

529

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1983

CNEA-NT 24/83

PMFM/T-3

04.83.20

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación
GERENCIA DE DESARROLLO

ESTUDIO DE LA OXIDACION A TEMPERATURA AMBIENTE Y
DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION DE OXIGENO A
TEMPERATURAS ENTRE 200 y 350°C EN CIRCONIO Y ALEACIONES CIRCONIO-ESTAÑO

Cristina OVIEDO de GONZALEZ

Buenos Aires

1983

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CORDOBA
INSTITUTO DE MATEMATICAS, ASTRONOMIA Y FISICA

ESTUDIO DE LA OXIDACION A TEMPERATURA AMBIENTE Y DETERMINACION
DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION DE OXIGENO A TEMPERATURAS ENTRE
200 Y 350°C EN CIRCONIO Y ALEACIONES CIRCONIO - ESTAÑO

por

Cristina Oviedo de González

Trabajo presentado para optar al grado de Doctor en Física

1983

I N D I C E

Pág.

Agradecimientos

Consideraciones generales

CAPITULO I ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES PRODUCIDOS POR RAYOS X

1.1	Introducción	1
1.2	XPS - Características generales	3
1.3	Fundamentos de la técnica	5
1.4	Procesos involucrados en XPS	9
1.5	Instrumentación	12
	1.5.1. Fuente de rayos X	12
	1.5.2. Analizadores	14
	1.5.3. Detector	20
	1.5.4. Barrido del espectro	20
1.6	Espectros XPS	21
	1.6.1. Metales	21
	1.6.2. Aisladores	23
	1.6.3. Ancho de línea	25
1.7	Características de las determinaciones XPS	26
	1.7.1. Profundidad de análisis	27
	1.7.2. Angulo de emisión de los fotoelectrones θ	29
	1.7.3. Sensibilidad	30
1.8	Desdoblamiento de los niveles de energía	30
	1.8.1. Estado químico	31
	1.8.2. Modelo para interpretar corrimientos XPS	31

	Pág.	
1.8.3.	Influencia de los átomos del cristal	34
1.8.4.	Energía de relajación	35
1.8.5.	Determinación de la carga neta	36
1.8.6.	Diferentes estados finales	39
1.9	Análisis en profundidad	42
CAPITULO II	CONTRIBUCION AL ANALISIS CUANTITATIVO SUPERFICIAL MEDIANTE XPS	45
11.1	Introducción	45
11.2	Cálculo cuantitativo	46
11.3	Trasmisión del analizador	50
11.4	Medida de intensidades XPS	51
11.5	Mediciones experimentales	54
11.6	Resultados y discusión	56
11.7	Conclusiones	61
CAPITULO III	OXIDACION DE CIRCONIO Y ALEACIONES	62
111.1	Introducción	62
111.2	Oxidación de Zr puro - cinética	63
111.3	Factores que afectan la cinética de oxidación	64
	111.3.1. Temperatura	64
	111.3.2. Pureza del oxidante	65
	111.3.3. Pureza del material	65
	111.3.4. Preparación superficial y orientación de la muestra	66
	111.3.5. Presión parcial de oxígeno	67

		Pág.
III.4	Oxidación de aleaciones de Zr	68
	III.4.1. Aleaciones Zr-Nb y Zr-Sn	69
III.5	Mecanismos de oxidación	71
	III.5.1. Oxido de circonio	
	III.5.2. Estructura de defectos del ZrO_{2-x}	72
III.6	Difusión en la red de ZrO_2	74
III.7	Morfología del ZrO_2	76
III.8	Estudios superficiales de la oxidación de Zr	78
III.9	Mediciones experimentales	79
	III.9.1. Pureza de las muestras	79
	III.9.2. Preparación superficial de las muestras	81
	III.9.3. Ubicación de las muestras en el equipo	81
	III.9.4. Bombardeo con iones de argón	82
	III.9.5. Espectros XPS	84
	III.9.6. Oxidaciones a bajas presiones	85
	III.9.7. Análisis en profundidad	86
III.10	Oxidaciones a 10^{-8} Torr de presión y temperatura ambiente - Resultados finales	87
	III.10.1. Zr puro	87
	III.10.2. Zircaloy-2	89
	III.10.3. Zr-2,7%(at) Sn	90
III.11	Discusión	92

CAPITULO IV	DIFUSION DE OXIGENO EN Zr Y Zr-2,7%(at) Sn	100
IV.1	Introducción	100
IV.2	Disolución de la capa de óxido	102
IV.3	Modelo teórico	103
IV.4	Modelo de disolución	108
IV.5	Mediciones experimentales	112
IV.6	Determinación de los coeficientes de difusión: resultados experimen tales	113
	IV.6.1. Zr puro	113
	IV.6.2. Zr-2,7%(at) Sn	115
IV.7	Variación de las concentraciones de O y Zr	118
IV.8	Discusión	119
CAPITULO V	CONCLUSIONES GENERALES	123
APENDICE I	Nuevas técnicas de análisis de superficies	
APENDICE II	Determinación de espesores	
APENDICE III	Deconvolución de espectros XPS	

A los míos

A mi padre, que ya no está

AGRADECIMIENTOS

Numerosas personas e instituciones son destinatarias de mi agradecimiento por el apoyo prestado, de una u otra forma, en la realización de este trabajo.

.... El Dr. Eduardo A. García, Director de esta Tesis, por sus consejos y por el apoyo que me brindó permanentemente.

.... Los Sres. D. Geraci y Lic. S. Hild, del Grupo Análisis de Superficies (Departamento Materiales, CNEA), por la asistencia técnica prestada durante las mediciones experimentales.

.... El personal todo del Departamento Materiales (CNEA), que con su experiencia y cordialidad allanó en múltiples ocasiones las dificultades que se me presentaron.

.... La Sra. Alicia P. de Semino, por el eficiente trabajo de dactilografía realizado.

.... La Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, a cuyo plantel de profesionales me honro en pertenecer, y que, mediante el subsidio Expte. 2109-1591/81 solventó parte de este trabajo.

.... El Departamento Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica, que puso a mi disposición todas sus instalaciones y equipamiento.

.... El Proyecto Multinacional de Tecnología de Materiales OEA-CNEA, que tomó a su cargo la impresión de esta tesis.

CONSIDERACIONES GENERALES

A partir del año 1949, en que se determinó la utilidad del Zr para usos nucleares, en numerosos laboratorios de investigación de todo el mundo comenzaron a desarrollarse programas de estudio de este material.

Uno de los principales temas de interés fue el de la resistencia a la corrosión (y particularmente, a la oxidación) de las vainas de elementos combustibles, construídas en Zr.

Los estudios básicos realizados sobre oxidación de Zr evidenciaron que los mecanismos actuantes no eran simples y no lograron arribar a conclusiones definitivas. La mayoría de los trabajos se refirieron a oxidaciones a altas temperaturas ($\approx 600^{\circ}\text{C}$), muy por encima de la temperatura de funcionamiento de los reactores (300°C), dado que con las técnicas de análisis disponibles entonces debían contar con gruesas capas de óxido.

En cuanto a las investigaciones realizadas en aleaciones de Zr, la mayoría se encararon desde un punto de vista tecnológico con el objeto de mejorar las propiedades del Zr en usos nucleares, mediante la adición de diversos aleantes. Sobre la base de esos trabajos resulta difícil extraer una descripción ajustada de los fenómenos que se producen en el curso de las oxidaciones y menos aún sobre las primeras etapas de la formación de los óxidos.

En no pocos laboratorios los programas sobre Zr concluyeron en los primeros años de la década del 70, luego de haberse efectuado la transferencia de importantes resultados tecnológicos a la industria nuclear. En manos de ésta quedaron, a partir de entonces, los desarrollos sobre Zr, encarados bajo la óptica de su aplicación industrial.

Fue aproximadamente en la misma época (principios de los años 70) que comenzó el auge de las nuevas técnicas de análisis superficial, apoyado en los trabajos del profesor K. Siegbahn y en los progresos registrados en la tecnología del vacío.

Estas serían las herramientas adecuadas para el estudio de los primeros estadios de la oxidación de metales, como lo prueban los innumerables trabajos realizados en Ni, Fe, Co, Cr, etc. Dentro de los elementos del grupo IV a, existe abundante bibliografía sobre las primeras etapas de la interacción O-Ti, no así de O-Zr, según el reciente Report de K. Wandelt publicado por Surface Science*.

Con el objeto de contribuir al estudio de la oxidación de Zr a bajas temperaturas y tratar de determinar la cinética de la reacción, el espesor y la composición del óxido formado y la

naturaleza química del mismo, se emprendió este trabajo. Para la realización del mismo se dispuso de un equipo de análisis de superficies, de reciente instalación en el laboratorio, que permite la aplicación de varias técnicas de espectroscopía electrónica.

El Capítulo I consiste en una exposición sobre la técnica XPS (espectroscopía de fotoelectrones producidos por rayos X) y su aplicación al análisis superficial. Se detalla el tipo de información que brinda, el instrumental requerido para obtenerla y la interpretación, en términos de compuestos químicos, que de la misma puede hacerse.

En el Capítulo II se expone un método para efectuar determinaciones cuantitativas mediante XPS. A partir de la medición de las áreas en los espectros característicos de los elementos, y tomando en consideración parámetros de la muestra y del instrumental, se determinan porcentajes atómicos.

El Capítulo IV es un estudio de la cinética de oxidación de Zr puro, Zr-2,7% (at) de Sn y Zircaloy -2 a temperatura ambiente y baja presión (10^{-8} Torr.). Se determinan las cinéticas en cada caso, los compuestos presentes, el espesor de los óxidos formados y, mediante análisis en función de la profundidad, la concentración de O en el metal subyacente.

En el Capítulo IV se desarrolla un modelo de disolución de una fina capa de óxido por calentamiento. Se detallan los resultados obtenidos de calentar muestras oxidadas de Zr y de Zr-2,7% (at)Sn a 200, 250, 300 y 350°C y, mediante la aplicación del modelo de disolución, se calculan los coeficientes de difusión de O en ambas composiciones de Zr para las distintas temperaturas. Dichos coeficientes no habían sido determinados para tan bajas temperaturas por las técnicas clásicas de difusión (seccionamiento).

Finalmente el Capítulo V resume las conclusiones obtenidas en el presente trabajo.

* Surface Science reports. Vol. 2, N° 1 (1982).

CAPITULO I

ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES PRODUCIDOS POR RAYOS X (XPS)

I.1. INTRODUCCION

Son muchos y muy variados los problemas tecnológicos donde la superficie de los componentes juega un papel preponderante. En catálisis heterogénea la superficie del catalizador es determinante en la síntesis de los más diversos productos de interés vital: plásticos, productos farmacéuticos, carburantes líquidos (P). En la rama de la microelectrónica, la miniaturización de los componentes electrónicos magnifica la influencia de la relación superficie-volumen y obliga a un control estricto de la presencia de impurezas superficiales, aun a nivel de monocapas. Finalmente en metalurgia, no pocos esfuerzos se destinan a controlar la corrosión de los materiales al ser expuestos a ambientes secos o húmedos. La reactividad de los átomos superficiales determinará que el resultado de la exposición a una atmósfera líquida o gaseosa sea la formación de una capa protectora y compacta o un film poroso que permita el progreso de la corrosión.

Problemas de adherencia, lubricación, fricción, fabricación de aleaciones o purificación de metales dependen en gran medida del conocimiento del estado superficial de los componentes, para ser resueltos.

El interés científico en el estudio de las superficies surge del hecho que sus propiedades suelen ser únicas y no necesariamente iguales a las del material en volumen. Los objetivos de esos trabajos pueden agruparse en tres temas principales: química de las superficies, cristalografía de las mismas y estructura de los niveles de energía. El conjunto de esos conocimientos tiende a brindar una caracterización completa de las superficies, la cual implica conocer las especies atómicas presentes en la superficie, su distribución y concentración, cuál es la distribución de sus electrones de valencia y cuáles son sus movimientos atómicos (2).

En los últimos años han surgido nuevas técnicas de análisis

superficial y otras, ya conocidas, extendieron sus aplicaciones. Este avance en la tecnología de superficies está directamente ligado al progreso registrado en la obtención de vacíos cada vez más altos que permiten la preparación, análisis y mantenimiento de superficies limpias, en condiciones estables, durante períodos prolongados.

Sin embargo, ninguna de esas técnicas por sí sola es capaz de dar una caracterización completa de las superficies con respuesta a los cuatro puntos arriba planteados.

La espectroscopía de electrones Auger (AES), así como la microsonda Auger de barrido y la espectroscopía de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS) o por radiación ultravioleta (UPS, Ultraviolet photoelectron spectroscopy) son técnicas que permiten la caracterización química de la superficie. En el caso de UPS, la energía de los fotones incidentes es tan baja que sólo permite arrancar electrones de la banda de valencia de los átomos superficiales, favoreciendo el estudio de esta banda con excelente resolución.

En AES, la colimación del haz de electrones incidentes permite el análisis de pequeñas áreas. Si se utiliza la amplitud de un pico Auger característico de un elemento, modulando la intensidad sobre la pantalla, se obtiene la imagen de la repartición de ese elemento sobre la superficie.

La técnica de SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) permite determinar el tipo de combinación química del que son emitidos los iones analizados pero el análisis cuantitativo es difícil de llevar a cabo.

Finalmente las técnicas de difracción de electrones lentos (LEED), espectroscopía de iones lentos (ISS) y difracción de átomos permiten determinar la estructura cristalográfica de la superficie.

Una adecuada combinación de los resultados brindados por dos o más de estas técnicas permitirá una aproximación al estudio integral de las superficies.

En el apéndice I se incluye una breve descripción y comparación de nueve de las técnicas más usadas en la actualidad para el análisis químico y/o composicional de superficies.

1.2 XPS - CARACTERISTICAS GENERALES

Esta técnica, además del nombre de ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) con que la designó el Profesor Kai Siegbahn de Uppsala (3) suele ser designada como:

XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy.
 HEPS: High Energy Photoelectron Spectroscopy.
 IEES: Induced Electron Emission Spectroscopy.
 PESIS: Photoelectron Spectroscopy of the Inner Shell.

Se basa en el análisis de las energías de los electrones emitidos por una sustancia al ser irradiada por rayos X.

El uso de rayos X como radiación incidente se aplica también en otras técnicas como fluorescencia de rayos X o espectroscopía de absorción de rayos X. En estos dos casos se analizan fotones de radiación X emitidos por la muestra o transmitidos a través de ella. La absorción de fotones en el material no afecta la energía de los que llegan a atravesar la muestra pero sí disminuye su intensidad. Igualmente en el caso de fluorescencia, la intensidad de la radiación producida en la muestra es atenuada al dirigirse al exterior pero la energía permanece bien definida y se obtienen picos netos.

Por el contrario, en el caso de los fotoelectrones, estos sufren pérdidas de energía y de intensidad en su camino en el interior de la muestra y por ello no podrían dar información precisa de la distribución de energías del átomo emisor. Esta fue la causa por la que las dos técnicas basadas en el análisis de radiación X emergente se desarrollaran ampliamente y la espectroscopía de fotoelectrones permaneciera sin uso hasta la década del 60.

El grupo de Uppsala trabajó durante los últimos veinte años tendiendo al desarrollo y mejoramiento de esta técnica. También contribuyó a ello el progreso registrado en la obtención de altos vacíos y en la fabricación de espectrómetros con mayor resolución y sensibilidad.

Utilizando espectrómetros de alta resolución se obtuvieron espectros de fotoelectrones producidos por rayos X donde se destacaban picos muy netos por encima de un fondo continuo. Estos picos, tan finos como líneas en los espectros, eran producidos

por electrones que no habían sufrido absorción de energía. Sus energías eran, por lo tanto, las que les transfería el fotón luego de gastar parte de la suya en arrancarlos del átomo. Conociendo la energía de los fotones de rayos X incidentes y midiendo la energía de los electrones eyectados por efecto fotoeléctrico, es posible calcular la energía de ligadura de esos electrones en las diferentes capas atómicas.

Una primera característica de esta técnica es que permite determinar en forma sencilla y directa las energías de ligadura de los electrones de las capas internas. Esta determinación puede hacerse con precisión de unas décimas de eV. Ello permite el análisis composicional inmediato de las especies presentes en las superficies de las muestras analizadas. Como método analítico, XPS puede ser aplicado a todos los elementos de la tabla periódica, excepto el Hidrógeno.

En especial, se obtienen excelentes picos de elementos livianos como C, O y N en los cuales las bajas energías de ligadura de los niveles ls permiten utilización de radiación X más blanda. Ello implica un menor ancho de línea incidente y espectros con mayor resolución. El análisis de elementos livianos está vedado a otras técnicas como fluorescencia de rayos X en que el rendimiento decae rápidamente para los números atómicos bajos.

Se trata de una técnica de análisis superficial ya que los electrones que dan origen a los picos provienen de las primeras capas atómicas superficiales. La penetración de los rayos X en la muestra es de algunos micrones y produce la excitación de átomos ubicados en todo ese recorrido. Sin embargo, los electrones emitidos por los átomos interiores pierden energía en colisiones inelásticas y los que logran emerger, contribuyen al fondo del espectro. Sólo los átomos superficiales, cuyo recorrido hacia el exterior es menor que el camino libre medio de difusión inelástica, consiguen llegar al exterior con su energía inicial y contribuyen a la señal característica. Se estima en alrededor de 30 Å la profundidad de análisis con XPS.

Si se considera que sólo los átomos de una capa muy fina de la muestra son los que contribuyen a la señal, se comprueba que se trata de una técnica muy sensible. Gases adsorbidos en la superficie producen espectros intensos. Según experiencias de Siegbham (3), milésimas de microgramo de yodo pueden ser detectadas si se encuentran distribuidas en áreas amplias (algunos mm²).

Además de brindar esta técnica información inmediata sobre la estructura electrónica de los átomos de la superficie, permite conocer el estado de combinación química de los mismos. En efecto, el cambio en la distribución de carga de la banda de valencia que se produce cuando un átomo se combina con otro y cambia su estado de valencia, se traduce en una modificación de las energías de ligadura de los átomos del carozo. Dado que en XPS la posición de los picos puede determinarse con gran precisión, los corrimientos en las energías de ligadura causados por el estado químico del átomo emisor son fácilmente medidos. Es posible, mediante aproximaciones relativamente simples, determinar el estado de valencia de los átomos combinados a partir de mediciones de corrimientos en energías con XPS.

En resumen, las características principales de la técnica de XPS son:

- 1) Puede analizar muestras sólidas, líquidas o gaseosas.
- 2) Es esencialmente no destructiva.
- 3) Permite analizar pequeñas cantidades de muestras: 1 mg de sólidos; 0,1 μ l de líquidos ó 0,5 cc de gas a PTN.
- 4) La técnica tiene alta sensibilidad y es independiente de las propiedades de spin de los núcleos. Es aplicable, en principio, a cualquier elemento de la tabla periódica. El H y He son excepciones, dado que en estos elementos los electrones interiores son a la vez electrones de valencia.
- 5) La información que proporciona está directamente relacionada con la estructura electrónica de la molécula y la interpretación teórica es relativamente sencilla.
- 6) Da información, tanto de los electrones interiores, como de los de valencia.

1.3 FUNDAMENTOS DE LA TECNICA

La muestra a analizar es expuesta a un flujo de fotones monoenergéticos de rayos X de energía $h\nu$. El especimen emitirá fotoelectrones, electrones Auger y electrones secundarios. En el caso de analizarse sólo fotoelectrones, se pueden determinar sus energías cinéticas, direcciones de emisión o sus spins electrónicos. Usualmente se analizan energías cinéticas, para lo cual se requiere un espectrómetro de electrones. Generalmente se utiliza un ángulo fijo de emisión de electrones, respecto a la fuente de fotones.

En una distribución dada de energías cinéticas, es posible determinar la posición en energía de los picos de fotoelectrones, característicos de los elementos de la muestra y sus intensidades relativas.

La ecuación de balance de energías de un átomo libre o molécula sobre el que incide un fotón $h\nu$ puede describirse como:

$$h\nu + E^i = E_{\text{cin}} + E^f(K)$$

donde: E^i es la energía inicial total del átomo o molécula,
 E_{cin} es la energía cinética del fotoelectrón,
 $E^f(K)$ es la energía final total del átomo o molécula después de eyectar uno de sus electrones del nivel K.

Con K se representa el conjunto de números cuánticos n, l, j que caracteriza a un electrón en el átomo. Respecto a E^i , se supone que su valor es único y se desprecian las contribuciones de las excitaciones provenientes de todos los tipos de movimientos (vibracional, rotacional, traslacional y electrónico) que son pequeñas respecto a la contribución del instrumento al ancho de línea (0,5 - 1 eV).

La energía final $E^f(K)$ está compuesta también por la suma de las contribuciones de todos los tipos de movimiento. En este caso y por aplicación de ecuaciones de conservación del momento, también existe una energía de retroceso proveniente del hecho que el átomo o molécula debe retroceder en dirección contraria a la del electrón que emite.

La energía de retroceso es función de la relación m/M entre la masa del fotoelectrón, m y del átomo o molécula que retrocede, M . Esta relación es muy pequeña para la mayoría de los elementos y la energía de retroceso alcanza un valor de algunas décimas de eV sólo para los elementos más livianos: H, He y Li. En las mediciones con XPS no se la tiene en cuenta.

La energía de ligadura de un electrón dado se define como la energía positiva necesaria para enviarlo a infinito con energía cinética nula (nivel de vacío). Representando la energía de ligadura del electrón K con $E_b(K)$ debe cumplirse que $E_b(K) = E^f(K) - E_i$. La ecuación (1) resulta entonces:

$$h\nu = E_{cin} + E_b(K)$$

Esta ecuación es directamente aplicable para gases diluidos. En el caso de sólidos, las muestras deben estar conectadas eléctricamente al espectrómetro, a fin de mantenerlas a un potencial fijo conocido durante la fotoemisión. La Fig. 1 muestra los niveles de energía cinética para una conexión de ese tipo en que, tanto la muestra como el espectrómetro, son metálicos.

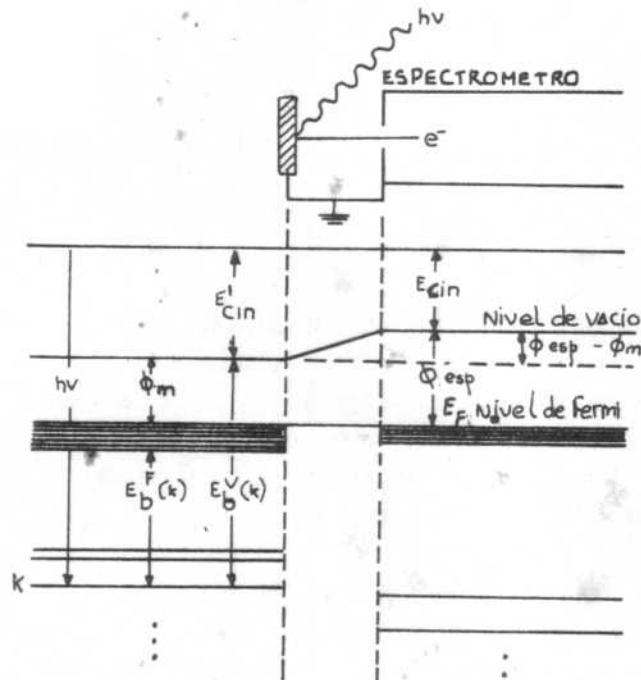


FIG. 1.1

E_F es el nivel más alto ocupado por electrones a cero absoluto o nivel de Fermi.

ϕ es la función trabajo de la muestra.

ϕ_{esp}^m es la función trabajo del espectrómetro.

La función trabajo de un sólido se define como la diferencia de energía entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi.

En una conexión muestra-espectrómetro, como la de la Fig. 1, se igualan los niveles de Fermi (no necesariamente los niveles de vacío). Se establece así un potencial de contacto

$V_c = (\phi_m - \phi_{\text{esp}})/e$ entre los dos metales, que producirá una aceleración o retardo del electrón al entrar en el espectrómetro. Por lo tanto, un electrón que sale de la muestra con energía cinética E'_{cin} , al entrar al espectrómetro posee una energía

$$E_{\text{cin}} = E'_{\text{cin}} + \phi_m - \phi_{\text{esp}}$$

que es la medida por el equipo.

De la Fig. 1 se deduce que se puede determinar directamente $E_b^F(K)$ respecto al nivel de Fermi, en sólidos metálicos, utilizando la relación

$$h\nu = E_{\text{cin}} + E_b^F(K) + \phi_{\text{esp}}$$

Por lo tanto, tomando como referencia el nivel de Fermi, no es necesario conocer la función trabajo de la muestra para determinar $E_b^F(K)$. Esto es muy práctico desde el punto de vista experimental dado que se desconoce la función trabajo de muchos elementos y su determinación no es sencilla. Si se tomase como referencia el nivel de vacío, como sugieren algunos autores para correlacionar las mediciones con cálculos cuánticos o parámetros químicos, debería previamente establecerse el ϕ_m del material analizado, lo cual es poco práctico en análisis de rutina.

En el caso de semiconductores o aisladores, el nivel de referencia no se determina tan simplemente. En el diagrama de niveles de energía para los no conductores hay una separación de energías entre las bandas de valencia y de conducción, "gap", cuya magnitud (1 a 4 eV) es mayor que KT a temperatura ambiente. Sólo para algunos semiconductores o aisladores intrínsecos se conoce con precisión la estructura de bandas y se define el nivel de Fermi ubi-

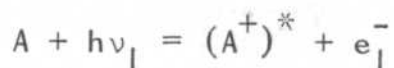
cándolo en la posición media del "gap" de energías. Para la mayoría de las sustancias no conductoras analizadas en el laboratorio la estructura de bandas y el "gap" de energía no son bien conocidos y la posición del nivel de Fermi se determina en forma arbitraria.

Además del problema del nivel de referencia, los no conductores se cargan eléctricamente durante el análisis por ESCA. Los fotoelectrones que salen de la superficie de la muestra dejan a ésta cargada positivamente. Dicha carga produce un corrimiento de los niveles de energía de la muestra respecto del nivel de Fermi del espectrómetro. Si no hay un camino de baja resistencia disponible para que electrones del espectrómetro neutralicen la carga de la muestra, ésta puede alcanzar voltajes de varios cientos de volts. En la actualidad, los espectrómetros están equipados para proveer esa corriente de retorno hacia la muestra.

1.4 PROCESOS INVOLUCRADOS EN XPS

Los procesos que tienen lugar en el átomo A cuando el fotón $h\nu$ incide sobre él son:

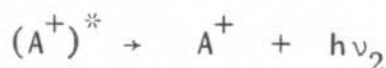
- 1) Fotoionización. El átomo emite un electrón característico de la capa interior y queda ionizado:



En la Fig. 2 se esquematiza este proceso, mostrando las bandas de energía y la formación de vacancias en las capas K y L por fotoemisión de electrones o absorción de radiación X, en un semiconductor.

- 2) Relajación electrónica, que puede producirse por:

- a) emisión de radiación X:



El átomo ionizado se relaja emitiendo fotones $h\nu_2$ de radiación X.

- b) proceso Auger:



Un electrón de un nivel alto de energía ocupa el nivel vacío de la capa interior y cede su energía a un segundo electrón (e^-), el cual es emitido, dejando al átomo doblemente ionizado.

Ambos procesos de relajación se muestran en la Fig. 3. Estos son los dos únicos procesos posibles, por lo que la suma de la probabilidad de producción de un electrón Auger de la capa K (α_k) y de fluorescencia de rayos X característicos de dicha capa, (ω_k), es la unidad: $\alpha_k + \omega_k = 1$.

La probabilidad relativa de que la relajación electrónica se produzca por uno u otro proceso, depende del número atómico del elemento. En la Fig. 4 se observa que para elementos livianos ($Z \sim 10$) sólo hay emisión Auger y que para $Z \geq 32$ la fluorescencia por rayos X es más probable.

Dado que el espectrómetro recibe y analiza todos los electrones emitidos por la muestra, el espectro XPS estará formado por picos de fotoelectrones y picos de electrones Auger.

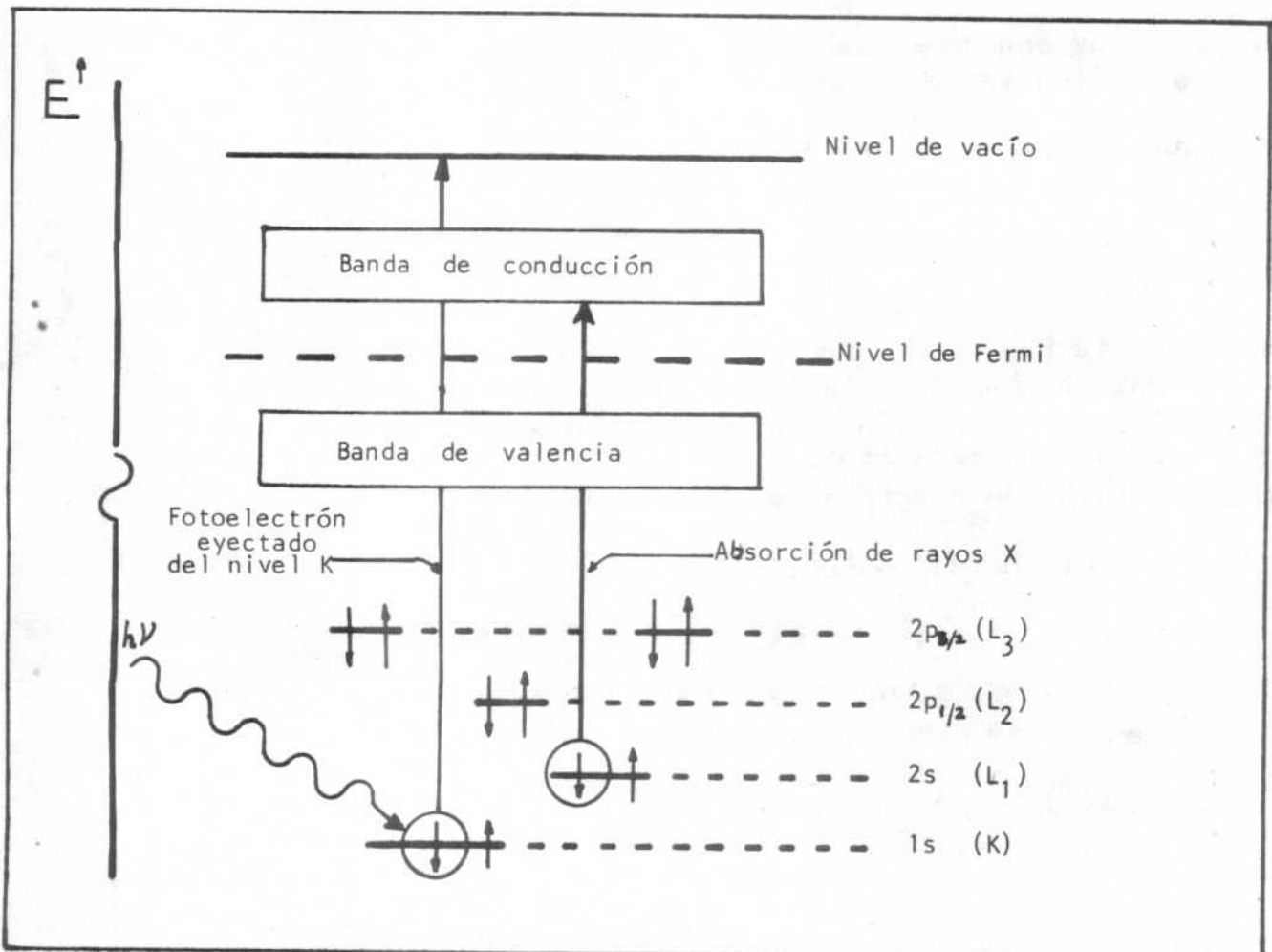


FIG. 1.2

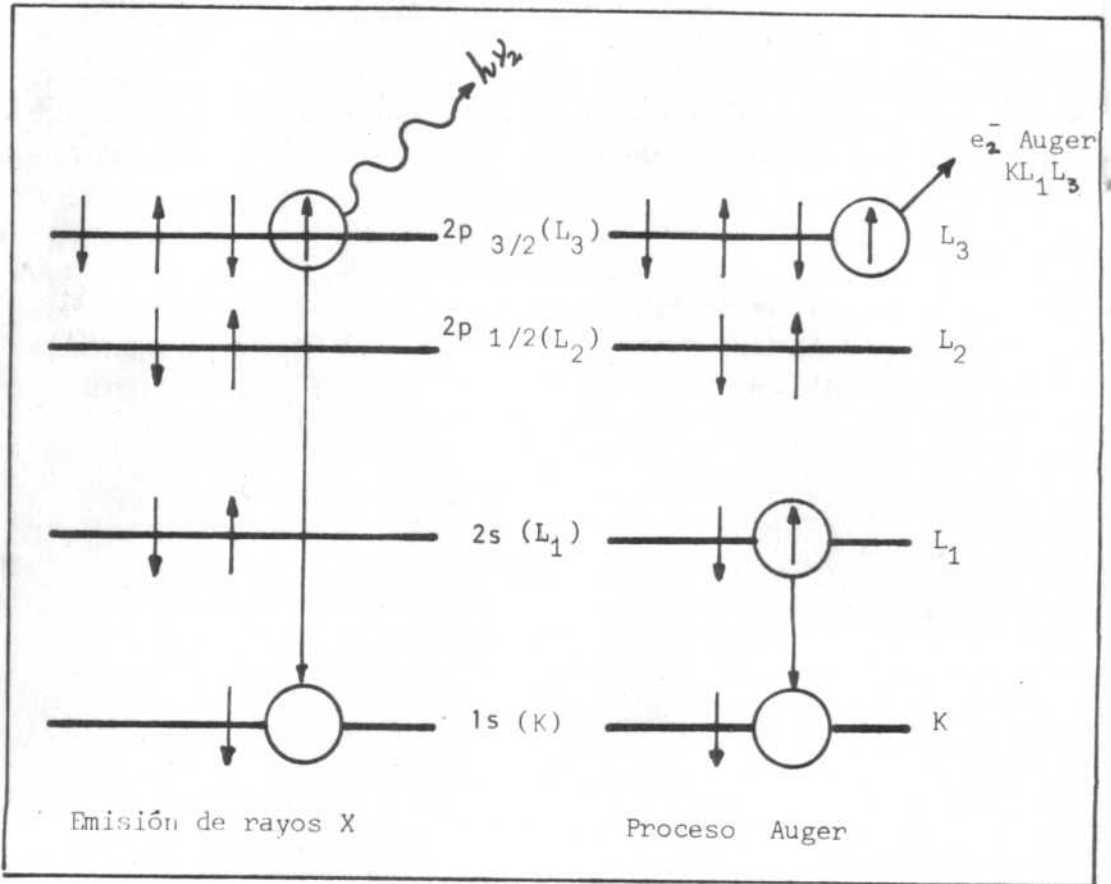


FIG. 1.3

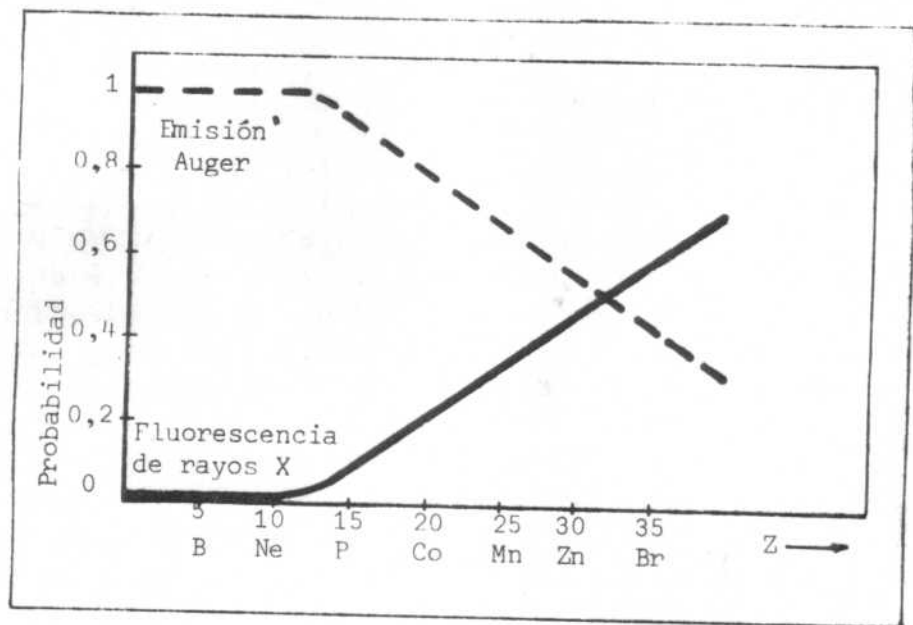


FIG. 1.4

1.5 INSTRUMENTACION

La técnica ESCA consiste en determinar las energías de ligadura de los electrones (tanto de las capas interiores como de valencia) midiendo las energías cinéticas de los electrones eyectados por la molécula al ser excitada por un haz de rayos X. Para ello se utiliza un espectrómetro de electrones, el cual consta de varias etapas: un generador de los rayos X, que inciden sobre la muestra; un analizador que separa los electrones eyectados por la muestra según sus energías (y momentos); un de tector que realiza el conteaje y una etapa de almacenamiento de datos. En la Fig. 6 se esquematiza el conjunto.

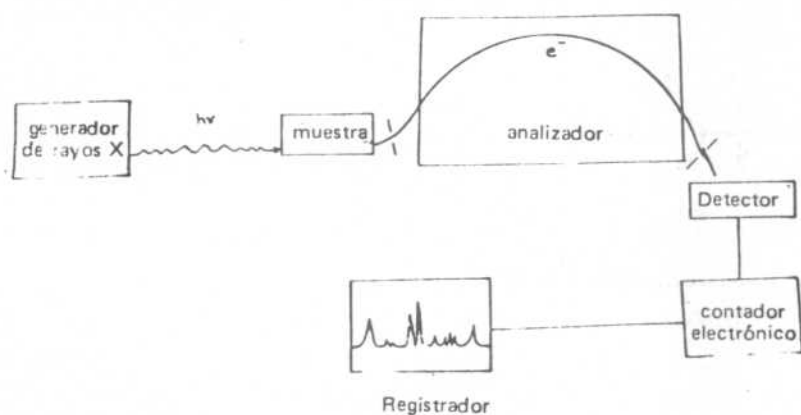


FIG. 1.5

1.5.1 Fuente de rayos X

Las dos fuentes más importantes de rayos X usadas en ESCA son las radiaciones características $K\alpha_{1,2}$ de Mg y Al. Las energías de los fotones son de 1253 eV para el Mg y 1486,6 eV para el Al, siendo los anchos de línea de 0.7 eV y 1 eV respectivamente. Estos elementos proveen la radiación característica K con menor ancho de línea de uso práctico más general. En efecto, ambas poseen suficiente energía para permitir el estudio de los niveles de valencia 1s de la primera fila de elementos, los niveles 2s y 2p de la segunda, etc. Algunas aplicaciones especiales de ESCA pueden requerir radiación X más energética. Es el caso, por ejemplo, de la determinación de energías de ligadura de las capas más internas en e-

lementos pesados. Sin embargo, mayor penetración en los rayos X implica mayor ancho natural de línea por lo que los espectros obtenidos con esas fuentes poseen menor resolución.

La Tabla 1.2 resume las fuentes de rayos X más usadas en espectroscopía electrónica, con sus energías características y anchos de línea naturales.

TABLA 1.2

Fuentes de rayos X usadas en espectroscopía electrónica

	RAYOS X	ENERGIA, eV	ANCHO DE LINEA NATURAL, eV
Cu	K_{α_1}	8048	2,5
Ti	K_{α_1}	4511	1,4
Al	$K_{\alpha_{1,2}}$	1487	0,9
Mg	$K_{\alpha_{1,2}}$	1254	0,8
Na	$K_{\alpha_{1,2}}$	1041	0,7
Zr	M_{ζ}	151,4	0,77
Y	M_{ζ}	132,3	0,47

En el caso de Mg y Al el doblete K_{α_1} y K_{α_2} no está resuelto y se utilizan ambas contribuciones. Además existen contribuciones de otras líneas K_{α} tales como K_{α_3} y K_{α_4} . Estas radiaciones producen picos de fotoelectrones cuya relación de intensidad con el pico producido por $K_{\alpha_{1,2}}$ es la misma que entre ambas radiaciones K_{α} . No obstante que estos picos pueden interferir con los picos principales de otros elementos, rara vez se utiliza monocromadores en las fuentes X de XPS. Ello se debe a que la intensidad relativa del continuo al pico característico es baja para rayos X de baja energía.

En los equipos, el tubo de rayos X se ubica próximo a la muestra y a la entrada al analizador, con el objeto de asegurar mayor ángulo sólido entre el tubo y la muestra y entre ésta y la ventana de entrada del analizador.

Es importante que el tubo de rayos X posea un sistema de

vacío independiente del resto del equipo y es imprescindible en el caso de estudio de gases. El pasaje de los rayos X se efectúa a través de una ventana de Be (0,5 mil de espesor) o Al (0,1 mil), de alta pureza. Esta ventana impide el paso de electrones desde el tubo y la entrada a éste de los gases analizados y filtra el fondo de baja energía (bremsstrahlung).

