



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

DIFUSION DE Sn EN Fe- α MEDIDO POR RBS Y HIRBS

Dario Nelson Torres

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISION NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
"Prof. Jorge A.Sabato"

**DIFUSIÓN DE Sn EN $Fe-\alpha$ MEDIDO POR
RBS Y HIRBS**

Por Lic. Darío Nelson Torres

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C

Director

**Dra .Fanny Dymment
Dr.Rodolfo Pérez**

(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencias y Tecnología de Materiales*

**República Argentina
1998**

ÍNDICE

Página

- INTRODUCCION 1

CAPÍTULO I: Difusión en sólidos 4

- I.1 Primera Ley de Fick 4
- I.2 Segunda Ley de Fick 5
- I.3 Difusión a dilución infinita 6
- I.4 Teoría atómica 9
 - I.4.1 Mecanismos de difusión 9
 - I.4.1.1 Mecanismo intersticial 9
 - I.4.1.2 Mecanismo de vacancias 10
 - I.4.2 Coeficiente de difusión 13
 - I.4.3 Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura 15

CAPÍTULO II: Difusión en materiales ferromagnéticas 18

- II.1 Modelo de Ruch-Girifalco 18
- II.2 El coeficiente de difusión D 20
- II.3 Autodifusión en $Fe-\alpha$ 22

CAPÍTULO III: Técnicas Experimentales 27

- III.1 Técnica de Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) 27
 - III.1.1 Factor cinemático 29
 - III.1.2 Sección eficaz de colisión 31

• III.1.3 Poder de frenado (stopping power)	33
• III.2 Interacción con el blanco	35
• III.3 Técnica de Heavy Ions Rutherford Backscattering Spectrometry (HIRBS)	39
• III.4 Conversión de espectros	40
• III.4.1 Conversión del número de canales en penetración del elemento difundente	40
• III.4.2 Conversión del número de cuentas en concentración del elemento difundente	43
• III.5 Métodos de seccionamiento	46

CAPÍTULO IV: Trabajo Experimental 49

• IV.1 Preparación de muestras	49
• IV.1.1 Pulido	49
• IV.1.2 Tratamientos térmicos	50
• IV.2 Formación del par de difusión	50
• IV.2.1 Implantación	50
• IV.2.2 Evaporación	51
• IV.2.3 Depósito de material radiactivo	52
• IV.3 Recocidos de difusión	52
• IV.4 Obtención de datos y análisis de los mismos	53
• IV.4.1 Mediciones de RBS y HIRBS	53
• IV.4.2 Datos obtenidos por seccionamiento	57

CAPÍTULO V: Análisis de Resultados: Influencia de la transición magnética en la difusión de impurezas en $Fe-\alpha$ 61

- V.1 Difusión de Co y Cr en $Fe-\alpha$ 61
- V.2 Difusión de Sn en $Fe-\alpha$ 66
- V.3 Conclusiones 71

APÉNDICE: Errores de medición de las técnicas empleadas 73

AGRADECIMIENTOS 77

INTRODUCCIÓN

Como es conocido el *Fe* metal es el constituyente base de los aceros, presenta dos tipos de estructura cristalina, comenzando con la fase α (estructura bcc) desde temperatura ambiente hasta 1183 K atravesando la temperatura de Curie de 1043 K sin cambios de estructura. Continuando en fase γ (estructura fcc) hasta los 1673 K, para luego iniciar la fase δ (estructura bcc), hasta lograr su punto de fusión a los 1812 K.

En la autodifusión de $Fe-\alpha$ ha quedado evidenciado el efecto de la transición ferro-paramagnética sobre el coeficiente de auto difusión [1],[2] y [3] debido al apartamiento a la ley de Arrhenius. Para ello se han propuestos nuevos modelos de ajuste que contemplen los efectos de dicha transición [4].

El efecto ferromagnético también ha sido apreciado en la difusión de impurezas en la matriz de *Fe- α* , como lo es en el caso de los elementos; *Ni* [5]; *Co* [6] [7]; *Cr* [6] y *Mn* [8].

En cuanto a los antecedentes de la difusión de *Sn* en *Fe- α* podemos encontrar dos trabajos: el primero, con utilización de radiotrazador Sn^{113} y técnicas convencionales de seccionamiento, se midió en la fase paramagnética en un rango de temperaturas entre 1073 a 1183 K y en la región ferromagnética con un rango más pequeño de temperaturas (973-1033 K) [9]. El otro, [10] (cuyos datos no son coincidentes con el primero ([9]) en la región ferromagnética en un rango de temperaturas entre 896 y 1023 K con técnicas convencionales) amplía el rango de medición por medio de la técnica de segregación superficial de *Sn*, en un rango de temperaturas intermedias y determinación de su concentración por espectroscopía Auger, utilizando monocristales con un contenido de 4% de *Sn*. La espectroscopía Auger es una poderosa herramienta para analizar la composición superficial o cambios en su composición superficial de los sólidos con una resolución de solo algunas capas atómicas. Ha sido utilizada para determinar en varios sistemas binarios y aún más complejos los coeficientes de difusión de los mismos.

Desde el punto de vista tecnológico es conocido que *Sn*, *Sb*, *As* y *P* son impurezas presentes en el acero. Estos elementos desempeñan un rol importante en el problema de fragilización por revenido de aceros de alta resistencia destinados a prestar servicios a altas temperaturas. El problema de fragilización por revenido puede acarrear grandes costos de índole económica, debido a que estructuras sometidas a este tipo de condiciones de trabajo pueden conducir a fallas catastróficas.

Este problema se presenta muy especialmente en las uniones soldadas, dada la dificultad de controlar el tenor de impurezas en los consumibles para soldadura. *Sn* y *Sb* entre las impurezas mencionadas son las únicas que pueden ser estudiadas por RBS y HIRBS puesto que son elementos más pesados que su matriz.

Por lo tanto, es de interés académico el estudio de la difusión del *Sn* en *Fe- α* complementando las técnicas convencionales tales como las de seccionamiento directo con las técnicas nucleares como son: Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) y Heavy Ions -RBS (HIRBS) a los efectos de medir en amplio rango de temperaturas en la fase α , determinar la influencia de la transición ferro-paramagnética y comparar las mediciones con los trabajos ya existentes [9] [10].

Por estas razones se eligió para esta Tesis de Maestría estudiar la difusión de Sn en Fe puro, como parte inicial de un programa más extenso.

Se propuso como objetivo:

- Estudiar el efecto de la transición de fase ferro-paramagnética en la difusión de Sn en $Fe-\alpha$.
- Comparar los resultados experimentales obtenidos con los de los trabajos precedentes.

La presente Tesis de Maestría consta de los siguientes capítulos:

- En el capítulo I se tratan las leyes que rigen los procesos de difusión, así como las condiciones que permiten resolver las ecuaciones diferenciales, para poder obtener el coeficiente de difusión.
- El capítulo II versa sobre los efectos ferromagnéticos sobre el coeficiente de difusión y se propone un modelo que ajuste las modificaciones de tales efectos.
- En el capítulo III se describen las técnicas nucleares de RBS y HIRBS así como la conversión de los espectros obtenidos a través de las mismas, en perfiles de difusión.
- En el capítulo IV se presentan los resultados obtenidos.
- En el capítulo V se analizan los resultados y se aplicará el modelo propuesto en el capítulo II.
- En el apéndice se presentan los errores provenientes de las técnicas nucleares.

-
- [1] G.Hettich, H.Mehrer and K.Maier. *Self-diffusion in ferromagnetic α -iron*. Scripta Metall. Vol 11, 795-802. 1977.
- [2] M.Lubbehussen and H.Mehrer. *Self-diffusion in α -iron*. Acta metall. Vol 38. 283-292. 1990.
- [3] H.Mehrer, M.Lubbehussen. *Defect and diffusion forum*. 66-69. 591. 1989
- [4] L.Ruch, R.Sain, H.Yeh and L.Girifalco. *Analysis of diffusion in ferromagnets*. J.Phys. Chem. Solids. Vol 37. pp. 649-653. 1976
- [5] K.Hirano, B.Averbach and M.Cohen. Acta Met. Vol 9. p. 434. 1961
- [6] D.James and G.Leak. Phil. Mag. 14. p. 701. 1966.
- [7] K.Hirano and Y. Iijima. *Effect of magnetic transition on diffusion*. Defect and Diffusion forum. Vol 66-69. pp 1039-1058. 1989
- [8] K.Nohara and K.Hirano. *Trans, Iron steel INS. Jap. Proc. I.C.S.T.I.S. Sect. 6*, p1267. 1970.

-
- [9] D.Trehuex,D.Marchive,J.Delagrange et P.Guiraldeq.*Detrminatio des coefficients d'hétérodiffusion à dilution infinie de l'étain dans le fer α* .C.R.Acad.Paris.T 274.1972.
- [10] K.Hennesen,H.Keller and H.Vierfhaus.*Diffusion coefficients of Sn in α -Fe determined by surface segregation studies and by a tracer method*. Vol 18. Pp 1319-1322.1984.

CAPÍTULO I

DIFUSIÓN EN SÓLIDOS

En este capítulo se abordarán las leyes que rigen los fenómenos de difusión.

En un primer enfoque, teniendo en cuenta estos procesos desde el punto de vista macroscópico, donde se determinarán las ecuaciones diferenciales que lo rigen, en busca del cálculo del coeficiente de difusión. Este coeficiente es el que establece con que "velocidad" un elemento migra en el seno de otro.

En el segundo enfoque, se considerará el aspecto microscópico; esto significa considerar la red cristalina del material sujeto a estudio como matriz y observar los saltos atómicos del difundente con el fin de determinar en que forma se mueve y hacia que lugares de la estructura cristalina difunde (considerando los defectos puntuales: vacancias o intersticiales).

Estos saltos atómicos están claramente relacionados con el aumento que se produce en la energía vibracional de los átomos (oscilando con una frecuencia mayor alrededor de su posición de equilibrio en la red), que es proporcional al aumento de la temperatura del sistema.

I.1 Primera ley de Fick

La primera ley de Fick, es totalmente análoga a la ley de Fourier, de transmisión del calor y a la ley de Ohm, de la conductividad eléctrica.

Si se considera el flujo de partículas de una cierta especie en un sistema unidireccional (dichas partículas pueden ser moléculas, átomos, iones, vacancias, etc.) su concentración $C(x,t)$ puede ser expresada en función del número de partículas o de moles por unidad de volumen.

Asumiendo la presencia de un gradiente de concentraciones $\partial C / \partial x$, el flujo generado de partículas tiene dirección opuesta al gradiente de concentración y además es directamente proporcional al mismo, con lo cual se tiene:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{I.1}$$

El signo de la ecuación revela que el flujo esta dirigido de la zona de mayor concentración a la de menor concentración. D es el coeficiente de difusión que en este caso tiene valor constante y es una magnitud escalar (bajo las hipótesis de isotropía y homogeneidad del cristal en cuestión).

Ahora bien, si se deja de considerar el coeficiente de difusión isótropo y homogéneo y además el flujo no es paralelo al gradiente de concentraciones, esta ley se convierte en una expresión vectorial de tres dimensiones y D se transforma en un tensor de rango dos:

$$J_x = -D_{11} \frac{\partial C}{\partial x} - D_{12} \frac{\partial C}{\partial y} - D_{13} \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{I.2}$$

$$J_y = -D_{21} \frac{\partial C}{\partial x} - D_{22} \frac{\partial C}{\partial y} - D_{23} \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{I.3}$$

$$J_z = -D_{31} \frac{\partial C}{\partial x} - D_{32} \frac{\partial C}{\partial y} - D_{33} \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{I.4}$$

Hasta ahora se han considerado situaciones donde la concentración no evoluciona con el tiempo, es decir en condiciones de régimen estacionario.

Veamos que ocurre cuando la concentración varía con el tiempo.

I.2 Segunda ley de Fick

Contemplando la evolución temporal de la concentración en una pequeña región del espacio y tomando un pequeño volumen de espesor dx y sección A , la cantidad de materia encerrada en ese volumen por unidad de tiempo está dada por [1]:

$$(J(x) - J(x + dx)) \cdot A \cdot dt \quad \text{I.5}$$

o en forma equivalente:

$$(C(t) - C(t + dt)) \cdot A \cdot dx \quad \text{I.6}$$

considerando que:

$$J(x) - J(x + dx) = -\frac{\partial J}{\partial x} dx \quad \text{I.7}$$

$$C(t + dt) - C(t) = \frac{\partial C}{\partial t} dt \quad \text{I.8}$$

de la condición de conservación de las masas, al igualar las dos expresiones anteriores, ecuaciones I.7 y I.8, se obtiene lo siguiente [1]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad \text{I.9}$$

Reemplazando la primera ley de Fick en la ecuación I.9 se tiene la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{I.10}$$

A continuación, se resolverá la segunda ley de Fick bajo las hipótesis utilizadas en las experiencias realizadas en este trabajo. Esto representa considerar según fuera el caso: difundente depositado en la superficie de la muestra (concentración inicial responde a una delta de Dirac) o difundente implantado en la muestra (concentración inicial responde a una función gaussiana).

I.3 Difusión a dilución infinita

En las mediciones del coeficiente de difusión realizadas con material radioactivo y en los casos donde se depositaron filmes por evaporación, se trabajó bajo la condición de dilución infinita, esto permite considerar el coeficiente de difusión como una constante. Esta condición se logra depositando una película delgada de material difusor en la muestra a la que se le practicará el recocido de difusión, siempre que el espesor del depósito sea despreciable frente a la longitud de difusión.

La condición inicial para resolver la ecuación diferencial de la segunda Ley de Fick está dada por el depósito delgado. Matemáticamente se puede escribir así:

$$C(x,0) = C_0 \delta(x) \text{ para } t = 0$$

Además se tiene como condición de contorno que la cantidad de material permanece constante, siendo ésta igual a la cantidad depositada inicialmente C_0 . En el caso donde el material difundente puede migrar hacia ambos lados de la muestra, se la denomina condición de geometría infinita. En nuestro caso particular la condición empleada es de geometría semi-infinita, ya que el material difunde todo hacia un lado de la probeta. Estas dos condiciones se pueden expresar mediante las siguientes integrales [2]:

$$\int_0^{\infty} C(x,t) dx = C_0 \quad \forall t \text{ (geometría semi - infinita)}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} C(x,t) dx = C_0 \quad \forall t \text{ (geometría infinita)}$$

La solución de la ecuación diferencial con estas condiciones está dada por una función gaussiana que tiene la siguiente forma (con la condición semi-infinita la presente solución se vería afectada por un factor 2):

$$C(x,t) = \frac{C_0}{\sqrt{4\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) \quad \text{I.11}$$

Ahora se considerará el caso donde la condición inicial es una función Gaussiana.

Para poder resolver la segunda ley de Fick en el caso de muestras implantadas hay que considerar la misma condición de contorno que en el caso anterior. Esto significa considerar que el material implantado no se pierde, con el nuevo aditivo que la condición inicial tiene una representación matemática dada por una función gaussiana como la siguiente [3]:

$$c(x) = \frac{C_0}{\sqrt{4 \pi D t_0}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4 D t_0}\right) \quad \text{I.12}$$

donde C_0 es la concentración inicial del material implantado, t_0 es un parámetro a determinar y x_0 es la profundidad inicial donde es implantado el material difundente.

Si se graficara el perfil de concentraciones, es decir el $\ln(C(x))$ en función de la penetración al cuadrado (x^2), la pendiente p_0 de la recta extrapolada por esos puntos está dada por:

$$p_0 = -\frac{1}{4 D t_0} \quad \text{I.13}$$

Con esta condición inicial la solución de la ecuación diferencial de la segunda ley de Fick será:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{\sqrt{4\pi D (t+t_0)}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4 D (t+t_0)}\right) \quad \text{I.14}$$

Graficando nuevamente los perfiles de difusión ahora con la solución general y realizando una regresión lineal de los puntos del perfil, se tendrá una pendiente asociada p de la forma:

$$p = -\frac{1}{4 D (t+t_0)} \quad \text{I.15}$$

Ambas pendientes p_0 y p están relacionadas para el cálculo futuro del coeficiente de difusión.

I.4 Teoría Atómica

En el marco de la escala microscópica, es evidente que los fenómenos de difusión están totalmente relacionados con los movimientos de los átomos.

En este aspecto, entonces, hay que considerar el movimiento atómico del material difundente en la red cristalina del elemento matriz y asociar estos sucesos a saltos atómicos en la estructura periódica cristalina.

Bajo este aspecto veremos cuales son los mecanismos que producen los procesos de difusión.

I.4.1 Mecanismos de difusión

Entre los principales mecanismos de difusión se pueden citar los que están relacionados con los defectos puntuales:

- mecanismo de intersticiales
- mecanismo de vacancias

Básicamente los mecanismos que tienen mayor relevancia son aquellos donde están involucrados este tipo de defectos. Hay otros mecanismos que se pueden llegar a considerar pero por su poca probabilidad de producirse no se comentarán. (Crowdiones, Dumbbell intersticial, entre otros) [4].

I.4.1.1 Mecanismo intersticial

Un átomo intersticial (no nativo de la estructura cristalina en cuestión) puede moverse de un sitio intersticial de la red a otro mediante sucesivos saltos no correlacionados, de esta forma se produce el fenómeno de difusión por intersticiales. A este tipo de migración atómica se la denomina mecanismo intersticial directo.

Los átomos de *C*, *N*, *H* y *O* son los elementos que difunden típicamente en forma intersticial en los metales. Un ejemplo característico es el *C* en los aceros.

Un átomo que puede ocupar, sea posiciones sustitucionales o intersticiales, puede migrar por el mecanismo de intersticial indirecto: al arribar un átomo intersticial a la red en un sitio intersticial, este produce una deformación en la estructura cristalina. Esta tensión en la red produce el desplazamiento de un átomo nativo vecino de su posición de equilibrio, ocupando este último la posición intersticial más próxima. Mientras tanto, el intersticial causante de este fenómeno se convierte en sustitucional al tomar la posición de equilibrio vacante.

I.4.1.2 Mecanismo de vacancias

Se denomina vacancias a los sitios de la red cristalina que no están ocupados por átomos.

Durante el proceso de difusión por vacancias este lugar libre es aprovechado por un átomo vecino, apareciendo la vacancia en el lugar que anteriormente ocupaba el átomo en cuestión.

Esta forma de movimiento se puede interpretar como la migración de átomos o como migración de vacancias, pero no son para nada equivalentes. Las vacancias en un cristal puro pueden saltar a un sitio vecino en un determinado instante, para después en sucesivos saltos independientes, arribar a otro sitio. Es decir la probabilidad de salto de las vacancias es independiente en cada salto. Esto representa que para un mecanismo de vacancias los saltos de las mismas no se encuentran correlacionados. En cambio en el caso de migración de átomos, el salto de un átomo no tiene igual probabilidad en cualquier dirección dada la baja concentración de vacancias que, a la temperatura de fusión es del orden de 10^{-4} vacancias/sitios y baja en forma exponencial con la temperatura (como se verá a continuación). Esto significa que para que un átomo tenga un salto efectivo nuevamente, tendrá que esperar a que arribe otra vacancia o que la anterior efectúe una caminata aleatoria y se ubique en otra posición de primer vecino. En consecuencia habrá pares de saltos que se anulen. Este tipo de efecto es contemplado por el factor de correlación f ($0 < f < 1$), que actúa como un factor de peso en la probabilidad de salto.

Estos saltos son consecuencia de la energía térmica acumulada, que les permite superar el potencial o barrera conformada por la red. Como consecuencia de la cantidad de

energía acumulada el átomo ira a parar, como producto del salto, al sitio primer vecino vacante de la red. A su vez cada salto tiene asociada una probabilidad (probabilidad de salto, ya citada) la cual indica el grado de factibilidad del mismo. Esto permite hablar de una frecuencia de salto la cual indica la repetibilidad de este proceso.

A altas temperaturas, donde la concentración de vacancias es apreciable, puede ocurrir el fenómeno en el cual dos vacancias se asocian para formar una divacancia.

En este caso el mecanismo de difusión se realiza a través de un átomo que se intercambia con una de las dos vacancias asociadas. En las estructuras FCC esto se produce sin la disociación de la misma. En el caso de una estructura BCC cada salto involucra una modificación de la distancia entre las dos vacancias debido a que estos tres elementos no conforman un grupo de primeros vecinos.

