los elementos fueron fundidos sobre un soporte de cuarzo refrigerado con agua, para evitar la reacción del aluminio con el cuarzo. El calentamiento se efectuó por medios inductivos con una señal de alta frecuencia.

Muestra	Espesor (nm)	ρ ($\mu\Omega\text{cm}^{-1}$)	T_A (K)	K_1 (nm^{-1})	K_2 (nm^{-1})	K_3 (nm^{-1})	R_1 (nm^{-1})
AuAl ₂	27.5	208.2	209.5	19.1	—	30.7	.270
AuGa ₂	23.0	203.6	203.6	19.2	24.6	30.5	.264
AuIn ₂	15.8	197.0	197.0	—	22.8	28.35	.282

TABLA I. Resultados experimentales de los sistemas AuAl₂, AuGa₂ y AuIn₂ en el estado amorfo.

Durante la preparación de estas aleaciones se llevó a cabo un control visual directo; observándose finalmente, por medio de un microscopio óptico, superficies homogéneas que garantizaban la existencia del compuesto intermetálico correspondiente.

Las muestras obtenidas fueron molidas finamente y colocadas en un horno de tubo rotatorio para su evaporación (flash evaporation), asegurando así una máxima homogeneización en la formación de las películas depositadas sobre sustratos mantenidos a la temperatura de nitrógeno líquido (quench condensation).

La resistencia de las películas fue medida durante su crecimiento sobre un sustrato de cuarzo. Esto permite controlar, al mismo tiempo, el espesor de otra película depositada en un sustrato orgánico, sobre el cual se lleva cabo la difracción de electrones.

La composición de las películas se estimó por medio de Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS) [12], con un error aproximado del 3%.

La medida de la difracción de electrones se realizó en un intervalo de K de ± 150 nm, para una energía del haz de electrones de 68 KeV.

4. Resultados

La resistividad en función de la temperatura para AuAl₂, AuGa₂ y AuIn₂ está representada en la Fig. 1. El valor absoluto de la resistividad (ρ) en la fase amorfa disminuye en el orden anotado para las aleaciones (véase la Tabla I).

La transición de la fase amorfa a la cristalina se presenta muy bien definida en las tres aleaciones. La temperatura correspondiente a esta transición (T_A) es de alrededor de 200 K en todos los casos.

Las funciones de interferencia, de las tres aleaciones en la fase amorfa, están representadas en la Fig. 2 junto con las líneas correspondientes a las reflexiones de Bragg para AuAl₂.

Se observa en las tres funciones de interferencia un máximo principal (K_3) en la línea (220) y para valores menores de K_3 algunos pequeños máximos (K_1, K_2). Estos están relacionados para los casos de AuAl₂ y AuGa₂ con la reflexión de Bragg (111). Al segundo pequeño máximo de AuGa₂ y al pequeño máximo de AuIn₂ no se les puede relacionar con ninguna reflexión de Bragg.

Para valores de K cerca de 50 nm^{-1} , se observa una mayor estructura de la función de interferencia en el caso de AuAl₂, mientras que para AuIn₂ la función de interferencia es más suave. La función de interferencia de AuGa₂ está entre las dos.

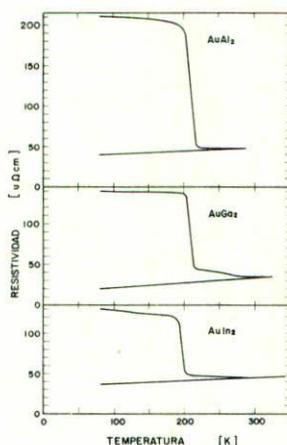


FIGURA 1. Resistividad vs. Temperatura para AuAl_2 , AuGa_2 y AuIn_2 .

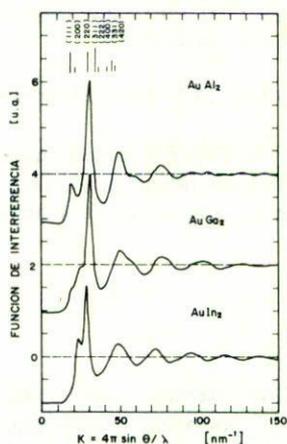


FIGURA 2. Función de interferencia directamente después de la evaporación, medida a nitrógeno líquido. Las barras sobre la curva de AuAl_2 dan las posiciones de las ocho primeras reflexiones de Bragg de la estructura AuAl_2 .

La transformada de Fourier $G(r)$ de las funciones de interferencia $I(K)$ está representada en la Fig. 3 al igual que las primeras seis posiciones atómicas de AuAl_2 .

La función de distribución atómica $G(r)$ para AuAl_2 tiene un máximo situado entre las dos distancias más pequeñas Al-Al de la estructura cristalina. Un segundo máximo está localizado en la distancia más pequeña Au-Au y en la tercera Al-Al.