Los gases analizados, si pudiesen acceder a la fuente de rayos X, podrían oxidar el filamento (disminuyendo su vida media), contaminar el anticátodo (reduciendo el número de rayos X extraído) o producir caídas en el voltaje entre filamento y cilindro acelerador.

La intensidad de los rayos X producidos depende del voltaje y corriente de los electrones que inciden en el anticátodo y está limitada por la cantidad de calor que puede ser disipada por éste. La fuente de rayos X debe ser refrigerada mediante agua circulante. En la actualidad nuevos sistemas de refrigeración por circulación de agua a alta presión y sobre todo el sistema de ánodo rotante desarrollado en Uppsala (7) permiten una mayor disipación de calor y el aumento de la intensidad de los rayos X producidos.

1.5.2 Analizadores

Existe gran cantidad y variedad de dispositivos destinados a analizar la distribución de energías de los fotoelectrones. Como características generales, deben permitir el fácil acceso de las muestras y ser suficientemente sólidos para adaptarse a las bajas presiones internas.

Tres parámetros principales caracterizan un analizador: la transmisión, la resolución en energías y la resolución angular.

a) Transmisión:

Es la relación entre el número de electrones que atraviesan el analizador y son medidos y el número total de electrones emitidos por la fuente. Si bien es importante que su valor sea grande, normalmente ello implica deterioro de otros parámetros (resolución, ancho de línea) por lo que se debe adoptar un compromiso en el valor de la transmisión al diseñarse los equipos.

b) Resolución en energías:

Representan la posibilidad del equipo de separar dos picos vecinos. Se define como $R = \Delta E/E$, donde E es la energía de análisis y ΔE es el ancho total a altura mitad (FWHM) del pico (Fig. 6a).

En los analizadores dispersivos se cumple una relación lineal entre E y ΔE , a partir de un valor de $E = E_0$.

$$\Delta E = c \cdot E \quad c = \text{cte.}$$

En este tipo de espectrómetros, una resolución del 0,3% significa que para $E = 1000 \text{ eV}$ $\Delta E = 3 \text{ eV}$ (ΔE no es constante y varía con E). (Fig. 6b).

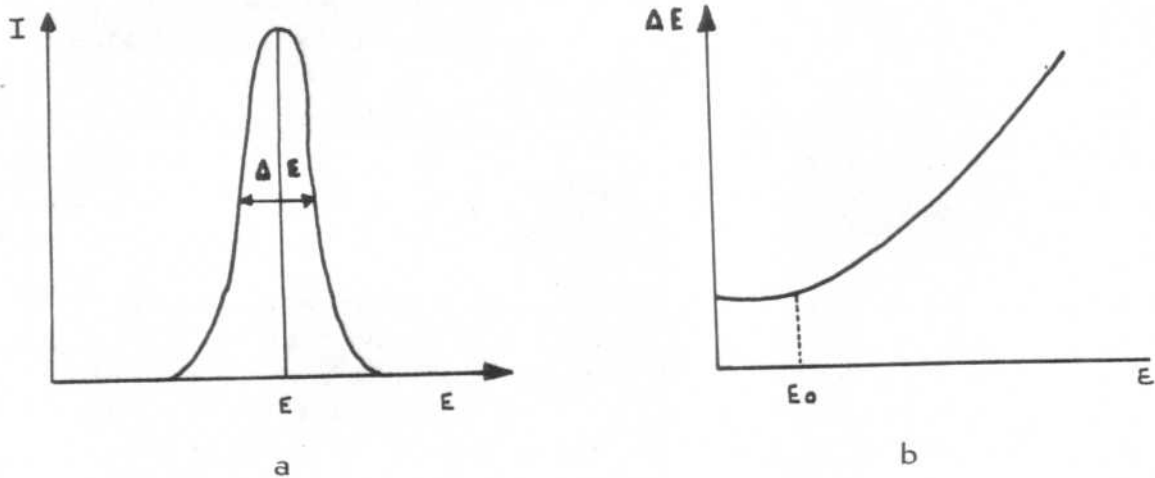


FIG. 6

c) Resolución angular:

Es la capacidad del analizador para diferenciar electrones de igual energía pero que siguen distintas trayectorias.

En espectroscopía XPS este parámetro no es importante y se considera emisión fotoelectrónica cuasi-isotrópica.

Tipos de analizadores

Los analizadores más utilizados son de dos tipos:

- no dispersivos, con grillas esféricas retardadoras;
- dispersivos.

- a) Grilla retardadora. El principio de funcionamiento de este analizador es simple. Los electrones a ser analizados pasan a través de un potencial retardador antes de ser colectados. Si el potencial negativo neto es mayor que la energía cinética del electrón, éste no emerge, pero si es menor, el electrón emerge y es contado. Este tipo de analizador es altamente eficiente y fácil de construir pero la resolución que se alcanza es considerablemente menor que con instrumentos dispersivos.

El espectro que se obtiene es complicado de analizar puesto que en estos analizadores el fondo se va sumando sobre todas las energías por debajo de la del potencial retardador (en los dispersivos solo pasan los electrones con energías dentro de un ΔE). Recientemente se efectuaron mejoras en estos instrumentos que permiten usarlos en estudios de alta resolución.

- b) Dispersivos. Los electrones pueden ser dispersados o separados, de acuerdo a su energía, haciéndoles mover en un campo magnético o electrostático. Un analizador dispersivo debe tener la capacidad de enfocar en un punto (o línea) un haz de electrones de igual energía cinética. Tanto los magnéticos como los electrostáticos tienen características de funcionamiento y poder de resolución comparables. El costo de los primeros, sin embargo, es un orden de magnitud mayor.

Magnéticos:

En general son del tipo "doble enfoque" y están construidos en aluminio o bronce, con un radio de alrededor de 30 cm. El doble enfoque está provisto por un campo magnético inhomogéneo producido por cuatro bobinados cilíndricos colocados alrededor de la trayectoria del electrón. El espectrómetro tiene un gran plano focal, lo que proporciona excelente resolución y permite ubicar detectores sensibles a la posición.

En la Fig. 7 se observa un diseño con la ubicación de las bobinas.

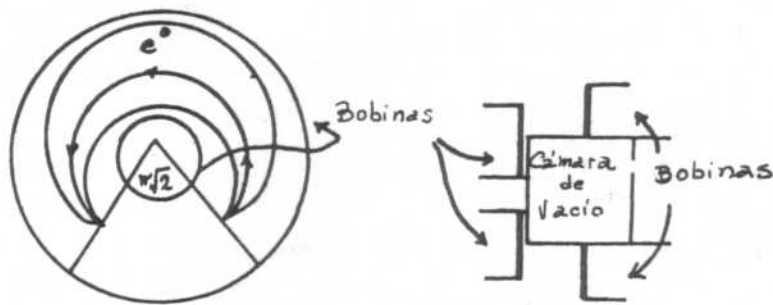


FIG. I.7

Electrostático:

La mayoría de estos equipos utilizan un diseño que consta de dos hemiesferas concéntricas y tienen la particularidad de poseer un doble enfoque de los electrones. Las dimensiones del a-

nalizador pueden ser reducidas empleando un potencial retardador de electrones que actúa sobre éstos antes que entren al analizador. El diámetro de las semiesferas es del orden de 25 cm. y se construyen, en general, de acero inoxidable. Las placas esféricas son más fáciles de maquinar que las cilíndricas, de allí la diferencia de costos entre los equipos magnéticos y los electrostáticos.

Para apantallar campos magnéticos externos se suele utilizar blindajes con μ -metal.

Un diseño básico de estos analizadores se ve en la Fig. I.8.-

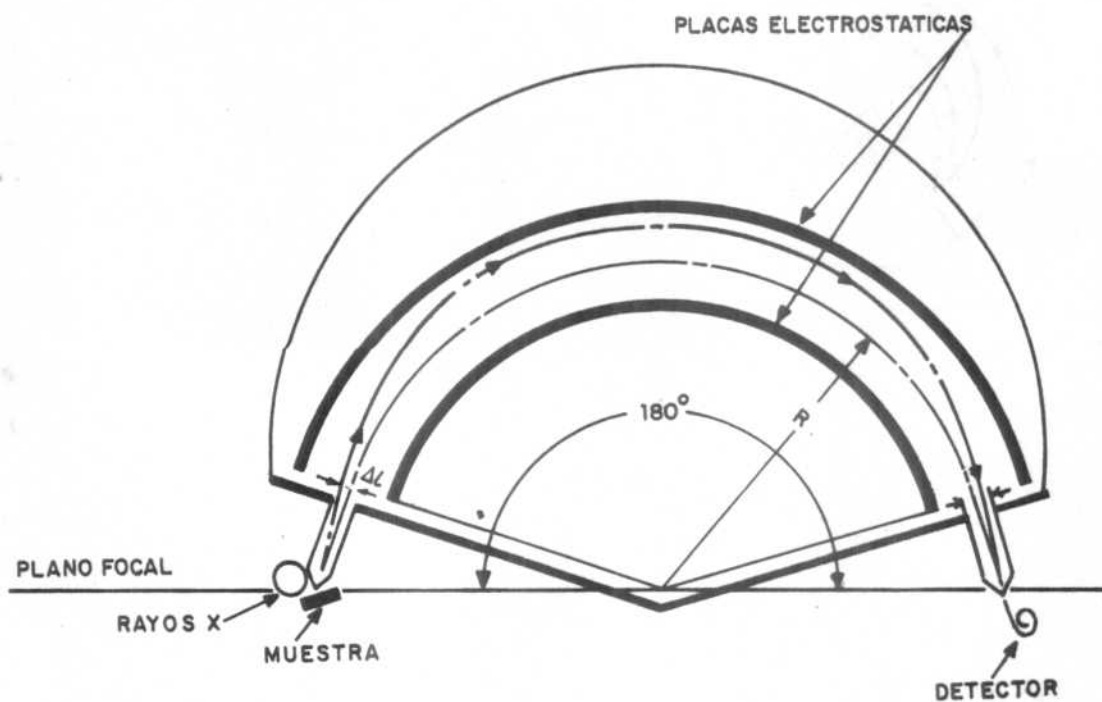


FIG. I.8

Los electrones son enfocados por las placas hemisféricas a 180° de la fuente.

La resolución para los analizadores cilíndricos o esféricos es proporcional al ancho de la ranura Δl y a la inversa del radio de la trayectoria circular en el analizador.

$$\frac{\Delta E}{E} \propto \frac{\Delta l}{R}$$

Analizadores cilíndricos (CMA)

Ofrecen ventajas sobre los analizadores de grilla retardadora, tanto por la mayor simplicidad de su construcción y utilización, como por la información que proporcionan.

Consisten en dos cilindros coaxiales: el interior conectado a tierra y el exterior a un potencial negativo V . La muestra se ubica sobre el eje de los cilindros y también se encuentra a potencial cero.

Los electrones emitidos por la región de la muestra próxima al eje del analizador pasan a través de un par de aperturas cilíndricas del cilindro interior, son deflectados y enfocados en otro par de aperturas de salida (Fig. 9).

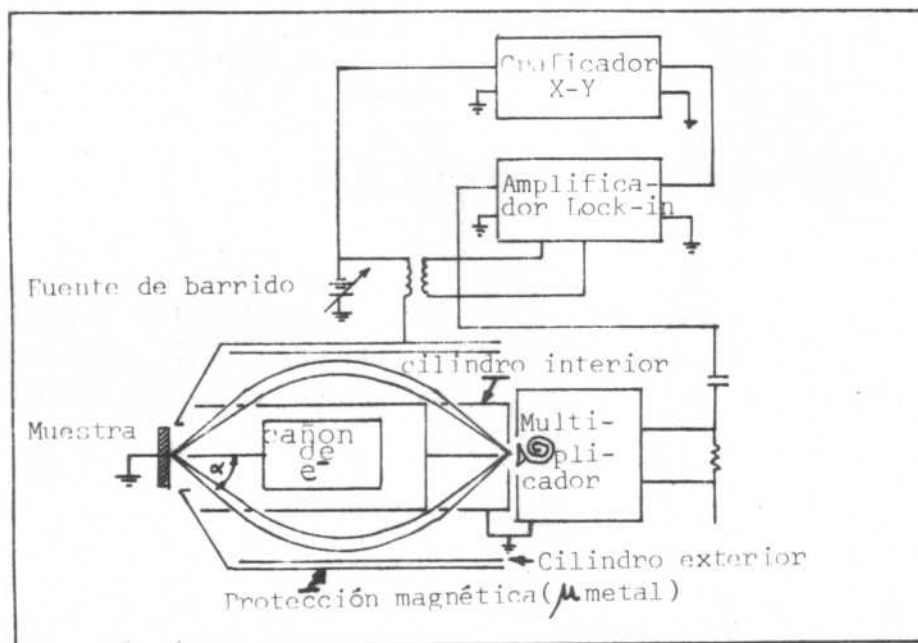


FIG. 1.9

Para un voltaje V determinado del cilindro exterior, sólo los electrones con energía eV son enfocados en la salida. Sin embargo, a pesar de tratarse de un analizador dispersivo, su transmisión es tan alta que alcanza la mitad de la de un analizador a grillas retardadoras. Ello se debe a que admite electrones provenientes de los 360° del cono de semiángulo α y que el sistema de doble enfoque posibilita la llegada al sistema de detección de electrones provenientes de tan diversas direcciones. Se estima que recoge y analiza el 10% de todos los electrones que salen de la muestra (distribución angular isotrópica).

Los analizadores cilíndricos colectan sólo los electrones de energía eV mientras que los analizadores a campo retardador reciben todos los electrones con energías mayores que V_{retard} , los cuales no proveen información sobre la distribución de energía a la energía de corte, pero sí contribuyen al ruido de fondo. Por esta razón, la relación señal-ruido en el CMA es un factor 100 superior a la de los analizadores a grilla retardadora.

1.5.3 Detector

Con los analizadores a potencial retardador usualmente se utiliza un medidor de electrones que puede analizar un área grande. Su sensibilidad es menor que la de un multiplicador electrónico ya que, para detectar señales por encima del fondo, necesita del orden de 10^4 electrones. Los multiplicadores electrónicos en uso actualmente (por ejemplo el channeltron de Bendix), son de vidrios impregnados en metales (plomo o vanadio) y la aplicación de un campo produce en ellos una importante cascada electrónica.

Pueden ser expuestos a presión atmosférica durante bastante tiempo sin que se deterioren. Tienen, además, alta eficiencia de contaje y el fondo es reducido: 0,1 cuentas/seg. o menos. La única desventaja es que se saturan con altas velocidades de contaje (20.000 cuentas/seg.).

1.5.4 Barrido del espectro

Un espectro puede generarse por un barrido en forma continua o por pasos. En el primer caso, el campo (magnético o e-

léctrico) es aumentando en forma continua y la señal enviada por el detector es recibida por un contador. Cuando la relación señal-fondo es suficientemente grande, se obtiene un espectro que puede ser directamente graficado.

Si el campo es aumentado por pasos puede, para cada valor del mismo, determinarse el tiempo que demora en alcanzar un número fijo de cuentas o medirse las cuentas en un tiempo predeterminado. El primero es el método adecuado cuando la relación señal-fondo no es buena.

En los análisis superficiales se acostumbra tomar un espectro "amplio" (wide) que implica un barrido de energías en un rango del orden de 1000 eV y luego, para un estudio más detallado, registrar espectros "estrechos" (narrow) de las regiones de interés, cada una de ellas de 10 a 20 eV.

1.6 ESPECTROS XPS

En esta sección se analizarán dos espectros característicos obtenidos por XPS: el de un conductor y el de un aislador.

1.6.1 Metales

El espectro del elemento conductor, oro, fue tomado usando radiación $Al_{K_{\alpha 1,2}}$ de 1486,6 eV (Fig. 10). Sobre el fondo creciente se observan picos estrechos producidos por la fotoionización de las capas interiores de los átomos de la muestra. Estos picos son característicos del material analizado y su ubicación en el eje de energías permite la inmediata identificación del elemento que les dio origen.

Cada pico presenta una cola del lado de menor energía cinética, producida por la contribución de fotoelectrones que perdieron parte de su energía en difusión (scattering) inelástica, restando así intensidad al pico elástico. En los niveles 4p y 4d se observa el desdoblamiento spin-órbita, dando lugar a los picos $4p_{1/2}$, $4p_{3/2}$, $4d_{3/2}$, $4d_{5/2}$, respectivamente.

En este espectro están presentes los picos O_{1s} y C_{1s} del oxígeno y carbono provenientes de contaminación superficial de la muestra con agua e hidrocarburos.

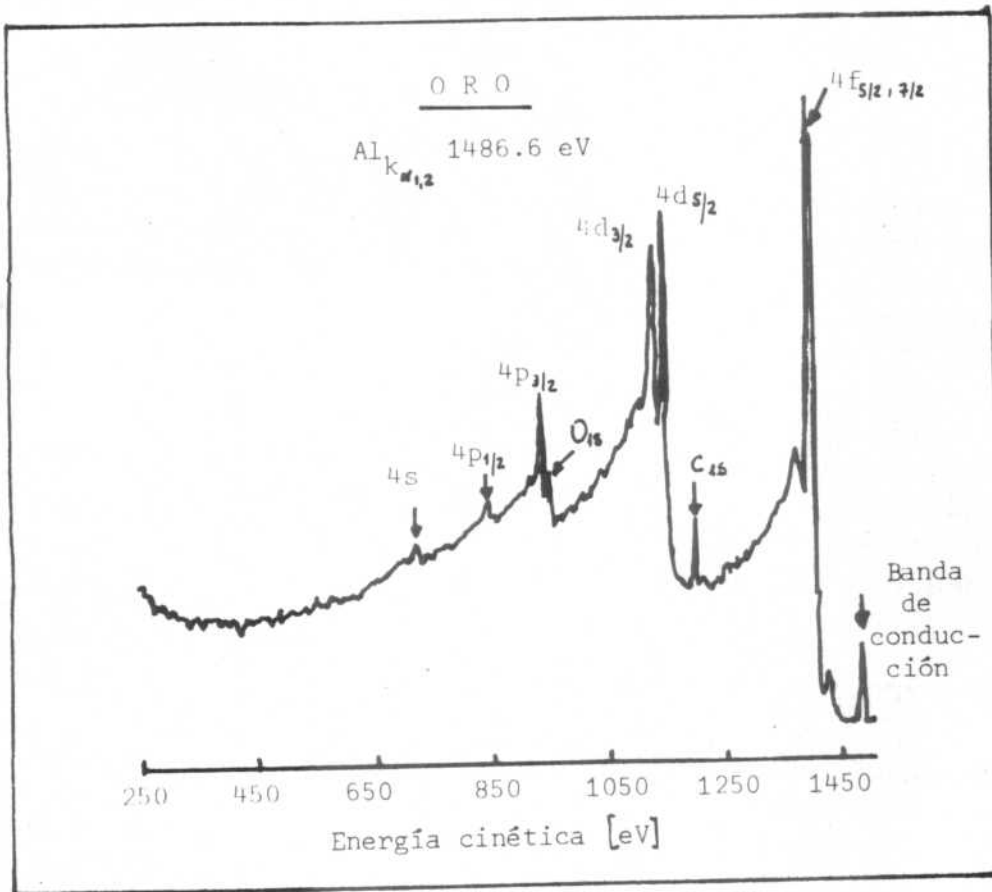


FIG. 1.10

La Fig. 1.11 a y b representa dos espectros "estrechos" correspondientes a los niveles $4f$ y a la banda de conducción del oro, obtenidos con alta resolución.

En la figura (a) se aprecia el desdoblamiento spin-órbita que da lugar a los picos $4f_{5/2}$ y $4f_{7/2}$. Hacia el lado de energías cinéticas mayores (menores energías de ligadura), cada pico tiene un satélite producido por la radiación $Al K_{\alpha_{3,4}}$ excitada en el generador de rayos X. Estos picos están a una distancia fija y poseen una relación de intensidad conocida, respecto a los picos principales $Al K_{\alpha_{1,2}}$. La adición de un monocromador al equipo generador de rayos X elimina estos picos satélites y favorece la obtención de espectros más netos.

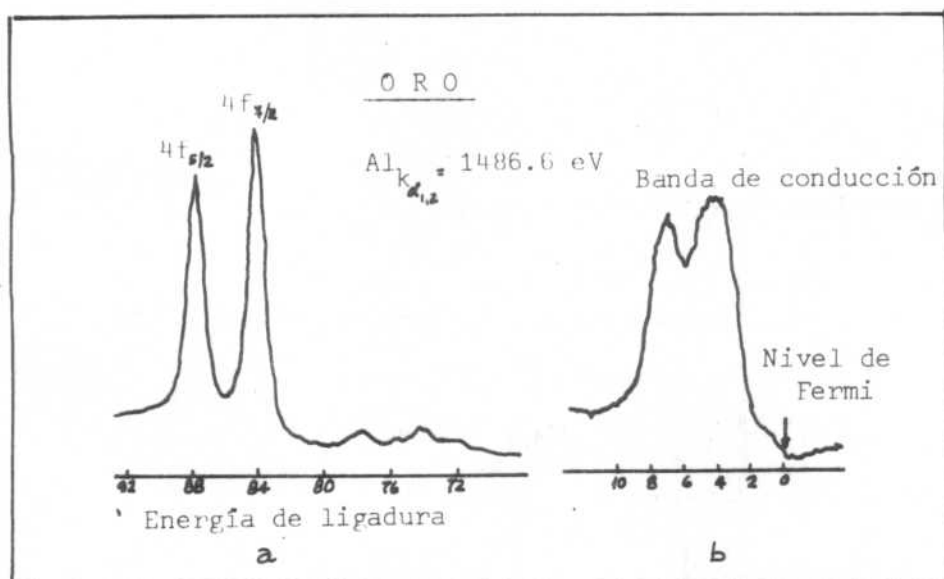


FIG. 1,11

1.6.2 Aisladores

La Fig. 1.12 muestra los espectros de politetrafluoroetileno, PTFE, obtenidos utilizando $Mg K_{\alpha_{1,2}}$ y $Al K_{\alpha_{1,2}}$. (6).

Se observan los picos netos debidos a los niveles $1s$ del F y del C. La posición de estos picos en el eje de las energías está desplazada, entre uno y otro espectro, en $232,9 \text{ eV}$, exactamente la diferencia de energía entre ambas radiaciones X usadas. Hay también un grupo de tres picos cuya energía cinética es la misma, cualquiera sea la energía de los fotones incidentes. Esta es una propiedad característica de los picos Auger. De los valores tabulados se puede identificar a estos picos como producidos por la desexcitación Auger del átomo de fluor (nivel $1s$).

Finalmente, se observa en la figura que los picos Auger son más anchos que los picos XPS. En general, se cumple que la resolución con electrones Auger es menor que la resolución con XPS.

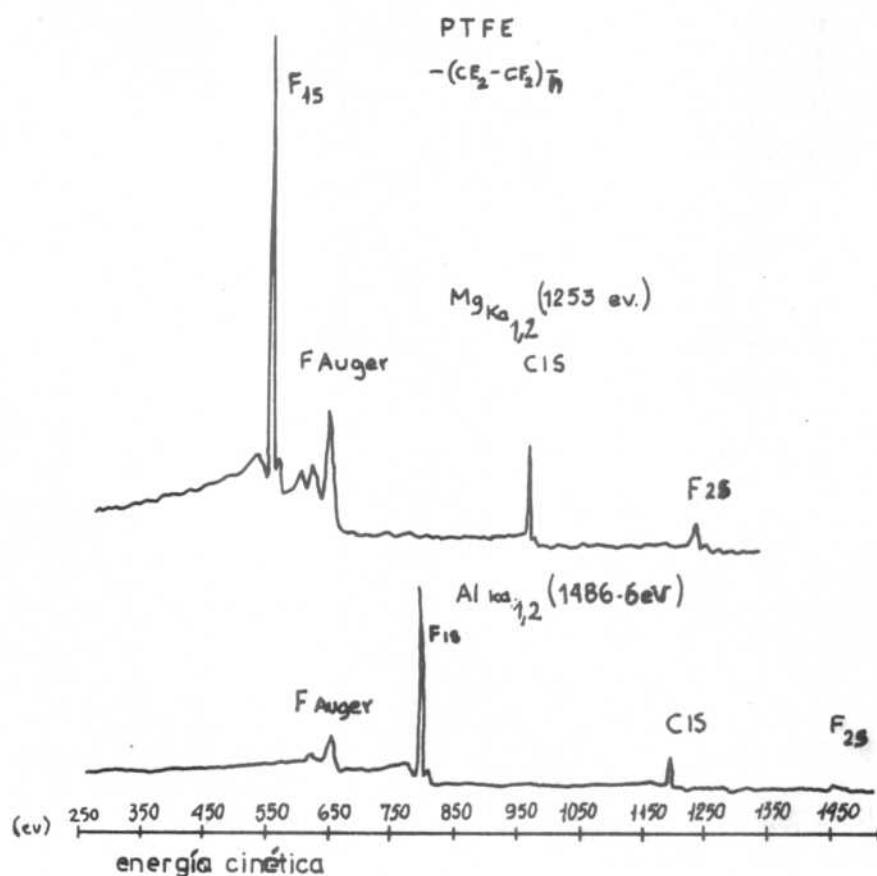


FIG. 1.12

1. 5.3. Ancho de Línea

Varias son las contribuciones al ancho de línea de los picos de fotoelectrones de los niveles interiores: la sensibilidad del instrumental, el ancho natural de la fuente de rayos X, el ancho natural de la subcapa estudiada, efectos de carga del sólido, etc.

Se pueden expresar estas contribuciones como:

$$(\Delta E_m \dots)^2 = (\Delta E_x)^2 + (\Delta E_s)^2 + (\Delta E_{ci})^2$$

donde:

- ΔE_m es el ancho total del pico, medido a mitad de altura máxima (FWHM).
- ΔE_x es FWHM de la fuente de rayos X.
- ΔE_s es la contribución del analizador.
- ΔE_{ci} es el ancho natural de las capas interiores estudiadas.
- ΔE_x puede reducirse, con el uso de monocromadores adecuados, a 0.2 eV, por lo que su influencia puede despreciarse.
- ΔE_s también es despreciable en analizadores bien calculados.

El ancho inherente al nivel mismo, ΔE_{ci} depende del tiempo de vida de los estados con vacancias en las capas interiores, los que a su vez están influenciados por la naturaleza de la capa de valencia. El principio de incerteza establece que $\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{4\pi}$ lo que significa que, para un tiempo de vida del estado con vacancia en las capas interiores de $\sim 6.6 \times 10^{-16}$ segundos, la incerteza en energías (o ancho de línea) es del orden de 1 eV.

En la Tabla 1.2 se resumen los anchos de línea naturales (aproximados) de algunas capas interiores de varios elementos.

Se observa la gran variación de valores para distintos niveles de un mismo elemento y es evidente que no tiene sentido estudiar las capas más internas de los elementos pesados. Por ejemplo, en el caso del oro, el ancho de línea del nivel 1s es de 54 eV por lo que apantallaría cualquier corrimiento de picos que ocurriese.

Los tiempos de vida de los estados excitados con huecos en

las capas interiores están en el rango de 10^{-14} a 10^{-17} segundos.

TABLA 1.2

Ancho natural aproximado de algunos niveles interiores (en eV)								
Nivel	A t o m o							
	S	A	Ti	Mn	Cu	Mo	Ag	Au
1_s	0.35	0.5	0.8	1.05	1.5	5.0	7.5	54
$2p_{3/2}$	0.10	-	0.25	0.35	0.5	1.7	2.2	4.4

1.7 CARACTERISTICAS DE LAS DETERMINACIONES CON XPS

La espectroscopía fotoelectrónica es básicamente un estudio de los átomos de la superficie, o muy próximos a ella, ya que el camino libre medio de los fotoelectrones para colisiones inelásticas es normalmente de 10 a 30 Å. La Tabla 1.3 muestra profundidades de escape (camino libre medio) promedio, determinadas experimentalmente, para electrones de energías entre 100 y 1500 eV.

O sea que la técnica ESCA es considerada como de "análisis superficial" o "semisuperficial", ya que analiza los átomos de la primera capa superficial y de unas pocas por debajo de ésta, dependiendo de la energía cinética de los fotoelectrones emitidos.

TABLA 1.3

Camino libre medio para electrones de energías desde
100 a 1500 eV

MATERIAL	E_e [eV]	$\lambda_{a'}$ [\AA]
Be	60	4,7
Be	355	10,0
Be	935	12,7
C	920	15
C	1169	18
Si	321	13
Si	554	23
Si	1178	39
Ag	110	9,4
Ag	362	8
GeO ₂	234	6,1
GeO ₂	266	6,8
W	1455	13
WO ₃	1450	26
Au	1405	22

1.7.1. Profundidad de análisis

Siegbahn y su grupo determinaron experimentalmente que la profundidad de escape de los fotoelectrones que contribuyen a los picos elásticos, sin pérdida de energía, están en el rango de 0 a 100 \AA , dependiendo del nivel atómico estudiado y de la energía de los rayos X incidentes. (3).

La experiencia consistió en depositar capas dobles de ácido α -teárico y efectuar mediciones del pico $1\ 3d_{5/2}$ luego de la deposición de cada capa. Cada capa doble tenía 40 \AA de espesor.

Al pasar de una a tres capas depositadas, el número de cuentas del pico se incrementó al doble, aproximadamente. Cuando el número de capas fue de diez, la intensidad sólo había aumentado en un factor 3,5 respecto a la de una sola capa.

Esto indica que los fotoelectrones provenientes de profundidades mayores que 100 Å, en promedio, son frenados y no contribuyen a la intensidad del pico.

Esta experiencia se esquematiza en la Fig.1.13.

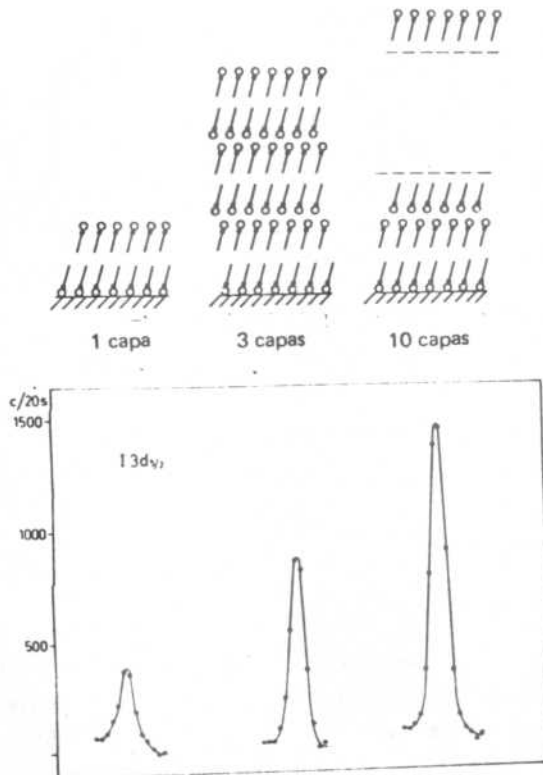


FIG. 1.13

Un gráfico típico de profundidad de escape versus energía del fotoelectrón se muestra en la Fig. 14.

En el rango de 200 a 2000 eV, que es el de mayor interés en XPS, la profundidad de escape es proporcional a $E_C^{1/2}$; para energías por debajo de 10 eV aumenta rápidamente debido a que la difusión inelástica es casi inexistente.

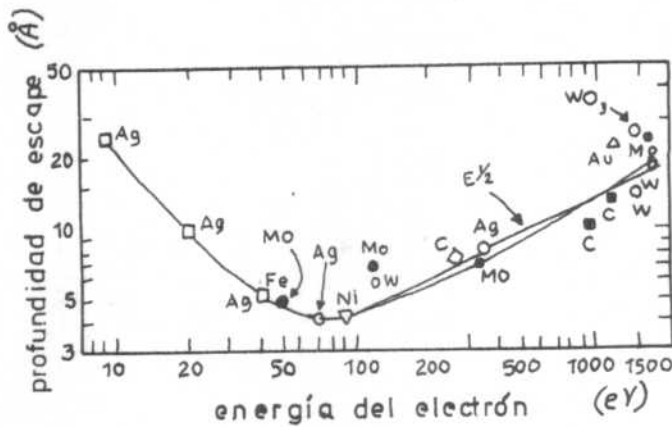


FIG. 1.14

1.7.2 Ángulo de emisión de los fotoelectrones θ .

Otro parámetro experimental que influye en el estudio de las capas más superficiales del sólido es el ángulo de emisión de los fotoelectrones θ .

En la Fig. 15 se grafica la relación de la señal producida por la primera monocapa superficial respecto a la señal total, en función de dicho ángulo (4). Se observa que para ángulos rasantes, altos porcentajes de la señal detectada provienen de la monocapa exterior. En este caso se supuso una superficie plana con reflexión y refracción despreciable de los rayos X.

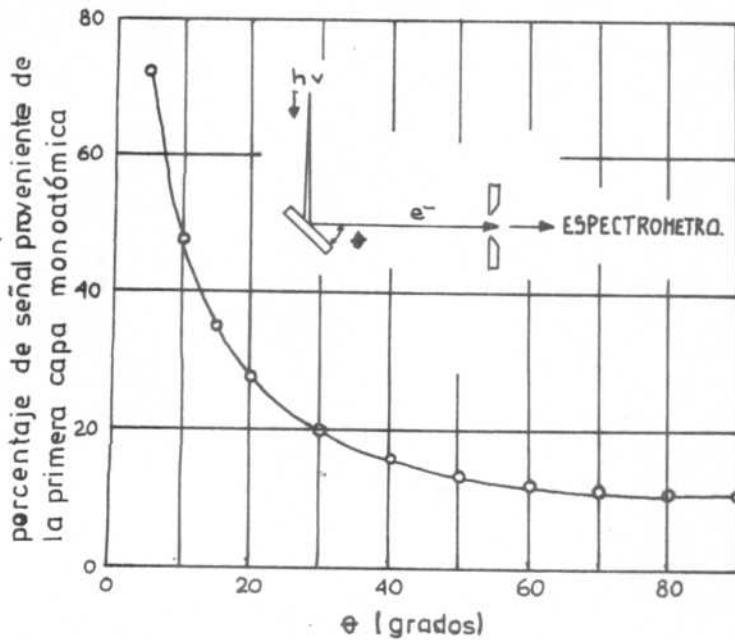


FIG. 1.15

1.7.3 Sensibilidad

En la experiencia de SIEGBAHN con ácido esteárico iodo- α Fig. 13, se obtuvieron espectros de una capa superficial que tenía un átomo de iodo por 10 \AA^2 de superficie, o sea menos de una monocapa. Por lo tanto, con la técnica XPS es posible analizar submonocapas de elementos superficiales. Se ha establecido la sensibilidad con XPS en $\sim 10^{-3}$ de monocapa.

1.8 DESDOBLAMIENTO DE LOS NIVELES DE ENERGIA

Los espectros XPS presentan algunas características que

contribuyen a brindar información sobre los elementos analizados y su estado químico, a la vez que permiten la interpretación de espectros más complejos. Entre ellas se puede mencionar: el desdoblamiento de líneas por la presencia de dos o más estados de oxidación de un elemento y la aparición de picos satélites por procesos intrínsecos de la fotoionización, como el "shake-up", o el desdoblamiento de intercambio debido a electrones no apareados.

1.8.1 Estado químico

Los espectros electrónicos pueden utilizarse, como ya se vio, para el estudio de la estructura electrónica de los átomos y la determinación de las energías de ligadura de los electrones internos. Estas medidas, características del átomo emisor, permiten la identificación de los elementos presentes en la superficie analizada. Pero esta no es la aplicación más importante de XPS sino la posibilidad de conocer, mediante medición de corrimientos en la posición de los picos, el estado de combinación química de dichos elementos. Las energías de ligadura de los electrones interiores son sensibles al entorno químico que rodea al átomo del que provienen y sus valores difieren si se trata del elemento puro o si se halla combinado con otros. En efecto, si bien los electrones interiores no participan en general en las uniones químicas, el cambio en la distribución de carga de la banda de valencia, que ocurre cuando el átomo cambia su estado de valencia, afecta a todos los electrones del mismo.

Dada la precisión con que puede determinarse la posición de los picos en los espectros XPS (décimas de eV) esta técnica es especialmente apta para detectar desplazamientos producidos por el estado químico del elemento. Ayudan también a ello el hecho que los efectos químicos son relativamente grandes y pueden ser estudiados separadamente para cada nivel y la alta sensibilidad de la técnica.

1.8.2 Modelo para interpretar corrimientos en XPS

Este modelo simple consiste en suponer que los orbitales interiores del átomo, los cuales constituyen el "carozo", están dentro de una esfera electrostática hueca y los electrones de

valencia forman una capa esférica cargada. Cuando se forma una unión química, se quita (o se agrega) carga de la capa de valencia y el potencial ejercido por la misma sobre los electrones interiores se modifica. En el caso en que se saquen q cargas electrónicas de la capa de valencia del átomo y se las envíe a infinito, la energía potencial de los electrones interiores disminuirá en una cantidad

$$\Delta E = \frac{q}{r_V} \quad (1)$$

donde r_V es el radio de la capa de valencia (se supone $m=e=h=4\pi\epsilon_0=1$), y sus energías de ligadura aumentarán en la misma cantidad. La diferencia así calculada, considerando como r_V el valor obtenido de la probabilidad de distribución radial de los electrones de valencia de cada elemento, dio un resultado de 14 eV por unidad de carga quitada, cantidad demasiado grande si se considera que al formar la unión química el electrón no es enviado a infinito sino que pasa a moverse en un orbital molecular cuya distancia al núcleo es R (unión covalente) o pasa al átomo del otro elemento (unión iónica) y la distancia entre núcleos es R (con $R > r_V$ en ambos casos), el corrimiento en energías será:

$$\Delta E = \left(\frac{1}{r_V} - \frac{1}{R} \right) q$$

Introduciendo la constante de Madelung α

$$\Delta E = \left(\frac{1}{r_V} - \frac{\alpha}{R} \right) q \quad (2)$$

Otro término interviene en el valor de ΔE en el sólido: la relajación electrónica o nuclear. Al retirar mayor cantidad de electrones de la capa de valencia (estado de oxidación más alto), la banda de valencia se contraería, disminuyendo r_V . Según el modelo expuesto, el corrimiento relativo al grado de oxidación aumentaría al aumentar el estado de oxidación.

El modelo predice que todos los electrones del carozo su-

frirán el mismo desplazamiento. Esto es válido siempre que los electrones de valencia no penetren en el carozo. Ese sería el caso de una emisión en que un electrón 4f es sacado de su orbital; los orbitales 5s y 5p, con radios mayores que el de 4f, presentan corrimientos distintos y no pueden considerarse como formando parte del carozo.

En este modelo se puede considerar que el corrimiento ΔE es la diferencia en energías de ligadura de los electrones en un elemento en estado gaseoso y cuando forma parte de un sólido. La contribución del ión libre, $(1/r_V)q$, puede calcularse mediante el método de los campos autoconsistentes (SCF self-consistent field). El segundo término es la contribución de la energía del cristal.

Los corrimientos calculados con estas ecuaciones utilizando valores de $1/r_V$ y α tabulados coinciden aproximadamente con los valores de ΔE determinados de los autovalores obtenidos resolviendo las ecuaciones de Hartree-Fock para los electrones internos:

$$-\Delta E_{nl} \cong \epsilon_{nl}(\text{e.m.}) - \epsilon_{nl}(\text{a.l.})$$

donde $\epsilon_{nl}(\text{e.m.})$ autovalor del orbital nl en el estado molecular
 $\epsilon_{nl}(\text{a.l.})$ " " " " " " " " de átomo
 libre

La comparación de los valores obtenidos con modelos más elaborados, que incluyen corrección relativista (Hartree-Fock-Slater) u optimización de los términos de intercambio, no da diferencias apreciables. Igualmente la aplicación de la teoría de orbitales moleculares al cálculo de los corrimientos permitió comprobar que un modelo que no incluye los electrones internos puede ser usado. La aplicación de cálculos ab-initio que incluye explicitación de los electrones interiores dieron como resultado que es innecesaria la consideración de tales electrones y que se obtiene buen acuerdo con los valores experimentales tomando solamente en cuenta los electrones de valencia.

1.8.3 Influencia de los átomos del cristal

La ionización de un átomo libre implica enviar uno de sus electrones al infinito y ello representa corrimientos en las energías de ligadura de sus electrones interiores del orden de 15 eV. Experimentalmente en los sólidos se comprueba que esos valores son menores (5 eV o menos). Ello es debido a que en los sólidos se producen pequeños reordenamientos de carga electrónica entre átomos vecinos, los que reciben cargas de signos opuestos, contrarrestándose los corrimientos para dar una resultante menor.

Para estimar el efecto de los átomos vecinos, se utiliza un modelo que considera que cada átomo j distinto del átomo ionizado i , posee una carga neta q que actúa como una carga puntual y que está ubicada en el centro del átomo.

El potencial cristalino en el núcleo del átomo i es:

$$V_i = \sum_j \frac{q_j}{r_{ij}} \text{ a.u.}$$

donde r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j .

El corrimiento en energías será:

$$\Delta E_B = \Delta(q_V/r_V) - \Delta V \quad (3)$$

El cálculo de V , conocido como potencial cristalino, se lleva a cabo tomando un número finito de átomos tal que la suma sea convergente (en forma similar al cálculo de α).

