

Películas delgadas cuasi-cristalinas de AlCr: preparación e identificación de la fase

A. SÁENZ, R. MAGAÑA

*Escuela de Física, Universidad de Costa Rica
San José, Costa Rica*

D. CHAVERRI Y R. MOYA

*Departamento de Física, Universidad Nacional
Heredia, Costa Rica*

Recibido el 16 de febrero de 1994; aceptado el 25 de agosto de 1994

RESUMEN. Se presenta una forma alterna muy conveniente para producir la fase icosaedra de AlCr. Se determinaron concentraciones y temperaturas del sustrato que permiten la formación de la fase icosaedra en películas delgadas multicapas de AlCr evaporadas sobre sustratos calientes. Se controló el espesor de las diferentes capas a manera de lograr el porcentaje atómico deseado. La presencia de la fase icosaedra se determinó mediante difracción de electrones con microscopía electrónica de transmisión (TEM), comparando con los patrones de difracción de muestras evaporadas simultáneamente sobre sustratos a temperatura ambiente y con datos tomados de la literatura. Se halló la fase icosaedra a concentraciones alrededor de Al 14 at. % Cr con temperaturas del sustrato del orden de 350°C.

ABSTRACT. An alternative and convenient way to produce the icosahedral phase in AlCr is reported. Concentrations and substrate temperatures which yield the icosahedral phase in multilayered thin films of AlCr evaporated onto heated substrates were determined. The thickness of the different layers was controlled to yield the desired atomic percent. The presence of the icosahedral phase was determined by electron diffraction via TEM and compared with the diffraction patterns from samples simultaneously evaporated onto room temperature substrates, and with data from the literature. The icosahedral phase is found at about Al 14 at. % Cr with substrate temperature of the order of 350°C.

PACS: 61.16.Di; 61.42.+h; 68.65.+g

1. INTRODUCCIÓN

Con la publicación en 1984 del descubrimiento de la fase icosaedra en Al-Mn, Schechtman y sus colaboradores [1] abrieron un nuevo capítulo en el estudio de los materiales. Hasta ese momento los materiales se clasificaron en amorfos o cristalinos, en tanto que esta fase presenta simetría icosaedra, que no permite la invariancia translacional. Levine y Steinhardt [2,3] sugieren que esta fase consiste de 'cuasi cristales', arreglos atómicos basados en el orden traslacional cuasi periódico en lugar del orden periódico normal. Estas afirmaciones se apoyan en el estudio de algunos resultados matemáticos de la teoría de enlosados y de cuasi redes en dos y tres dimensiones [4,5]. El descubrimiento de Schechtman *et al.* [1] provocó una avalancha de publicaciones en estos nuevos materiales, tanto por la novedad

TABLA I. Datos de preparación de las aleaciones de AlCr evaporadas como películas delgadas multicapa. Se presentan los espesores totales (t) de cada metal y las temperaturas (T) máxima y mínima durante la evaporación de la multicapa.

Concentración	t Al (nm)	t Cr (nm)	T máx. °C	T mín. °C
12.11	93.3	9.3	355	341
13.12	92.5	10.1	358	344
14.07	91.2	10.8	372	356

científica como por las grandes perspectivas de aplicación. La fase icosaedra presenta orden de orientación a largo alcance sin simetría traslacional y se describe mediante el grupo ($m\bar{3}5$)

Sin embargo, la fase icosaedra de la aleación AlCr (descubierta por Schechtman) ha sido poco estudiada. La forma más común de preparación ha sido por enfriamiento rápido de la aleación; Zhang *et al.* [6], publicaron un trabajo en AlCr en cintas enfriadas rápidamente y obtuvieron la fase cuasicristalina $Al_{45}Cr_7$ (Al 13.46 at. % Cr). De Lima *et al.* [7] preparan aleaciones de AlCr por multicapas evaporadas para estudios de interdifusión, pero no enfocan el aspecto de la fase icosaedra. Levi y Schechtman [8] tienen un trabajo reciente similar cuyo proceso de preparación difiere del nuestro en que es por *sputtering* y requiere de un tratamiento térmico posterior para lograr la fase, en tanto que el nuestro es por evaporación con cañón de electrones sobre sustrato caliente y no requiere de ningún tratamiento térmico posterior.