El primer máximo de $G(r)$, (R_1) para AuGa_2 está situado en la distancia AuGa_2 más pequeña y muestra al lado derecho un máximo pequeño. El segundo máximo

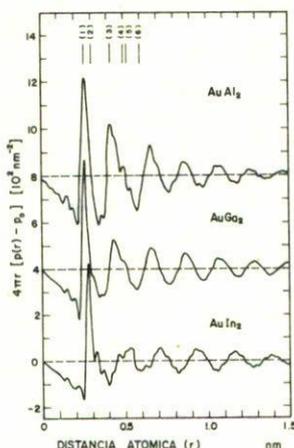


FIGURA 3. Función de distribución atómica correspondiente a la Fig. 2. Las barras muestran las primeras seis posiciones atómicas de la estructura cristalina de AuAl_2 : (1) 1a. distancia Au-Al. (2) 1a. distancia Al-Al. (3) 1a. distancia Au-Au y 2a. distancia Al-Al. (4) 2a. distancia Au-Al. (5) 3a. distancia Al-Al.

está localizado ligeramente por encima de la distancia Au-Au más pequeña y Ga-Ga segunda más pequeña.

En el caso de AuIn_2 , la posición del primer máximo de $G(r)$ coincide exactamente con la distancia Au-In más pequeña. Al lado derecho del primer máximo aparece un pequeño máximo el cual se puede asociar con la distancia In-In más pequeña.

5. Discusión y conclusiones

La discusión se centrará en los sistemas AuAl_2 y AuIn_2 principalmente, ya que el sistema AuGa_2 muestra un comportamiento intermedio entre ellos dos.

Las diferencias que presentan las tres funciones de interferencia podrían explicarse por medio del poder de dispersión para electrones que acompaña a cada uno de los componentes. Sin embargo, el siguiente análisis muestra que la magnitud de las diferencias no permite una explicación directa: el poder de dispersión se describe a través del factor atómico. Por ejemplo, en el formalismo de Faber-Ziman [13], la función total de interferencia está dada por

$$I(K) = W_{AA}(K)I_{AA}(K) + W_{BB}(K)I_{BB}(K) + 2W_{AB}(K)I_{AB}, \quad (4)$$

con

$$W_{\alpha\beta} = \frac{c_\alpha c_\beta f_\alpha(K) f_\beta(K)}{\langle f(K) \rangle^2}, \quad \alpha, \beta = A, B \quad (5)$$

donde c_α y f_α son la concentración y el factor atómico de la componente α , y c_β y f_β para la componente β . $f(K) = c_\alpha f_\alpha + c_\beta f_\beta$ es el promedio de los factores atómicos. I_{AA} , I_{BB} e I_{AB} son las funciones de interferencia parciales debidas a las componentes A-A, B-B y A-B, respectivamente.

Teniendo en cuenta los diferentes factores que acompañan las funciones de interferencia parciales, se puede discutir el primer pequeño máximo de cada una de las funciones de interferencia totales de la Fig. 3. Suponiendo que las tres aleaciones poseen un orden cercano semejante al de la fase cristalina, se puede asociar a ese pequeño máximo la primera reflexión de Bragg correspondiente a la subred Au-Au. Esto significa que en esta posición se espera una contribución principalmente de la función de interferencia parcial de Au-Au.

Mientras que en AuAl₂ este máximo está bien formado, en AuIn₂ no se observa nada en esta posición. Según las relaciones entre los diferentes factores atómicos [14], el máximo correspondiente a esta posición debería tener la mitad de la intensidad de la de AlAu₂. Para el caso de AuGa₂, debería aparecer un máximo de mayor intensidad en esa posición.

Así pues, las relaciones entre los factores atómicos no explican las fuertes diferencias entre las funciones totales de interferencia, por lo que se puede concluir que las tres aleaciones no presentan el mismo orden de corto alcance.

Con base en lo anterior se da a continuación una discusión particular sobre cada uno de los sistemas medidos.

Ya que los dos primeros máximos de la función de interferencia de AuAl₂ coinciden muy bien con las reflexiones de Bragg de la fase cristalina, es de suponer que los órdenes de corto alcance de la fase amorfa y la cristalina son semejantes [15]. Esto se muestra también en la función de distribución atómica $G(r)$, donde el primer máximo se puede representar como la superposición de las dos primeras distancias atómicas de la red cristalina. El segundo máximo está situado en la siguiente distancia de la red.

Por el contrario, al primer pequeño máximo de la función de interferencia de AuIn₂ no se le puede asociar ninguna reflexión de Bragg de la red cristalina. Esto significa que los órdenes cercanos para la fase amorfa y cristalina son muy diferentes para esta aleación.

Los resultados experimentales muestran que cerca de los 200 K empieza el proceso de cristalización de la película delgada de AuIn₂, y aparecen las correspondientes reflexiones de Bragg; mientras que en la posición del primer máximo permanece una parte perteneciente a la fase amorfa (véase Fig. 4). Sólo para temperaturas por encima de 320 K empieza este máximo a desaparecer, y la película cristaliza casi totalmente en la estructura de AuIn₂.