En la práctica suele ignorarse el valor de ΔV aunque realmente es del mismo orden, o aún mayor, que la contribución del ión libre. En sólidos no-iónicos frecuentemente se tenía en cuenta el potencial molecular, producido por el número finito de átomos que constituye la molécula y se despreciaba la contribución a V de los otros átomos del sólido. Los estudios realizados por Carlson(4) sobre N en varios compuestos pusieron en evidencia un ajuste mayor con los valores experimentales si se incluían en el cálculo varias unidades moleculares.

1.8.4. Energía de relajación

Al aplicar el teorema de Koopman y suponer que los demás orbitales del átomo permanecen "congelados" luego de producirse un hueco en un orbital interno, no se tiene en cuenta la energía de relajación.

Esta energía podría definirse, para el caso en que se elimina un electrón interno del orbital nl como

$$R_E = - \epsilon_{nl} - (T_{nl}^+ - T)$$

donde ϵ_{nl} es la energía del orbital nl calculada con la aproximación de Koopman; T y T_{nl}^+ energías totales en el átomo neutro y en el átomo con un hueco en el orbital nl .

Una estimación de R_E puede hacerse siguiendo el razonamiento de Carlson (4) para moléculas de gas libres.

La energía de ligadura de un electrón interior cuando hay un hueco en el orbital ls puede aproximarse como:

$$E_B = - \frac{1}{2} [\epsilon(ls) + \epsilon(ls)^+]$$

donde $\epsilon(ls)$ y $\epsilon(ls)^+$ son las energías de los orbitales internos en el átomo neutro y en el átomo al que le falta un electrón ls .

Si se reemplazan los corrimientos en energías entre dos moléculas, $\Delta\epsilon$, por el cambio en el potencial en el núcleo, ΔV , la variación de E_B está dada por:

$$\Delta E_B \cong \frac{1}{2} [\Delta V_n + \Delta V_n^+]$$

Para estimar el valor de ΔV_n^+ se considera que el potencial de la banda de valencia para un ión que tiene un hueco en una ca

pa interior es el mismo que cuando la carga nuclear se incrementa en una unidad, o sea

$$V_n^* (Z) = V_n (Z + 1) \text{ con } Z \text{ número atómico}$$

Queda entonces

$$\Delta E_B \cong \frac{1}{2} \left[\Delta V_n + \Delta V_n (Z + 1) \right] \quad (4)$$

Esta aproximación es buena cuando el apantallamiento de los electrones interiores es alto.

La ecuación (4) puede escribirse

$$\Delta E_B = - \Delta V_n - \Delta V_R$$

donde

$$\Delta V_R = \frac{1}{2} \left[V_n (Z + 1) - V_n \right]$$

Aparte de la relajación atómica o molecular puede producirse relajación extraatómica durante la emisión de un fotoelectrón en un sólido. Se efectuaron estimaciones de este término en metales y se obtuvieron valores de algunos eV para diversos elementos.

1.8.5 Determinación de la carga neta

Dada la relación directa entre densidad electrónica alrededor del átomo emisor y los corrimientos medidos por XPS, representativos del estado químico del elemento, era importante determinar la densidad de carga mediante algún parámetro químico usual.

Inicialmente Siegbahn (3) intentó relacionar corrimientos con número de oxidación. El número de oxidación de un átomo en un compuesto químico se define como el número que representa la carga eléctrica considerando la siguiente distribución de electrones del compuesto:

- en una sustancia iónica el número de oxidación de un ión monoatómico es igual a la carga eléctrica en unidades de carga elemental;
- en un compuesto covalente de estructura conocida se asignan los electrones compartidos al átomo más electronegativo y el número de oxidación es la carga resultante en cada uno de los átomos.

El número de oxidación no tiene un significado físico bien definido y se puede considerar que exagera la carga en los átomos, ya que no tiene en cuenta el carácter covalente de las uniones, atribuyéndoles un carácter completamente iónico. En algunos casos de electronegatividades muy próximas es dudoso atribuir los electrones del compuesto a uno u otro átomo.

Todas estas consideraciones llevaron a utilizar el número de oxidación "modificado" con lo cual se consiguió mejor acuerdo en los resultados. Para ello es necesario determinar el carácter iónico parcial de la unión. Este concepto fue introducido por Pauling (5) quien obtuvo una ecuación empírica para determinarlo:

$$I = \left\{ 1 - e^{-0,25(X_A - X_B)^2} \right\} \frac{X_A - X_B}{|X_A - X_B|}$$

siendo X_A y X_B las electronegatividades del átomo bajo estudio B y de su vecino A.

El número de oxidación modificado se obtiene de atribuir los electrones según las reglas del número de oxidación clásico cuando la diferencia en electronegatividades de ambos átomos es mayor que 0,5 y según el concepto de carga formal cuando es menor que 0,5. La diferencia en electronegatividades $< 0,5$ implica un valor de $I < 6\%$, por lo que se atribuye a la emisión un carácter netamente covalente. El concepto de carga formal consiste en atribuir a cada átomo la carga neta resultante de repartir en igual medida los electrones compartidos entre los dos átomos.

El procedimiento para calcular la carga de cada átomo en una molécula consiste en asignar la carga formal en caso de que sea no nula. Debe determinarse para cada átomo el carácter iónico parcial de su unión con los vecinos y sumar las contribuciones de los caracteres iónicos parciales, sumando cada unión separadamente.

A esta suma agregar la carga formal:

$$q = \sum_j I + Q$$

Si hubiera más de una forma resonante se deben promediar los resultados asignando el peso atribuido a cada forma.

El efecto de los corrimientos químicos en ESCA se ilustra en la Fig. 16.

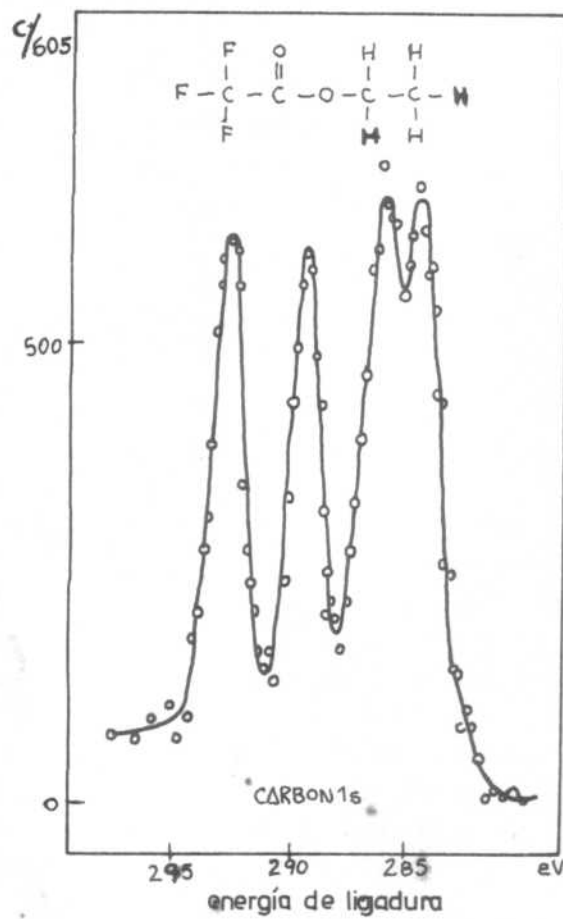


FIG. 1.16

Este espectro del pico 1s del C en etil trifluoroacetato, obtenido por Siegbahn, muestra la influencia del entorno químico sobre los cuatro átomos de carbono. La posición en energías de cada uno de los picos depende de los átomos que rodean al átomo de C correspondiente.

1.8.6. Diferentes estados finales

Considerando que $E_{cin} = h\nu - (E_I - E_F)$, la existencia de más de un estado final implicará que más de una energía cinética de los fotoelectrones emergentes será posible y más de un pico se observará en el espectro. Dos fenómenos inherentes al proceso de fotoionización son los principales responsables de la posibilidad de múltiples estados finales.

a) Shake-off/up

En el proceso de fotoionización, al crearse una vacancia en un orbital interior, los demás electrones "sufren" un cambio repentino en la carga nuclear efectiva, debido a la alteración del apantallamiento electrónico. Ese cambio puede dar lugar a un estado excitado y producir la transición de otro electrón al continuo (shake-off) o a otro orbital no completo (shake-up).

Las transiciones tipo shake-off aparecen como un espectro continuo y probablemente desaparecen en el fondo. Las transiciones shake-up se pueden ver como líneas bien resueltas en el espectro XPS. Unas y otras producen así corrimientos de los picos principales o aparición de picos satélites, hacia el lado de las energías cinéticas menores (mayores E_B). La diferencia de energía entre el pico principal y el satélite es la energía de la transición; la relación entre las áreas de ambos picos da la probabilidad de que se produzca una transición shake-up.

Los picos satélites de shake-up proveen información química. Por ejemplo, estudios en gran cantidad de compuestos de Cu han mostrado que aparecen satélites por shake-up de los picos $2p_{1/2} - 3/2$ de todas las especies CuII pero no aparecen satélites en los compuestos de CuI y Cu⁰. También difiere la forma de los picos satélites, en pequeña cantidad, entre diferentes compuestos, tanto para el Cu como para el Ni.

Estas diferencias contribuyen, al efectuar un análisis, a

identificar las especies químicas presentes.

En la Fig. 17 se observan los satélites producidos por transiciones shake-up en los picos $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ del Ni en NiCl_2 y NiO . (6).

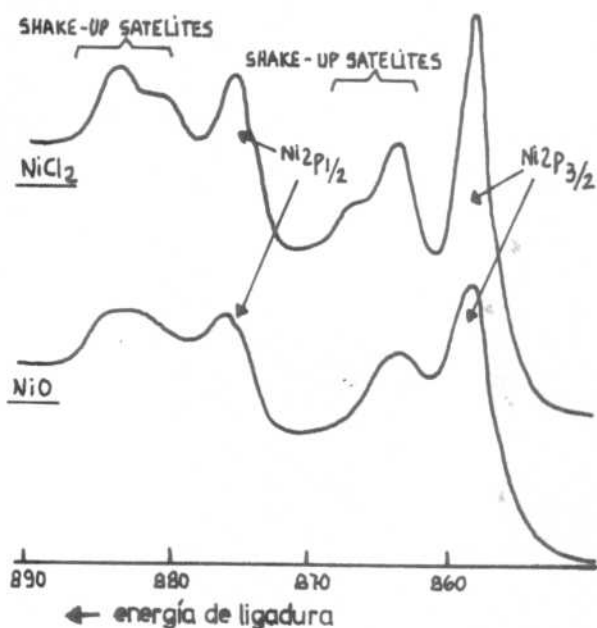


FIG. 1.17

b) Desdoblamiento de intercambio

En los metales de transición, donde los orbitales d no están completos o en las tierras raras, donde son los orbitales f los que no están llenos, hay electrones no apareados con spin no nulo.

Cuando se produce una vacancia en las capas interiores por fotoionización, quedan en ellas electrones no apareados que pueden acoplarse con los de las capas no completas. La forma en que se cumple ese acoplamiento da lugar a varios estados finales.

En la Fig. 18 se esquematiza el desdoblamiento de intercambio en Fe^{3+} producido por fotoionización. (4).

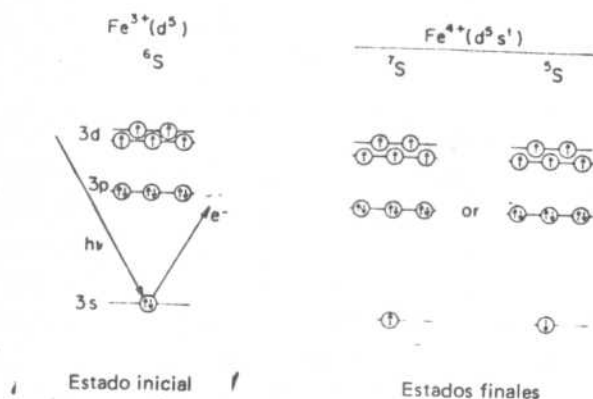


FIG. 1.18

Hay cinco electrones no apareados en la capa 3d. Luego de fotoionización en la capa 3s hay dos estados finales posibles: 7S y 5S. Si el electrón que quedó en la capa s tiene su spin paralelo a los electrones d, se tiene el estado final 7S; si quedó el electrón con spin antiparalelo, es el estado 5S. La energía del estado 7S es levemente menor que la del estado 5S puesto que la interacción de intercambio entre electrones con spines paralelos reduce la repulsión coulombiana electrón-electrón.

La existencia de varios estados finales se traduce en múltiples picos en el espectro electrónico. La separación entre los picos 7S y 5S es igual a la diferencia de energía entre ambos estados finales.

En la Fig. 19 se observan los picos 5S y 7S para el es-

pectro Mn_{3s} (8)

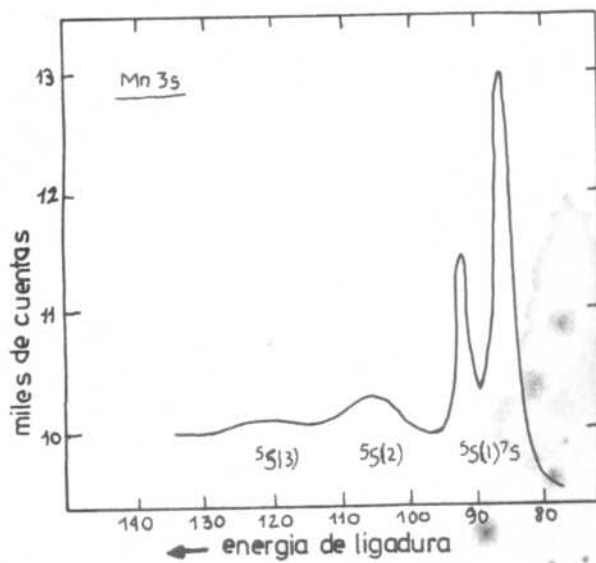


FIG. 1.19

1.9 ANALISIS EN PROFUNDIDAD

Usualmente, aun extremando el cuidado en el manipuleo de las muestras, las mismas presentan una contaminación superficial por hidrocarburos que se traduce en la presencia de pi

cos característicos de C y O en el espectro. Esta capa de átomos o moléculas contaminantes impide el análisis de la superficie verdadera. Es necesario, entonces, efectuar una limpieza de la muestra luego de haberla introducido en el recipiente de vacío.

El método más usado es el bombardeo de la superficie con iones de gases inertes. Se utiliza, en general, A^+ a temperatura ambiente. La energía, el número de iones y el tiempo de bombardeo pueden regularse para eliminar sólo los elementos adsorbidos. Si el tiempo de bombardeo se aumenta o se incrementa la energía de los iones, puede producirse erosión controlada de la muestra.

El proceso de erosión es el resultado de la interacción de los iones A^+ con los átomos del blanco, que se traduce en la eyección de átomos superficiales.

Para estimar el espesor eliminado en cada barrido, es necesario tener en cuenta parámetros que dependen del haz incidente y de la muestra. Entre los primeros están la energía, masa, estructura atómica y ángulo de incidencia respecto a la superficie, de los iones incidentes. Entre los últimos debe considerarse la estructura cristalina, distribución electrónica, energía de unión del átomo superficial y la rugosidad superficial de la muestra. Es posible, intercalando análisis Auger (o ESCA) luego de cada barrido, trazar el perfil de concentración de cada elemento analizado en función de la profundidad. En la Fig. 1.20 se muestra un análisis en profundidad de una muestra de aceno. Los elementos analizados son Fe, C y O, y se efectuaron doce barridos.

Las determinaciones de perfiles de concentración utilizando el método de erosión con iones deben ser cuidadosamente realizadas, dado que hay efectos colaterales que deben tenerse en cuenta.

En el caso de muestras inhomogéneas, los iones pueden remover material en forma selectiva y dejar la muestra con escalones. En algunos materiales el bombardeo con iones puede producir cambios estructurales o en la composición: enterrar átomos superficiales, implantar iones A^+ en el material, etc. También la orientación cristalina de los granos es importante ya que se ha comprobado erosión selectiva de granos en muestras policristalinas (Zr).

Otra aplicación de la erosión con iones es la eliminación de impurezas que tienden a segregarse a la superficie. En este caso, se intercalan barridos con calentamientos: durante el calen-

tamiento la impureza migra a la superficie por difusión y durante el barrido es eliminada. Se crea un gradiente de concentración de impurezas que se opone al proceso de difusión por lo que la superficie se satura con la formación de solo una monocapa de impurezas. El barrido con iones elimina esa capa y deja la superficie limpia, favoreciendo la siguiente segregación. Este proceso es lento ya que se necesitan unos 50 ciclos para eliminar 10 ppm de impurezas segregables. El proceso se acelera efectuando los barridos a alta temperatura.

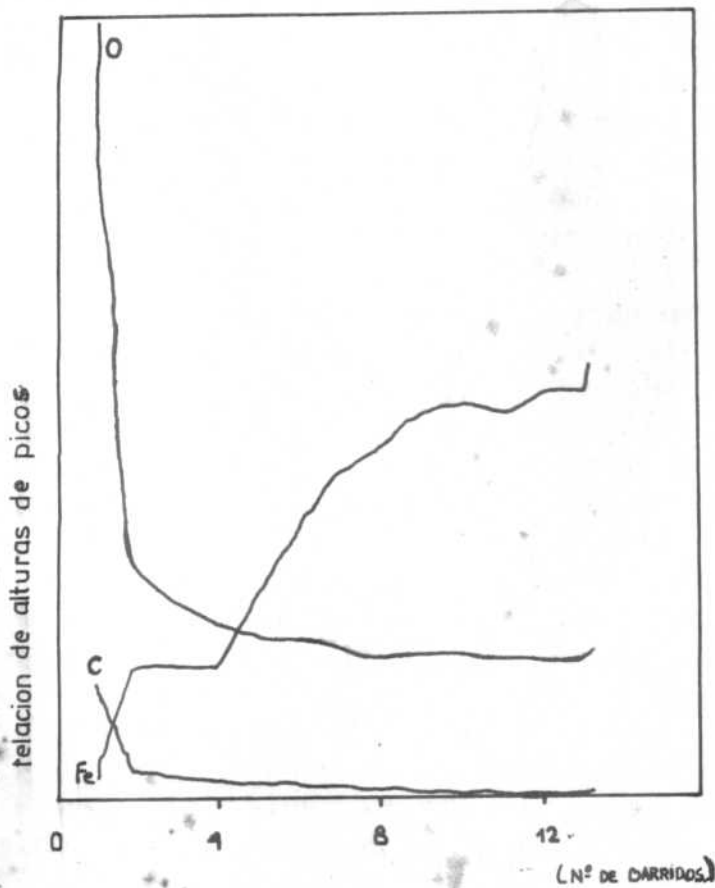


FIG. 1.20

CAPITULO II

CONTRIBUCION AL ANALISIS CUANTITATIVO SUPERFICIAL
MEDIANTE XPS

II.1 INTRODUCCION

La técnica de espectroscopía electrónica mediante la utilización de fotones de rayos X como partículas incidentes (XPS) comenzó a aplicarse hace unos veinte años al análisis de superficies. De allí el nombre de ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) con que también se la conoce.

Es factible conocer, mediante un espectro extendido en un rango de energías de 1000 eV, los principales picos XPS de los elementos presentes en la superficie de la muestra analizada. Se dispone, por lo tanto, en forma inmediata, de un análisis cualitativo de la superficie.

También es posible llevar a cabo determinaciones semicuantitativas considerando que el tamaño de cada pico característico XPS está relacionado con la cantidad presente en la superficie del elemento que lo origina. Mediante comparaciones, se pueden establecer, por ejemplo, diferencias de concentraciones de un mismo elemento en distintas muestras o entre la composición superficial y en volumen de una muestra determinada.

Sobre la posibilidad de efectuar mediciones cuantitativas de concentraciones de elementos mediante XPS, existieron muchas dudas hasta hace unos años. Los argumentos en contra se relacionaban con factores de diversa índole. Se consideraba que la muestra podía presentar inhomogeneidades de composición en la capa analizada, que las condiciones geométricas o de rugosidad superficial podían no ser idénticas en las muestras comparadas y que la contaminación superficial de las mismas modificaba o invalidaba los resultados.

Se estimaba que el scattering inelástico de los fotoelectrones y la contribución de los electrones secundarios producían un fondo cuya superficie era varias veces la de los picos XPS característicos.

Finalmente, ciertos factores atribuibles a los equipos, como la no monocromaticidad de los rayos X, que produce la presencia

de satélites en el espectro, debidos a la radiación $K_{\alpha 3,4}$ o a la variación de la transmisión de los analizadores, que impide la comparación de picos muy separados en energías, dificultan una correcta evaluación de las intensidades.

Todas estas razones llevaron a considerar a Jorgensen (1) que podrían hacerse mediciones de intensidad y determinaciones cuantitativas, mediante equipos comerciales, sólo con una precisión del 20 al 30%.

No obstante los juicios en contra, la posibilidad de efectuar análisis superficiales cuantitativos mediante XPS amplía enormemente los alcances de la técnica y ha sido el objeto de estudios en numerosos laboratorios. Considerables esfuerzos teóricos y experimentales (2,3,4,5) fueron dedicados a optimizar los valores de parámetros (dependientes de la muestra o del instrumental), tales como el camino libre medio de los fotoelectrones, λ , o la sección eficaz de fotoionización, σ , que intervienen en la intensidad de los picos XPS.

11.2 CALCULO CUANTITATIVO

Es factible llevar a cabo análisis superficiales en forma cuantitativa mediante diversos métodos.

El método de comparación con patrones puros de los elementos analizados es de utilidad siempre que se analicen un número limitado de elementos. Implica disponer de muestras patrones cuyas geometrías y estados superficiales sean idénticos, en cada caso, a los de la muestra analizada.

Sin embargo, dichos patrones sufren el deterioro natural producido por la contaminación y el barrido con el haz de iones de argón y tornan dudosas las mediciones. El modelo de los primeros principios es el que relaciona las intensidades medidas con propiedades intrínsecas del elemento a medir y con parámetros del instrumental. Mediante su aplicación es factible determinar las distintas concentraciones de un mismo átomo en diferentes compuestos o comparar la cantidad de distintos elementos de una misma muestra.

Suponiendo una muestra homogénea y policristalina, la intensidad del pico XPS representativo de un nivel interior X del

elemento A, $I_A(E_A, X)$, es función de:

$$I_A(E_A, X) = I_{RX} N_A \sigma_{TA}(h\nu, X) F(\theta, X, h\nu) \lambda_A(E_A) T(E_A) G \quad (1)$$

donde:

E_A : energía cinética de los fotoelectrones

I_{RX} : intensidad de la radiación X incidente

N_A : número de átomos por unidad de volumen del elemento A

$\sigma_{TA}(h\nu, X)$: sección eficaz total de fotoionización para el nivel X y la energía incidente $h\nu$

$F(\theta, X, h\nu)$: es un factor de asimetría angular; θ es el ángulo entre los fotones incidentes y fotoelectrones eyectados

$T(E_A)$: es la transmisión del analizador

G : es el factor geométrico que depende del equipo y que incluye el ángulo sólido de entrada al analizador $d\Omega$

La expresión (1) es válida suponiendo algunas aproximaciones simplificantes:

- el efecto de la difusión (scattering) elástico de los electrones es pequeño y se promedia en una muestra policristalina;
- el camino libre medio de los fotones X es mucho mayor que el de los electrones eyectados;
- la reflexión y refracción de los rayos X y electrones en la superficie es despreciable;
- la muestra no está contaminada superficialmente.

Las radiaciones X utilizadas clásicamente en XPS son las $K_{\alpha 1,2}$ de Al (1486.6 eV) y Mg (1253,6 eV).

σ_{TA} es la sección eficaz total de fotoionización, para todos los ángulos de eyección de los fotoelectrones. El factor de

asimetría $F(\theta, h\nu, X)$ describe la distribución angular de los fotoelectrones. Para el caso frecuente en que el ángulo θ del instrumento es fijo e igual a 90° , la expresión de F se reduce a:

$$F(\theta, h\nu, X) = 1 + \frac{\beta(h\nu, X)}{4}$$

El parámetro de asimetría β ha sido calculado (6) para diferentes niveles X , para las radiaciones $Mg_{k\alpha}$ y $Al_{k\alpha}$ y sus valores varían entre +2 y -1.

F es un factor constante para cada nivel X y para una energía incidente ($h\nu$) y geometría determinadas. Adams y col. (7) sugieren la conveniencia de combinar F con σ_T para obtener una "sección eficaz parcial" que tenga en cuenta la distribución angular de los fotoelectrones.

La transmisión del analizador es función, en algunos equipos, de la energía cinética de los fotoelectrones que recibe. En algunos instrumentos la sensibilidad aumenta al aumentar la energía de los electrones y se le atribuye un incremento lineal (3). Este efecto tiende a producir una subestimación de la intensidad de los picos con menor energía cinética. En otros equipos la transmisión del analizador decrece con E_C . En todos los casos es necesario corregir las áreas medidas para tener en cuenta ese efecto.

La intensidad del pico XPS es proporcional a $\lambda(E_A)$, camino libre medio que recorre un fotoelectrón sin sufrir una colisión inelástica. Esta magnitud es característica de la muestra y depende de la energía cinética de los fotoelectrones. Considerar a λ como una constante implica una reducción progresiva en la intensidad de los picos de menor energía. Determinaciones experimentales permiten asignar una proporcionalidad de λ con $E^{0,5}$, para la mayoría de los elementos, dentro del rango de energías de interés en XPS (200 a 2000 eV). Sin embargo, esta relación es mejorable y puede considerarse un exponente de $0,5 \pm 0,2$.

La relación de intensidades entre dos picos XPS de los elementos A y B, puede expresarse como:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{N_A \sigma_A}{N_B \sigma_B} \frac{E_A^{0,5}}{E_B^{0,5}} \frac{T(E_A)}{T(E_B)} \quad (2)$$

suponiendo que se trata de elementos de una misma muestra o, en caso de ser muestras distintas, que ambas presentan idénticas características superficiales y las condiciones de medida son las mismas.

Los términos geométricos se eliminarán en la relación.

Sin embargo, esta expresión no tiene en cuenta la influencia de la contaminación sobre las intensidades medidas; su influencia es mayor en los picos de menor energía, tendiendo a reducir su intensidad en mayor proporción que en los de energías más grandes.

Si se considera que la capa contaminada es de espesor D , producirá una atenuación de la intensidad proporcional a $e^{-D/\lambda}$ para cada uno de los elementos comparados. Atribuyendo una variación de λ con E similar a la producida en la muestra ($\lambda \propto E^{0,5}$), el término que tiene en cuenta la contaminación superficial, para el elemento A, es:

$$e^{-C/E^{0,5}} \quad \text{donde } C \text{ es una constante experimental.}$$

La expresión final de la relación de intensidades es:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{N_A \sigma_A}{N_B \sigma_B} \frac{E_A^{0,5}}{E_B^{0,5}} \frac{e^{-C/E_A^{0,5}}}{e^{-C/E_B^{0,5}}} \frac{T(E_A)}{T(E_B)} \quad (3)$$

Las actuales mejoras en los sistemas de vacío han contribuido a reducir la contaminación de las muestras. Sin embargo, aún en vacíos del orden de 10^{-9} torr es inevitable la contaminación con C y O proveniente de los sistemas de bombas, durante el transcurso de las experiencias.

La incidencia de este término en el cálculo de las secciones eficaces a partir de la ecuación (3) no fue muy grande (4) para la mayoría de los elementos analizados pero en algunos casos llegó a ser del 8%.

11.3 TRASMISION DEL ANALIZADOR

La transmisión de un espectrómetro, definida por Wannberg (14) como la fracción de electrones isotrópicamente emitidos por una fuente puntual que alcanzan al detector, depende de factores instrumentales y de la energía cinética de los fotoelectrones, E .

En el caso de los analizadores con potencial retardador, como el ESCA 3 de VG utilizado en este trabajo, Helmer y Weichert (15) establecieron que la transmisión variaba inversamente con E . Se basaban para ello en la ley del brillo de la óptica electrónica, dado que originalmente efectuaron la determinación para la técnica de LEED. Se cumple que la relación B/U es constante, donde B es el brillo fotométrico del objeto por unidad de ángulo sólido y por unidad de área y U es el potencial de los electrones. Aplicándolo al caso de la espectroscopía, se tendría que

$$\frac{B_a}{E_a} = \frac{B_m}{E_m}$$

donde

B_a = brillo en el analizador

B_m = brillo en la muestra

E_a = energía cinética de los fotoelectrones en el analizador

E_m = energía cinética de los fotoelectrones en la muestra

Se desprende de esta relación que para $E_a = \text{cte}$ y un campo retardador entre la muestra y la ranura de entrada al analizador, B_a disminuye al aumentar E_m . Para establecer la verdadera relación entre T y E en el caso de analizadores esféricos con potencial retardador, varios autores establecieron la sensibilidad de sus equipos determinando las secciones eficaces de una serie de elementos y comparándolas con las obtenidas con analizadores cilíndricos o con los valores teóricos calculados por Scofield (2). Jorgensen (1) obtuvo una buena correlación considerando que $\lambda(E) \cdot T(E)$ era independiente de E . Estos resultados coinciden con determinaciones diferentes hechas por Vulli (16) con un equipo ESCA 3, quien comparó la relación de intensidades de los picos Auger y fotoelectrónicos producidos con $\text{Al}_{K\alpha}$ y $\text{Mg}_{K\alpha}$. Esta-

bleció la relación:

$$T(E)_{Mg} \lambda(E)_{Mg} / T(E)_{Al} \lambda(E)_{Al} = I_{Mg} A_{Al} / I_{Al} A_{Mg} \quad (4)$$

donde I y A eran las intensidades de los picos de fotoelectrones y de electrones Auger respectivamente. Midiendo estas intensidades para C, V, Ni y Zn determinó que para los diferentes elementos, con energías cinéticas variando entre 349.5 y 1086.5 eV, la relación del miembro izquierdo de la ec. (4) se mantiene aproximadamente constante (1,17 - 1,21). Ello confirma la independencia de $\lambda(E) T(E)$ de E .

Castle (17), luego de determinaciones semejantes a las de Jorgensen con un ánodo de Si, concluyó que el producto $\lambda(E) T(E)$ puede ser tomado como constante con un alto grado de certeza sobre el rango de energía entre 170 y 1450 eV para el espectrómetro ESCA 3.

En base a los razonamientos anteriores se considera la compensación del camino libre medio de los fotoelectrones con la transmisión del equipo en la relación de intensidades y la ec. (3) se reduce en nuestro cálculo a

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{N_A}{N_B} \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \frac{e^{-c/E_A^{0,5}}}{e^{-c/E_B^{0,5}}} \quad (5)$$

11.4 MEDIDA DE INTENSIDADES XPS

La relación de intensidades se obtiene estableciendo la relación de áreas encerradas por los picos principales XPS que son comparados. Sin embargo, es necesario tener en cuenta varios factores que pueden influir en la determinación del área verdadera, ya sea mediante contribuciones, como en el caso de los picos satélites o restando intensidad al pico principal, como los procesos intrínsecos (shake-up/shake-off).

La probabilidad de que se produzca shake-up es muy alta en los elementos de transición. Al producirse una vacancia en

un orbital interior, el apantallamiento electrónico de la carga del núcleo cambia y los restantes electrones sufren esta variación. Ese cambio puede dar lugar a un estado excitado y permitir la transición de otro electrón al continuo (shake-off) o a un orbital no lleno (shake-up).

Este efecto resta intensidad al pico principal y da lugar a un pico satélite, ubicado hacia el lado de las energías cinéticas menores, en el caso de shake-up, o a una contribución al fondo, en el caso de shake-off. La magnitud de este efecto está bien determinada sólo para la primera fila de elementos de transición. Se considera que la fracción perdida por shake-up/off es del 10 al 20% de la intensidad total y que, para elementos puros, esta fracción no varía demasiado (8) pudiendo, en casos, despreciarse su influencia al hacer la relación.

En el caso de compuestos de elementos de transición, las pérdidas por shake-up son mucho más importantes en los picos 2p, más intensos que en los 3p.

La influencia en el cálculo cuantitativo de las pérdidas por shake-up no está bien determinada para todos los elementos. Además, tampoco está claramente diferenciado este efecto de los producidos por procesos extrínsecos. Estos tienen lugar por la interacción de los fotoelectrones con la red: se produce difusión inelástica y aparece una contribución en el espectro, hacia el lado de las energías cinéticas menores respecto al pico principal. Los fotoelectrones que fueron difundidos una sola vez dan lugar también a un pico satélite.

Otra contribución al fondo es la presencia de picos satélites de los principales producidos por la radiación $K_{\alpha 3,4}$ de la fuente de rayos X utilizada. Estos picos están ubicados del lado de las mayores energías cinéticas y su relación de intensidad respecto al pico producido por $K_{\alpha 1,2}$ está determinada ($\sim 12\%$) en Al y Mg. La ubicación de estos satélites puede coincidir con la de los picos principales de otros elementos y producir así contribuciones a las intensidades medidas. Un método para impedir su aparición es colocar un monocromador en la fuente de rayos X. Otra solución es descontar estos picos mediante un programa de computadora que reste la fracción correspondiente a la radiación $K_{\alpha 3,4}$.

Otra fuente de error en la determinación de áreas de picos puede producirse a causa de la cercanía de dos picos importantes.

Si bien la probabilidad de que se superpongan es muy baja, el solapamiento de un pico con parte del otro puede introducir errores considerables ($\sim 15\%$).

Diversos autores proponen distintos métodos de descontar el fondo. Powell (9) sugiere efectuar una extrapolación analítica desde el lado de alta energía cinética hacia el de baja. Considera adecuada esta aproximación dentro de rangos de 10 a 20 eV. Un criterio semejante es aplicado por Szajman y col. (10). Por su parte Evans y col. (11), mediante un programa de computadora iterativo, determinaron las áreas y descontaron el fondo. La intensidad del fondo aumenta en cada pico desde las energías de ligadura menores hacia las mayores. Supusieron un aumento progresivo y calcularon el fondo en cada punto como proporcional al área integrada del pico entre el punto considerado y el límite de máxima energía cinética. Consideraron que el fondo, producido por difusión inelástica de electrones de cualquier energía primaria, sólo podía extenderse hacia energías menores que la primaria considerada.

Finalmente, resta una última indeterminación: la estimación de los límites del pico, aun en los casos en que se aplica un programa de computadora para calcular el área.

Este efecto es más evidente cuando el pico no es neto. Powell (9) propuso dos procedimientos para sistematizar las mediciones de intensidades. En el procedimiento A sugiere integrar el área entre límites ubicados simétricamente alrededor del máximo pico. Como criterio para establecer esos intervalos se considera que la distancia entre el máximo y el límite inferior sea del orden de la separación entre el pico principal y los satélites producidos por procesos intrínsecos o extrínsecos. Valores entre 5 y 10 eV a cada lado del máximo serían apropiados. Con este método puede ocurrir que, al no ser los anchos de todos los picos iguales, en el caso de los picos anchos se recorten los extremos.

El segundo procedimiento, B, consiste en establecer los límites de cada pico a una distancia del máximo que es múltiplo del ancho del pico a altura mitad (γ). Así se integraría el área, por ejemplo, entre $\pm 4\gamma$. Según Powell, el procedimiento B da resultados más correctos.

El objeto de este trabajo fue poner a punto una formulación para efectuar análisis superficiales cuantitativos mediante espectros XPS obtenidos con un equipo Vacuum Generator ESCA 3, reciente

mente instalado en nuestro laboratorio.

Del análisis que antecede adoptamos la expresión (5) para la determinación de las concentraciones relativas de dos o más elementos en una misma muestra o en varias muestras, de acuerdo a las condiciones experimentales ya enunciadas. Luego de determinar el valor de N para cada uno de los elementos presentes en la muestra (en cantidad suficiente para producir un pico neto), se relacionan estos valores para obtener la concentración porcentual relativa de los mismos. La expresión utilizada finalmente es:

$$C_i \% = \frac{N_i}{\sum N_i} \times 100 \text{ para cada elemento } i.$$

11.5 MEDICIONES EXPERIMENTALES

Con el objeto de comprobar la validez de la formulación y ajustar parámetros experimentales para minimizar errores, se eligieron compuestos de dos elementos de estequiometría conocida: ZrO_2 , TiO_2 y SiO_2 .

El Zr, de pureza 99,98% fue oxidado en una termobalanza CAHN 100 en atmósfera de oxígeno, a presión atmosférica y 600°C.

El Si utilizado, marca Semimetal, monocristalino, tipo P, orientación (111) fue oxidado a tubo abierto, en atmósfera húmeda producida por mezcla de H_2 y O_2 . Las oxidaciones duraron 2 hs a 1050°C y el espesor de óxido crecido se estimó en 7000 Å, aproximadamente. Las condiciones de manipuleo y limpieza previos de las muestras fueron los típicos de una planta de circuitos integrados.

El Ti fue oxidado en atmósfera de O_2 a presión de ~ 200 torr en tubo de cuarzo. La capa crecida de óxido se estima en unos 400 Å.

Los espectros XPS se obtuvieron usando como radiación X incidente la del MgK_{α} no monocromatizada.

No se efectuó corrección de los satélites $K_{\alpha 3,4}$ (posible en nuestro equipo mediante un programa de computadora) dado que los espectros estrechos de cada elemento no incluían dichos satélites y a la considerable distancia que separaba los picos ele

gidos.

Los fotones de rayos X y los electrones eyectados forman un ángulo fijo de 90° (θ) en el equipo utilizado.

Las condiciones de vacío fueron del orden de 3×10^{-10} torr. en la cámara del espectrómetro. Las muestras fueron cuidadosamente manipuladas durante su montaje para reducir la contaminación. Previo a la toma de los espectros se efectuaron barridos con iones de Ar^+ hasta reducir el pico 1s del C a una intensidad despreciable (rastros). Mediante la utilización de un espectro de Au (evaporado in-situ) como patrón, se determinaron la función trabajo del analizador y la posición del nivel de Fermi, respecto a la cual el pico $4f_{7/2}$ del oro estaba ubicado en 83,9 eV. Se fijó la energía del analizador en 50 eV.

La posición de las muestras en el analizador se rotó alrededor del eje del portamuestras hasta obtener la máxima señal de intensidad electrónica.

Si bien la rugosidad superficial, así como el tamaño de grano, no tienen influencia en la determinación de concentraciones relativas de elementos de una misma muestra, en todos los casos las muestras presentaban un buen acabado superficial.

Se tomaron espectros extendidos (wide) para asegurar la presencia sólo de los picos de los elementos estudiados. Los espectros estrechos de cada pico fueron obtenidos sobre rangos de energía de 14 eV centrados, en cada caso, en el valor de energía de ligadura de ese nivel, determinado en el espectro amplio.

La energía se incrementó por pasos de 0,1 eV con tiempos de 6 seg. cada 10 canales. En cada muestra se registraron sucesivamente los espectros de ambos elementos, repitiéndose esta operación tres veces. Luego de ello se efectuó un barrido con iones de Ar^+ y se repitió la secuencia.

Las áreas fueron determinadas mediante un programa de computadora luego de descontar el fondo, en el mismo programa, por el trazado de una recta desde las altas energías cinéticas hacia las bajas. En el caso de picos poco netos resultó difícil establecer los límites entre los cuales integrar el área.

11.6 RESULTADOS Y DISCUSION

ZrO₂

El espectro "amplio" tomado de la muestra de Zr oxidada reveló la presencia de los picos 1s y 2s del O y 3s, 3p_{1/2}, 3p_{3/2}, 3d y 4p del Zr así como un pequeño pico correspondiente al C_{1s}, de intensidad despreciable y un pico Auger de O. (Fig. 11.1).

Los picos de Zr seleccionados para medir la intensidad fueron los 3d, a los que corresponde la sección eficaz mayor. El desdoblamiento spin-órbita origina los picos 3d_{3/2} y 3d_{5/2} con energías de ligadura de 185,2 y 182,9 eV respectivamente, por lo que están solapados (Fig. 11.2).

El valor $\sigma = 2,25$ de la sección eficaz relativa se obtuvo de la tabla 3, referencia (11). El pico de oxígeno elegido fue el 1s con $\sigma = 0,62$ (11) y energía de ligadura de 531,4 eV (Fig. 11.3). Se atribuyó inicialmente el valor 14,3 a la constante C.

Las concentraciones porcentuales relativas de O y Zr obtenidas aplicando la ec. (4) se presentan en la tabla 11.1 columnas 1 y 2. El promedio de las mediciones da una composición de 30,30% de Zr y 69,70% de O lo que implica un apartamiento promedio de la composición estequiométrica del 6,8%.

La concentración de Zr presenta sistemáticamente valores por debajo del esperado, lo que puede atribuirse a varios factores. Se trata de un elemento de transición donde puede haber pérdidas por shake-up/off cuya magnitud no está bien establecida. Al mismo tiempo, es dable esperar un aumento en la concentración de O por adsorción, durante la experiencia, luego de hacer barridos con el haz de argón. En estos casos la presión en la cámara del espectrómetro aumenta a 10^{-6} torr por inyección de gas argón. Dado que se ha comprobado la invariabilidad del pico O_{1s} al efectuar pequeños barridos ($\sim 4 \text{ \AA}$) se considera que se vuelve a formar una capa de O adsorbido, durante la toma del espectro, equivalente a la eliminada. Con posterioridad a la realización de este trabajo se adicionó al equipo un purificador de argón, el cual aseguraba la reducción del O y agua del gas hasta 0,1 ppm. (Hydrox purifier Mod. 8.301, Matheson).