Es deseable el desarrollo de métodos alternos de preparación de estas sustancias, más simples que las cintas rápidamente enfriadas y tales que los materiales se obtengan en formas más adecuadas para su posible aplicación tecnológica. El presente trabajo fue hecho en películas delgadas formadas por capas sucesivas de los metales componentes evaporados sobre sustratos previamente calentados a la temperatura deseada, lo que ofrece otra forma de obtener la fase. Brinda, además, la importante ventaja de que al preparar películas delgadas es posible diseñar la forma de la misma de acuerdo al uso deseado, lo que podría ser muy significativo para posibles aplicaciones tecnológicas futuras. Más importante aún es la ventaja que ofrece de poder controlar muy fina y certeramente el porcentaje de aleación a obtener.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras consisten en películas delgadas multicapa, evaporadas mediante cañón de electrones sobre sustratos calentados a la temperatura deseada. Se depositan sucesivamente capas alternadas de Al y Cr, cuyos espesores se calculan previamente con el fin de obtener el porcentaje de concentración deseado. Con el fin de ofrecer mayor área para la difusión de un metal en el otro y favorecer la formación de las aleaciones, se depositan tres capas de Al separadas por dos de Cr. Las tres capas de Al tienen un espesor de unos 30 nm cada una y las dos de Cr unos 5 nm cada una (véase Tabla I). Una vez completada

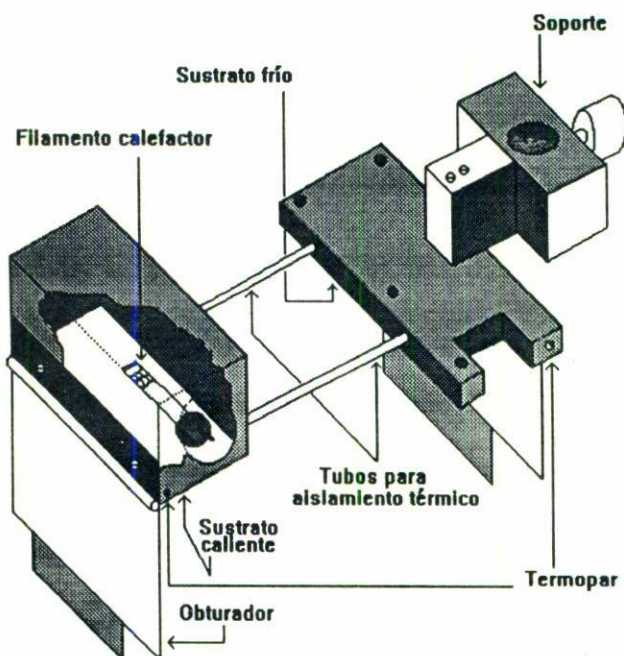


FIGURA 1. Horno para calentamiento del sustrato.

la evaporación se calcula el porcentaje de concentración con los datos medidos del espesor de cada capa.

El sustrato consiste en una membrana de carbón montada sobre rejillas para microscopía electrónica de transmisión (TEM) en contacto térmico con una reserva térmica que consiste de un bloque metálico masivo al que se le mide la temperatura con un termopar. Simultáneamente se evapora otra muestra semejante excepto que se mantiene el sustrato a temperatura (cercana a) ambiente. El calentamiento del sustrato se hace por irradiación (véase Fig. 1), de manera que incida la menor cantidad posible sobre el sustrato que se desea mantener a temperatura ambiente, el que también tiene su termopar; a pesar del aislamiento éste se calienta a T entre 70 y 115°C, pero de acuerdo a nuestros datos, con los espesores estudiados, la fase icosaedra sólo se forma a temperaturas cercanas a los 350°C. En lo que sigue nos referiremos a estas muestras como de temperatura ambiente.

La evaporación se hace en una campana al vacío del orden de 2×10^{-6} Torr. El cañón de electrones permite evaporar Al y Cr de dos crisoles diferentes consecutivamente, sin abrir el sistema a presión atmosférica. Las mediciones de espesor se hacen mediante un oscilador de cristal de cuarzo. Las muestras así obtenidas se examinan en el microscopio electrónico de transmisión H 7000, con electrones de 100 KeV. Posteriormente se mide el diámetro de los anillos para obtener la razón respecto al primer anillo de Al (Tabla II). Los errores en estas razones son menores al 2%, el error en las concentraciones es menor al 0.1% y los termopares miden con errores del orden de 0.2°C.

TABLA II. Razón de diámetros de los anillos respecto al primer anillo de Al, para el sistema de aleaciones AlCr evaporadas como películas delgadas. En las columnas se indican las composiciones y temperaturas del sustrato.

