

01.76.27

1 1976

BOMBARDEO IONICO DE SOLIDOS:
ESTUDIO TEORICO Y EXPERIMENTAL EN PROCESOS DE ATRAPAMIENTO Y EROSION

por
Orlando Héctor Auciello

TESIS DOCTORAL

Instituto de Física "Dr. J. A. Balseiro"
Universidad Nacional de Cuyo

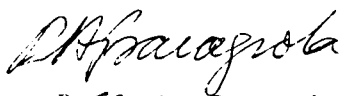
1976

01.76.

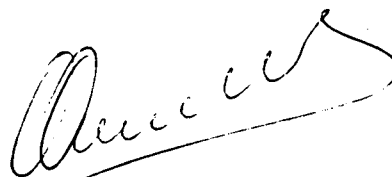
BOMBARDEO IONICO DE SOLIDOS: ESTUDIOS TEORICO Y EXPERIMENTAL
EN PROCESOS DE ATRAPAMIENTO Y EROSION

Lic. Orlando Héctor Auciello

Tesis presentada ante la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Cuyo, República Argentina, para optar al título de Doctor en Física



Dr. Raúl A. Baragiola
Asesor Científico



Lic. Orlando H. Auciello

San Carlos de Bariloche (R. N.)
Argentina
1976

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer al Centro Atómico Bariloche la oportunidad que me brindó de poder desarrollar las investigaciones en sus instalaciones, y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por haberme otorgado una beca que permitió la realización de este trabajo.

Deseo expresar además mi agradecimiento a los miembros de la División Haces Iónicos con quienes intercambié ideas; a los técnicos de la División Electromecánica por su inestimable colaboración en la construcción de equipos; a los Lic. R. Rapacioli y J. L. Spino por su inestimable colaboración en el estudio por Microscopía Electrónica; a los miembros de las diversas áreas del Centro Atómico Bariloche que en uno u otro modo hicieron posible este trabajo.

Finalmente un agradecimiento muy especial al Dr. Raúl A. Baragiola por su constante aliento y crítica; y a mi querida esposa por su asistencia en la escritura de este trabajo y su comprensión para sobrellevar horas quitadas al núcleo familiar.

R E S U M E N

Se realizó un estudio experimental de los procesos de atrapamiento y erosión iónica simultánea, en láminas de aluminio bombardeadas por iones químicamente activos (O y N), con el objeto de entender la incidencia de estos procesos en la formación de resistores por implantación de estos iones en láminas metálicas. Se utilizó la técnica del cristal resonador de cuarzo con el objeto de medir los coeficientes de atrapamiento iónico y de erosión superficial.

Se realizó además un estudio de microscopía electrónica, para detectar el tipo de estructuras formadas por la implantación y su relación con los parámetros de atrapamiento y erosión.

Los resultados obtenidos muestran la formación de nitruro de aluminio (AlN), en el caso de irradiación por iones de nitrógeno. De la comparación con la alúmina (Al_2O_3) formada al irradiar con oxígeno (efecto conocido con anterioridad), se deduce el hecho de un mejor comportamiento del AlN frente al fenómeno de erosión atómica.

Además se desarrolló un modelo para explicar el fenómeno de ampollamiento de superficies metálicas (Blistering) por irradiación. Dicho proceso es uno de los principales mecanismos de daño en las paredes de los recipientes que contienen el plasma confinado en los prototipos de los reactores de fusión actualmente en desarrollo.

I N D I C E

<u>CAPITULO I</u>	1
INTRODUCCION GENERAL.	2
I) DESCRIPCION DE PROCESOS FISICOS EN INTERACCION DE IONES CON SOLIDOS.	4
I.A) Penetración de iones en sólidos y mecanismos de pérdida de energía	4
I.B) Procesos secundarios	12
I.C) Erosión Atómica superficial y atrapamiento de iones.	13
REFERENCIAS	18
 <u>CAPITULO II</u>	 19
II.A) INTRODUCCION.	20
II.B) CONSIDERACIONES PREVIAS Y OBJETO DEL TRABAJO. . .	21
II.C) TECNICAS EXPERIMENTALES	22
II.C.1) Dispositivo experimental de implantación. . . .	22
II.C.2) Dispositivo para medición de atrapamiento de iones y erosión superficial	23
II.C.2.a) Consideraciones generales del método experimental.	23
II.C.2.b) Características de los cristales utilizados .	24
II.C.2.c) Montaje de cristales y circuito de medición .	25
II.C.2.d) Preparación de muestras	25
II.D) RESULTADOS EXPERIMENTALES	29
II.D.1) Medición de atrapamiento de iones y erosión superficial	29
II.D.2) Microscopía electrónica por transmisión: Análisis cristalográfico y microestructural de las láminas irradiadas	32
II.D.2.a) Diagramas de difracción	32
II.D.2.b) Tamaño de grano	36
II.E) ANALISIS FENOMENOLOGICO Y MODELO MATEMATICO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.	38
II.F) CONCLUSIONES	43
APENDICE I	44
REFERENCIAS	48

<u>CAPITULO III</u>	50
III.A) INTRODUCCION	51
III.B) DESCRIPCION DE PROCESOS DE DAÑO SUPERFICIAL . .	52
III.B.1) Remoción de átomos desde la superficie (sputtering).	53
III.B.2) Ampollamiento de superficies (Blistering) . .	53
III.B.2.a) Evidencias experimentales y técnicas de estudio	53
III.B.2.b) Fenomenología del daño por bombardeo de partículas y formación de burbujas.	58
III.C) MODELOS (DESCRIPCION)	61
III.C.1) Condiciones para formación de ampollas. . . .	61
III.C.2) Modelo de Erents y McCracken.	61
III.C.3) Modelo de Roth.	67
III.D) MODELO PROPUESTO.	70
III.D.1) Hipótesis	70
III.D.2) Formulación matemática.	73
III.E) COMPARACION DEL MODELO CON RESULTADOS EXPERIMENTALES.	78
III.F) DISCUSION	79
III.G) CONCLUSIONES.	84
APENDICE I	86
APENDICE II	88
REFERENCIAS	90

CAPITULO I

Introducción general y conceptos teóricos de interacción de iones
con sólidos.

INTRODUCCION GENERAL

Los procesos físicos desarrollados en un material al incidir diferentes tipos de radiación sobre el mismo, están siendo estudiados intensamente en los últimos años, por la fundamental incidencia que tienen en modernas tecnologías. Ejemplo de las mismas son: la técnica de implantación de iones en sólidos y el desarrollo de sistemas generadores de energía nuclear. Se hace referencia particular de estas dos tecnologías, por cuanto el presente trabajo abarca el estudio de fenómenos de inmediata aplicación en las mismas.

En el primer caso, el objetivo fundamental es el estudio de las propiedades del material, adquiridas por efecto de la irradiación, y que tienen consecuencias beneficiosas. Ejemplo de ello, son la adquisición de nuevas características eléctricas en materiales que permiten el desarrollo de dispositivos electrónicos activos y pasivos, la obtención de nuevos compuestos sólidos por implantación de iones químicamente activos, la obtención de materiales con superficies altamente resistentes a la corrosión y la formación de compuestos superconductores por implantación iónica. Además de las nombradas existen otras importantes aplicaciones¹⁾.

En el caso de sistemas de generación de energía nuclear, el objetivo fundamental es el estudio de los procesos de daño en los materiales, que se producen por efecto de la irradiación, y que son indeseables por cuanto afectan negativamente el comportamiento de los mismos en el funcionamiento general de los sistemas²⁾.

En el Capítulo II, se describe un estudio experimental, cuyo objetivo es el entendimiento de los procesos de atrapamiento de iones y erosión atómica simultánea, en sólidos bombardeados por iones químicamente activos, motivado por la incidencia que dichos procesos tienen en la obtención de resistores por implantación iónica en láminas metálicas. Esta técnica es intensamente estudiada en estos momentos por su aplicación en microelectrónica.

En el Capítulo III se desarrolla un modelo para explicar el mecanismo de ampollamiento de superficies metálicas (Blistering), que se produce al irradiar diferentes materiales con iones de gases inertes y con neutrones que por reacciones nucleares producen dichos gases en el interior del material. El entendimiento de es-

te fenómeno es de importancia, por cuanto constituye uno de los principales mecanismos de daño en los materiales de los futuros reactores rápidos de fisión y en los de fusión.

I) DESCRIPCION DE PROCESOS FISICOS EN INTERACCION DE IONES CON SOLIDOS.

I.A) Penetración de iones y mecanismos de pérdida de energía

Cuando los iones que inciden sobre un sólido poseen la suficiente energía para superar la barrera de potencial que le presenta la superficie del mismo, penetran en el material y se desplazan en su interior frenándose por colisiones con los átomos del medio hasta que al alcanzar una energía del orden de ~ 25 eV, son atrapados en una zona del sólido^{3,4}).

Dos procesos contribuyen fundamentalmente a la pérdida de energía de los iones en el sólido: a) El proceso de colisiones individuales del proyectil con los átomos del sólido, en el cual la energía cinética total del sistema colisionante (proyectil-átomo del material) se conserva. Este fenómeno produce desviaciones en la trayectoria del proyectil (cuando choca contra los átomos del sólido con parámetro de impacto pequeño), con transferencia de impulso a los átomos del sólido. Se lo conoce con el nombre de frenamiento nuclear, aunque más propiamente debería llamárselo frenamiento elástico, por deberse a colisiones elásticas entre el ion incidente y el átomo del material como un todo.

b) Colisiones de la partícula incidente con los electrones de los átomos, con pérdida de una fracción de energía cinética del proyectil, la cual se convierte en excitación o ionización de los átomos del sólido. En este caso se dice que la colisión es inelástica y el proceso se conoce con el nombre de frenamiento electrónico o inelástico.

A energías para las cuales la velocidad v de la partícula incidente es menor que las velocidades v_e de los electrones de los átomos del sólido, el mecanismo de frenamiento predominante es el a). A energías para las cuales v es mayor o igual que v_e el

mecanismo predominante es el b).

En las colisiones inelásticas las partículas incidentes no son prácticamente desviadas de su dirección original de incidencia en el sólido.

En la Fig. I-1 puede observarse un esquema cualitativo de la pérdida de energía por unidad de camino recorrido en el sólido (poder de frenamiento o pérdida específica de energía, definida por dE/dx) en función de E , en el cual se aprecia el predominio de uno u otro mecanismo, según sea el rango de energía. Como se observa existe una zona en la cual ambos procesos son comparables en magnitud.

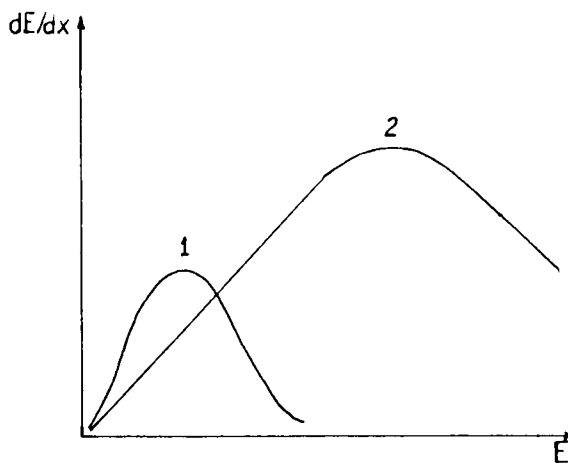


Fig. I-1. Representación cualitativa del poder de frenamiento en función de la energía de las partículas bombardeantes. 1) frenamiento elástico, 2) frenamiento inelástico.

El poder de frenamiento total es la suma de ambos mecanismos:

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_n + \left(\frac{dE}{dx} \right)_e \quad (I.1)$$

Expresiones matemáticas para $(dE/dx)_e$ (válidas para altas velocidades v de la partícula incidente) fueron obtenidas por Bohr⁷⁾ cuya teoría del frenamiento electrónico se fundamenta en un mecanismo clásico, y por Bethe⁸⁾ cuyo trabajo mejorado por Bloch⁹⁾ se fundamenta en un modelo cuántico más realista.

El frenamiento por colisiones elásticas $(dE/dx)_n$ ha sido estudiado en detalle por Lindhard et al.¹⁰⁾ (tratamiento válido para bajas velocidades).

A continuación se hace un análisis detallado de la fenomenología del frenamiento elástico, por ser el mecanismo preponderante en los fenómenos estudiados en el Cap. II y III del presente trabajo.

Para el rango de energías de las partículas incidentes que interesan en los fenómenos estudiados aquí, la mecánica clásica explica con buena aproximación el mecanismo de colisiones atómicas dentro del sólido. Tales colisiones dependen de la naturaleza del potencial de interacción entre los átomos colisionantes. Dicho potencial de interacción se expresa en su forma más general de la siguiente forma:

$$V(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{r} f(r/a_B) \quad (I.2)$$

donde z_1 y z_2 : números atómicos de partícula incidente y átomo del sólido respectivamente.

e : carga del electrón.

r : distancia internuclear.

$f(r/a_B)$: función de apantallamiento.

a_B : radio de apantallamiento atómico.

El valor de a_B propuesto por Bohr⁷⁾ para $f(r/a_B) = (z_1 z_2 e^2 / r) e^{-(r/a_B)}$

es

$$a_B = 0.8853 a_0 (z_1^{2/3} + z_2^{2/3})^{-1/2}$$

donde $a_0 = \hbar^2 / m e^2$ es el radio del átomo de hidrógeno. La función $f(r/a)$ tiene en cuenta el efecto de apantallamiento que ejercen los electrones del átomo sobre la carga nuclear, haciendo que el potencial de interacción entre dos átomos colisionantes decrezca rápidamente para distancias del orden del diámetro atómico. El cumplimiento de esta última condición hace que se pueda considerar con buena aproximación, para el rango de energías que interesa, que la partícula incidente colisiona por separado con cada átomo del sólido despreciándose la influencia de los vecinos en el momento del choque^{3,6)}. Lo mismo sucede para la colisión entre dos átomos del sólido.

Teniendo en cuenta que para las energías puestas en juego el apantallamiento es prácticamente completo, se considera el choque como el de dos esferas perfectamente elásticas con transferencia de energía cinética desde la partícula proyectil al átomo del sólido. La colisión implica en general desviaciones de la partícula incidente con respecto a su trayectoria inicial. La Fig. I-2 representa un esquema simplificado de la colisión en el sistema de laboratorio.

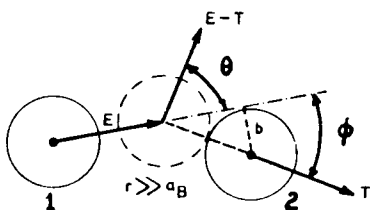


Fig. I-2. Colisión elástica entre dos átomos, con parámetro de impacto b ; r : distancia interatómica; a_B : radio de apantallamiento. r es la distancia de máximo acercamiento entre los átomos colisionantes.

La partícula incidente 1 con una energía cinética E , choca contra el átomo del sólido 2, estacionario en el sistema de laboratorio, transfiriéndole una energía cinética T . Luego de la colisión

si la 1 se desvía en un ángulo θ de su dirección inicial, y con una energía cinética $E-T$, mientras que la 2 se desplaza en una dirección formando un ángulo ϕ con la dirección inicial de 1. La distancia b se define como el parámetro de impacto de la colisión. Las energías de ambas partículas luego de la colisión se expresan matemáticamente de la siguiente forma

$$\frac{E_1}{E_0} = \frac{E-T}{E_0} = \frac{1}{(1+\mu)^2} \left[\cos\theta \pm (\mu^2 - \sin^2\theta)^{1/2} \right]^2 \quad (I.3)$$

donde el signo $+$ ó $-$ corresponde al caso en que $\mu = \frac{M_2}{M_1}$ sea ≥ 1 ó < 1 respectivamente, y

$$\frac{E_2}{E_0} = \frac{T}{E_0} = \frac{4\mu}{(1+\mu)^2} \cos^2 \phi \quad \phi \leq 90^\circ \quad (I.4)$$

En las expresiones anteriores los parámetros son:

E_0 : energía inicial del proyectil.

E_1 y E_2 : energías del proyectil y del átomo blanco respectivamente, luego de la colisión.

θ : ángulo de dispersión del proyectil.

ϕ : ángulo de dispersión del blanco.

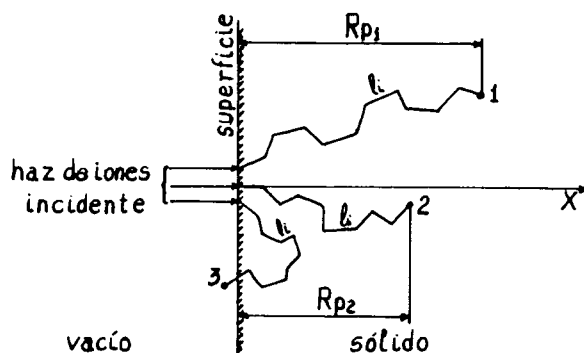
M_1 y M_2 : masas del proyectil y átomo blanco respectivamente.

La máxima energía que el proyectil le puede transferir al blanco es en un choque con parámetro de impacto $b = 0$ en cuyo caso $\phi = 0$ y entonces es

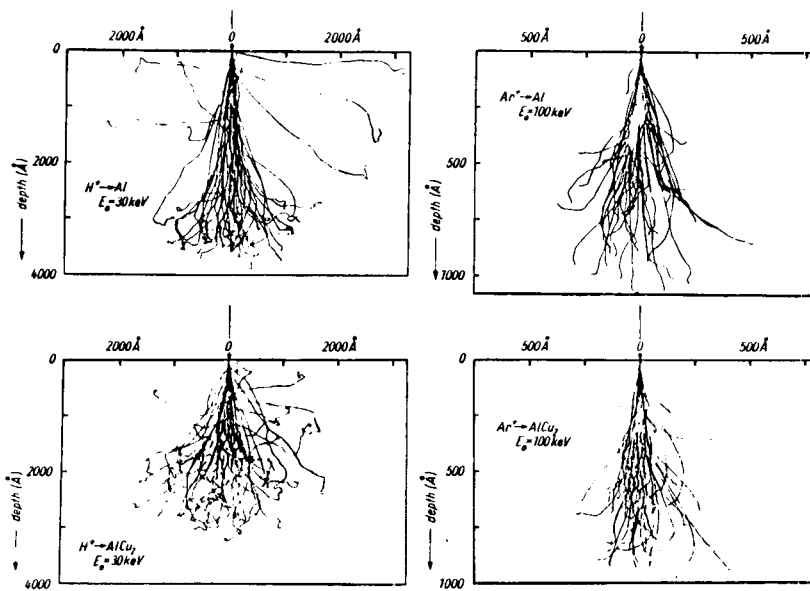
$$T_m = \frac{4\mu}{(1+\mu)^2} E_0 \quad (I.5)$$

Teniendo en cuenta el análisis anteriormente realizado, se describe a continuación el mecanismo de desplazamiento de las partículas incidentes en un sólido. Una vez introducida en el material la partícula proyectil colisiona individualmente con cada átomo del sólido desplazándose libremente entre colisión y colisión. En cada choque es desviada fuertemente, desplazándose en consecuencia según un camino como el esquematizado en la Fig. I-3, hasta ser atrapado en una zona interior del sólido, luego de perder suficien-

te energía. En dicha figura se considera incidencia normal del haz de partículas.



a



b

Fig. I-3. a) Caminos recorridos por las partículas en el sólido; 1 y 2: posiciones finales de partículas atrapadas, 3: partícula reflejada, l_i : camino libre recorrido entre colisiones elásticas con átomos del sólido. b) Simulación por computadora de trayectorias para diferentes sistemas proyectil-blanco y a diferentes energías de incidencia.^{6 2)}

La suma de los segmentos l_i , representativos del camino recorrido entre cada dos colisiones, se define como el camino total R del proyectil en el sólido. La proyección de la posición final de la partícula según la dirección de incidencia se define como el rango proyectado R_p . Cada partícula puede seguir un camino diferente dentro del sólido, quedando atrapadas en distintas posiciones en el mismo (ej. partículas 1 y 2), o eyectada nuevamente hacia el vacío (part. 3, proceso denominado reflexión). La distribución de las posiciones finales de las partículas incidentes en el sólido, es descripta con buena aproximación por una distribución de tipo gaussiana como la esquematizada en la Fig. I-4.

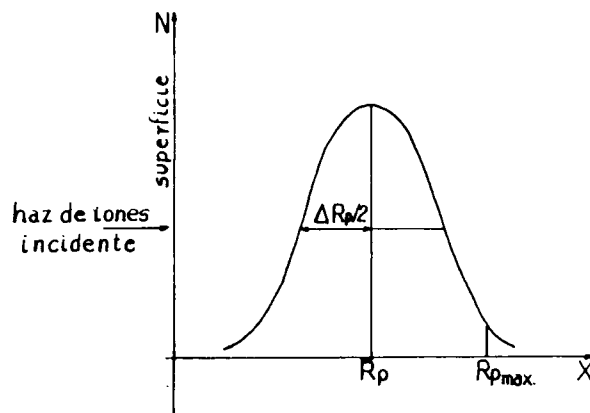


Fig. I-4. Distribución de partículas implantadas en función de la profundidad de penetración x en el sólido; $\bar{R}_p$: rango proyectado promedio (profundidad media de penetración); $R_{p_{max}}$: profundidad máxima de penetración (correspondiente a un valor del 10 % del máximo en la concentración de partículas); $\Delta \bar{R}_p / 2$: dispersión de la distribución.

Los parámetros de la distribución son: a) $\bar{R}_p$: rango proyectado promedio; b) $R_{p_{max}}$: definido como la profundidad, a partir de la superficie del sólido y después del valor $\bar{R}_p$ a la cual la concentración de partículas es de aproximadamente el 10 % de la con-

centración en $\bar{R}_p$; c) $\Delta\bar{R}_p/2$: semi-ancho de la distribución, tomado en la mitad de la altura de la curva, correspondiente a $\bar{R}_p$; este parámetro mide la dispersión de las posiciones finales de los proyectiles alrededor de $\bar{R}_p$. Los parámetros de la distribución dependen del sistema proyectil-átomo del sólido, de la energía de las partículas incidentes y de la dirección de incidencia con respecto a la superficie.

Las formulaciones matemáticas de la penetración de iones en sólidos, no son capaces hasta el momento, de incluir realísticamente en las funciones de distribución el efecto que las partículas implantadas ejercen sobre las que llegan posteriormente. Tal efecto ha sido observado experimentalmente³⁾.

El otro fenómeno de importancia que se produce al incidir una partícula en el sólido, es la cascada de colisiones (colisiones secundarias) entre átomos del mismo, que se inicia a partir de la primera colisión (colisión primaria) que experimenta el proyectil con un átomo, tal como se esquematiza en la Fig. 1-5.

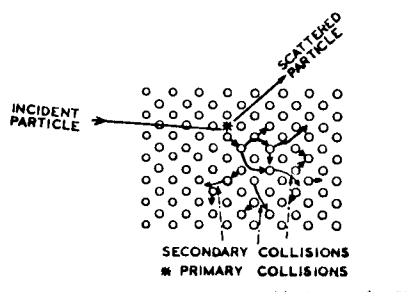


Fig. 1-5. Esquema de la interacción de una partícula incidente con los átomos del sólido. * Primera colisión luego de entrar en el material; $\rightarrow$ Cascada de colisiones secundarias entre átomos del sólido.

La cascada de colisiones conduce a desplazamientos de átomos desde sus posiciones de equilibrio a posiciones intersticiales, dejando vacancias que se constituyen en uno de los daños importantes observados en materiales irradiados. Las consecuencias de este tipo de daño se verán más en detalle en el Cap. III.

I.B) Procesos Secundarios

Existe una serie de complejos procesos desarrollados al incidir un haz de partículas en un sólido. En la Fig. I-6 están representados algunos de los fenómenos producidos.