Se efectuaron determinaciones adicionales utilizando el

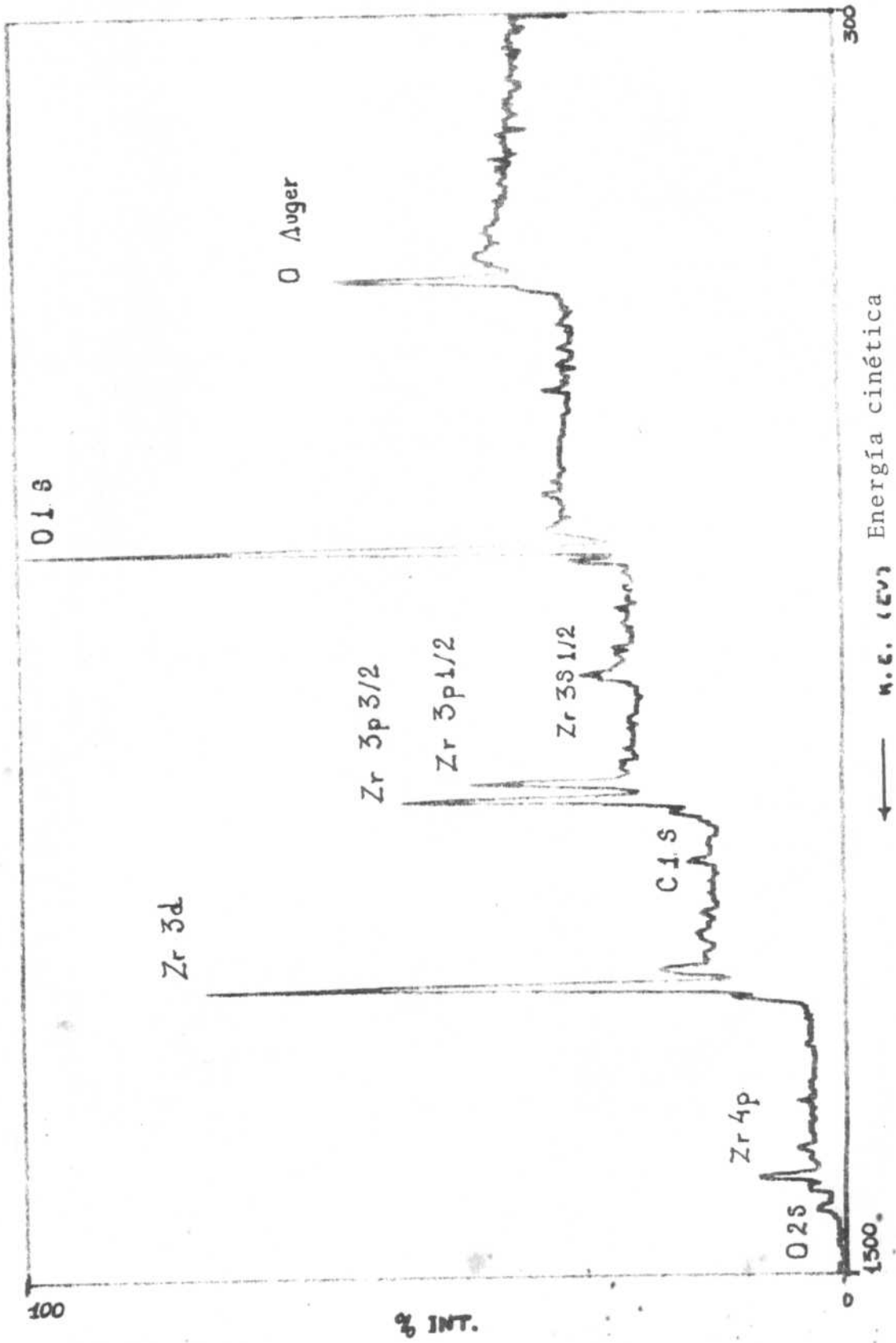


figura 11.1

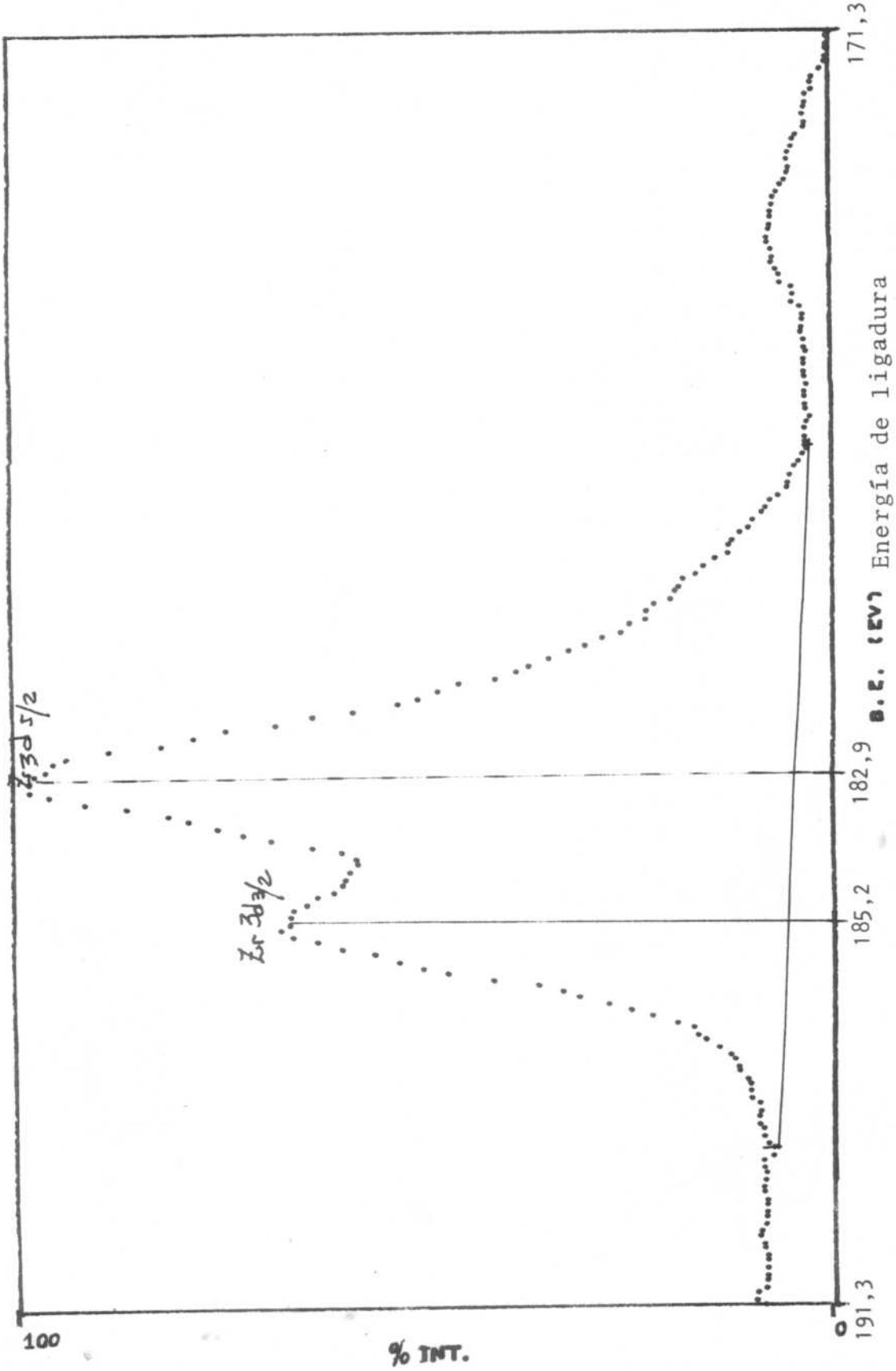
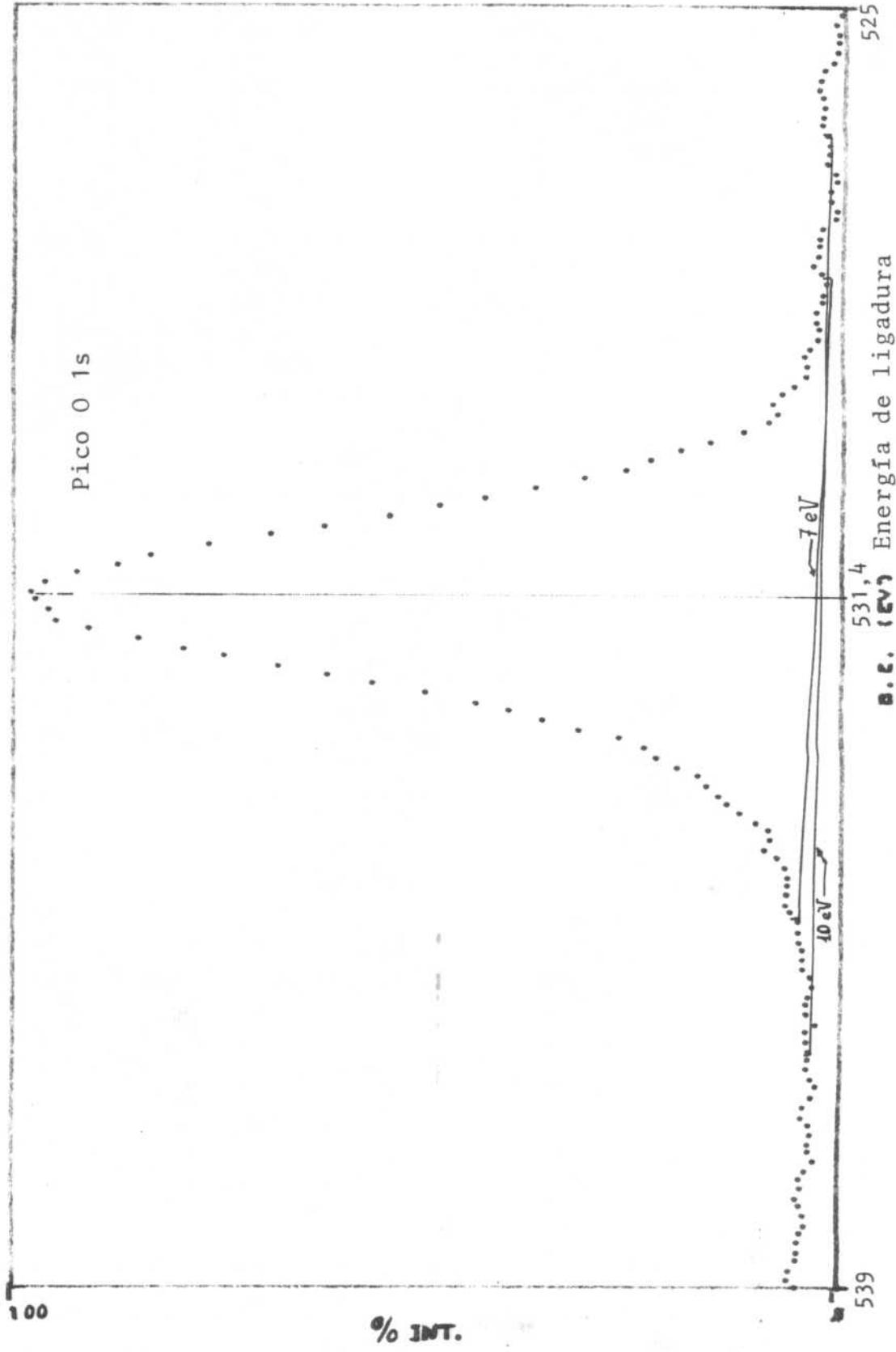


figura 11.2



0.2. (eV) Energía de ligadura

figura 1.3

pico $3p_{1/2}$.

No se introdujeron ambos picos $3p$ en un mismo espectro para no incrementar el error al descontar el fondo haciendo dos estimaciones (una de cada pico) en cada medición, ya que ambos picos están separados por 14 eV. En este caso se determinó la sección eficaz para el nivel $3p_{1/2}$ del Zr aplicando la relación de valores del doblete $3p$ establecida por Scofield (2), al valor de σ total de la tabla 3, ref. (11).

Los valores de concentraciones obtenidos figuran en las columnas 3 y 4 de la tabla 11.1. En este caso se aplicó el método A de Powell para estimar los límites del pico. Se fijaron dos intervalos: 7 eV y 10 eV centrados en el máximo del pico. Los resultados en el primer caso, columnas 3 y 4, presentan un apartamiento del 3-4% respecto a la estequiometría. En el caso de integrar el pico en un intervalo mayor, columnas 5 y 6, la concentración atómica porcentual promedio del Zr supera el valor estequiométrico. El apartamiento promedio de ambos elementos es del 10-11%.

Los mayores valores de concentración atómica relativa de Zr pueden atribuirse a que, al considerar un intervalo mayor de integración de los picos, el área del Zr se ve incrementada en mayor medida que la de O. Ello es debido a que, por ser el pico $3p_{1/2}$ de baja sección eficaz, su relación de intensidad respecto al fondo es baja y los límites entre los cuales descontar el mismo tienen gran influencia (fig. 11.4). No ocurre lo mismo con el pico de O, muy neto, donde el considerar un intervalo mayor no aumenta el área (fig. 11.3).

El mejor ajuste de los resultados utilizando el pico $3p$, menos intenso, que los obtenidos con el pico $3d$, confirmaría la incidencia de las pérdidas por procesos intrínsecos en el área de los picos más intensos de los elementos de transición.

SiO₂

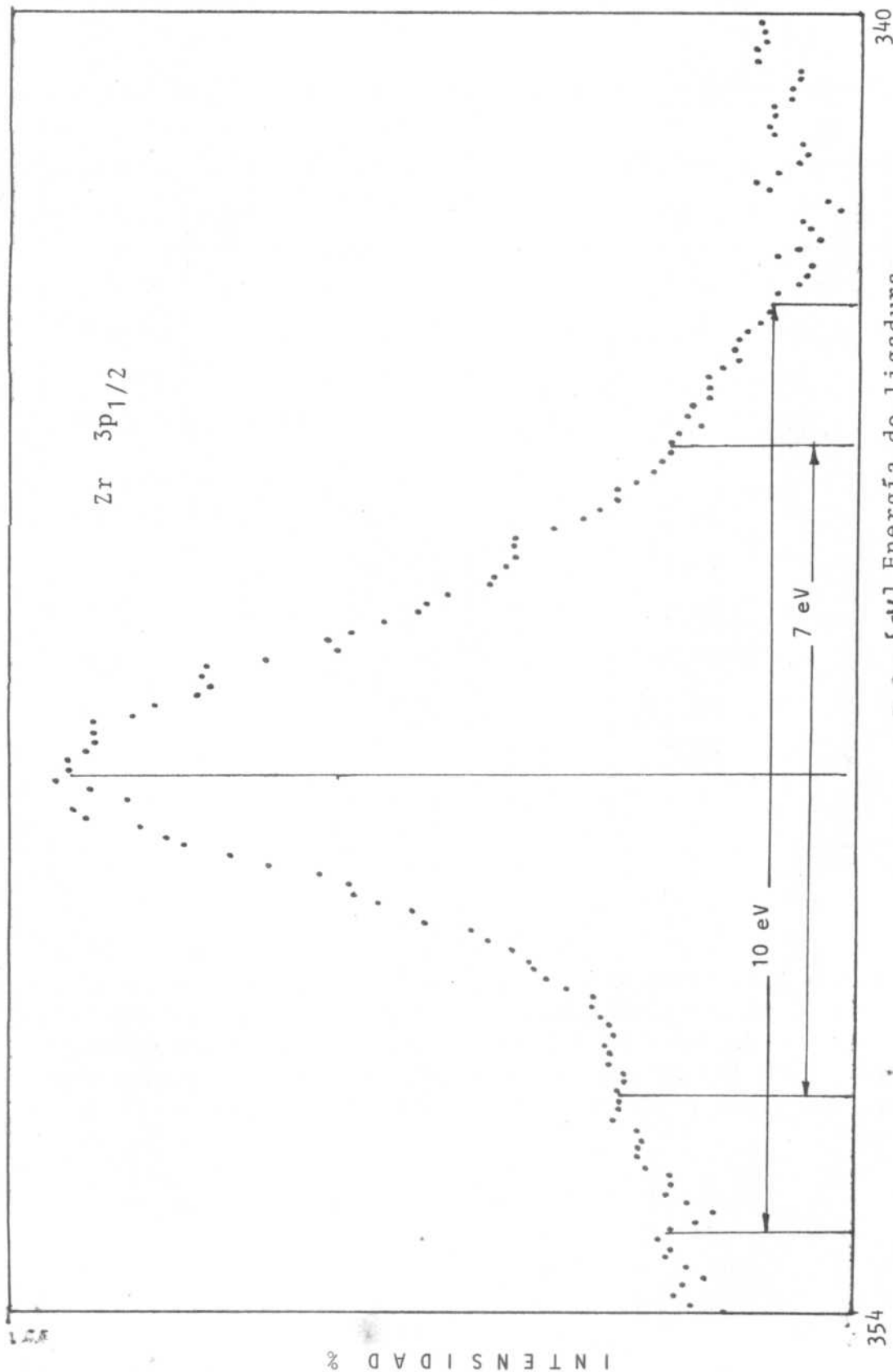
Se eligieron para analizar los picos $2p$ del Si, compuesto por el doblete $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$, con separación de 1 eV y el pico $1s$ del O.

Las posiciones en energías de ligadura de los picos $2p$ y $2s$ del Si puro 99-100 eV ($E_C \cong 1154$ eV) y 150 eV ($E_C = 1104$ eV)

TABLA II.1

1	2	3	4	5	6
Zr 3d	O 1s	Zr 3p _{1/2}	O 1s	Zr 3p _{1/2}	O 1s
29,97	70,03	30,70	69,30	37,49	62,51
31,22	68,78	32,18	67,82	38,67	61,33
29,73	70,27	31,62	68,38	39,31	60,69
30,04	69,96	30,78	69,22	37,98	62,02
30,30	69,70	31,95	68,05	37,73	62,27
30,45	69,55	31,30	68,70	37,13	62,87
29,95	70,05	34,80	65,20	38,53	61,47
31,53	68,47	32,01	67,99	36,69	63,31
30,15	69,85	30,96	69,04	38,91	61,09
29,77	70,23	30,76	69,24	37,55	62,05
30,23	69,77	33,73	66,27	38,65	61,35
		32,32	67,68	37,09	62,91

TABLA II.1. Concentraciones atómicas porcentuales de Zr y O en ZrO₂. Columnas 1 y 2 considerando el área bajo el doblete 3d del Zr; columnas 3 y 4: área del pico 3p_{1/2} del Zr en un intervalo de 7 eV; columnas 5 y 6: área del pico 3p_{1/2} del Zr en un intervalo de 10 eV.



340

354

Fig. 4. Energía de ligadura

figura 4. 4

están muy alejadas del pico 1s del O ($E_C \sim 721$ eV) como para influir en la medida del área pero una separación de 400 eV entre las energías puede magnificar la influencia del término dependiente de E_C (fig. 11.5). Las secciones eficaces fueron las de la tabla 3, ref. (11): $\sigma_{Si\ 2p} = 0,23$, $\sigma_{O\ 1s} = 0,62$.

Las concentraciones calculadas figuran en la tabla 11.2. El ajuste es muy bueno y el apartamiento de la relación estequiométrica del dióxido de Si es menor del 1%. La diferencia con el Zr puede provenir de la menor importancia que tienen en el Si los procesos intrínsecos. Al mismo tiempo, ambos picos comparados en esta experiencia son muy netos por lo que la medición del área pudo hacerse con mucha exactitud.

TiO₂

En el análisis del TiO₂ se eligieron los picos 1s del O y 3p del Ti. Se trata este último de un elemento de transición donde las pérdidas por shake-up son muy importantes (13) por lo que se eligió un pico menos intenso. La menor sección eficaz relativa del pico 3p ($\sigma = 0,18$) comparada con la del pico 2p ($\sigma = 1,71$) se compensa por la mayor energía cinética de los fotoelectrones 3p emitidos: 1221 eV (32,6 eV de energía de ligadura del doblete 3p) para el Ti puro (fig. 11.6).

Las concentraciones atómicas relativas fueron determinadas mediante la ec. (4) y figuran en la tabla 11.3. Es evidente el corrimiento en el mismo sentido que en el Zr respecto a la estequiometría. Aquí el apartamiento promedio alcanza al 5,5%.

Dado que en todas las muestras analizadas se observó una desviación en el mismo sentido, atribuible en menor grado a procesos intrínsecos o a problemas de adsorción de O durante las medidas, se analizará la influencia del valor de C en los resultados. Para ello sólo se tendrá en cuenta los valores de SiO₂ y del pico 3p_{1/2} de ZrO₂.

En ambos casos se comprobó que con $C = 0$ o sea eliminando de (4) el término correctivo por contaminación, los resultados empeoraban apartándose de la estequiometría. En nuestro caso, las muestras fueron cuidadosamente manipuladas durante la preparación y el montaje y se les efectuó una limpieza in-situ eliminándose del orden de 50 Å. Sin embargo, es inevitable que se pro

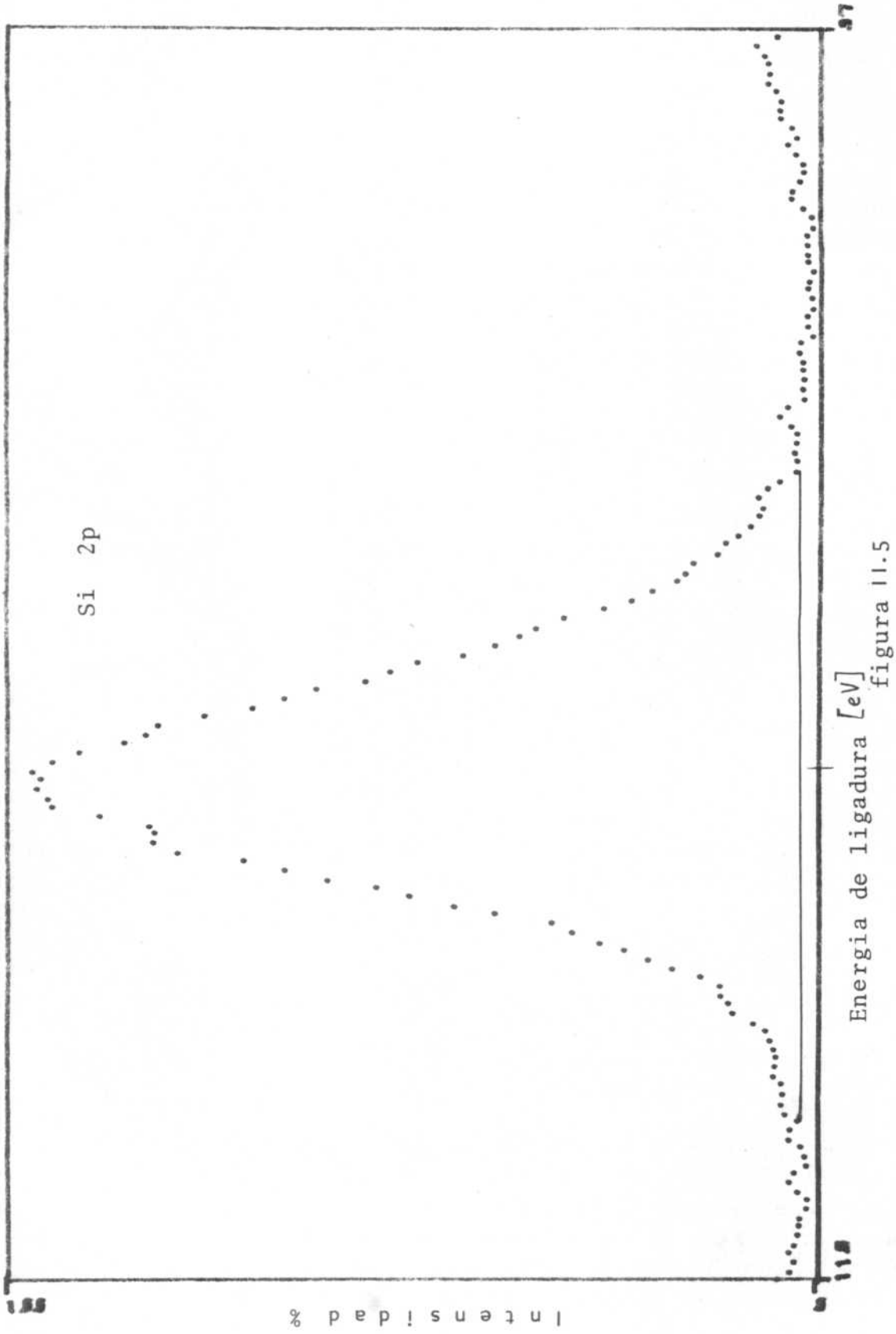


figura 11.5

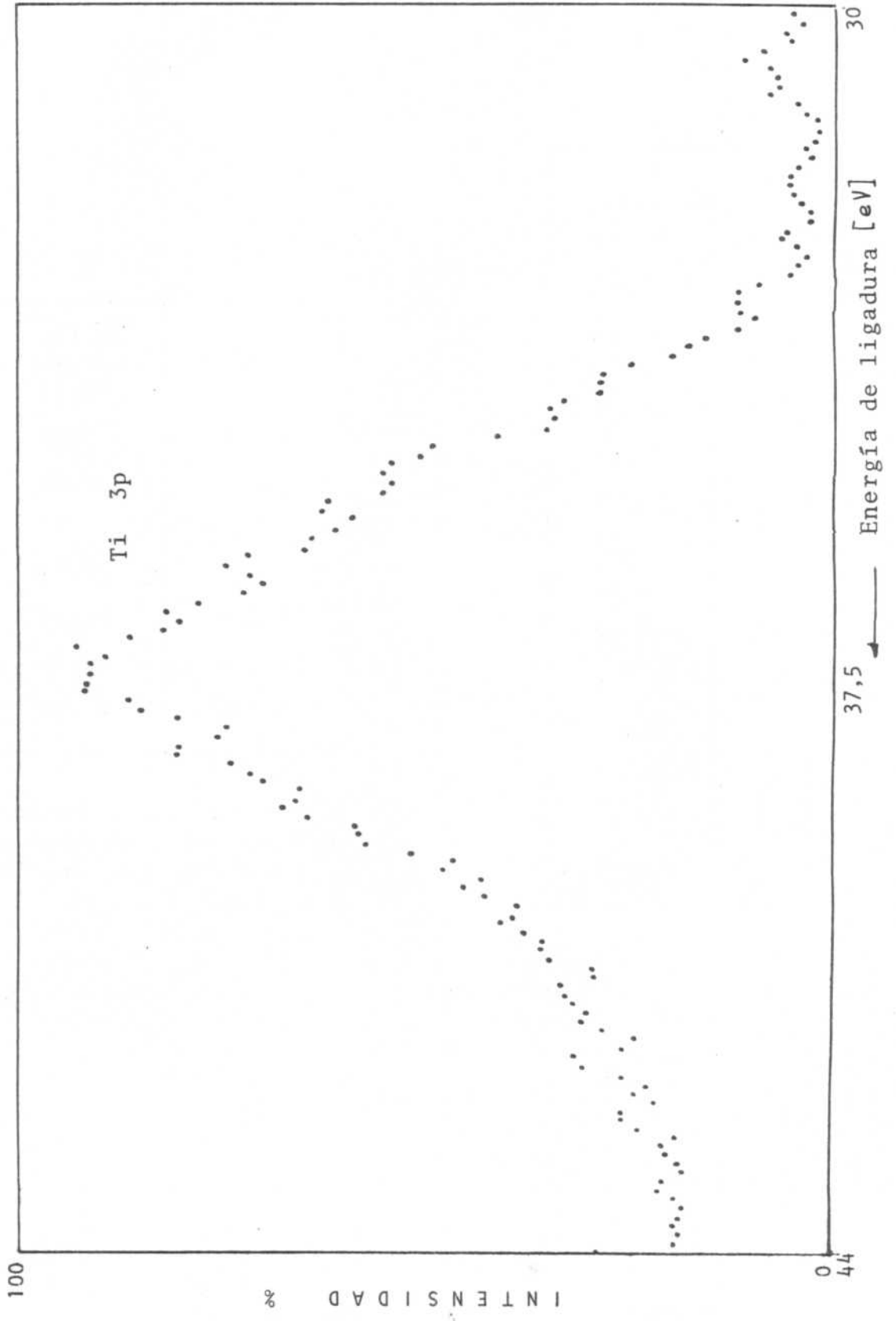


figura 11.6

TABLA 11.2

Si 2p	O 1s
31,66	68,34
33,36	66,64
33,16	66,84
35,77	64,23
32,02	67,98
31,95	68,05
31,71	68,29
34,05	65,95
34,00	66,00
35,94	64,06
34,84	65,16
33,12	66,88
33,47	66,53
33,54	66,45
39,73	66,27

TABLA 11.2. Concentraciones atómicas porcentuales de Si y O en SiO_2 . Doblete Si 2p y pico O 1s.

TABLA 11.3

Ti 3p	O 1s
29,49	70,51
30,66	69,34
31,34	68,66
29,29	70,71
29,96	70,04
33,46	66,54
32,49	67,51
30,32	69,68

TABLA 11.3. Concentraciones atómicas porcentuales de Ti y O en TiO_2 . Doblete Ti 3p y pico O 1s.

duzca contaminación durante su preparación al aire o a lo largo del análisis, por lo que el término que tiene en cuenta ese efecto debe conservarse. El valor que mejor se ajusta a nuestros resultados experimentales es $C = 10$.

Finalmente, puede atribuirse parte del desajuste en los resultados a la dificultad para establecer con exactitud los límites de los picos entre los cuales integrar el área. Este efecto se acrecienta en los picos poco intensos donde las variaciones del fondo, por efectos de ruidos en el instrumental, contribuyen a dificultar las mediciones.

11.7 CONCLUSIONES

Es factible determinar composiciones atómicas relativas superficiales mediante XPS utilizando la expresión (4) con errores del 6% en promedio. Si la muestra es homogénea y la distribución superficial es representativa de la composición en volumen, es posible conocer también ésta mediante los cálculos anteriores.

Las muestras deben estar limpias y las condiciones de vacío en la cámara del espectrómetro deben ser muy buenas para evitar la contaminación durante la experiencia.

La selección de los picos a comparar debe hacerse teniendo en cuenta que no estén demasiado cerca para que los respectivos satélites o "colas" influyan en la intensidad del otro pico. Tampoco deben estar tan alejados en su posición en energías como para que sufran la influencia de los términos que dependen de la energía (λ , $T(E)$) en forma desigual. Se cometen menores errores utilizando los picos de mayor energía cinética, en que la influencia de la contaminación es menor. En los elementos de transición la influencia de los procesos intrínsecos es grande, por lo que conviene utilizar los picos 3p y no los 2p.

CAPITULO III

OXIDACION DE CIRCONIO Y ALEACIONES.

III.1. INTRODUCCION

El interés que motivó la utilización de Zr y sus aleaciones en los reactores nucleares hizo que se encarara el estudio de sus propiedades y de su comportamiento bajo irradiación en numerosos laboratorios de todo el mundo.

La característica que hace del Zr uno de los elementos más aptos para vaina de elementos combustibles es su baja sección eficaz de captura de neutrones. Sin embargo, esta sola propiedad no sería suficiente si el material no presentara al mismo tiempo buena resistencia a la corrosión, solidez, ductilidad después de largos períodos de irradiación y poca o ninguna interacción con los elementos combustibles o los productos de fisión.

Las vainas de elementos combustibles están sometidas a la acción del elemento refrigerante del reactor: agua, CO_2 , H_2 , por lo que la resistencia a la oxidación que opongan determinará la vida útil de las mismas. La fragilización del material o la pérdida del mismo por formación de óxido debe ser mínima para una mayor duración de dichos componentes. Este requerimiento tecnológico incentivó innumerables estudios sobre oxidación de Zr, tendientes a establecer cinéticas de oxidación a diversas temperaturas y presiones, en diferentes atmósferas y determinación de coeficientes de difusión de distintos elementos (O_2 , Zr, Cr) en el Zr y en el film de óxido formado. También se observó la estructura de la capa de óxido crecida, relacionando los cambios que sufría durante el proceso de formación con variaciones en la cinética de oxidación.

Se emplearon en estos estudios diversas técnicas: microgravimetría y volumetría en la determinación de las cinéticas, técnicas de seccionamiento y espectroscopía de masas en los estudios de difusión y microscopía óptica y electrónica, así como difracción de rayos X, en la determinación de las características

del óxido formado: topografía, estructura cristalográfica, orientación respecto al material de base, etc.

Entre los logros tecnológicos más importantes puede mencionarse la obtención de aleaciones como el Zircaloy-2 y Zircaloy-4, que prácticamente reemplazaron al Zr puro en los usos nucleares.

Dado que los estudios realizados hasta la fecha sobre oxidación de Zr y aleaciones son muy amplios y variados, nos restringiremos aquí a una breve revisión de lo hecho en oxidación en atmósfera gaseosa y más específicamente en O_2 . Dejaremos así de lado una importante rama del tema cual es oxidación húmeda de Zr.

III.2. OXIDACION DE Zr PURO - CINETICA

Las primeras oxidaciones llevadas a cabo en Zr puro en diferentes atmósferas (aire, agua, CO_2 , O_2) a temperaturas semejantes, pusieron en evidencia un comportamiento similar en todos los casos pero muy distintas velocidades de oxidación (1).

En las oxidaciones en oxígeno puro la cinética de oxidación se ajustaba a una ley de la forma:

$$w^n = kt \quad (1)$$

donde w es la ganancia en peso de la muestra por unidad de área, t el tiempo, k la constante de oxidación y n el exponente que indica la dependencia con el tiempo. Un valor de $n = 2$ indica una ley parabólica y $n = 3$ corresponde a una ley cúbica.

Estas primeras experiencias se realizaron durante períodos no muy largos (del orden de algunas horas) a temperaturas entre 200 y 450°C y presiones atmosférica o menores. Los resultados (2) indicaron una ley parabólica sin mostrar transiciones a otra ley.

Se tenía así un comportamiento excelente del Zr en oxígeno seco dado que la ganancia de peso tendía a disminuir con el tiempo indicando la formación de una barrera protectora.

Posteriormente, otros autores observaron cinéticas de oxidación más de acuerdo con una ley cúbica en experiencias de mayor duración (3,4), o parabólica con desviación en el origen (5).

Las explicaciones que se intentaron para justificar esas divergencias atribuían las mismas a la historia previa de las muestras: tratamientos térmicos y métodos de preparación superficial. Estos factores, unidos a la pureza del material y del oxidante e inclusive al método de medida empleado, justificaban la disparidad de resultados.

En los primeros trabajos no se observó en la oxidación de Zr en O_2 una transición de la cinética parabólica (o cúbica) a una mayor velocidad de ganancia de peso (ley lineal, $n = 1$). Sin embargo, en oxidaciones efectuadas al aire aparecía una transición a una ley lineal. Se estudió la dependencia de dicha transición con la temperatura, la pureza del material y de la atmósfera oxidante. Se consideró que la existencia de dicha transición estaba ligada a ambas purezas, razón por la cual no se producía en las oxidaciones de Zr puro en oxígeno seco.

En estudios efectuados más tarde a mayores temperaturas (6) y durante períodos más largos (7, 8), se comprobó que también en estos casos se producía una transición a una ley lineal. En trabajos muy recientes (7 y 8) Ploc determinó que para temperaturas de 300 y 350°C dicha transición tenía lugar luego de un año de oxidar Zr puro en O_2 seco a tubo abierto.

III.3. FACTORES QUE AFECTAN LA CINÉTICA DE OXIDACION

A los factores ya mencionados que afectan la cinética de oxidación del Zr (temperatura, pureza del material y del oxidante y preparación superficial de la muestra), agregaremos la presión, de especial interés en este trabajo.

III.3.1. Temperatura

Las oxidaciones del Zr en O_2 seco a diferentes temperaturas en la zona de pre-transición muestran cinéticas similares pero mayor ganancia de peso para mayores temperaturas (2). En el caso

de producirse transición en tiempos relativamente cortos (Zr en aire) fue posible establecer (9) que a mayor temperatura la transición se producía en menor tiempo, dentro del intervalo de temperatura de 600 a 1000°C.

III.3.2. Pureza del oxidante

Las velocidades de oxidación en aire y en oxígeno puro no difieren mayormente en la etapa de pre-transición. La mayor diferencia entre una y otra atmósfera, como ya fue mencionado, es en el tiempo en que se produce la transición a una cinética lineal: tiempos mucho menores en aire que en oxígeno. Otros ensayos de oxidaciones fueron efectuados por Probst y col. (9) en distintas mezclas de O_2/N_2 . Las velocidades de oxidación medidas no presentaron mayores diferencias con las determinadas para oxígeno puro, en la etapa de pre-transición. En pruebas de cambio de atmósfera durante la oxidación, los mismos autores observaron que al pasar de aire a oxígeno se producía un aumento transitorio de la velocidad de oxidación, seguido de una disminución de la misma, hasta ajustarse al régimen de oxidación en O_2 . Si el pasaje era de oxígeno a aire se producía un ajuste a la cinética en esta última atmósfera y se registraba la transición a la ley lineal en el momento correspondiente. En estudios comparados en Zircaloy-2 utilizando oxígeno comercial y Research grade, Westerman (4) determinó que, en oxidaciones largas, la ganancia de peso en oxígeno comercial era mucho mayor que en oxígeno puro. Luego de 200 minutos a 700°C la muestra en el primer caso aumentó 260 mg/dm² y en el segundo 130 mg/dm².

Por su parte, de Gelas (12) efectuó idénticas comparaciones a 750°C utilizando oxígeno comercial y oxígeno purificado para eliminar la humedad. En oxidaciones de 100 horas obtuvo resultados muy semejantes con ambos gases.

III.3.3. Pureza del material

Numerosos autores (9, 10, 11) han estudiado la influencia de impurezas en la cinética de oxidación del Zr. En general, un aumento en el contenido de impurezas implica aumento en la velocidad de oxidación en las etapas de pre y post-transición y una

disminución del tiempo en que la transición se produce. Cox (11) observó la formación de pústulas de óxido blanco en el material adyacente a partículas de carburo. La presencia de oxígeno uniformemente distribuido en el metal aumenta la velocidad de oxidación, siendo este aumento mayor a mayor contenido de oxígeno. Igualmente, la existencia de una zona superficial enriquecida en oxígeno favorece la oxidación. Com-Nougue (10) determinó la existencia de una concentración "crítica" de O en Zr: por debajo de ella la cinética de oxidación era parabólica y para tenores mayores de oxígeno no se ajustaba a una única ley.

III.3.4. Preparación superficial y orientación de la muestra

Si bien varios autores establecieron (9, 12) que la preparación superficial de las muestras tenía poca influencia en la cinética de oxidación del Zr en gases secos, la uniformidad de la superficie influye fuertemente. En efecto, en superficies muy lisas el óxido de post-transición se nuclea en los bordes de grano o en algunos pocos sitios en el interior de ellos. La presencia de rayas, al servir de sitios de nucleación, produce un crecimiento inhomogéneo del óxido pudiendo llevar a grandes diferencias de ganancia de peso en el entorno del punto de transición. Si la oxidación continúa, el resto de la superficie se cubre también de óxido y la diferencia disminuye.

De Gelas (12) comparó muestras pulidas químicamente, con otras que luego del pulido químico habían sido recocidas 2 horas a 800°C y 10^{-6} Torr, para completar la limpieza. Estas últimas oxidaron más rápidamente durante las primeras 6 horas y luego las velocidades en unas y otras se igualaron. La mayor velocidad inicial fue atribuida al oxígeno, que difundió durante el recocido, aumentando su concentración en el Zr.

Gulbransen (19) consideró que una ley cúbica se ajustaba más a la cinética de oxidación de muestras pulidas mecánicamente mientras que una ley parabólica era la más adecuada para muestras pulidas químicamente.

Dawson (15) atribuyó al pulido químico clásico la causa del apartamiento a la ley parabólica en Zircaloy-2. Consideraba que se producía deposición de iones fluor en el metal los que posteriormente se incorporaban al óxido, sin poder esclarecer en qué forma los mismos afectaban la velocidad de oxidación.

Missiroli (17) estableció que la estructura del óxido dependía del tratamiento superficial previo. Consideró que la existencia de un film contaminante, eliminable con pulido químico pero no con pulido electrolítico, producía una estructura pseudo-amorfa en el film de óxido formado posteriormente. La eliminación de ese film contaminante permitía el crecimiento epitaxial de circonia monoclinica.

Los estudios del óxido en formación, mediante microscopía óptica y contraste interferencial de Normarski, ponen en evidencia la oxidación preferencial de algunos granos de Zr respecto a otros (12, 18). Los autores lo atribuyen a una orientación preferencial de los primeros.

