

# UNA TECNICA PARA OBTENER LA FASE ICOSAHEDRICA EN PELICULAS DELGADAS MULTICAPAS DE AlCr

D. Chaverri, R. J. Moya

Departamento de Física, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica

J. R. Magaña, A. Sáenz

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

(Recibido: junio 26, 1993 / Aceptado: noviembre 15, 1993)

## RESUMEN

Se describe el procedimiento empleado para producir películas delgadas de multicapas de AlCr con fase icosaédrica utilizando un sistema de alto vacío con cañón de electrones. Las muestras con fase icosaédrica experimentan reconocimiento in situ al condensar las capas sobre sustratos calientes (aproximadamente 360 °C). Para identificar la fase icosaédrica se utiliza microscopía electrónica de transmisión en el modo de difracción. Se comparan las muestras con fase con otras formadas simultáneamente sobre sustratos a aproximadamente 100 °C.

## ABSTRACT

A method used to produce thin films multilayers of AlCr in a vacuum system by electron-beam is described. The samples with icosahedral phase undergoes in situ annealing when layers of evaporated material condense on hot substrates (approximately 360 °C). Diffraction patterns from Transmission Electron Microscopy were used to identify the icosahedral phase. Samples with phase are compared with others grown on substrates at 100 °C.

## INTRODUCCION

Después del descubrimiento de la fase con simetría icosaédrica (cuasicristalina) en una aleación de AlMn (Schetman et al. 1984), se han ensayado una serie de técnicas experimentales para producir esta fase en diferentes aleaciones metálicas, sobre todo con aluminio.

Entre las técnicas utilizadas están las que involucran solidificación rápida de la aleación, previa fusión del material amorfo (Schetman et al. 1984, Urban et al. 1985). También están las técnicas que involucran películas delgadas de los materiales constituyentes (Follstaedt y Knapp 1986, Csanády et al. 1987). Estas son particularmente interesantes porque facilitan una mejor investigación de la estructura y de las distribuciones electrónicas, así como el estudio del proceso que lleva a su formación y están mejor adecuadas para posibles aplicaciones tecnológicas.

En el grupo de técnicas que involucran la formación de la fase icosaédrica a partir de películas delgadas, están las que generan la fase por interdifusión de las capas delgadas de los materiales constituyentes, ya sea con ayuda energética a través de un haz de iones como mezclador (Karpe et al. 1989) o simplemente calentando la muestra a temperaturas no muy elevadas (Barna et al. 1992) mayores que 250 °C, lo cual se conoce como recocimiento. Este último método se basa puramente en un proceso térmico para la interdifusión de las capas alternas metálicas y se forma la fase sin que el movimiento atómico necesite de ayuda energética adicional.

En este trabajo se estudiaron películas delgadas formadas por multicapas sucesivas de aluminio y cromo. Se utilizó un cañón de electrones para la formación de las capas que por interdifusión formaron la fase icosaédrica. A continuación se describirá el proceso experimental de este trabajo

cuyo énfasis estuvo en la formación de multicapas alternas de aluminio y cromo para la formación de la fase icosaédrica.

## DESARROLLO DE LA TECNICA

### a. El Sistema de Evaporación

Se utiliza un sistema de alto vacío ( $10^{-6}$  Torr) para evaporar las capas sucesivas de aluminio y cromo que forman las películas multicapas. Estas fueron evaporadas sobre sustratos calientes a temperaturas cercanas a los  $360^{\circ}\text{C}$  y sobre sustrato frío a temperaturas menores que  $100^{\circ}\text{C}$ . Las muestras sobre ambos sustratos fueron depositadas simultáneamente. Para favorecer la diferencia de temperatura entre la muestra recocida y la fría, la campana del sistema de vacío se debe limpiar previamente con baños de ácido sulfúrico hasta quedar transparente, esto para evitar que incidan sobre la muestra fría las reflexiones de la radiación generadas por el sistema encargado de calentar la otra muestra.

Los materiales utilizados para formar las

películas multicapas son de alta pureza, Al de 99.999% y Cr de 99.999%, ambos en forma de perdigones. El aluminio se coloca en un crisol de carbón y el cromo en un crisol de tungsteno, de acuerdo con la práctica acostumbrada (CERAC Inc. 1983).

Como se muestra en la figura 1, el cañón de electrones empleado ofrece tres crisoles. Esto permite la evaporación consecutiva de las capas de aluminio y cromo sin exponer la muestra a la atmósfera, lo que evita contaminación y formación de óxidos entre las capas.