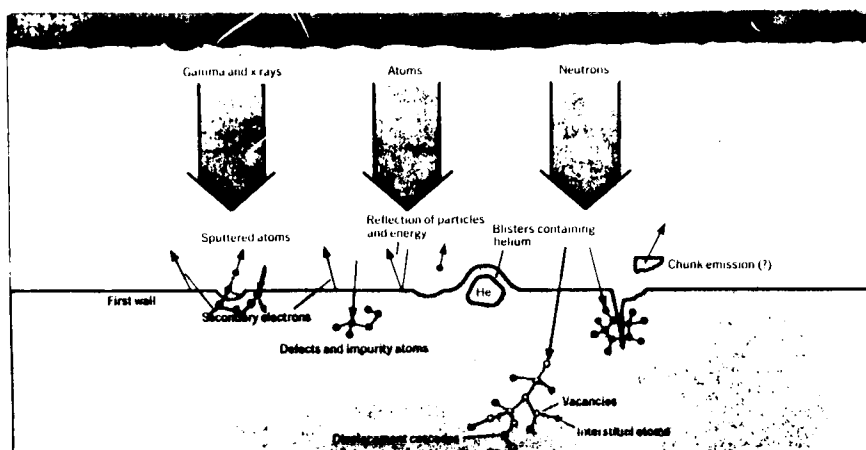


Fig. I-6. Procesos desarrollados en un material por efecto de irradiación incidente sobre su superficie.¹⁾

Se observa en la figura la producción de los siguientes fenómenos: a) Erosión atómica superficial del material (sputtering), b) emisión de electrones secundarios, c) reflexión de partículas incidentes, d) formación de ampollas (blistering); este fenómeno será explicado en detalle en el Capítulo III, e) emisión de partículas macroscópicas (Chunk emission) desde la superficie del material.

La interacción de los iones incidentes con los electrones del sólido produce la excitación de estos últimos a diferentes niveles de energía según sea la fuerza de la interacción. Los electrones que adquieren una energía suficiente como para sobrepasar la barrera de potencial representada por la superficie, son emitidos hacia el vacío (electrones secundarios)^{3,11)}.

El proceso de formación de ampollas será tratado en detalle en el Cap. III, en el cual se desarrolla un modelo para explicar el fenómeno.

La emisión de partículas macroscópicas de material desde la superficie es un fenómeno recientemente observado por primera vez¹²⁾ No obstante su existencia es discutible por existir discrepancias entre distintos resultados experimentales^{12,15)}.

El fenómeno de erosión atómica superficial, conjuntamente con el proceso de atrapamiento de iones implantados durante la irradiación, son los mecanismos de principal incidencia en el trabajo que ocupa el Cap. II; por esa razón se describe dicho proceso más en detalle a continuación.

I.C) Erosión atómica superficial y atrapamiento de iones.

La cascada de colisiones entre átomos del sólido, iniciada por la partícula incidente, puede desarrollarse de manera tal que al final de la misma un átomo de la superficie recibe una energía suficiente, por colisión de otro contra él, como para sobrepasar la barrera de energía presentada por la superficie del sólido, y es eyectado al vacío (ver Fig. I-6) El fenómeno ha sido estudiado exhaustivamente, tanto desde el punto de vista experimental como teórico^{3,11)} y el acuerdo obtenido es bastante bueno teniendo en cuenta la complejidad del fenómeno.

La medida cuantitativa de este proceso es el número de átomos del sólido eyectados desde la superficie por cada partícula incidente (sputtering yield S, expresado en átomos/ion incidente). De acuerdo a la teoría que mejor explica el fenómeno hasta el presente¹⁶⁾, fundamentada en la aplicación de la ecuación de Boltzman para describir el transporte de los átomos en la cascada de coli-

siones, el valor de S se expresa matemáticamente de la siguiente forma:

$$S(E) = 0.0420 \alpha \frac{S_n(E)}{U_0} \quad (I.6)$$

En la expresión anterior, válida para incidencia normal del haz de partículas sobre la superficie del sólido, E es la energía de los iones incidentes expresada en KeV, α es un coeficiente función de la relación de masas (M_2/M_1) entre el átomo del sólido y la partícula incidente, U_0 es la altura de la barrera de potencial que presenta la superficie a los átomos que quieren escapar (expresada en eV), y $S_n(E)$ es una función expresada en la siguiente forma

$$S_n(E) = 4\pi z_1 z_2 e^2 a_{12} \left[M_1 / (M_1 + M_2) \right] s_n(\epsilon) \quad (I.7)$$

donde $\epsilon = \frac{M_2 E / (M_1 + M_2)}{z_1 z_2 e^2 / a_{12}}$

$$a_{12} = 0.8853 a_0 (z_1^{2/3} + z_2^{2/3})^{-1/2}$$

$M_1 z_1, M_2 z_2$: masas y números atómicos de la partícula incidente y átomo del sólido respectivamente.

a_0 : radio de Bohr

e : carga del electrón

ϵ : energía reducida (definida para facilitar los cálculos)

$s_n(\epsilon)$: función universal representativa de la sección eficaz de frenamiento presentada por los átomos del sólido a las partículas incidentes.

La función $S_n(E)$ tiene en cuenta la energía depositada en forma de energía cinética en los átomos de las capas superficiales del material. Además en (I.6) se evidencia la relación inversa entre S y la barrera de potencial representada por la superficie.

Una descripción realista del fenómeno de atrapamiento de partículas en un sólido, debe incluir los efectos de daño en el interior del material y de erosión atómica superficial, que acompañan a todo proceso de irradiación de sólidos por diferentes tipos de partículas. Los modelos desarrollados para explicar el fenómeno se fundamentan en las simplificaciones siguientes^{3,17)}.

- i) No se produce una disminución en el rango proyectado de las partículas incidentes debido a la acumulación de las mismas en el sólido. Además la distribución del rango proyectado no es alterada sustancialmente.
- ii) Se supone que el coeficiente de sputtering es constante.
- iii) La remoción de las partículas previamente implantadas se produce a una velocidad similar a la remoción de los átomos del material. Esta simplificación implica que la energía depositada por los proyectiles en forma de energía cinética es la misma para las partículas implantadas y los átomos del material situados en las capas superficiales, y que la barrera de potencial es la misma para ambos tipos de partículas.

La simplificación i) es aceptable a bajas dosis totales de irradiación ($\sim 10^{14}$ a 10^{15} part/cm²), pero no cuando las dosis son altas ($> 10^{16}$ part/cm²). La iii) es aceptable en el caso de que las partículas implantadas tengan una masa similar a la de los átomos del material; cuando las masas son muy diferentes la simplificación no es válida ya que la transferencia de energía cinética del proyectil a una partícula implantada es apreciablemente diferente (ver fórmulas (I.3) y (I.4)) de la transferida a un átomo del sólido). Como ya se estableció, es dicho mecanismo el principal causante de la eyección de partículas desde la superficie del material irradiado. Además de acuerdo a (I.6) el coeficiente S depende de la barrera de potencial que no sería la misma para las partículas implantadas y los átomos del material.

En una escala macroscópica es posible especificar la fracción de partículas incidentes que entran y quedan atrapadas, definiendo de esta manera el coeficiente de atrapamiento.

Se puede considerar ahora el desarrollo del proceso. Dada la hipótesis de sputtering constante, la superficie del material retrocede desde su posición inicial, tal como se observa en la Fig. I-7.a), con una velocidad constante, independientemente del gas atrapado o el daño producido.

Considerando un proceso escalonado, se supone primeramente un pulso de partículas implantadas de manera tal que se distribuyen en la forma ya explicada (I.A). Un segundo pulso enviado poste-

riormente se distribuirá en la misma forma y con la misma eficiencia de atrapamiento, pero a partir de la nueva posición de la superficie (Fig.I-7.b). La distribución total es entonces la suma de ambas. Simultáneamente con la erosión superficial, partículas ya implantadas que estén en posiciones cercanas a la superficie pueden ser eyectadas hacia afuera, de manera que juntamente con el atrapamiento se produce eyección de partículas ya atrapadas (ya sea por un mecanismo de evaporación o por colisión de un átomo contra ellas: sputtering).

Luego de un tiempo de irradiación prolongado se llega a una situación de equilibrio dinámico o saturación de partículas implantadas, retenidas en centros de atrapamiento; dicha situación está caracterizada por el hecho de que por cada una de las partículas incidentes sale otra anteriormente implantada. Esto implica que el coeficiente de retención T (n° de partíc.retenidas/ n° de partíc. incidentes) de partículas implantadas es nulo, ver Fig.I-7.d) y I-8.c)^{3,17)}.

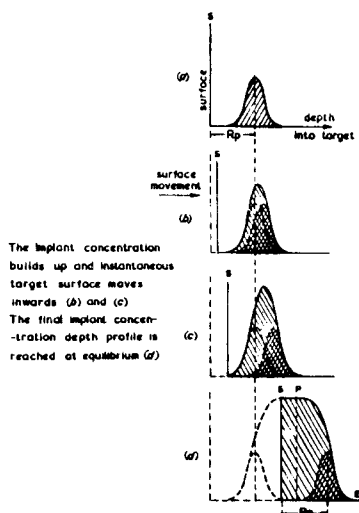


Fig. I-7. Etapas en un proceso de atrapamiento de iones. La concentración de iones implantados crece y la superficie del sólido se desplaza en la dirección indicada, por efecto de la erosión.¹⁷⁾

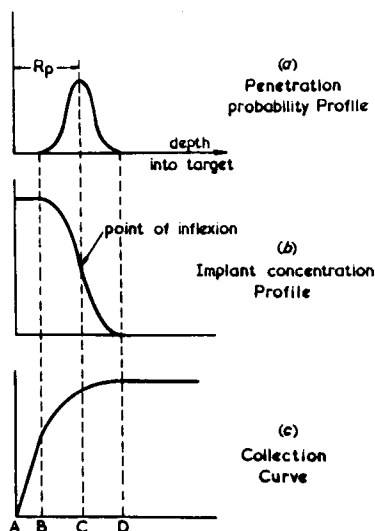


Fig. I-8. Correspondencia punto a punto entre: a) perfil de distribución instantáneo de iones implantados; b) perfil resultante de concentración de iones; y c) curva de crecimiento de la concentración de iones atrapados.¹⁷⁾

El efecto de daño producido en el interior del material puede conducir a variaciones en el mecanismo de atrapamiento de las partículas, haciendo que estas queden atrapadas en centros de acumulación de daño. La energía de unión de cada partícula atrapada, dependerá de la configuración atómica circundante en el material irradiado, y de las características de afinidad química con los átomos del material, que tengan las mismas. Simultáneamente, pueden producirse complejos fenómenos de difusión a través de caminos creados por el daño. Estos procesos pueden o no ocurrir durante la irradiación, dependiendo de la energía de activación, del proceso de difusión y de la temperatura del sólido.

La irradiación de materiales con iones de gases químicamente activos, tema del estudio experimental desarrollado en el Cap.II, implica la existencia de los fenómenos competitivos de atrapamiento de partículas y remoción atómica superficial anteriormente descritos.

REFERENCIAS

- 1) G. Dearnaley; Nature 256 (1975) 701.
- 2) R. Behrisch y B. B. Kadomtsev; Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion Research, vol.II (1974), IAEA Viena (1974)p.451.
- 3) G. Carter y J. S. Colligon; Ion Bombardment of Solids (Heineman Educational Books Ltd., London (1968).
- 4) P. T. Stroud; Thin Solid Films 11 (1972) 1.
- 5) F. Seitz y J. S. Koehler; Solid State Phys. 2 (1956) 307.
- 6) R. S. Nelson; Defects in Crystalline Solids, vol.1 (Eds. S. Amelinckx, R. Gevers, J. Nihoul, 1968).
- 7) N. Bohr; Phil. Mag. 25 (1913) 10.
- 8) H. A. Bethe; Ann. Physik 5 (1930) 325.
- 9) F. Bloch; Ann. Physik 16 (1933) 285.
- 10) J. Lindhard, M. Scharff y H. Schiøtt; Kgl. Danske. Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd. 33 (1963) 14.
- 11) G. M. McCracken; Rep. Progr. Phys. 38 (1975) 241.
- 12) M. Kaminsky, J. H. Peavey y S. K. Das; Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 599.
- 13) J. P. Biersack, D. Fink y P. Mertens; J. Nucl. Mat. 53 (1974) 194.
- 14) O. K. Harling, M. T. Thomas, R. L. Brodzinski y L. A. Rancitelli; Phy. Rev. Lett. 34 (1975) 1340.
- 15) J. E. Robinson y D. A. Thompson; Phy. Rev. Lett. 33 (1974) 1569.
- 16) P. Sigmund; Phy. Rev. 184 (1969) 383.
- 17) G. Carter, J. N. Baruah y W. A. Grant; Rad. Eff. 16 (1972) 107.

CAPITULO II

Estudio experimental de procesos de atrapamiento y erosión iónica simultánea, en sólidos bombardeados por iones químicamente activos.

II.A) INTRODUCCION

La implantación de iones en sólidos ha surgido en los últimos años como una técnica importante para modificar las propiedades de los materiales, en particular las eléctricas, mecánicas y estructurales.

El caso particular de la alteración de las propiedades eléctricas de un material, ha recibido especial atención en diversos laboratorios, por su inmediata aplicación en la microelectrónica. Tal es el caso de la fabricación de dispositivos electrónicos activos (ej: diodos, transistores) y la obtención de resistores.

Es posible, actualmente, fabricar resistores de alto valor a partir de láminas metálicas evaporadas sobre sustratos adecuados, o de semiconductores, por bombardeo de dos tipos diferentes de iones. a) Iones de gases inertes pesados (Ar, Kr, Xe, Ne), en cuyo caso las variaciones producidas se atribuyen fundamentalmente al afinamiento de la lámina por erosión iónica¹⁻⁴⁾. b) Iones de gases químicamente activos (O y N fundamentalmente), con los que se produce una alteración en la resistividad por la formación de compuestos, al reaccionar químicamente los iones implantados con los átomos del metal o semiconductor, por ej: óxido de silicio⁵⁾, óxido de cobre⁶⁾, nitrato de níquel⁷⁾, nitruro de tantalio⁸⁾, etc.

De los materiales estudiados, con el objeto de obtener resistores por implantación iónica, el aluminio es el más importante, por ser el material usado en las interconexiones eléctricas en los circuitos integrados⁹⁾.

En trabajos anteriores⁹⁻¹²⁾ no se ha estudiado la incidencia de los efectos de la irradiación (atrapamiento y erosión iónica, daño) en las características finales de los resistores. Esta incidencia quedó evidenciada en estudios realizados dentro del programa de Física Aplicada, desarrollado en el Centro Atómico Bariloche, con el objeto de reproducir resultados ya obtenidos en este campo.

II.B) CONSIDERACIONES PREVIAS Y OBJETO DEL TRABAJO

Collins et al.⁹⁾ y O'Connell¹⁰⁾ realizaron mediciones de las propiedades eléctricas de láminas de aluminio implantadas con oxígeno; las resistencias de las láminas fueron medidas in-situ durante el bombardeo de las mismas con iones O_2^+ de 30 KeV. La Fig II-1 muestra resultados típicos.

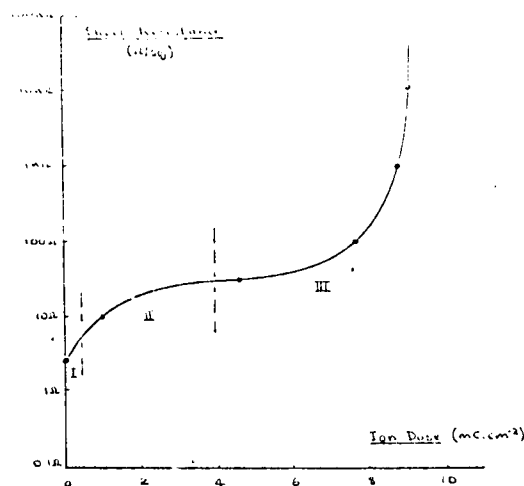


Fig. II-1. Variación de resistividad en función de la dosis implantada.⁹⁾

Se pueden observar en dicha figura tres zonas características:

- a) una zona (I) de baja resistencia R , en la cual se produce un crecimiento rápido de la resistencia en función de la dosis de iones implantados. En esta zona los valores de R son bajos todavía y la lámina mantiene las características metálicas en la conducción;
- b) una zona intermedia (II) de un crecimiento suave de R y
- c) una zona (III) de rápido crecimiento de R en la cual la lámina pierde sus características metálicas. Los estudios de microscopía electrónica^{9,12)} y de absorción de radiación infrarroja¹³⁾ de láminas cuyas resistencias se hayan en la zona (III), muestran la formación de islas de $Al_2 O_3$ dispersas en la matriz de aluminio. La conducción eléctrica en este caso se produciría de acuerdo al mecanismo de

Poole-Frenkel¹⁴⁾, por pasaje de electrones a través de las islas de óxido, mediante el efecto túnel.

Simultáneamente, a las dosis necesarias para alcanzar los altos valores en la resistencia, se produce el afinamiento de la lámina por erosión superficial contribuyendo también al aumento en la resistividad.

En este contexto, se estudia en el presente trabajo los fenómenos competitivos, de atrapamiento de iones que forman compuestos en las láminas y de erosión superficial.

Para realizar el estudio experimental se utiliza una técnica de gran sensibilidad en detectar variaciones pequeñas en la masa por unidad de area de las láminas irradiadas. Se investiga asimismo el compuesto formado por implantación de nitrógeno en Al.

Como resultado adicional de la técnica experimental utilizada, surge el diseño de un manipulador portamuestra rotatable para ultra-vacío, descrito en el apéndice II. Este dispositivo permite lograr el enfriamiento de las muestras en forma directa y sencilla, incorporando un novedoso sistema de cierre para ultra-vacío¹⁵⁾.

II.C) TECNICAS EXPERIMENTALES

II.C.1) Dispositivo experimental de implantación

Las irradiaciones se realizaron en el acelerador de 60 KV de la división Haces Iónicos (CAB). Un esquema completo del mismo se encuentra bien desarrollado en la Ref. 16), por lo que aquí sólo se describe brevemente los componentes del mismo.

El acelerador consta de una fuente productora de iones del tipo a radiofrecuencia, lentes electrostáticas de extracción, enfoque y aceleración de iones. Un electroimán selecciona los iones deseados según su masa. Mediante un sistema de placas deflectoras (horizontales y verticales) del haz, ambas excitadas por potenciales variables de forma sinusoidal, se obtiene un barrido uniforme del haz sobre la muestra.

II.C.2) Dispositivo para medición de atrapamiento de iones y erosión superficial

II.C.2.a) Consideraciones generales del método experimental.

Es bien conocido el fenómeno físico por el cual un cristal oscilador de cuarzo tiene la propiedad de variar su frecuencia de vibración cuando se deposita una pequeña cantidad de material sobre el mismo. Este efecto es usado para la medición de espesores de láminas depositadas en alto vacío.

La expresión matemática que relaciona la variación de la frecuencia de los cristales con la variación de masa adicionada sobre ellos ha sido obtenida por Stockbridge¹⁷⁾. Su deducción se basa en la teoría de Rayleigh¹⁸⁾, que estudia las perturbaciones en la frecuencia de resonancia de cuerpos vibrantes por efecto de pequeños cambios en la masa inercial de los mismos.

La hipótesis fundamental es la de considerar que las masas adicionadas son pequeñas y uniformemente distribuidas en un área A' que puede ser menor que el área total del cristal.

La expresión matemática obtenida por Stockbridge es

$$\frac{\Delta f}{f} = -K \frac{\Delta M}{M_c} \quad (\text{II.1})$$

donde ΔM es la masa por unidad de área de material depositada uniformemente sobre el cristal, M_c es la masa por unidad de área del cuarzo, Δf la variación en frecuencia y f la frecuencia de resonancia del cristal. La constante K se determina experimentalmente; en los tipos de cristales existentes es normalmente igual a 1¹⁸⁾.

La expresión (II.1) es tanto más válida cuanto más pequeña sea la masa perturbadora ΔM adicionada. Los cristales del tipo AT y BT son los comunmente usados para mediciones de espesores de láminas depositadas (La denominación AT, BT hace referencia a la orientación de las caras del cristal con respecto al eje de excitación piezoeléctrica del mismo). Estos cristales son de alta frecuencia, vibran según modos de desplazamiento paralelos a

la superficie y tienen bajo coeficiente de temperatura (definido como $\Delta f/^\circ\text{C}$). Las caras del cristal son antinodales en desplazamiento (es decir se desplazan con respecto a una superficie nodal (fija) en el centro del cristal). Esto permite suponer¹⁷⁾, que la masa adherida no acumula energía potencial durante el ciclo de vibración, por lo que la única propiedad física del material depositado que tiene influencia en la frecuencia de resonancia es la masa inercial. La densidad, el espesor y la constante elástica de la masa depositada no aparecen en la expresión (II.1). Luego, una misma masa pequeña de cualquier material depositado, causa el mismo corrimiento en la frecuencia. Esta independencia del tipo de material depositado, es la que hace aplicable el uso de los cristales para la medición de espesores de láminas delgadas.

Las ventajas que ofrece esta técnica son: la alta sensibilidad (bajo condiciones que incluyen control de temperatura en 0.01°C , pueden ser medidas variaciones de masa de 10^{-12} gr/cm²); la resistencia de los montajes a moderadas alteraciones en la posición y a vibraciones indeseables, y principalmente la posibilidad de realizar mediciones dinámicas de variaciones de masa. Esta propiedad es la utilizada fundamentalmente en el presente trabajo.

Las variaciones de frecuencia en los cristales, se producen al depositar o extraer masa de los mismos. Esto hace que se pueda usar esta técnica para estudiar los procesos de atrapamiento de iones (aumento de masa, equivalente a disminución de frecuencia) y erosión superficial (disminución de masa, equivalente a aumento de frecuencia).

II.C.2.b) Características de los cristales utilizados.

Los cristales utilizados en el presente trabajo son del tipo AT con una frecuencia de resonancia de 5 MHz y 1.35 cm de diámetro. Poseen electrodos de oro evaporados en cada cara, sobre uno de los cuales se deposita el material a estudiar (Fig.II-2). De acuerdo a las especificaciones de los fabricantes existe un diámetro óptimo de la zona de deposición de material para el cual la respuesta en frecuencia del cristal, en función de la masa de-

positada o extraída es lineal. En este caso dicho diámetro es de 6 mm, y corresponde a cubrir la zona activa del cristal, ubicada en el centro del mismo.

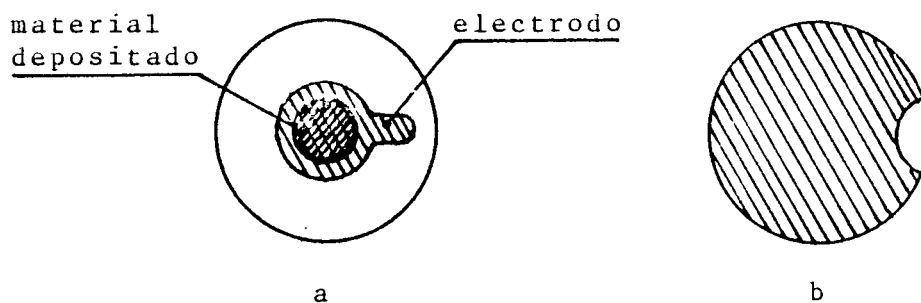


Fig. II-2. (a) Cara del cristal, con el electrodo de oro sobre el cual se deposita el material a estudiar; (b) cara opuesta cubierta completamente por el otro electrodo.

II.C.2.c) Montaje de cristales y circuito de medición.