III.3.5. Presión parcial de oxígeno

Numerosos autores (4, 13, 14) determinaron que variaciones de presión del gas entre 10 y 760 Torr, no influían mayormente en la cinética de oxidación de Zr en oxígeno en la zona de pre-transición. Dawson (15) estimó igualmente que la variación en la ganancia en peso de Zircaloy-2 oxidado a 450°C era del 20% al modificar la presión de oxígeno de 11 a 115 Torr en la región de pre-transición. Westerman (4) determinó un aumento en la velocidad de oxidación al aumentar la presión de 10 a 100 Torr, en la zona de post-transición. Para presiones por debajo de 1 Torr, por el contrario, se observó dependencia de la velocidad de oxidación con la presión. Levitan (14) determinó la existencia de cuatro etapas en la cinética de oxidación de Zr a bajas presiones (10^{-2} - $2,5 \times 10^{-4}$ Torr.) entre 550 y 800°C (Fig. III.1). En la primera (I) se observó una velocidad decreciente de oxidación; en la segunda etapa (II) se registró ganancia en peso a velocidad constante, proporcional a la presión de oxígeno y dos veces mayor que en la primera. La tercera (III) fue también un período de velocidad de oxidación constante y en la cuarta (IV) etapa se registró una disminución continua de la velocidad con el tiempo. Consideró que en la etapa I la fina capa de óxido formada al aire difundía completamente en el metal así como todo el oxígeno que llegaba a la superficie, dada la gran solubilidad de oxígeno en Zr, sin llegar a formarse un film de óxido.

En la etapa II consideró que la velocidad de ganancia de peso estaba limitada por la velocidad de quimisorción de oxí-

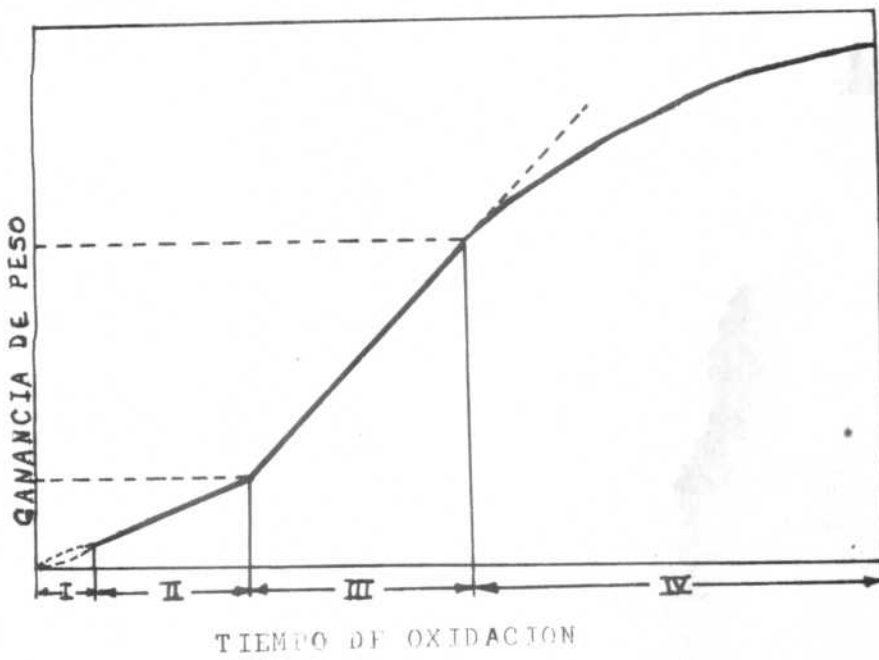


Fig. III.1. Cinética de oxidación de Zr a bajas presiones (10^{-2} - $2,5 \times 10^{-4}$ Torr) entre 500 y 800°C - Levitan (14).

geno por la superficie de Zr. Al final de esta etapa se llegaba a la saturación y comenzaba a formarse óxido.

En la etapa III la quimisorción de oxígeno controlaba el aumento de peso. El espesor del film no era tan grande como para constituir una protección contra la futura oxidación pero continuaba aumentando. Finalmente en la etapa IV, la velocidad disminuía, lentamente al principio y luego más rápido, limitada por el impedimento que oponía el grueso film de óxido a la penetración de oxígeno.

Por su parte Païdassi y col. (16, 17) analizaron la cinética de oxidación y la estructura metalográfica del óxido crecido en Zr puro durante 4 horas, en el rango de 700 a 850°C y para presiones de oxígeno entre 2×10^{-3} y 10^{-6} Torr.

Observaron igualmente cuatro porciones en la curva de ganancia de peso para presiones entre 10^{-3} y 2×10^{-4} Torr. y temperaturas mayores a 830°C. Todas las etapas se ajustaban a una ley $w^n = kt$ con $n_I = 0,6$; $n_{II} = 0,4$; $n_{III} = 1$ y $n_{IV} = 1,6$. Determinaron que la quimisorción de moléculas de oxígeno era la causa limitante de la reacción en las etapas I y II y de átomos de oxígeno en las III y IV.

Sin embargo, establecieron que por debajo de 830°C sólo se observaban dos etapas en la curva: la primera, con $n = 1,2$, era la unión de las anteriores I, II y III y la segunda con $n = 1,45$, equivalente a la etapa IV. Los autores atribuyen este hecho a que la menor temperatura implica una menor proporción de oxígeno difundiendo en Zr respecto al oxígeno fijado por la muestra y por lo tanto una saturación más rápida de las capas superficiales del metal.

Estos resultados, si bien en general coinciden con los obtenidos por Levitan (14), difieren en el rango de temperatura en que se producen.

III.4. OXIDACION DE ALEACIONES DE Zr

Con el objeto de mejorar las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión del Zr en usos nucleares, se ensayó la adición de otros elementos al Zr puro, tales como Cu, Sn, Ni,

Be, Nb, Cr, Co y Fe. Dado que todos estos elementos tienen una sección de captura de los neutrones térmicos mayor que la del Zr, se desarrollaron aleaciones con bajo tenor de aleante (1-4% en peso). El comportamiento de cada aleación depende del medio oxidante y del porcentaje de elemento aleante, por lo que no es posible obtener conclusiones generales. Sin embargo, para concentraciones bajas del elemento de adición, sólo aleaciones con Cu y Ni presentaron velocidades de oxidación menores que la del Zr puro a temperaturas entre 650 y 800°C en oxígeno. En el caso del Cu, de Gelas (21) observó la formación de una capa rica en Cu en la interfase metal-óxido que frenaba considerablemente la disolución de oxígeno en la aleación subyacente al óxido. Otros autores (20) encontraron capas similares en aleaciones de Ni. En ambos casos no se observó transición a una ley lineal durante oxidaciones prolongadas.

La adición de Fe y Cr no modifica mayormente la cinética de oxidación y se presentan las etapas parabólica /cúbica y lineal como en el Zr puro. Cuando el elemento de adición es soluble en el óxido y disminuye la capacidad del Zr para ser deformado plásticamente, la etapa parabólica casi no existe y rápidamente el óxido se fisura y descama (12). Este es el caso de Nb, Al y Sn.

III.4.1. Aleaciones Zr-Nb y Zr-Sn

La importancia de las aleaciones con Sn surge del considerable aumento de la resistencia a la corrosión en vapor de agua de los Zircalloys. Por su parte, el Nb mejora las propiedades mecánicas del Zr lo que justifica su utilización como aleante del mismo. Sin embargo, la adición de Sn y Nb al Zr deteriora el comportamiento del mismo en atmósfera oxidante gaseosa: anticipa la transición a un régimen lineal y aumenta la velocidad de oxidación post-transición.

Para ambos elementos, las velocidades de oxidación aumentan y los tiempos de transición disminuyen cuando aumenta el contenido de aleante. La observación micrográfica del óxido formado con estos aleantes a 700°C (12) muestra la existencia de fisuras e irregularidades en la interfase metal-óxido. En el caso del Zr-1,5% Sn las fisuras son finas y paralelas a la interfase, presentando el óxido aspecto de capas superpuestas. En Zr-Nb, las fisuras son perpendiculares a la superficie exterior del óxido y lo atraviesan casi completamente.

Al analizar la estructura cristalográfica del óxido, De Gelas (12) observó por difracción de rayos X la presencia de óxido monoclinico y de la raya (111) del óxido cúbico. Esta circonia cúbica parecía estar distribuída en todo el espesor de la capa de óxido. Supuso que la estabilización del óxido cúbico en el óxido mayoritariamente monoclinico estaba favorecida por la disolución de los aleantes en el óxido. Mediante microsonda electrónica comprobó la presencia de Sn distribuído homogéneamente en el óxido, en igual proporción que en el metal y Nb distribuído en forma inhomogénea, en las respectivas aleaciones.

Cowgill (22) oxidó muestras de Zr-2,7% Nb(wt) a 300; 400 y 500°C en oxígeno, las que habían sido sometidas a distintos tratamientos térmicos previos. Observó que la velocidad de oxidación, para todas las temperaturas analizadas, disminuía cuando aumentaba la fracción en volumen de Zr- α proeutectoide. Se registraba, no obstante, una dependencia de la cinética con la temperatura: a 500°C no había transición a un régimen lineal, lo que sí ocurría a 300 y 400°C. Respecto a la estructura del óxido, confirmó la presencia de circonia monoclinica en forma mayoritaria. A temperaturas de 300 y 400°C se producía la formación de pústulas de óxido sólo en la estructura martensítica, no así en otras estructuras.

Dawson (15) estudió detalladamente la cinética de oxidación de Zircaloy-2 entre 350 y 500°C. Estableció la existencia de cuatro etapas: hasta 1 mg/dm² de ganancia de peso se cumplía una ley parabólica, entre 1 y 10 mg/dm² también ley parabólica, entre 10 y 30 mg/dm² una cinética cúbica y luego la transición a una ley lineal.

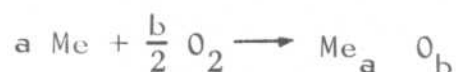
Sugirió que la oxidación en ambas etapas parabólicas se cumplía por un mecanismo de difusión por vacancias aniónicas en el óxido. En la región cúbica proseguía ese proceso pero la formación de cracks próximos (y paralelos) a la interfase metal-óxido se traducía en un retraso progresivo del mismo.

Finalmente, durante el período lineal se producían en el óxido cracks perpendiculares a la interfase óxido-oxidante. Estos cracks no llegaban hasta la interfase metal-óxido pero interactuaban con el otro sistema de cracks paralelos a la interfase. Los autores sugirieron la existencia de una capa protectora, cuyo espesor correspondía a 15 mg/dm² para 400°C, la cual

era inaccesible al oxígeno molecular. El transporte de oxidante a través de esta capa podía cumplirse por difusión en la red o mediante pequeños cracks en el óxido.

III.5. MECANISMOS DE OXIDACION

Al exponer la superficie limpia de un metal en una atmósfera de oxígeno gaseoso, tiene lugar una reacción del tipo:



El primer paso de esta reacción es la adsorción de oxígeno en la superficie metálica, el cual puede disolver en el metal si la reacción prosigue (23). Se formarán luego núcleos de óxido hasta que la superficie toda quede cubierta por un film de óxido. Este film separará la superficie metálica del gas por lo que, para que prosiga la reacción, los elementos reactantes deberán difundir a través del óxido.

El mecanismo de transporte de las especies que difunden a través del óxido determinará la cinética de la oxidación de los metales. La especie cuya difusión sea predominante, así como su naturaleza (átomo, ión, electrón) y el mecanismo de transporte que utilice para atravesar el óxido estarán determinados por la estructura de defectos del óxido.

III.5.1. Óxido de circonio

El diagrama de equilibrio Zr-O indica la existencia de un solo óxido, el ZrO_2 o circonia (Fig. III.2). Este óxido presenta una región de apartamiento a la estequiometría por defecto de oxígeno por lo que su fórmula en ese dominio puede exponerse como ZrO_{2-x} . El apartamiento a la estequiometría ha sido determinado por diversos autores y, de acuerdo a la forma de preparación del óxido, varía entre 0,006 y 0,02 (24). El apartamiento a la estequiometría varía con la presión de oxígeno dependiendo de la estructura de defectos del óxido. En el caso del circonio se supone que el déficit en oxígeno es provocado por la presencia de vacancias aniónicas doblemente cargadas por lo que la

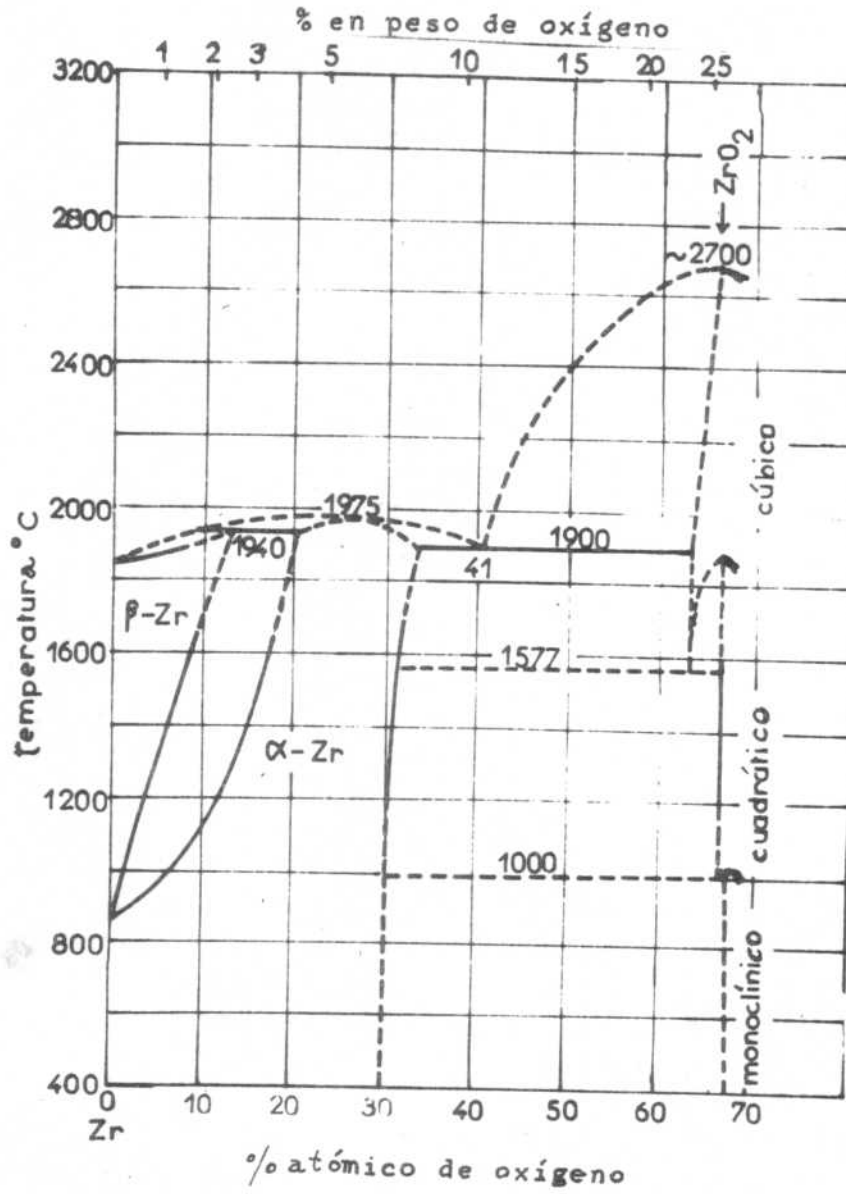


Fig. III.2. Diagrama de equilibrio Zr-O.

dependencia de x con la presión de oxígeno es de la forma

$$x \propto p_{O_2}^{-1/6}$$

La estructura cristalográfica de la circonia es monoclinica a temperatura ambiente con parámetros de red de $a = 3,64 \text{ \AA}$; $b = 5,232 \text{ \AA}$; $c = 5,27 \text{ \AA}$ y $\beta = 80^\circ 48'$ y densidad $5,826 \text{ gr/cm}^3$.

Existen otras dos formas alotrópicas, con estructuras tetragonal y cúbica, a altas temperaturas ($> 1000^\circ\text{C}$).

III.5.2. Estructura de defectos del ZrO_{2-x}

Mediante estudios termogravimétricos y medidas de la conductividad eléctrica, es posible establecer la estructura de defectos en los óxidos. La variación del peso de la muestra en función de la presión parcial de oxígeno y de la temperatura es una medida del apartamiento a la estequiometría y, por ende, de la concentración de defectos. Sin embargo, la termogravimetría sólo posee una precisión aceptable en óxidos muy apartados de la estequiometría.

Las vacancias e intersticiales aniónicas y catiónicas en la región intrínseca sirven como donores o aceptores. La conductividad eléctrica está determinada por estos defectos puntuales, cuya concentración varía con la presión parcial de oxígeno. Por esto, mediciones de conductividad en función de la presión P_{O_2} y de la temperatura pueden contribuir a determinar la estructura de defectos del óxido.

En ZrO_{2-x} (con $x < 0.001$) Kofstad (26) determinó que los cambios en la conductividad para presiones variando entre 1 y 10^{-15} atmósferas eran complejos y sugirió una combinación de vacancias e intersticiales aniónicas. Este conjunto se desplazaría más rápidamente en el cristal que cada uno de los defectos en forma independiente. Vest (27) midió conductividades eléctricas en el rango de presiones $10^{-23} \leq P_{O_2} \leq 1 \text{ atm.}$ a 990°C . Estableció la existencia de un mínimo en la conductividad para $P_{O_2} \approx 10^{-16} \text{ atm.}$; para presiones mayores presentaba conductividad tipo p con dependencia $\sim P_{O_2}^{1/5}$, estimando que los defectos mayoritarios eran vacancias de Zr doblemente ionizadas. Para $P_{O_2} < 10^{-16} \text{ atm.}$

el ZrO_2 se comportaba como un conductor tipo n presentando una dependencia $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6}$ (σ = conductividad eléctrica).

Douglass (28) sugirió el transporte de oxígeno en ZrO_2 mediante un par anti-Frenkel de intersticial y vacancia aniónicos doblemente cargados. Por su parte Kroeger (29) propuso un par Shottky formado por vacancias de oxígeno asociadas a unos complejos formados por vacancias de oxígeno y de circonio ($(V_O V_{Zr})''$), con carga doblemente negativa.

Poulton (30) determinó que ambos modelos son matemáticamente equivalentes y que el intersticial oxígeno doblemente cargado O_i'' del par anti-Frenkel correspondía directamente con el complejo $(V_O V_{Zr})''$. En el mismo trabajo estableció que el ZrO_2 monoclinico es conductor tipo p a $P_{O_2} \geq 10^{-10}$ atm. y tipo n para $P_{O_2} \leq 10^{-18}$ atm., con transporte iónico de oxígeno predominante en las presiones intermedias. Comparó la conductividad eléctrica total medida por Vest y la conductividad iónica obtenida aplicando la relación Nernst-Einstein en el rango de presiones intermedias. Supuso que el exceso de la primera en muestras policristalinas se debía a cortos circuitos de conductividad aniónica y estimó en un 0,05% el porcentaje de iones oxígeno ubicados en defectos lineales. Kumar (32) estudió la estructura de defectos de ZrO_2 monoclinico mediante medidas de conductividad eléctrica para temperaturas entre 600 y 1000°C y P_{O_2} variando entre 1 y 10^{-27} atm. Para altas temperaturas ($T \geq 800^\circ C$) determinó que la conductividad decrecía para P_{O_2} entre 1 y $10^{-10} - 10^{-12}$ atm. según una dependencia con $P_{O_2}^{1/4}$. La conducción en ese rango era tipo p con intersticiales de oxígeno con una sola carga. Para $P_{O_2} \leq 10^{-19}$ atm. la conductividad aumentaba según una relación $\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6}$, el óxido era de tipo n y la estructura de defectos eran vacancias de oxígeno doblemente ionizadas. La transición de conducción tipo p a n se producía, para $T = 990^\circ C$, a $P_{O_2} = 10^{-14}$ atm. Las variaciones de conductividad con la presión parcial de oxígeno eran menos marcadas en las bajas temperaturas. El ZrO_2 es básicamente un conductor iónico por debajo de 700°C y un conductor electrónico entre 700 y 1000°C, para $10^{-22} \leq P_{O_2} \leq 1$ atm.

Según Cox (1), la estructura cristalográfica del óxido tensionado durante el crecimiento, en oxidaciones a temperaturas menores que 600°C, es la ortorrómbica. Esta estructura es similar a la del α - PbO_2 , la cual estabiliza los apartamientos a la este-

quiometría mediante cortes en la red, más que por producción de defectos puntuales. Ello llevaría a dudar de la corrección en determinar estequiometrías y estructura de defectos, en ZrO_2 , mediante medidas de conductividad o termogravimétricas.

Es evidente que no existe un acuerdo entre los autores sobre la estructura de defectos de la red del óxido y que los diversos métodos de medida deben apoyarse en aproximaciones no siempre válidas.

La medida de los coeficientes de autodifusión de O y Zr en ZrO_2 contribuirían a clarificar el mecanismo de oxidación. Si se considerara un modelo de pares de Schottky, la existencia de vacancias de circonio contribuiría a la movilidad total y se tendría un coeficiente de autodifusión de Zr no mucho menor que el de autodifusión de O. Por el contrario, si se supone válido el modelo de pares anti-Frenkel, la red catiónica permanece casi perfecta y los defectos son casi exclusivamente aniónicos por lo que el coeficiente de autodifusión del oxígeno será varios órdenes de magnitud mayor que el del circonio.

Finalmente, poder establecer los coeficientes de difusión en volumen y lineal (vía límites de granos o dislocaciones) en forma independiente permitirá confirmar la existencia de cortos circuitos de difusión a través del óxido.

III.6. DIFUSION EN LA RED DE ZrO_2

Diversos autores determinaron que la especie móvil en la red de ZrO_2 es el ión oxígeno.

Whitton (33) usó gases inertes como trazadores y una técnica de seccionamiento para medir actividad en función de la penetración, en experiencias de oxidación de circonio por anodizado. Determinó que no había formación de óxido en la superficie y sí en la interfase con el metal por migración de iones oxígeno a través del óxido. Estimó que el movimiento de iones Zr era sólo el 1% del total y que el oxígeno se movía por caminos fáciles como poros, límites de granos o cracks.

Béranger (36) realizó una experiencia de pasaje de corriente

continúa a través de circonia estabilizada con Ca^{2+} o Y^{3+} , a 950 y 1000°C. Determinó que los iones oxígeno, bajo la influencia del campo eléctrico, se dirigen al polo positivo por un mecanismo de vacancias. Allí se neutralizan y desprenden de la muestra como oxígeno atómico, produciendo disminución en el peso de la misma. Las muestras, originalmente de óxido estequiométrico blanco, luego del pasaje de corriente se volvían oscuras, correspondiendo el aspecto al del óxido subestequiométrico negro.

Madeyki (31) calculó el coeficiente de difusión de oxígeno en ZrO_2 , a partir de oxidaciones donde el crecimiento del film de óxido seguía una cinética parabólica, por lo que aplicó un modelo de difusión. Comparando los valores así obtenidos con los determinados para la autodifusión de oxígeno en circonia monoclinica estableció que el primero era aproximadamente 10^4 veces mayor que este último. Atribuyó esta diferencia a la difusión de oxígeno por cortos circuitos, tanto en el metal como en el óxido, a temperaturas menores que la de transformación α - β . A mayores temperaturas la difusión en volumen prevalece sobre los cortos circuitos de difusión, los que contribuyen en menor medida.

Cox (34) consideró que en un material como el ZrO_2 , con temperatura de fusión de 2.715°C, la difusión en volumen a bajas temperaturas (<500°C) no podía justificar la velocidad de oxidación medida. Mediante un espectrómetro de masas y un haz de iones de argón con el que barría espesores de $\sim 100 \text{ \AA}$, midió el perfil de concentración de ^{170}O en muestras oxidadas a 400 y 500°C. Observó dos zonas: una fina, próxima a la superficie, donde la concentración de ^{170}O caía rápidamente y otra, más profunda, con una variación lenta de la concentración. Relacionó la primera con un proceso de difusión en volumen y la segunda con difusión lineal de oxígeno en circonia. Determinó los respectivos coeficientes de difusión siendo el de la difusión lineal 10^4 veces mayor que el de volumen.

Leredde (35) comparó velocidades de oxidación a 400; 500 y 550°C, en oxígeno puro, de muestras de Zr con distintos tamaños de grano. Observó mayor velocidad en las muestras de grano más pequeño, lo que supone debido a un mecanismo de difusión intergranular predominante.

III.7. MORFOLOGIA DEL ZrO_2

Existen diversos estudios sobre la morfología del óxido de circonio efectuados con variadas técnicas: microscopías óptica, electrónica y de barrido, microsonda electrónica y autoradiografías. Algunos de ellos tienen por objetivo determinar la existencia de una subestructura granular cuyos límites constituyan los cortos circuitos de difusión, para apoyar así ese mecanismo de oxidación. Otros, efectuados sobre films delgados de óxidos crecidos a bajas temperaturas, tratan de averiguar el proceso de nucleación y crecimiento del óxido en sus primeras etapas.

Béranger y col.(37) oxidaron Zr de diferentes purezas en oxígeno puro a presión atmosférica y $630^{\circ}C$. El film de óxido creció en forma epitáxica reproduciendo la estructura del metal. Los granos presentaron un aspecto granuloso, el cual fue atribuido al crecimiento a partir de gérmenes de óxido. Este granuloso dependía de la pureza del material. Observaron, mediante diagramas de difracción electrónica, estructura policristalina en los granos con óxido más grueso y monocristalina en los granos con óxido más fino. Finalmente notaron, utilizando réplicas, que la oxidación más marcada en los límites de granos se debía a penetración preferencial del óxido en ellos, donde tenía lugar el comienzo de la oxidación.

Los mismos autores (38) realizaron idéntico estudio en aleaciones de Zr con bajo tenor de aleantes, tales como Cr, Cu, Nb, Sn, Al. Observaron estructura granular y carácter epitáxico en el óxido y estructura monoclinica en los granos monocristalinos. En las aleaciones con Sn, Al y Nb había mayor proporción de circonia cúbica o tetragonal. No se apreció en estos casos oxidación preferencial de los límites de granos.

Debuigne (39) observó igualmente el carácter epitáxico del óxido y que la velocidad de oxidación dependía de la orientación de los granos. Comprobó que la topografía de la superficie metálica se mantenía en la superficie externa del óxido, de donde dedujo que el film de óxido crecía por su cara interna, en contacto con el metal, por difusión de oxígeno hacia el metal y no por iones metálicos hacia el exterior. Observó una estructura fibrosa en el óxido con fibras perpendiculares a la interfase metal-óxido, las que, vistas superficialmente, tenían un espec-

to granulado. Sin embargo, en este caso se trató de largas oxidaciones (408 horas) por lo que el espesor del óxido era de varios micrones, a diferencia de los films de los trabajos anteriores (37 y 38), de alrededor de 1000 Å.

Respecto a la interfase, consideró que era rectilínea y regular, sin penetración local del óxido en los límites de grano. Este resultado difiere del alcanzado por Ploc (7) luego de oxidaciones de 3-4 años en Zr puro a 300°C. Observó que en la zona de pre-transición el óxido era adherente y la interfase metal-óxido era ondulante, con "frecuencia" de ondulación distinta para cada subcapa. Observó estructura columnar de plaquetas de 1500 Å de espesor (en promedio) y dedujo que la oxidación era vía una cantidad decreciente de cortos circuitos de difusión hasta la interfase metal-óxido. En la zona de post-transición el óxido era no adherente, mayoritariamente cristalino y los cristales presentaban una subestructura de plaquetas de 500 Å de espesor. También observó en esta zona crecimiento acicular y poros con formas geométricas, además de cavidades.

En Zircaloy-2 el crecimiento columnar parece no poder desarrollarse demasiado, por lo que se observaron capas sucesivas de cristales grandes y pequeños. No se observó ningún arreglo de dislocaciones en los granos de óxido (40).

Ploc (41) analizó films del orden de 2000 Å crecidos en Zr puro, a 300°C y presión atmosférica. Estableció anisotropía en la oxidación y que el óxido estaba formado por cristalitos de tamaño variable. El tamaño de los cristales en un film de 500 Å de espesor fluctuaba entre 25 y 250 Å. La orientación de los cristalitos y el tamaño de los mismos dependía del metal subyacente: los planos de mayor simetría (basal en el Zr) presentaban mayor cantidad de orientaciones posibles para el crecimiento epitáxico y daban lugar a cristalitos más pequeños.

Los estudios mencionados precedentemente, si bien difieren, en general, en el tamaño y la distribución de los cristalitos, coinciden en la existencia de los mismos y en considerar a la difusión de oxígeno a través de los límites de granos o poros el mecanismo regulador de la oxidación en Zr .

III.8. ESTUDIOS SUPERFICIALES DE LA OXIDACION DE Zr

De acuerdo a lo anteriormente expuesto, son muy numerosos los trabajos realizados sobre distintos aspectos de la oxidación del circonio en oxígeno seco. La mayoría de ellos, sin embargo, están dedicados al estudio de films de óxidos gruesos, crecidos a alta temperatura. Por el contrario, son muy pocos los estudios superficiales de la oxidación de Zr llevados a cabo hasta el presente. Algunos se relacionan con oxidaciones a altas temperaturas. Schneider (42) estudió oxidaciones a temperaturas mayores que 860°C en Zircaloy-4 mediante AES. El trabajo consistió fundamentalmente en estudios en función de la profundidad para determinar las concentraciones de oxígeno en diversas experiencias de simulación de accidentes en vainas de elementos combustibles.

Los trabajos sobre oxidación de Zr a temperatura ambiente, realizados utilizando las nuevas técnicas de análisis superficial, en general se dirigieron al estudio de la adsorción de oxígeno.

Foord y col. (44) estudiaron adsorción de O₂ en Zr policristalino a 300°K mediante AES. Controlando la señal Auger del O en sucesivas oxidaciones observaron saturación luego de exposiciones de 30 L. Pudieron determinar valores de recubrimiento de saturación (relativos): establecieron que la densidad numérica superficial de átomos de O era $1,4 \times 10^{15}$ átomos/cm² siendo la del Zr de $1,1 \times 10^{15}$ at/cm². Esto indicaría que la saturación se alcanza con la formación de una monocapa de oxígeno adsorbido. Se trataría de oxígeno atómico por lo que la adsorción de O en Zr a 300°K sería disociativa.

Fromm y col. (45) analizaron la interacción de O y N con metales de transición de los grupos IV-a, V-a, VI-a y VIII-a entre 77 y 370°K y a presiones variables entre 10⁻³ y 10⁻¹⁰ mbar. Para el caso del Zr determinaron que a 77°K se producía quimisorción molecular de $1-2 \times 10^{14}$ moléculas/cm².

A temperatura ambiente la quimisorción que tenía lugar era de O atómico a razón de $6-16 \times 10^{15}$ átomos/cm².

Veal y col. (43) estudiaron, mediante XPS, la hidruración de Zr. Como control del estado de contaminación durante las experiencias registraron la evolución del crecimiento del ZrO₂ en el doblete Zr 3d. Sin embargo, un estudio sistemático de la oxida-

ción de Zr no formaba parte del tema de ese trabajo y sólo puede mencionarse como contribución al tema de la oxidación que estimaron en 4,2 eV el corrimiento en el doblete 3d del Zr por formación de ZrO_2 .

La poca información existente sobre las etapas iniciales de la oxidación de Zr y algunas de sus aleaciones de mayor uso nuclear, nos impulsó a realizar una serie de estudios sobre el tema.

Mediante la aplicación de la técnica XPS sería posible seguir la variación de las concentraciones del O y de los elementos constitutivos de la muestra durante las oxidaciones. Las mismas se programaron a temperatura ambiente y bajas presiones para facilitar su seguimiento. Se intentó de esta forma determinar condiciones de saturación, características de los óxidos formados (espesores, composición), cinética de las oxidaciones y, por medio del análisis en función de la profundidad, la concentración de oxígeno en las capas más superficiales del sustrato.

III.9. MEDICIONES EXPERIMENTALES

III.9.1. Pureza de las muestras

Las muestras de Zr y Zircaloy-2 fueron provistas por Wah Chang Albany en forma de láminas de 1 mm de espesor. Los análisis respectivos figuran en la Tabla III.1.

TABLA III.1

Composición (en porcentaje)	
Zr	Zircaloy-2
99,8	Sn 1,56 Fe 0,15 Cr 0,12 Ni 0,06

Impurezas (en ppm)		
Al	<35	61
B	0,4	<0,2
C	100	140
Cd	<0,2	<0,2
Co	<10	10
Cr	<50	-
Cu	<10	22
H	18	<5
Hf	59	52
Mg	-	-
Mn	<25	<25
Mo	-	-
O	970	1400
Fe	447	-
P	-	-
Ti	<25	<25

Se cortaron muestras de 5 x 15 x 1 mm, tamaño adecuado para su estudio por XPS.

Las muestras de Zr-3,7%(wt)Sn (equivalente a 2,66% atómico), provistas por Laico Inc. New York, fueron torneadas en cilindros de 11 mm de diámetro y luego cortadas en forma de rodajas cilíndricas de aproximadamente 3 mm de altura. Para controlar el contenido de impurezas se les efectuaron análisis químicos (espectrofotometría de absorción atómica) y mediante microsonda electrónica. Se estableció el contenido de Sn en $3,7\% \pm 0,1\%$ (wt) y la presencia de impurezas tales como Fe: 150 ppm, Cr < 30 ppm y Ni < 20 ppm. Se comprobó distribución inhomogénea de Al en concentraciones variables entre 500 ppm y 1%.

III.9.2. Preparación superficial de las muestras

Las muestras, en todos los casos, fueron pulidas mecánicamente hasta papel de granulometría 600. Se les efectuó un recocido de eliminación de tensiones a 800°C en vacío de 10^{-6} Torr durante 2 hs. Se completó la preparación de las superficies con pulido químico. El mismo consistió en frotar las superficies energicamente con algodón o paño embebido en una mezcla de 50 ml de glicerina, 45 ml de NO_3H y 5 ml de HF a temperatura ambiente. Al cabo de 1-2 minutos la superficie se presentaba lisa y brillante. Durante el pulido químico la temperatura de la muestra aumentaba considerablemente, llegando a $\sim 50^\circ\text{C}$. Para medir el tamaño de grano se efectuó sobre las muestras pulidas un anodizado que aumentaba el contraste con luz polarizada. La Fig. III.3. es una micrografía de Zr puro. La distribución y tamaño de los granos son similares para las aleaciones del mismo origen, estimándose el tamaño de grano promedio en $38\ \mu$. La estructura granular de la aleación Zr-2,7%(at)Sn se muestra en la Fig. III.4 con tamaño de grano variable.

III.9.3. Colocación de las muestras en el equipo

Las muestras preparadas para el análisis con XPS fueron convenientemente desengrasadas en solvente y se les hizo un enjuague final en acetona de pureza pro análisis Mallinckrodt antes de introducir las en el equipo.

El equipo VG ESCA 3 dispone de una cámara de preparación separada de la cámara del espectrómetro. Durante la operación de introducción de las muestras se aíslan ambas cámaras y se inundan la cámara de preparación con nitrógeno gaseoso seco. Se mantiene sobrepresión del gas durante todo el tiempo que la cámara está abierta para impedir la contaminación de la misma con los gases y humedad del ambiente. El nitrógeno pasa a través de un serpentín refrigerado, colocado sobre un recipiente con nitrógeno líquido, para eliminar la humedad del gas. Una vez ubicada la muestra en la cámara de preparación se procede a la eliminación del nitrógeno, mediante el sistema de vacío del equipo, hasta que se alcanza la presión de trabajo en la cámara: $\sim 5 \times 10^{-10}$ Torr.

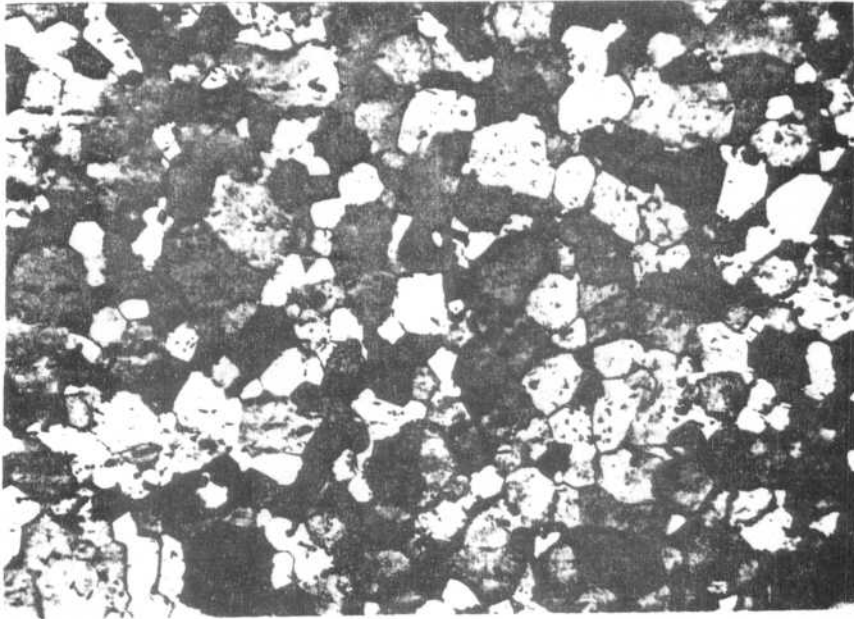


Fig. III.3. Muestra de Zr puro. Tamaño de grano promedio 38μ . $100\times$.

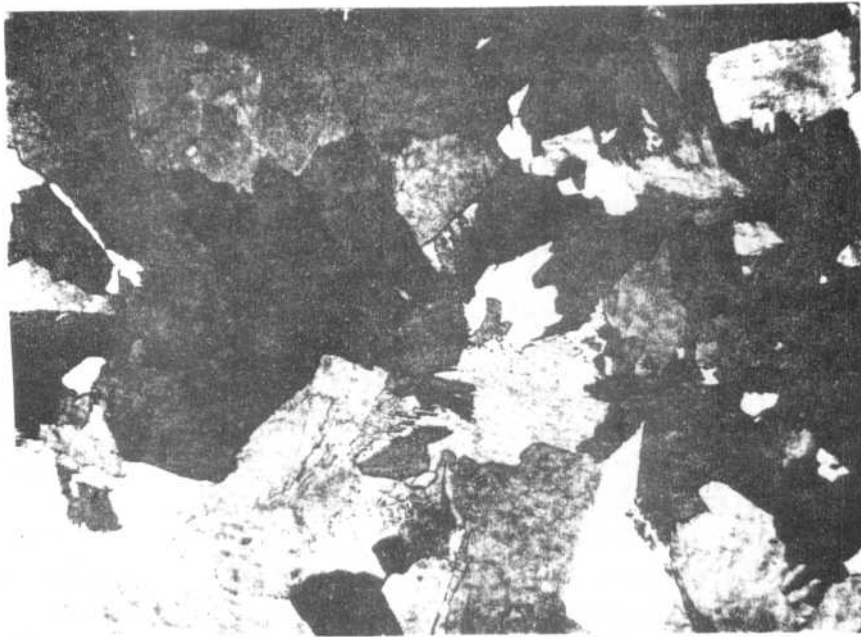


Fig. III.4. Muestra de Zr-2,7% (at) Sn. Tamaño de grano variable. $50\times$

III.9.4. Bombardeo con iones de argón

La limpieza superficial de las muestras se completa con barridos con iones de argón. Tanto la cámara de preparación como la del espectrómetro disponen de sendos cañones de iones destinados, ya sea a la limpieza de las muestras o a estudios en función de la profundidad. Cada cañón posee dos fuentes de alto voltaje (0 - 10 KV), una destinada a controlar la energía del haz de iones y otra el enfoque del mismo sobre la muestra. La energía del haz depende de las condiciones de descarga de una tercera fuente, no estabilizada, que opera por encima de los 15 KV. La corriente del haz es medida en μA y depende del potencial acelerador de los iones y de la presión de argón. Se fijaron como condiciones de barrido generales para las limpiezas: presión 5×10^{-6} Torr, tensión de descarga máxima (energía 10 KV), la corriente se mantuvo en 10 a 20 μA mediante el enfoque y la duración del barrido dependió, en cada caso, de la cantidad de material a remover. En general se controló el estado de contaminación superficial intercalando espectros C_{1s} y O_{1s} entre los barridos, hasta minimizar estos picos.

Dado que la presión tiene una influencia muy marcada en la corriente del haz y que una sobrepresión produce el corte de la misma, se adicionó un regulador automático de presión Granville-Philips a la cámara del espectrómetro.

Este equipo aseguraba la estabilidad de la presión en la cámara dentro del rango $\pm 1 \times 10^{-7}$ Torr durante períodos muy prolongados (varias horas). El argón utilizado pasaba a través de un purificador marca Matheson, modelo 8301 Hydrox, que reduce el contenido de oxígeno y agua a 0,1 ppm de cada uno. El sistema es tá diseñado para operar con flujos de 5 litros /minuto o más .

El principio de remoción de material mediante bombardeo iónico se basa en el hecho que un proyectil de algunos KeV de energía que incide en un sólido sufre múltiples colisiones antes de detenerse, durante las cuales cede su energía a los átomos del blanco. Si la energía entregada es suficiente para desplazar el átomo de su posición y éste a su vez puede desplazar a otro, se producirá una cascada de colisiones cuya interacción con la superficie producirá la emisión de un átomo de la misma. El proceso de desplazamiento de átomos continúa hasta que la energía del ión es insuficiente para cambiar la posición de un átomo y sólo alcanza a excitar vibraciones en la red. La cantidad de átomos arrancados del blanco por cada ión incidente es el "ren-

dimiento" o coeficiente de emisión. Este coeficiente aumenta con el ángulo de incidencia de los iones hasta un valor entre 60° y 80° en que disminuye abruptamente (46). El rendimiento aumenta lentamente con la energía de los iones incidentes dentro del rango de uso en técnicas superficiales (0 - 10 KV).