Se obtendrá la concentración de vacancias en función de la temperatura para llegar a expresar el coeficiente de difusión D en función de parámetros físicos.

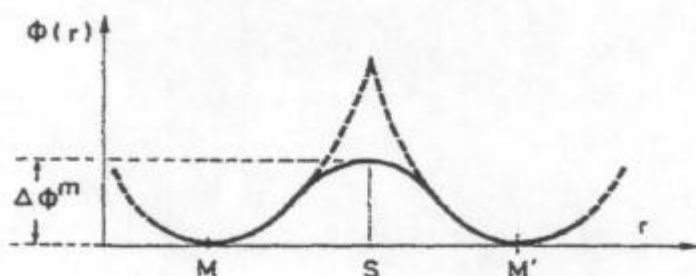


Figura.I.1.Barrera de potencial a superar por un átomo por activación térmica

Sean M y M' dos posiciones vecinas separadas por una distancia b y una barrera de potencial $\phi(r)$ (ver fig.I.1).

En presencia de agitación térmica el átomo en la posición M, comenzará a vibrar alrededor de su posición de equilibrio con una frecuencia que dependerá de su masa y de la fuerza interatómica media.

La amplitud de la vibración dependerá de la energía térmica de la partícula. Durante el análisis de la trayectoria de la partícula en la posición M hacia la posición M', esta tendrá que superar un valor máximo de potencial $\phi_{\max}(r)$. En este valor se encuentra el punto de ensilladura de la función potencial.

Para $r \ll b$ el potencial $\phi(r)$ se convierte en una función cuadrática, aunque en realidad la forma del potencial depende de la estructura de la red.

La concentración de vacancias en un cristal en equilibrio térmico se obtiene calculando la variación de energía libre ΔG , por ejemplo para N_V vacancias en N sitios.

La variación total en la energía libre será:

$$\Delta G = N_V \Delta G_f - T \Delta S \quad \text{I.16}$$

donde ΔG_f es la energía libre de formación de vacancias:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f \quad \text{I.17}$$

$$\Delta S = k \ln W \quad \text{I.18}$$

donde W es el número de configuraciones posibles, que surge del número combinatorio de asignar N_V vacancias en N sitios.

ΔS queda como:

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{N}{N_V} \right) \quad \text{I.19}$$

Teniendo en cuenta que $N_V \ll N$ se puede aproximar por:

$$\ln W = N_V - N_V \ln \frac{N_V}{N} \quad \text{I.20}$$

De donde ΔG toma el aspecto:

$$\Delta G = N_V \Delta G_f - kT N_V \left(1 - \ln \frac{N_V}{N} \right) \quad \text{I.21}$$

Con la condición de equilibrio establecida por la expresión:

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial N_V} \right|_{T = cte} = 0 \quad \text{I.22}$$

Se obtiene para un mecanismo de vacancias que la concentración de las mismas se puede expresar de la siguiente forma [1]:

$$n_v = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{k T}\right) \quad \text{I.23}$$

Como ya se citó, la concentración de vacancias en metales a la temperatura de fusión es del orden 10^{-4} vacancias/sitios. Esto representa que el mecanismo de vacancias a altas temperaturas es realmente importante.

I.4.2 Coeficiente de difusión

Para determinar la relación del coeficiente de difusión macroscópico con los parámetros atómicos, se busca reescribir la primera ley de Fick considerando dos capas de átomos vecinas (capa i y capa j) separadas por un parámetro de red a . (Ver fig.I.2)

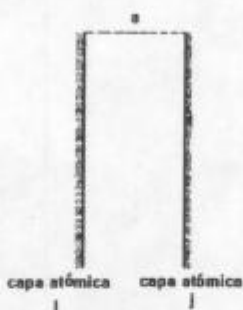


Fig.I.2 Interacción entre átomos de dos capas atómicas vecinas

Tomando en cuenta el flujo de átomos entre las capas i y j , la frecuencia de salto Γ y $N(i)$ como el número de átomos de la capa i por cm^2 , se tiene:

$$J(i \rightarrow j) = \alpha \Gamma N_i \quad \text{I.24}$$

y en forma análoga el flujo de la capa j a la capa i es:

$$J(j \rightarrow i) = \alpha \Gamma N_j \quad \text{I.25}$$

donde α es un factor que depende de la estructura de la red cristalina.

El flujo neto entonces, con $C = N / a$ (número de átomos por unidad de volumen), se puede expresar como:

$$J = -\alpha \Gamma a (C(i) - C(j)) \quad \text{I.26}$$

Considerando un volumen diferencial y haciendo tender una de sus dimensiones al parámetro de red [2], se puede sintetizar en:

$$J = -\alpha a^2 \Gamma \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{I.27}$$

Comparando la ecuación I.27 con la expresión de la primera ley de Fick dada por I.1, se puede observar que el coeficiente de difusión queda conformado por los siguientes parámetros:

$$D = \alpha a^2 \Gamma \quad \text{I.28}$$

Hasta aquí se ha tenido en cuenta como mecanismo de salto solamente el caso intersticial. Para tener en cuenta que ocurre con el caso del mecanismo de vacancias hay que considerar no solamente la posibilidad de que haya un átomo con una energía suficiente para saltar la barrera, sino que además hay que contemplar la probabilidad de que se haya formado una vacancia.

Luego la expresión I.28 tiene que ser modificada, adicionando un factor n_v que representa la probabilidad que exista una vacancia, quedando:

$$D = \alpha a^2 \Gamma n_v \quad \text{I.29}$$

I.4.3 Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura

Volviendo a las variables termodinámicas de esta forma:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f$$

Reescribiendo la expresión de la concentración de vacancias queda:

$$n_v = \exp\left(\frac{-\Delta H_f + T \Delta S_f}{k T}\right) \quad \text{I.30}$$

Por otro lado la frecuencia de salto toma la forma:

$$\Gamma = \nu_D \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k T}\right) \quad \text{I.31}$$

o equivalentemente:

$$\Gamma = \nu_D \exp\left(\frac{-\Delta H_m + T \Delta S_m}{k T}\right) \quad \text{I.32}$$

con ν_D la frecuencia de Deybe, que es la frecuencia de vibración de la red y ΔG_m que es la energía libre de migración en la ecuación I.31; o en función de su entalpía de migración ΔH_m y de su entropía de migración ΔS_m en la ecuación I.32.

Retomando la expresión del coeficiente de difusión I.29 y reemplazando las fórmulas I.30 y I.31 se llega a la reformulación de D , que tiene el siguiente aspecto:

$$D = \alpha a^2 \nu_D f \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{k T}\right) \quad \text{I.33}$$

donde al factor f , como ya se dijo, se lo denomina factor de correlación y actúa como un factor de peso en las probabilidades de salto dependiendo del mecanismo de difusión y del tipo de estructura cristalina.

Llamando factor de frecuencias al factor pre-exponencial D_0

$$D_0 = \alpha a^2 \nu_D f \exp \left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k} \right)$$

y energía de activación Q a

$$Q = \Delta H_f + \Delta H_m$$

se tiene la expresión de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{kT} \right) \quad \text{I.34}$$

Nótese que la energía de activación Q es la suma de las entalpías de formación y migración de una vacancia.

Para el caso de mecanismo intersticial el desarrollo se puede realizar en forma similar al anterior, pero teniendo en cuenta que no hace falta considerar la entalpía de formación ΔH_f de los intersticiales, queda exclusivamente la entalpía de migración ΔH_m .

Como puede verse, el coeficiente de difusión I.33 brinda información muy importante sobre los defectos microestructurales en los fenómenos de transporte de materia.

-
- [1] Y.Adda et Philibert. La diffusion dans les solides. Tome I.1966.Presses Universitaires de France
- [2] Dymont.F, Iribarren.M, Pérez.R,Balart.S. Difusión en sólidos.1994
- [3] Pérez.R, Behar.M.,Dymont.F. Diffusion study of Sn implanted in α -Ti.Philosophical Magazine A.1997.Vol75.No4, 993-1004
- [4] Philibert.J, Rothman. S,Lazarus.D. Diffusion and mass transport in solids.1991.Les editions de Physique

CAPÍTULO II

DIFUSIÓN EN UN MATERIAL FERROMAGNÉTICO

Está claro que en los fenómenos de difusión en metales el coeficiente de difusión D está regido por la ley de Arrhenius donde sus parámetros característicos a saber: el factor pre-exponencial D_0 y la energía de activación Q , son independientes de la temperatura.

Pero en los años 60 Borg *et al* [1] y Buffington *et al* [2] descubrieron que la transición ferromagnética-paramagnética en $Fe-\alpha$ produce una desviación en la ley de Arrhenius.

Para muchos autores existe una similitud entre el ordenamiento atómico y el ordenamiento ferromagnético. En el caso del sistema $Cu-Sn$ ambas transiciones tienen similares desviaciones a la temperatura crítica de la línea de comportamiento esperado en un gráfico de Arrhenius. Además la descripción de ambos fenómenos (orden-desorden y ferro-paramagnetismo) dentro de la óptica de la mecánica estadística tiene la misma aproximación representada por el Hamiltoniano de Ising [3].

La difusividad se encuentra reducida en la fase ferromagnética (ordenada) comparada con los valores extrapolados de la fase paramagnética (desordenada) a temperaturas menores que la temperatura crítica T_c (temperatura de Curie) que en el caso del $Fe-\alpha$ es de 1043 K. A este comportamiento se lo denomina *Difusión anómala magnética*.

A continuación, se mostrará una adaptación del modelo Ruch-Girifalco [3] (en particular el método de Kirkwood en la aproximación de Bragg-Williams) desarrollado para aleaciones ordenadas [3], al caso ferromagnético, para luego parametrizar la difusión en este tipo de materiales.

II.1 Modelo de Ruch-Girifalco

Para obtener la energía configuracional en el caso ferromagnético, se considerará que el Hamiltoniano magnético para un sistema de iones magnéticos con spines resultantes S_i , con $S_i = \pm 1$ está dado por:

$$H = -2 \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j \quad \text{II.1}$$

Donde la integral de intercambio J_{ij} es una función que tiene en cuenta la interacción entre las funciones de onda de dos átomos de la red cristalina que poseen spines S_i y S_j respectivamente. Puede tomar, en principio, valores positivos o negativos y su magnitud decrece rápidamente cuando el solapamiento decrece, por lo que resulta razonable que la principal contribución al Hamiltoniano proviene de los términos aportados por los primeros vecinos. Teniendo en cuenta, entonces, sólo los primeros vecinos, la integral J_{ij} puede ser considerada como constante y de esta forma la energía de intercambio es:

$$E_{ex} = -2J \sum_{i,j} S_i S_j \quad \text{II.2}$$

Donde $2J$ es la energía de asociación de spines paralelos en iones adyacentes separados por la distancia de equilibrio correspondiente a un primer vecino.

Llamando R al parámetro de largo alcance de orden magnético y Z_c a la función de partición configuracional del orden magnético en equilibrio se tiene:

$$\frac{\partial}{\partial R} (kT \ln Z_c) = 0 \quad \text{II.3}$$

Utilizando el método de Kirkwood es posible expresar la función de partición en términos de R . De esta forma los principales parámetros y funciones termodinámicas del ferromagnetismo pueden ser fácilmente derivadas.

En el método de Kirkwood [3] la energía de intercambio del cristal es expresada como serie de Taylor alrededor de una energía promedio W . La aproximación más usada es la de Bragg-Williams, que consiste en despreciar los términos de orden superior, de esta forma la energía del cristal en cualquier estado configuracional esta dada por el promedio de energía sobre todos los estados.

La teoría de Kirkwood con la aproximación de Bragg-Williams da como resultado la siguiente dependencia de R con T :

$$\phi = \frac{R}{\tanh^{-1} R} ; \quad \phi = \frac{2kT}{zv} \quad \text{II.4}$$

siendo z el número de coordinación y v la energía de asociación de un par (en el caso magnético $v=2J$).

Tomando R como la magnetización reducida, definida como el número de spines *up* menos el número de spines *down* dividido el número total de sitios, la expresión anterior queda:

$$\phi = \frac{k T}{z J} \quad \text{II.5}$$

Estudiando el comportamiento en el límite de ϕ cuando R tiende a cero se ve que para $T=T_c$, ϕ tiende a uno, por lo tanto la integral de intercambio J a la temperatura crítica queda dada por:

$$J = \frac{k T_c}{z} \quad \text{II.6}$$

que para el caso del *Fe*, $T_c=1043$ K, da un valor de $J = 0.0125$ eV.

II.2 El coeficiente de difusión D

A continuación se considerará el efecto del orden ferromagnético en la difusión.

La teoría de caminos al azar establece la siguiente expresión funcional para D :

$$D = \frac{f a^2 \Gamma n_v}{6} \quad \text{II.7}$$

con f el factor de correlación, a la distancia de salto, Γ la frecuencia de salto y n_v la concentración media de vacancias.

Para un mecanismo de vacancias y autodifusión f es independiente de la temperatura; por lo tanto se presentará la dependencia funcional de Γ y n_v con la temperatura.

Usando la Mecánica Estadística para un material ferromagnético similar al utilizado por Girifalco [4] para la concentración de vacancias y frecuencia de salto en aleaciones ordenadas se tiene:

$$n_v = \exp \left(\frac{-E_v^0 + \left(\frac{zJ}{2} \right) R^2}{kT} \right) \quad \text{II.8}$$

$$\Gamma = \nu_{eff} \exp \left(-\frac{E_m}{kT} \right) \quad \text{II.9}$$

donde E_v^0 es la energía de formación de una vacancia en un cristal desordenado (en la fase paramagnética para nuestro caso), en tanto que E_m es la energía de migración del cristal ordenado y ν_{eff} es la frecuencia de vibración del átomo migrante que depende de la configuración atómica local.

Siguiendo con la aproximación de Bragg-Williams se considerará al término ν_{eff} como independiente de la temperatura, en cambio la energía de migración E_m será calculada como diferencia entre la energía estática promedio entre un átomo en la posición activada para un salto difusivo J^* y uno en la posición de equilibrio adyacente J (análogo al modelo de Vineyard [5]).

Girifalco [6] demostró que la energía de migración se expresa como:

$$E_m = E_m^0 + CR^2 \quad \text{II.10}$$

donde E_m^0 es la energía de migración para un cristal desordenado (fase paramagnética).

Luego la energía de activación de la difusión para un cristal paramagnético será $Q_{para} = E_v^0 + E_m^0$ y la constante C surge de las integrales de intercambio de J y J^* .

Retomando la expresión de D y reemplazando se tiene:

$$D = \frac{f a^2 \nu_{eff}}{6} \exp \left(-\frac{E_m^0 + CR^2 + E_v^0 + \left(\frac{zJ}{2} \right) R^2}{kT} \right) \quad \text{II.11}$$

Definiendo D_0 y α como:

$$D_0 = \frac{f a^2 v_{eff}}{6} \quad \text{II.12}$$

$$\alpha = \frac{C + \frac{zJ}{2}}{Q_{para}} \equiv \frac{\alpha_m + \alpha_f}{Q_{para}} \quad \text{II.13}$$

se llega a la expresión final de D :

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{Q_{para}}{kT} (1 + \alpha R^2) \right) \quad \text{II.14}$$

Hay que destacar que $C \equiv \alpha_m$ corresponde a una variación en la energía de activación de migración por la acción del orden ferromagnético, en tanto que el término $zJ/2 \equiv \alpha_f$ corresponde a la variación en la energía de formación de las vacancias y de acuerdo con la ecuación II.5 se tiene que $zJ=0.09$ eV dando un valor para $\alpha_f = 0.045$ eV. (Estos valores fueron obtenidos por Ruch *et al* en [3]).

II.3 Auto-difusión en Fe- α

Se pueden encontrar numerosas publicaciones sobre mediciones experimentales de la auto-difusión en Fe- α , la mayoría de las cuales fueron realizadas en la fase paramagnética a altas temperaturas, con escasa cantidad de puntos en la región ferromagnética a temperaturas cercanas a la de Curie (una reseña de esas mediciones se puede ver en [7]). La razón de este estrecho rango de temperaturas, es que todas las medidas fueron realizadas por seccionamiento directo con lo cual el coeficiente de difusión medible se encuentra limitado a un valor mínimo de entre 10^{-16} o 10^{-17} m²/s, aproximadamente el valor de D a la temperatura crítica.

Para coeficientes de difusión menores a 10^{-17} m²/s, para medir con las técnicas convencionales se requieren tratamientos térmicos de duración prohibitivamente largos

Por otra parte el coeficiente de difusión en la zona ferromagnética toma valores inferiores al anteriormente citado, por lo cual mediciones con las técnicas convencionales no eran posibles.

Con el advenimiento de técnicas de nanoseccionamiento, como la de Ion Beam Sputtering (IBS) en 1977 se realizó por primera vez la medición de la autodifusión de Fe en un rango extendido de temperaturas en la fase ferromagnéticas [8]. Posteriormente Iijima *et al* [9], usando la misma técnica, midieron en forma conjunta la autodifusión en la fase ferromagnética y paramagnética del $Fe-\alpha$, así como el efecto isotópico.

Finalmente Lübbekhusen *et al* midieron la autodifusión de $Fe-\alpha$ [10] entre 754.5 y 1163 K con ambas técnicas, seccionamiento directo e IBS, a fin de determinar la contribución de dislocaciones a dichas mediciones.

Todas estas mediciones se muestran en la Fig.II-1 donde se observa en un gráfico de Arrhenius los valores del coeficiente de difusión D y su apartamiento a la ley de Arrhenius para temperaturas inferiores a la temperatura de Curie.

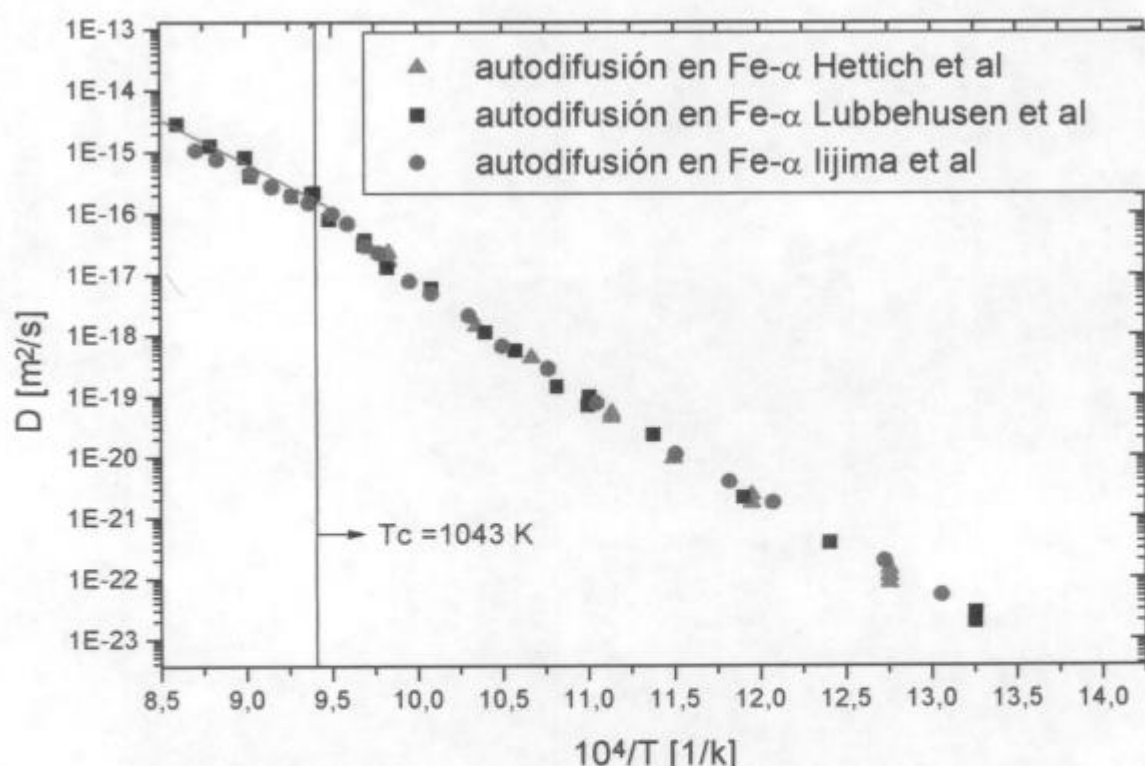


Fig II-1. Recopilación de datos de autodifusión de $Fe-\alpha$

Realizando una regresión lineal en la región paramagnética para estos valores, se obtiene una energía de activación $Q_{para} = 2.89 \text{ eV}$ y un factor pre-exponencial $D_{0p} = 7.10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$.