Los cristales fueron montados en el dispositivo que se muestra en la Fig.II-3. (Pág. 26)

Este montaje permite mantener la muestra refrigerada por circulación de agua a través de los tubos (M) y del circuito de refrigeración (D). El objeto de la refrigeración es mantener la muestra y el cristal a temperatura ambiente durante la irradiación, minimizando el calentamiento que por efecto del haz, introduciría un error por corrimiento de la frecuencia por temperatura¹⁹⁾.

Un agujero de 6 mm de diámetro en el colimador (K) de aluminio, define la zona de irradiación para cumplir con la condición de linealidad descrita en II.C.2.b). La pantalla (H) se polariza con un potencial negativo continuo respecto de la muestra y al colimador (K), para suprimir los electrones secundarios emitidos de la muestra y del borde del agujero del colimador (K). De esta manera se evita el error que éstos introducirían en la lectura de la corriente de iones.

El circuito de medición se muestra en la Fig. II-4. (Pág. 27)

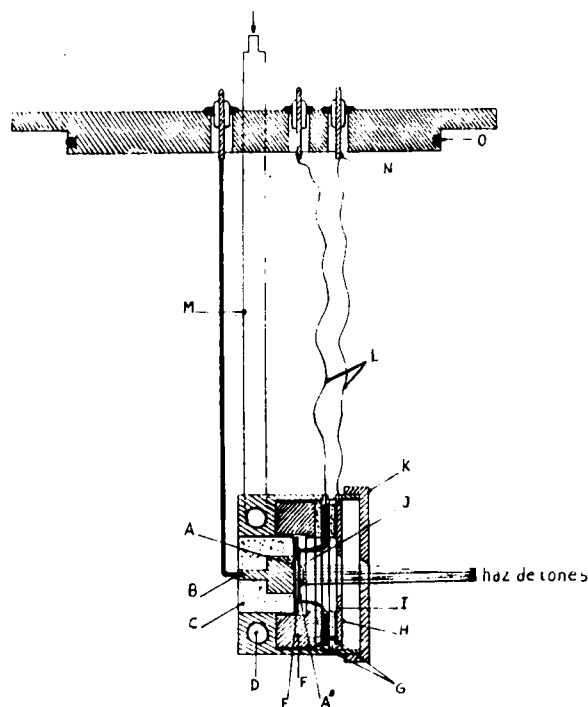


Fig. II-3. Dispositivo porta-cristales. A: Electrodo; A': electrodo del cristal, sobre el cual se evapora el material; B: cable conector para electrodo del cristal; C: base aislante; D: circuito de refrigeración; E: cristal resonador de cuarzo; F: anillo de soporte; G: anillos aislantes de teflón; H: pantalla supresora de electrones secundarios (se polariza con un potencial negativo respecto de la muestra y de la pantalla K que está a tierra); I: contactos (para medición de corriente sobre la muestra; constituyen uno de los dos contactos necesarios para excitar el cristal, el otro es el A); J: material evaporado; K: pantalla definidora del diámetro del haz que incide sobre la muestra; L: cables aislados; M: tubo de circulación del líquido refrigerante; el otro tubo dispuesto paralelamente al M no se dibujó, debido a que el esquema es una vista en corte diametral; estos tubos soportan el conjunto rígidamente con respecto a la tapa P; N: pasantes eléctricos para vacío; O: o-ring para cierre de vacío.

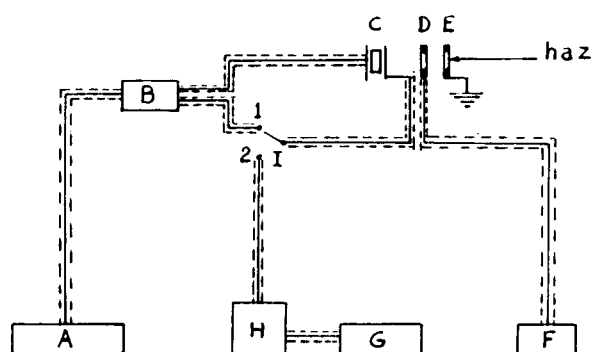


Fig. II-4. Circuito para medición. A: Frecuencímetro; B: oscilador electrónico para excitación del cristal; C: cristal oscilador; D: pantalla supresora de electrones secundarios; E: pantalla definidora del haz; F: fuente de polarización de E; G: integrador de corriente; H: microamperímetro; I: llave selectora (posición 1: medición de frecuencia de oscilación del cristal, posición 2: medición de corriente del haz incidente sobre la muestra); ≡≡≡: cables coaxiales para disminuir al mínimo señales espúreas.

II.C.2.d) Preparación de muestras.

Para la preparación de muestras se usó un equipo convencional de evaporación en vacío.

Las láminas de aluminio depositadas sobre los cristales se obtuvieron por evaporación de aluminio puro (99.99%), usando navetas de tungsteno. Los cristales se montaron de manera tal de evaporar la zona de diámetro óptimo. Las presiones en la cámara fueron de $1-2 \times 10^{-5}$ Torr. Los espesores de las láminas fueron de ~ 2000 Å para asegurar que los iones no lleguen al sustrato.

Los cristales irradiados fueron recuperados, sumergiéndolos en soda cáustica, la que remueve totalmente la capa de aluminio

implantada, dejando el cristal con el electrodo limpio. Luego de un lavado con agua destilada, los cristales quedan en condiciones de ser usados nuevamente.

Para el estudio de microscopía electrónica, se cortaron vidrios portaobjeto de 1.35 cm de diámetro. Se depositaron capas de detergente en las caras sobre las cuales se evaporaron las láminas de aluminio. El espesor de éstas fue de $\sim 1000 \text{ \AA}$, con lo cual se aseguró que los iones no llegaran al sustrato y al mismo tiempo se daba un espesor adecuado para las observaciones en el microscopio electrónico. Luego de irradiar las láminas con dosis necesarias para la formación de compuestos, se las seccionaba con un estilete, sobre el vidrio, tal como muestra la Fig. II-5.

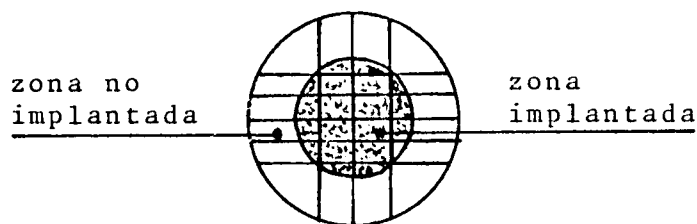


Fig. II-5. Seccionamiento de láminas para estudio por microscopía electrónica por transmisión.

Las láminas fueron posteriormente flotadas en agua destilada y atrapadas en mallas especiales para su introducción en el microscopio electrónico. De esta manera se tenía en una malla, la zona irradiada y no irradiada, para poder realizar las comparaciones.

II.D) RESULTADOS EXPERIMENTALES

II.D.1) Medición de atrapamiento de iones y erosión superficial

Las mediciones se realizaron utilizando el montaje y circuito descrito en II.C.2.c). Las irradiaciones con iones oxígeno y nitrógeno sobre láminas de aluminio evaporadas en iguales condiciones, fueron repetidas hasta asegurar la existencia de repetibilidad en los resultados dentro del error estadístico de medición.

Antes de iniciar cada medición, se controló durante media hora el corrimiento en la frecuencia de oscilación del cristal de cuarzo, con el objeto de verificar las condiciones de estabilidad especificadas por los fabricantes ($\Delta f \leq \pm 5$ Hz en 30 minutos).

Las irradiaciones se subdividieron en intervalos iguales de tiempo, utilizando como medida de los intervalos un valor fijo de dosis leído en el integrador de corriente. Las mediciones de frecuencia se realizaron al finalizar cada intervalo. Antes de la lectura se esperaba un tiempo cronometrado (3 minutos), para que se produjera la estabilización de la frecuencia. Esta presentaba un corrimiento desde el valor leído inmediatamente después de cortar el haz y conectar la llave selectora en la posición (1) hasta el valor estable final. Este transitorio se debía a efectos de incidencia del haz sobre el cristal y a adsorción de gases residuales. Siguiendo la técnica anteriormente descrita, se logra independizar la medición de variación de masa por atrapamiento y erosión, del mecanismo adicional de adsorción.

Las irradiaciones se realizaron a presiones de $1-1.5 \times 10^{-5}$ Torr en la cámara de interacción, con corrientes de haz entre 1.2 y 3.2 μ A; sobre láminas de espesores comprendidos entre 1800 y 2500 Å. La variación en corriente y en espesores de lámina (manteniendo un espesor mínimo, para asegurar que los iones no alcancen el sustrato), tuvieron como objeto verificar si existía algún efecto secundario por variación de dichos parámetros. No se observó ningún efecto dentro del valor de los errores de medición.

Las muestras fueron refrigeradas durante la irradiación, con el objeto de impedir el sobrecalentamiento de las mismas, por disipación de energía del haz al incidir sobre la superficie. Para

verificar que dicha refrigeración era efectiva, se colocó un termistor calibrado en contacto con la superficie de una lámina de aluminio evaporada sobre un cristal, en iguales condiciones a las usadas para las mediciones. Con el conjunto ubicado en el portamuestra (II.C.2.c), se midió la variación de resistencia del termistor en función del tiempo de irradiación, para diferentes intensidades de corriente del haz. De la curva de calibración del termistor que relaciona el valor de $R(\Omega)$ para cada temperatura, se deduce el valor de la temperatura alcanzada por la muestra al ser irradiada.

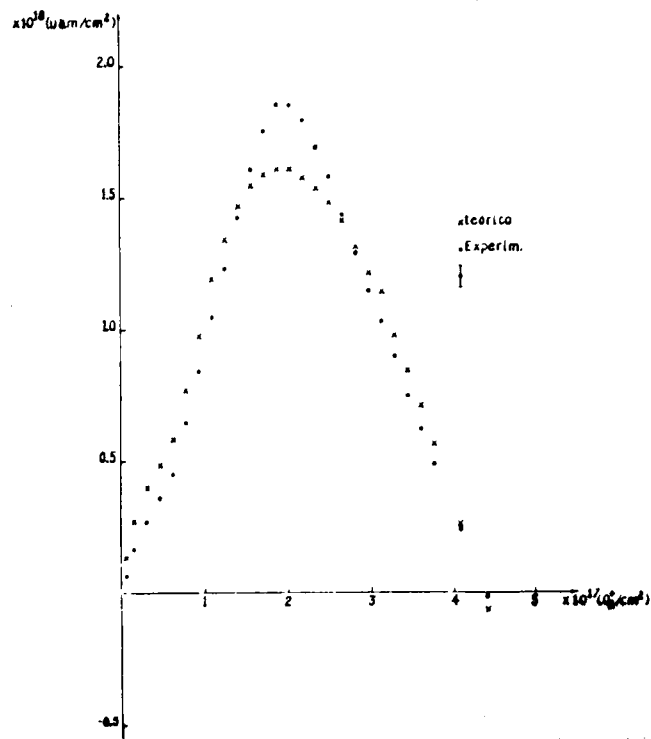
En las mediciones realizadas (para corrientes de 0.5 a 2.3 μA) se observó un aumento en la temperatura de ~ 2 a 3 $^{\circ}\text{C}$, a partir de una temperatura ambiente de 22 $^{\circ}\text{C}$, con una posterior estabilización luego de transcurridos 10 minutos de comenzada la irradiación. Debido a que los intervalos de irradiación, entre medición de frecuencias, no superaron los 5 minutos, se considera que la variación de ~ 2 $^{\circ}\text{C}$ en la temperatura de la muestra no afecta los valores medidos. Esto se debe a que para una variación en temperatura dentro de este rango, la respuesta de frecuencia del cristal no fué discernible dentro de los errores de medición.

Las dosis de iones incidentes (iones/ cm^2) fueron medidas con un error de $\pm 1\%$ correspondiente al error medido del integrador. Las frecuencias de oscilación del cristal fueron medidas con una indeterminación de ± 5 Hz, propio de las fluctuaciones del instrumento de medición.

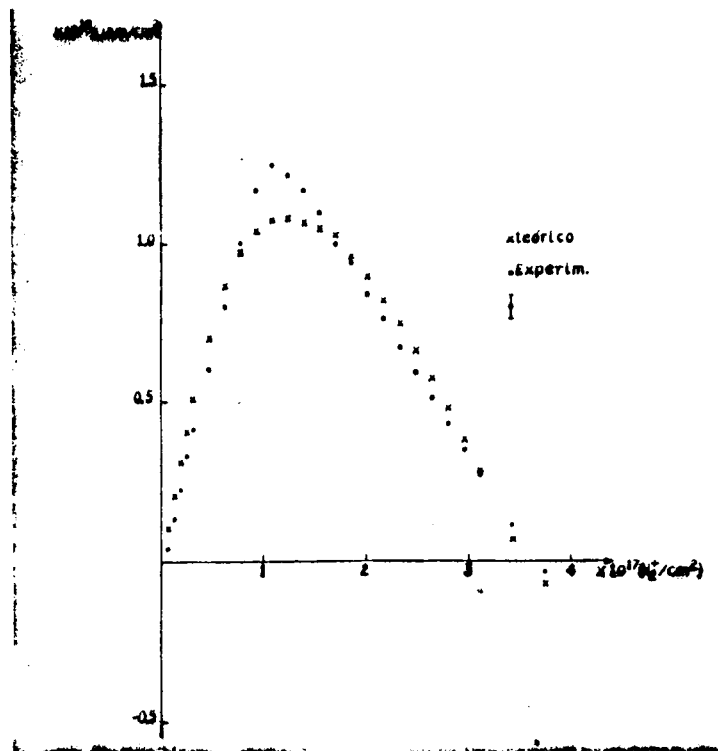
Las irradiaciones se realizaron haciendo incidir sobre las láminas, iones de O_2^+ de 30 KeV y de N_2^+ de 26 KeV, los cuales se disocian al chocar con las capas superficiales, en iones de O^+ de 15 KeV y N^+ de 13 KeV respectivamente (se usaron haces de iones moleculares debido a las mayores corrientes obtenibles con los mismos). La diferencia en energías fue elegida de tal modo que, debido a las diferentes masas de los iones, las velocidades fueran las mismas; de este modo se tiene aproximadamente el mismo rango proyectado y dispersión para ambos tipos de iones²⁰⁾.

En la Fig. II-6 (a) y (b) se representan los resultados obtenidos en las irradiaciones con ambos tipos de iones. En abscisas se representan los valores de dosis en iones/ cm^2 ; en ordenadas

se representa la variación en masa por unidad de área de las láminas implantadas ($\mu\text{am}/\text{cm}^2$). En los mismos gráficos pueden observarse las curvas correspondientes al modelo matemático desarrollado para explicar el fenómeno.



a



b

Fig. II-6. Variación de masa M por unidad de área de las láminas implantadas; a) con O_2^+ de 30 KeV; b) con N_2^+ 26 KeV.

II.D.2) Microscopía Electrónica por Transmisión: Análisis cristalográfico y microestructural de las láminas irradiadas

El sistema O_2^+ - Al, ha sido exhaustivamente estudiado desde el punto de vista microscópico; se demostró que en este caso, a altas dosis de irradiación, se forma una estructura de precipitados de (Al_2O_3) incluidos en la matriz de aluminio⁹⁻¹³). En este trabajo se estudió el sistema N_2^+ - Al por microscopía aunque se hicieron pruebas en O_2^+ - Al que corroboraron los mencionados estudios previos⁹⁻¹³).

Se utilizó un microscopio electrónico Phillips EM 300, con el cual se analizaron las láminas de aluminio de espesores de ~ 1000 Å irradiadas hasta dosis de $\sim 2 \times 10^{17} N_2^+ / cm^2$.

Las condiciones de operación del microscopio fueron: potencial acelerador de 80 KV y aumentos de $14.287 \times (SA\ 15)$ y $160.000 \times (SA\ 25)$. Se obtuvieron micrografías en campo claro, y los correspondientes diagramas de difracción de las zonas virgen e irradiada del material, con el objeto de comparar sus microestructuras y analizar los cambios producidos por la implantación; las dos zonas eran distinguibles visualmente debido a su diferente coloración.

Mediante el dispositivo de calentamiento del portamuestra del microscopio, se calentaron las muestras in-situ hasta temperaturas de ~ 500 °C, en vacío de $\sim 10^{-5}$ torr, con el objeto de observar la recristalización en ambas zonas.

Como se puede apreciar en las micrografías presentadas (Fig. II-7), se detectaron cambios significativos en la microestructura, consistentes en la aparición de islas blancas en la zona irradiada.

II.D.2.a) Diagramas de Difracción.

Se realizó en primer término el estudio de estos diagramas para determinar concretamente la existencia o no de una nueva estruc-

tura en la zona irradiada (islas blancas).

En la Fig. II-7 se pueden observar los diagramas de difracción de las zonas irradiada y no irradiada; en los mismos aparecen las indexaciones correspondientes de los anillos de difracción, obtenidas por el método de cocientes de distancias interplanares²¹⁾. Para la aplicación del método se utilizó el Al como patrón de calibración de la cámara de difracción.

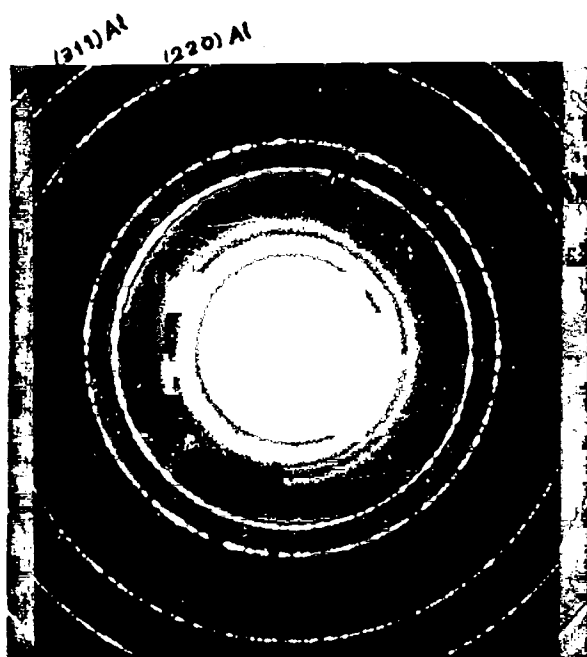
Las indexaciones se realizaron a temperatura ambiente y luego del calentamiento. Los valores obtenidos se presentan en la tabla II-1.

De la Fig. II-7 y la tabla II-1 se aprecia lo siguiente en las muestras observadas a temperatura ambiente: i) Zona no implantada: la estructura FCC del Al aparece perfectamente definida.

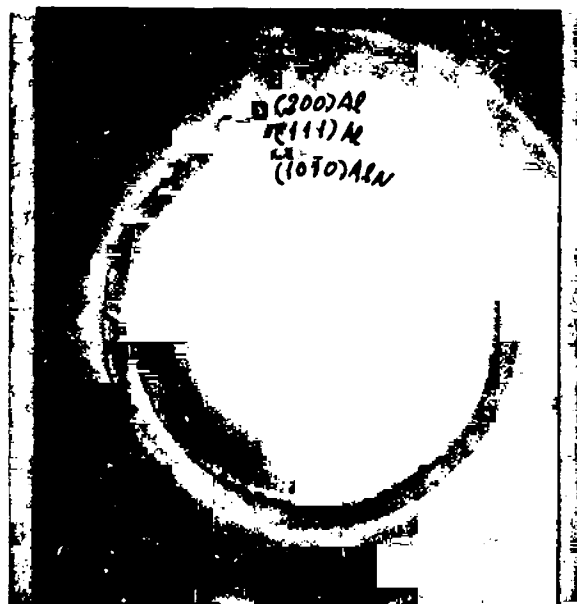
ii) Zona implantada: los anillos correspondientes al Al son algo difusos, lo cual puede deberse al efecto del daño introducido por la irradiación. Aparecen dos anillos adicionales (debiles), que por comparación con los datos de Jeffrey et al.²²⁾, se identifican como correspondientes a la estructura hexagonal del nitruro de aluminio (AlN). Estos anillos corresponden a reflexiones de los planos $(10\bar{1}0)$ y $(11\bar{2}0)$ y corresponden al primero y tercer orden en intensidad relativa, de acuerdo al espectro de Jeffrey et al.²²⁾. Es de esperar que las reflexiones correspondientes a los $(10\bar{1}1)$ y $(10\bar{1}3)$, segunda y cuarta en intensidad, también estén presentes, pero su identificación es imposible ya que se superponen con las (111) y (220) del aluminio respectivamente. El análisis anterior permite inducir que las islas blancas observadas en la zona implantada son precipitados de AlN.

Luego del calentamiento se observa lo siguiente:

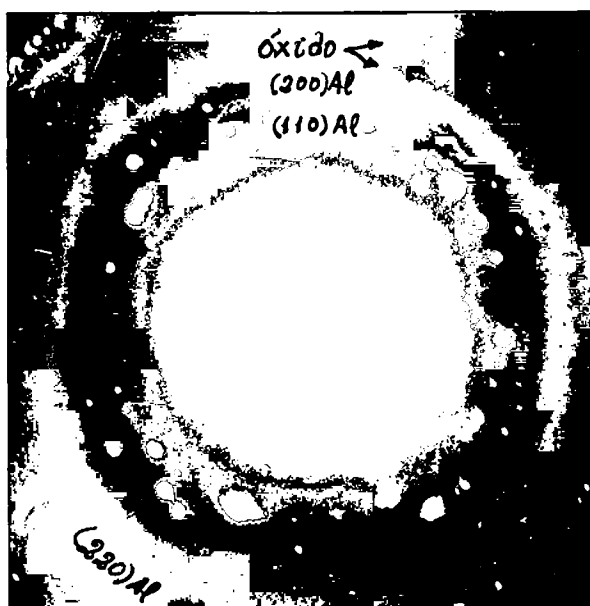
iii) Zona no implantada: se notan tres nuevos anillos de baja intensidad cuyas distancias interplanares son aproximadamente iguales a las identificadas por Stroud²³⁾ como pertenecientes a óxido de aluminio. La aparición de estos anillos se debe probablemente a la oxidación de la lámina durante su calentamiento en el microscopio a una presión del orden de 10^{-5} Torr. El hecho de que los anillos de difracción no sean continuos, sino que aparezcan como una sucesión de puntos



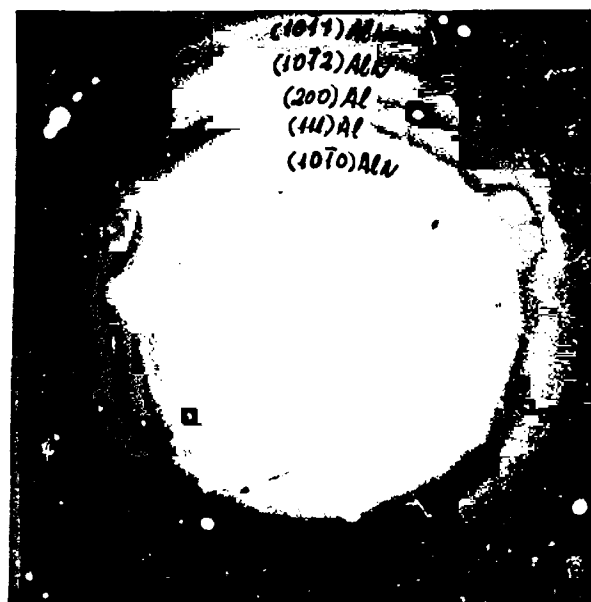
a



b



c



d

Fig. II-7. a) Zona no irradiada (a temperatura ambiente); b) Zona irradiada (a temperatura ambiente); c) Zona no irradiada (después de calentamiento a $\sim 500^\circ\text{C}$); d) Zona irradiada (después de calentamiento a $\sim 500^\circ\text{C}$).

aislados, se debe a la recristalización según planos preferenciales.

iv) Zona implantada: el esquema de anillos es similar al obtenido a temperatura ambiente, con la excepción de una reflexión adicional correspondiente a nitruro de aluminio ($10\bar{1}2$). La presencia de esta nueva reflexión, que de acuerdo a Jeffrey²²⁾ es de intensidad media, indica que el proceso térmico ha mejorado el grado cristalino del AlN formado a temperatura ambiente.