La velocidad de remoción de material depende del rendimiento, de la densidad de corriente en la muestra y de las masas molecular y específica del blanco. Sin embargo, no siempre se conoce el rendimiento de sputtering para las condiciones experimentales específicas de cada experiencia. Por ello se recurre a otros métodos para determinar la velocidad. Uno de ellos consiste en barrer una lámina de espesor conocido, ubicada sobre un soporte de un material determinado. Se registran los espectros XPS de la lámina y se determina cuidadosamente el tiempo transcurrido hasta tener el pico característico del sustrato, conociendo exactamente las demás condiciones experimentales (energía de los iones, ángulo de incidencia, corriente en la muestra, etc.).

Mediante este método se determinaron para el ESCA 3, con un ángulo de 50° entre el haz y el plano de la muestra y 10KV de energía de los iones, velocidades del orden de $2 \text{ \AA}/\mu\text{A-minuto}$ de corriente en la muestra para Fe, Ni y Cr (47). Estos valores coincidieron con otros publicados que atribuían la mitad de esa velocidad ($1 \text{ \AA}/\mu\text{A-minuto}$) al V, Ti, Mo y Pt, elementos con coeficientes de emisión próximos al del Zr.

Otro método consiste en establecer la diferencia de peso de la muestra antes y después de un barrido prolongado y determinar el espesor eliminado en ese tiempo. En este método es necesario medir el área barrida con precisión y conocer la densidad del material.

Mediante este último método fueron determinadas en nuestro trabajo las velocidades de barrido en Zr y ZrO_2 .

Se establecieron como condiciones de barrido: presión: $7,5 \times 10^{-6}$ Torr, energía: 6,7 KV, corriente en la muestra: $20 \mu\text{A}$ y se fijó el tiempo en 10.800 seg (3 horas). El área barrida fue de 1 cm^2 , y el cañón de iones formaba un ángulo de 41° con la superficie de la muestra. La densidad del Zr es $\delta_{\text{Zr}} = 6,49 \text{ gr/cm}^3$.

Se obtuvo una velocidad de barrido:

$$v = 0,72 \pm 0,05 \text{ \AA}/\text{seg} \text{ o sea } 2,1 \pm 0,2 \text{ \AA}/\mu\text{A-minuto.}$$

Para el ZrO_2 con 1 cm^2 de área, $\delta \text{ZrO}_2 = 5,826 \text{ gr/cm}^3$ e igual posición y tiempo de barrido, se obtuvo:

$$v = 0,47 \pm 0,03 \text{ \AA}/\text{seg} \text{ o sea } 1,4 \pm 0,1 \text{ \AA}/\mu\text{A-minuto.}$$

El barrido con iones produce rugosidad superficial y erosión preferencial de algunos granos respecto a otros en muestras policristalinas. En las Figs. III.5a y b se observa una muestra de Zr luego del barrido antes descrito (10.800 seg). Se aprecia el desnivel entre distintos granos y las irregularidades superficiales creadas por el barrido. No obstante, este efecto se reduce proporcionalmente en barridos más cortos, como los de práctica en análisis superficiales. En el barrido de las Figs. III.5 se eliminaron en promedio 7.700 \AA y los barridos clásicos de limpiezas remueven entre 50 y 100 \AA . Otro efecto posible es la remoción preferencial de algún componente de la muestra respecto a otros. No se notó ese efecto en el caso Zr-O en la puesta a punto del cálculo cuantitativo (Capítulo II), en donde se intercalaron barridos entre las mediciones. Las mismas registraron fluctuaciones alrededor del promedio con apartamientos dentro del error.

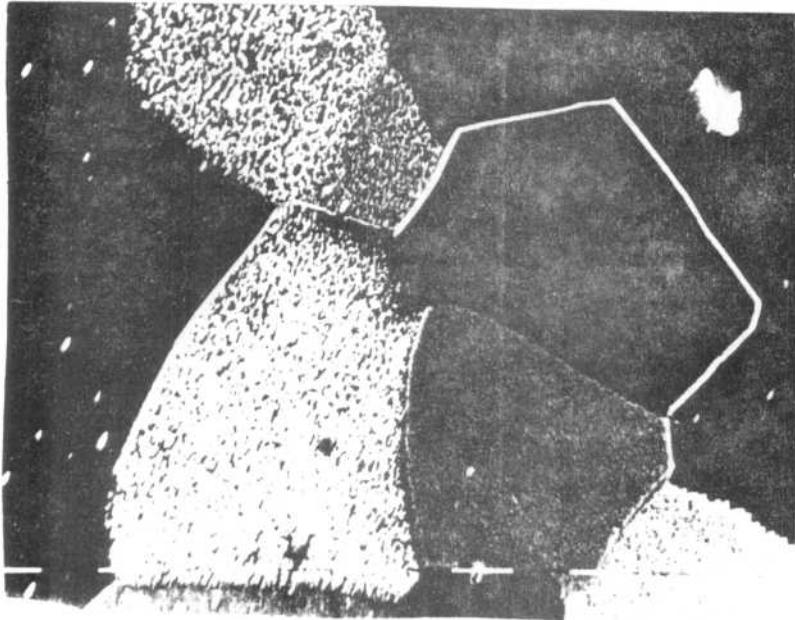
Un último efecto indeseable del barrido con iones es la posible implantación de los iones en el blanco. En este trabajo se controló el doblete $2p$ del argón en los casos en que se estimó que pudiera darse esa situación (luego de barridos de limpieza prolongados).

III.9.5. Espectros XPS

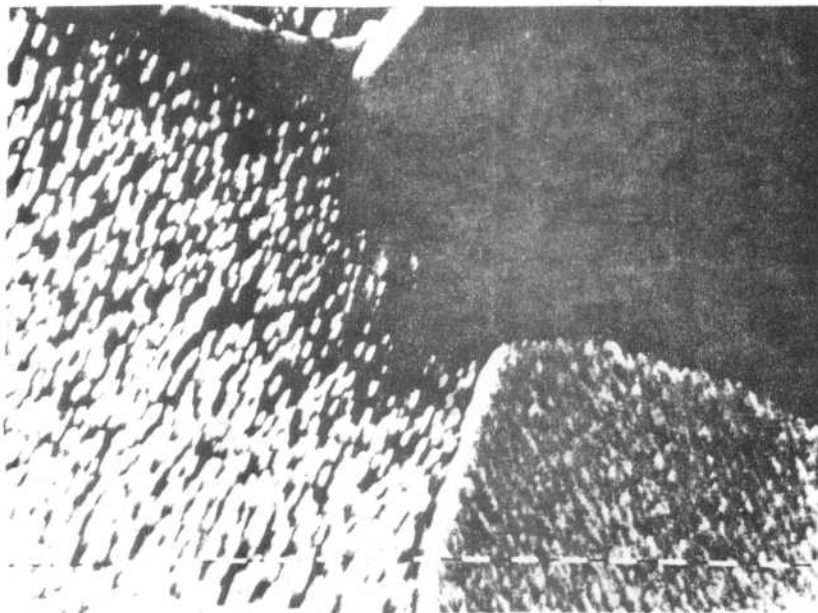
Una vez introducida en la cámara del espectrómetro la muestra a analizar, se ubicaba frente a la ventana del analizador pudiendo regularse su posición mediante tres tornillos que permitían pequeños movimientos según tres ejes perpendiculares.

Luego se rotaba la muestra alrededor del eje del portamuestras hasta la posición de máxima señal, que correspondía, en general, a un ángulo de 60° con la horizontal.

La radiación utilizada fue la $K_{\alpha 1,2}$ del Mg con energía de $1253,6 \text{ eV}$ y ancho de línea natural de $0,8 \text{ eV}$.



a.- 600 x



b.- 3200 x

Fig.III.5 a y b. Relieve superficial creado por erosión con iones de argón observados con microscopía electrónica de barrido.

La ventana de entrada al analizador, regulable en forma continua entre 2 y 4 mm de alto, se fijó en 4 mm.

La amplitud del espectro fue de 1000 eV en el caso de espectros extendidos y de 14 o 20 eV en los espectros estrechos. El barrido en energías se cumplió siempre por pasos de 0,1 eV (canales). Se establecieron en este trabajo tiempos fijos de medida por canal y se registró el número de cuentas alcanzado. Este método difiere del otro alternativo que fija previamente el número de cuentas y determina el tiempo necesario para alcanzarlo.

Los tiempos empleados variaron, según la experiencia, entre 6 y 25 segundos cada 10 canales. En los casos en que la señal era poco intensa y la influencia del ruido del instrumental importante, se fijaron tiempos mayores.

La obtención de los espectros se realizó en forma automática mediante una computadora marca Digital, modelo PDP8-A, la cual almacenaba los datos adquiridos en diskettes magnéticos. Permitía además la observación de los espectros en una pantalla fluorescente así como la medición de las energías y las áreas de los picos y el descuento del fondo.

Para la calibración de la posición en energías de los picos estudiados se utilizó una muestra de oro evaporada en la cámara de preparación. Se estableció la posición del pico 4 f 7/2 del oro en 83,9 eV y el pico 4 f 5/2 en 87,6 eV respecto al nivel de Fermi.

III.9.6. Oxidaciones a bajas presiones

Las oxidaciones se llevaron a cabo en la cámara de preparación. La presión de trabajo en ese recinto es del orden de 5×10^{-10} Torr. Mediante una válvula aguja se inyectaba en la misma oxígeno gaseoso en forma regulada. Por medio de un manómetro de ionización se controlaba la presión interior hasta que llegaba a los valores deseados (10^{-8} - 10^{-7} Torr). Esta operación se cumplía en 2-3 seg. Una vez transcurrido el tiempo previsto para la oxidación se cerraba la entrada de gas y se evacuaba el reservorio que proveía de gas a la cámara (el cual estaba a presión de 10^{-3} Torr) mediante una bomba mecánica. En

menos de 1 segundo la presión en la cámara de preparación bajaba una década, permitiendo interconectar ambas cámaras y pasar la muestra a la del espectrómetro para su análisis.

Las oxidaciones no se realizaron en la misma cámara del espectrómetro para evitar contaminarla con oxígeno. Otra razón fue que el manómetro de ionización está ubicado en esa cámara alejado de la muestra (próximo a la conexión con el sistema de bombeo) por lo que las variaciones que registraba no eran simultáneas con las que se producían en la muestra, imposibilitando determinar con exactitud los tiempos. Esta indeterminación era más importante en las oxidaciones cortas.

Las exposiciones al oxígeno se cumplieron en forma acumulativa para cada presión. En el caso de presiones bajas (10^{-8} - 10^{-4} Torr) se mantuvo un flujo de oxígeno continuo, permitiendo la entrada permanente y controlada de gas en el equipo, el cual era evacuado por el sistema de bombeo.

El gas utilizado, oxígeno "especial" de "La Oxígena", pasaba por un serpentín de cobre ubicado en vapor de N_2 líquido para permitir la condensación de la humedad. Para este gas el mayor tenor de impurezas declarado por la fábrica era precisamente vapor de agua. En las oxidaciones efectuadas con oxígeno de pureza "aviación" se registró mayor contaminación con C por lo que se prefirió utilizar el oxígeno "especial".

III.9.7. Análisis en profundidad

Consisten en establecer la concentración de determinados elementos en función de su posición respecto a la superficie inicial de la muestra. Para ello se intercalan barridos con iones y toma de espectros XPS de los elementos de interés.

En este trabajo se realizaron análisis en función de la profundidad en las muestras oxidadas. Dado que la capa de óxido era muy fina en todos los casos, se programaron barridos cortos (5-15 seg) y con baja intensidad de corriente en la muestra (10 μ A), los que se efectuaron en la cámara del espectrómetro.

III.10. OXIDACIONES A 10^{-8} Torr DE PRESION Y TEMPERATURA AMBIENTE - RESULTADOS EXPERIMENTALES

III.10.1. Zr puro

La limpieza previa de estas muestras se completó con barridos con iones de argón durante períodos de 20-30 minutos de duración y 30 μ A de intensidad en la muestra. Los mismos fueron realizados antes de las oxidaciones hasta minimizar el pico O1s. Luego se procedió a las sucesivas oxidaciones, como se detalló en III.9.5.

La Figura III.6 muestra la variación de las concentraciones atómicas porcentuales (% at.) de O y Zr en función del tiempo de oxidación, las que se determinaron usando la formulación desarrollada en el Capítulo II. En este caso se analizaron los picos Zr 3d y O1s así como Cls. Este último sólo indicaba rastros por lo que no se lo consideró en el cálculo cuantitativo. Las condiciones de oxidación se expresaron también en Langmuir: 1 L = 10^{-6} Torr.seg.

Se observa claramente en la figura la existencia de tres regiones: hasta 60-120 seg (0,6-1,2 L) el %at. de O crece rápidamente (el de Zr decrece); luego continúa el aumento lento de la concentración de O hasta 500 seg (5L) en que se alcanza una saturación. Las posteriores exposiciones a la atmósfera oxidante no causaron variaciones en las concentraciones relativas de ambos elementos, las que alcanzaron los valores 59%at. (O) y 41%at. (Zr).

Las concentraciones de ambos elementos se igualaron en aproximadamente 1,5 L.

En la Fig. III.7 se observa la variación de los picos 3d del Zr, obtenidos durante las distintas etapas de oxidación. La curva a corresponde a la superficie de Zr puro, luego de limpiar con iones de argón, antes de oxidar. Los máximos del doblete 3d están ubicados en 178,7 y 181 eV (energía de ligadura).

Las curvas b, c y d se obtuvieron luego de oxidaciones de 120 seg (1,2L), 500 seg (5 L) y 2000 seg (20 L) respectivamente. Se observa la deformación paulatina (b) del pico $3d_{3/2}$, el cual tiende a ensancharse y aumentar su altura debido a la contribución de las nuevas especies químicas en formación. En las curvas c y d los picos correspondientes al ZrO_2 se destacan

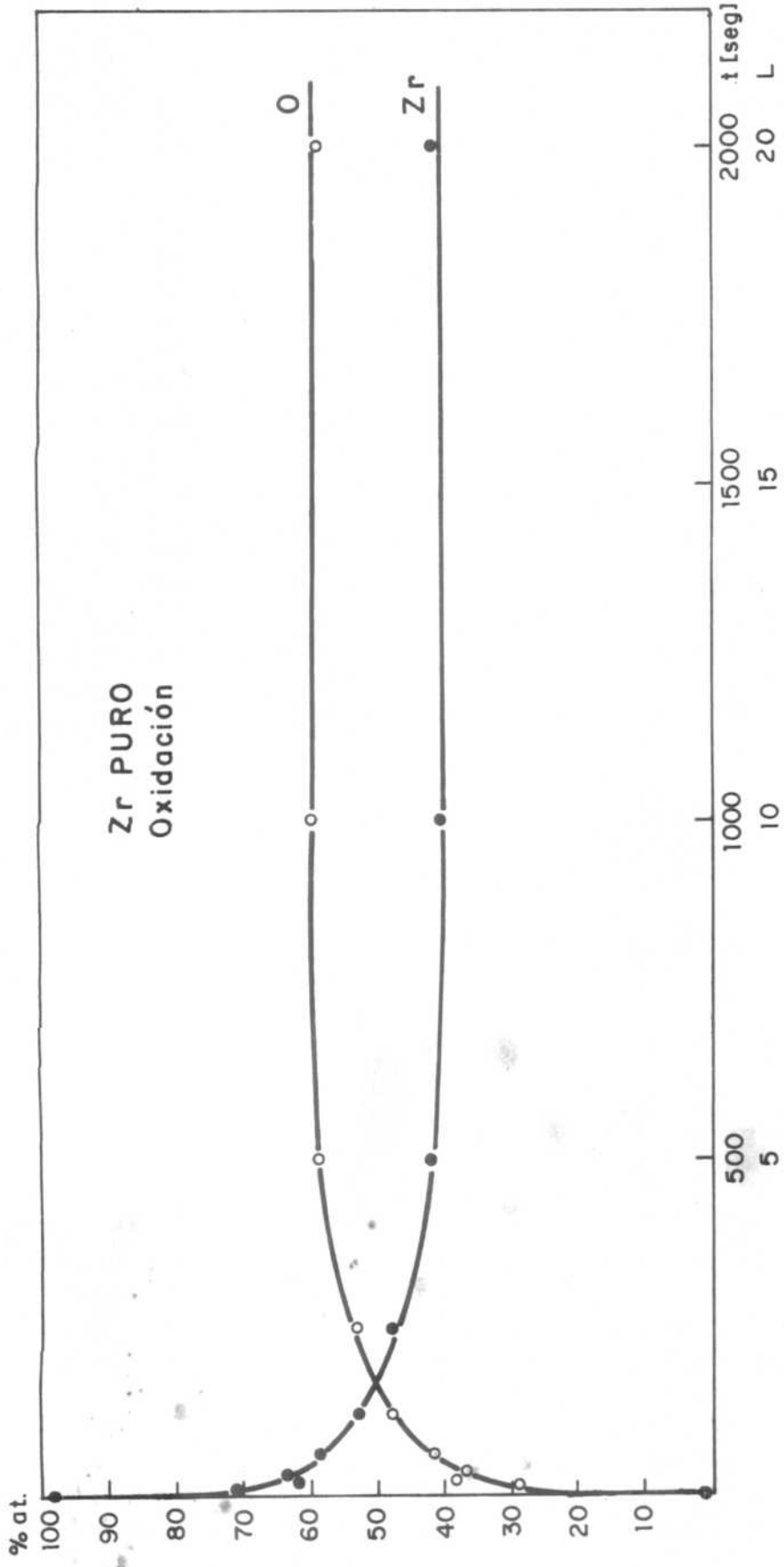


Fig. III.6. Oxidación de Zr puro a 10^{-8} Torr. y T. ambiente. Variación del % at. de O y Zr.

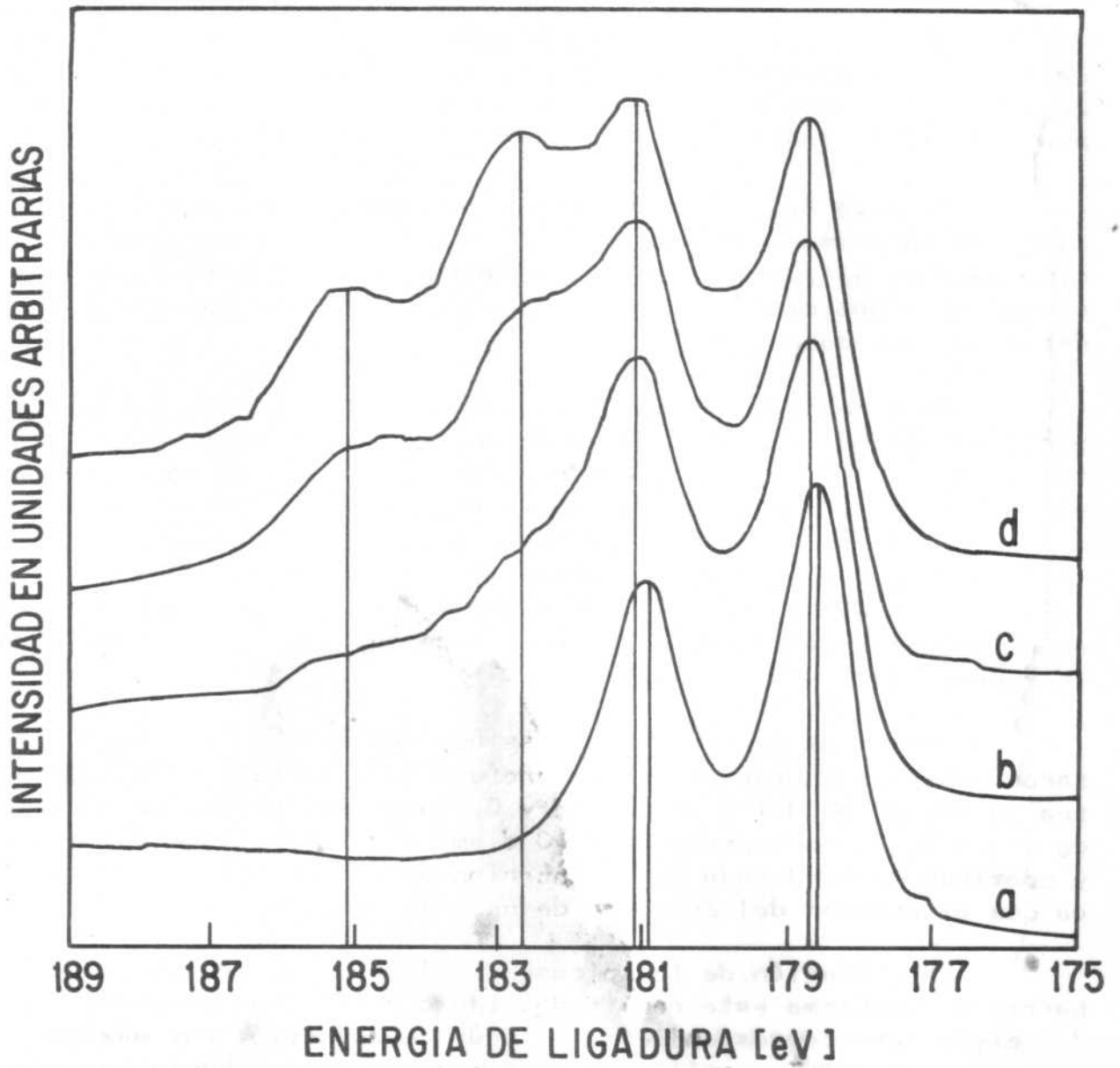


Fig. III.7. Variación del doblete 3d del Zr durante la oxidación a 10^{-8} Torr, y temperatura ambiente. Curva a: Zr metálico; b: 1,2 L; c: 5 L; d: 20 L.

netamente, ubicados en 182,7 y 185,2 eV. Los máximos de los picos del Zr metálico registraron pequeños corrimientos ($\sim 0,2$ eV) hacia las energías de ligadura mayores. La presencia del pico de Zr metálico indica que el espesor del óxido formado no supera la profundidad de análisis.

El pico O_{1s} sólo registró un desplazamiento del máximo luego de la primera oxidación de 10 seg (0,1 L), en que su posición pasó de 531,2 eV a 530,7 eV. Durante las siguientes oxidaciones esta posición no varió. Tampoco se registró la aparición de más de una componente del O_{1s} .

Para realizar un análisis más detallado de los diferentes picos del Zr se llevó a cabo la deconvolución de un espectro obtenido luego de 600 segundos de oxidación, según el programa desarrollado en el Apéndice III. En la Fig. III.8 se puede observar el doblete $3d_{3/2} - 5/2$ correspondiente al Zr metálico, así como el del ZrO_2 . Se observa igualmente la existencia de otro doblete, ubicado en 184,3 y 182,1 eV. La posición en energías, intermedia entre la del Zr metálico y el ZrO_2 , hace suponer la existencia de un subóxido.

Sobre las muestras oxidadas 600 seg a 10^{-8} Torr se realizaron análisis en función de la profundidad. La Fig. III.9 muestra la variación del % at. de Zr y O. Luego del primer barrido, de $\sim 3,5$ Å, la concentración de O disminuyó a menos del 50% at. y continuó descendiendo en el interior de la muestra. Ello indica que el espesor del ZrO_2 era de unos pocos Å.

La evolución de los picos $3d$ del Zr, registrados entre barridos, confirma este resultado: luego de los dos primeros barridos el doblete correspondiente al ZrO_2 desapareció. Los máximos de los picos del Zr metálico se desplazaron 0,1 eV hacia las energías menores. El pico O_{1s} no registró corrimientos.

Como mediciones complementarias se determinaron los espesores de los óxidos tanto durante su formación, en la etapa de oxidación, como durante su remoción mediante los barridos iónicos. En el primer caso (Fig. III.10), se produce el rápido crecimiento de una capa sobre el metal que alcanza los 15 ± 2 Å cuando la evolución de los picos Zr $3d$ indica la aparición de ZrO_2 (5 L).

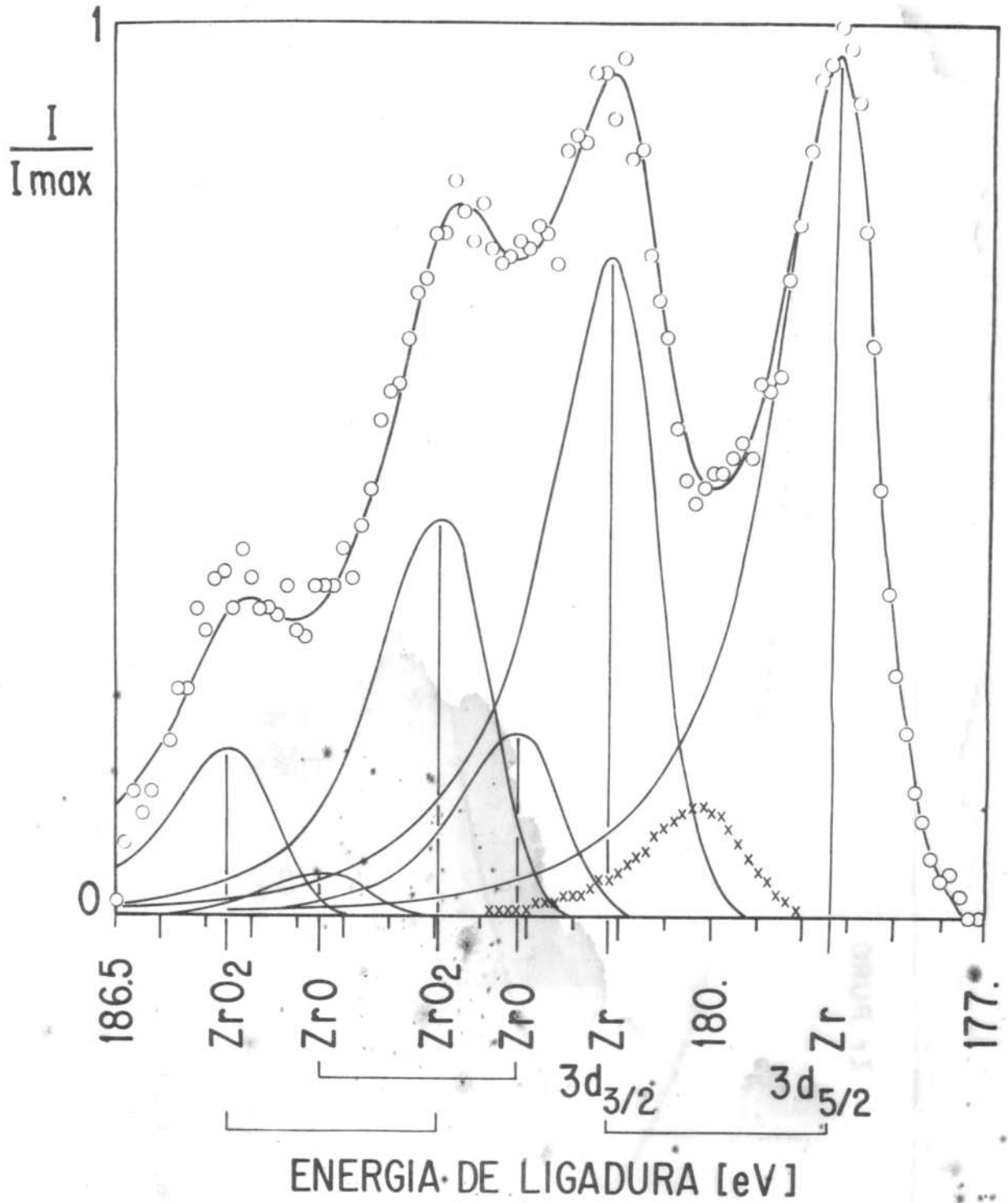


FIGURA III - 8 DECONVOLUCION DEL ESPECTRO Zr 3d DE Zr PURO OXIDADO 600 SEG. A TEMPERATURA AMBIENTE.

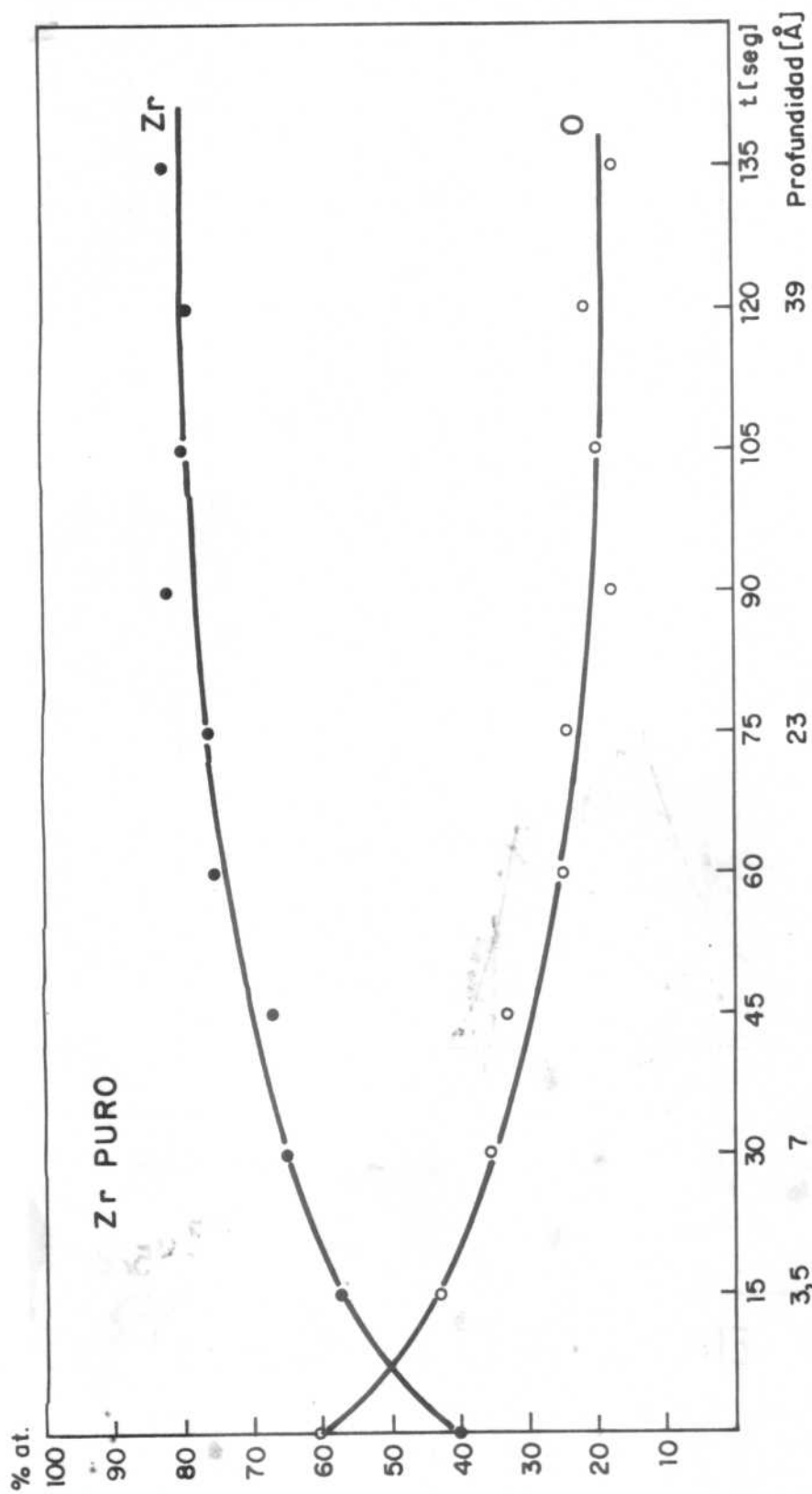


Fig. 111.9. Análisis en profundidad de una muestra de Zr puro oxidada 2000 segundos a 10^{-8} Torr y temperatura ambiente. Variación del % at. de Zr y O.

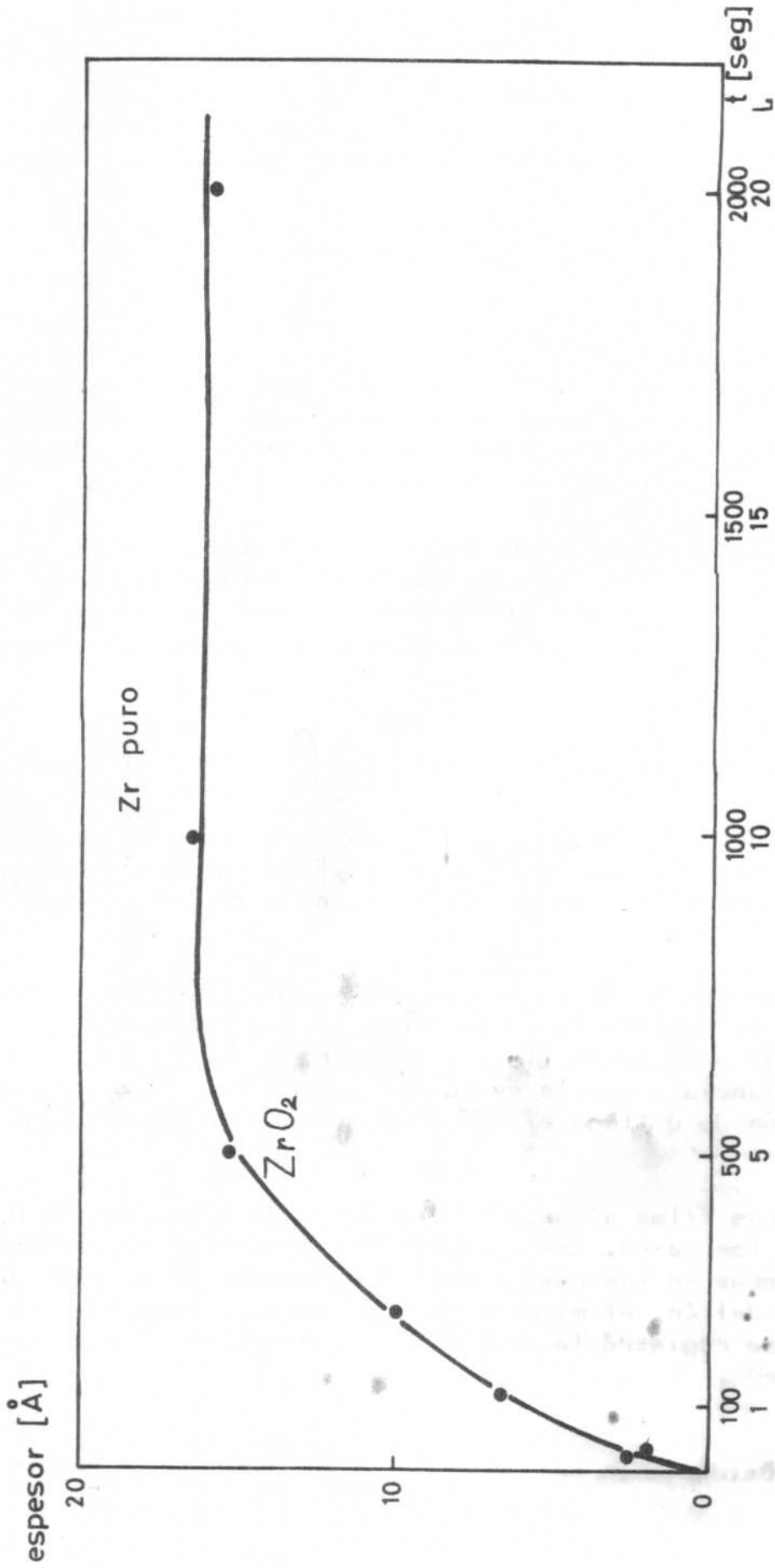


Fig. III.10. Evolución del espesor del óxido durante la oxidación de Zr puro.

En el análisis en profundidad se partió de un óxido de $\sim 16 \pm 2 \text{ \AA}$ por lo que el mismo fue removido totalmente en el cuarto barrido y el método de cálculo de espesores dejó de tener aplicación.

III.10.2. Zircaloy-2

Las muestras de Zircaloy-2 fueron limpiadas dentro del equipo con iones de argón como último paso de la limpieza previa a las oxidaciones. Los barridos fueron prolongados: 30-60 minutos con $20 \mu\text{A}$ de corriente en la muestra.

Luego de efectuar las primeras pruebas de oxidaciones, las cuales indicaron una evolución muy rápida en los primeros instantes del proceso, se decidió efectuar dos tipos de oxidaciones a 10^{-8} Torr de presión parcial de oxígeno y temperatura ambiente.

1) "Oxidaciones lentas"

Consistieron en oxidaciones sucesivas, de 10 segundos de duración cada una, realizadas en forma acumulativa. Las mismas sólo abarcaron las primeras etapas y se extendieron hasta 0,7 L.

La variación de los % atómicos de Zr y O en estas experiencias se representa en la Fig. III.11. Se observa que el % atómico de oxígeno no llega a superar al del circonio en toda la experiencia y que la evolución es muy rápida ya que la concentración de O llega al 45% atómico en sólo 40 segundos de oxidación.

Los films alcanzaron espesores de alrededor de $6,5 \pm 1 \text{ \AA}$ en todos los casos. Los picos de los elementos no registraron corrimientos en sus posiciones en energías. En el caso del doblete 3d del Zr, el mismo registró engrosamiento del pico $3d_{3/2}$ pero no se registró la aparición de los picos 3d correspondientes al ZrO_2 .

2) Oxidaciones más rápidas y extendidas, semejantes a las

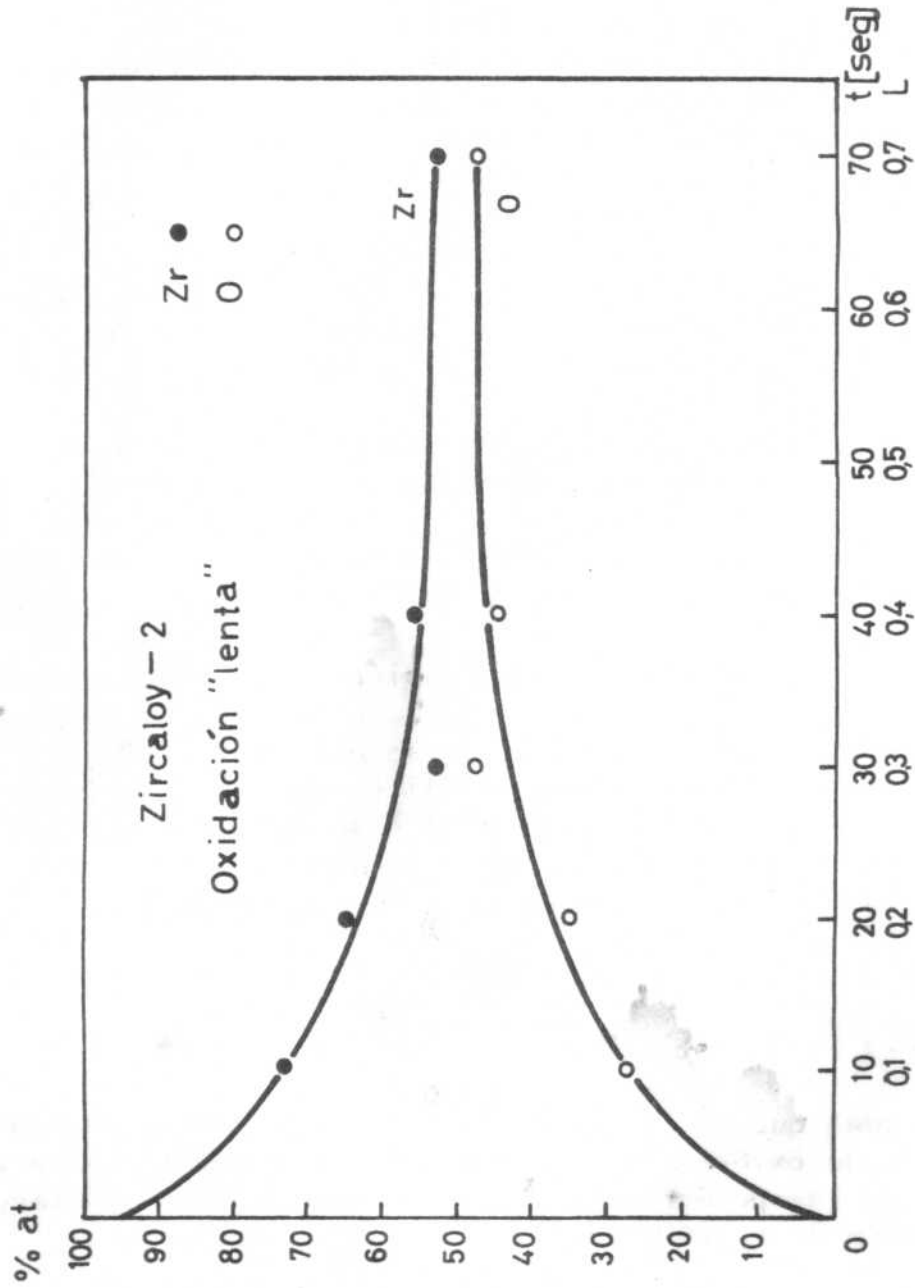


Fig. III.11. Oxidación "lenta" de Zircaloy-2.

realizadas en Zr puro, que alcanzaban 2000 segundos de duración.