Al puro	12.1 at.% Cr 70°C	12.1 at.% Cr 348°C	13.1 at.% Cr 99°C	13.1 at.% Cr 350°C	14.1 at.% Cr 115°C	14.1 at.% Cr 364°C	Al, rayos X	Cr puro
						0.38		
				0.59		0.60		
		1.03		1.07		1.05		
		1.11		1.13		1.12		
1.15	1.13	1.14	1.17	1.16	1.14	1.18	1.155	1.40
				1.54				
1.63	1.61	1.60	1.64	1.64	1.64	1.63	1.634	1.72
		1.82		1.82		1.88		
1.91	1.88	1.89	1.93	1.92	1.93	1.97	1.915	1.99
2.00	1.96	1.98	1.98	2.14	2.00	2.01	2.000	2.22
						2.21		
2.32	2.30	2.29	2.29		2.33	2.33	2.309	2.65
2.53	2.50	2.50	2.51	2.55	2.58		2.517	2.82
2.60	2.55	2.56	2.59	2.59	2.64		2.582	3.00
2.84	2.81	2.81	2.84	2.89	2.90	2.87	2.828	3.17
3.03	2.99	3.00	3.02		3.08	3.08		3.66
3.30	3.26	3.27	3.33		3.39			
3.45	3.43	3.44	3.49		3.55			

3. RESULTADOS

La Tabla II muestra las razones del diámetro de cada anillo respecto al primer anillo del aluminio, que corresponde a los planos (111). Se tabulan los datos para Al puro, Al 12.1 at. % Cr, Al 13.1 at. % Cr, Al 14.1 at. % Cr, tanto para sustrato caliente como a temperatura ambiente y los valores de rayos X. Se incluye además una columna con los datos obtenidos para una película de Cr puro.

En primer lugar se nota que ninguna muestra preparada con sustrato a temperatura ambiente presenta anillo alguno que no sea del Al. En el desarrollo de este trabajo se intentó obtener la fase a diversas temperaturas, pero solamente logramos observarla cuando el sustrato se calienta a temperatura superior a los 340°C. Sabemos que esos nuevos anillos corresponden realmente a la fase icosaedra al compararlos con los resultados publicados por otros autores [8].

Las Figs. 2, 3 y 4 denotan la naturaleza policristalina de las muestras. Se obtienen anillos debido a que el área seleccionada para hacer los patrones de difracción incluye muchos microcristales. También se puede notar al comparar la Fig. 2 con las 3 y 4, la diferencia de temperatura en el sustrato en la menor densidad de puntos en los anillos de las calientes, esto ocurre puesto que el tamaño de los gránulos es mayor en ellas.

La Fig. 2 muestra los patrones de difracción de Al 13.1 at. % Cr, evaporado sobre sustrato a temperatura ambiente, con el diagrama esquemático correspondiente. En ella se nota claramente la presencia de los anillos correspondientes al Al, así como la naturaleza policristalina de las películas y lo pequeño de los gránulos se evidencia en la casi continuidad de los puntos que conforman los anillos.

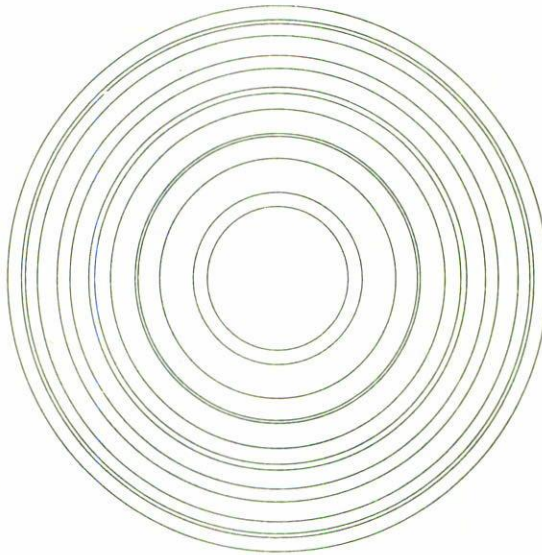
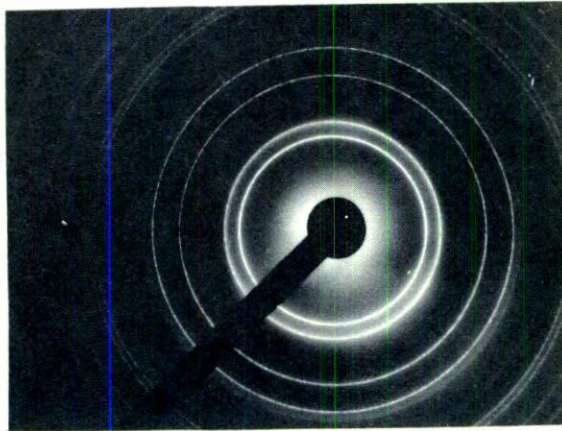


FIGURA 2. Composición con el patrón de difracción y el diagrama esquemático de la muestra de Al 13.1 at. % Cr sobre sustrato a temperatura de 99°C. Se observan sólo los anillos de Al.