A diferencia de la zona no implantada, aquí no aparece ningún anillo de óxido; esto induce a pensar en un proceso de inhibición de la oxidación; un resultado similar fué obtenido por Naguib et al.²⁴⁾, quienes observaron que para cobre irradiado con nitrógeno, la oxidación no se alteraba sustancialmente para dosis $\sim 10^{16}$ N₂⁺/cm², mientras que para dosis $> 10^{17}$ N₂⁺/cm² se reducía casi por completo.

anillo N°	d(exper.) Å	Aluminio		AlN(22)			Oxido(23) d
		d(calc.)	índices de Miller	d	índices de Miller	Intens.	
1	2.687			2.695	($10\bar{1}0$)	1998	
2*	2.334	2.338	(111)	2.372	($10\bar{1}1$)	1784	
3	2.026	2.025	(200)				
4	1.822			1.827	($10\bar{1}2$)	675	
5	1.797						1.81
6**	1.660						1.72
							1.60
7	1.551			1.554	($11\bar{2}0$)	1107	
8*	1.413	1.432	(220)	1.412	($10\bar{1}3$)	1024	
9	1.297						1.32
10	1.205	1.221	(311)				

Tabla II-1: Identificación de AlN y Oxido. * Superposición de reflexiones de Al y AlN. ** Superposición de reflexiones de Al y Oxido. d) Distancia interplanar.

II.D.2.b) Tamaños de grano

En la Fig. II-8 y en la tabla II-2 se muestran los resultados de las mediciones de los tamaños de grano en ambas zonas, como así también la variación de los mismos luego del calentamiento.

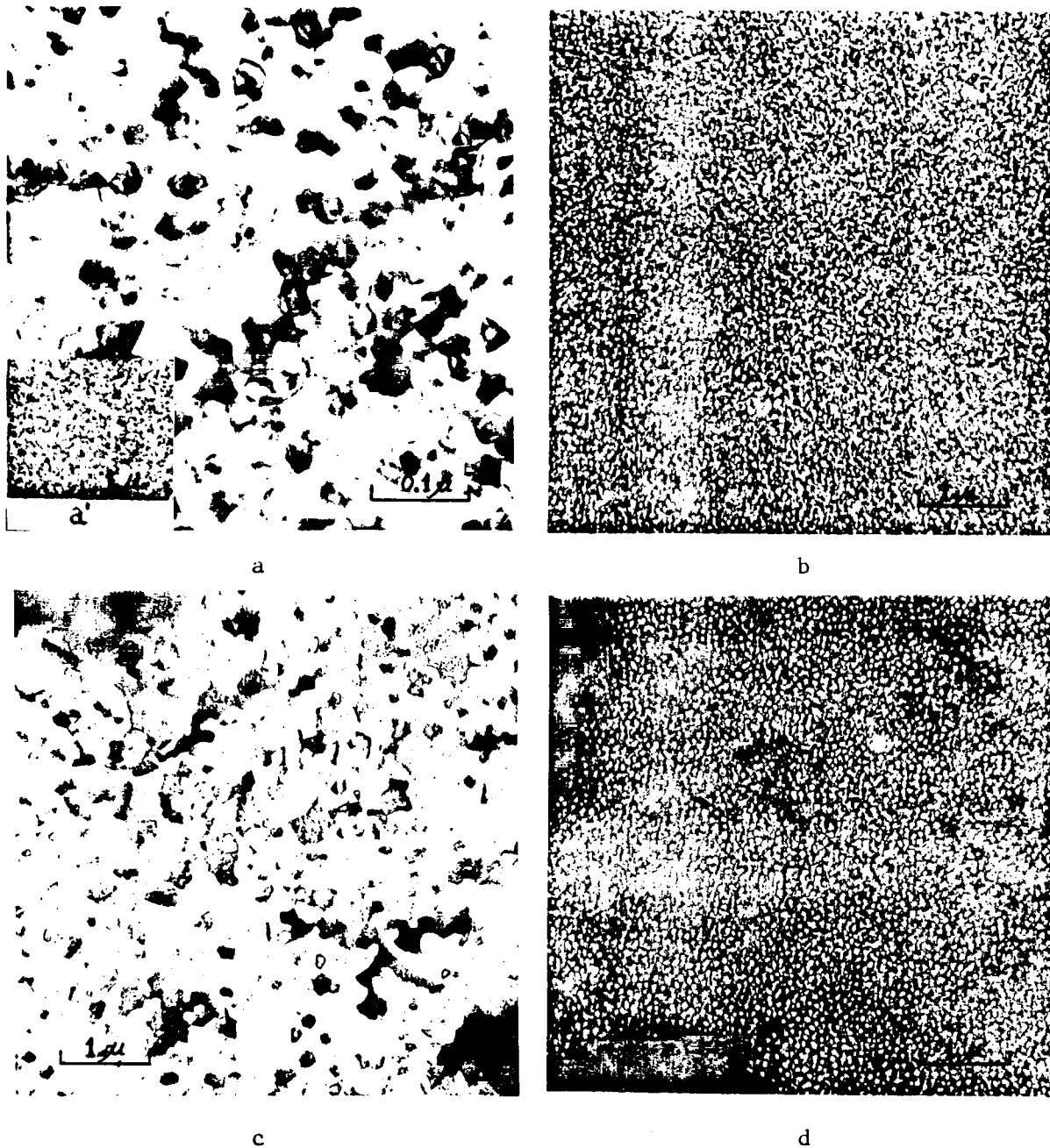


Fig. II-8. Tamaños de granos. a) Zona no irradiada (a temp. ambiente, aumento: 160.000x(SA 25)); a') Idem a) pero con aumento de 14.287x(SA 15). b) Zona irradiada(a temp. ambiente); c) Zona no irradiada(después de calentamiento a $\sim 500^{\circ}\text{C}$); d) Zona irradiada(después de calentamiento a $\sim 500^{\circ}\text{C}$). b), c) y d) fueron tomadas con aumento de 14.287x(SA 15).

Los precipitados de AlN observados en la zona irradiada a temperatura ambiente tienen un tamaño de grano promedio similar al de los granos de aluminio a esa misma temperatura. Luego del calentamiento se observe un crecimiento en dichos precipitados en un factor 1.5 con respecto a los de temperatura ambiente. Los granos de aluminio son del mismo tamaño en ambas zona (irradiada y no irradiada) para las muestras a temperatura ambiente.

Luego del calentamiento, el crecimiento de estos granos es distinto; los de la zona no irradiada crecen hasta un tamaño aproximadamente 6 veces mayor que el de los observados a temperatura ambiente, mientras que los de la zona irradiada solo crecen hasta 1.5 veces respecto a los de temperatura ambiente. Esta diferencia puede deberse a que los precipitados de AlN controlen el crecimiento de los granos de Al en la zona implantada; dicho efecto podría explicarse por la alta estabilidad térmica del AlN a las temperaturas de calentamiento utilizadas (Elliot²⁵), lo cual haría que los precipitados fijaran los bordes de grano del Al, inhibiendo la recristalización^{*}

Material	Temp. (°C)	Tamaño Promedio Real (Å)
Al no implant.	20	370
Al implant.	20	370
Al no implant.	600	2220
Al implant.	600	560
AlN	20	370
AlN	600	560

Tabla II-2: Tamaños de grano para Al y AlN.

* Un efecto similar de inhibición de crecimiento de grano fué observado por Dasarathy y Hudd²⁶⁾ en aluminio laminado en frío, con precipitados de AlN incluidos.

II.E) ANALISIS FENOMENOLOGICO Y MODELO MATEMATICO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Debido a la complejidad de los procesos desarrollados al irradiar las láminas con los iones químicamente activos, se hace muy dificultoso una descripción matemática completa de los resultados experimentales obtenidos. No obstante haciendo algunas hipótesis simplificativas se logra desarrollar un modelo que explica coherentemente las curvas obtenidas.

En la Fig. II-8 se muestra un esquema de los procesos posibles durante la irradiación.

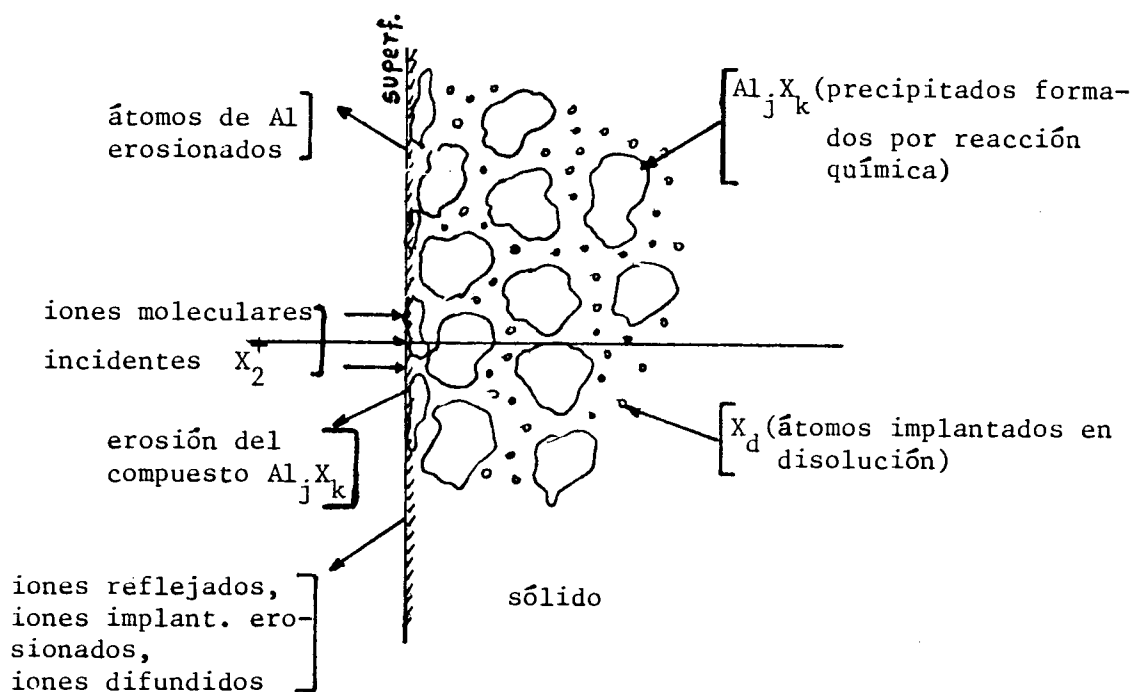


Fig. II-8: Procesos posibles durante la irradiación de sólidos con iones químicamente activos.

A los procesos mostrados en la Fig. II-8 debe agregarse la formación de monocapas de óxido por la reacción del gas residual de la cámara de interacción con la superficie de las muestras.

En las mediciones realizadas en este trabajo, todas las muestras tuvieron al comienzo de la irradiación, una capa de óxido de ~ 20 Å de espesor, como consecuencia de su exposición al

aire²⁷⁾, al trasladarlas a la cámara de interacción, luego de la evaporación.

Las condiciones de irradiación fueron tales que, el tiempo t_1 necesario para erosionar una monocapa de óxido, con las densidades de corriente utilizadas (6 a 16 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) fué mayor, en todos los casos, que el tiempo t_2 en que se formaba dicha monocapa, para las presiones existentes en la cámara de interacción ($\sim 10^{-5}$ Torr).

Luego se puede considerar que las superficies de las láminas estuvieron permanentemente cubiertas de óxido durante la irradiación. En rigor esto fué cierto para el sistema O_2^+-Al , pero no se cumplió idénticamente para el sistema N_2^+-Al , como mostró el análisis de microscopía electrónica (sección II.D.2).

Suponiendo que el coeficiente de erosión S es independiente de la dosis D (iones/ cm^2) de iones bombardeantes, la ecuación que establece la ley de variación de la masa por unidad de área M del material con D , puede separarse en una parte debida al atrapamiento y otra debida a la erosión superficial.

La parte debida al atrapamiento se puede expresar en su forma diferencial, de la siguiente manera:

$$dN_{i,a} = \left[\frac{N_s - N_i}{N_s} \right] \gamma dD \quad (\text{II.2})$$

Donde N_s es el número de centros de atrapamiento dentro del sólido por cm^2 (supuesto constante) y N_i el número de iones atrapados.

Luego $(N_s - N_i)/N_s$ representa la probabilidad de atrapamiento para los iones incidentes. $\gamma = 1 - R$ es el coeficiente de penetración (N° de iones implantados/ N° de iones incidentes), donde R representa la fracción de iones reflejados.

De la (II.2) se puede expresar inmediatamente la variación de M por efecto de los iones implantados y que quedan retenidos en el material, en la siguiente forma:

$$dM_{i,a} = \gamma m_i dD - \gamma \frac{M_i}{M_s} m_i dD \quad (\text{II.3})$$

Donde el factor N_i/N_s se ha expresado como la relación de masa M_i/M_s , resultante de multiplicar los N_i y N_s por la masa de los iones incidentes m_i . Integrando directamente la (II.3) con la condición inicial $M_{i,a}(D=0)=0$, se obtiene

$$M_{i,a} = \gamma M_s \left[1 - e^{-\gamma \frac{m_i}{M_s} D} \right] \quad (II.4)$$

El factor $T = e^{-\gamma \frac{m_i}{M_s} D}$ representa el coeficiente de retención de iones implantados, el cual tiene en cuenta el efecto de saturación observado en la retención de iones, para altas dosis.

A la expresión anteriormente deducida debe agregarse un término que tenga en cuenta la variación de M por efecto de la erosión superficial; se describe a ésta por el coeficiente $S(Al_j X_k)$ que se define como el número de átomos de masa media $\bar{m}$ extraídos del compuesto formado por ion incidente, donde

$$\bar{m} = \frac{j m_{Al} + k (m_i/2)}{j+k} \quad (II.5)$$

m_{Al} y m_i representan las masas de los átomos de aluminio e iones moleculares incidentes respectivamente; j y k son el número de átomos de cada uno de los componentes que forman el compuesto.

La variación de M por la erosión está dada por

$$dM_{i,e} = - S \bar{m} dD \quad (II.6)$$

Integrando y sumando el resultado a la expresión (II.4) se obtiene

$$\Delta M_i = M_i(D) - M_i(0) = \gamma M_s (1 - e^{-\gamma \frac{m_i}{M_s} D}) - S \bar{m} D \quad (II.7)$$

Conviene hacer un análisis de los sistemas $O_2^+ - Al$ y $N_2^+ - Al$ por separado, para comprobar la validez de la ecuación obtenida.

En el caso del sistema $O_2^+ - Al$, S se puede considerar constante durante la irradiación, con el valor correspondiente a S del óxido presente en la superficie ($S(Al_2O_3)$). Se ajustó para este caso la ecuación (II.7) con los valores experimentales. Los valores de γ , M_s y S se presentan en la tabla II.3.

En el caso del sistema $N_2^+ - Al$, las láminas irradiadas con dosis mayores que la correspondiente al máximo de la curva de la Fig. II-7(b), presentaban una estructura compleja consistente en una matriz de aluminio con una alta densidad de precipitados de AlN. Se observó además que la formación de este compuesto inhibe la oxidación de las láminas (ver Secc. II.D.2.a). Por otra parte para las dosis cercanas a la del máximo de la curva, se llega cerca de la saturación en la retención de iones atrapados. Es de esperar por lo tanto que en este estado se produzca un proceso de difusión hacia la superficie, de los iones que no quedan retenidos en centros de atrapamiento. Este proceso se ve favorecido por la existencia de una alta densidad de daño producida durante la irradiación, entre la profundidad media de penetración y la superficie. De esta manera se vería favorecida la formación de capas superficiales de AlN, al reaccionar los iones difundidos con los átomos de aluminio. Esto permite suponer que en la primera parte de la irradiación, el valor de S sería el del óxido presente en la superficie, mientras que para dosis cercanas o superiores a las del máximo de la curva, el S correspondería a la nueva estructura formada (AlN). Haciendo la aproximación de que el cambio se produce en forma brusca, se calculó el valor de $S(AlN)$ a través de la pendiente de la curva correspondiente, a altas dosis. Luego se ajustó la curva teórica (II.8) tomando para S el valor correspondiente a $S(Al_2O_3)^*$ hasta la dosis correspondiente al máximo de la curva y $S(AlN)$ para dosis mayores. De esta manera se obtuvieron los valores de γ y M_s mostrados en la tabla II.3.

* Por ser pequeña la diferencia de masa entre N_2 y O_2 se supone que $S(Al_2O_3)$ es aproximadamente el mismo para estos dos iones.

Sistema	γ	S ($\bar{a}t/X_2^+$)	M_s (uam/cm ²)	errores	
				γ	S
O ₂ ⁺ - Al	0.9	0.6	4.88 x 10 ¹⁸	$\pm .1$	$\pm .15$
N ₂ ⁺ - Al	0.96	0.32	3.0 x 10 ¹⁸	$\pm .1$	$\pm .15$

Tabla II-3. Valores de los parámetros de la ecuación II.7 para los sistemas estudiados.

Se observa que el valor de S(AlN) es apreciablemente menor que el correspondiente al óxido, lo cual tiene implicancias que se analizan en detalle en las conclusiones. La explicación de la desigualdad $S(AlN) < S(Al_2O_3)$, se basa en el hecho de que S es inversamente proporcional a la energía de unión superficial de los átomos del material (E_b), y ésta tomada como el calor de atomización del compuesto, es mayor para el nitruro²⁹⁾ (10.8 eV) que para el óxido²⁸⁾ (6.4 eV).

Para obtener la masa total de iones atrapados en saturación (M'_s) es necesario afectar a los valores de M_s de una corrección debida a que una proporción α del número de átomos erosionados, consiste en iones previamente atrapados. El valor de α es $\frac{3}{10}$ para Al_2O_3 y $\frac{1}{4}$ para AlN. La variación de la masa de iones atrapados con la dosis se obtiene agregando este efecto a la ecuación II.3 con lo que

$$dM_{i,a} = \gamma m_i dD - \gamma \frac{M_i}{M_s} m_i dD - \alpha S m_i dD \quad (II.8)$$

En saturación, $\frac{dM_{i,a}}{dD} = 0$ y el valor de M_i en este caso es:

$$M'_s = M_s \left(1 - \frac{\alpha S}{\gamma}\right) \quad (II.9)$$

• Calculando con la (II.9) resulta $M'_s(N_2) = 2.73 \times 10^{18}$ (uam/cm²) = 4.48×10^{-6} (g/cm²) y $M'_s(O_2) = 4.00 \times 10^{18}$ (uam/cm²) = 6.64×10^{-6} (g/cm²).

II.F) CONCLUSIONES

Del presente trabajo, se deduce que el proceso de atrapamiento de iones y erosión superficial simultánea, en el caso de bombardeo de aluminio por iones oxígeno y nitrógeno, depende de las diferentes estructuras formadas en ambos casos.

Se deduce además que en el proceso de formación de resistores de alta resistividad, a las altas dosis necesarias para formarlos, el efecto de erosión se hace relativamente importante.

Como se observa en los resultados obtenidos, la formación del compuesto AlN en el caso de irradiación con nitrógeno, produce dos efectos de características interesantes por la potencial utilidad de los mismos en aplicaciones tecnológicas. El primer efecto es que el compuesto formado presenta erosión sustancialmente menor que en el caso del sistema $O_2^+ - Al$; y el segundo es la posibilidad de inhibir, por lo menos hasta límites no detectables por microscopía electrónica, la oxidación del aluminio irradiado.

Una posibilidad importante de analizar, por las implicancias de su aplicación es la posible utilización de la estructura AlN-Al formada como constituyente de las primeras paredes de los reactores de fusión. Actualmente se están investigando materiales que posean alta resistencia a los procesos de erosión y a la formación de ampollas en la superficie (fenómeno que se explica en detalle en el Cap. III); uno de los últimos recientemente estudiados³⁰⁾ es una estructura de islas de Al_2O_3 (de tamaño medio ~ 400 Å) en una matriz de aluminio formada por un proceso de sinterización. El estudio de esta estructura mostró uno de los mejores comportamientos, referente a la resistencia frente a los procesos mencionados.

Los resultados obtenidos en este trabajo en lo referente a la estructura de islas de AlN(~ 400 Å de tamaño medio) en la matriz de aluminio y la resistencia a la erosión mostrada, hacen que sea interesante investigar una estructura de este tipo formada en modo similar a la del caso $Al_2O_3 - Al$ ³⁰⁾, para comprobar sus propiedades de resistencia a los procesos de daño mencionados.

APENDICE I.

MANIPULADOR ROTATORIO CON ENFRIAMIENTO DIRECTO, PARA SER USADO EN ULTRA-VACIO.

Introducción.

El problema del enfriamiento de muestras ubicadas en un portamuestra rotatable con cierre para ultra-vacío, presenta una dificultad importante. Esta consiste en que para cierres convencionales de ultra-vacío (fuelles de acero inoxidable para transmisión de movimientos, que al mismo tiempo constituyen el cierre de ultra-vacío) la transmisión de calor debe hacerse por contacto superficial de piezas móviles, con la consiguiente disminución de la efectividad en el proceso de enfriamiento.

Dicha dificultad es superada en el diseño realizado aquí, usando un novedoso cierre de ultra-vacío¹⁵⁾.

El movimiento rotatorio es utilizado para cumplimentar dos propósitos. El estudio de fenómenos de interacción de iones con sólidos en función del ángulo de incidencia del haz con respecto a la superficie de la muestra, y la utilización de este movimiento para permitir evaporar dentro de la cámara de interacción de ultra-vacío, las láminas a estudiar, las cuales pueden ser inmediatamente sometidas a la incidencia del haz de partículas del acelerador. La ventaja de no tener que exponer las muestras al aire es la de poder realizar estudios en superficies no contaminadas.

Diseño y construcción.

En la Fig. II-9 se muestra un diagrama en corte del dispositivo. La muestra se coloca en el bloque de cobre A. Entre la muestra y el bloque A se introduce una fina lámina de mica que permite aislar eléctricamente la muestra para permitir medir la corriente de iones incidente sobre la misma. Introduciendo un destornillador pequeño en la ranura A', puede variarse la posición del bloque A con el objeto de hacer coincidir la superficie de la muestra con el eje Y. Los contactos eléctricos C, presionados por resortes,

mantienen a la muestra en su posición. Estos contactos pueden deslizarse a través de agujeros en los soportes aisladores D, contruidos a partir de cerámica maquinable. Los conductores eléctricos son introducidos a través del agujero E y luego conectados a pasantes ubicados en otra entrada de la cámara de vacío.

Aplicando un potencial positivo a la muestra y otro negativo a la pantalla E' con respecto a la D' y con respecto al cilindro F conectado a tierra, pueden ser eliminados los electrones secundarios arrancados de la muestra por incidencia del haz y evitar así el error introducido en la lectura de la corriente de iones debido a este efecto.

El bloque B se maquina a partir de un cilindro de cobre (ver vista lateral, Fig. II-9), en tal forma que no intercepte el haz cuando se efectúa la rotación del portamuestra en el rango de 0 a $\pm 90^\circ$ medidos entre el eje Z coincidente con la dirección del haz y la normal a la superficie de la muestra.

Montando el manipulador con su eje dispuesto horizontalmente en la cámara de interacción, se logra que cumpla la función de permitir la evaporación in-situ de láminas. Al rotar el bloque B en 90° , desde la posición observada en la figura, la muestra queda enfrentada al agujero G del cilindro F; a través de este agujero pasa el haz del material evaporado. Las guías G' impiden que el cilindro F gire, al rotar B.