Como sustrato para medición de resistividad eléctrica y voltaje de Hall se emplean laminillas de vidrio (cubre objetos) de uso comercial con un proceso de limpieza previo que consiste en lavado con detergente con la ayuda de vibraciones ultrasónicas, luego un baño de mezcla sulfocrómica y finalmente en agua destilada (Stuart 1983).

Se emplean rejillas comerciales con membrana de carbón para obtener las muestras que se analizan con microscopía electrónica de transmi-

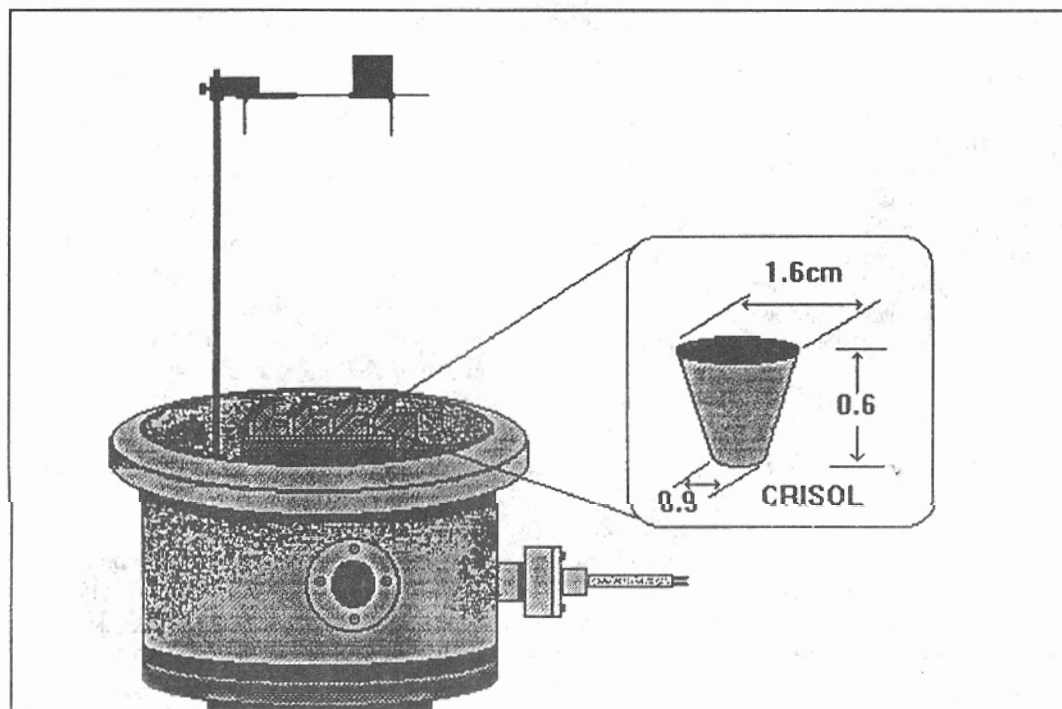


Figura 1. Sistema de vacío con tres crisoles.