En la región ferromagnética se utiliza la expresión dada por la fórmula II.14.

Los valores para R' (magnetización espontánea) se obtienen de [11] y se pueden observar en la Fig.II-2.

Redefiniendo la magnetización reducida como:

$$R(T) = \frac{R'(T)}{R'(T = 1043K)} \quad \text{II.15}$$

de manera que $0 \leq R \leq 1$.

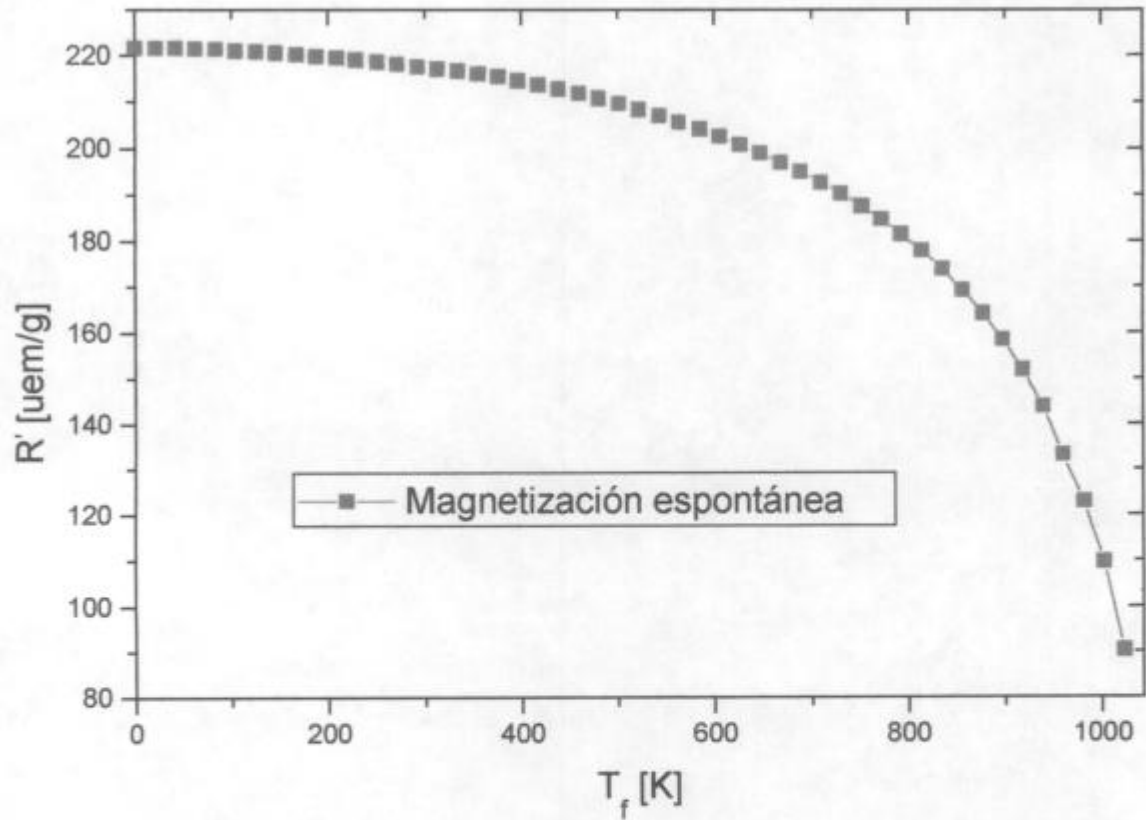


Fig II-2 Variación de magnetización con la temperatura

Reescribiendo la expresión II.14 se tiene:

$$T \ln \left(\frac{D(T)}{D_{0p}} \right) = - \frac{Q^p_{recal}}{k} - \frac{\alpha Q^p_{recal}}{k} R^2(T) \quad \text{II.16}$$

Del gráfico de $T \ln(D(T)/D_{0p})$ en función de R^2 se obtiene una recta. El valor de la ordenada al origen aporta el Q^p_{recal} y de la pendiente surge el valor α . (Ver Fig.II.3).

Los cálculos obtenidos por medio de la figura II.3 se hicieron teniendo en cuenta las referencias [9] y [10] (trabajos realizados en autodifusión de $Fe-\alpha$).

El valor recalculado de Q que surge del ajuste es $Q^p_{recal} = 2.91$ eV y no difiere en mucho del valor inicial de $Q_{para} = 2.89$ eV que se obtiene de la región paramagnética.

El valor de α es de $\alpha=0.156$, con lo cual si se tiene en cuenta que el valor de la energía de formación de vacancias en la zona ferromagnética es de $\alpha_f=0.045$ eV, este arroja un valor para la energía de activación para la migración dada por $\alpha_m=0.523$ eV. Como se puede apreciar α_m se encuentra un orden de magnitud por encima de α_f .

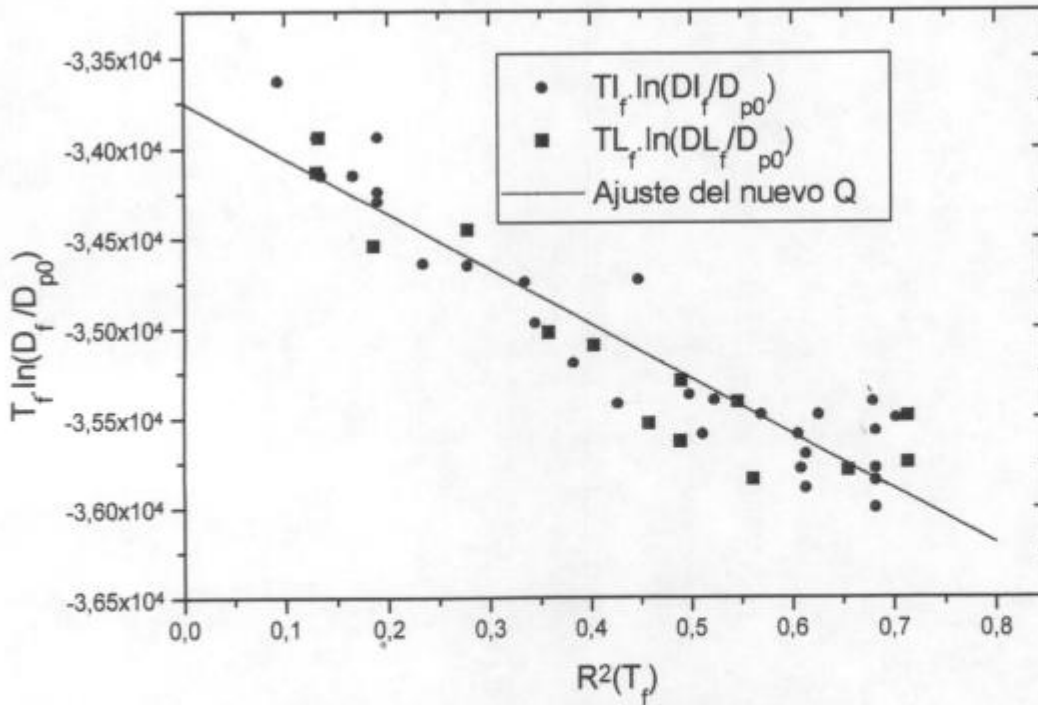


Fig. II.3 Cálculo de Q^p_{ecal} mediante la expresión dada por II.16, donde DI son los coeficientes medidos en [9], en cambio DL son los obtenidos en [10].

Con los valores de Q_{recal}^p y de α se reajusta la región ferromagnética de los puntos experimentales como se puede observar en la Fig.II.4

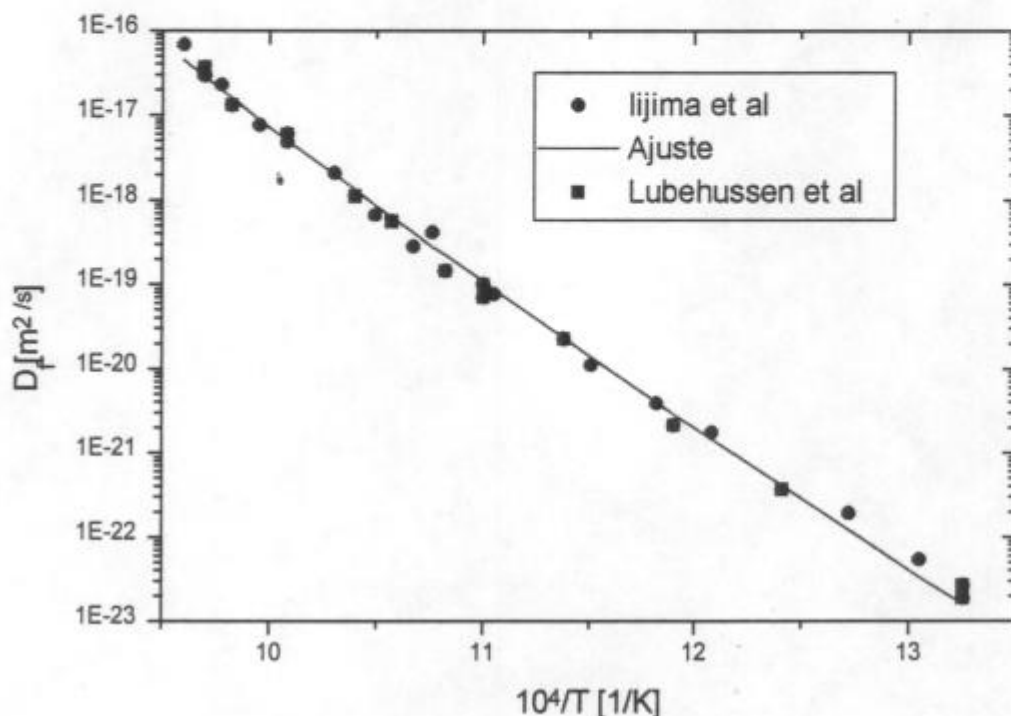


Fig.II.4.Ajuste en la región ferromagnética

Como puede verse en la figura de arriba el ajuste de los puntos experimentales de los valores de D en la región ferromagnética es realmente notable. Con lo cual se puede verificar que dicho modelo permite observar los efectos magnéticos sobre el coeficiente de difusión.

-
- [1] R.J.Borg and C.E.Birchena *Trans.Metall.Soc.AIME*. **218** (1960) 980.
 - [2] F.S.Buffington, K.Hirano and M.Cohen *Acta Metall.* **9** (1961) 434.
 - [3] L.Ruch, R.Sain, H.Yeh and L.Girifalco *Analysis of diffusion in ferromagnets*. *J.Phys.Chem.* pp649-653. 1976
 - [4] L.A.Girifalco *Diffusion*. A.S.Aaronson. p185. (1972).
 - [5] G.H. Vineyard *J.Phys.Chem.Solids*. **3** (1957) 121.
 - [6] L.A.Girifalco, M.Schoijet *J.Phys.Chem.Solids*. **29** (1968) 481.
 - [7] K.Hirano and Y.Iijima *Def.an.Diff.Form*. 66-69. (1989) 1039.
 - [8] H.Hettich, H.Mehrer, K.Maier *Scripta Metall.* Vol 11. 795-802. 1977
 - [9] Y.Iijima, K.Kimura and K.Hirano *Acta Metall.* **36** (1988) 2811.
 - [10] M.Lübbehusen and H.Mehere. *Acta Metall Mater.* **28** (1990) 283.
 - [11] J.Crangle and G.M.Goodman *Proc.Roy.Soc.of London*. A 321 (1971) 477.

CAPÍTULO III

Técnicas Experimentales

Las técnicas utilizadas para determinar los coeficientes de difusión en el presente trabajo fueron: Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) y Heavy Ions Rutherford Backscattering Spectrometry (HIRBS) y seccionamiento directo. Las técnicas nucleares permiten determinar coeficientes de difusión menores que $10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$. Cuando se deben medir coeficientes de difusión entre 10^{-17} y $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ los métodos mayormente usados en difusión son los de seccionamiento directo, sean con micrótopo o por abrasión.

III.1 Técnica de Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

Esta forma de análisis está inspirada en la experiencia utilizada por Rutherford, la cual consiste en bombardear con un haz de partículas α (He^{++}) monoenergético, sobre una muestra que actúa como blanco. De la interacción de los núcleos de los átomos blancos

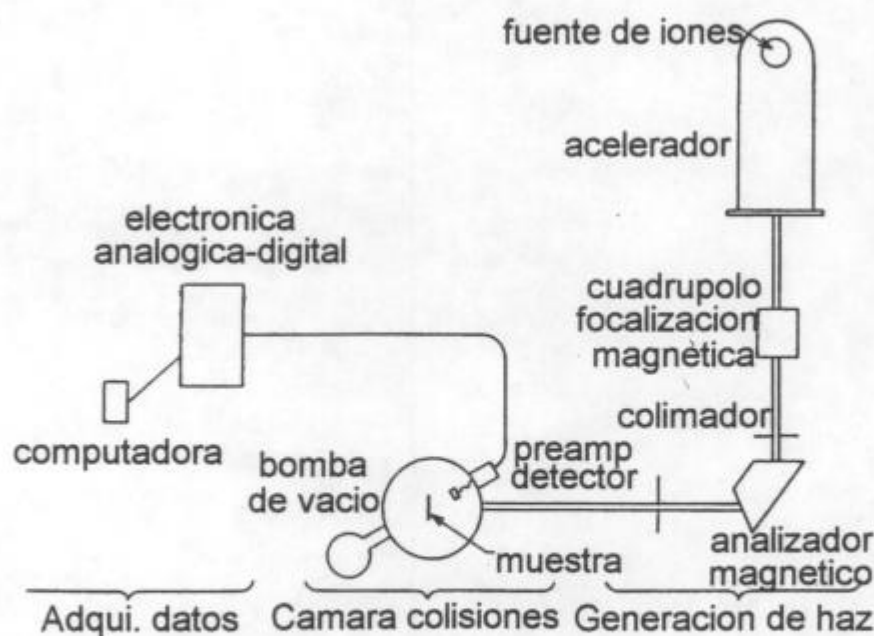


Fig.III.1 Configuración de medición con acelerador de partículas tipo Van der Graff

con algunas de las partículas de He^{++} se genera el haz retrodispersado, el cual es registrado por un detector de estado sólido. (Ver Fig.III.1)

Los iones de He^{++} son acelerados mediante un acelerador de partículas (tipo Van der Graff) con un potencial de aceleración de 3 MV que posee el Instituto de Física de la Universidad Federal de Rio Grande do Sul (IF-UFRGS). Las partículas registradas por el detector son convertidas en señales las cuales son preamplificadas y posteriormente amplificadas, para ser enviadas al sistema de adquisición de datos, para conformar un espectro (cuentas vs número de canales). (Ver Fig.III.2).

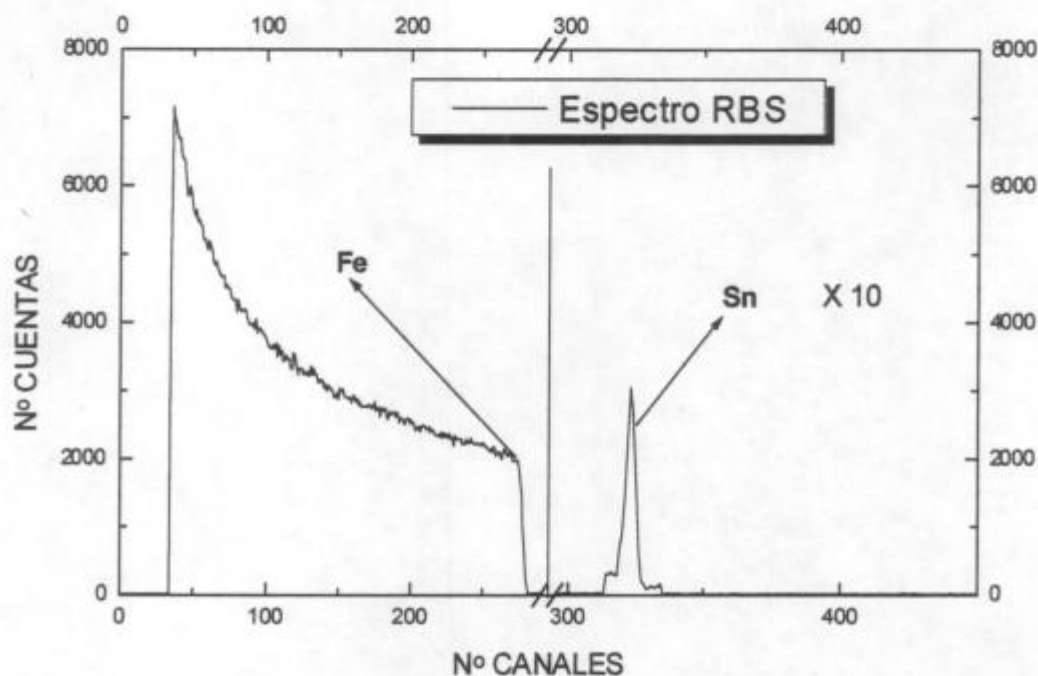


Fig.III.2. Espectro RBS del haz implantado

Esto permite que, dentro del régimen de las colisiones elásticas, se puedan establecer perfiles de difusión de un material difundente más pesado, dentro de una matriz más liviana debido a que la energía después de la colisión depende de la masa del núcleo y de la ubicación de este respecto de la superficie del blanco.

Se verán los conceptos físicos que se deben considerar al analizar el espectro del haz retrodispersado que se obtiene, en nuestro caso, cuando partículas de He^{++} (RBS), o iones F^{6+} (HIRBS) chocan con los átomos del material difundente (Sn) y el material de la matriz ($Fe-\alpha$) [1].

El primer aspecto a considerar es la colisión del sistema proyectil-blanco. Del choque del ión He^{++} con el átomo blanco (Fe o Sn) surge el factor cinemático que cumple un papel relevante en esta técnica de análisis.

III.1.1 Factor cinemático

Este factor surge de establecer la conservación del impulso lineal y la conservación de la energía del sistema en un choque elástico clásico entre dos partículas de masas M_1 y M_2 . El proyectil M_1 con una energía E_0 y una velocidad v_0 choca con el átomo blanco M_2 en reposo; luego de la colisión se dispersan con un ángulo ϕ con velocidad v_2 y energía E_2 en el caso del blanco y con un ángulo θ una velocidad v_1 y energía E_1 el proyectil. (Ver Fig.III.3).

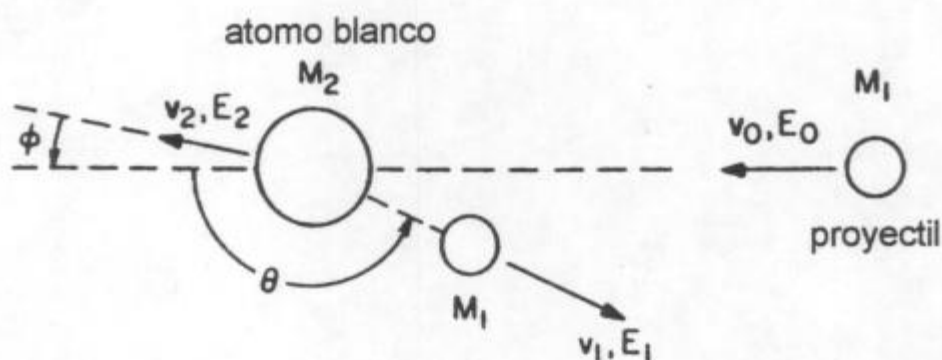


Fig .III.3. Sistema colisionante (blanco en reposo-proyectil con E_0) bajo el régimen de colisión elástica

Planteando las ecuaciones de conservaciones ya citadas tenemos:

$$\frac{1}{2}M_1v_0^2 = \frac{1}{2}M_1v_1^2 + \frac{1}{2}M_2v_2^2 \quad \text{III.1}$$

$$M_1v_0 = M_1v_1 \cos\theta + M_2v_2 \cos\phi \quad \text{III.2}$$

$$0 = M_1v_1 \sin\theta - M_2v_2 \sin\phi \quad \text{III.3}$$

Definiendo el factor cinemático K como:

$$K = \frac{E_1}{E_0} \quad \text{III.4}$$

se obtiene la siguiente expresión:

$$K_{M_2} = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad \text{III.5}$$

Como se puede observar el factor cinemático depende de las masas M_1 y M_2 y del ángulo de scattering θ .