El refrigerante (agua o nitrógeno líquido) pasa a través de los tubos H y H' de 3 mm de diámetro interno, y a través del circuito construido en el bloque B (ver sección X-X, Fig. II-9). Los aros de teflón U sellan el circuito refrigerante, cuando la pieza V se une a la S para completar el ensamble.

El tubo de acero inoxidable I, soldado al bloque B, transmite el movimiento de rotación al mismo. El cierre de ultra-vacío está formado por el contacto a presión entre la pieza J de teflón y el tubo I. La pieza J está ubicada en un asiento especialmente maquinado en la pieza K. Esta cierra contra la brida de la boca de entrada a la cámara de interacción, usando sello de cobre. La pieza K posee seis agujeros roscados que no se muestran en la figura, cuya función es contener los tornillos que la sujetan a la brida de la cámara.

La rotación del tambor N, el cual se une rígidamente a la pieza roscada R por intermedio del freno O, se transmite a la columna S y al tubo I rígidamente unido a ella por los pernos T, por intermedio de las guías Q. La posición angular es medida por medio de un disco graduado M y un índice en la pieza L sujeta fijamente a la pieza K.

La fricción entre las piezas rotantes es disminuida por medio de los aros P de teflón.

Al rotar R manteniendo N fija mediante el freno L', la columna S se traslada en la dirección del eje Y, siendo impedida de rotar por intermedio de las guías Q. El desplazamiento a lo largo de Y se mide mediante una escala graduada en S.

Funcionamiento.

El manipulador desarrollado en este trabajo, ha sido probado en funcionamiento, con un detector de pérdidas de helio. No se observó pérdida alguna, dentro de la sensibilidad del instrumento (2×10^{-10} Torr.lt/seg). La prueba se hizo efectuando los movimientos de rotación y traslación y al mismo tiempo haciendo pasar nitrógeno líquido por el circuito refrigerante.

Posteriormente fue probado en una cámara de ultra-vacío. En ésta se llegó a presiones de 10^{-8} Torr. El vacío en este caso estaba limitado por el resto del equipo. La presión no sufría alteraciones detectables al efectuar el movimiento de rotación.

Conclusiones.

El uso del cierre de ultra-vacío de Mills, provee una sencilla y poco costosa solución al problema de transmisión de movimiento rotatorio a una muestra, conjuntamente con la refrigeración de la misma. Al mismo tiempo resulta un dispositivo compacto y que permite transmitir alto torque.

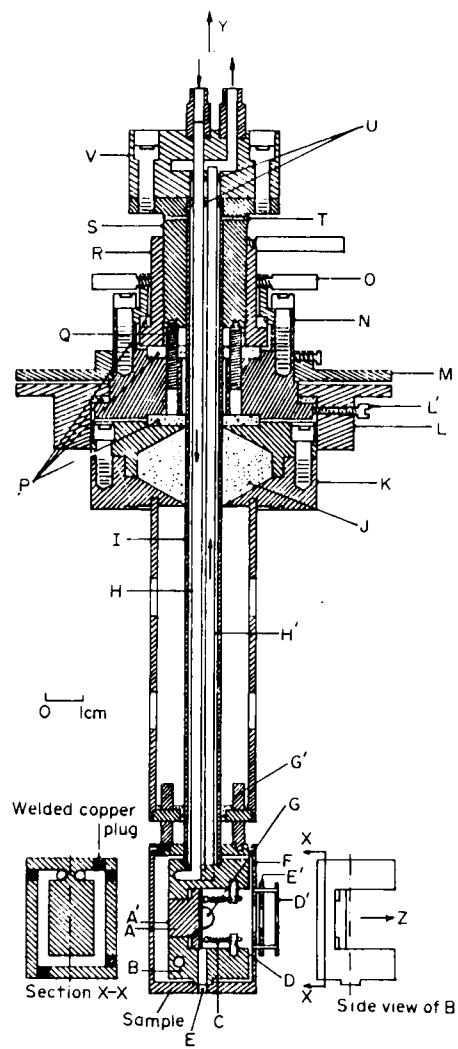


Fig. II-9. Diagrama en corte del manipulador. Sección X-X: vista en corte del circuito de refrigeración construido en el bloque B. La vista lateral de B muestra el maquinado de esta pieza.

REFERENCIAS.

- 1) G. Dearnaley; Rep.Progr.Phys. 32 (1969) 405.
- 2) B. Navinsek y G. Carter; Appl.Phys.Lett. 10 (1967) 91.
- 3) B. Navinsek y G. Carter; Can.J.Phys. 46 (1968) 719.
- 4) T. D. Radzahov y G. F. Ivanowski; Sev. Phy.Solid State 8 (1966) 1271.
- 5) M. Watanabe y A. Tovi; Jap.J.Appl.Phys. 5 (1966) 737.
- 6) M. Meyer, G. Marelle y Hayman; Comptes Rendus Acad.Sci. 268B (1969) 1145.
- 7) J. J. Trillat, L. Tertian y N. Teras; Bull.Ste.Chim. France 6 (1975a) 804.
- 8) M. Deery, K. H. Goh, K. G. Stephens y I. H. Wilson; Thin Solid Films 17 (1973) 59.
- 9) P. A. O'Connell; Tesis Doctoral, University of Surrey, England 1975.
- 10) L. E. Collins y C. J. Richmond; UKAEA, AWRE Rep. N°021/70(1970).
- 11) J. G. Perkins y L. E. Collins; Thin Solid Films 5 (1970) R59.
- 12) J. G. Perkins y P. T. Stroud; Report AWRE, UKAEA, NRN9/71(1971).
- 13) M. Balarin, G. Otto, I. Storbeck, M. Svhenk y H. Magner; Thin Solid Films 4 (1969) 255.
- 14) R. M. Hill; Phil.Mag. 23 (1971) 59.
- 15) J. C. Mills; Rev.Sci.Instr. 43 (1972) 819.
- 16) R. A. Baragiola; Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Cuyo (1971).
- 17) C. D. Stockbridge; in Vacuum Microbalance Techniques (K.H. Behrndt, ed.) Plenum Press, New York (1966) pág. 193.
- 18) J. W. Strutt (Lord Rayleigh); The Theory of Sound, rev.ed.(Dover Publications, New York, 1945) pág. 117.
- 19) A. W. Warner; in Ultra Micro Weight Determination in Controlled Environments (S.P.Wolsky y E.J.Zdanvk, eds.), Interscience Publishers, New York, 1969) pág. 137.
- 20) R. G. Wilson y G. R. Brewer; "Ion beams, with applications to ion implantation" (Eds. J.Wiley and Sons, New York, 1973) pág. 371.
- 21) Klug y Alexander; X-Ray Diffraction Procedures.
- 22) G. A. Jeffrey, G. S. Parry y R. L. Mozzi, J.of Chem.Phys. 25 (1956) 1024.

- 23) P. T. Stroud; Tesis Doctoral, Universidad de Surrey, England (1975).
- 24) H. M. Naguib, R. J. Kriegler, J. A. Davies y J. B. Mitchell; J.Vac.Sci.Technol. 13 (1976) 396.
- 25) R. P. Elliot; Constitution of Binary Alloys, First Supplement (McGraw Hill Book Company (1965)).
- 26) C. Dasarathy y R. C. Hudd; Acta Metallurgica 15 (1967) 1665.
- 27) O. Kubaschewski y B. E. Hopkins; Oxidation of Metals and Alloys 2nd.ed., Butterworths, London (1962) pág. 38.
- 28) R. Kelly y N. Q. Lam; Rad. Eff. 19 (1973) 39.
- 29) R. K. Willardson y A. C. Beer; Eds. Semiconductors and Semimetals, Academic Press, N.Y. and London (1968), pág. 151.
- 30) S. K. Das y M. Kaminsky; 2nd. International Conference on Surface Effects in Controlled Fusion Devices, Feb. 16-20, (1976), San Francisco, CA, USA.

CAPITULO III

Modelo simplificado de ampollamiento de superficies metálicas
(Blistering) por irradiación.

III.A) INTRODUCCION

Los procesos de daño por radiación en materiales están siendo estudiados intensamente en los últimos años, por la fundamental incidencia que tienen sus efectos, en el funcionamiento de sistemas generadores de energía. El estudio de este tipo de procesos es prioritario en el campo de la tecnología de los reactores de fisión, convencionales y futuros reactores rápidos, en futuros reactores termonucleares, y en la tecnología espacial.

Deficiencias en el conocimiento de los cambios inducidos por la radiación en los materiales usados en reactores convencionales, conducen a costos adicionales elevados en la operatividad de éstos, y crean problemas adicionales para la puesta en marcha efectiva de los futuros reactores rápidos y de fusión¹⁾.

Los problemas presentados en los reactores de fisión son:

a) El fragilizamiento (embrittlement) del recipiente de presión y de las vainas de los elementos combustibles, por efecto de la radiación incidente en ellos. b) El engrosamiento (swelling) de los elementos constitutivos del reactor, producido por la nucleación de vacancias generadas en los materiales, al incidir la radiación. Este problema es de fundamental importancia en los reactores rápidos.

Los reactores de fusión funcionan por creación de un plasma de deuterio-tritio (D-T) que se calienta hasta temperaturas de 100-500 millones de grados; esto hace que el plasma no pueda estar en contacto con las paredes del recipiente que lo contiene, por lo cual se lo confina en el espacio interior, siendo el mecanismo de confinamiento por campos magnéticos el propuesto para lograr dicho objetivo. La energía liberada en el proceso de fusión es transportada en un 80 % por neutrones de ~ 14 MeV de energía, capaces de escapar al confinamiento e incidir sobre la pared del recipiente de contención del plasma y los otros elementos constitutivos (limitadores de haz, paredes de apantallamiento y paredes de descarga en la región de inyección de combustible). Además de neutrones, incide radiación secundaria proveniente de reacciones nucleares (n, γ), (n, p), (n, α)²⁾, átomos de hidrógeno con energías de 0.5 a 100 KeV y helio con una distribución energética que abarca el

mismo rango pero con una extensión hasta energías de 3.5 MeV³⁾.

Las superficies de los constituyentes del recipiente de contención de plasma, denominadas primeras paredes, sometidas a las radiaciones ya mencionadas, liberan partículas que se constituyen en impurezas indeseables ya que influyen negativamente en el mantenimiento y estabilidad del plasma⁴⁻⁷⁾.

Las impurezas son liberadas por medio de tres procesos principalmente^{8,9)}:

- i) Evaporación desde zonas sobrecalentadas de las primeras paredes.
- ii) Remoción de átomos de la superficie (sputtering) y ampollamiento de la misma (blistering) al incidir iones, átomos neutros y neutrones sobre ellas.
- iii) Desorción provocada por iones, electrones y fotones.

En la Fig. I-6 del Cap. I se puede observar un esquema de los procesos que se producen.

De lo expuesto, y teniendo en cuenta el sobre costo de operación de los reactores por deficiencia en el conocimiento de los efectos de radiación en los materiales¹⁾ se deduce la importancia del estudio de estos procesos y el enorme esfuerzo canalizado en esta dirección en diversos laboratorios del mundo.

III.B) DESCRIPCION DE PROCESOS

De los procesos descriptos en la introducción, los i) y iii) son los de menor importancia en su acción destructora y consiguientemente los menos estudiados.

La evaporación se puede hacer apreciable, solo si la energía liberada del plasma alcanza las primeras paredes en forma no uniformemente distribuida, ya sea espacialmente (sobrecalentamiento local)¹⁰⁾ o temporalmente (evaporación pulsada)¹⁰⁾; no obstante puede ser mantenida en valores bajos por un enfriamiento adecuado.

La desorción es un proceso que no ha sido estudiado con profundidad hasta el presente, con respecto a sus efectos en las primeras paredes; los estudios existentes han sido realizados principalmente en superficies lisas¹¹⁾, lo cual no coincide con el hecho

real de superficies fuertemente dañadas durante la operación del reactor. Se hacen necesarios, consecuentemente, estudios en estas condiciones.

Finalmente, está establecido que los procesos más importantes, y por consiguiente más profundamente estudiados, por sus efectos destructores en los materiales, son los enunciados en ii) en la Introducción.

III.B.1) Remoción de átomos desde la superficie

Este fenómeno fue detalladamente explicado en el Cap. I. No obstante es conveniente destacar aquí, que en el caso de las primeras paredes de los reactores de fusión, estas se verán sometidas a bombardeo de partículas livianas (ej.: H, He, neutrones) en comparación con las partículas pesadas, objeto de los extensos estudios existentes sobre el fenómeno de erosión^{13,14)}.

En el caso de partículas livianas, el coeficiente S definido en el Cap. I es bajo ($\leq 10^{-2}$ átomos/ion incidente), y debido al hecho de que las partículas penetran profundamente en el material pueden quedar atrapadas allí formando burbujas de gas. Estas conducen al mecanismo de daño explicado más adelante.

Por otra parte el coeficiente S de erosión es aún menor para el caso de neutrones incidiendo sobre las paredes ($\leq 10^{-4}$ átomos/neutrón)^{15,16)}.

Existen desacuerdos con respecto a las medidas de S realizadas por diferentes grupos. Esto hace necesarios posteriores estudios para dilucidar las causas de discrepancia.

III.B.2) Ampollamiento de superficies (Blistering)

III.B.2.a) Evidencias experimentales y técnicas de estudio.

Johannes Stark fue el primero en observar este proceso (en 1912) al irradiar vidrio con gases inertes¹⁷⁾. No obstante no se prestó demasiada atención al fenómeno. Primak¹⁸⁾ y Kaminsky¹⁹⁾ redescubrie-

ron el fenómeno cincuenta años más tarde, en investigaciones directamente vinculadas con desarrollos tecnológicos. Debido a los efectos indeseables que este proceso tendría en el funcionamiento de los futuros reactores de fusión^{20,21)} (esto se deduce de las investigaciones que actualmente se realizan en prototipos), el estudio del fenómeno creció en importancia y actualmente gran número de laboratorios se dedican a investigaciones de este tipo. En la tabla III-1 se puede apreciar un cuadro que muestra el tipo de materiales en estudio (potenciales constituyentes de las primeras paredes).

Material	ion incid.	Energía	Dosis (iones/cm ²)	Referencia
Nb	He ⁺	0.1-1.5 MeV	6.28x10 ¹⁷ a 6.28x10 ¹⁸	(22) (23)
Mo	He ⁺	{ 2 - 15 KeV 20 - 80 KeV	6.28x10 ¹⁷	(24)
			5.0 x10 ¹⁷ a 6.0 x10 ¹⁷	(25)
V	He ⁺ D ⁺	0.1-0.5 MeV	6.28x10 ¹⁸	(23)
Be	He ⁺ D ⁺	15 KeV	6.28x10 ¹⁷ a 6.28x10 ¹⁸	(26)
Acero inoxidable 304, 316	He ⁺	0.5 MeV	6.28x10 ¹⁷ a 6.28x10 ¹⁸	(23)
Berilio sinterizado	} He ⁺	0.1 MeV	6.28x10 ¹⁸	(27)
Al ₂ O ₃ -Al sinterizado				

Tabla III-1: Materiales más estudiados por su potencial aplicación en la constitución de las primeras paredes de los futuros reactores de fusión.

En el curso de estos estudios se ha evidenciado que la acumulación de gases inertes en el interior de las primeras paredes por efecto del bombardeo de iones energéticos de hidrógeno y helio, y la formación de gases inertes a partir de productos de reacciones nucleares provocadas por bombardeo neutrónico, conducen al desarrollo de verdaderas ampollas (blisters) en la superficie de las

primeras paredes, consistentes en un levantamiento de la misma en forma de casquetes, que en algunos materiales de los propuestos para primeras paredes, adoptan formas prácticamente circulares, mientras que en otros son un poco más irregulares, tal como se puede observar en la Fig. III-1.

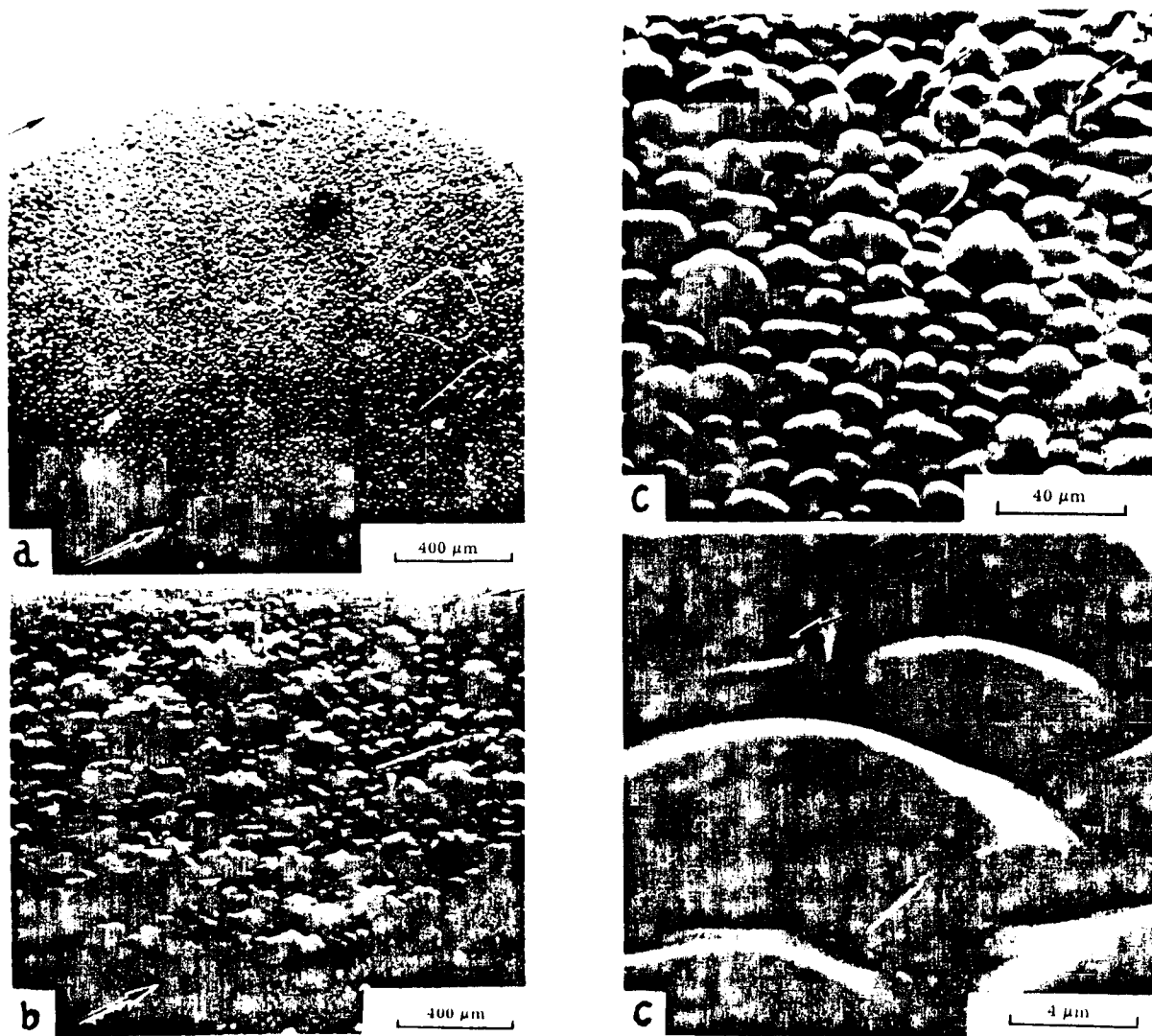


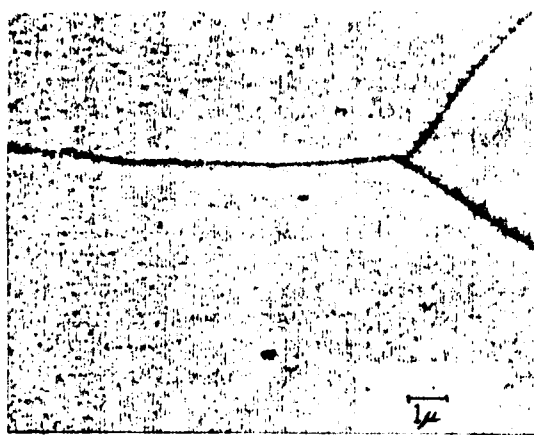
Fig. III-1. Micrografía electrónica por reflexión:

a) De una superficie de niobio monocristalino (orientación (111)), luego de irradiación a temperatura ambiente con dosis totales de 1.0 C/cm^2 (6.28×10^{18} iones/ cm^2) de iones $^4\text{He}^+$ de 0.5 MeV dirigi-

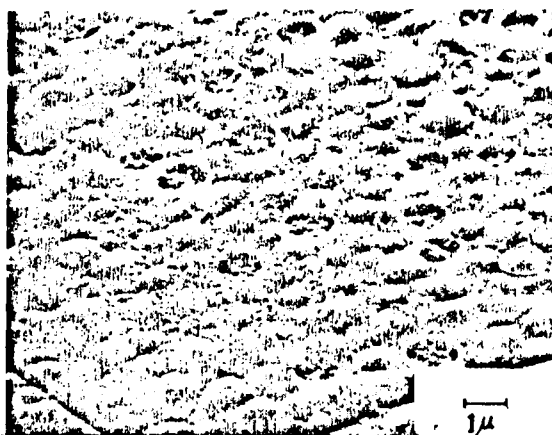
dos en ángulo de incidencia de 5° con respecto a la normal a la superficie.

b) Iguales condiciones de irradiación que en a), pero sobre nio-
bio policristalino.

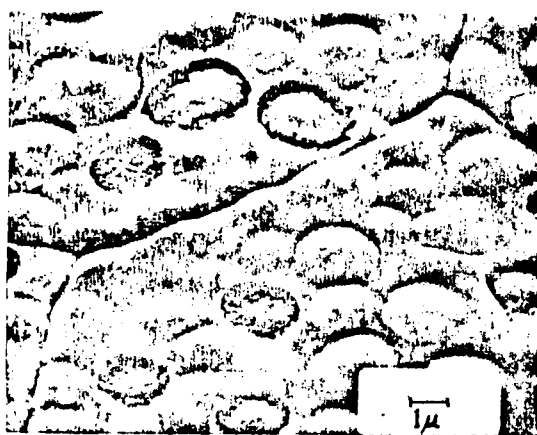
c) Micrografía con mayor aumento, de la zona mostrada en b). Pue-
den notarse las fracturas en algunas ampollas.³⁰



d.1



d.2



d.3



d.4

Fig. III-1. d) Ampollamiento de superficie de molibdeno irradiada con iones de He de diferentes energías. d.1) 7KeV, d.2) 20 KeV, d.3) 50 KeV, d.4) 80 KeV.²⁵⁾

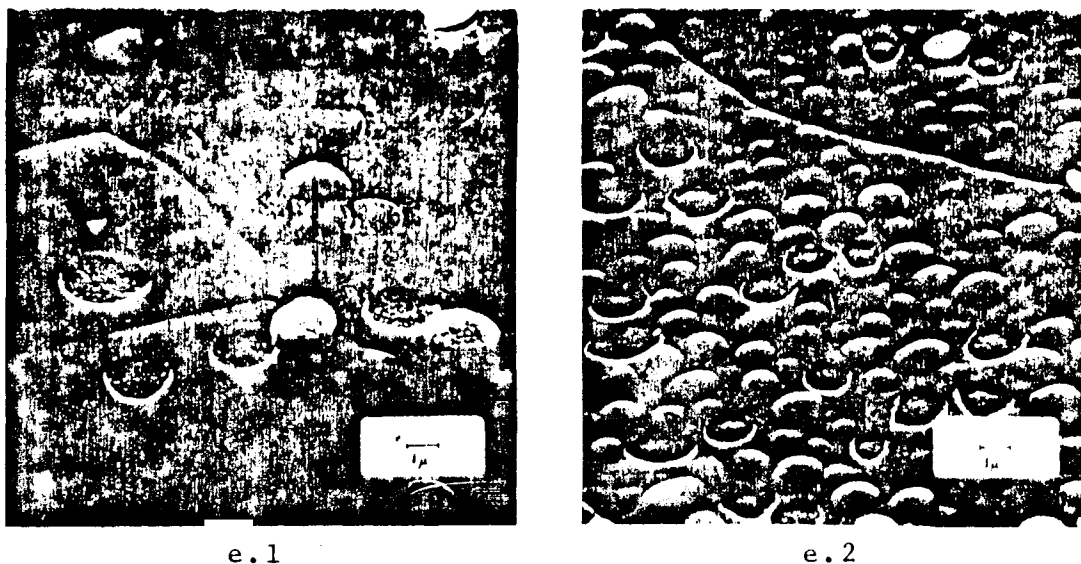


Fig. III-1. e) Ampollamiento de superficie de molibdeno luego de bombardeo con iones He^+ de 36 KeV. e.1) Dosis de irradiación 6×10^{17} iones/cm². e.2) 1.2×10^{18} iones/cm² (225)

Como puede observarse en las figuras, en algunos casos estos casquetes se separan completamente de la superficie, mientras que en otros sólo se observan rupturas parciales.