La Fig. III.12 representa la variación del % atómico de Zr y O. Al igual que en Zr puro, hay rápido aumento de la concentración de O hasta que se alcanza un estado estacionario a los 500 segundos de oxidación (5 L). Las concentraciones se estabilizaron en 59% atómico la del oxígeno y 40% atómico la del Zr. La concentración de O superó a la de Zr luego de 120 segundos de oxidación (1,2 L).

La evolución de los picos 3d del Zr durante las sucesivas oxidaciones registró la aparición del doblete correspondiente al ZrO_2 luego de 250 segundos de oxidación. Ello implicaría que el proceso de su formación es más rápido que en Zr puro.

El corrimiento de los picos $3d_{5/2}$ de Zr fue de 4,2 eV en la formación del ZrO_2 , en coincidencia con los valores medidos por Holm (48). El pico O_{1s} no registró corrimientos a lo largo de toda la experiencia ni se observaron desdoblamientos del mismo, situándose su máximo en 530,8 eV.

Se efectuaron estudios en función de la profundidad. La variación de los % atómicos del Zr y O se observa en la Fig. III.13. El espesor del film de óxido se estimó en $\sim 15 \pm 2 \text{ \AA}$. La duración de los barridos fue en todos los casos de 15 segundos pero luego de remover los primeros 30 \AA se aumentó la corriente de iones sobre la muestra a 20, 40 y 50 μA . De esta forma se determinaron las concentraciones en el interior del metal.

III.10.3. Zr-2,7% Sn (at)

Al igual que en Zircaloy-2, en esta aleación se realizaron dos tipos de oxidaciones: 1) cortas y muy lentas, para analizar en detalle las primeras etapas del proceso y 2) más largas y rápidas hasta 20 L (2000seg).

1) La limpieza previa de estas muestras incluyó barridos con iones de argón de 30-45 minutos con corrientes de 15-25 μA . Las oxidaciones se realizaron simultáneamente con las de las muestras de Zircaloy-2.

Los resultados obtenidos (Fig. III.14) no difieren sus-

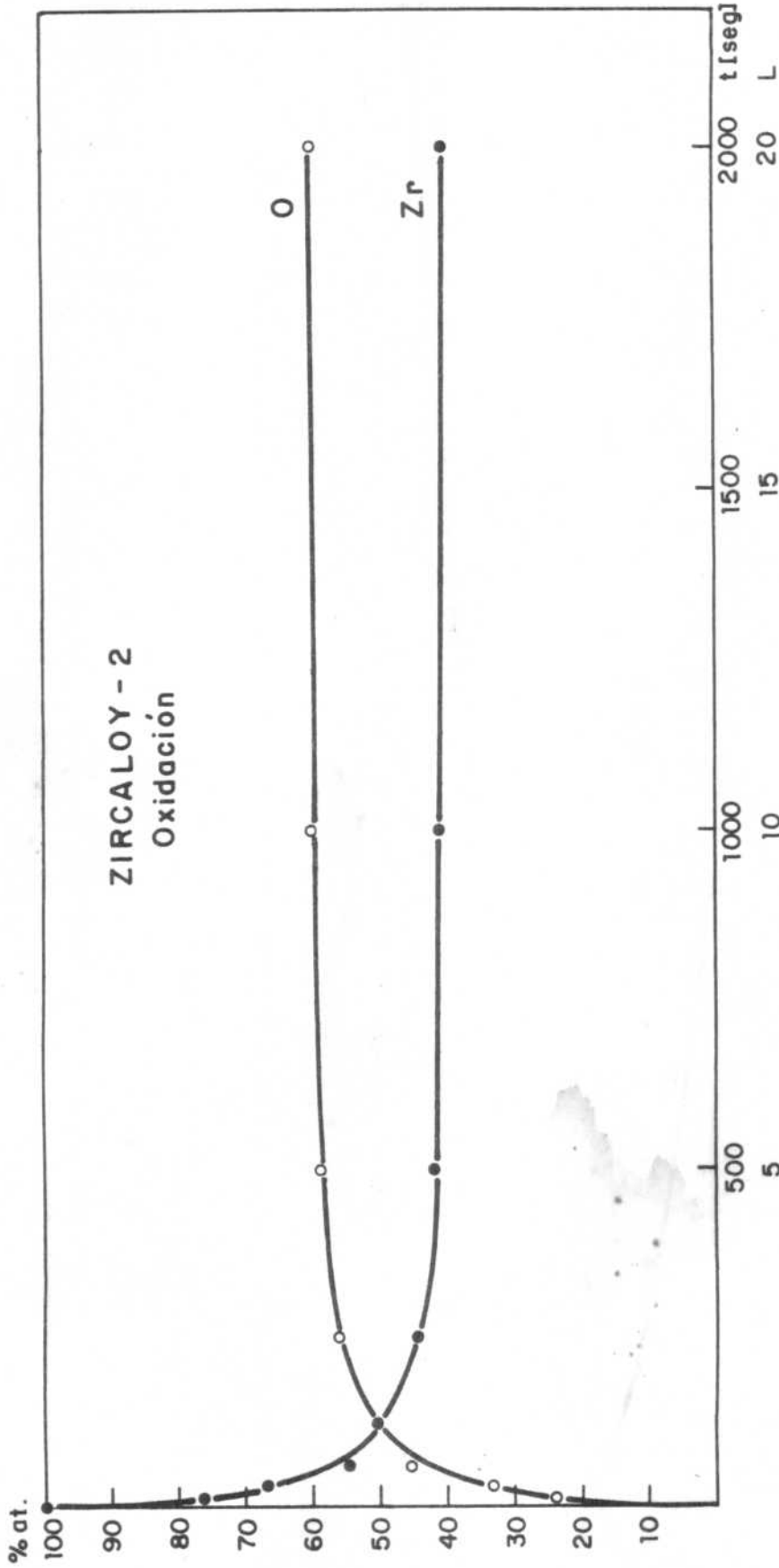


Fig. III.12. Oxidación de Zircaloy-2. Variación de los % atómicos de O y Zr.

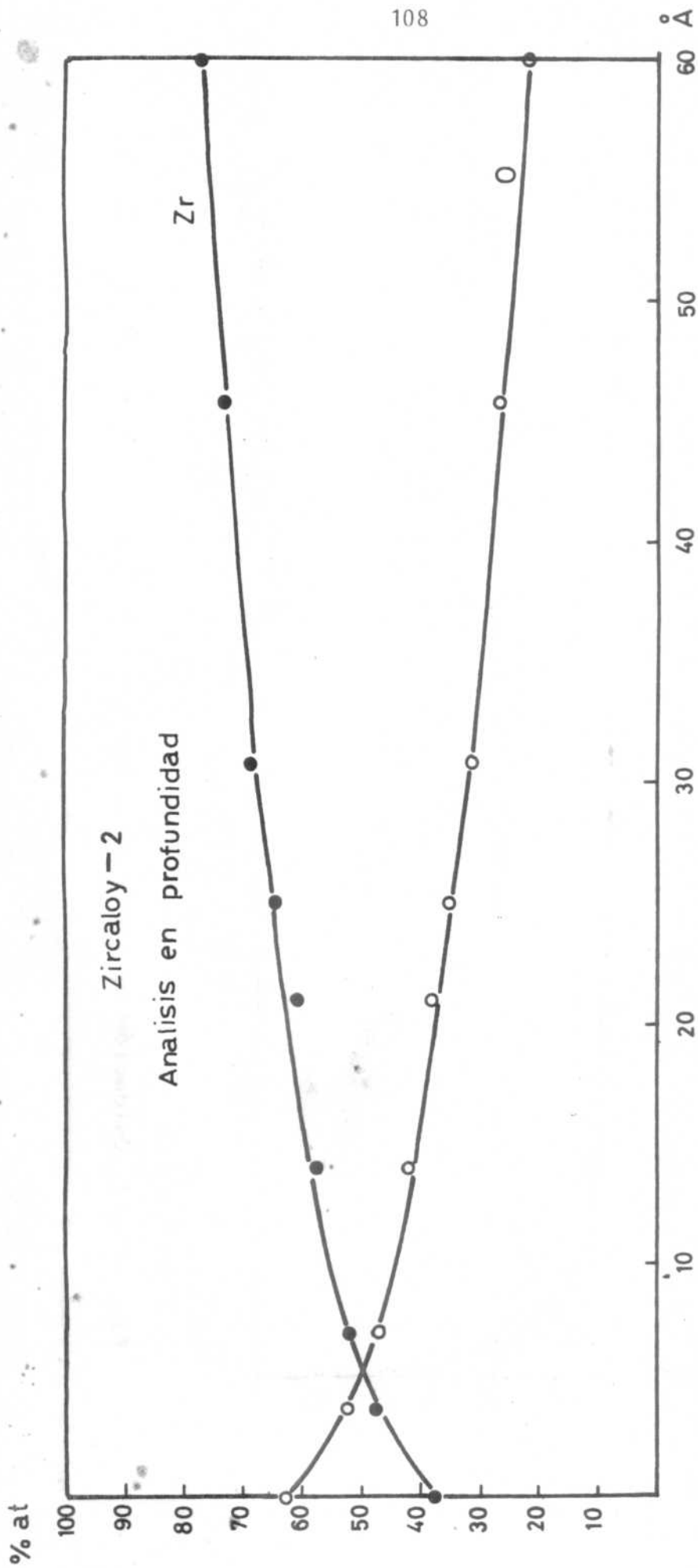


Fig. III.13. Análisis en profundidad Zircaloy-2 oxidado 2000 segundos a temperatura ambiente y 10^{-8} Torr. Variación de los % at. de Zr y O.

tancialmente entre ambas aleaciones pero a igualdad de tiempos de oxidación, la aleación con más Sn alcanzó porcentajes de oxígeno mayores. Al final de la experiencia las concentraciones de O y Zr eran respectivamente de 46 y 51% atómico. Por su parte la concentración porcentual de Sn partió de un valor muy alto ($\sim 4,5$) y disminuyó continuamente hasta aproximadamente 3% atómico.

La experiencia se prolongó hasta 0,7 L sin que el % atómico de O sobrepasara al de Zr ni se observaran los picos correspondientes al óxido en el espectro 3d del Zr. El pico O_{1s} no registró corrimientos en la posición de su máximo, el que se ubicó en 530,7 eV. Sobre estas muestras no se efectuó análisis en función de la profundidad. El espesor del óxido se estimó en $6,5 \pm 1$ Å.

2) Las limpiezas previas a las oxidaciones "rápidas" en Zr-2,7% (at)Sn fueron de 45 minutos con 30 μ A de corriente en la muestra.

En la Fig. III.15 se muestra la variación de los % atómicos de Zr, O y Sn en función del tiempo de oxidación. Se observa al principio del proceso un crecimiento rápido del % at. del O acompañado del decrecimiento correspondiente en el % at. del Zr. El Sn presenta una concentración alta luego de la limpieza con iones de argón ($\sim 4,5\%$ atómico) la cual disminuye al comenzar las oxidaciones y fluctúa luego alrededor del 2,4% at. Para los tres elementos la región de variaciones es pequeña y a partir de 2,5 L se alcanza un estado de casi-equilibrio en que las concentraciones varían muy lentamente con el tiempo de oxidación, tendiendo a aumentar la de O y disminuir la de Zr mientras la de Sn permanece constante.

En la Fig. III.16 se representa la evolución del pico Zr 3d a medida que progresa la oxidación. Las curvas a, b, c, d y e corresponden respectivamente al Zr metálico y a 0,6; 2,5; 5 y 10 L. En la curva c comienzan a perfilarse los picos de ZrO_2 ubicados en 185 y 182.6 eV. En esta experiencia los picos del Zr metálico no desaparecen por lo que el método de cálculo del espesor del óxido puede aplicarse. Se estimó que el óxido crecido tenía 16 ± 2 Å de espesor.

Los picos de oxígeno no registraron corrimientos en el

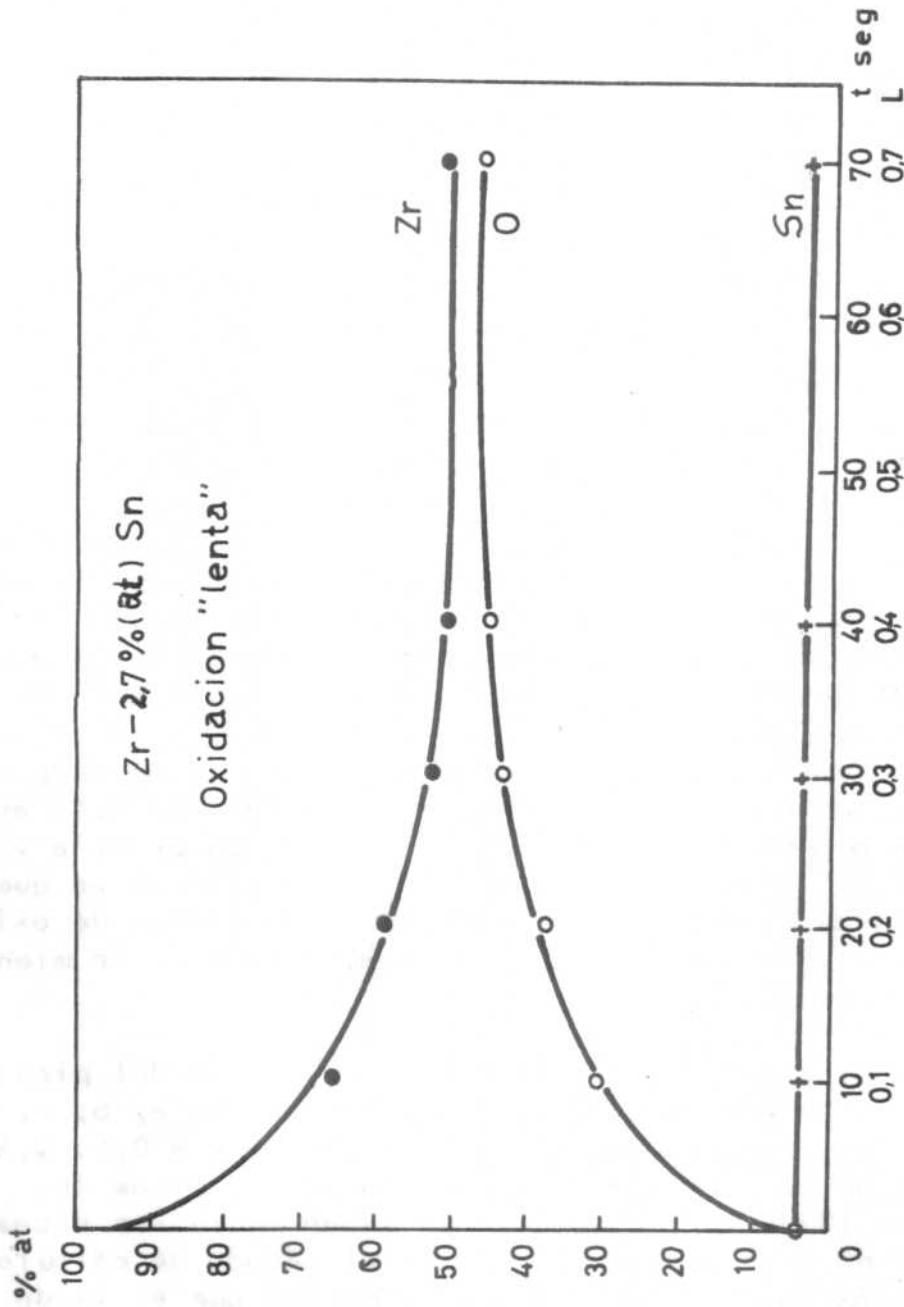


Fig. III.14. Oxidación "lenta" de Zr-2,7% (at)Sn.

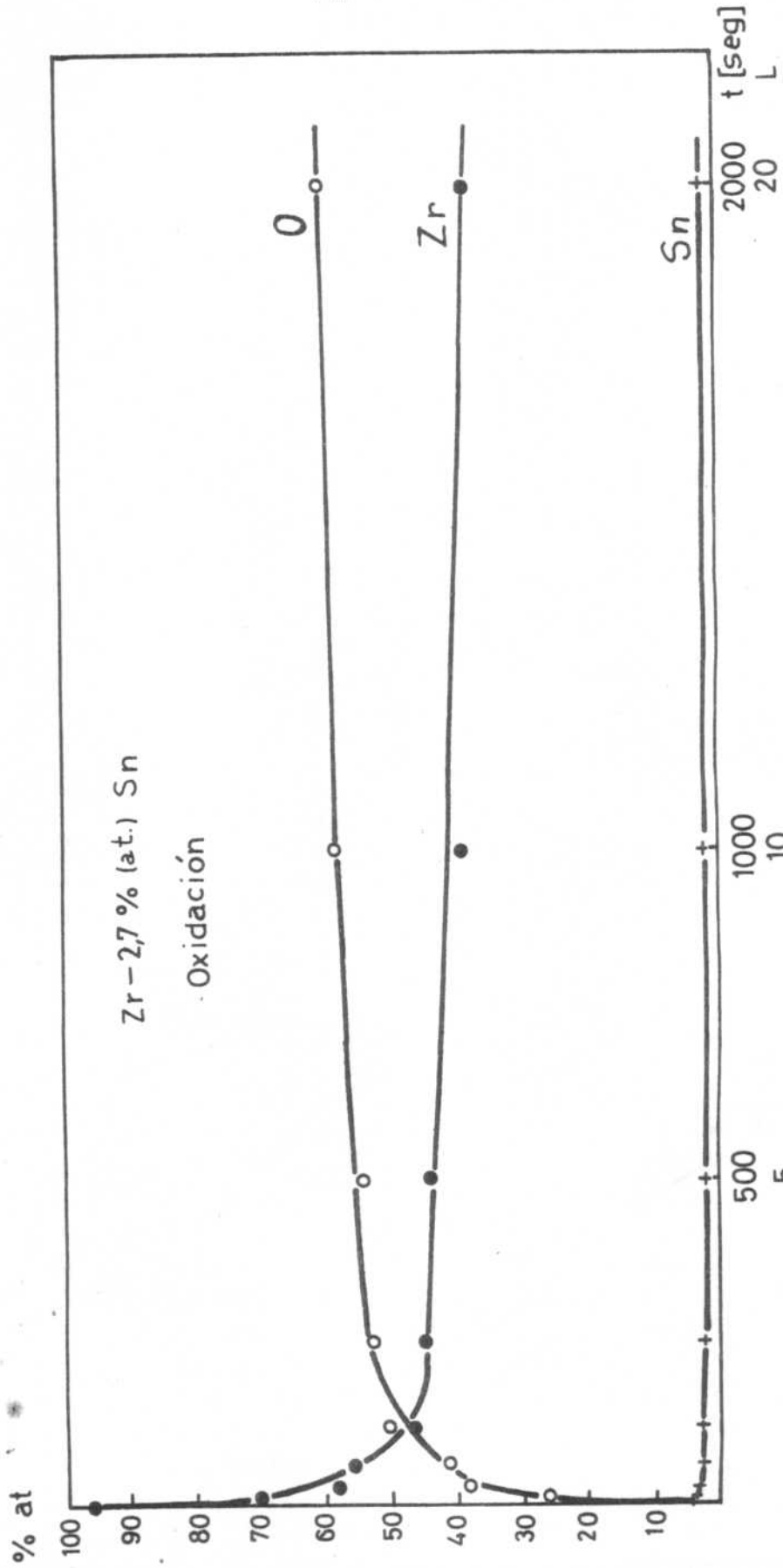


Fig. III.15. Oxidación de Zr-2,7% (at.)Sn. Variación de los % atómicos de O, Zr y Sn.

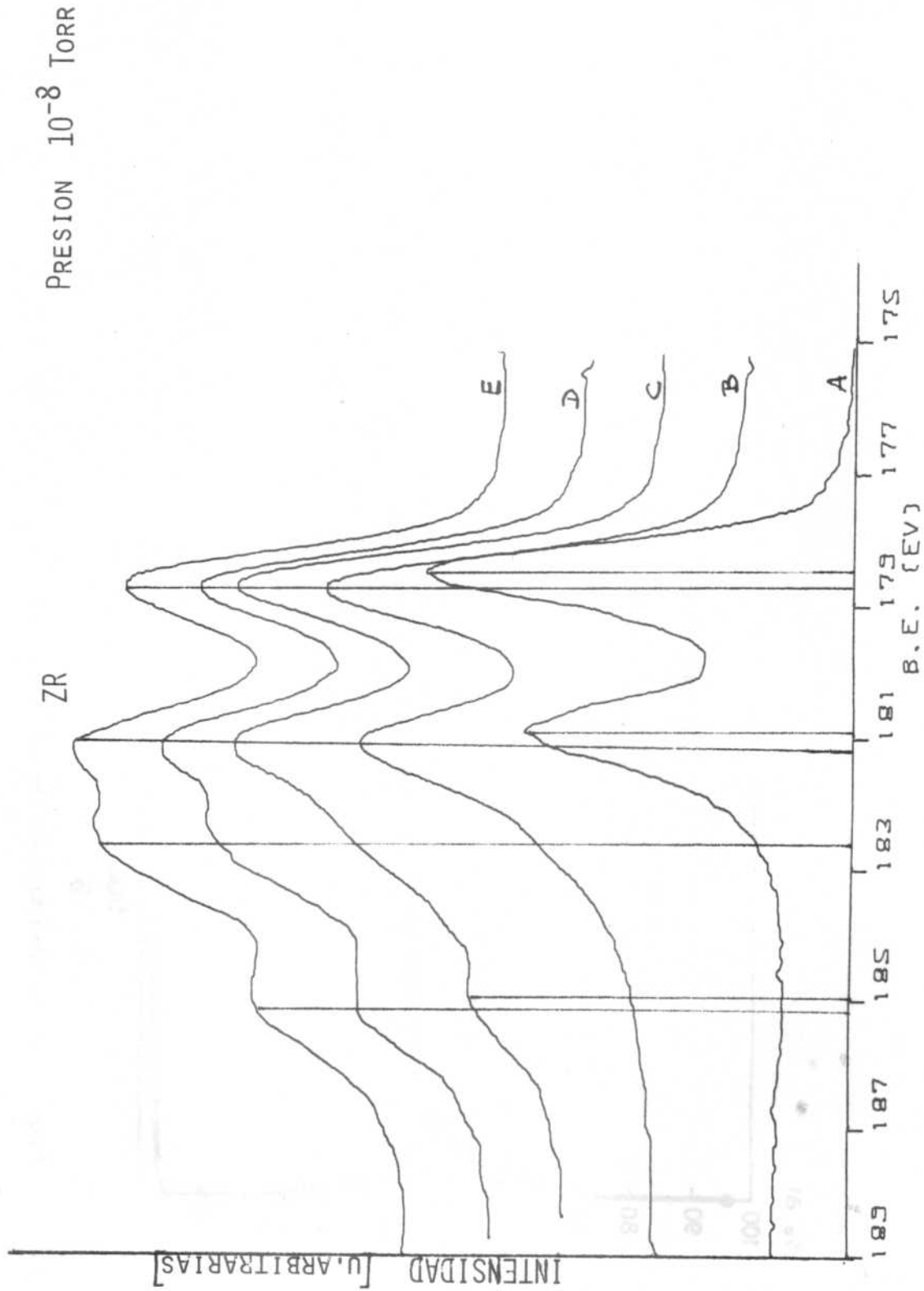


FIGURA III - 16

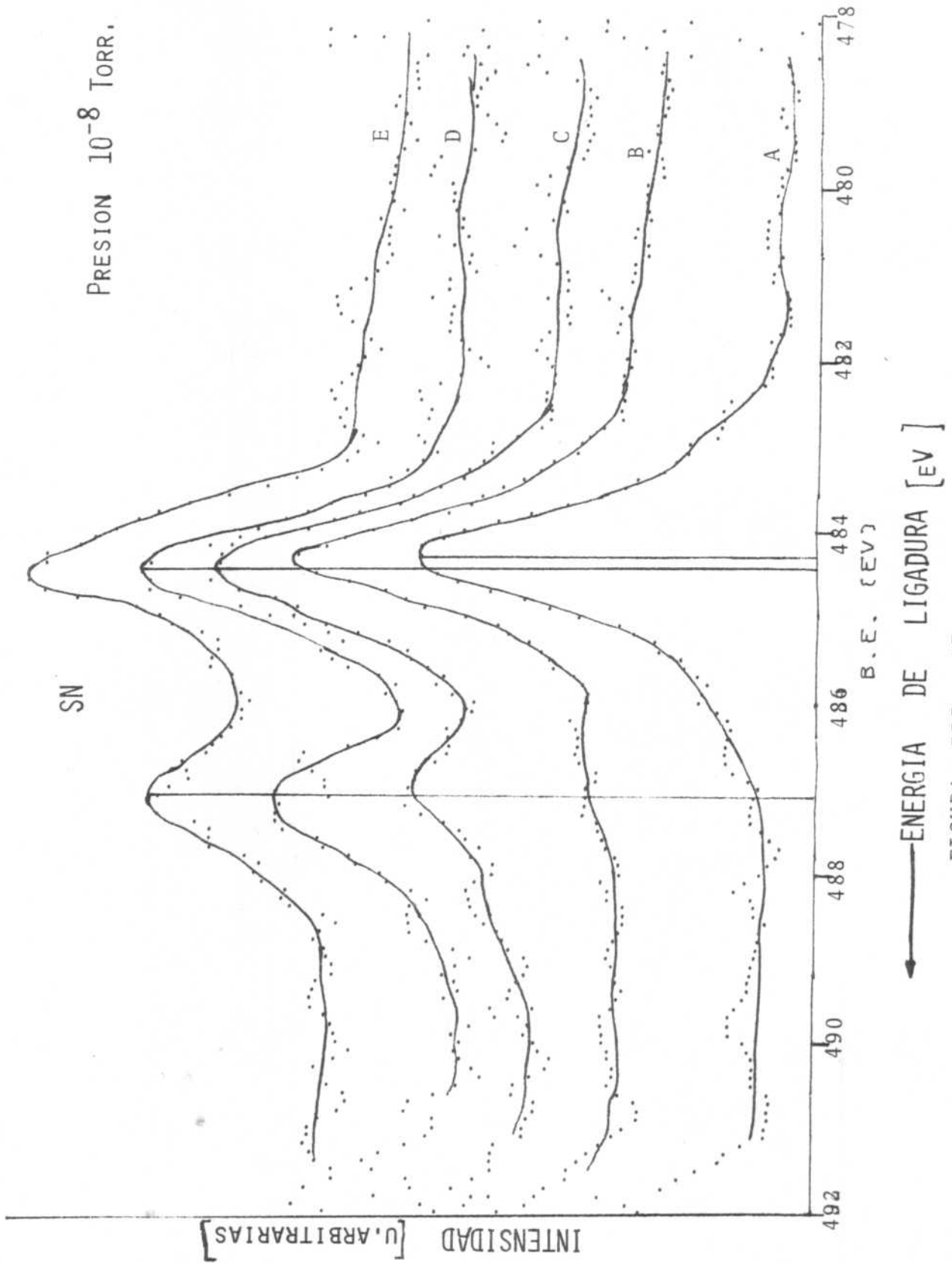


FIGURA III - 17

Zr 2,7% (at) Sn
Análisis en profundidad

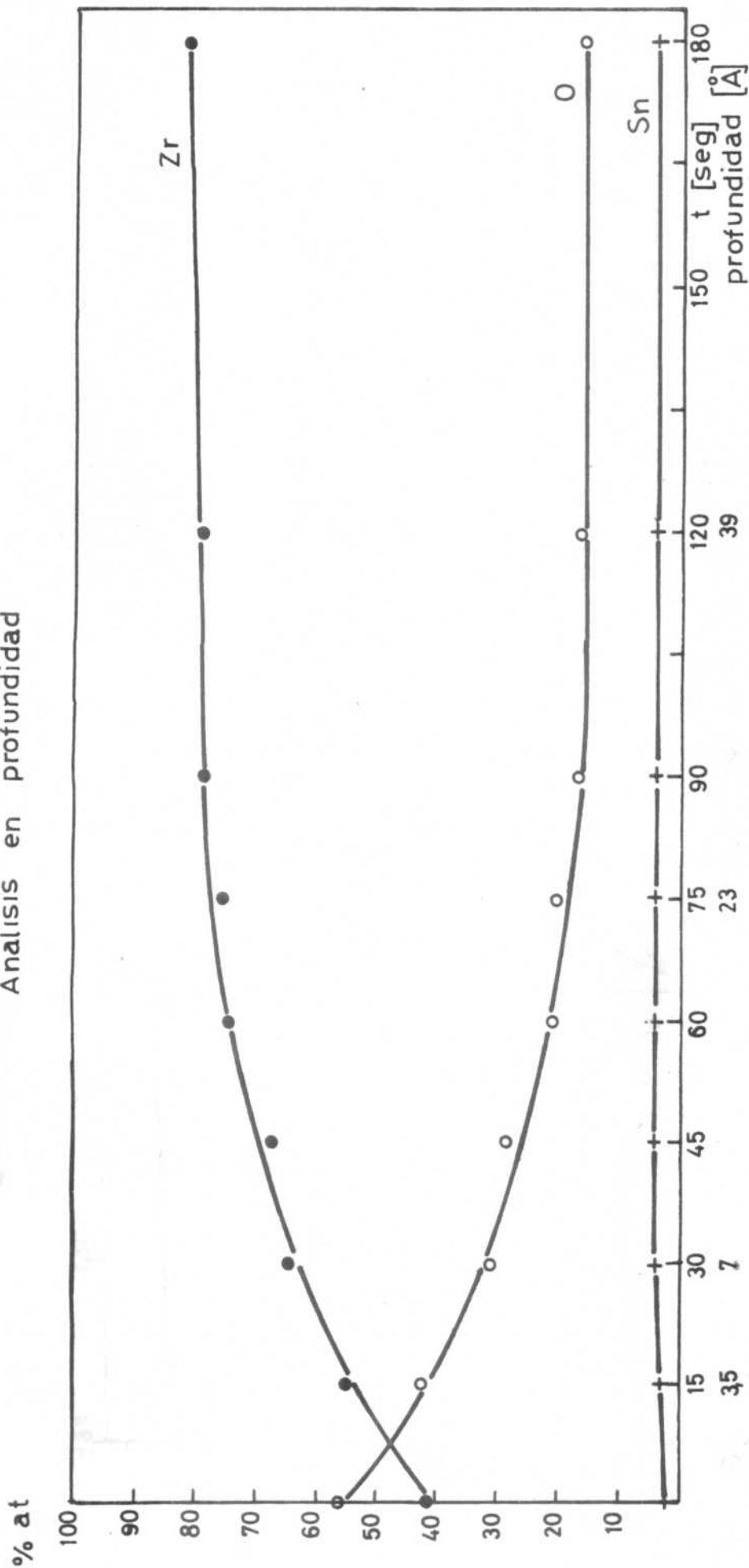


Fig. III. | 8. Análisis en profundidad Zr-2,7% (at) Sn oxidado 2000 segundos a temperatura ambiente y 10^{-8} Torr. Variación de los % atómicos de Zr, O y Sn.

transcurso de las oxidaciones, siendo su energía de ligadura de 530,8 eV.

En la Fig. III.17 se observa la evolución del pico Sn 3d 5/2. Luego de 10 seg de oxidación su forma y posición no varían, presentándose el máximo en 484,4 eV (curva a). A los 60 seg de oxidación (0,6 L) aparece un componente en 487 eV (curva b) que corresponde al Sn oxidado. Cuando avanza la oxidación (5; 10 y 20 L; curvas c, d y e, respectivamente), la posición del máximo (484,4 eV) se corre 0,3 eV hacia las energías de ligadura mayores y el pico del óxido crece.

Al terminar las oxidaciones, sin cambiar la posición de las muestras, se efectuaron los análisis en profundidad, Fig. III.18. Se partió de la relación de concentraciones O/Zr igual a 56,4/41,1% atómico. Luego del primer desbastado, donde se eliminaron $\sim 3,5 \text{ \AA}$ la concentración de O bajó al 42% atómico; a los 14 \AA fue del 22%. La concentración de Sn partió de un valor cercano a 2% y luego se estabilizó en $\sim 4,5\%$ at. Este valor tan alto coincide con el obtenido en las muestras pulidas con iones de argón antes de las oxidaciones.

III.11. DISCUSION

En todas las experiencias de oxidación, realizadas a 10^{-8} Torr y temperatura ambiente, se observó un rápido aumento de la concentración de oxígeno en las primeras etapas de evolución de las mismas. Tanto en Zr puro como en las aleaciones con distinto tenor de Sn se cumplió que la concentración de O superaba a la de Zr luego de exposiciones de 1-1,5 L en oxígeno seco. En el caso de las aleaciones se pudo comprobar, mediante las oxidaciones "lentas", que el período de variación rápida de concentraciones era del orden de 30 segundos, durante el cual la concentración de oxígeno alcanzaba casi el 50% atómico.

Los picos Zr 3d correspondientes a esas oxidaciones no revelaron la presencia de ZrO_2 pero sí la toma de oxígeno por parte de la muestra.

En las oxidaciones más largas se alcanzaron concentraciones de oxígeno de alrededor de 60% atómico. Ello ocurrió, tanto para Zr como para sus aleaciones con Sn, luego de 500

segundos de oxidación. Durante las oxidaciones posteriores, no se registraron variaciones de las concentraciones relativas de Zr y O. Dado que la señal XPS registrada se forma con la contribución de los fotoelectrones provenientes tanto del sustrato como de la capa de óxido en crecimiento, la concentración límite alcanzada no es la del ZrO_2 (66,66% atómico). Sin embargo, el seguimiento de los picos 3d de Zr indica la aparición del doblete correspondiente a ese óxido para exposiciones de 5 L. La saturación alcanzada significa que el espesor del óxido no aumenta con las siguientes oxidaciones y el valor de la misma evidencia que el espesor no supera la profundidad de escape de los fotoelectrones y que hay contribución del sustrato.

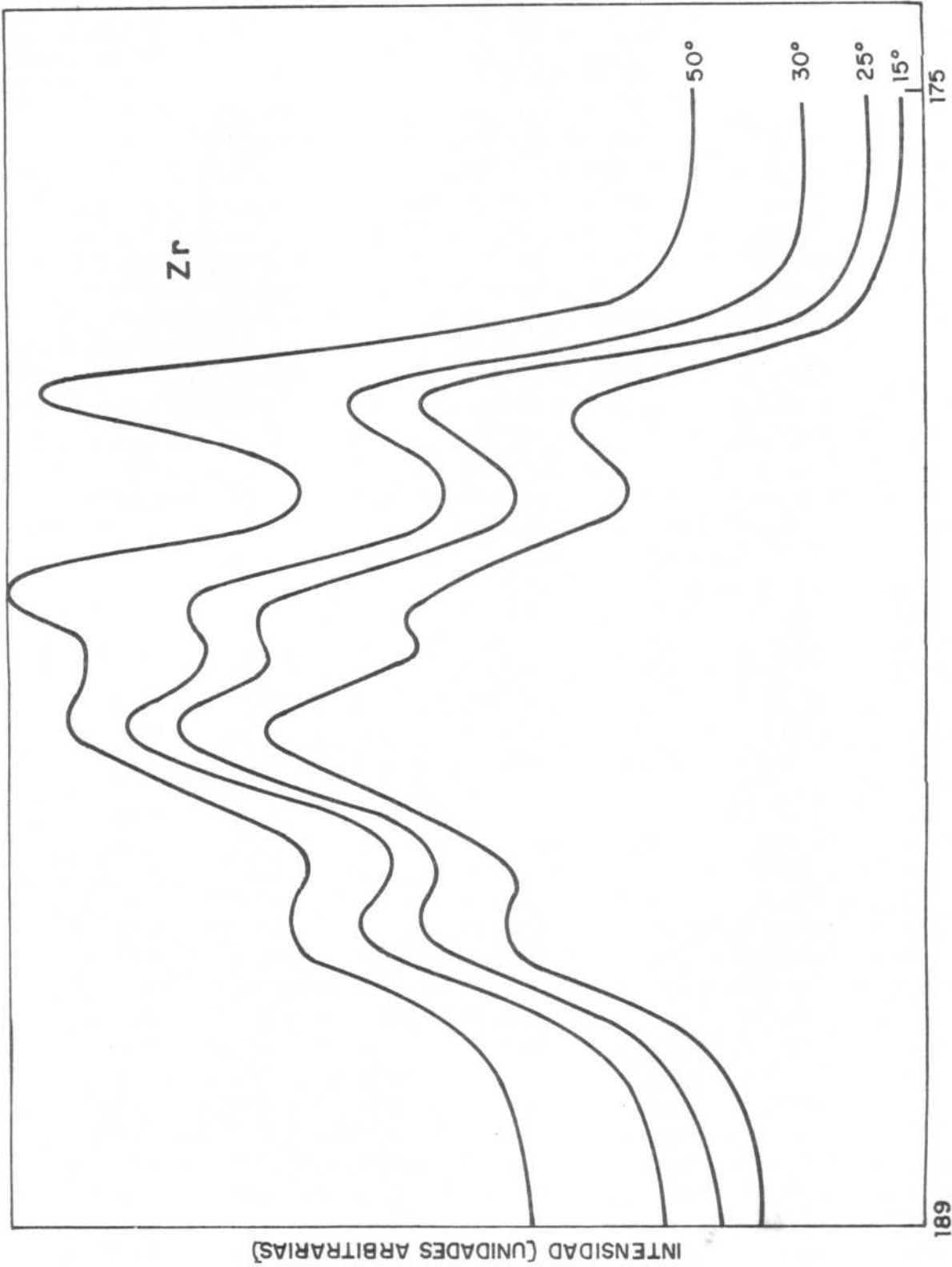
El carácter superficial del óxido y la presencia de ZrO_2 se ponen en evidencia en la Fig. III.19. La misma representa la variación de la señal Zr 3d en función del ángulo determinado por la superficie de la muestra con la horizontal en Zr puro oxidado 600 segundos. Se observa la presencia de los dobletes 3d correspondientes al ZrO_2 y al Zr metálico y el aumento de la intensidad del primero con respecto al segundo a medida que el ángulo de emisión de los fotoelectrones es más rasante.

El pico O_{1s} en Zr puro, ubicado en 531,2 eV de energía de ligadura luego de la primera oxidación (0,1 L), se corrió a 530,7 eV a partir de la siguiente.

En los elementos de transición, tales como Ni (mono y policristalino) (60), Au, Co(49) se ha comprobado la existencia de dos posiciones del O_{1s} en experiencias de oxidaciones controladas por XPS. La ubicación en $531,5 \pm 0,2$ eV se atribuye casi con certeza al oxígeno quimisorbido en Ni dado que a) aparece en oxidaciones cortas (< 26 L) y pierde importancia frente al pico de $530 \pm 0,2$ eV al progresar las oxidaciones; b) su intensidad aumenta al disminuir el ángulo de emisión, indicando su carácter superficial; c) su presencia coincide con la de un pico en 5,6 eV (O_{2p}) producido por oxígeno quimisorbido.

En el caso del Co el O_{1s} presenta dos componentes: 531,6 eV, atribuida, por medidas de distribución angular, a la energía de ligadura de oxígeno adsorbido y en 529,8 eV correspondiente al CoO .

En Ti, elemento perteneciente al grupo IVa con características generales semejantes a las del Zr, Porte (50) siguió mediante XPS y UPS la evolución de los picos Ti 2p, O_{1s} y de la



189

ENERGIA DE LIGADURA [eV]

FIGURA III-19 .Aumento de la señal correspondiente al óxido a medida que disminuye el ángulo de emisión.

banda de valencia, en oxidaciones a temperatura ambiente. Luego de oxidar 0,2 L observó una estructura en ~ 6 eV que atribuyó al oxígeno quimisorbido. El seguimiento del pico O_{1s} en las primeras oxidaciones indicó la existencia de tres componentes: 533,8 eV atribuída a una especie fisisorbida; 531,8 eV correspondiente a oxígeno quimisorbido o a un subóxido y 530,4 eV del TiO_2 .

Si bien no existen determinaciones en Zr (según nuestro conocimiento) semejantes a las aquí realizadas, en base a los resultados de otros elementos se podría considerar que luego de oxidar 0,1 L se forma una capa de O quimisorbido en Zr. La misma evoluciona en las siguientes oxidaciones formando un óxido (posiblemente un subóxido) cuya presencia modifica la forma de los picos 3d del Zr.

En el caso del Ti, Porte pudo caracterizar el subóxido como TiO mediante la determinación de la energía de ligadura del O_{1s} en TiO másico, la cual resultó igual a la del subóxido: 531,7 eV.

En el Zr, la deconvolución de la señal 3d de una muestra oxidada durante 600 segundos (Fig. III.8) indica la presencia de un tercer doblete. Su posición en energías, ubicada entre la del doblete ZrO_2 y Zr metálico, evidencia que se trata de un óxido intermedio o un subóxido, con un corrimiento en energías menor que el del ZrO_2 .