Este factor contiene toda la información relevante del sistema dado que, conociendo la masa del proyectil y el ángulo de scattering, permite identificar la masa del elemento blanco.

Haciendo el cociente entre M_1 y M_2 y desarrollando en serie de Taylor, K_M llega a una expresión de la forma:

$$\Delta E_1 \cong E_0 (4 - (\pi - \theta)^2) \left(\frac{M_1}{M_2^2} \right) \Delta M \quad \text{III.6}$$

de la cual se puede observar que para que se obtenga una mejor resolución en energías se debe tener una apreciable diferencia de masa entre M_1 y M_2 , un gran ángulo de scattering θ y un aumento en la energía de incidencia E_0 .

Para tener un choque elástico clásico, la energía del haz E_0 debe estar acotada. La cota inferior se encuentra por encima del valor de la energía de ligadura de los átomos blanco. (La energía de ligadura es del orden de 10 eV, por lo tanto este límite inferior para E_0 se encuentra para valores cercanos a 1 keV).

Con la cota superior, se trata de evitar los fenómenos de resonancias y reacciones nucleares. Como consecuencia el valor de E_0 no debe llegar a ser superior al de la energía necesaria para saltar la barrera de Coulomb dada por la expresión:

$$E_{b,c}[\text{MeV}] = \frac{1.44 \, z \, Z}{1.22 \left(M^{\frac{1}{3}} + m^{\frac{1}{3}} \right) + 2 [\text{fm}]} \left(1 + \frac{m}{M} \right) \quad \text{III.7}$$

donde z es el número atómico del proyectil Z el numero atómico del blanco y $[\text{fm}]$ son fermis ($1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$).

Para conocer la relación que hay entre el número de eventos colectados (n° de cuentas) y la densidad de átomos blanco es necesario citar el concepto de sección eficaz de colisión.

III.1.2 Sección eficaz de colisión

La sección eficaz de colisión es un concepto básicamente experimental. El proyectil después de colisionar con el átomo blanco sale dispersado con un ángulo de scattering θ el cual incide sobre un detector que subtiende un ángulo sólido $d\Omega$. Si el número de proyectiles es dQ , se puede establecer la sección eficaz de colisión diferencial dada por $d\sigma/d\Omega$ de la siguiente forma:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{1}{N \cdot t} \right) \left[\frac{\left(\frac{dQ}{d\Omega} \right)}{Q} \right] \quad \text{III.8}$$

donde N es la densidad de átomos por unidad de volumen del blanco y t es el espesor del mismo, es decir que $N \cdot t$ es la densidad atómica por unidad de área. De lo que se puede deducir que las unidades de $d\sigma/d\Omega$ son de superficie, generalmente medidas en *barn* ($\text{barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$).

Uno puede imaginar que la sección eficaz de colisión consiste en pequeñas áreas con superficies activas de colisión igual a $d\sigma/d\Omega$ con respecto al sistema de referencia de los proyectiles .

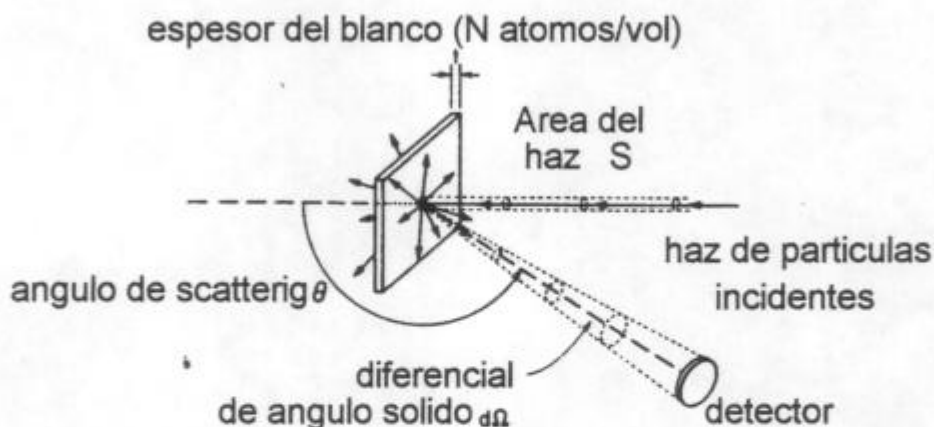


Fig.III.4 Bombardeo de partículas sobre un film delgado
a un ángulo θ se coloca el detector para medir el haz
retrodisperso

Con nuestra configuración experimental como se puede observar en la figura III.4 el número total de partículas detectadas A por medio del detector, está dado por:

$$A = \sigma \Omega Q N t \quad \text{III.9}$$

Teniendo en cuenta la condición de colisión elástica, la conservación de momento y de energía y el tipo de interacción entre el blanco y el proyectil (Coulombiana), considerando además: las cargas del blanco Z_1 , su masa M_1 , la carga del proyectil Z_2 y su masa M_2 y la energía E del proyectil incidente se obtiene para la sección eficaz diferencial de colisión $d\sigma/d\Omega$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 E} \right)^2 \frac{4 \left\{ \left[1 - \left(\left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \cos \theta \right\}^2}{\sin^4 \theta \left[1 - \left(\left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad \text{III.10}$$

De lo que se observa que $d\sigma/d\Omega$ es proporcional :

- al cuadrado de la carga de proyectil Z_1^2 ; es decir que por ejemplo se tiene mayor sección eficaz con un ion He^{++} que con un protón.
- al cuadrado de la carga del blanco Z_2^2 ; significa que átomos pesados producen más scattering que átomos livianos lo que representa que la técnica de RBS es más sensible para elementos pesados.
- al cuadrado de la inversa de la energía (E^{-2}); significa que la sección eficaz disminuye al aumentar la energía del proyectil.
- tiene una simetría axial coincidente con la dirección del haz incidente, dependiente exclusivamente del ángulo de scattering ($\propto \theta$).

A medida que el proyectil va atravesando la muestra (blanco-sólido) va interactuando con el campo establecido por la red cristalina de átomos de la misma y esto va ocasionando una pérdida de energía del proyectil durante el viaje hasta la próxima colisión .

Esta disminución de la energía se denomina "poder de frenado".

III.1.3 Poder de Frenado (Stopping Power)

Al incidir el haz de partículas sobre la muestra, el proyectil penetra en la distribución de blancos con una energía cinética inicial E_0 , que se va reduciendo a medida que va recorriendo el espesor de la misma. La energía perdida ΔE por la partícula al recorrer una distancia Δx es lo que se denomina poder de frenado que esta definido por (Ver Fig.III.5):

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \equiv \frac{dE}{dx}(E) \quad \text{III.11}$$

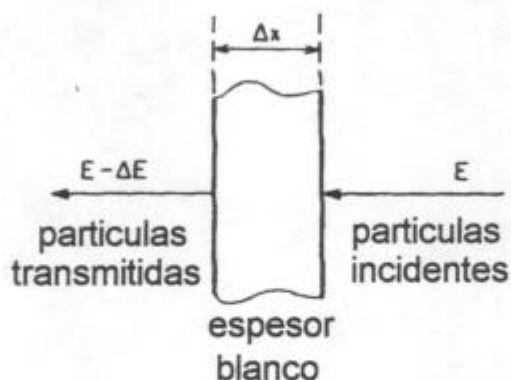


Fig.III.5 Energía perdida (ΔE) por el haz incidente debido al poder de frenado al recorrer un espesor Δx

Al ir penetrando la muestra, el proyectil irá perdiendo energía. En esta circunstancia aparecen dos efectos dominantes de pérdida de energía, uno es a través de la interacción del ion con los electrones ligados o libres del átomo blanco. La otra fracción de energía perdida se debe a la interacción con el núcleo del ion; para considerar esta interacción se debe considerar un potencial de apantallamiento. De lo que a partir del tipo de interacción se lo puede clasificar como poder de frenado nuclear o poder de frenado electrónico. A este último se lo puede asociar con una resistencia o fricción que sufre el ion al pasar por la nube electrónica del átomo blanco.

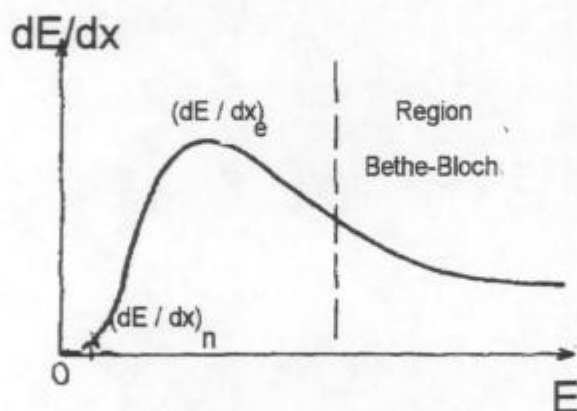


Fig.III.6.Zona de poder de frenado nuclear y electrónico

El poder de frenado es dependiente de la energía del ion o si se quiere de la velocidad del mismo (Ver Fig.III.6). En el régimen de altas velocidades, el ion tiene una alta probabilidad de colisionar en forma elástica con los electrones de los átomos blancos. A esta región de altas velocidades o de altas energías se la denomina zona de Bethe-Bloch, donde el fenómeno predominante son las colisiones con electrones, la cual se ajusta mediante la fórmula de Bethe-Bloch [1]. En el régimen de baja velocidades, existe una alta posibilidad de que el ion capture un electrón del átomo blanco, la fórmula de Bethe-Bloch no ajusta esta región y además hay que considerar el otro efecto que es la interacción electrostática provocada por el núcleos del ion y el átomo blanco (poder de frenado nuclear).

Valores típicos de poder de frenado para proyectiles como el He^{++} con una energía entre 0.5 MeV y 3 MeV oscilan entre 10 y 100 eV/Å.

En síntesis, el proyectil va siendo frenado durante su trayectoria dentro del blanco, hasta ser dispersado producto de la colisión con el núcleo de un átomo, ya sea del elemento constitutivo de la matriz o del difundente.

Se pasará a describir el análisis de como interactúa el proyectil con un átomo-blanco de un film delgado, para lo cual se tendrán que considerar las aproximaciones pertinentes del caso.

III.2 Interacción con el blanco

Si un haz de partículas incide sobre el blanco con una energía E_0 , algunas de ellas colisionarán con los átomos blanco que se encuentran en la superficie y como consecuencia de esto, serán retrodispersadas con energía KE_0 .

Una fracción importante del haz continua su camino libre de colisiones atravesando una profundidad x , hasta llegar al próximo choque con una energía E . Después de la colisión con el blanco su energía será la fracción KE . El proyectil realizará su camino de retorno

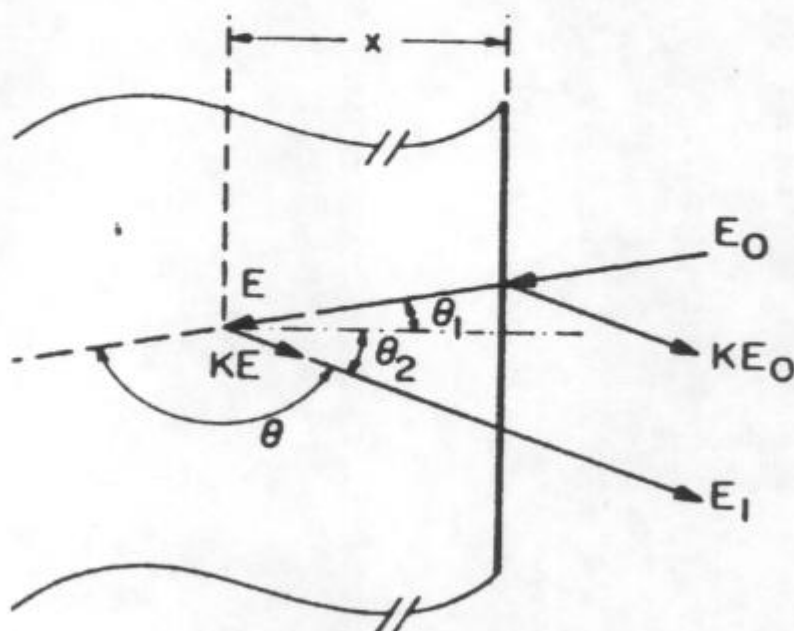


Fig.III.7.Trayectoria del proyectil en el blanco

recorriendo el espesor x , surgiendo al final del mismo retrodispersado con energía emergente igual a E_1 . (Ver Fig.III.7)

Relacionando los ángulos θ_1 , θ_2 con la profundidad x y las energías E_0 , E , KE , E_1 y considerando el poder de frenado se tiene las siguientes expresiones:

$$\frac{x}{\cos \theta_1} = - \int_{E_0}^E dE / (dE / dx) \quad \text{III.12}$$

$$\frac{x}{\cos \theta_2} = - \int_{KE}^{E_1} dE / (dE / dx) \quad \text{III.13}$$

Para resolver este sistema de ecuaciones, podemos optar por las siguientes aproximaciones:

- Usar valores tabulados para dE/dx (como por ejemplo la subrutina stopp del código de cálculo tipo Montecarlo TRIM [2]) y realizar una integración numérica, determinando los valores de x , E , KE y E_1 .
- Asumir que dE/dx toma un valor constante para cada sección de muestra, con lo cual es trivial la integración de las ecuaciones eliminando la variable desconocida E .
- Definir dE/dx con una dada dependencia funcional.

Trabajando con la segunda hipótesis, es decir dE/dx es constante, las ecuaciones III.12 y III.13 toman el siguiente aspecto:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos\theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} \quad \text{III.14}$$

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos\theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{out} \quad \text{III.15}$$

Eliminando E se tiene:

$$KE_0 - E_1 = \left[\frac{K}{\cos\theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{out} \right] \cdot x \quad \text{III.16}$$

Redefiniendo las variables tenemos:

$$\Delta E = [S] \cdot x \quad \text{III.17}$$

con:

$$\Delta E = KE_0 - E_1 \quad \text{III.18}$$

y

$$[S] = \frac{K}{\cos\theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{out} \quad \text{III.19}$$

donde a S se lo denomina factor de pérdida de energía.

Aproximación de superficies:

Para zonas cercanas a la superficie, la penetración x es pequeña y la pérdida de energía también lo es, por lo tanto se puede considerar que $(dE/dx)_{in}$ puede ser evaluada en E_0 y con el mismo criterio $(dE/dx)_{out}$ en KE_0 .

Aproximación del Valor medio:

Cuando la penetración es mayor, se realiza otra aproximación donde se considera al poder de frenado como un valor constante pero ahora evaluado a una energía intermedia:

$$E_{in} = \frac{1}{2}(E + E_0) \quad \text{III.20}$$

$$E_{out} = \frac{1}{2}(E_1 + KE) \quad \text{III.21}$$

Los valores de poder de frenado (dE/dx) para diversos materiales se pueden obtener en programas de cálculo diseñados para este fin (como por ejemplo la subrutina stopp del código de cálculo tipo Montecarlo TRIM) [2].

III.3 Técnica de Heavy Ions Rutherford Backscattering Spectrometry (HIRBS)

La técnica de HIRBS nos permite el estudio de perfiles de difusión con una profundidad de análisis del orden de los micrones; esto se debe básicamente al uso de iones pesados como lo es el caso de K^{6+} a una energía de 38 Mev, en lugar de proyectiles livianos tipo *He*. Para conseguir acelerar estos iones es necesario un acelerador Tandem Van der Graff (TANDAR) de potencial de aceleración 20MV que posee la CNEA en el Dpto de Física del CAC.

La configuración experimental de medición y la forma de adquisición de datos no varía con las utilizadas con RBS, la diferencia se observa en la profundidad de análisis ya que RBS analiza profundidades del orden de los miles de A^0 y en cambio HIRBS, como ya se citó, del orden de algunos micrones. La otra ventaja que se puede citar sobre la técnica de HIRBS es su mayor resolución en energías, esto significa una mayor separación entre picos del espectro obtenido.

Se verá ahora como a partir del espectro acumulado, éste se transforma en un perfil de difusión, es decir en concentración de material difundente en función de la penetración.

donde los coeficientes del polinomio (a_0, a_1, a_2) son obtenidos por una regresión cuadrática por el software ORIGIN.(Ver fig.III.8)

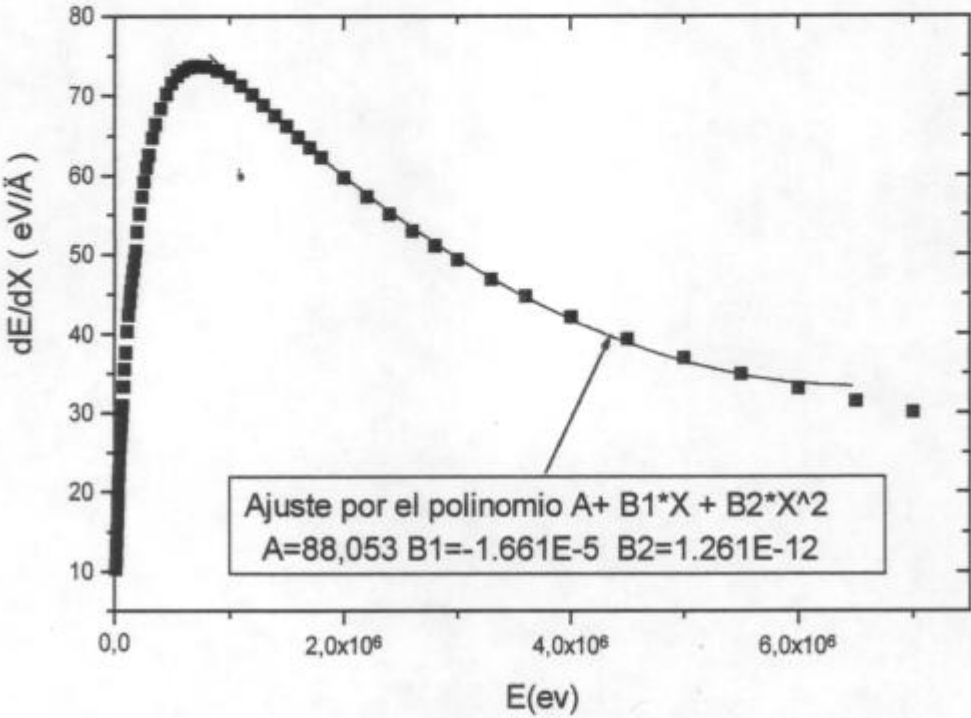


Fig.III.8.Ajuste polinómico en la región de Bethe-Bloch

Sustituyendo en las ecuaciones, III.12 y III.13 se tiene:

$$\frac{x}{\cos\theta_1} = - \int_{E_0}^E \frac{dE}{a_0 + a_1 E + a_2 E^2} \quad \text{III.24}$$

$$\frac{x}{\cos\theta_2} = - \int_{KE}^{E_1} \frac{dE}{a_0 + a_1 E + a_2 E^2} \quad \text{III.25}$$

integrando se obtiene la primitiva del tipo:

$$\int \frac{dE}{a_0 + a_1 E + a_2 E^2} = \frac{1}{2\sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \ln \left[\frac{a_2 E + \frac{a_1}{2} - \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}}{a_2 E + \frac{a_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \right] \quad \text{III.26}$$

sí se cumple que :

$$\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 \cdot a_2 \geq 0$$

Reemplazando las primitivas en las ecuaciones III.12 y III.13 se obtiene la relación entre la energía E y la penetración x .

$$x = -\frac{\cos\theta_1}{2\sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \left\{ \ln \left[\frac{a_2 E + \frac{a_1}{2} - \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}}{a_2 E + \frac{a_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \right] - \ln \left[\frac{a_2 E_0 + \frac{a_1}{2} - \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}}{a_2 E_0 + \frac{a_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \right] \right\} \quad \text{III.27}$$

$$x = -\frac{\cos\theta_1}{2\sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \left\{ \ln \left[\frac{a_2 E_i + \frac{a_1}{2} - \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}}{a_2 E_i + \frac{a_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \right] - \ln \left[\frac{a_2 kE + \frac{a_1}{2} - \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}}{a_2 kE + \frac{a_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \right] \right\} \quad \text{III.28}$$

Igualando las dos expresiones y realizando un poco de álgebra se obtiene la expresión de la función $E(x)$.