La aparición de dos procesos de cristalización diferentes permite suponer la contribución de dos órdenes de corto alcance en la fase amorfa. El que tiene una mayor contribución es el perteneciente a AuIn₂, ya que el máximo principal de la función de interferencia está localizado en la posición de la reflexión de Bragg más fuerte de la estructura cristalina de AuIn₂.

La distancia promedio al próximo vecino en la fase cristalina [5] y en la fase líquida [16] de In es de aproximadamente .33 nm. Este valor es muy cercano al

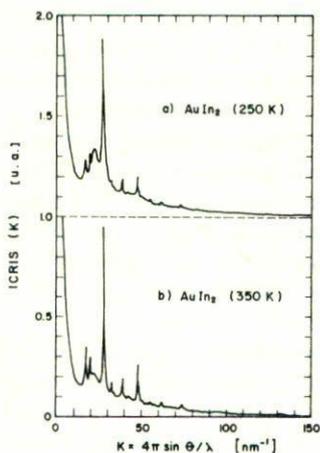


FIGURA 4. a) Curva experimental en la fase cristalina correspondiente a la muestra de AuIn_2 calentada a 250 K. b) Curva correspondiente a la misma muestra calentada a 350 K. Ambas fueron medidas a temperatura de nitrógeno líquido.

calculado con la relación de Ehrenfest [17]

$$R = 1.23 \times 2\pi / K_2 = .34 \text{ nm}, \quad (6)$$

donde K_2 es el valor leído en la Fig. 2 para el primer pequeño máximo (véase la Tabla I).

Esto indica que la película contiene, además, regiones de indio puro en un arreglo desordenado, ya que no se observan rastros cristalinos en su función de interferencia.

El comportamiento del sistema AuGa_2 está, según los resultados experimentales, entre los de las aleaciones de AuAl_2 y AuIn_2 .

La Fig. 2 muestra un primer máximo pequeño y un máximo principal situado en las proximidades de las dos primeras reflexiones de Bragg de la estructura cristalina de AuGa_2 . Un segundo pequeño máximo antes del máximo principal se puede asociar al primer máximo de la fase amorfa de Ga puro [18].

De lo anterior se desprende que tanto la fase amorfa de AuGa_2 como la de AuIn_2 incluyen una mezcla de dos fases. Una tiene el orden de corto alcance de AuGa_2 y AuIn_2 cristalinos y la otra incluye órdenes de corto alcance correspondientes a Ga e In puros. El Au correspondiente, para conservar la estequiometría, se distribuiría uniformemente dando como contribución a la intensidad un fondo sin estructura.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado en el grupo del profesor J. Hasse en la Universidad de Karlsruhe, Alemania. El DAAD y la Universidad del Valle financiaron mi

estadía en Alemania. A todos ellos un reconocimiento especial por haber hecho posible dicho trabajo.

Referencias

1. M. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan* **9** (1954) 359.
2. W. Buckel, R. Hilsch, *Z. Physik* **131** (1952) 420.
3. J.M. Ziman, *Electrons and Phonons*, Clarendon Press, Oxford (1960).
4. S. Steeb, P. Lamparter, *J. Non-Cryst. Sol.* **61-62** (1984) 237.
5. R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd. ed., John Wiley & Sons, New York (1965) p. 1239.
6. M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw-Hill Book Company, New York (1958).
7. C.N.J. Wagner, "Diffraction Analysis", en S.Z. Beer (ed.), *Liquid Metals*, Marcel Decker, New York (1972).
8. A. Lambrecht, Tesis de Diploma, Univ. Karlsruhe, Alemania (1980).
9. M. Krapp, Tesis de Diploma, Univ. Karlsruhe, Alemania (1984).
10. H.J. Nowak, Disertación, Univ. Karlsruhe, Alemania (1977).
11. H. Leitz, W. Buckel, *Z. Physik* **B35** (1979) 73.
12. W.C. Price, *Analytical Atomic Absorption Spectrometry*, Heyden, London (1974).
13. T.E. Faber, J.M. Ziman, *Phil. Mag.* **11** (1965) 153.
14. J.A. Ibers, W.C. Hamilton (eds.), *International Tables of X-Ray Crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham (1974), IV, p. 155.
15. A. Bohórquez, *Memorias XIII Congreso Nacional de Física*, Colombia (1989).
16. C. Gamertsfelder, *J. of Chem. Phys.* **9** (1941) 450.
17. S. Steeb, *Springer Tracts in Modern Physics* **47** (1968).
18. A. Bererhi, L. Bosio, R. Cortés, *J. Non-Cryst. Sol.* **30** (1979) 253.

Abstract. Experimental (*in situ*) measurements of electron diffraction and resistivity of amorphous and crystalline AuAl_2 , AuGa_2 and AuIn_2 thin films were performed. Thin films were produced by quench condensation. Interference and atomic distribution functions were analyzed assuming the same short range order for the three systems in the amorphous phase. The experimental results do not agree with this assumption, giving evidence that the short range order is not the same for the three amorphous systems. Further discussion of interference and atomic distribution functions shows a more evident tendency in amorphous AuIn_2 where short order of AuIn_2 and In can be inferred.