Los parámetros de importancia en este fenómeno son : a) tamaño y forma de las ampollas, b) espesor de pared de los casquetes, c) número de ampollas, d) profundidad media de penetración de las partículas bombardeantes y ancho a altura mitad del máximo del perfil de implantación de las partículas, e) dosis de partículas bombardeantes necesarias para la aparición de ampollas en la superficie del sólido.

Las técnicas experimentales utilizadas en el estudio de dichos parámetros son: i) Microscopía electrónica por reflexión (MER), fundamentalmente para el estudio de las formas, tamaños, distribución y tipo de ampollas producidas. ii) Microscopía electrónica por transmisión (MET) utilizada para el estudio de las burbujas que se forman en el interior del material, producidas por coalescencia de átomos de gas (He, H), y que constituyen el paso previo a la aparición de ampollas en la superficie. iii) Retrodispersión de Rutherford de partículas livianas con la técnica de doble alineación, la cual permite la medición de las profundidades medias de penetración de las partículas y la cantidad de éstas que quedan atrapadas en el material. Una explicación detallada de esta técnica

ca es expuesta por Hufschmidt et al.²⁸⁾.

A pesar de la gran cantidad de información experimental acumulada, los mecanismos básicos de formación de ampollas son poco conocidos, quizás por el hecho que el mayor esfuerzo se ha canalizado hacia la búsqueda semiempírica de los materiales que minimicen este efecto destructor, pues urge la solución del problema tecnológico.

No obstante existen algunos modelos simplificados que tratan de explicar el fenómeno, y que se detallarán más adelante.

III.B.2.b) Fenomenología del daño por bombardeo de partículas y formación de burbujas.

De acuerdo a lo establecido en el Cap. I las partículas que penetran en un material pierden energía por el mecanismo de excitación electrónica²⁹⁾ y el de colisiones elásticas con los átomos del sólido¹⁸⁾. Al quedar reducida a ~ 25 eV la energía de las partículas bombardeantes, éstas quedan atrapadas en el sólido a una profundidad a partir de la superficie, determinada por la energía inicial de las partículas, la relación de masas de éstas y los átomos del material y la dirección de incidencia del haz respecto de la superficie del sólido. La distribución de partículas implantadas es aproximadamente de la forma descripta en el Cap. I. Simultáneamente aparece una gran concentración de defectos (vacancias) formados por el desplazamiento de los átomos del material, como consecuencia de las colisiones de las partículas incidentes contra ellos, y por colisiones entre ellos. Estas vacancias coalescen y forman cavidades que pueden convertirse rápidamente en verdaderas burbujas de gas, como consecuencia del atrapamiento en ellas de los átomos de gases inertes que han quedado anclados a su alrededor. La existencia de estos átomos en la zona nombrada se justifica por lo que se explica en base a la Fig. III-2. (Pág.59).

El fenómeno de formación de burbujas se ve facilitado, como consecuencia de la baja solubilidad observada para gases inertes en sólidos, y la baja energía superficial presentada por cavidades^{14,30)}

La distribución de daño sigue una ley similar a la de partícu-

las implantadas, pero con un corrimiento hacia la superficie del sólido en el valor de $\bar{R}_p$; la curva de daño se acerca a la de partículas y toma una forma más aproximada a la gaussiana, a medida que la relación M_2/M_1 aumenta; esto puede observarse en la Fig. III-2 que representan cálculos de Sigmund³¹⁾.

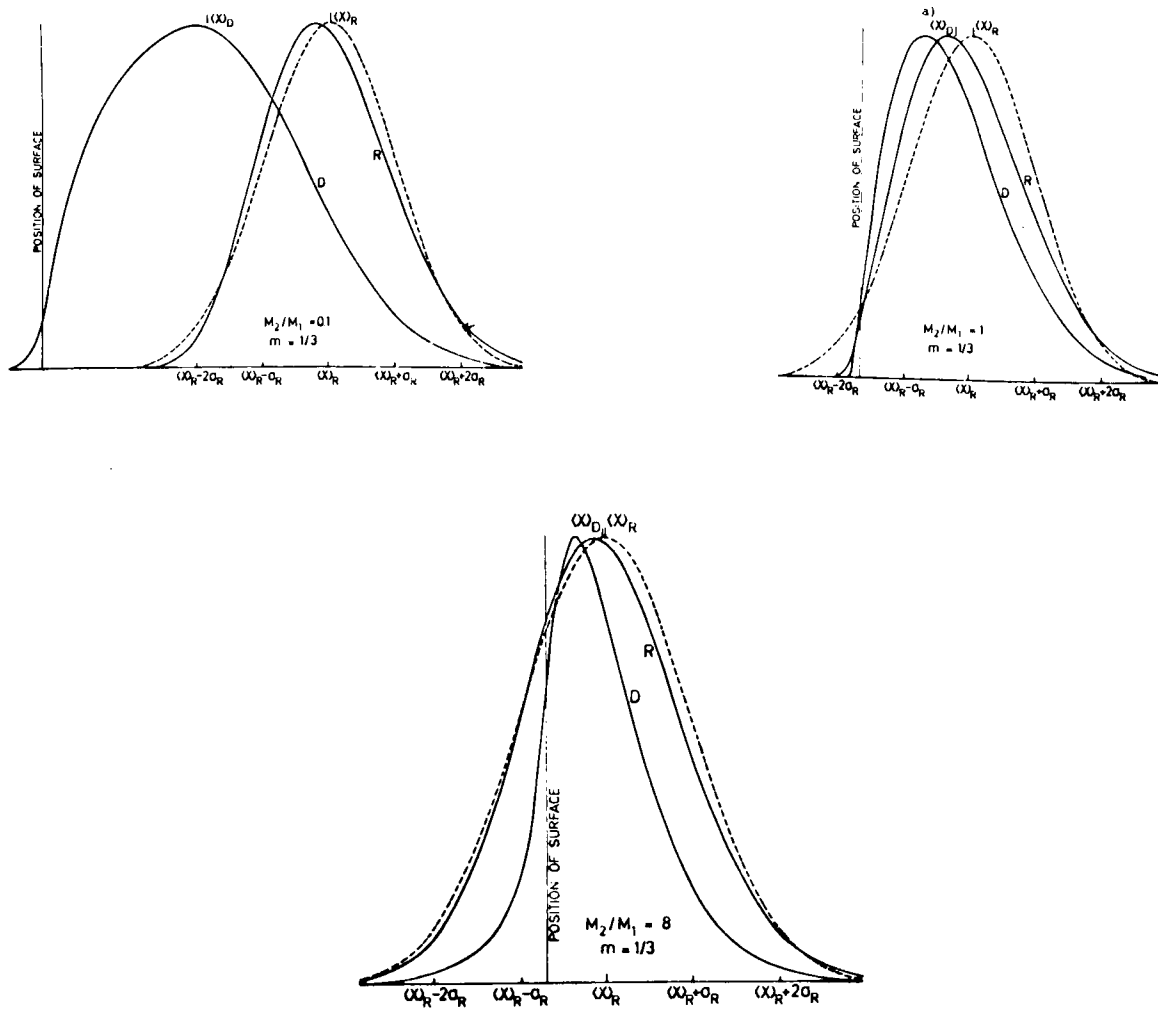
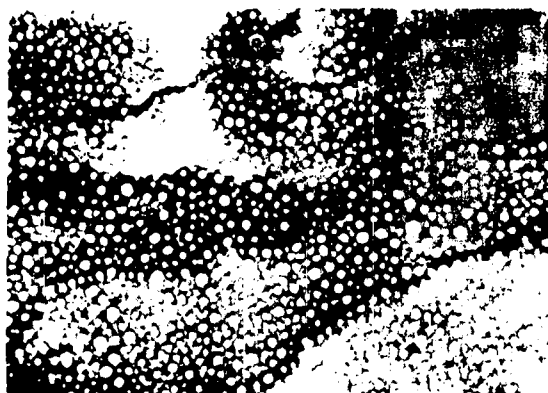
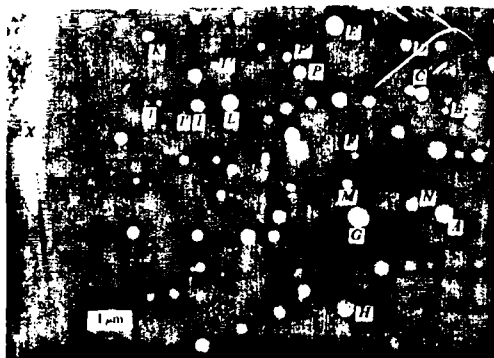


Fig. III-2. Distribuciones de daño y rango proyectado de partículas implantadas. Línea de trazos: distribución gaussiana. Líneas llenas: D) daño, R) partículas. $\langle x \rangle_R \equiv \bar{R}_p$, $\langle x \rangle_D \equiv \bar{R}_D$, $\sigma_R \equiv \Delta \bar{R}_p / 2$; m es el exponente de la energía en la expresión matemática para la sección eficaz de colisión, utilizada para el cálculo. M_2 : masa del átomo del sólido. M_1 : masa de la partícula incidente³¹⁾.

Los estudios de microscopía electrónica realizados, muestran que las burbujas poseen simetría aproximadamente esférica con diámetros comprendidos entre el límite de resolución del microscopio electrónico (15 Å) y cientos de Å³²⁻³⁵⁾, en la Fig. III-3 se pueden observar micrografías de burbujas.



a



b.1



b.2

Fig. III-3. Micrografías electrónicas por transmisión que muestran distribuciones de burbujas. a) Cobre irradiado con iones de A^{+} de 60 KeV hasta dosis de 10^{17} (iones/cm²) (temperatura durante la irradiación: 500°C). b) Cobre irradiado en condiciones similares al caso anterior, manteniendo la muestra a temperatura ambiente durante la irradiación: b.1) Distribución y tamaños de burbujas luego de un pulso de calentamiento a 800°C; b.2) Distribución y tamaños en la misma zona que en b.1) luego de otro pulso de calentamiento; se observa la coalescencia de algunas burbujas (ej.: F,C,J) y la desaparición de otras; líneas de dislocación en forma más definida.^{33,34)}

Toda la información experimental obtenida ha permitido establecer algunas hipótesis acerca de los mecanismos de formación de ampollas contenidas en modelos que se detallan a continuación.

III.C) MODELOS (DESCRIPCIÓN)

III.C.1) Condiciones para formación de ampollas.

Existen dos condiciones fundamentales para la formación de ampollas: a) La profundidad $\bar{\rho}_p$ a la cual se forman las burbujas, debe ser mayor que el espesor de la capa de material erosionada por la dosis crítica n_c (iones/cm²) necesaria para la formación de ampollas^{24,40}). Llamando N a la densidad atómica y S al sputtering yield ya definido, la condición anterior se expresa mediante la desigualdad $\bar{\rho}_p > S \cdot n_c / N$. Esta desigualdad se cumple para iones livianos tales como el helio e hidrógeno para el amplio rango de energías comprendido entre 0.5 KeV y 3 MeV, que abarcan las investigaciones realizadas. b) La difusividad y solubilidad de los gases inyectados debe ser pequeña dentro del material. Esta condición es cumplida para el caso de N, O, gases inertes pesados y helio. El hidrógeno no presenta esta característica y es conocida su gran solubilidad y difusividad³⁶). Lo expuesto anteriormente explica el hecho de la necesidad de altas dosis de hidrógeno ($> 5 \times 10^{18}$ ion/cm²)³⁷) para la formación de ampollas, en comparación con las dosis menores ($\sim 5 \times 10^{17}$ iones/cm²) necesarias para el caso del helio. Esta es la causa de la focalización de los estudios en el problema de la formación de ampollas por inyección de helio.

III.C.2) Modelo de Erents y McCracken

Erents y McCracken²⁵) establecieron conjuntamente con un trabajo experimental el modelo más citado en la literatura con respecto al mecanismo de formación de ampollas. Realizaron irradiaciones de molibdeno con iones de helio de energías comprendidas entre 7 y 80 KeV en ultra vacío; la temperatura de las muestras se mantuvo constante en cada irradiación; este parámetro fue distinto pa-

ra diferentes muestras, con el objeto de estudiar el efecto de la temperatura en la formación de ampollas. Se investigó en el rango de 300 a 1600 °K. Las muestras fueron examinadas por medio de la técnica (MER), midiéndose los diámetros de ampollas en función de la dosis total y de la energía de los iones incidentes. Además se obtuvo un espectro de gas desorbido en función de la temperatura de calentamiento, luego de la irradiación a temperatura ambiente.

La Fig. III-7 de la pág.66 , muestra dicho espectro.

En una de las irradiaciones (con iones He^+ de 20 KeV), fue medida la reemisión de helio en función de la dosis durante el bombardeo, cuya curva se reproduce en la Fig. III-4. En ella se puede observar una reemisión constante ($< 10\%$) de helio, seguida de un punto de ruptura y un rápido crecimiento hasta una reemisión de $\sim 100\%$. La dosis del punto de ruptura varía de acuerdo a la energía de los iones bombardeantes, siendo de $1-2 \times 10^{17}$ iones/ cm^2 para iones de 7 KeV, $4-6 \times 10^{17}$ iones/ cm^2 para iones de 20 KeV y de $5-7 \times 10^{17}$ iones/ cm^2 para iones de 36 KeV (a temperatura ambiente).

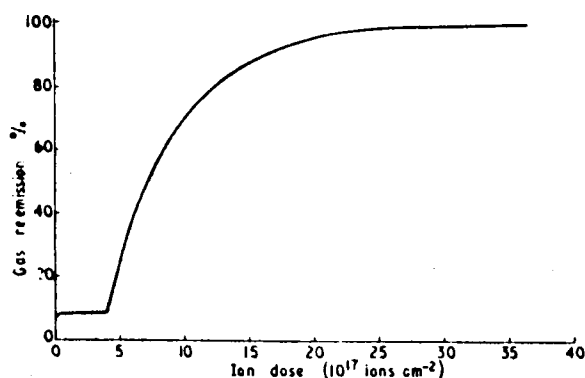


Fig. III-4. Reemisión de helio durante el bombardeo de Mo por iones He^+ de 20 KeV.

Las muestras examinadas que habían recibido una dosis de irradiación menor que la correspondiente al punto de ruptura no evidenciaban signos de formación de ampollas, aún a elevadas magnificaciones (25000 x) del microscopio.

Para dosis por encima del punto de ruptura aparecían las ampollas; se midieron los diámetros de las mismas obteniéndose una distribución aproximadamente gaussiana como lo muestra la Fig. III-5.

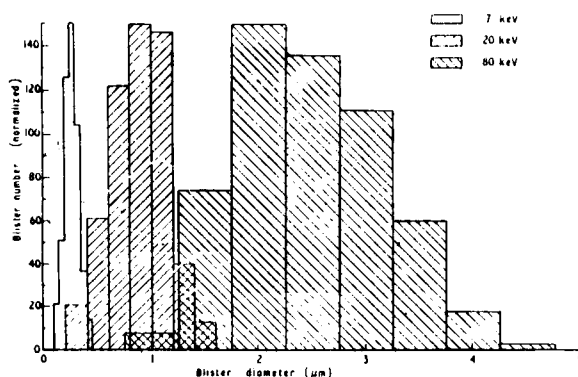


Fig. III-5. Distribución de tamaños de ampollas; $\text{He}^+ \rightarrow \text{Mo}^{25)}$

Teniendo en cuenta los datos anteriormente mencionados, Erents y McCracken elaboraron el siguiente modelo simplificado.

La curva de la Fig. III-4 indica que inicialmente una gran fracción de iones incidentes son atrapados en el material. El hecho de no observarse reemisión por debajo del punto de ruptura de la curva, es consistente con la baja difusividad observada para el helio en metales y contrasta con el comportamiento del hidrógeno a temperatura ambiente³⁸⁾. De lo expuesto se deduce consecuentemente un crecimiento en la concentración de helio en esta primera parte de la irradiación. Muestras examinadas por la técnica (MET) muestran la formación de pequeñas burbujas con diámetros comprendidos en el rango de 20 a 40 Å²⁵⁾. No obstante, según Erents y McCracken los tamaños de estas burbujas no crecen con la dosis, sino que

la densidad numérica de los mismos aumenta. El hecho de que las ampollas se presenten abruptamente en la superficie sugiere entonces que existe una concentración crítica por encima de la cual se presenta el fenómeno repentinamente. Esto se debería a una reducción en las distancias inter-burbujas, hasta un punto de interacción directa con coalescencia rápida de dichas burbujas, dentro de la zona de distribución de los iones implantados, a la profundidad determinada por la energía de los mismos. La coalescencia propuesta formaría burbujas de tamaño mayor, que por la presión ejercida por el gas contenido en su interior producirían finalmente la deformación plástica de la superficie con la forma ya observada en la Fig. III-1 y con eventual fractura en la periferia de la ampolla. En el punto de deformación plástica se cumple:

$$\pi r^2 P = 2 \pi r R Y \quad (\text{III.1})$$

$$r = \frac{2 R Y}{P} \quad (\text{III.2})$$

donde r es el radio de la ampolla, R el rango proyectado de los iones en el sólido (profundidad de penetración), Y la tensión de fluencia del material, y P la presión del gas dentro de la ampolla.

Erents y McCracken suponen que si una fracción constante del flujo de iones incidentes coalescen en las burbujas que finalmente producen las ampollas, la concentración crítica C (iones/cm³) estará dada aproximadamente por la relación

$$C = D / \Delta R \quad (\text{III.3})$$

donde D es la dosis (iones/cm²) incidente y ΔR es el ancho a altura mitad de la distribución de penetración de los iones, la cual ellos asumen aproximadamente igual al diámetro de las burbujas que originan las ampollas. Suponiendo que el gas cumple con la ley de los gases perfectos dentro de la burbuja, y considerando que en condiciones normalizadas para una presión de 1 atmósfera la concentración molecular es 2.7×10^{19} part/cm³, Erents y McCracken obtienen que la presión P dentro de la burbuja está

representada por

$$P = D / (2.7 \times 10^{19} \Delta R) \text{ Kg/cm}^2 \quad (\text{III.4})$$

De (III.3) y (III.2) se deduce consecuentemente

$$r = 5.4 \times 10^{19} \frac{RY}{C} \quad (\text{III.5})$$

Siendo por definición C e Y constantes para un dado material a una dada temperatura, se obtiene que en primera aproximación el radio de las ampollas es proporcional al rango de los iones en el metal. Del conocimiento de la dosis implantada $D = C \cdot \Delta R \approx 5 \times 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ y $\Delta R \approx 1000 \text{ \AA}$, Erents y McCracken obtienen una concentración $C \approx 5 \times 10^{22} \text{ at/cm}^3$. Teniendo en cuenta el valor del Y para el molibdeno ($5 \times 10^3 \text{ Kg/cm}^2$ ³⁹), obtienen:

$$\frac{r}{R} \sim 5 \quad (\text{III.6})$$

relación que está en relativo buen acuerdo con la relación observada experimentalmente. Debe tenerse en cuenta que Y varía con la temperatura del material, y con la orientación cristalográfica.

Por otra parte teniendo en cuenta que el rango R crece linealmente con la energía, para el rango de energías estudiado, ellos esperan que el radio de las ampollas debería ser proporcional a la energía, lo cual se cumple aproximadamente, como se observa en la Fig. III-6.

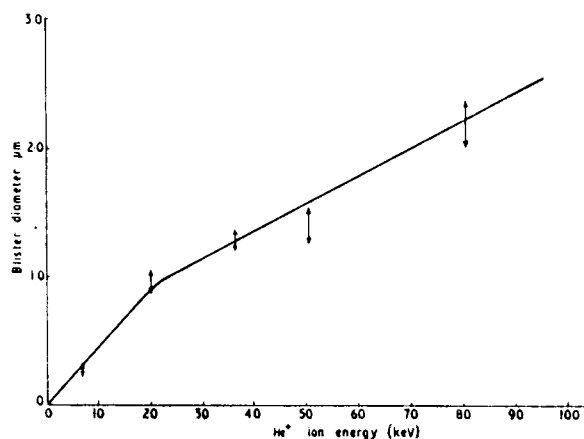


Fig. III-6. Diámetros de ampollas en función de la energía de los iones He⁺²⁵)

Erents y McCracken realizaron simultáneamente un estudio del espectro de desorción térmica del helio implantado, para diferentes dosis de implantación, cuyos resultados pueden observarse en la Fig. III-7.

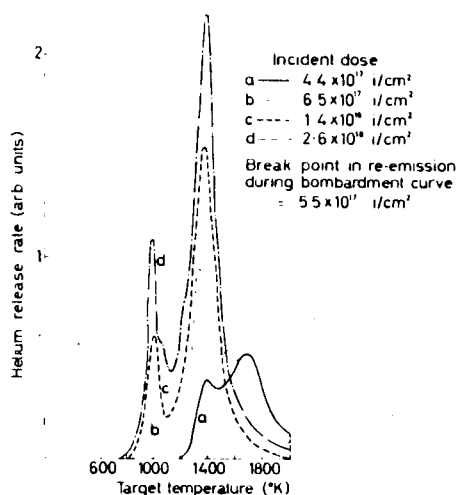


Fig. III-7. Espectro de liberación térmica de He atrapado en Mo, luego de una irradiación con He^+ de 36 KeV.

Como puede observarse, a un crecimiento de la dosis implantada una mayor fracción del gas es desorbida a temperaturas relativamente bajas (~ 1000 °K). El pico de desorción de 1000 °K parece tener una dosis umbral por debajo de la cual no es observado. Esta dosis es $\sim 5 \times 10^{17}$ iones/cm², coincidente con la aparición de ampollas en la superficie. Erents y McCracken atribuyen este pico a la desorción del gas desde las ampollas no fracturadas antes del calentamiento.

Como conclusiones Erents y McCracken establecen que: a) El ampollamiento de la superficie del material produce liberación del gas atrapado, siendo este el principal mecanismo de eyección de dicho gas. b) Las ampollas aparecen a una dosis crítica definida. c) Las dimensiones de las ampollas crecen con la energía de

los iones implantados. d) Las formas de las ampollas no dependerían de las propiedades de los materiales (esto no es correcto como se deduce de la observación de la Fig. III-1). e) El fenómeno de ampollamiento se circunscribe a irradiación con iones livianos, ya que con iones más pesados, debido a la fuerte erosión superficial y menor rango proyectado, el gas implantado es liberado antes que se acumule la suficiente cantidad dentro del sólido, para formar las burbujas.

III.C.3) Modelo de Roth

Roth⁴⁰⁾ ha desarrollado un modelo modificado de formación de ampollas, fundamentalmente fenomenológico. Dicho modelo es aplicado a la explicación de un trabajo experimental en el cual las irradiaciones fueron realizadas a energías de 1 a 2000 KeV.