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{a_2 E_0 + \frac{a_1}{2} - \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}}{a_2 E_0 + \frac{a_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \cdot \frac{a_2 E + \frac{a_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}}{a_2 E + \frac{a_1}{2} - \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \right]^{\cos \theta_1} = \\
& \left[\frac{a_2 kE + \frac{a_1}{2} - \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}}{a_2 kE + \frac{a_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \cdot \frac{a_2 E_i + \frac{a_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}}{a_2 E_i + \frac{a_1}{2} - \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_0 a_2}} \right]^{\cos \theta_2} \quad \text{III.29}
\end{aligned}$$

De esta ultima igualdad se despeja el valor de E (energía antes de colisión) y a partir de dicho valor de energía se obtiene reemplazando en la ecuación III.27/28 el valor de x .

Si además se considera la relación obtenida a través de la curva de calibración II.22, donde se relaciona la energía con el número de canal, se tiene finalmente la relación entre la profundidad y el número de canal [3].

III.4.2 CONVERSIÓN DEL NÚMERO DE CUENTAS EN CONCENTRACIÓN DEL ELEMENTO DIFUNDENTE

Para completar el perfil de difusión hace falta establecer la relación entre el número de cuentas y la concentración del difundente.

Para esto se tiene que el número de partículas detectadas C esta dado por:

$$C = \sigma \Omega Q N d\tau \quad \text{III.30}$$

con Q número de partículas incidentes, $N d\tau$ número de partículas por unidad de superficie, σ sección eficaz de colisión y Ω ángulo sólido subtendido.

Para saber el número de partículas registradas por el detector en presencia, ahora, de un blanco grueso acumuladas en el canal i (teniendo en cuenta el ángulo de incidencia del haz θ_1), se modifica la expresión anterior de la siguiente forma:

$$C_i = \sigma(E) \Omega Q N_i \frac{d\tau_i}{\cos \theta_1} \quad \text{III.31}$$

Se considerará ahora una muestra gruesa y se analiza una rodaja que se encuentra entre x y $x+\tau_i$. Se quiere determinar en esta rodaja la concentración de partículas asociadas al número de cuentas acumuladas en el canal i . Para esto se tienen en cuenta dos partículas, una que colisiona a una profundidad x es dispersada una energía kE y registrada por el detector con una energía E_1 . La otra colisiona a una profundidad $x+\tau_i$ la cual es dispersada con una energía $kE-\varepsilon'$ donde ε' es la diferencia entre las energías de salida entre las partículas que colisionan a una profundidad x y la otra que colisiona a una profundidad $x+\tau_i$. Siendo registrada, al emerger del blanco, por el detector con una energía dada por $E_1-\varepsilon$. (Ver Fig.III.9). Para esto se considera el factor de pérdida S , (cuyo significado físico es la cantidad de energía perdida al incidir una partícula con una energía E al penetrar una profundidad x) relacionando ahora, la pérdida de energía $\Delta E=\varepsilon'$ para una profundidad $\Delta x = \tau_i$ por lo que la expresión queda:

$$\varepsilon' = [S]\tau_i \quad \text{III.32}$$

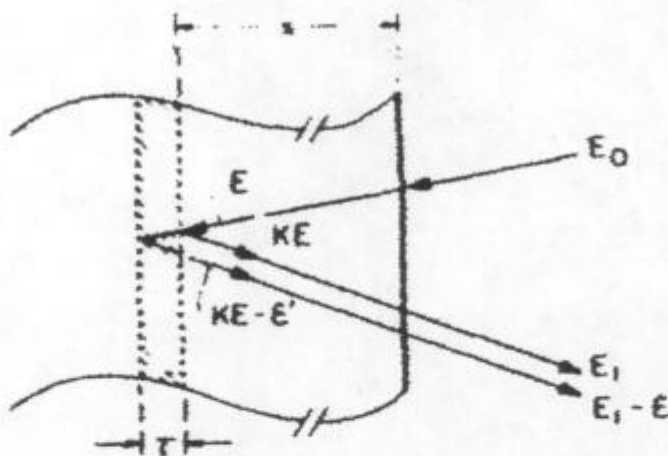


Fig.III.9. Análisis de la concentración de difundente en una rodaja de espesor τ

Ahora bien, trabajando con los segundos sumandos de la expresión de $S(E)$ (ver ecuaciones III.12 y III.13) para las partículas consideradas se tiene las expresiones:

$$\frac{x}{\cos\theta_2} = - \int_{KE}^{E_1} dE / (dE/dx) \quad \text{III.33}$$

$$\frac{x + \tau_i}{\cos\theta_2} = - \int_{KE-\varepsilon'}^{E_1-\varepsilon} dE / (dE/dx) \quad \text{III.34}$$

Si aproximamos $x + \tau_i \approx x$ se tiene:

$$\int_{KE}^{E_1} dE / (dE/dx) = \int_{KE-\varepsilon'}^{E_1-\varepsilon} dE / (dE/dx) \quad \text{III.35}$$

Ahora bien, como ε y ε' son magnitudes mucho más pequeñas que E_1 y kE (2KeV contra 800 y 950 KeV en el acelerador de partículas α y 29KeV contra 38 MeV en el acelerador de iones pesados) se tiene que:

$$\int_{KE-\varepsilon'}^{E_1-\varepsilon} dE / (dE/dx) \approx \int_{KE}^{E_1} dE / (dE/dx) + \left[-\frac{\varepsilon}{\left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_1}} \right] - \left[-\frac{\varepsilon'}{\left. \frac{dE}{dx} \right|_{kE}} \right] = \int_{KE}^{E_1} dE / (dE/dx) \quad \text{III.36}$$

despejando se obtiene:

$$\varepsilon' = \varepsilon \left(\frac{\left. \frac{dE}{dx} \right|_{kE}}{\left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_1}} \right) \quad \text{III.37}$$

y teniendo en cuenta que

$$d\tau_i = \frac{\varepsilon'}{[S]} \quad \text{III.38}$$

se deduce [3]:

$$d\tau_i = \frac{\varepsilon}{[S(E_i)]} \left[\frac{\left. \frac{dE}{dx} \right|_{kE}}{\left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_1}} \right] \quad \text{III.39}$$

Con lo cual una vez calculado $d\tau_i$ de la forma anterior y con la sección eficaz de colisión evaluada a la energía con la que ión llega a la profundidad x , la energía E de la expresión obtenida en III.29 también es función de i .

En consecuencia se puede expresar que:

$$N_i = \frac{C_i \cos \theta_i}{\Omega Q \sigma(E_i) dx_i} \quad \text{III.40}$$

con $dx_i = x_{i+1} - x_i$.

A partir de los datos de x_i y de N_i se construye el perfil de difusión y en base a éste se obtiene el coeficiente de difusión D , para una dada temperatura.

III.5 MÉTODOS DE SECCIONAMIENTO

El método de seccionamiento directo es la forma de trabajo más tradicionalmente usada en difusión.

Las técnicas usadas en el presente trabajo son dos:

- Seccionamiento por abrasión
- Seccionamiento por Micrótopo

Las dos formas persiguen el mismo fin, el cual es ir seccionando (en distintas maneras) la muestra en la que previamente se difundió el material radiactivo, (en nuestro caso Sn^{113} en probetas de $\text{Fe-}\alpha$).

En la primer técnica la muestra, en un portamuestra, se coloca en un cabezal que, por un sistema de rótulas permite ubicar la superficie de aquélla en forma paralela a la bancada donde está adherido el papel esmeril y conservar esa posición. La bancada, con un sistema de rulemanes, se mueve paralela a sí misma con gran precisión. El papel esmeril se recoge cuidadosamente después de cada abrasión en un tubo previamente preparado donde se incorporan también los isopos utilizados para la limpieza de esa capa. Por diferencia de peso del portamuestra más la muestra se calcula el espesor recolectado en el papel esmeril por abrasión (Ver Fig.III.10). Se utiliza una balanza semi-micro Mettler mod.243 cuya precisión es de 0,01mg.

El conteo de la actividad de cada capa se realiza con un detector de pozo de INa(Tl) en un multicanal, registrando las cuentas correspondientes al pico de 391 keV correspondiente al radiotrazador Sn^{113} .

Se necesita determinar la actividad específica de cada capa, la que se obtiene dividiendo el número de cuentas acumulado, restado el fondo de radiación, por el tiempo de contaje y la masa removida.

Los valores fueron obtenidos mediante las siguientes expresiones:

El espesor del corte e_i :

$$e_i = \frac{p_i - p_{i-1}}{\rho \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2}$$

en donde p_i es el peso de la capa i , p_{i-1} peso de la capa anterior ($i-1$), ρ la densidad de Fe y d el diámetro de la probeta medido con micrómetro.

La actividad específica definida como:

$$Act. Esp_i = \frac{\frac{c_i}{t_i} - \frac{c_f}{t_f}}{e_i}$$

en donde c_i es el número de cuentas del pico característico para la capa i , c_f número de cuentas de la medición de fondo, t_i tiempo de conteo de la actividad de la capa i , t_f tiempo de conteo del fondo y e_i el espesor de capa i .

Las características de estas experiencias se ajustan a la solución gaussiana de la segunda ley de Fick (propuestas en el capítulo I) en donde la penetración del radiotrazador respecto de la superficie de la muestra esta dada por:

$$x_i = x_{i-1} + \left(\frac{e_i - e_{i-1}}{2} \right)$$

Si el proceso fue de difusión en volumen y la experiencia fue correctamente realizada graficando el $\ln$ de la actividad específica en función del cuadrado de la penetración, se obtiene una recta de cuya pendiente se calcula D .

Con respecto al seccionamiento con micrótopo, la diferencia con el anterior procedimiento es la forma en que se obtienen las capas de material a analizar.

El micrótopo es un instrumento de precisión que permite en forma totalmente automática, conseguir las capas a remover de un espesor deseado. Para ello cuenta con una cuchilla especial que irá cortando en tajadas la probeta a estudiar.

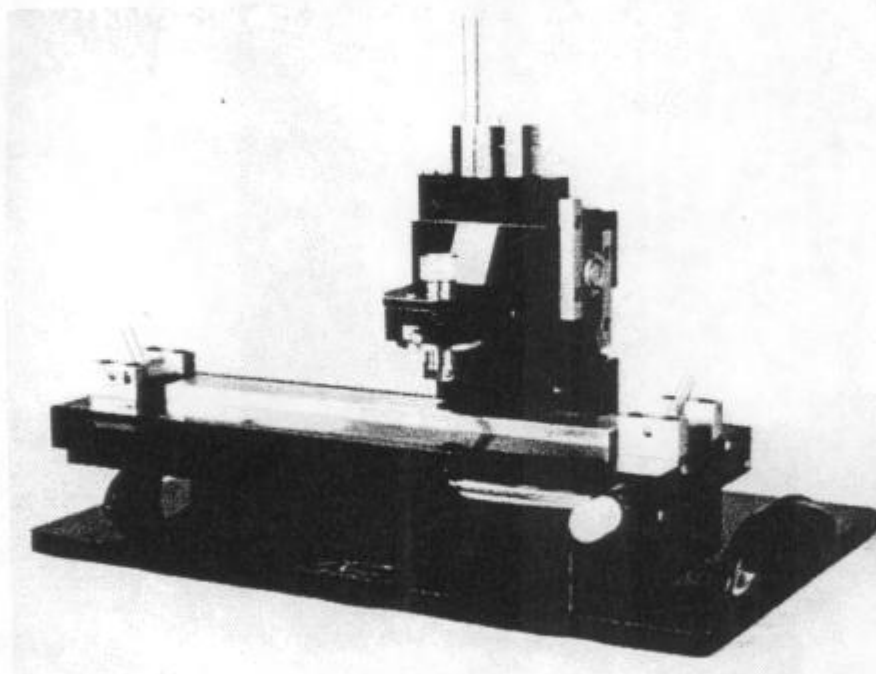


Fig.III.10. Seccionadora por abrasión

La muestra es sostenida en un soporte metálico y adherida con un pegamento especial. El soporte, a su vez, es aprisionado mediante un sistema de abrazaderas que se deslizan por medio de cremalleras. De esta forma se impide el movimiento de la muestra durante el seccionamiento.

Paso seguido se nivela el filo de la cuchilla con respecto a la superficie de la muestra, de manera que el corte abarque toda de la sección de la misma.

El micrótopo permite una amplia variedad de espesores de corte, partiendo de un espesor mínimo de un micrón hasta 10 o 15 μm .

Comenzado el seccionamiento, se obtiene una hojuela de material del espesor deseado, la cual es tratada siguiendo los mismos pasos que en el caso de seccionamiento por abrasión obteniéndose así, el perfil de difusión.

-
- [1] W.Chu, J.Mayer, M.Nicolet.*Backscattering Spectrometry*.Academic Press.1978
 - [2] F.Zegler, J.Biersack.*The stopping power and the range of ion in solids*.Pergamos Press.New York.1985
 - [3] Pérez.R.Tesis de Doctorado.UBA.1993

CAPÍTULO IV

TRABAJO EXPERIMENTAL

En este capítulo se comentará todo lo concerniente a la preparación de blancos en el caso de RBS y HIRBS, así como la preparación de muestras para las técnicas de seccionamiento directo.

Se presentará además, el análisis de los espectros obtenidos por las técnicas nucleares y los perfiles de difusión que surgen de la conversión de los mismos.

IV.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Se contó con una barra de Fe de 99.99 % de pureza de sección circular cuyo diámetro es de 5 mm, el cual fue seccionado para formar muestras de 4 mm de espesor aproximadamente.

IV.1.1 PULIDO

Posteriormente las muestras fueron pulidas con papeles de diferente granulometría en la siguiente secuencia: papel 220, papel 320, papel 400, papel 600 y papel 1000 en ambas caras mediante una pulidora de caras paralelas. Acto seguido, se pasa a una segunda etapa de pulido; mediante discos de paño las muestras son pulidas a espejo usando como abrasivo pasta de diamante de 7μ , 3μ y 1μ .

Es de vital importancia que las muestras después del pulido a espejo conserven la planeidad en su cara mejor pulida. Para verificar esto se utiliza un interferómetro, observándose el patrón de interferencia, es decir regiones de claro-oscuro en forma equiespaciada a lo largo de toda la superficie de la muestra. Con lo cual se garantiza que la superficie de la muestra no posee relieves.

IV.1.2 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Todas las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos alrededor de 860°C durante media hora, a los efectos de relevar tensiones ocasionadas por el pulido mecánico.

En particular las muestras utilizadas para ser usadas con la técnica de seccionamiento sufrieron un ciclado térmico, de la siguiente forma: una rampa de subida hasta 1200 °C durante tres horas, luego una rampa de descenso durante 10 minutos hasta estabilizarse en 890 °C quedándose a dicha temperatura durante 6 días, repitiendo el ciclo durante todo un mes. El objeto del ciclaje es aumentar el tamaño de grano.

Las muestras son policristalinas con un tamaño de grano promedio del orden de 500 μm . Gracias al ciclado se obtuvo el tamaño de grano promedio del orden de 1000 μm .

IV.2 FORMACIÓN DEL PAR DE DIFUSIÓN

Una vez listas las muestras se procede a la formación del par *Fe-Sn*.

Se utilizaron diversas técnicas para la creación del par matriz-difundente entre las que podemos citar: implantación iónica, evaporación en vacío y depósito del radiotrazador.

IV.2.1 Implantación

Se utilizó un implantador de 500 keV del IF-UFRGS, para implantar el elemento *Sn* en la matriz de *Fe*. Se implantó *Sn* con una energía para la implantación de 30 keV y con una dosis de $5 \times 10^{15} \text{ atm/cm}^2$ a una profundidad aproximada de unos 50 Å.

El material usado como difundente (*Sn*) es ionizado y luego acelerado. Es posible eliminar sus impurezas mediante un espectrómetro de masas que permite identificarlas para luego descartarlas mediante un cuadrupolo magnético.

La ventaja de este método es la ausencia de contaminantes superficiales y de barreras de difusión debidas al la presencia de óxidos superficiales.

Como ya se citó en el capítulo I, el perfil de la implantación es gaussiano centrado a una profundidad de implantación (R_p) de ancho también igual a R_p .

IV.2.2 Evaporación

Para esto se contó con una campana evaporadora asistida por una bomba turbomolecular en serie con una bomba mecánica logrando un vacío de $2,5 \cdot 10^{-5}$ Torr. En un portamuestras se colocan las probetas de *Fe* y en una nave de *Ta* se coloca Sn de 99,999% de pureza previamente decapado con ácido nítrico. Con una tensión de 150 Volts generada por un Variac, se produce un calentamiento en la nave hasta lograr el punto de fusión del *Sn*, el cual se evapora formando una película delgada sobre el sustrato. (Ver Fig.IV.1)

Por interferometría se pudo establecer que el espesor del depósito no era mayor que 260 Å.

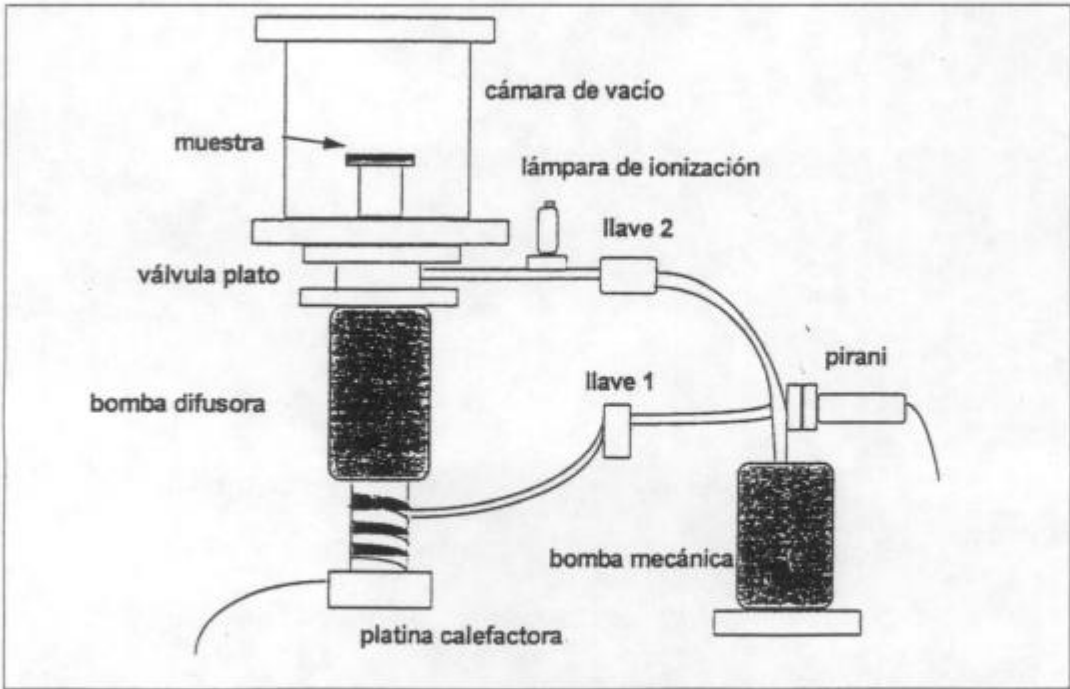


Fig.IV.1 Sistema de evaporación de filmes

IV.2.3 Depósito de material radiactivo

En este caso se utilizó el radioisótopo Sn^{113} que tiene un decaimiento γ con una energía de 391 keV y una vida media de 115 días.

El radiotrazador (cloruro de estaño en ácido clorhídrico) se colocó mediante una micropipeta, sobre las muestras pulidas de Fe .

Se registró la dosis del depósito a 1 cm del mismo mediante un dosímetro siendo del orden de 100 $\mu Sv/h$.

Se observó que las superficies de las muestras después del depósito, no fueron atacadas por la solución depositada.

IV.3 RECOCIDOS DE DIFUSIÓN

Todas las muestras, independientemente de la forma de preparación del par de difusión fueron sometidas a tratamientos térmicos (recocidos) con diversos tiempos a las temperaturas de interés.

Prácticamente todos los recocidos fueron realizados en nuestros laboratorios, para esto se cuenta con hornos eléctricos tubulares marca Adamel que garantizan una estabilidad de $\pm 1^\circ C$.

Las muestras fueron encapsuladas en tubos de cuarzo en atmósfera de argón con presiones que superen levemente la presión atmosférica durante el recocido.

Los tubos fueron colocados en el *plateau* del horno (región de mayor estabilidad en temperatura) y con registro de temperatura, para controlar la evolución del recocido.

