

Obtención De Vidrios y Mecanismos De Amorfización En Aleaciones De Ga-Te-Fe

M. Fontana, M. Bormioli y B. Arcondo.

Laboratorio de Sólidos Amorfos, Departamento de Física,
Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires,
Paseo Colón 850, (1063) Buenos Aires.

Aleaciones binarias de Ga-Te y ternarias de Ga-Te-Fe fueron solidificadas rápidamente desde el líquido por medio de la técnica de "splat cooling" (piston and anvil). Se obtuvieron aleaciones amorfas de muestras binarias con un contenido de Ga de 20 a 24% atómico. Muestras parcialmente amorfas fueron obtenidas en un rango de composiciones ternarias en torno al anterior.

Las aleaciones originales y las muestras templadas rápidamente fueron caracterizadas por microscopía, difracción de Rayos X y espectroscopía Mössbauer. Se analizó la tendencia a la amorfización, en relación con el proceso de nucleación de las fases de equilibrio según la composición, y el papel desempeñado por las fases Ga_2Te_5 , Ga_2Te_3 y $FeTe_2$.

Introducción

Aleaciones amorfas de $Ga_{20}Te_{80}$ han sido obtenidas por enfriado rápido desde el líquido^{1,2}, y Luo et al.³ han informado la formación de vidrios en un rango de composiciones de 10 a 30 % at. de Ga. También se han reportado muestras amorfas de $Ga_xTe_{(100-x)}$ obtenidas desde la fase vapor en un rango de composición de 20 a 60 %at. de Ga⁴.

Otra aleación metal-calcogénido cuya amorfización ha sido estudiada es Fe-Te. Películas delgadas de Fe-Te amorfas se han obtenido por rf-sputtering en rangos de 15 a 60 y de 70 a 90 % at. de Te⁵. Estos materiales fueron caracterizados por calorimetría, difracción de Rayos X y espectroscopía Mössbauer, observándose una fuerte tendencia asociativa entre el Fe y el Te que da lugar a la presencia de fases metaestables y configuraciones de orden de corto rango, que se supone son los principales factores que intervienen en la formación de estos vidrios⁵.

Ambos sistemas de equilibrio han sido ampliamente estudiados^{6,7,8,9,10,11,12} y 13

El propósito de este trabajo es analizar la influencia que el agregado de Fe pueda tener en la formación de amorfos del sistema Ga-Te y tratar de comprender los mecanismos de amorfización.

Experimental

Todas las aleaciones fueron preparadas en crisoles de grafito bajo atmósfera de argón, por la fusión conjunta de los elementos Ga y Te a 600° C y la consecuente disolución del Fe en el líquido, con una pureza de los elementos de 99,99 %. La homogeneidad de estas muestras policristalinas fueron chequeadas metalográficamente.

Las composiciones de las muestras A a L, en porcentaje atómico, se encuentran en la Tabla 1. También fue preparada una muestra M de composición $FeTe_2$

Las aleaciones de A a L fueron sometidas a un enfriado rápido desde la fase líquida (entre 550 y 700°C) hasta temperatura ambiente, utilizando la técnica de "piston and anvil" (splat cooling)¹⁴, en una atmósfera de Ar. Las muestras obtenidas son de forma circular y de aproximadamente unos 30 μm de espesor.

Todas las muestras fueron analizadas por difracción de Rayos-X utilizando radiación monocromática $K\alpha$ de Cu. Las muestras ternarias fueron analizadas por espectroscopía Mössbauer con una fuente de ^{57}Co con geometría de transmisión y a temperatura ambiente.

Tabla 1: Composición de las aleaciones estudiadas.

muestra	composición (at.%)
A	Ga14.00Te86.00
B	Ga20.22Te79.78
C	Ga23.70Te76.30
D	Ga28.93Te71.07
E	Ga13.00Te84.13Fe2.87
F	Ga13.30Te81.70Fe5.00
G	Ga12.60Te77.50Fe9.90
H	Ga16.00Te81.00Fe3.00
I	Ga17.25Te78.73Fe4.02
J	Ga19.60Te78.40Fe2.00
K	Ga21.00Te76.20Fe2.80
L	Ga23.80Te70.80Fe5.40

Resultados

Muestras de los lingotes de fundición

Las fases de equilibrio Te y Ga_2Te_3 fueron identificadas por medio de difracción de Rayos-X en las muestras binarias de A, B, C y D.