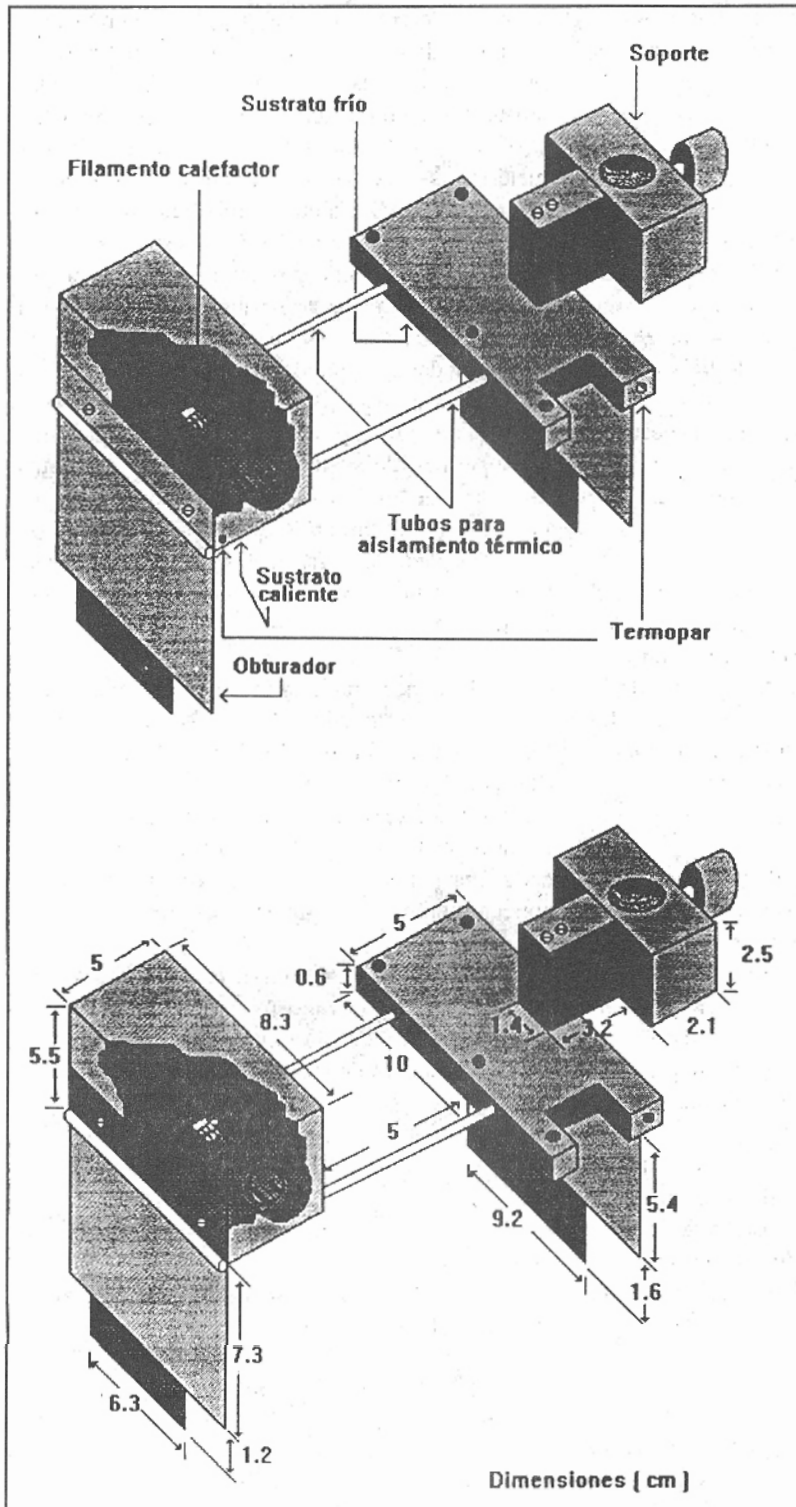


Figura 2. Portasustratos y horno.

sión (TEM). Este análisis permite determinar la formación de la fase icosaédrica por difracción de electrones.

b. *El Portasustratos y Horno*

La figura 2 muestra el horno que está sobre el portasustratos que se calentará antes de la evaporación, el portasustratos de la muestra fría, un obturador, la unión mecánica entre los dos portasustratos y el soporte de todo este sistema, el cual fue diseñado y construido para este trabajo. Las muestras tienen dimensiones máximas de 1 cm. y están simétricamente colocadas con respecto al crisol y todo a una altura de 30 cm. de éste. Con ello se asegura que las muestras sean idénticas y de espesor homogéneo.

En la misma figura se observa el horno, el cual contiene una lámpara incandescente y los termopares para ambos portasustratos. Se minimiza la irradiación sobre el sustrato frío cubriendo la lámpara con una pantalla de acero inoxidable. La unión mecánica entre los portasustratos la brindan dos tubos de acero inoxidable de muy baja conductividad térmica.

La parte inferior de este dispositivo ofrece casillas para alojar los sustratos y las mascarillas necesarias para dar la forma adecuada a las muestras y así medir el voltaje de Hall. Sobre dichas mascarillas se adhieren las rejillas para TEM, lo que garantiza idéntica temperatura y espesor. Se observa también un obturador que permite empezar la evaporación en el momento oportuno.

También se le proveyó a este aparato un espacio para colocar el medidor de espesores, que consiste en un cristal de cuarzo oscilante. Este se sitúa en la parte fría del portasustratos minimizando así las variaciones en la lectura por cambios en la temperatura.