El registro de la temperatura del horno se realizó mediante termocuplas de $Pt/Pt-Rh$, tipo S o tipo K dependiendo de la temperatura de recocido, las cuales se encuentran conectadas a un registrador electrónico. Este registrador está provisto por un sistema de alarmas que se activan al irse de escala las temperaturas programadas para el recocido.

Algunos recocidos, de corta duración, fueron realizados en el IF-UFRGS donde se utilizó un sistema de vacío dinámico. Es decir se coloca la muestra en un tubo que está conectado a un equipo de vacío. Se realiza vacío mediante una bomba difusora asistida por una bomba mecánica, lográndose un vacío de 1×10^{-6} Torr con el auxilio de una trampa de hidrógeno. Paso seguido, se introduce el tubo sin desconectarlo del equipo con la muestra en vacío en el horno con controlador electrónico a la temperatura deseada el tiempo necesario.

IV.4 OBTENCIÓN DE DATOS Y ANÁLISIS DE LOS MISMOS

En la presente sección se presentará como se obtuvieron los datos de los coeficientes de difusión, por las técnicas de RBS, HIRBS y seccionamiento directo.

IV.4.1 Mediciones por RBS y HIRBS

A partir de los espectros de Sn implantado y de material difundido por tratamiento térmico, se obtienen los perfiles de concentración, a través de las conversiones citadas en el Capítulo III.

Los perfiles son obtenidos de acuerdo a los gráficos $\ln C$ Vs x^2 . Sobre la base de estos datos se traza mediante una regresión lineal las rectas más probables, obteniéndose las pendientes de las mismas (p, p_0). Las cuales tienen las expresiones dadas en el Capítulo I ecuaciones I.13 y I.15.

Despejando t_0 de la ecuación I.13 queda:

$$t_0 = -\frac{1}{4 D p_0}$$

Reemplazando esta expresión en la ecuación I.15 se calcula el valor del coeficiente de difusión D expresado en función de las pendientes obtenidas p, p_0 y del tiempo de recocido t . Tiene la forma:

$$D = \frac{p - p_0}{4 p p_0 t}$$

Los perfiles obtenidos por las técnicas de RBS y HIRBS se pueden observar en la Fig.IV.2-5, así como las curvas de regresión lineal.

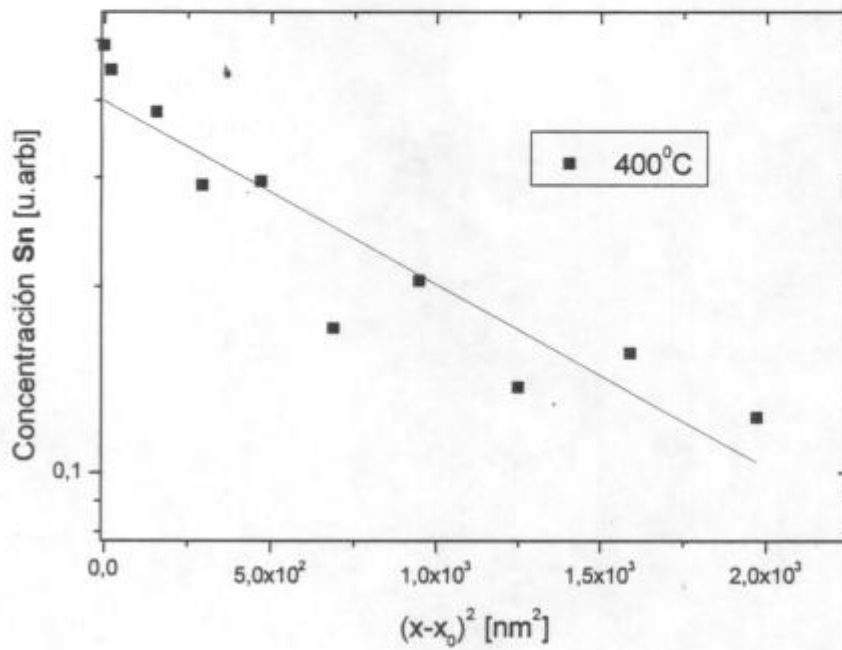


Fig.IV.2. Perfil de difusión a 400 °C por RBS

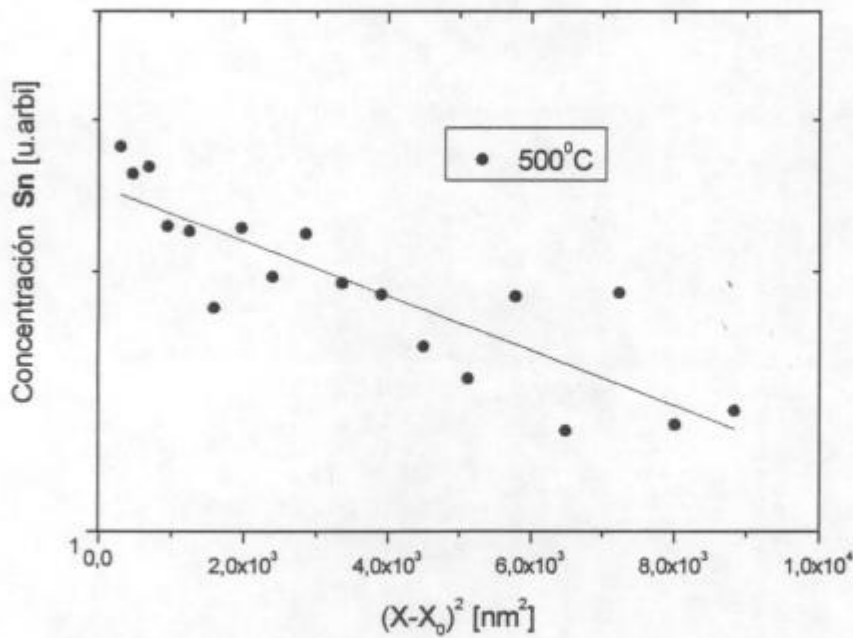


Fig.IV.3. Perfil de difusión a 500°C por RBS

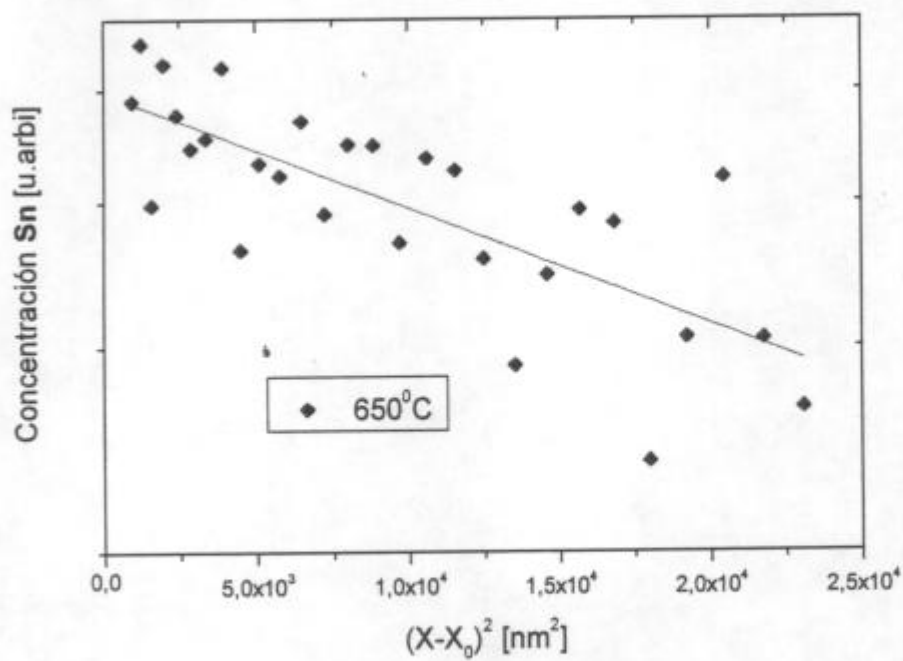


Fig.IV.4. Perfil de difusión a 650°C por RBS

Perfiles de difusión por HIRBS

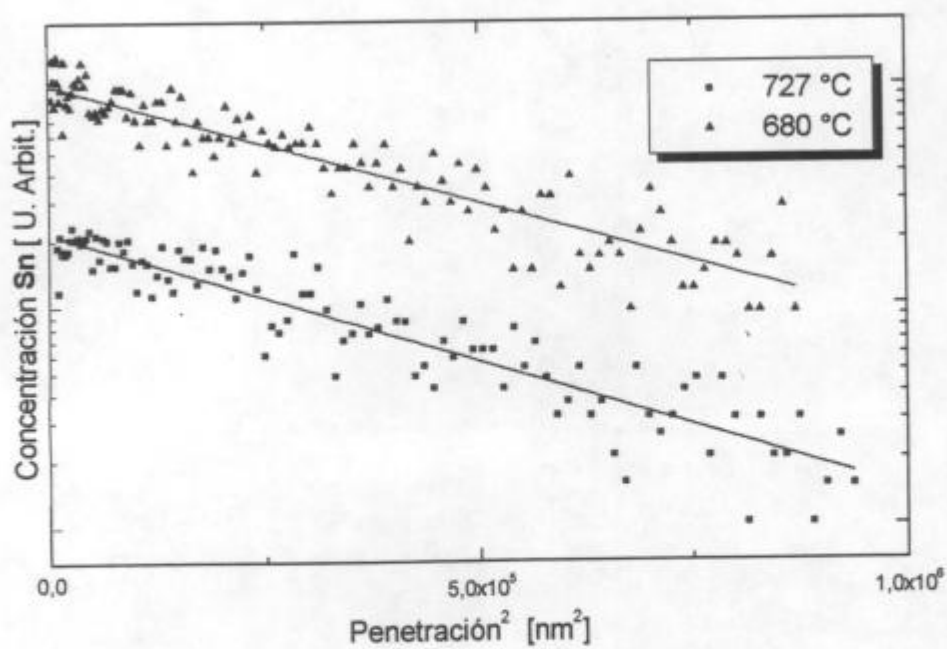


Fig.IV.5. Perfiles de difusión por HIRBS

También se puede observar la evolución del difundente con la temperatura como es el caso, por ejemplo, del tratamiento térmico realizado para una muestra a 500 °C durante 5 horas. Se compara el pico inicial del espectro (haz implantado, sin tratamiento térmico) con el pico del difundente registrado después del recocido como se observa en la figura Fig.IV.6. El pico del espectro de Sn considerado como una función gaussiana inicialmente, se va ensanchando como consecuencia de la migración de material difundente hacia el seno de la matriz de Fe- α . Esta deformación del pico de Sn es consecuencia del aumento en la energía de los átomos de este elemento que le permiten ir moviéndose dentro de la estructura cristalina del Fe.

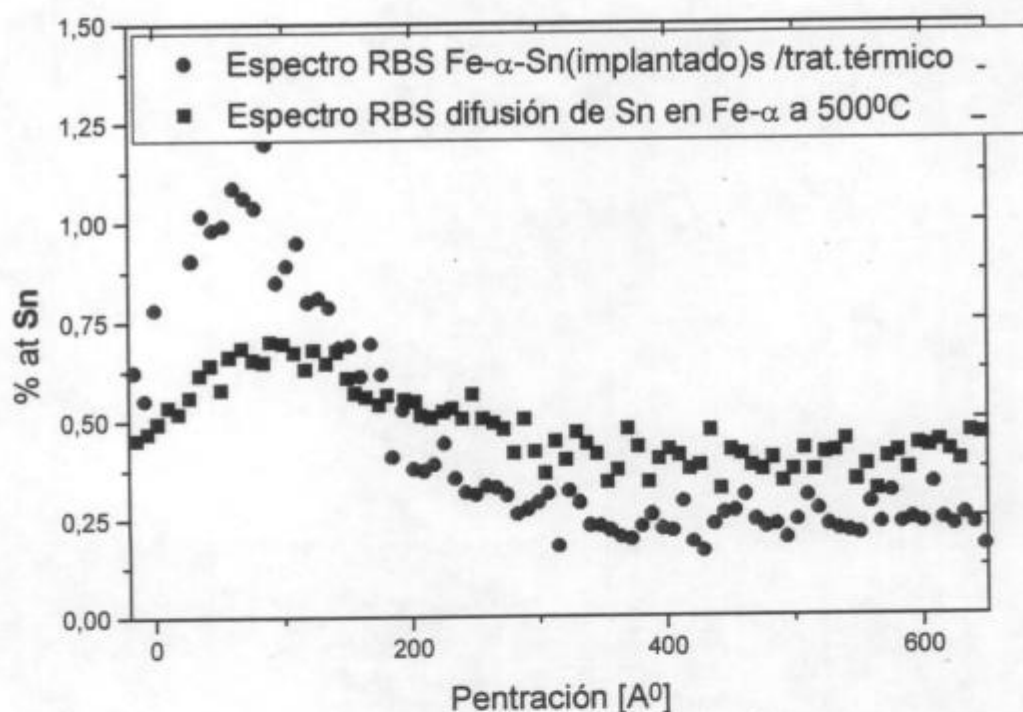


Fig.IV.6. Comparación de espectros después de un recocido a 500 °C durante 5 horas

A continuación se presentará en la Tabla I todas las medidas efectuadas por medio de las técnicas de RBS y HIRBS, especificando el tipo de depósito, la temperatura del tratamiento térmico realizado, duración del recocido, técnica de análisis y el coeficiente de difusión obtenido.

Los coeficientes de difusión obtenidos por RBS y HIRBS se encuentran con sus respectivos errores que son del 20%.(Ver Apéndice de errores). Los valores obtenidos por seccionamiento directo no tienen representadas las barras de error debido a que este es menor que las dimensiones del símbolo graficado.

Hay que destacar que todos los recocidos fueron realizados en atmósfera de Argón.

Tabla I

Tipo de Depósito	Temperatura (K)	Tiempo de recocido(s)	Técnica de Análisis	D(m²/s)
Implantación	673	6480720	RBS	(4.9±1.0) 10 ⁻²³
Implantación	773	227988	RBS	(1.5±0.3).10 ⁻²⁰
Implantación	823	7200	RBS	(1.3±0.26).10 ⁻¹⁹
Implantación	923	1800	RBS	(7.8±1.6).10 ⁻¹⁸
Evaporación	953	2280	HIRBS	(4.1±0.8).10 ⁻¹⁷
Evaporación	1000	480	HIRBS	(2,1±0.4).10 ⁻¹⁶

IV.4.2 Datos obtenidos por seccionamiento

Estos datos experimentales fueron conseguidos por el método de seccionamiento directo por abrasión y por medio del micrótopo.

Los perfiles de difusión se obtienen en forma directa registrando la actividad específica de las capas seccionadas en función del cuadrado de la penetración.

Graficando (lnA Vs x²) se observa en las figuras IV.7 y IV.8 la variación de la actividad del radiotrazador Sn¹¹³ en función de la profundidad analizada.

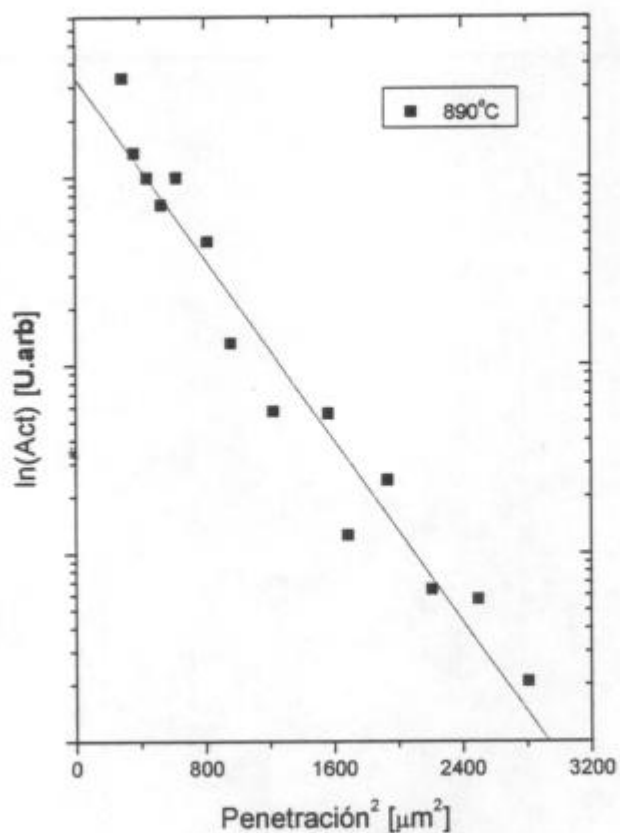


Fig.IV.7. Perfil de difusión obtenido por seccionamiento directo

Los puntos medidos por seccionamiento directo a 890°C, 790°C y 720°C se encuentran en la tabla II. Donde se detalla los tiempos de recocidos, las temperaturas y las técnicas a partir de las cuales fueron obtenidos los coeficientes de difusión.

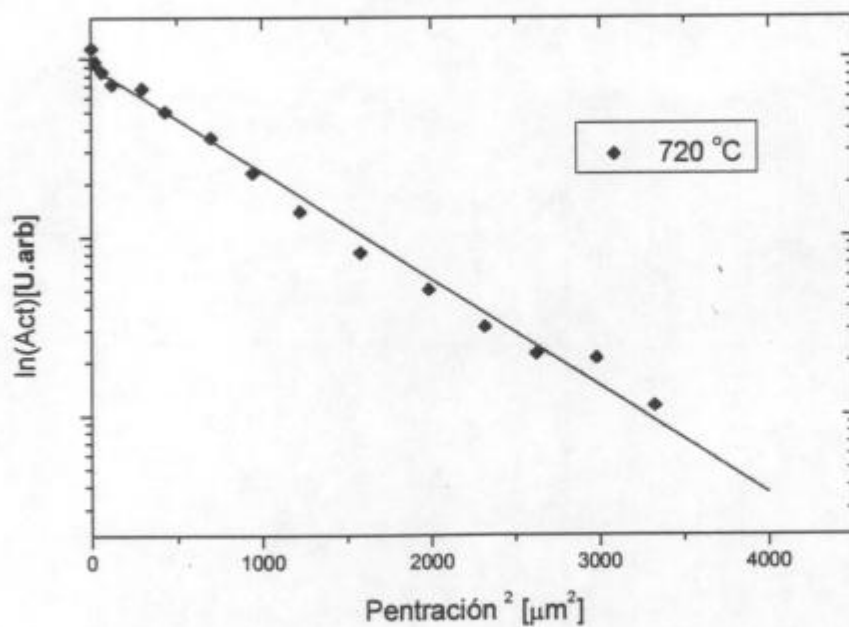


Fig.IV.8. Perfil de seccionamiento por abrasión

Tabla II

Tipo de Depósito	Temperatura (K)	Tiempo de Recocido (seg)	Técnica de Análisis	D (m ² /s)
radiotrazador	1163	4500	Seccionamiento	$2.13 \cdot 10^{-14}$
radiotrazador	1063	140400	Abrasión	$1.34 \cdot 10^{-14}$
radiotrazador	993	1806780	Abrasión	$9.49 \cdot 10^{-17}$

Utilizando los coeficientes de difusión obtenidos con las diversas técnicas se realiza un gráfico de Arrhenius por medio de la expresión dada en el Capítulo I (ecuación I.34) de los puntos experimentales con sus respectivos errores. (Ver Fig.IV.9).