Las fases Te, Ga_2Te_3 y $FeTe_2$ fueron identificadas por medio de difracción de Rayos-X en las muestras ternarias de E a L. Se observó la fase de alta temperatura Ga_2Te_5 en la muestra L. La presencia de esta fase es una consecuencia del proceso de enfriamiento que se realizó con el horno apagado. Esta muestra no está en equilibrio termodinámico.

Las mediciones de espectroscopía Mössbauer para las muestras ternarias muestran un doblete asimétrico cuyos parámetros son similares a los del $FeTe_2$. Aunque el corrimiento isomérico ($IS=0,35\pm 0,02$ mm/s) y el desdoblamiento cuadrupolar ($QS=0,46\pm 0,03$ mm/s) concuerdan con los previamente informados¹⁰, la asimetría observada (A_2/A_1 varía entre 0.69 y 1.66) no está de acuerdo con los valores reportados. A fin de comparar, se midió la muestra M de composición $FeTe_2$ que presenta un valor de

IS de $0,35\pm 0,02$ mm/s, un valor de QS de $0,48\pm 0,03$ mm/s y $A_2/A_1 = 1.18 \pm 0.07$. (ver Figura 1)

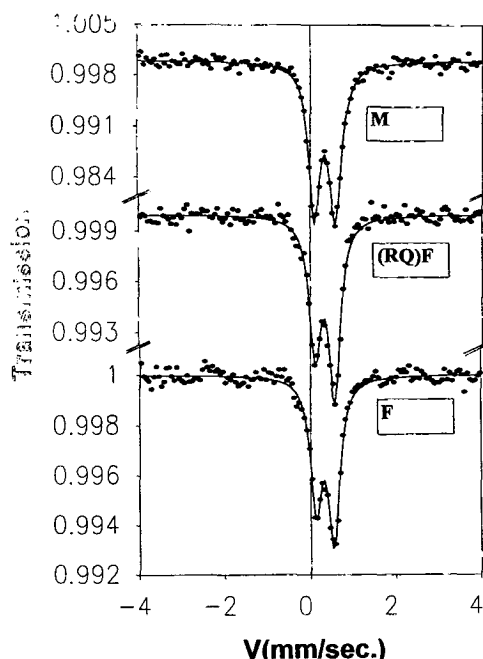


Figura 1 : Espectros Mössbauer para las muestras "as cast" F y M y para la muestra F enfriada rápidamente (RQ).

Muestras enfriadas rápidamente.

Las muestras B y C resultaron completamente amorfas. Las muestras binarias A y D, así como las ternarias de E a L, resultaron parcialmente amorfas. Los difractogramas característicos de rayos X de las muestras enfriadas rápidamente se muestran en la figura 2.

Para cuantificar el desorden de las muestras se definió la fracción amorfa (γ) como el cociente de área del halo amorfo sobre área total del espectro de rayos X. Esta se reporta en la Tabla 2. En la figura 3 se presenta un mapa de amorfización. En las muestras parcialmente amorfas, trazas de Te, Ga_2Te_3 o $FeTe_2$ fueron observadas compitiendo con la formación del vidrio. (ver Tabla 2)

Los espectros Mössbauer de las muestras enfriadas rápidamente presentaron parámetros similares a los de las muestras enfriadas de los lingotes. (ver Figura 1)

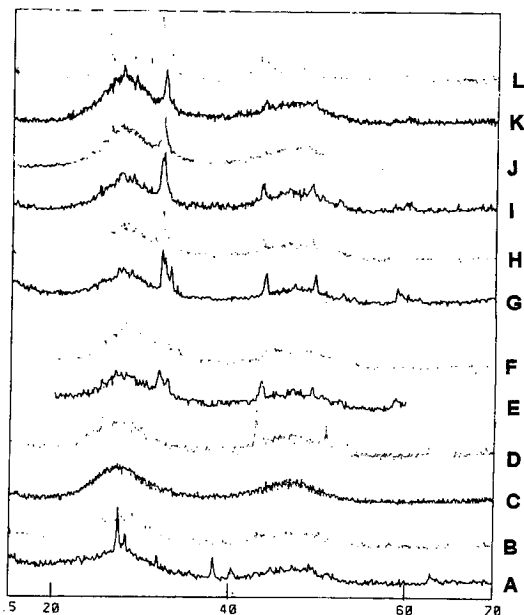


Figura 2 : Espectros de rayos X (Cu K α) para las muestras A-L enfriadas rápidamente.