De acuerdo a las mediciones realizadas por Roth, una densa distribución de pequeñas burbujas (~ 50 Å de diámetro) es observada para una dosis subcrítica de formación de ampollas. Debido a que el límite de resolución para estas mediciones es del orden de 30 Å, burbujas de tamaños menores no podían ser observadas. Adicionalmente se presentan burbujas mayores de ~ 500 Å de diámetro. Luego de la aparición de las ampollas en la superficie, el último tipo de burbujas desaparece.

Por otra parte las mediciones de Kaletta y Erlich⁴¹⁾, referentes a la dependencia de la densidad de burbujas y del radio de las mismas, con respecto a la profundidad de su ubicación en el material, para el caso de He implantado en vanadio, son tomadas por Roth para el análisis de su modelo.

La Fig. III-8 muestra los resultados para iones de He de 200 KeV. Se puede observar un pronunciado máximo en la distribución de la concentración de burbujas, el cual está muy cercano al máximo del rango proyectado promedio de los iones, calculado mediante la teoría de Schjøtt²⁹⁾. (Ver Fig. III-8, pág. 68).

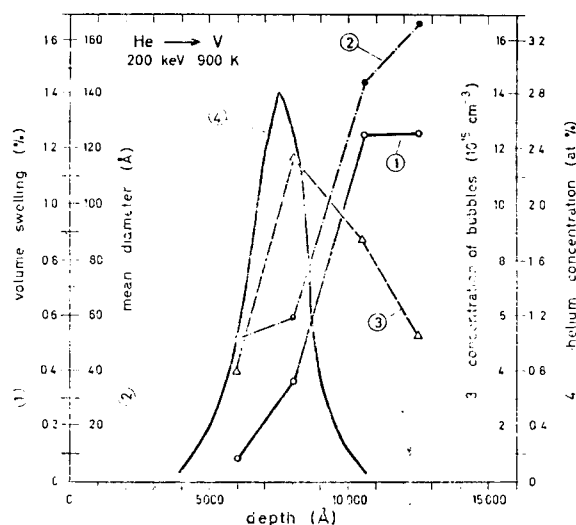


Fig. III-8. Dependencia de la densidad de burbujas y diámetro de las mismas con respecto a la profundidad, luego de una implantación de He^+ de 200 KeV en vanadio. La distribución en profundidad del He y la concentración y aumento del volumen (swelling) son valores calculados.⁴¹⁾

La hipótesis de la coalescencia de burbujas a una profundidad correspondiente a la de mayor concentración de iones, explica el acuerdo aproximado entre el espesor de los casquetes de las ampollas (en lo sucesivo por brevedad llamados con su denominación alemana Deckeldicke) y el rango proyectado medio de los iones, observado para el caso de energías de iones mayor que 20 KeV. Por debajo de estas energías, el Deckeldicke observado es un factor 2 a 4 veces mayor que el rango proyectado. Para explicar esta discrepancia con el caso de altas energías, Roth plantea un modelo modificado que emplea en parte los conceptos de Erents y McCracken.

Los iones He incidentes en el material se detienen en posiciones distribuidas alrededor del rango medio. Dicha distribución está en un buen acuerdo con los cálculos realizados a partir de la teoría de colisiones^{29,42)}. Los átomos de helio atrapados en las vacancias producidas por la irradiación, precipitan en burbujas de gas, las cuales producen el engrosamiento de la capa de material implantado. Debido a este efecto se inducen grandes tensiones la-

terales (ver Fig. III-9).

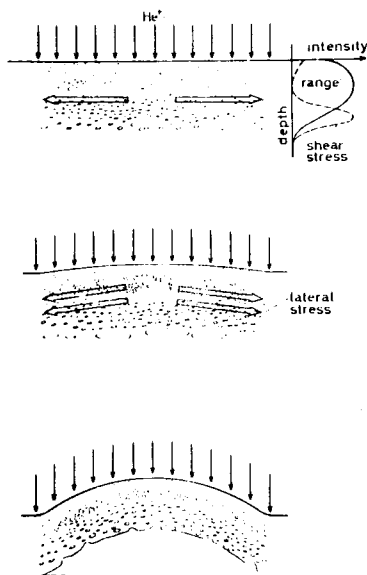


Fig. III-9. Mecanismo de formación de ampollas por acción combinada de la presión hidrostática dentro de las burbujas y las tensiones inducidas por la implantación.⁴⁰⁾

Las tensiones de corte son tomadas esquemáticamente como proporcionales al gradiente de concentración y tienen su máximo entre la capa implantada y el interior del material, tal como se puede observar en la Fig. III-9. Estas tensiones conducirán a la formación de líneas de dislocación, las cuales de acuerdo a los estudios de EerNisse⁴³⁾, producirían severos cambios en el comportamiento atómico, que involucran la difusión de vacancias y átomos del gas implantado. Esto podría ser la causa de las grandes burbujas anormalmente encontradas hacia el final de la distribución de rangos.

Los bordes de grano y líneas de dislocación son conocidas fuentes de vacancias, las cuales favorecen el crecimiento de las burbujas.

Las grandes tensiones producidas pueden ser las causantes de la formación de las grandes burbujas de helio, que son observadas después del bombardeo, a una profundidad donde la concentración de helio decrece pronunciadamente⁴¹⁾. Estas tensiones son proporcionales al engrosamiento y tienen su máximo en la región de las

grandes burbujas. Como las fuerzas producidas son paralelas a la superficie y son balanceadas por el material circundante, la capa implantada se halla en un equilibrio, que no obstante es inestable. Al crecer las grandes burbujas, empujan la capa implantada fuera de esta posición de equilibrio, y las fuerzas producidas deforman rápidamente la capa superficial como se puede observar en la Fig. III-9.

Al ser el rango máximo de penetración de iones del orden de 2 veces mayor que el rango medio, y estar las grandes burbujas ubicadas aproximadamente a la profundidad de R_p , se explicaría el hecho de los Deckeldicke observados con valores $R_p^{\text{máx}}$ mayores en un factor de dicho orden con respecto al rango proyectado medio.

Como conclusión, Roth establece que el modelo podría ser aplicable al caso de altas energías. No obstante el hecho de que en el rango de energías mayores de 20 KeV, se observa un valor en el Deckeldicke del mismo orden que el del rango proyectado promedio, hace pensar que no es correcta dicha extensión.

III.D) MODELO PROPUESTO

III.D.1) Hipótesis

Teniendo en cuenta todo lo anteriormente expuesto, y en base al estudio de numerosos trabajos experimentales, se desarrolla aquí un modelo que explicaría el mecanismo de formación de ampollas, para el caso de energías superiores a 20 KeV.

De observaciones microscópicas realizadas^{25,30,45)}, se deduce que para energías relativamente altas, como el caso del presente trabajo (de 20 KeV a 1.5 MeV), se producen burbujas de tamaños comprendidos entre 15 y 40 Å⁴⁶⁻⁵¹⁾, y de formas aproximadamente esféricas, nucleadas a profundidades correspondientes al rango proyectado promedio de los proyectiles. El presente modelo asume que se produce una coalescencia de estas burbujas, conduciendo a la formación de burbujas mayores de tamaño crítico nucleadas a una distancia $\bar{R}_p$ desde la superficie tal como se esquematiza en la

Fig. III-10. En este caso $\bar{R}_p$ es la profundidad media del perfil de concentración de iones, y puede ser diferente de $\bar{\rho}_p$, como consecuencia de que la distribución inicial de rango puede ser distorsionada por saturación, difusión y otros efectos. Esta distorsión es particularmente significativa a altas temperaturas y a bajas energías bombardeantes. En el caso de materiales constituidos por átomos pesados (por ej. Nb, Mo, V, estudiados por su potencial aplicación en la construcción de las primeras paredes), y que son bombardeados por iones He a temperatura ambiente, las distribuciones de iones implantados y daño producido se superponen tal como lo muestra la Fig. III-11. Este hecho facilita la nucleación de las burbujas a una profundidad correspondiente a la del rango proyectado de los iones.

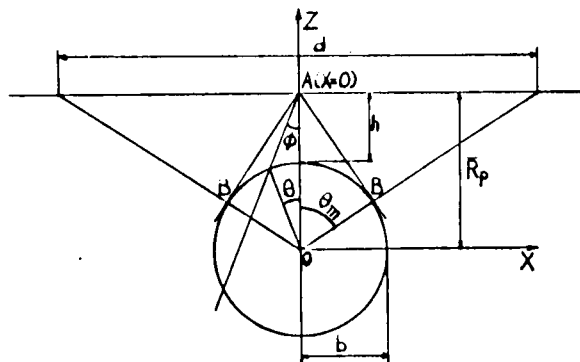


Fig. III-10. Burbuja de radio crítico b , ubicada a una distancia $\bar{R}_p$ por debajo de la superficie del material. Las máximas tensiones se desarrollan en los puntos A y B.

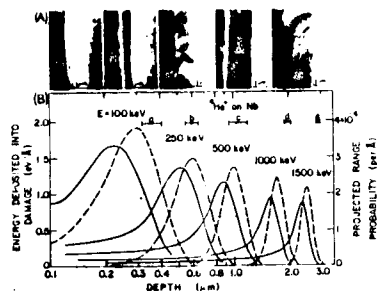


Fig. III-11. Gráfico de distribución probabilística de rango proyectado (curvas de trazos) y de daño (curvas continuas), en función de la profundidad de penetración en Nb, para iones bombardeantes ${}^4\text{He}^+$ de diferentes energías.⁵¹⁾

Teniendo en cuenta la baja movilidad de las burbujas³⁰⁾, y la hipótesis de formación de burbujas de tamaño crítico propuesta en el modelo; la súbita aparición de las ampollas en la superficie (al ser alcanzada la dosis crítica de iones implantados n_c), sugiere que, cuando las distancias entre las burbujas iniciales se ha reducido, como consecuencia de un crecimiento en la densidad numérica, se produce la rápida coalescencia de las mismas con formación de las burbujas críticas dentro de la distribución de rango proyectado de los iones incidentes. El gas inerte encerrado en estas burbujas ejerce una presión normal sobre la superficie de las mismas, y debido a la proximidad de la superficie del sólido, se produce una distribución anisotrópica de tensiones en el material; ésta puede resultar en una propagación de fracturas desde los puntos de máximas tensiones sobre la superficie de las burbujas críticas, de manera tal que la capa de material directamente encima de las mismas sean deformadas y luego parcial o totalmente fracturadas, con eyección de las mismas en este último caso.

Es conocido el hecho de que el estudio de las tensiones produ-

cidas en el material que rodea una cavidad sometida a presión interna, cuando dicha cavidad está cerca de una superficie, es matemáticamente intratable en tres dimensiones.

No obstante, Jeffery⁵²⁾ ha obtenido soluciones matemáticas exactas para el caso bidimensional representado por una placa de material isotrópico semi-infinita con una cavidad en su interior en la vecindad del borde de la lámina.

Dado que en el caso real de una burbuja, ésta puede ser seccionada por láminas diametrales perpendiculares a la superficie del sólido, éstas cumplirían con las condiciones del problema de Jeffery. Por lo tanto en el presente modelo se aplica a éstas, dicho tratamiento matemático, con el objeto de determinar los puntos de máxima concentración de tensiones, y calcular algunos de los parámetros medibles experimentalmente, que permitan verificar la aplicabilidad del modelo.

Los parámetros calculados comparables con los medibles experimentalmente son: el Deckeldicke y la dosis crítica necesaria para la formación de ampollas.

La extensión de la hipótesis de Jeffery del isotropismo del material, al caso real de burbujas formadas por irradiación de materiales mono y policristalinos (Nb, Mo, etc.), es justificable dado las evidencias experimentales de la no permanencia de fuerte anisotropismo en los mismos, luego de irradiaciones de altas dosis⁵³⁾.

III.D.2) Formulación matemática.

Se exponen a continuación sintéticamente los resultados matemáticos fundamentales que son utilizados⁵²⁾.

Llamando P a la presión dentro de la cavidad, las tensiones a lo largo del borde de la misma, están expresadas por

$$\sigma_c = P (1 + 2 \tan^2 \phi) \quad (\text{III.7})$$

teniendo en cuenta la hipótesis de que la presión normal sobre el

borde de la lámina semi-infinita es cero (esto es aproximadamente cierto en el caso de experimentos de irradiación de sólidos en alto vacío). Cada punto del borde de la cavidad está determinado por el ángulo ϕ ó θ (ver Fig. III-10), cumpliéndose la relación $\tan \phi = b \sin \theta / (\bar{R}_p - b \cos \theta)$. La función resultante $\sigma_c(\theta)$ tiene extremos en $\theta=0$ y $\theta=\theta_m = \cos^{-1}(b/\bar{R}_p)$, siendo el primero un mínimo y el segundo un máximo (ver demostración en apéndice I).

Por lo tanto las máximas tensiones se encuentran localizadas en B, los cuales son puntos de contacto entre el borde de la cavidad y las rectas trazadas desde A. En estos puntos las tensiones son:

$$\sigma_{c_{\text{máx}}} = P \frac{\bar{R}_p^2 + b^2}{\bar{R}_p^2 - b^2} \quad (\text{III.8})$$

La tensión a lo largo del borde de la lámina ($z = \bar{R}_p$ en la Fig. III-10) es obviamente función de x únicamente y está dada por:

$$\sigma_x|_{z=\bar{R}_p} = -4 P b^2 \frac{(x^2 - \bar{R}_p + b^2)}{(x^2 + \bar{R}_p - b^2)^2} \quad (\text{III.9})$$

donde el origen de coordenadas es el punto 0. La tensión máxima en este caso, se produce en el punto A ($x=0$), donde

$$\sigma_{x_{\text{máx}}} = 4 P \frac{b^2}{\bar{R}_p^2 - b^2} \quad (\text{III.10})$$

De la comparación de las tensiones máximas en A (III.10) y B (III.8), se deduce rápidamente que para $\bar{R}_p = \sqrt{3} b$, $\sigma_{c_{\text{máx}}} = \sigma_{x_{\text{máx}}} = 2 P$.

Por otra parte cuando $\bar{R}_p < \sqrt{3} b$, se deduce que $\sigma_{c_{\text{máx}}} < \sigma_{x_{\text{máx}}}$, y viceversa, cuando $\bar{R}_p > \sqrt{3} b$, $\sigma_{c_{\text{máx}}} > \sigma_{x_{\text{máx}}}$.

La solución para el problema tridimensional obtenida de esta forma, está justificada en base a que la simetría del problema implica que no existirán sustanciales diferencias con respecto al

bidimensional. Además los resultados obtenidos están en buen acuerdo con los valores experimentales.

Del conocimiento del diámetro de las ampollas y de la profundidad media $\bar{R}_p$, se calculan: a) el ángulo que ubica los puntos de máxima tensión sobre el borde de la cavidad (θ_m), el radio de las burbujas críticas (b), el Deckeldicke (h) (tomado como la distancia indicada en la Fig. III-10), la presión crítica P_c dentro de la burbuja y la dosis crítica (D_c) de iones implantados, necesaria para la formación de ampollas.

De la observación de la Fig. III-10 se obtienen directamente las expresiones matemáticas que permiten calcular los parámetros geométricos del modelo.

$$\begin{aligned}\theta_m &= \tan^{-1} (d/2 \bar{R}_p) \\ b &= \bar{R}_p \cos \theta_m \\ h &= \bar{R}_p - b\end{aligned}\tag{III.11}$$

La presión crítica P_c dentro de la burbuja, se calcula teniendo en cuenta que en el punto de máxima tensión $\sigma_{c_{\max}}$, la tensión de tracción debe ser igual al menos a la tensión de fluencia (Y) del material, para producir la ruptura de las uniones atómicas, por lo tanto de (III.7) y expresando ϕ en función de θ se tiene

$$P_c = \frac{Y}{1 + 2 \cot^2 \theta_m}\tag{III.12}$$

De acuerdo a las mediciones experimentales de Behrisch et al.⁵⁴⁾ y extrapolando para energías superiores a 20 KeV (ver Fig. III-12) el crecimiento lineal inicial en el número de iones atrapados (prácticamente independiente de la energía), en función de la dosis de implantación, indica que a estas dosis el escape de partículas por difusión (principalmente para iones He) es prácticamente despreciable, con lo que el atrapamiento hasta la dosis crítica es aproximadamente el 100 %*. Los resultados de Behrisch sugieren como justificable asumir que todos los iones implantados son atrapados, para las dosis y energías de bombardeo de los resultados experimen-

*Esto es cierto para energías superiores a 20 KeV, pues para el valor de dosis crítica ($5-6 \times 10^{17}$ iones/cm²), el cual es aproximadamente independiente de la energía, el valor del coeficiente de atrapamiento tiende a ubicarse en la zona de crecimiento lineal inicial (100% de atrap.) como se deduce de la Fig. III-12.

tales comparables con el modelo.

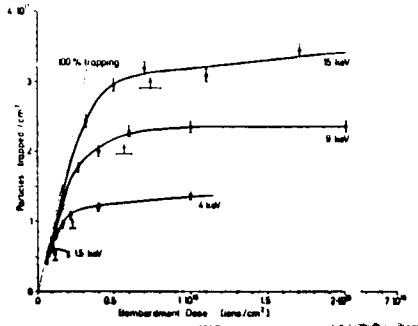


Fig. III-12. Atrapamiento de iones ^3He en Nb para diferentes energías de implantación. Las flechas indican las dosis críticas para formación de ampollas (Behrisch et al.⁵⁴).

La densidad atómica crítica n_c dentro de la burbuja crítica, puede ser obtenida a partir del conocimiento de P_c y usando la expresión matemática de Beattie y Bridgeman⁵⁵ (ver apéndice II) de la teoría cinética de gases no ideales. El uso de esa teoría, es debido a que las presiones P_c son suficientemente altas como para suponer el no cumplimiento de la ley de gases ideales (ver tablas I y II).

Debido a que el tamaño de las burbujas críticas es del orden de ΔR_p (ancho de altura mitad de la distribución de iones implantados), y teniendo en cuenta que el resto de burbujas más pequeñas y parte del gas que no han coalescido, ocupan densamente el resto de la capa implantada en todo el ancho ΔR_p ⁴⁰; la densidad crítica n_c está dada en promedio por la relación $n_c = D_c / \Delta R_p$ ³¹, de donde

$$D_c = n_c \cdot \Delta R_p \quad (\text{III.13})$$

D_c : dosis crítica necesaria para la aparición de ampollas.

Teniendo en cuenta las consideraciones realizadas inmediatamente después de la (III.10), se espera que ocurran dos casos diferentes: a) $\bar{R}_p < \sqrt{3}b$, en este caso se espera una propagación de fractura a lo largo del eje z (ver sistema de coordenadas de la Fig. III-10) desde el punto A hacia la superficie de la burbuja, tal como se puede observar en la Fig. III-13(a); b) $\bar{R}_p > \sqrt{3}b$, en este caso la fractura se desarrollaría a lo largo del círculo resultante de la intersección de la esfera de radio $r = b$ y el cono de ángulo $\theta = \theta_m$ (ver Fig. III-13(b)), y con dicha fractura propagándose a través del sólido a lo largo de las paredes del cono, como se esquematiza en dicha figura.

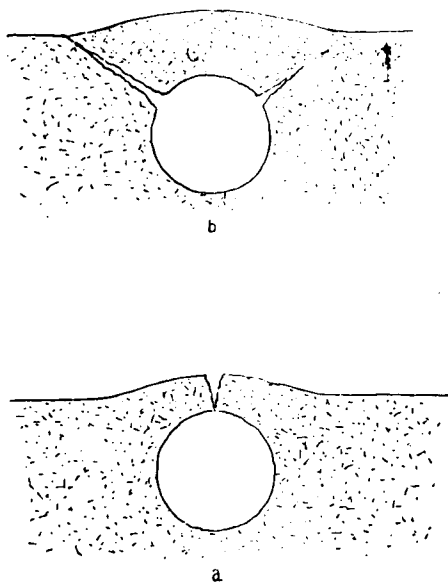


Fig. III-13.(a):Desarrollo de fractura para el caso en que $\bar{R}_p < \sqrt{3} b$. (b): Para $\bar{R}_p > \sqrt{3} b$.

III.E) COMPARACION DEL MODELO CON RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados experimentales disponibles para comparar con el modelo aquí desarrollado, abarcan un rango de energía de iones bombardeantes comprendido entre 20 y 80 KeV²⁵⁾ y 0.5 a 1.5 MeV^{22,30)}. Blancos de molibdeno policristalino fueron usados para el rango de energías menores y niobio poli y monocristalino, en el caso de las energías más altas. En ambos casos las irradiaciones se realizaron manteniendo las muestras a diferentes temperaturas durante el bombardeo. Las dosis fueron del orden de 0.1 a 1.0 C/cm² de iones He. Las mediciones se realizaron en ultravacío. Los diámetros y formas de las ampollas, número y Deckeldicks fueron estudiados con un microscopio electrónico por reflexión (MER) y un analizador óptico de dimensiones.

En los experimentos sobre niobio, el 75 % del número total de ampollas presentaban diámetros comprendidos en el rango 10 a 30µm; no obstante ampollas de hasta 500µm de diámetro fueron observadas.

En los experimentos sobre molibdeno el diámetro medio de las ampollas era de 0.9 µm para iones He de 20 KeV, 2 µm para 36 KeV y 2.4 µm para 80 KeV. (ver Fig. III-5). Las tensiones de fluencia del niobio y molibdeno tomadas de la literatura son: 5 x 10² Kg/cm² 30) y 5 x 10³ Kg/cm² 39) respectivamente. La tabla III-2 muestra los valores experimentales del trabajo de Erents y McCracken²⁵⁾. La tabla III-3 corresponde a las mediciones realizadas por Das y Kaminsky³⁰⁾. Los valores teóricos fueron calculados utilizando las ecuaciones (III.11)y(III.12). Teniendo en cuenta la simplicidad del modelo, y que las mediciones experimentales involucran errores del orden del 20 %, el acuerdo entre valores teóricos y experimentales es bueno.

La desigualdad $\bar{R}_p > \sqrt{3} b$, que debe verificarse para la producción de fractura de borde en las ampollas, es cumplida por los valores de $\bar{R}_p$ (medido) y b (calculado), tanto para el caso del molibdeno como para el caso del niobio, irradiados ambos a temperatura ambiente.

TABLA III-2

Mo irradiado con iones de He de 20, 36 y 80 KeV a Temp. ambiente

Experimental ²⁵			Teórico						
E(KeV)	d(μ m)	D _c (at/cm ²)	$\bar{R}_p$ (μ m)	$\theta_m(^{\circ})$	b(μ m)	h(μ m)	P _c (Kg/cm ²)	D _c (at/cm ²)	
20	.9	5x10 ¹⁷	.12	75	.03	.09	3.13x10 ³	3.95x10 ¹⁷	
36	2	6x10 ¹⁷	.21	78	.04	.17	4.49x10 ³	4.95x10 ¹⁷	
80	2.4	-	.46	69	.16	.30	2.78x10 ³	3.55x10 ¹⁷	

TABLA III-3

Nb(templado en frío) irradiado con He⁺ de 0.5 MeV a Temp. ambiente

Experimental ³⁰				Teórico					
$\bar{R}_p$ (μ m)	d(μ m)	h(μ m)	D _c (at/cm ²)	$\theta_m(^{\circ})$	b(μ m)	h(μ m)	P _c (Kg/cm ²)	D _c (at/cm ²)	
1.5	10	1.2	6.28x10 ¹⁷	73	.43	1.07	4.18x10 ²	4.8x10 ¹⁷	
1.5	30	1.2	6.28x10 ¹⁷	84	.15	1.35	4.84x10 ²	4.92x10 ¹⁷	

III.F) DISCUSION

De acuerdo a lo establecido por Das y Kaminsky³⁰⁾, las burbujas se forman y permanecen a una profundidad correspondiente a la del rango proyectado de los iones implantados, cuando las irradiaciones se realizan a temperatura ambiente. Teniendo en cuenta este hecho experimental, el presente modelo sugiere la formación de burbujas de tamaño crítico, nucleadas estadísticamente en diferentes zonas dentro de la capa implantada, por efecto de coalescencia rápida de las burbujas iniciales de tamaño menor, cuando la dosis crítica ha sido alcanzada.