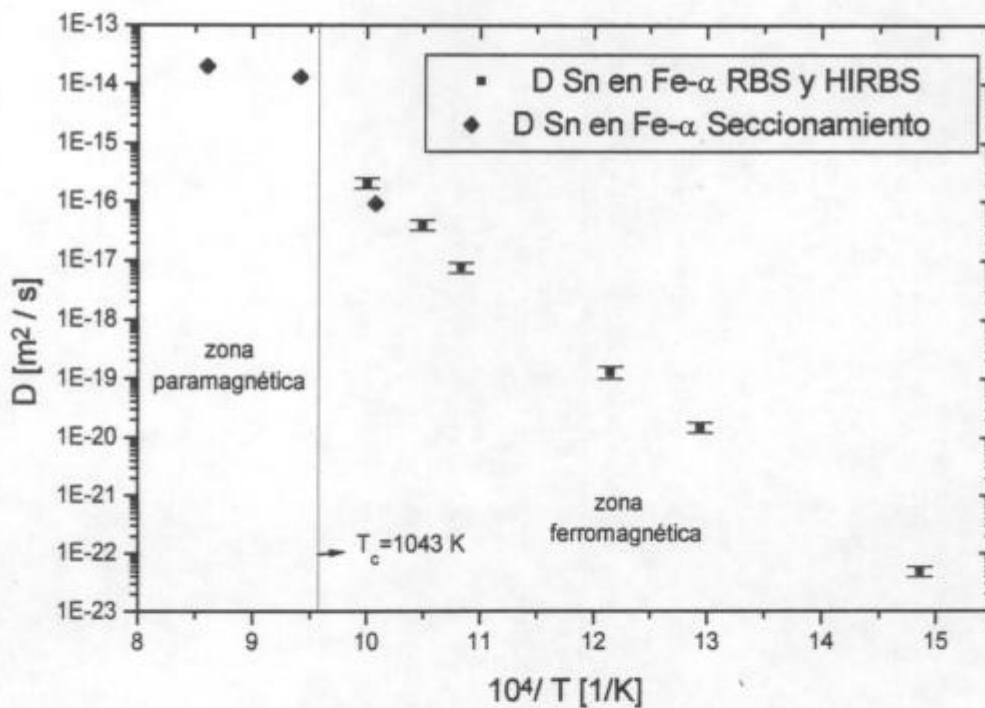


Fig.IV.9.Ley de Arrhenius sistema (Fe-α)-Sn

Es de notar el primer punto del gráfico de Arrhenius en la región paramagnética (1063 K) fue medido por seccionamiento por abrasión, con el inconveniente que el depósito de Sn^{113} oxidó la muestra por completo. Durante el seccionamiento se observó la presencia constante de una mancha negra en la superficie seccionada como producto de la

corrosión prácticamente hasta el final del mismo. De aquí que el coeficiente de difusión es un orden de magnitud superior al estimado.

En otro orden de cosas, el rango de temperaturas de estudio propuestas para este trabajo es entre 400°C y 800°C , para cubrirlo se preparo un set de muestras implantadas con *Sn* con recocidos de difusión que difiriesen en 50°C . Como consecuencia de la envoltura de *Ta* con que se cubren las muestras antes del tratamiento térmico, muchas de ellas tuvieron que ser descartadas debido a la contaminación con este elemento durante los recocidos. Esto fue confirmado por HIRBS, se pudo determinar la existencia de dicho material difundido en la red de *Fe- α* (Ver.Fig.IV.10). En los espectros registrados se pudo observar los picos de *Sn* y *Ta* superpuestos con lo cual se hizo imposible recoger alguna información de los mismos. Por ende estos pares de difusión fueron descartados y las medidas presentadas en este capítulo son de las muestras que no sufrieron este percance.

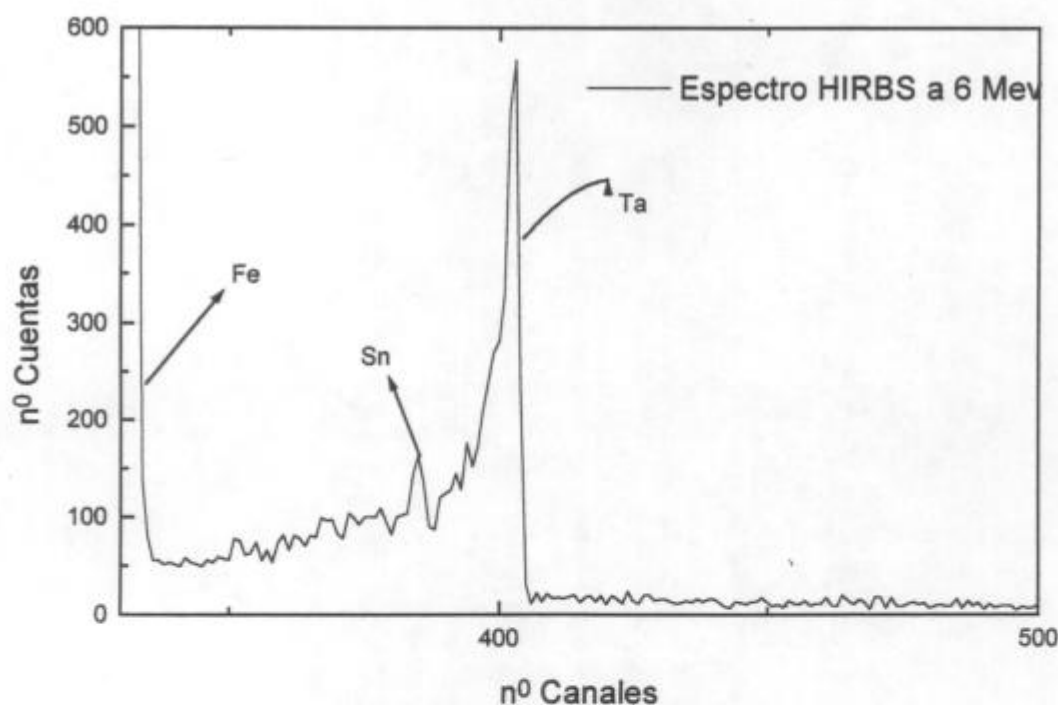


Fig.IV.10. Contaminación de muestras con *Ta*.

Las muestras no tenidas en cuenta debido a la contaminación con *Ta* fueron las recocidas a las temperaturas de 450°C , 600°C , 700°C , 750°C y 800°C .

CAPÍTULO V

ANÁLISIS DE DATOS: INFLUENCIA DE LA TRANSICIÓN MAGNÉTICA EN LA DIFUSIÓN DE IMPUREZAS EN $Fe-\alpha$

En este capítulo se aplicará el modelo desarrollado en el capítulo II (en la autodifusión de $Fe-\alpha$) ahora en el caso de difusión de impurezas para determinar el comportamiento del coeficiente de difusión en la transición ferro-paramagnética. Luego se intentará demostrar que dicho comportamiento está relacionado con la magnetización que el átomo de impureza difundente tiene en la matriz Fe .

Se comenzará aplicando el modelo al caso de la difusión de Co , elemento que posee el mayor valor de momento magnético positivo en la matriz $Fe-\alpha$. A continuación se aplicará el modelo a la difusión del Cr , elemento que posee el mayor momento magnético pero negativo, para finalmente aplicar el cálculo a nuestras mediciones de Sn .

V.1 DIFUSIÓN DE Co Y Cr EN $Fe-\alpha$

Es conocido que el Co es el único elemento que como soluto incrementa el momento magnético en matriz Fe . Como consecuencia, es de esperarse que el efecto de la transición magnética en la difusión de Co sea más apreciable que en la auto difusión de $Fe-\alpha$. Esto puede observarse en los datos experimentales obtenidos por Mehrer *et al* [1]. En la región ferromagnética los coeficientes de difusión del Co son aproximadamente la mitad que en el caso de la autodifusión, en cambio, al sobrepasar la temperatura de Curie dichos valores se van acercando a los valores de autodifusión a medida que se incrementa la temperatura.

Estos valores se hacen coincidentes a la temperatura de transformación de fase (910°C , $\alpha \rightarrow \gamma$). (Ver Fig.V.1).

Este comportamiento sugiere que el momento magnético del *Co* en la matriz *Fe* es mayor

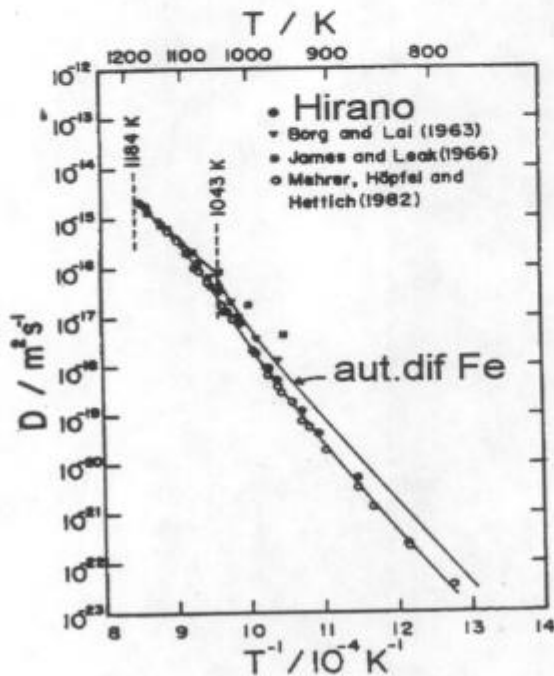


Fig. V.1. Difusión de *Co* en *Fe-α*

que el del propio *Fe* en su matriz y se mantiene así hasta casi la transformación de fase. Este efecto es discutido en la literatura en el sentido de que si es consecuencia de un ordenamiento de spines magnéticos de corto alcance [2] o de la magnetización local del difundente [3]. Pero en cualquiera de los dos casos, es evidente la influencia de la magnetización más allá de la temperatura de Curie.

Se aplicará el modelo desarrollado para la autodifusión utilizando la ecuación II.16 del capítulo II con los valores de $R(T)$ dados por [4] .

Ajustando la región paramagnética por una recta se obtienen los valores de D_{opara} y Q_{para} para el *Co*.

Graficando $T \ln[D(T)/D_{0para}]$ vs R^2 como antes, se obtiene una recta de cuya ordenada se reobtendrá el valor de Q_{recal}^p .

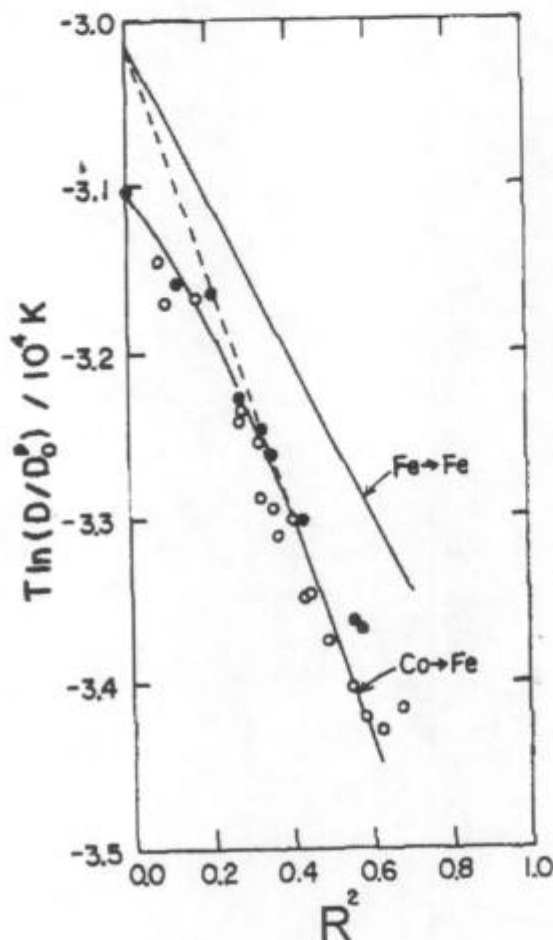


Fig.V.2. Obtención de los parámetros Q_{recal}^p y α para el Co.

En la Fig.V.2 se puede observar dicho gráfico. Para valores de R^2 menores que 0.3 se observa un apartamiento de la recta de ajuste de los puntos experimentales. Esto muy probablemente se deba a la discrepancia entre la magnetización que posee el átomo de Co en la red de Fe- α y la magnetización del átomo de Fe en la red de Fe- α .

Los puntos que se encuentran por encima de valores de R^2 de 0.3 se ajustan mediante una recta cuya pendiente arroja un valor para $\alpha = 0.23$ [3].

Siempre teniendo en cuenta que la energía de formación de una vacancia en la matriz Fe es de 0.045 eV, ya que se considera que los átomos de Co difunden a dilución infinita, se

obtiene el valor de la energía de migración α_m a partir de la ecuación II.13 de 0.79 eV [3]. Comparando este valor, con el obtenido para autodifusión (0.52 eV) se observa que α_m es mayor para el *Co* debido a que posee una mayor magnetización que el *Fe* en su misma red.

Mediciones del momento magnético del *Cr* en el estado ferromagnético del *Fe- α* , empleando la técnica de scattering difuso de neutrones elásticos polarizados [5] refuerzan la idea de Hirano *et al* [3] acerca de la suposición de asociar la difusión anómala en la fase ferromagnética al valor de momento magnético del átomo del difundente dentro de la matriz *Fe* y no a un ordenamiento de spines de corto alcance como propone Kucera *et al* [2]. En efecto el *Cr* es el elemento que posee, como ya se citó, el mayor momento magnético pero negativo en la matriz *Fe- α* , cuyo valor asciende a $\mu_{Cr} = -3.46 \pm 0.33\mu_0$ donde μ_0 es el magnetón de Bhor. El signo menos representa la alineación antiparalela que posee el momento magnético del átomo de *Cr* en el campo magnético asociado con la matriz de *Fe*. En el caso de *Co* su momento magnético se alinea en forma paralela a la dirección del campo neto de la red de *Fe*.

De la observación del gráfico de Arrhenius para la difusión del *Cr* en *Fe- α* [6](Ver Fig.V.III), se puede notar que la recta que ajusta a los puntos en la región paramagnética se

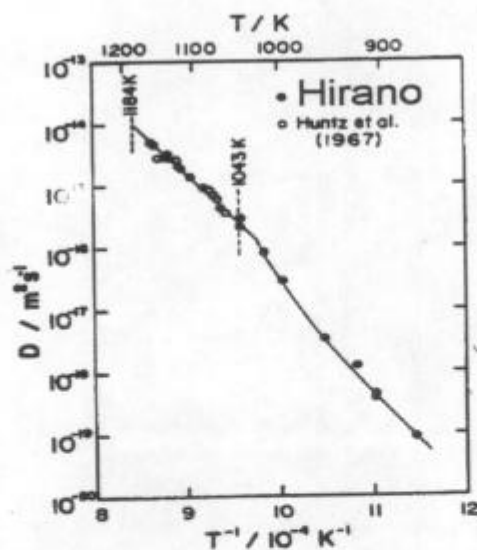


Fig.V.III.Difusión del *Cr* en *Fe- α*

prolonga hasta temperaturas por debajo de la transición, para luego presentar la curvatura característica de la zona ferromagnética. De esta forma ningún efecto de orden de spines magnéticos de corto rango se puede inferir.

Del ajuste de la fase paramagnética surgen los valores de $D_{0p}=9.10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ y de $Q_{para}=2.8 \text{ eV}$ [3]. Utilizando dichos valores se grafica nuevamente $T \ln(D(T)/D_{0p})$ vs R^2 . Como se observa en la Fig.V.4 para valores de R^2 menores que 0.4, se tiene un apartamiento al comportamiento lineal por encima de los valores extrapolados, contrastando con el comportamiento del Co que se encontraba su comportamiento anómalo por debajo de la regresión lineal.

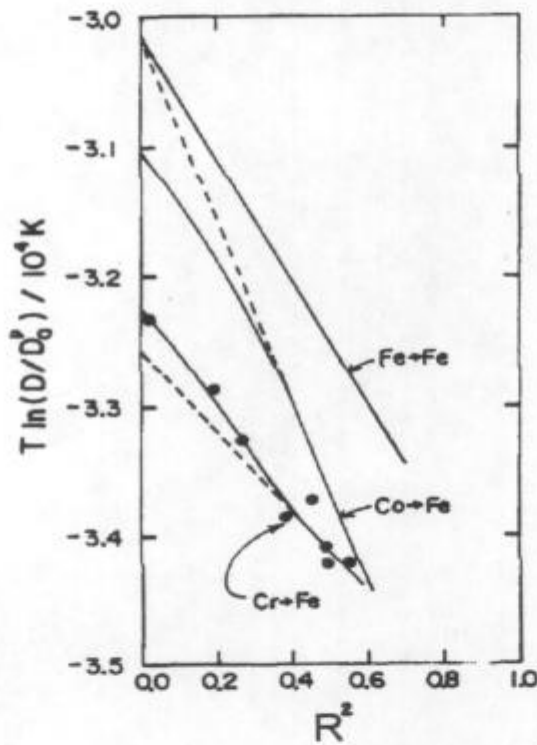


Fig.V.4. Obtención de los parámetro Q_{recal} y α para el Cr

Realizando las cuentas anteriormente citadas se obtiene un $\alpha = 0.095$ [3]. Por lo tanto, de este valor de α y de $Q_{recal} = 2.80 \text{ eV}$ se tiene una energía de migración $\alpha_m = 0.22 \text{ eV}$ [3].

Estos valores indicarían que el efecto de la transición magnética en la difusión del *Cr* en *Fe-α* es menor que en la autodifusión en *Fe-α*.

V.2 Difusión de *Sn* en *Fe-α*

De la simple inspección visual de nuestras mediciones de la difusión de *Sn* en *Fe-α* no es posible ni destacar ni asociar una curvatura al gráfico de Arrhenius de los datos en la fase ferromagnética como puede verse en la Fig.IV.9. del capítulo IV.

Sin embargo, nada impide aplicar el modelo con el que se estuvo trabajando en el caso de autodifusión y en el caso de difusión de impurezas.

En los cálculos realizados se observan modificaciones en el coeficiente α respecto de los valores obtenidos para autodifusión, de acuerdo con la identidad del difundente, y más precisamente, con el momento magnético asociado al átomo difundente en el seno de la matriz de *Fe-α*.

Dado que se estudian procesos difusivos a dilución infinita frecuentemente se propuso que $\alpha_f = 0.045$ eV (el valor para la autodifusión), sea el mismo para todos los difundentes, entonces, α_m es la cantidad que varía con la identidad del átomo difundente.

En el caso hipotético que α_m fuese cero se tendrá que:

$$\alpha Q^p_{recal} = \alpha_f + \alpha_m = 0.045 \text{ eV} \quad V.1$$

Por lo tanto el factor exponencial de la ecuación II.14 del capítulo II toma la forma:

$$Q^p_{recal} (1 + \alpha R^2) = Q^p_{recal} + \alpha Q^p_{recal} R^2 = Q^p_{recal} + 0.045 R^2 \approx Q^p_{recal} \quad V.2$$

Como la magnetización reducida R toma el valor 1 para $T=0$ K para ir disminuyendo hasta tomar el valor 0 a la temperatura de Curie [4], en esta aproximación esto implica que, para valores de $\alpha \ll 1$ se recupera la ley de Arrhenius.

Por otro lado, de acuerdo con las hipótesis planteadas, con el valor de α_m es posible abarcar desde el comportamiento normal hasta el máximo apartamiento a la ley de Arrhenius como lo es el caso del *Co*.

En consecuencia se aplicará el modelo a nuestros datos de difusión de *Sn* en *Fe- α* , para la fase ferromagnética ($T < 1043\text{K}$).

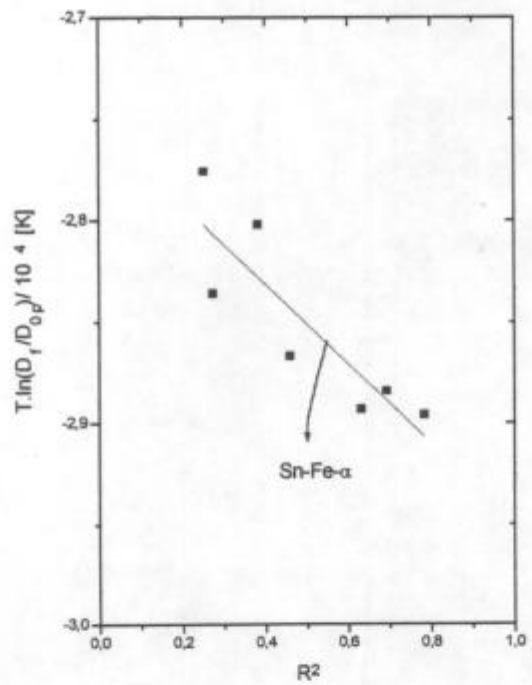


Fig.V.5.Cálculos de los parámetros Q_{recal}^p y α en el sistema *Sn-Fe- α* .

Para ello hay que destacar que la primera parte del modelo consiste en una regresión lineal de la zona paramagnética. En este trabajo se presentaron dos medidas en dicha región, una de ella fue descartada (punto a $T=790\text{C}=1063\text{K}$) debido al fuerte ataque químico sufrido

por la muestra al depositar el radiotrazador (medio ácido) ya comentado en el capítulo anterior. Como consecuencia de esto, como el punto restante coincide con los datos experimentales medidos con radiotrazadores por Treheux *et al* [7] se toman el valor de $D_{p0} = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ y de la energía de activación $Q_{para} = 2.30 \text{ eV}$ proveniente de dichas mediciones para luego ajustar la región ferromagnética.