c. *Formación de la Película*

Con la lámpara incandescente se lleva un extremo del portasustratos a la temperatura deseada para formar la muestra sobre el sustrato caliente. Esta temperatura así como la del sustrato frío, se monitorean con un sistema de adquisición de datos

usando dos termopares. Se eleva la temperatura del sustrato caliente hasta aproximadamente 360 °C, temperatura necesaria para que se forme la fase icosaédrica con la concentración escogida (Chaverri et al. 1993). Antes de evaporar los perdigones metálicos se llevan éstos durante varios minutos a las condiciones de trabajo con el obturador cerrado; esto permite la liberación de gases atrapados y funciona también como bomba de adsorción mejorando el vacío. Luego se abre el obturador para que empiece a formarse la capa de aluminio hasta el espesor deseado; se continúa después con la capa de cromo y así sucesivamente. Cuando la película delgada de multicapas se ha formado, se mantiene la temperatura del sustrato caliente por diez minutos más antes de empezar a enfriarlo. Una vez terminado este procedimiento se tiene una muestra con fase icosaédrica, otra sin fase y las respectivas muestras sobre rejillas para usar en microscopía electrónica.

La concentración y la tasa de evaporación se calculan con la ayuda del medidor de espesores. Esta última se determina dividiendo el espesor final de cada capa entre el tiempo que se requirió para formar dicha capa. Sumando los espesores de las capas de cada metal se obtiene el espesor total de cada una y con esta información se obtiene la concentración de la siguiente manera:

Si  $m$  es la masa total de la aleación a preparar,  $xm$  la masa de cromo (o uno de los metales) y  $(1-x)m$  la masa del aluminio (o el otro metal a alear), el número de átomos de cromo viene dado por

$$\frac{xm L}{M_{Cr}}$$

donde  $L$  es el número de Avogadro y  $M_{Cr}$  la masa atómica del cromo.

El número de átomos de aluminio viene dado por:

$$\frac{(1-x)m L}{M_{Al}}$$

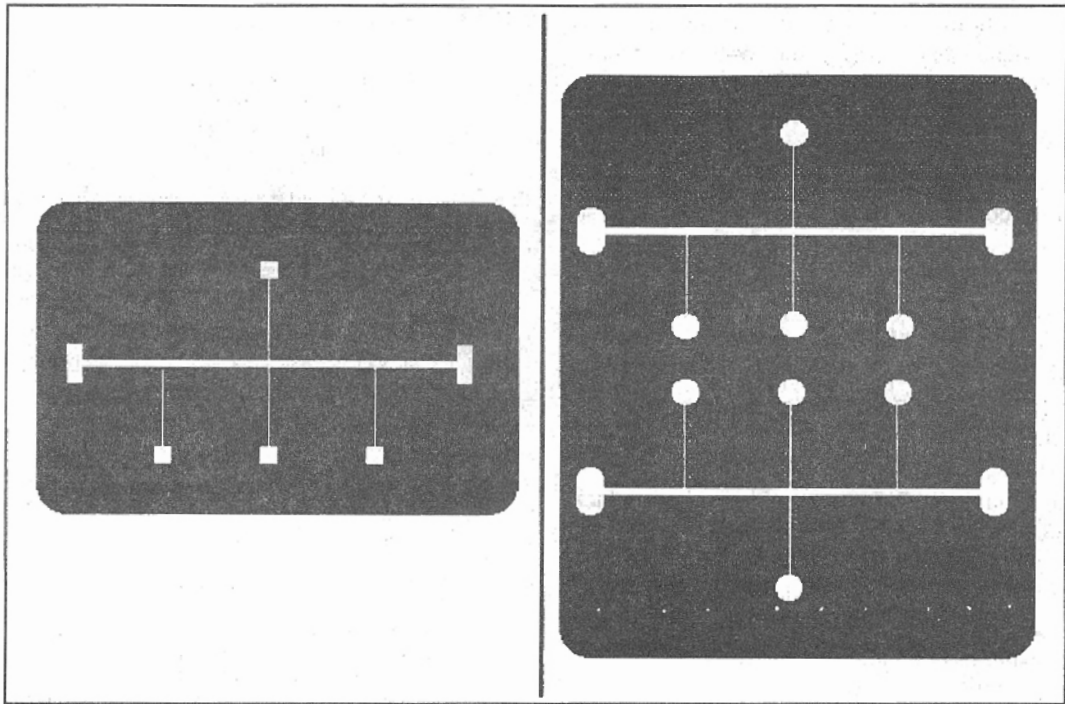


Figura 3. Mascarillas.

donde  $M_{Al}$  es la masa atómica del aluminio. Sea  $\alpha$  el porcentaje atómico de cromo en aluminio, entonces:

$$\alpha^{-1} = 1 + \frac{(1 - x) M_{Cr}}{x M_{Al}}$$

d. *Obtención de Datos*

Las dos rejillas, con película recocida y sin recocer respectivamente, se observan utilizando TEM en un microscopio electrónico H7000, con el fin de determinar su estructura. Se utiliza el haz electrónico a 100 Kev y se observa la muestra en los modos de campo claro y difracción. Para esto último, el microscopio fue mejorado proveyéndole un obstáculo para el haz central.