La Fig. 3 muestra los patrones de difracción de Al 13.1 at. % Cr evaporado sobre sustrato caliente y el diagrama esquemático correspondiente. En ella se observa la presencia de los anillos pertenecientes al Al (también visibles en la Fig. 2) pero aparecen los nuevos anillos correspondientes a la fase icosaedra.

La Fig. 4 presenta el patrón de difracción para Al 14.1 at. % Cr evaporado sobre sustrato a 364°C, con el diagrama esquemático correspondiente. Aquí se observan, como en el anterior, los anillos pertenecientes a la fase icosaedra además de algunos de Al, aunque éstos tienen mucho menor intensidad que en las muestras sobre sustrato frío.

Al comparar las dos primeras columnas de la Tabla II se ve la concordancia de ambos conjuntos de anillos, sin embargo son menores los del Al 12.1 at. % Cr en más de 1.0%. Este corrimiento podría explicarse por ser mayor el diámetro del átomo de cromo y porque ha entrado en la matriz de aluminio como impureza sustitucional, lo que es consistente con un

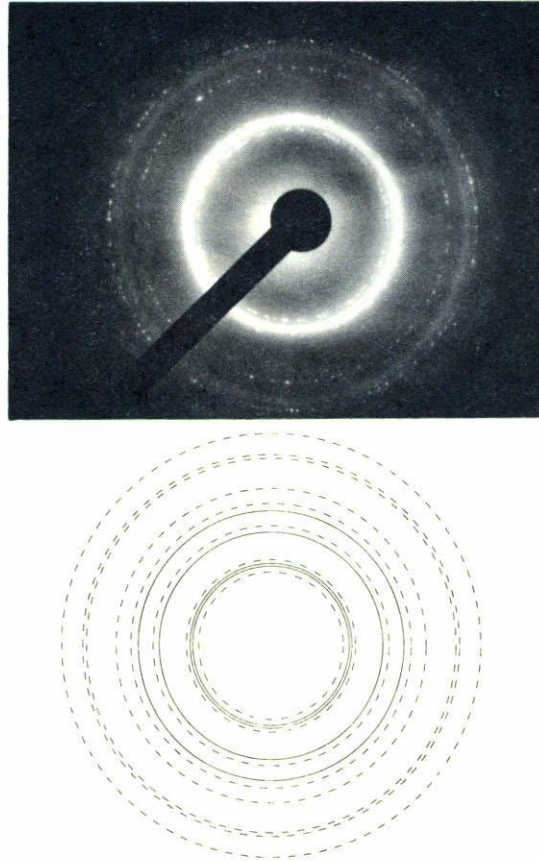


FIGURA 3. Composición con el patrón de difracción y el diagrama esquemático de la muestra de las muestras de Al 13.1 at. % Cr sobre sustrato a temperatura de 350°C. Se observan los anillos de Al los de la fase icosaedra (guiones).

aumento del parámetro de red con la consiguiente disminución del radio de los anillos en el patrón de difracción. Comparando las tres primeras columnas de la Tabla II se observa que para la muestra con sustrato caliente los anillos del Al difieren menos de los de la primera columna que los de la muestra de igual concentración sobre sustrato a temperatura ambiente (segunda columna). Esta observación se puede explicar al considerar que parte del cromo ha formado con el aluminio la fase icosaedra, aunque aun hay distorsión de la matriz de aluminio. Los primeros dos anillos de esta tercera columna demuestran la presencia de la fase icosaedra en la muestra y se encuentran también en las otras muestras preparadas con sustratos calientes (columnas cinco y siete).

La columna siete corresponde al patrón de difracción de Al 14.1 at. % Cr, en que aparecen anillos de la fase icosaedra presentes en la columna cinco y otros más. Del Al aparecen menos y más débiles como se nota en la Fig. 4. Consideramos que esto es indicativo de que el Cr se combinó con la mayor parte del Al disponible formando la nueva fase. No es posible confundir ninguno de los anillos de Cr (última columna de la tabla) con los correspondientes a la fase icosaedra.