Del gráfico de $T \cdot \ln(D(T)/D_{0p})$ vs R^2 como el de la figura V.5 surgen los valores de $Q_{recal} = 2.36 \text{ eV}$ de la ordenada, (muy aproximado al valor inicial medido por Treheux) y el valor $\alpha = 0.081$ de la pendiente. De estos valores se desprende un valor para $\alpha_m = 0.145 \text{ eV}$, el cual es inferior al obtenido para autodifusión (0.523 eV), pero significativo (entre 3y 4 veces el valor de α_f).

El ajuste de los datos experimentales en la región ferromagnética con la ecuación II.14 del capítulo II y con el valor de α obtenido se puede observar en la figura V.6.

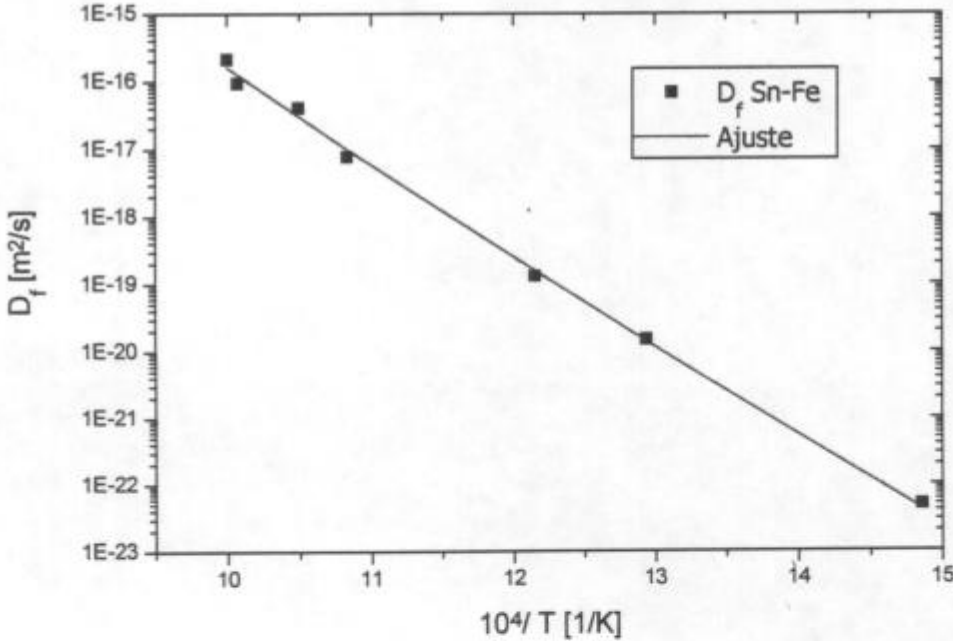


Fig.V.6.Ajuste de la región ferromagnética con $\alpha=0.081$

Si bien el valor de la magnetización del *Sn* embebido en una matriz de *Fe-α* no es un dato medido (hasta nuestro conocimiento), siguiendo la secuencia de a mayor magnetización

mayor valor de α (como por ejemplo en el caso del *Co*) es de esperar que dado el bajo valor de α obtenido para ajustar los datos de *Sn*, su magnetización tenga un valor en modulo inferior al del *Fe*.

Para apoyar esta hipótesis, consideremos el caso del *Mn*. La magnetización del *Mn* en *Fe- α* en una aleación con 0.79 % at de *Mn* fue medida por Kajzar et al [5] y es de $-0.82 \pm 0.23 \mu_B$ a temperatura ambiente, valor más de cuatro veces inferior al de la magnetización del *Cr*. Al considerar la difusión del *Mn* en *Fe- α* , se puede observar una muy pequeña curvatura en la fase ferromagnética (ver figura 1 de la referencia [7]), similar a nuestro caso de *Sn*.

Como puede apreciarse en al Fig.V.6 con los parámetros obtenidos la región ferromagnética es ajustada muy bien por este modelo. El paso siguiente sería plantear una correlación entre el valor del momento magnético de la impureza difundente en la matriz y el valor de α_m con que se ajustarán los valores de *D* de dicha impureza en la fase ferromagnética. Para formalizar dicha parametrización será necesario ampliar la aplicación del modelo a otras impurezas, cuya difusión en la fase ferromagnética sea conocida y su momento magnético haya sido medido y/o medirlos.

Con respecto a las mediciones anteriores de la difusión de *Sn* en *Fe- α* hay que comentar que con el trabajo aportado por Treheux et al [7] se tiene coincidencia con el único punto medido en la región paramagnética por la misma técnica de seccionamiento. En cambio en la fase ferromagnética en la región medida en común se tiene una diferencia de casi un orden de magnitud que se estima debida a la influencia de las dislocaciones en el método de seccionamiento (Treheux), las cuales no se hacen presentes en las técnicas de RBS y HIRBS. (Ver Fig.V.7)

Con respecto a las mediciones realizadas por Hennesen et al [8], se tiene coincidencia en un rango de temperaturas intermedias estas medidas del coeficiente de difusión fueron realizadas con radiotrazadores con la técnica de seccionamiento. La discrepancia surge en forma creciente a medida que baja la temperatura, al comparar los valores con los obtenidos con la técnica de segregación superficial con espectroscopía Auger [8]. El inconveniente que plantea esta última técnica surge del hecho que, el coeficiente de difusión que se obtiene a partir de ella se adquiere en forma indirecta (segregación en la superficie de *Sn* y determinación de la concentración del mismo mediante espectroscopia Auger). Estas discrepancias marcadas en el rango de coeficientes de difusión bajos ($\leq 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$), se las

pueden adjudicar a la diferencia entre las características de las técnicas. Dado que las técnicas RBS y HIRBS aportan mediciones en forma directa del fenómeno de difusión.

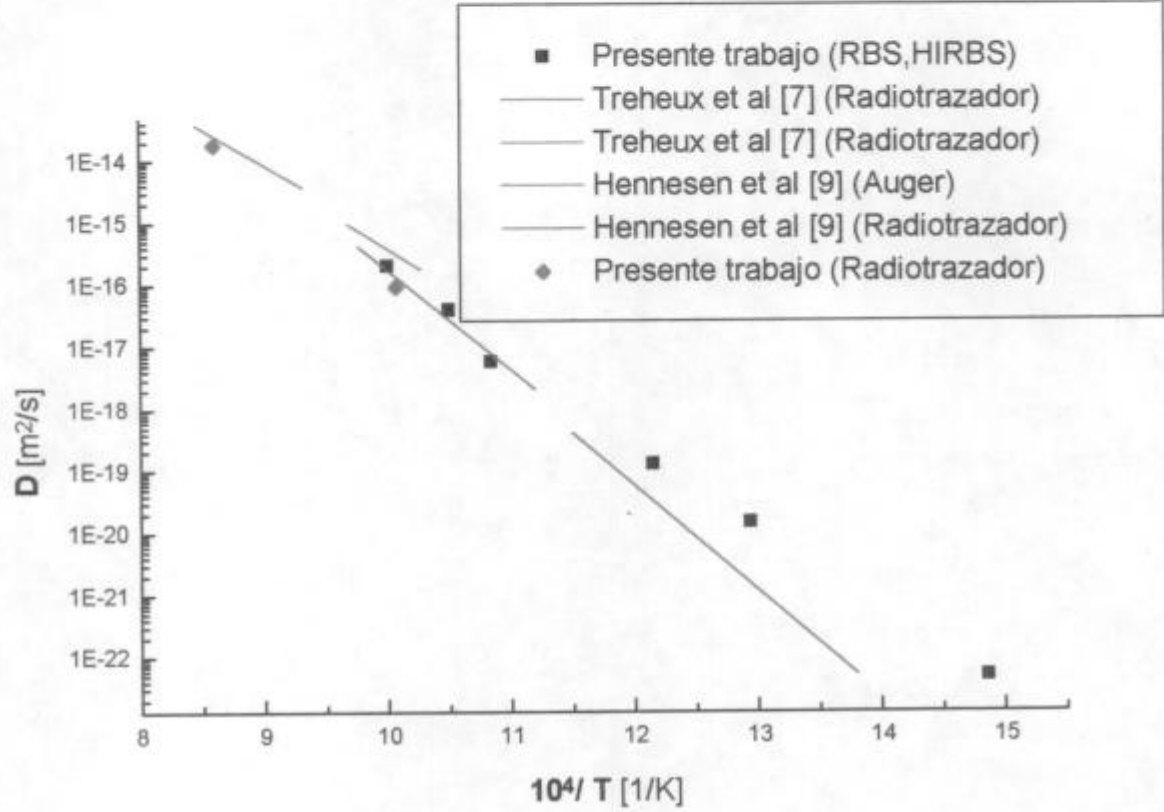


Fig.V.7.Antecedentes de mediciones anteriores y el presente trabajo

V.3 CONCLUSIONES

De los datos experimentales obtenidos en el presente trabajo en la difusión de *Sn* en *Fe- α* se pueden concluir las siguientes observaciones:

- Se pone nuevamente de manifiesto las ventajas que tienen las técnicas nucleares en el aspecto de la determinación de coeficientes de difusión menores que 10^{-17} m²/s las cuales permitieron ampliar el rango de medición (bajas temperaturas). En el presente trabajo el rango de temperatura de estudio fue entre 400 °C y 890 °C.
- El modelo propuesto para evaluar la influencia de los fenómenos magnéticos en la difusión es totalmente aplicable al sistema *Sn-Fe- α* . Como se pudo apreciar los parámetros obtenidos constituyen un buen ajuste de la región ferromagnética.
- El valor del parámetro α ($\alpha=0.081 \ll 1$) obtenido nos permite inferir que el momento dipolar magnético del *Sn* es muy pequeño, comparado con el momento dipolar magnético del *Fe* o del *Co*, elementos en cuya difusión se observa una pronunciada curvatura en el gráfico de Arrhenius en la fase ferromagnética.

Con relación a una prospección a futuro:

- Convalidar o desechar la hipótesis de que el parámetro α obtenido para ajustar la difusión de una impureza en *Fe- α* , es proporcional al momento magnético de dicha impureza embebida en la matriz *Fe- α* , ampliando el modelo propuesto a la difusión de otras impurezas.
- En el caso particular de la difusión de *Sn* en *Fe- α* completar los valores obtenidos con nuevas medidas en temperaturas intermedias y obtener mayor información en la región paramagnética.

-
- [1] H.Mehrer, D.Hopfel and G.Hettich: *Dimeta-82, Diffusion in metals and alloys*. (1983).360.
 - [2] J.Kucera, B.Million and J.Ruzicková: *Phys.Stat.Solid (a)*.96. (1986) 177.
 - [3] K.Hirano and Y.Iijima: *Def.and Diff.Forum*.66-69.(1989)1039.
 - [4] J.Crangle and G.M.Goodman: *Proc.Roy.Soc.of London A*.321(1971)447.
 - [5] F.Kajzar and G.Parette: *Phys.Rev.B* 22.(1980) 5471.
 - [6] Lee,Iijima,Hiranato and Hirano: *Met.Trans.Jim*.31.(1990) 255.
 - [7] D.Treheux,D.Marchive,J.Delangrange et P.Guiraldenq: *C.R.Acad.Sc.Paris.t.274.SerieC*.(1972).1260-1262.
 - [8] K.Hennesen,H.Keller and H.Viefhaus: *Diffusion coefficients of Sn in Fe- α determined by surface segregation studies and by tracer method*.Scripta.Metall.Vol.18.pp1319-1322.1984.
 - [9] D.Lai and R.Borg: *Trans.Met.Soc.AIME*.1965,233,1973.
 - [10] D.James and G.Leak: *Phil.Mag*.14.p.701.1966.
 - [11] A. Huntz, M.Aucouturier, P.Lacombe: *Comp.Rend.Acad.Sci*.1967, C265, 534.

APÉNDICE

ERRORES DE MEDICIÓN DE LAS TÉCNICAS EMPLEADAS

En este apéndice se tratarán los errores experimentales provenientes de medir con las técnicas nucleares de RBS y HIRBS.

Desarrollo

Recordemos que el coeficiente de difusión D proveniente de los perfiles de penetración estaba dado por [1]:

$$D = \frac{1}{4 p t} \quad (\text{A.1})$$

Con p la pendiente obtenida de la recta para ese perfil.

Si se considera que el error introducido en la determinación del tiempo de recocido de difusión es despreciable (menor cuando mas largo es el recocido), el error en el coeficiente de difusión D es:

$$\delta D = \frac{1}{4 t} \left(\frac{1}{p^2} \delta p \right) = D \frac{\delta p}{p} \quad (\text{A.2})$$

Tomando la expresión de la pendiente y propagando errores tenemos:

$$p = \frac{x}{y} \Rightarrow \delta p = \frac{\delta y}{x} + \frac{y}{x^2} \delta x = \frac{y}{x} \frac{\delta y}{y} + \frac{y}{x} \frac{\delta x}{x} \quad (\text{A.3})$$

Luego el error en la pendiente es:

$$\delta p = p \left(\frac{\delta y}{y} + \frac{\delta x}{x} \right) \quad (\text{A.4})$$

Reemplazando la ecuación (A.4) en la ecuación (A.2):

$$\delta D = D \left(\frac{\delta y}{y} + \frac{\delta x}{x} \right) \quad (\text{A.5})$$

Los valores de la abscisa y la ordenada son:

$$Y = \ln N \quad X = x^2$$

siendo N la concentración de átomos del difundente y x la profundidad de avance del mismo después del recocido.

Para ver cual es el error que se comete cuando se determina la profundidad x , se tiene en cuenta la aproximación de valor medio (Capítulo IV):

$$x = \frac{KE_0 - E_i}{[S]} \Rightarrow \delta x = \frac{KE_0 - E_i}{[S]^2} \delta[S] + \frac{\delta E_i}{[S]} \quad (A.6)$$

siendo δE_i la resolución del detector y $[S]$ el factor de pérdida de energía dada por la ecuación () del capítulo II y cuyo error se puede expresar como:

$$\delta[S] = \frac{k}{\cos\theta_1} \delta\left(\frac{dE}{dx}\right)_{in} + \frac{1}{\cos\theta_2} \delta\left(\frac{dE}{dx}\right)_{out} \quad (A.7)$$

De esta última expresión (A.7) queda en evidencia que el error en el factor de pérdida de energía, está dado por el error con que se determina el poder de frenado. Éste error es del orden de un 10 % a un 15 %. Con $0.1 < err < 0.15$.

Redefiniendo que:

$$\delta\left(\frac{dE}{dx}\right)_{in/out} \approx err \cdot \left(\frac{dE}{dx}\right)_{in/out}$$

Reemplazando en (A.7) tenemos:

$$\delta[S] = \frac{k}{\cos\theta_1} err \cdot \left(\frac{dE}{dx}\right)_{in} + \frac{1}{\cos\theta_2} err \cdot \left(\frac{dE}{dx}\right)_{out} = err \cdot [S] \quad (A.8)$$

Retomando la expresión (A.6) el error en la profundidad x queda:

$$\delta x = \frac{KE_0 - E_i}{[S]^2} err \cdot [S] + \frac{\delta E_i}{[S]} = err \cdot \left(\frac{KE_0 - E_i}{[S]}\right) + \frac{\delta E_i}{[S]} = err \cdot (x) + \frac{\delta E_i}{[S]} \quad (A.9)$$

De lo que se puede deducir que:

$$\frac{\delta x}{x} = err + \frac{\delta E_i}{[S]x} \quad (A.10)$$

Para el caso de coordenada Y se toma la expresión de la ecuación () del capítulo II que relaciona la densidad del difundente con el número de cuentas registradas. Además teniendo en cuenta que la expresión de la sección eficaz de colisión se escribirá como:

$$\sigma(E) = cte E^{-2}$$

Obtenemos la fórmula:

$$N = \frac{C \cos \theta}{\sigma(E) \Omega Q \Delta x} = \frac{E^2 C \cos \theta}{cte \Delta x} \Rightarrow$$

$$\delta N = \frac{E C \cos \theta}{cte \Delta x} 2\delta E + \frac{E^2 C \cos \theta}{cte (\Delta x)^2} \delta (\Delta x) = N \left(\frac{2\delta E}{E} + \frac{\delta (\Delta x)}{\Delta x} \right) \quad (A.11)$$

Considerando que $\Delta x = a/[S]$ con a la pendiente de la curva de calibración de los espectros, cuyo error se puede despreciar. De esta forma se tiene:

$$\delta (\Delta x) = \frac{a}{[S]^2} \delta [S] = err \left(\frac{a}{[S]} \right) = err \cdot \Delta x \quad (A.12)$$

Por otro lado la energía E antes de la colisión se la puede considerar como:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{in}$$

con lo que el error en la determinación de esta energía es:

$$\delta E = \frac{\delta x}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{in} + \frac{x}{\cos \theta_1} \delta \left(\frac{dE}{dx} \Big|_{in} \right) = err \cdot \frac{x}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{in} + \frac{x}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{in} \cdot err$$

desarrollando se llega [1] a:

$$\delta E = 2 err (E_0 - E)$$

lo que representa en N un error:

$$\frac{\delta N}{N} = 4 \cdot err \cdot \left(\frac{E_0}{E} - 1 \right) + err$$

Entonces el error en el coeficiente de difusión D es:

$$\frac{\delta D}{D} = \frac{\delta N}{N \ln N} + 2 \frac{\delta x}{x} \quad (A.13)$$

Reemplazando las relaciones obtenidas para los errores para N y x en (A.13) queda:

$$\frac{\delta D}{D} = 2 \cdot err + 2 \frac{\frac{\delta E_1}{[S]}}{x} + \frac{err}{\ln N} \left(4 \left(\frac{E_0}{E} - 1 \right) + 1 \right) \quad (A.14)$$

De lo que se puede ver, que el último termino que es el que tiene en cuenta la pérdida de energía del proyectil antes de la colisión, es totalmente despreciable dado que esta

modulado por un factor $\ln V$ que es del orden de 10^{20} lo cual lo hace insignificante, frente al valor del paréntesis (1.4.err). Luego puede ser despreciado con respecto al primer término de la expresión (A.13).

El primer termino proviene del error en el poder de frenado multiplicado por un factor dos, con lo cual hace oscilar al error entre un 20 y 30 %.

Por ultimo, en el caso de HIRBS para el ion F^{5+} a 38 MeV la resolución del detector es de 200 o 300 Kev, mientras que los valores para el factor de perdida están en 500 a 600 ev/Å. Para una profundidad de análisis de 1 micron el error es del 3 %.

Es decir que la mayor fuente de error es la proveniente del calculo del poder de frenado.

Los errores considerados en el presente trabajo son consecuencia del código de cálculo tipo Montecarlo TRIM 91 aquí utilizados. Las versiones más modernas de este código aportan valores de poder de frenado con errores entre el 5 y 10% (no utilizadas por carecer de estas últimas versiones).

[1] Pérez.R.Tesis de Doctorado. UBA.1993

AGRADECIMIENTOS

Para comenzar, agradezco al Dpto. de Materiales del C.A.C por haberme brindado todas sus instalaciones para conseguir los objetivos de esta Tesis. En particular a la gente de metalografía por el asesoramiento tanto en la preparación como en la observación de muestras.

Al Dpto. de Física del Tandem por permitir realizar mis experiencias con el acelerador.

Al grupo de difusión que me recibió en estos primeros pasos en esta área.

En particular a:

Dra.Fanny Dymont por su apoyo y dedicación ante cualquier dificultad encontrada.

Dr.Roldolfo Pérez por su ayuda en general y específicamente en las mediciones en Tandem y Porto Alegre.

Dr.Moni Behar por brindarme todo su apoyo e instalaciones del acelerador en el IF-UFRS durante mis viajes a Brasil.

Dr. García Bermudez y a el Dr. Daniel Abriola por su asistencia constante en los turnos de medición con el acelerador Tandem.

Lic.Silvia Balart por su incalculable ayuda tanto en los tratamientos térmicos, como en el seccionamiento por abrasión.

Dr.Manuel Iribarren, un maestro del micrótopo.

Sr Daniel Goicochea por sus trabajos puntuales.

Ing Dhers por la ayuda en la evaporación de muestras.

Por ultimo, a los que más sufrieron esta Maestría que fueron mis hijos: Tatiana, Darío y Rodrigo y mi mujer Irma, a los cuales siempre los tuve presentes más aún en su ausencia debido a los viajes realizados. Siempre he recibido su cariño y apoyo a lo largo de estos años.