La fase icosaédrica se identifica midiendo los radios de los anillos Debye-Scherrer que se observan en el modo de difracción. Los resultados finalmente se comparan con los obtenidos por rayos X (JCPDS-ICDD 1990).

Las muestras que se forman sobre las laminillas de vidrio se utilizan para la medición de la resistividad eléctrica y el voltaje de Hall. Los contactos respectivos se forman evaporando cobre y utilizando una mascarilla opaca (figura 3), que determina la forma y dimensiones de los mismos para una precisa medición del voltaje de Hall en películas delgadas (Sáenz 1988).

Se emplea una fuente de corriente constante para obtener 1 mA, el voltaje para determinar la resistividad se mide con un voltímetro digital en los microvoltios. Debido a lo pequeño de los valores de la constante de Hall se hace necesario emplear un nanovoltímetro para medir los voltajes, y esto en presencia de un campo magnético máximo de 0.8 Tesla, provisto por un electroimán de gran estabilidad y con variación espacial del campo despreciable en el área de la muestra.

## RESULTADOS

Se ha implementado un sistema para obtener aleaciones cuasicristalinas en forma de película delgada.

Se ha diseñado un horno capaz de brindar un sustrato caliente y otro frío, a muy pocos centímetros uno del otro.

El horno construido permite gran dominio de la temperatura deseada y ofrece gran estabilidad térmica como función del tiempo.

Las muestras obtenidas están mucho mejor adecuadas para una eventual aplicación tecnológica que las cintas rápidamente enfriadas.

El diseño de las muestras permite medir efecto Hall y resistividad simultáneamente. Esto podría hacerse como función de la temperatura, el campo magnético u otras variables, con gran facilidad.

La obtención simultánea de muestras con y sin fase icosaédrica de igual concentración, permite estudios comparativos de gran interés.

La mejora introducida al microscopio H7000 lo ha adecuado para su empleo en microscopía de difracción de electrones, habilitando una nueva área en el uso de la microscopía electrónica en Costa Rica.

Finalmente, es importante hacer notar que el equipo es económico y de fácil construcción, lo que unido a una técnica de fabricación simple lo pone al alcance de cualquier laboratorio que posea un sistema de evaporación al vacío.

## BIBLIOGRAFIA

- Barna, P. B., Csanády, A., Timmer, U., and Urban, K., 1992. Nucleation growth and structure of Al-Mn quasicrystalline thin films prepared by high-temperature vapor deposition. *J. Mater. Res.* 7, 1115-1125.
- CERAC Inc., 1983. *Vacuum Deposition Chemicals*, Milwaukee.
- Chaverri, D., Moya, R. J., Magaña, J. R. y Sáenz, A., 1993. Películas delgadas cuasicristalinas de AlCr, preparación e identificación de la fase. (Presentado a la Revista Mexicana de Física).
- Csanády, A., Urban, K., Mayer, J., and Barna, P. B., 1987. Crystalline and quasicrystalline phases formed by interdiffusion evaporated Al-Mn thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A* 5, 1733-1734.
- Follstaedt, D. M., and Knapp, J. A., 1986. Icosahedral-Phase Formation by Solid-State Interdiffusion. *Phys. Rev. Lett.* 56, 1827-1830.
- JCPDS-ICDD, 1990. *Diffraction 5000*, Siemens.
- Karpe, N., Aaen Andersen, L.-U., Dyrbye, K., Bottiger, J., and Rao, K. V., 1989. Ion beam mixing of Al-V films: Structure and Hall effect. *Phys. Rev. B* 39, 9874-9881.
- Sáenz, A., 1988. Aparato para la Medición del Efecto Hall y la Resistividad de Metales y Aleaciones en forma de Películas Delgadas. *Rev. Mex. Física* 34, 85-90.
- Schetman D., Blech I., Gratias D., and Chan J. W., 1984. Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry. *Phys. Rev. Lett.* 53, 1951-1953.
- Stuart R. V., 1983. *Vacuum Technology Thin Films and Sputtering*, Academic Press Inc. Orlando.
- Urban, K., Moser, N., and Kronmüller, H., 1985. Phase Transitions between the Quasicrystalline and Amorphous Phases in Al-14 at % Mn. *Phys. Stat. Sol. (A)* 91, 411-422.