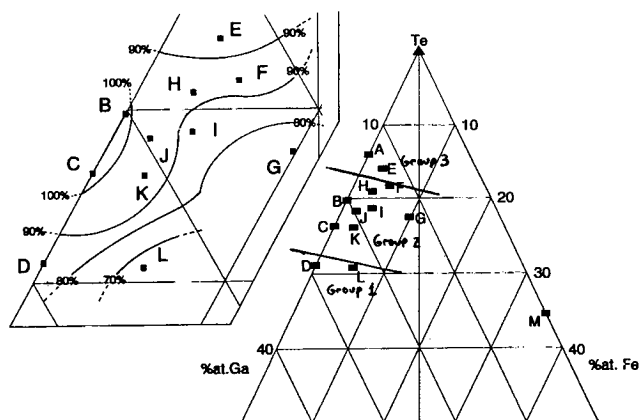


Figura 3 : Mapa de amorfización.

Discusión de los resultados

Muestras binarias

Las muestras de Ga_xTe(100-x) pueden dividirse de acuerdo a sus composiciones en tres grupos (ver Figura 4) ⁹:

Grupo 1: muestras con x de 40 (Ga₂Te₃) a 29 (Ga₂Te₅),

Grupo 2: muestras con x de 29 a 17 (composición del líquido a la temperatura del punto peritético⁹) y

Grupo 3: muestras con x entre 17 y la composición eutéctica.

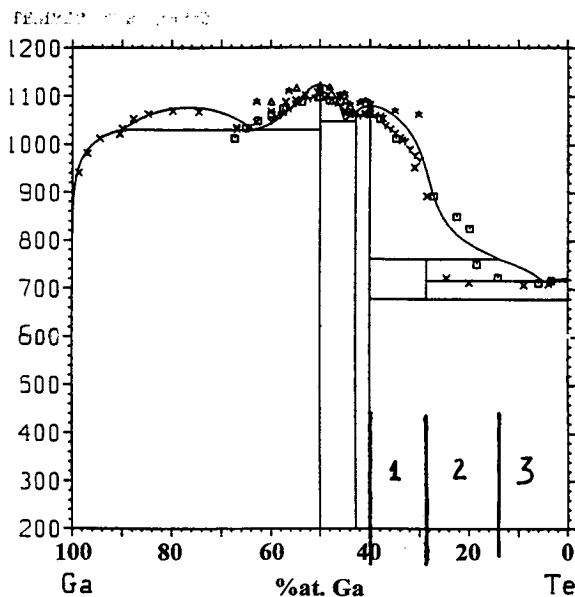


Figura 4 : Diagrama binario GaTe ⁹.

Durante el enfriado rápido desde el líquido las muestras del primer grupo comienzan con la solidificación del Ga₂Te₃ como una fase primaria incorporada en un líquido que se va enriqueciendo en Te. Al llegar a T=761 K⁹ parte del Ga₂Te₃ debería reaccionar con el líquido para formar la fase Ga₂Te₅, la velocidad de enfriamiento inhibe la formación de Ga₂Te₅ y el líquido restante amorfiza como se ve en la muestra D (ver Tabla 2). Las muestras del segundo grupo, también comienzan a solidificar con la nucleación y crecimiento de Ga₂Te₃ inmerso en un líquido de composición variable. Por debajo de 761 K, el Ga difunde hacia afuera del Ga₂Te₃, mientras que el Te difunde desde el líquido hacia el Ga₂Te₃, para la nucleación del Ga₂Te₅. El enfriamiento rápido inhibe este proceso y una estructura totalmente desordenada queda retenida por debajo de los 709 K⁹, como se observa en las muestras B y C. Por último en las muestras del tercer grupo al comenzar a enfriarse desde el líquido comienza la nucleación del Ga₂Te₅ a expensas de las

asociaciones Ga₂Te₃ siempre presentes en él,

mientras la composición del líquido se aproxima a la composición del eutéctico. Como consecuencia del brusco descenso de la temperatura el proceso de nucleación de Ga₂Te₅ se superpone con la nucleación del Ga₂Te₃ y congela una estructura desordenada con Te cristalino como se ve en la muestra A.

Con respecto a los halos del espectro de difracción del amorfo se observó que sus posiciones, para las muestras binarias, no dependen de la composición de las mismas.

Muestras ternarias

Los resultados Mössbauer sugieren que el Fe está asociado a dos átomos de Te, ya sea

en las muestras de los lingotes o las muestras enfriadas rápidamente y tanto en la fase cristalina como en la fase amorfa.