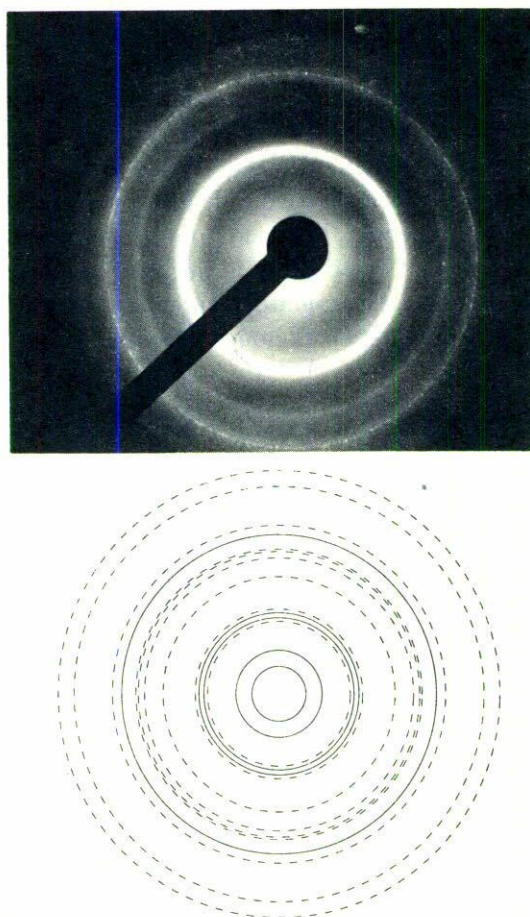


FIGURA 4. Composición con el patrón de difracción y el diagrama esquemático de la muestra de Al 14.1 at. % Cr sobre sustrato a temperatura de 364°C. Se ven pocos anillos de Al los de la fase icosaedra (guiones).

Comparando las columnas uno y ocho, correspondiente al Al puro estudiado con electrones y con rayos X, respectivamente, se nota la riqueza de información adicional que brinda la difracción por electrones.

Aunque nuestros datos no permiten hacer un estudio cuantitativo del efecto del espesor en la temperatura requerida para la formación de la fase icosaedra, es notable que con nuestro procedimiento obtenemos dicha fase a espesores mayores que los reportados en la Ref. [8]. Creemos que esto se debe a las diferentes dinámicas de ambos procesos. Cuando la fase se forma calentando películas previamente depositadas, la formación de la fase icosaedra cambia las condiciones de frontera haciendo la interdifusión más lenta. Por el contrario, cuando el sustrato está caliente los procesos de deposición e interdifusión son simultáneos, por lo que la formación de la fase icosaedra actúa como una barrera menos eficiente para la interdifusión. Esto resulta en que aparentemente el proceso utilizado en el presente trabajo sea más eficiente que el tratamiento térmico posterior.

4. CONCLUSIONES

Se ha logrado producir muestras de AlCr que contienen la fase icosaedra mediante una técnica hasta hoy no utilizada que, además, ofrece versatilidad en cuanto al tamaño, forma y espesor de las muestras a obtenerse. La presencia de la fase se evidencia mediante análisis por difracción de electrones. El dispositivo empleado para controlar la temperatura y obtener películas es de fácil construcción, lo que lo pone al alcance de cualquier laboratorio.

El proceso de formación sobre sustrato caliente permite emplear espesores de un orden de magnitud mayores que si se da tratamiento térmico posterior como en la Ref. [8]. Se encontró que la fase se produce a concentraciones cercanas al Al 14 at. % Cr cuando el sustrato está a unos 350°C.

REFERENCIAS

1. D. Schechtman, I.A. Blech, D. Gratias y J.W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 1951.
2. D. Levine y P.J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 2477.
3. D. Levine y P.J. Steinhardt, *Phys. Rev.* **B 34** (1986) 596.
4. R. Penrose, *Bull. Inst. Math. and its Appl.* **10** (1974) 266.
5. M. Gardner, *Sci. Am.* **236** (1977) 110.
6. H. Zhang, D.H. Wang y K.H. Kuo, *Phys. Rev.* **B 37** (1988) 6220.
7. O.F. De Lima, Y. Lepetre y M.B. Brodsky, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **77** (1989) 539.
8. I. Levi y D. Schechtman, *J. Mat. Sci.* **27** (1992) 5553.