Si las burbujas críticas se nuclean suficientemente apartadas, se formarían las ampollas separadas tal como se observa en el esquema de la Fig. III-14(a) y lo cual explicaría la estructura de ampollas mostradas en la Fig. III-1. Este nucleamiento estadístico puede deberse al hecho de que las burbujas iniciales presentan varios tamaños comprendidos entre 15 y 40 Å, y a que las mayores actuarían como centros atractivos, debido al campo de tensiones

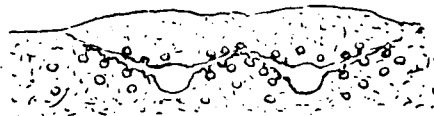
desarrollado a su alrededor. Una vez alcanzado el tamaño crítico de las burbujas, la propagación de las fracturas desarrolladas a partir de ellas a través del sólido, podrían interceptar en su camino burbujas no coalescidas, cuyo gas al inyectarse contribuiría a la presión sobre la parte inferior del casquete de la ampolla. Esta ruptura de pequeñas burbujas explicaría la estructura de hoyos observada en el interior de las ampollas (ver Fig. III-15).

La forma de cúpula adoptada por las ampollas es una consecuencia de la acción conjunta del mecanismo de propagación de fractura y presión ejercida sobre la capa de material encima de la burbuja crítica.

Por otra parte si las burbujas críticas se nuclean en posiciones más cercanas, las fracturas provenientes de diferentes burbujas pueden interceptarse y contribuir así al desarrollo de ampollas de mayor tamaño y de formas irregulares (ver Fig. III-14(b)), tales como las observadas por Das y Kaminsky^{22,30}).



a



b

Fig. III-14. Mecanismos posibles para la formación de ampollas de diferentes tamaños.



Fig. III-15. Estructura interior de ampollas formadas en erbio por incidencia de iones $\text{He}^{63})$

Los estudios realizados mediante el (MER)^{22,25,30)}, muestran que la forma y dimensiones de las ampollas dependen fuertemente del material y de sus condiciones estructurales, así como también de la temperatura y la energía de los iones incidentes. En el caso de niobio irradiado a temperatura ambiente, las ampollas observadas se apartan de formas circulares perfectas y unas pocas de ellas están parcial o totalmente fracturadas. Por el contrario el molibdeno presenta ampollas con formas prácticamente circulares, y con una gran proporción de las mismas completamente fracturadas en su periferia. Este comportamiento diferente, sugiere que las fracturas alcanzarán o no la superficie del material, dependiendo de las condiciones físicas del mismo que influyan en la producción de fracturas estables o inestables.

Por otra parte las muestras de molibdeno irradiadas a 1100°K ²⁵⁾ muestran ampollas fracturadas en la parte superior de la cúpula (ver Fig. III-16). Irradiaciones a esta temperatura producirían, debido a una difusión favorecida hacia la superficie por la distribución de daño, un nucleamiento de las burbujas críticas a distancias desde la superficie, tales que se cumpla $\bar{R}_p \leq \sqrt{3} b$. De acuer-

do al presente modelo esta condición conduciría a una propagación de fractura desde A hacia la superficie de la burbuja (ver Fig. III.13(a)), y simultáneamente la propagación de otra a lo largo del cono definido por θ_m . Este hecho explicaría el comportamiento de las ampollas observado en la Fig. III-16.



Fig. III-16. Molibdeno irradiado a 1100 °K de temperatura con iones He^+ de 36 KeV. Se observan ampollas fracturadas en la parte superior y una de ellas con fractura periférica parcial simultáneamente con la superior.²⁵⁾

De acuerdo a los datos conocidos^{22,25 30)} el diámetro de las ampollas y el Deckeldicke crecen con la energía en forma aproximadamente lineal. Teniendo en cuenta las mediciones experimentales, para el rango de energía en que se cumple el modelo, el rango proyectado promedio se puede expresar de la siguiente forma³¹⁾.

$$\bar{R}_p = \frac{C_i(\mu) 100 A_2 (z_1^{2/3} + z_2^{2/3})^{1/2}}{z_1 z_2 \rho} E \quad (\text{III.14})$$

donde $\bar{R}_p$ se expresa en Å y E en KeV; $C_i(\mu)$ es una función de la relación de masas de iones incidentes y átomos del blanco; ρ es la densidad del blanco en gr/cm^3 ; z_1 y z_2 son los números atómicos de proyectiles y átomos del blanco respectivamente; A_2 la ma-

sa de los átomos del blanco. Por otra parte, de acuerdo al modelo propuesto, no obstante ser los valores del Deckeldicke del orden de $\bar{R}_p$, éstos serían menores que $\bar{R}_p$ (ver Fig. III-10).

Con el objeto de realizar un análisis comparativo, en la Fig. III-17, se reproduce la Figura 4 del trabajo de Roth⁴⁰⁾, en la que se introducen los valores calculados con el presente modelo y que representan el diámetro de las ampollas y el Deckeldicke en función de la energía de los iones bombardeantes. Los triángulos representan los valores de Deckeldicke y rango proyectado para irradiación de molibdeno por iones He; los cuadrados representan los diámetros medios de las ampollas desarrolladas en la superficie para este caso (valores calculados, Tabla I). Las dos cruces, una de las cuales encerrada en un círculo, representan los valores de rango proyectado y Deckeldicke para He en niobio respectivamente (valores calculados, Tabla II).

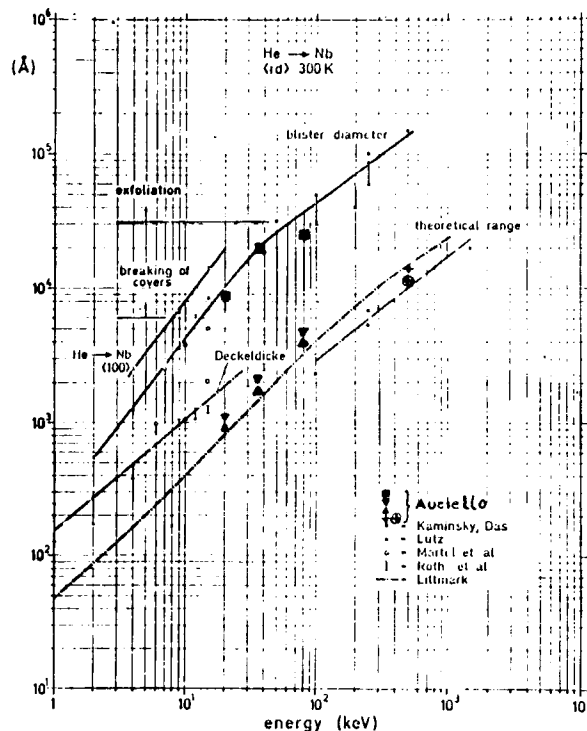


Fig. III-17. Diámetro de ampolla y Deckeldicke vs. energía de iones He^+ implantados en Nb.⁴⁰⁾ • Kaminsky y Das⁵⁶⁾; x H. Lutz⁵⁷⁾; • Martel et al.⁵⁸⁾; I Roth et al.⁵⁹⁾ y Risch et al.⁶⁰⁾; --- Littmark⁴²⁾ (teórico); Auciello⁶¹⁾ (teórico): ■ Diámetros de ampollas, ▼ Rango proyectado, ▲ Deckeldicke (valores para He^+ -Mo). + Rango proyectado, ⊕ Deckeldicke (valores para He^+ (0.5 MeV) - Nb).

Como se observa los valores calculados cumplen aproximadamente con la linealidad anteriormente predicha.

La proximidad observada entre los valores para el sistema He-Mo y el cálculo teórico de Littmark⁴²⁾ para He-Nb, se explica por el hecho de que el rango proyectado depende fundamentalmente del frenamiento por colisiones elásticas, y dado la similitud entre las masas del Nb y Mo, es dable esperar que no existan grandes diferencias en los rangos proyectados del He en ambos materiales.

Por otra parte los valores para el sistema He-Nb, del presente trabajo están en acuerdo con los representados en el trabajo de Roth (Fig. III-17).

III.C) CONCLUSIONES

El presente modelo para mecanismo de formación de ampollas en materiales irradiados con gases inertes (He), propone la existencia de un mecanismo de nucleación de burbujas pequeñas iniciales que conducen a burbujas de tamaño crítico, a una profundidad correspondiente a la profundidad media de concentración de partículas implantadas. Estas burbujas críticas originarían las ampollas por un mecanismo de propagación de fractura, desde los puntos de mayor concentración de tensiones sobre la superficie de las mismas.

Del conocimiento del diámetro de las ampollas y la profundidad media de la concentración de iones implantados, los parámetros más importantes del fenómeno son calculados y comparados con los medidos experimentalmente.

Estos son: a) radio de las burbujas críticas, b) Deckeldicke, y c) dosis crítica de iones necesaria para aparición de ampollas en la superficie del material.

El acuerdo entre valores teóricos y experimentales, es bueno dado la simplicidad del modelo y la complejidad del fenómeno físico.

El presente modelo no sólo explicaría el rompimiento de las ampollas en la periferia de las mismas, sino también el que se produce, en determinadas condiciones de irradiación, en la parte superior de los casquetes. Los modelos existentes no tienen en cuen-

ta este tipo de fractura.

Estudios adicionales, por medio de MET, del diámetro de las burbujas inmediatamente antes de alcanzar las dosis críticas; y por medio de MER de las formas de los casquetes de las ampollas, serían necesarios para corroborar la validez del modelo.

El trabajo de Roth⁴⁰⁾, recibido en momentos en que se finalizó el presente, contribuiría a pensar en la validez de este modelo, por cuanto Roth observó experimentalmente mediante MET una distribución densa de burbujas de pequeño tamaño (~ 50 Å en diámetro) y burbujas de ~ 500 Å en la zona implantada. Luego de la aparición de las ampollas en la superficie, las burbujas mayores desaparecían.

APENDICE I.

Comprobación de la existencia de mínimo en $\sigma_c(\theta)$ para $\theta=0$ y máximo para $\theta \equiv \theta_m = \cos^{-1}(b/\bar{R}_p)$.

De la Fig.III-10 (pág. 71) se deduce que

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{b \operatorname{sen} \theta}{\bar{R}_p - \cos \theta} \quad (1)$$

Luego, reemplazando esta expresión en

$$\sigma_c = P (1 + 2 \operatorname{tg}^2 \phi)$$

se tiene

$$\sigma_c = P \left[1 + \frac{2 b^2 \operatorname{sen}^2 \theta}{(\bar{R}_p - b \cos \theta)^2} \right] \quad (2)$$

Derivando la (2) con respecto a θ se tiene

$$\frac{d \sigma_c}{d \theta} = 4 P b^2 \operatorname{sen} \theta \frac{\cos \theta (\bar{R}_p - b \cos \theta) - b \operatorname{sen}^2 \theta}{(\bar{R}_p - b \cos \theta)^3} \quad (3)$$

igualando a 0 la (3), la ecuación resultante se cumple para $\theta=0$ y para $\theta = \cos^{-1}(b/\bar{R}_p)$.

Elaborando matemáticamente la (3) se puede expresar

$$f'(\theta) = \frac{d \sigma_c}{d \theta} = 4 P b^2 \operatorname{sen} \theta \frac{\bar{R}_p \cos \theta - b}{(\bar{R}_p - b \cos \theta)^3}$$

luego haciendo $\frac{d f'(\theta)}{d \theta}$ se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{d f'(\theta)}{d \theta} &= 4 P b^2 \cos \theta \frac{\bar{R}_p \cos \theta - b}{(\bar{R}_p - b \cos \theta)^3} - \\ &- 4 P b^2 \operatorname{sen}^2 \theta \frac{\bar{R}_p^2 - 3b^2 + 2\bar{R}_p b \cos \theta}{\bar{R}_p - b \cos \theta} \end{aligned} \quad (4)$$

de la (4) se tiene que

$$\left. \frac{d f'(\theta)}{d \theta} \right|_{\theta=0} = \frac{4 P b^2}{(\bar{R}_p - b)^2} \quad \text{siempre} > 0 \quad (5)$$

y

$$\begin{aligned} \left. \frac{d f'(\theta)}{d \theta} \right|_{\theta=\cos^{-1}(b/\bar{R}_p)} \\ = -4 P b^2 \bar{R}_p \operatorname{sen} \cos^{-1}(b/\bar{R}_p)^2 \end{aligned} \quad (6)$$

siempre < 0

De acuerdo a las condiciones matemáticas conocidas, las (5) y (6) verifican que en $\theta=0$, $\sigma_c(\theta)$ es un mínimo, y en $\theta \equiv \theta_m = \cos^{-1}(b/\bar{R}_p)$, $\sigma_c(\theta)$ es un máximo.

APENDICE II.

Cálculo de densidad atómica crítica n_c dentro de la burbuja crítica, a partir de la ecuación de Beattie y Bridgeman⁵⁵⁾.

La ecuación se expresa de la siguiente forma

$$P_c = \left[\frac{R T (1 - \epsilon)}{V_c^2} \right] (V_c + B) - \frac{A}{V_c^2} \quad (1)$$

donde:

$$\begin{aligned} A &= A_0 (1 - a/V_c) & V_c &= \frac{v_c}{n_c} \quad \frac{\text{litros}}{\text{mol}} \\ B &= B_0 (1 - b/V_c) & v_c &: \text{volumen de las burbujas críticas} \\ \epsilon &= \frac{c}{V_c T^3} & n_c &: \text{n}^\circ \text{ de moles contenidos} \end{aligned}$$

A_0 , B_0 , c , a y b con parámetros con valores constantes para cada gas. En el caso que ocupa el presente trabajo, los valores de estos parámetros para el helio son:

$$\begin{aligned} A_0 &= 0.0216 \\ B_0 &= 0.01400 \\ a &= 0.05984 \\ b &= 0 \\ c &= 40 \end{aligned}$$

Por otra parte R es la constante de los gases y T la temperatura en °K. Para temperatura ambiente se tiene

$$RT = 24.0567$$

Reemplazando los valores anteriores en la ecuación (1) se tiene P_c en función de V_c .

Calculando P_c mediante la fórmula (III.12) para cada burbuja crítica, y reemplazando este valor en la (1), se obtienen los valores de V_c correspondientes. Luego, del conocimiento de v_c y V_c se obtiene n_c ; y multiplicando por el número de Avogadro y dividiendo por v_c se conoce finalmente la densidad atómica (átomos/cm³), a partir de la cual se calcula la dosis crítica mediante la (III.13).

En la tabla siguiente se explicitan los valores obtenidos.

P_c (Kg/cm ²)	V_c (lt)	b (x10 ⁻⁴ cm)	v_c (lt)	n (mol)	$n^{\circ}at/cm^3$
418	.0691	.43	3.33×10^{-16}	4.819×10^{-15}	8.71×10^{21}
484	.0611	.15	1.41×10^{-17}	2.31×10^{-16}	9.83×10^{21}
2778	.01696	.16	1.716×10^{-14}	1.012×10^{-12}	3.55×10^{22}
3130	.01573	.03	1.131×10^{-19}	7.19×10^{-18}	3.82×10^{22}
4492	.01268	.04	2.114×10^{-17}	2.114×10^{-17}	4.75×10^{22}

REFERENCIAS

- 1) F. L. Vook; Physics Today 28, 9 (1975) 34.
- 2) M. S. Kaminsky; Conference on Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion Research, Tokyo, Japan (1974) IAEA CN-33
- 3) J. Roth, R. Behrisch y B. M. U. Scherzer; J.of Nucl.Mat.57 (1975) 365.
- 4) D. Dimok et al.; en "Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion Research"(Proc. 4th. Int.Conf.Madison, 1971) 1, IAEA, Viena (1971) 451.
- 5) E. Hinnov; Proc.Conf.Surface Effects in Contr.Thermonuclear Fusion Devices and Reactors, Argonne (1974), J.Nucl.Mat. 53 (1974) 9.
- 6) P. H. Rebut et al.; Proc.Conf.Surface Effects in Contr.Thermonuclear Fusion Devices and Reactors, Argonne (1974), J.Nucl. Mat., 53 (1974) 16.
- 7) V. A. Vershkev y S. V. Mirnov; Nucl. Fusion 14 (1974) 883.
- 8) M. Kaminsky; IEEE Trans.N.S. 18 (1971) 208 and Proc.Int.Working Session on Fusion Reactor Technol., Oak Ridge, Tenn.(1971).
- 9) R. Behrisch; Nucl. Fusion 12 (1972) 695.
- 10) R. Behrisch y B. B. Kadomtsev; Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion Research, vol.II (1974), IAEA, Viena (1974)451.
- 11) H. Wiedersich, M. S. Kaminsky y K. M. Zwilsky; (Eds), Proc. Conf.Surface Effects in Contr.Thermonuclear Fusion Devices and Reactors, Argonne (Jan.1974) 285.
- 12) P. Sigmund; Phys. Rev. 189 (1969) 383.
- 13) M. S. Kaminsky; Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces, Academic Press, Springer (1965).
- 14) G. Carter y J. S. Colligon; Ion Bombardment of Solids, Heineman Educational Books, London 1969.
- 15) M. S. Kaminsky, J. H. Peavey y S. K. Das; Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 599.
- 16) R. Behrisch, R. Gühler y J. Kalus; J.Nucl.Mat. 53 (1974) 183.
- 17) J. Stark y G. Wendt; Ann. Phys. Lpz. 38 (1912) 921.
- 18) W. Primak; J.Appl.Phys. 34 (1963) 3630.
- 19) M. Kaminsky; Adv.Mass.Spectrom 3 (1964) 9.
- 20) M. Kaminsky; Proc.Int.Working Sessions on Fusion Reactor Technol.

- Oak Ridge 1971, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS 18 (1971) 208.
- 21) R. Behrisch; Nucl. Fusion 12 (1973) 695.
 - 22) S. K. Das y M. Kaminsky; J. Appl. Phys. 44 (1973) 2520.
 - 23) S. K. Das y M. Kaminsky; Conference on " Surface Effects in Controlled Thermonuclear Fusion Devices and Reactors ", Argonne National Laboratories, Enero 10-12, (1974).
 - 24) J. Roth, R. Behrisch y B. M. U. Scherzer; J. Nucl. Mat. 53 (1974) 147.
 - 25) S. K. Erents y G. M. McCracken; Rad. Eff. 18 (1973) 191.
 - 26) H. Verbeek y W. Eckstein; Application of Ion Beams to Materials (Eds. S. T. Picraux, E.P. EerNisse y F. L. Vook, Plenum Press, NY, 1974).
 - 27) S. K. Das y M. Kaminsky; 2nd. International Conference on Surface Effects in Controlled Fusion Devices, Febrero 16-20, San Francisco, U.S.A., (1976).
 - 28) M. Hufschmidt, V. Heintze, W. Muller y D. Kamke; Nucl. Inst. and Meth. 124 (1975) 573.
 - 29) H. E. Schiøtt; Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk 35 (1966).
 - 30) S. K. Das y M. Kaminsky; J. Appl. Phys. 44 (1973) 25.
 - 31) P. Sigmund; Proceedings of VI Yugoslav Symposium and Summer School on the Physics of Ionized Gases, Julio 16-21, (1972).
 - 32) K. Y. Chen y J. R. Cost; J. Nucl. Mat. 52 (1974) 59.
 - 33) R. S. Nelson; Defects in Crystalline Solids vol. 1, North Holland Publishing Company, pp 213.
 - 34) M. W. Thompson; Defects and Radiation Damage in Metals, Cambridge University Press (1969).
 - 35) G. M. McCracken; Proc. 6th Int. Vacuum Congr. (1974), Jap. J. Appl. Phys. suppl. 2 part 1 (1974).
 - 36) J. Volkl y G. Alefeld; Diffusion in Solids, Recent Developments (Eds. A. S. Norwick y J. J. Burton, NY, Academic Press)
 - 37) J. M. Donhowe, D. L. Klastrom, M. L. Sundquist y W. J. Weber; Nucl. Technol. 18 (1973) 63.
 - 38) S. K. Erents y G. M. McCracken; Brit. J. Appl. Phys. 2 (1969) 1397.
 - 39) W. H. Kohl; Materials and Techniques for Electron Tubes (Ed. Reinhold, NY, 1960) pp 315.
 - 40) J. Roth; Int. Conf. on Applications of Ion Beams to Materials, Warwick 8-12 Sept. (1975), pp 280.

- 41) D. Kaletta y K. Erlich; Int. Conf. on Radiation Effects and Tritium for Fusion Reactors, Gatlingburg, Octubre (1975).
- 42) U. Littmark; para publicación (1975).
- 43) E. P. EerNisse; Ion Implantation in Semiconductors and other Materials (Ed. B. L. Crowder, NY, Plenum) pp 531.
- 44) R. S. Barnes, G. B. Redding y H. H. Cottrell; Phil. Mag. 3 (1958) 97.
- 45) J. H. Evans; Nature 256 (1975) 299.
- 46) R. S. Barnes; Phil. Mag. 5 (1960) 635.
- 47) R. S. Barnes; Disc. Farad. Soc. 31 (1961) 38.
- 48) R. S. Barnes y D. J. Mazey; Phil. Mag. 5 (1960) 1247.
- 49) R. S. Nelson; Phil. Mag. 9 (1964) 343.
- 50) R. Castaign y B. Jouffrey; J. de Microscopie 2 (1963) 6.
- 51) M. Kaminsky, S. K. Das y G. Fenske; Appl. Phys. Lett. 27 (1975) 521.
- 52) G. B. Jeffery; Phil. Trans. R. Soc. Lond. 221 (1921) 265.
- 53) R. S. Nelson; Rad. Eff. 7 (1971) 263.
- 54) R. Behrisch, J. Böttiger, W. Eckstein, J. Roth y B. M. U. Scherzer; J. Nucl. Mat. 56 (1975) 365.
- 55) J. A. Beattie y D. C. Bridgeman; J. Am. Chem. Soc. 49 (1972) 1665.
- 56) M. Kaminsky y S. K. Das; Rad. Eff. 18 (1973) 245.
- 57) H. Lentz; (comunicación privada, 1975).
- 58) J. G. Martel, R. G. St. Jaques, B. Terreault y G. Vielleux; J. Nucl. Mater. 53 (1974) 142.
- 59) J. Roth, R. Behrisch y B. M. U. Scherzer; Proc. Int. Conf. on Applications of Ion Beams to Materials, Albuquerque, NY, Plenum, 1973).
- 60) M. Risch et al.; a publicarse (1975).
- 61) O. Auciello; Rad. Eff., a publicarse. (1976) .
- 62) T. Ishitani, R. Shimizu y K. Murata; Phys. Stat. Sol. (b) 50 (1972) 681.
- 63) R. S. Blewer; Rad. Eff. 19 (1973) 243.

PUBLICACIONES

"Ion trapping, sputtering and structural changes in O_2^+ and N_2^+ bombardment of polycrystalline aluminium".

O. Auciello, R. A. Baragiola, E. R. Salvatelli y J. L. Spino;
(aceptado para presentar en la V International Conference on Ion Implantation in Semiconductors and other Materials, 9-13 Agosto 1976, Boulder, Colorado, U.S.A.)

"Ultra-high vacuum rotary manipulator with direct cooling".

O. Auciello, E. V. Alonso y R. A. Baragiola;
(a publicarse en Vacuum, 1976).

"Simple model for blistering mechanism".

O. Auciello.

(a publicarse en Radiation Effects, 1976).