El hecho de que la cristalización de FeTe₂ no puede evitarse pese al enfriado rápido es una consecuencia de la fuerte tendencia a la asociación entre el Fe y el Te y de la similitud en el orden de corto rango entre la asociación líquida y la fase cristalina FeTe₂; de modo que el proceso de nucleación y crecimiento de dicha fase aparece compitiendo con la formación de la fase amorfa.

En vista del comportamiento del Fe, las muestras ternarias pueden adscribirse en igual forma a los tres grupos anteriormente mencionados de acuerdo con la composición de la matriz de Ga-Te. Entonces, E y F pertenecen al tercer grupo, las muestras de G

Tabla 2. Parámetros de difracción de rayos X para las muestras enfriadas rápidamente.

Muestra	γ %	Fases cristalinas	Fase amorfa			
			1er. halo		2do.halo	
			d(Å)	FWHM(°)	d(Å)	FWHM(°)
A	86 %	Te	3.22	6.0	1.92	7.0
B	100 %	---	3.21	5.5	1.93	8.0
C	100 %	---	3.23	6.5	1.94	7.0
D	88 %	Ga ₂ Te ₃	3.24	6.0	1.92	9.0
E	89 %	FeTe ₂	3.13	6.5	1.93	8.0
F	94 %	FeTe ₂	3.16	6.0	1.94	7.5
G	78 %	FeTe ₂	3.18	5.5	1.91	7.5
H	92 %	FeTe ₂	3.19	6.0	1.93	8.0
I	84 %	FeTe ₂	3.19	6.5	1.94	8.0
J	92 %	FeTe ₂	3.21	6.0	1.91	8.5
K	92 %	FeTe ₂	3.21	6.0	1.93	8.5
L	66 %	Ga ₂ Te ₃ + FeTe ₂	3.21	6.5	1.95	7.5

a K pertenecen al segundo y L estaría en el límite entre el primero y el segundo.

Las muestras ternarias de G a L se comportan como las muestras binarias. Con respecto a las muestras que están en el tercer grupo, no se observó Te en las muestras E y F. Este hecho puede ser atribuido a la composición de la matriz Ga-Te, alejada del punto eutéctico, próxima al

límite entre el segundo y el tercer grupo, aunque no podemos descartar que las asociaciones FeTe₂ perturben el crecimiento de la fase Te.

Conclusiones

Las aleaciones del Ga-Te presentan un rango de amorfización total entre el 20 y

24% at. de Ga con la técnica de "piston and anvil" (splat cooling). La nucleación y crecimiento de las fases Ga_2Te_3 y $FeTe_2$ compiten con la amorfización. La clave en el proceso de amorfización es la tendencia a la nucleación del compuesto Ga_2Te_5 por medio de mecanismos de difusión durante el enfriado desde el líquido, a expensas de las asociaciones Ga_2Te_3 presentes en el líquido y su posterior descomposición en Ga_2Te_3 y Te.

Referencias :

1. S. K. Hsiung and R. Wang, *J. Appl. Phys.* 49 (1) (1978) 280.
2. G. Parthasarathy, S. Asokan, S. S. K. Titus and R. R. Krishna, *Phys. Letters A* 131 (7,8) (1988) 441.
3. H. L. Luo and P. Duwez, *Appl. Phys. Lett.* 2 (1963) 21.
4. R. Wang, *Bulletin of Alloy Phases Diagrams* vol. 2, N 3 (1963) 269.
5. K. Chiva, K. Tokumitsu and H. Ino, *J. Appl. Phys.* 60 (3) (1986) 1019.
6. M. Hansen and K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys* (Mc. Graw-Hill, New York 1958) 458.
7. M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes et F. Alapini, *Acta Cryst.* B33 (1977) 2270.
8. J. G. Antonopoulos, T.H. Karakostas, G. Bleris, N. A. Economou, *J. Mat. Sci.* 16 (181) 733.
9. R. Blachnik und E. Irle, *J. of Less-Common Metals* 113 (1985) L1.
10. K. V. Reddy and S. C. Chetty, *Phys. Stat. Sol. (a)* 37 (1976) 687.
11. J. Ward and V. Mc. Cann, *J. Phys. C* 12 (1979) 873.
12. H. Verma and G. Rao, *Phys. Review B* 22, (7) (1980) 3152.
13. V. Fano and I. Ortalli, *Phys. Stat. Sol. (a)* 10 (1972) K121.
14. G. Quintana, H. Sirkin, M. Rosen, D. Kurlat, E. Frank, *Revista Brasileira de Fisica* 9 (1979) 1.