Si bien en el diagrama de equilibrio del sistema Zr-O sólo se registra la existencia de un óxido, (ZrO_2), es muy probable que se produzca la formación de otra especie en las primeras etapas de la oxidación. La relación de intensidades XPS entre el ZrO_2 y el subóxido muestra el predominio del primero y sólo mediante la deconvolución de los espectros es posible poner en evidencia la existencia del segundo.

El corrimiento en energías de ligadura de los picos 3d del óxido intermedio respecto a los del Zr metálico es del orden de 2,6 eV. Si se atribuye un aumento promedio de 1 eV en la energía de ligadura por cada electrón transferido del metal al oxígeno en la formación de los óxidos iónicos, podría suponerse que el óxido contiene Zr divalente. Otra posibilidad es que se trate de un óxido tipo metálico, como el TiO (51), en que la distribución sea $\{Zr^{+4}, 2\bar{e}, O^{2-}\}$ o sea que el Zr tetravalente posea 2 electrones de conducción. Esto justificaría el menor corrimiento

medido y permitiría suponer que el subóxido observado es ZrO . Por otra parte, existen algunas referencias en la bibliografía sobre la existencia de este óxido de Zr. En las tablas cristalográficas (52) se le atribuye una estructura cúbica, tipo $CINa$, con parámetro de red $a = 4,584$ a $4,620$ Å. La distribución atómica no se incluye en esa tabla.

Por su parte Furuta y col. (53) mencionan la producción de una mezcla de óxidos en la cara interna de las vainas de Zircaloy, durante la simulación de accidentes tipo LOCA. Mediante difracción de rayos X y por AES identifica los óxidos como ZrO_2 monoclinico y tetragonal y ZrO cúbico.

De acuerdo a lo expuesto y al resultado de deconvolucionar los picos XPS del Zr, se puede suponer que durante las oxidaciones de Zr a bajas presiones y temperatura ambiente hay formación de ZrO y de ZrO_2 .

En la mayoría de los metales la oxidación se cumple en tres etapas: adsorción (a temperatura ambiente de oxígeno atómico: reacción disociativa), nucleación hasta coalescencia y crecimiento del film. La adsorción en el caso del Ni se cumple en capas ordenadas las que, a temperatura ambiente, regulan la cinética de la oxidación. Luego se forman núcleos de óxido de 2-3 capas de espesor los que crecen lateralmente a espesor constante por incorporación de oxígeno a su perímetro hasta coalescer (54). En Ti Mindel (55) sugiere un modelo similar de una capa formada por coalescencia de islotes de óxido, con, probablemente, defectos tales como límites de granos. A través de estos defectos se produciría la difusión de oxígeno hacia la interface metal-óxido.

La medición del espesor del óxido durante su formación permitiría establecer la validez de este modelo en el Zr y eventualmente, establecer los límites de cada etapa.

Para estimar el aumento de espesor de la capa se aplicó el programa detallado en el Apéndice II. El mismo está elaborado sobre la base de una capa homogénea, cuya composición corresponde a la del ZrO_2 . Como se sostuvo anteriormente, en las oxidaciones a bajas presiones es posible observar la formación de más de un óxido. Ello implicaría que el programa no es de aplicación directa en estos casos y es necesario estimar el error cometido al no considerar el segundo óxido.

Considerando que la composición del ZrO es 50% at. Zr y 50% at. O y que la intensidad del doblete 3d del ZrO no supera el 25% de la del doblete ZrO₂ (Fig. III.8), se puede suponer que la concentración atómica porcentual de O en el óxido (N_O^t en el cálculo) está sobreestimada en ~7%.

La variación del espesor del óxido en función de la exposición a la atmósfera oxidante (Fig. III.10) indicó una etapa de crecimiento rápido que se prolongó hasta 2,5 L y en la que, puede suponerse, se produce quimisorción de oxígeno en Zr. Luego el ritmo de crecimiento es más lento que al comienzo, lo cual coincidiría con la idea de un aumento predominante de tamaño de los núcleos en sentido lateral más que en el espesor. La aparición de los picos de ZrO₂ al final de esta etapa (5 L) indica que los núcleos eran mayoritariamente de ese óxido.

Al proseguir las oxidaciones (5 - 20 L) la capa de óxido se estabilizó en espesores de ~14 Å. Este valor está de acuerdo con el hecho de que, aun en las oxidaciones más largas, se observa el pico de Zr metálico, indicando que el espesor de la capa formada no excede la profundidad de análisis y se registra señal del sustrato.

Para todas las composiciones se verificó que el óxido crecía hasta un espesor límite, el cual no aumentaba con las posteriores oxidaciones. Este espesor fue en todos los casos 12-15 Å.

En Ti se produjo un fenómeno semejante en oxidaciones a bajas presiones. Los autores (50) comprobaron que para cada presión de oxígeno la capa de óxido crecía rápidamente al principio, luego más lentamente y alcanzaba un espesor límite. Para oxidaciones a 2×10^{-8} Torr. y 1500 seg. el film de TiO₂ era de ~4 Å.

Las mediciones en Zr a 10^{-8} Torr parecen seguir un comportamiento similar.

Una explicación a este espesor límite puede intentarse considerando que el progreso de la oxidación se cumple mediante el pasaje de O a través de la capa de óxido hacia la interfase O-Metal. Dado que se trata de oxidaciones a temperatura ambiente, es muy probable que la difusión se cumpla por límites de granos o defectos en la capa de óxido. En este caso, la perfección de la misma regularía la cinética del crecimiento del óxido.

Según se estableció para Ni (2) la sobresaturación local y la densidad de defectos del sustrato promoverían la nucleación de islotes de óxido. En especial, los defectos serían debidos al daño producido en el sustrato por el bombardeo con iones de A^+ . Miranda (56) pudo establecer la influencia directa de la dosis iónica sobre la nucleación de NiO en Ni (100).

En todas las experiencias aquí realizadas en Zr la limpieza final de las muestras se efectuó mediante barridos de considerable duración (30-60 minutos, 20 μA) con iones de argón. Los sustratos presentaban gran rugosidad superficial, con numerosos sitios probables de adsorción. Ello favorecería la formación de una capa inicial, posiblemente muy homogénea, que frenaría el pasaje de oxígeno hacia el sustrato limitando el crecimiento del óxido.

Existe otra teoría, desarrollada por Porte (50) para Ti. Considera este autor que el bombardeo iónico crea una capa superficial amorfa en el sustrato, sobre la cual se formaría óxido también amorfo. El óxido amorfo poseería mayor plasticidad que el óxido cristalino, formando así una capa más homogénea y perfecta. La baja concentración de defectos regularía el pasaje de iones oxígeno limitando el crecimiento del óxido.

Comprobó que, a iguales condiciones de oxidación, los óxidos formados en superficies decapadas con iones eran más finos y crecían más rápido que los que lo hacían sobre superficies recocidas (6 Å y 23 Å respectivamente a 10^{-5} Torr y temperatura ambiente). No obstante, ninguna evidencia sobre la existencia de una capa amorfa en el óxido fue aportada en ese trabajo.

En Zr tampoco se tienen evidencias de capas de óxido amorfo en el rango de espesor de algunos angstroms. Cabe la posibilidad de que las mismas existan, ya que Douglass (57) observó por microscopía electrónica zonas amorfas en films de óxido de espesores variables entre 100 y 4000 Å. Decours (58) observó zonas cristalinas en una matriz "posiblemente" amorfa en óxidos de 100 - 200 Å. Dado que el progreso de la oxidación es en el sentido de una cantidad cada vez mayor de cristales, los que ocupan el 100% del volumen del óxido cuando éste alcanza un espesor de 1000 - 2000 Å, es posible suponer que las primeras capas son totalmente amorfas. Esto deberá ser comprobado utilizando técnicas como LEED.

Los análisis en profundidad corroboraron que los óxidos eran muy finos ya que luego del primer barrido el doblete correspondiente al ZrO_2 desapareció en todos los casos analizados. Las curvas de % atómico en función del tiempo de bombardeo iónico (profundidad) muestran que las concentraciones de oxígeno disminuyen, rápidamente al principio y más lentamente después, y que no quedan rastros de ZrO_2 luego de los primeros barridos. El enriquecimiento en O del sustrato decrece hacia el interior y se reduce al 20% a alrededor de 20 Å de la superficie inicial.

La comparación de los resultados obtenidos en Zr y en las dos aleaciones a base de Sn aquí estudiadas indican que no hay diferencias significativas en el comportamiento de uno y otras, frente a la oxidación, a bajas presiones y temperatura ambiente.

De acuerdo a los trabajos de otros autores, la adición de Sn, Nb y Al (presente este último en forma inhomogénea en las muestras de Zr-2,7(at)Sn), aumenta la velocidad de oxidación del Zr en oxígeno gaseoso. Los resultados del presente trabajo no son contradictorios sino complementarios de aquéllos, dado que en los mismos las oxidaciones se realizaron a altas temperaturas (500 - 800°C) y durante tiempos prolongados (12). La mayor velocidad de oxidación fue atribuida por de Gelas (12) a fisuraciones en la gruesa capa de óxido, causadas por la fragilización que en ella producía el elemento aleante disuelto.

Las mediciones de nuestro trabajo estarían englobadas en el período "perturbado", previo al período parabólico de sus medidas, de acuerdo al criterio con que esos autores dividieron el proceso de oxidación del circonio y sus aleaciones.

En este trabajo ha podido confirmarse la presencia, en todo el óxido, de Sn en la concentración original de la aleación (2,66% at.) tal cual lo determinó de Gelas en las capas gruesas de óxido.

En las muestras con mayor concentración atómica de Sn (2,66%) el seguimiento del pico Sn $3d_{5/2}$ durante las oxidaciones evidenció una rápida reacción de este elemento con el O. Luego de 0,6 L de exposición apareció un pico en 487 eV que corresponde a SnO. La velocidad de oxidación de Sn fue mayor que la del Zr. A su vez, el % atómico de Sn mostró un valor muy alto ($\sim 5\%$) al comienzo de la experiencia, para luego bajar y

estabilizarse en 2,5% a partir de 1,2 L.

En el análisis en función de la profundidad se produjo el efecto inverso, dado que la concentración de Sn partió de un valor cercano a 2,5% atómico en la muestra oxidada y aumentó a $\sim 4,5\%$ at. luego de dos barridos, estabilizándose en ese valor. La mayor concentración observada luego de las limpiezas y después de los barridos en los estudios en profundidad indican que los iones producen remoción selectiva del sustrato.

En el caso en que la muestra está constituida por un solo elemento, el proceso de sputtering puede describirse con un modelo de transferencia de momento en cascadas de colisiones (tipo dos cuerpos) de los átomos del blanco. Si se aplica este modelo al caso en que el blanco está compuesto de dos o más elementos, el mismo predice (59) que los átomos más livianos tendrán mayor camino libre medio y por tanto mayor posibilidad de ser eyectados que los átomos más pesados.

En el caso de las aleaciones que se estudian aquí, el Sn es el elemento más pesado de los tres principales (Zr, O, Sn), por lo que, de acuerdo al razonamiento anterior, se explicaría su mayor concentración.

En el caso de algunos óxidos, en especial de Fe, el bombardeo iónico produce una verdadera reducción a un estado de oxidación más bajo del metal, por eliminación selectiva del oxígeno. Ello se traduce en corrimientos de los picos ($\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$) hacia energías de ligadura menores (Fe^{2+}) y disminución del pico de O_{1s} . Dada la diferencia de masas del Zr y el O sería dable esperar, en base al razonamiento anterior, que alguno de estos efectos se produjera en los óxidos de Zr. Esto no fue detectado en las mediciones efectuadas sobre muestras masivas de ZrO_2 (Capítulo II) donde las concentraciones se determinaron en cada muestra varias veces, intercalando barridos de aproximadamente 100 Å entre medidas. Los valores de concentraciones se ajustaron en todos los casos al del ZrO_2 , dentro del error estimado, no produciéndose corrimientos de los picos del Zr ni variación (disminución) de la intensidad del pico O_{1s} a medida que progresaban las medidas.

CAPITULO IV

DIFUSION DE OXIGENO EN Zr Y Zr-2,7%(at) Sn

IV.1. INTRODUCCION

La red hexagonal de Zr presenta dos tipos de sitios intersticiales: tetraédricos y octaédricos, los cuales son ocupados por los átomos de los elementos que forman con el Zr soluciones sólidas intersticiales. El oxígeno es uno de estos elementos y, por su tamaño, se espera que ocupe los sitios octaédricos, mayores que los tetraédricos y donde el O puede acomodarse mejor. En efecto, el radio atómico del O es 0,60 Å, el del hueco octaédrico 0,67 Å y el del tetraédrico 0,36 Å.

La difusión de oxígeno en Zr tiene lugar por medio de un mecanismo de intersticiales según el cual el átomo de soluto se desplaza saltando de un sitio intersticial a otro.

Diversos autores determinaron los coeficientes de difusión de oxígeno en circonio para distintas temperaturas. La Tabla IV-1 resume los resultados de los trabajos en que el rango de las mediciones se extendió hacia temperaturas más bajas.

TABLA IV-1

Coeficientes de difusión de oxígeno en circonio

Rango de Temp. °C	Q calorías/mol	D_o cm ² /seg	Autor
400 - 585	51.780	9,4	Pemslar
400 - 700	35.000	$4,57 \times 10^{-4}$	Debuigne
700 - 900	51.200	4,44	
550 - 650	45.500	0,107	Quataert
650 - 850	54.700	15	

T °C	Q	D ₀	Autor
400 - 707	29.800	$9,13 \times 10^{-5}$	Davies
707 - 850	56.200	69,2	
550 - 650	30.000	$7,9 \times 10^{-5}$	Béranger
650 - 850	47.000	0,2	
200 - 350	50.400	$7,4 \times 10^{-12}$	Foord

Pemster (1) determinó el coeficiente de difusión de O en Zr midiendo el decrecimiento del espesor de un film, producido previamente por oxidación anódica, al calentar la muestra. El seguimiento de los colores de interferencia del film le permitió calcular el espesor del mismo para distintos tiempos y temperaturas.

Sus resultados se ordenaron sobre una recta, en un gráfico tipo Arrhenius, a cuya pendiente puede asociarse una energía de activación de 51.780 cal/mol. Sobre esa recta también se ubicó una medida experimental a 800°C.

Debouigne (2) estudió un rango más amplio de temperaturas. En base a un modelo desarrollado en su tesis donde, conociendo la variación de masa de O disuelta en el metal y el espesor del óxido, podía calcular D, determinó los coeficientes de difusión de O en Zr entre 400 y 900°C y para temperaturas más altas (1050-1200°C).

Los resultados hasta 900°C se ubicaron sobre dos rectas (en un gráfico de Arrhenius). El punto de transición de una a otra se produjo en 650°C. Las energías de activación y factores de frecuencia de ambas figuran en la Tabla IV.1.

Davies (3), mediante medidas de microdureza, determinó dos rectas en un gráfico de $\ln D$ vs $1/T$ (T = temperatura absoluta). El cambio de una a otra se producía a 707°C. Este autor asoció la existencia de dos pendientes a un cambio en el mecanismo de difusión: para $T > 707^\circ\text{C}$ supuso que actuaba un mecanismo de difusión en volumen y para $T \leq 707^\circ\text{C}$ prevalecía la difusión por límites de granos.

Béranger (4) observó también dos regiones con distinta pendiente al graficar $\ln D$ vs $1/T$. Las determinaciones de este autor se basaron en mediciones de microdureza. En el análisis de sus

resultados, Béranger mencionó la posibilidad de un cambio del mecanismo de difusión a 650°C e incluyó medidas de D para muestras con granos grandes y pequeños, determinadas por Doerffler. La mayor velocidad de difusión en las muestras con granos chicos (a temperaturas < 650°C) apoyaría la hipótesis de un mecanismo de difusión intergranular para bajas temperaturas. Ese mecanismo no pudo ser confirmado por fractometría. La difusión preferencial de O en los límites de granos a las menores temperaturas produciría fragilización de los mismos y la consiguiente fractura intergranular. Para todo el rango de temperaturas analizado (550 - 850°C) se obtuvo fractura transgranular.

Un resultado semejante obtuvieron Quataert y col. (5) en la determinación de los coeficientes de difusión de O en Zr en el rango de 550 - 850°C, obtenidos mediante analizador iónico. Las dos pendientes en el gráfico de Arrhenius no diferían mayormente: la energía de activación parecía disminuir levemente en la región de bajas temperaturas, por debajo de 650°C. Estos autores no pudieron detectar difusión intergranular a bajas temperaturas mediante el uso del analizador iónico y sí una banda de difusión homogénea, semejante a la observada a altas temperaturas.

Foord y col. (6), mediante el seguimiento de la atenuación de la señal Auger del O durante el calentamiento de muestras de Zr oxidadas, determinaron coeficientes de difusión a temperaturas entre 200 y 350°C. Sus valores se ajustaron a una recta, en un gráfico Arrhenius, con pendiente a la que se asimiló una energía de activación de 50.400 cal/mol y un factor de frecuencia muy bajo: $D_0 = 7,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{seg.}$

IV.2. DISOLUCION DE LA CAPA DE OXIDO

Dada la gran sensibilidad superficial de la técnica XPS y la posibilidad de establecer la composición química de las fases intervinientes en cada instante, se emprendió este estudio de disolución del óxido de Zr . Mediante el seguimiento en el tiempo de las variables del proceso (concentraciones, espesor de las capas de óxido), para cada temperatura, se intentó determinar los coeficientes de difusión de O en Zr o en $Zr-Sn$ en cada caso. Dichos coeficientes no han sido determinados para bajas temperaturas (200 - 350°C) con las técnicas clásicas de difusión (trazadores) debido a las dificultades experimentales.

Luego de las oxidaciones a bajas presiones y temperatura ambiente y la consiguiente formación de una capa superficial, cuya composición y espesor se determinaron en todos los casos, se hicieron estudios de disolución de dichas capas por calentamiento de las muestras a distintas temperaturas.

La elección del rango de temperaturas se hizo considerando el pequeño espesor de las capas de óxido: se eligieron temperaturas bajas (< 350°C) para poder seguir la evolución del proceso por XPS.

IV.3. MODELO TEORICO

Se intentó el desarrollo de un modelo que representara las condiciones experimentales de la disolución del óxido. Para ello se utilizó como base un programa de cálculo elaborado en este laboratorio (7) para simular el desplazamiento de una interfase móvil. El mismo fue originalmente preparado para describir el movimiento de la interfase metal-óxido en oxidaciones a alta temperatura de Zircaloy-4 en vapor de agua. Consiste en resolver las ecuaciones de difusión por el método de las diferencias finitas según un esquema implícito.

En el régimen de oxidación parabólico las ecuaciones de difusión tienen solución analítica.

Considerando que D_I y D_{II} son los coeficientes de difusión de oxígeno en fase I (óxido) y fase II (Zr- α) respectivamente, la solución de las ecuaciones de difusión

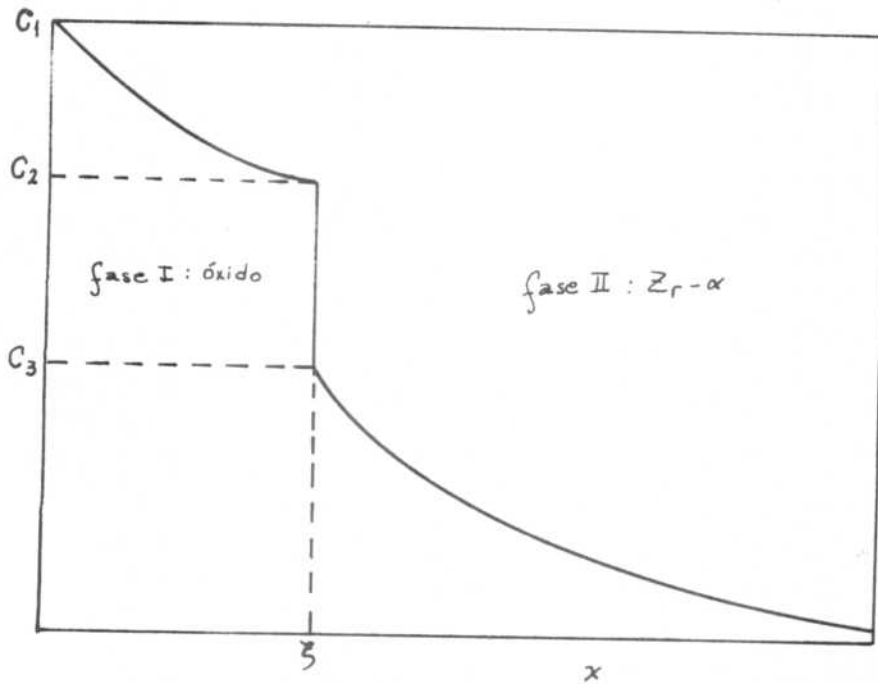
$$\frac{\partial c_I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 c_I}{\partial x^2} \qquad \frac{\partial c_{II}}{\partial t} = D_{II} \frac{\partial^2 c_{II}}{\partial x^2}$$

da los perfiles de concentración de oxígeno en I y II a cada t:

$$c_I(x,t) = c_1 - \frac{c_1 - c_2}{\operatorname{erf} \gamma} \operatorname{erf} (x/2 \sqrt{D_I t}) \quad 0 \leq x \leq \xi \quad (1)$$

$$C_{II}(x,t) = C_3 \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2}t}\right)}{\operatorname{erfc}(\gamma\phi)} \quad x \geq \xi \quad (2)$$

donde C_1 , C_2 y C_3 están representados en la Fig. IV.1; ξ indica la posición de la interfase; $\phi = \sqrt{D_1/D_2}$ $\gamma = \xi/2\sqrt{D_1}t$.



Perfil de concentración de O en fase I (óxido) y fase II (Zr metálico). C_1 concentración de O en la interfase gas-óxido; C_2 en el óxido sub-estequiométrico; C_3 en el metal en contacto con el óxido.

FIG. IV.1

El valor de la constante γ fue determinado mediante el balance del flujo de masa en la interfase ξ y se obtuvo una expresión

$$\gamma = \frac{C_1 - C_2}{C_2 - C_3} \frac{e^{-\gamma^2}}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf} \gamma} = \frac{C_3}{C_2 - C_3} \frac{\exp(\gamma\phi)^2}{\sqrt{\pi\phi} \operatorname{erfc}(\gamma\phi)}$$

y fue resuelto numéricamente.

El programa permitió calcular también las masas de oxígeno por unidad de superficie en ambas fases, w_1 y w_2 , integrando las ecuaciones (1) y (2). Al igual que la localización de la interfase, la variación de w_1 y w_2 sigue un comportamiento proporcional a \sqrt{t} .

Para comprobar si este programa podía representar el movimiento recesivo de la interfase óxido-metal al disolverse el óxido, se le hicieron algunas modificaciones y se lo utilizó para alta temperatura.

Se simuló oxidación a 800°C durante un período predeterminado, luego del cual se anuló el flujo de oxígeno a través de la interfase gas-sólido ($\phi_1 = 0$), manteniéndose el sistema a la misma temperatura.

Ello equivale a parar la oxidación y a que la capa de óxido formada comience a disolverse por difusión de oxígeno en $\text{Zr-}\alpha$. Este proceso se adapta aceptablemente a las condiciones experimentales, las cuales consisten en crecer una capa de óxido a temperatura ambiente y atmósfera de oxígeno seco (10^{-8} Torr.) y luego calentar la muestra en vacío de 10^{-10} Torr.

Los valores D_1 y D_2 utilizados en la etapa de oxidación fueron obtenidos de la bibliografía (7):

$$D_1 = 9,95 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{seg} \quad (D_{O_1} = 1,29 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{seg} \quad Q = 30.000 \text{ cal/mol})$$

$$D_2 = 1,04 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{seg} \quad (D_{O_2} = 1 \text{ cm}^2/\text{seg} \quad Q = 49.000 \text{ cal/mol})$$

Las concentraciones fueron calculadas considerando que:

- 1) en la interfase gas-óxido el óxido era ZrO_2 estequiométrico .". $C_1 = 1454,29 \text{ mg/cm}^3$; 2) en la interfase óxido metal se tenía el óxido subestequiométrico $\text{ZrO}_{2-0,05}$.". $C_2 = 1423,04 \text{ mg/cm}^3$ y
- 3) la concentración de oxígeno en el metal en contacto con el óxido era la de saturación (29% at) .". $C_3 = 464,96 \text{ mg/cm}^3$. Se tomó $\phi = 9.79$ y $\gamma = 9.92$.

Se fijó un espesor de óxido de 19μ el cual se alcanzó luego de 9218 seg de oxidación. El espaciado de la grilla elegido fue

$x = 1 \mu$. La curva de la Fig. IV.2 representa la posición de la interfase metal-óxido y los perfiles de concentración de oxígeno en el óxido y en Zr- α .

Para la etapa de disolución se utilizaron diversos valores de D_1 manteniéndose constante el valor de D_2 .

Para $D_1 = 4.98 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{seg}$ ($D_1 > D_2$) el retroceso de la interfase óxido-metal y los perfiles de concentración de oxígeno en el Zr- α se observan en la Fig. IV.2, curvas b-f. Los tiempos que figuran en cada curva están determinados tomando como origen el comienzo de la oxidación. Es evidente que a medida que retrocede la interfase aumenta la concentración de oxígeno en el metal, cumpliéndose la condición de que la masa total de oxígeno, w_i , permanece constante durante la disolución ($w_i = 3,03 \text{ mg/cm}^2$). También se refleja en estas curvas que la penetración de oxígeno en Zr- α progresa con el transcurso del tiempo.

Las curvas de concentración en el metal se cruzan en un punto, que corresponde a la posición ξ_0 en que originalmente se ubicaría la interfase si todo el oxígeno estuviera en el óxido y no existiera "cola" de difusión en el metal. Dado que $C_1 - C_2$ es muy pequeño, la aproximación para calcular

$$\xi_0 = \frac{w_i}{(C_1 + C_2)/2}$$

da $\xi_0 = 21,1 \mu$, que está en buen acuerdo con el valor determinado de la Fig. IV.2: $\xi_0 = 21,3 \mu$.

O sea que, para t grandes, el sistema se comporta como si en $t = 0$ hubiese tenido una distribución de oxígeno como la de la Fig. IV.3.

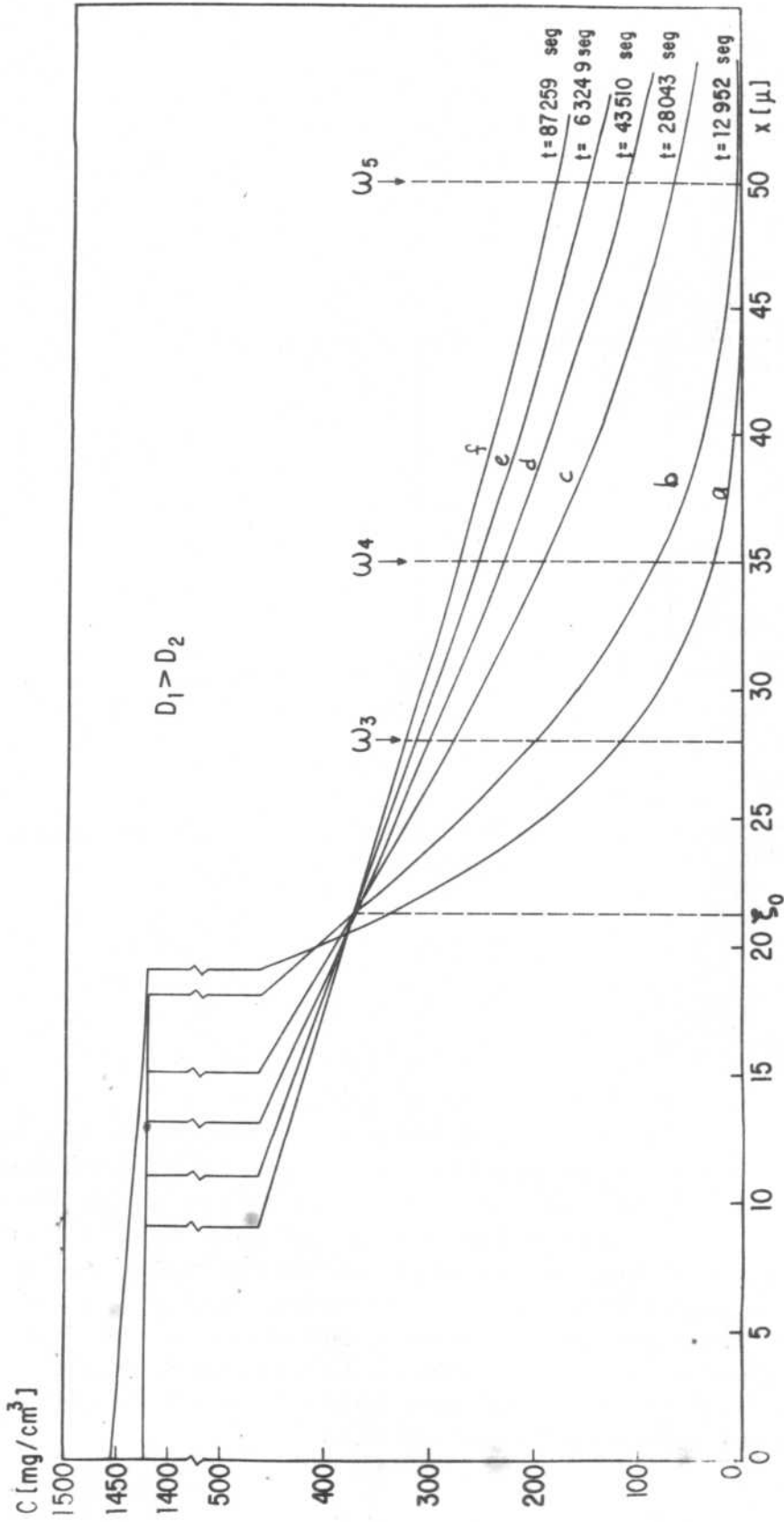


FIGURA IV - 2 .PERFILES DE CONCENTRACION DE OXIGENO EN EL OXIDO Y EN Zr - α .SIMULACION DE DISOLUCION A 800°C. Curva a: t disolución =0; Curvas b-f: LUEGO DE INTERVALOS CRECIENTES DE DISOLUCION.

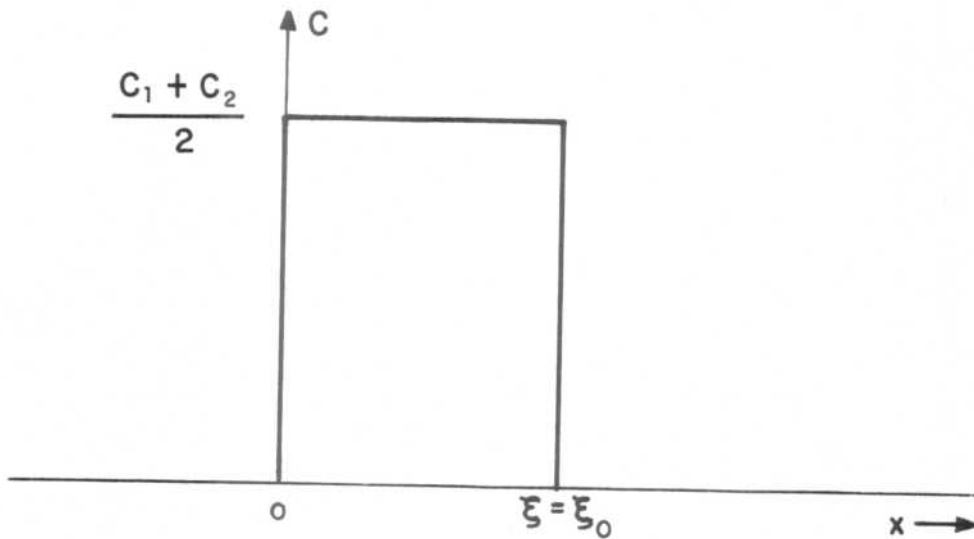


FIGURA IV - 3 DISTRIBUCION DE OXIGENO TOTALMENTE CONCENTRADO EN EL OXIDO, SIN COLA DE DIFUSION EN EL METAL.

Mediante la integración de las curvas de concentración se determinaron las masas de oxígeno por unidad de área en ambas fases. La curva a, Fig. IV.4, muestra la variación de la masa de oxígeno en el óxido (w_1) en función de la raíz cuadrada del tiempo neto de disolución. Los valores se ubican sobre una recta (indicando una variación parabólica) salvo en las inmediaciones de $t = 0$. El apartamiento se debe a que no se parte con concentración de oxígeno nula en el metal. La extrapolación de esa recta en $t = 0$ da el valor de la masa total inicial de oxígeno $w_i = \int_0^{\xi_0} C \, dx$ supuesta totalmente en el óxido.

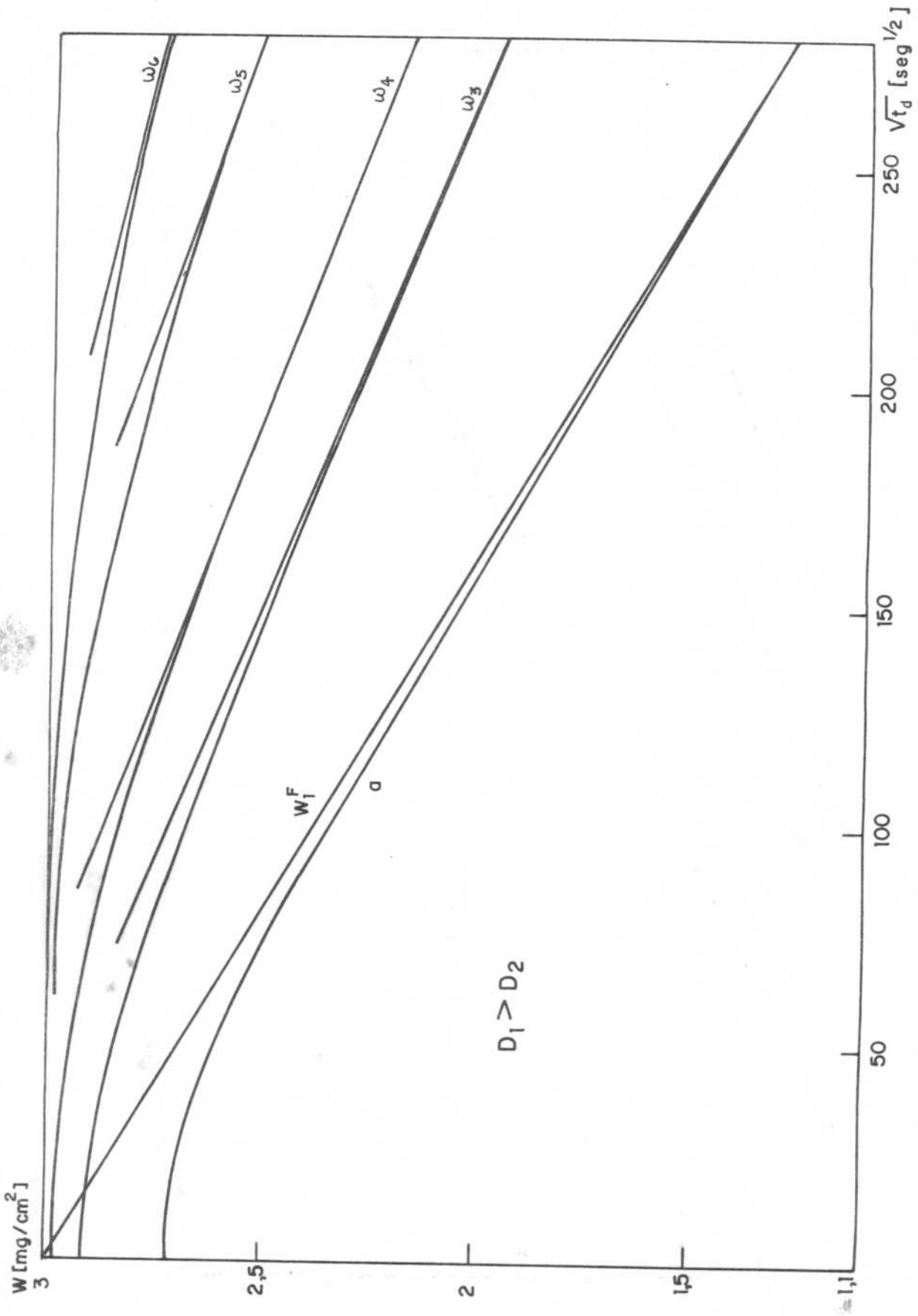


FIGURA IV - 4. VARIACION DE LA MASA DE OXIGENO EN FUNCION DE \sqrt{t} , t =TIEMPO DE DISOLUCION, $D_1 > D_2$. Curva a: MASA DE OXIGENO EN EL OXIDO; curvas $\omega_3 - \omega_6$ MASA TOTAL INTEGRANDO HASTA DISTINTAS PROFUNDIDADES EN EL METAL: $w_3 : 28\mu$; $w_4 : 35\mu$; $w_5 : 50\mu$; $w_6 : 65\mu$.

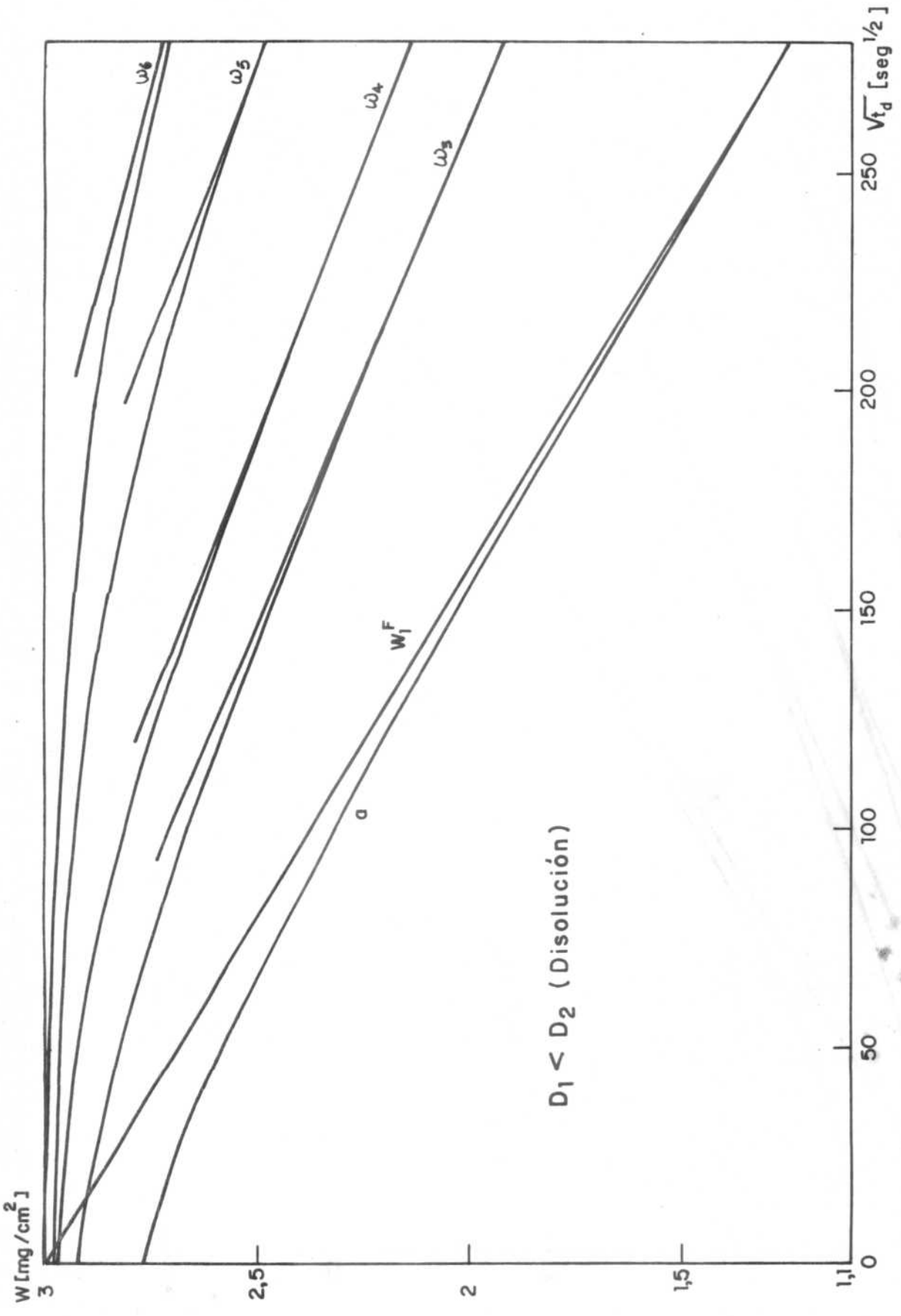


FIGURA IV - .5 . IGUAL QUE LA FIGURA IV - 4 CON $D_1 < D_2$.

Las curvas $w_3 - w_6$ corresponden a la masa total de oxígeno w obtenida integrando hasta distintas profundidades en el metal:
 $w_3 : 28 \mu$, $w_4 : 35 \mu$, $w_5 : 50 \mu$ y $w_6 : 65 \mu$.

Se efectuó un cálculo idéntico utilizando $D_1 < D_2$ durante la disolución, para lo cual se mantuvo D_2 constante y se tomó $D_1 = 4,98 \times 10^{-11}$ cm²/seg. Los resultados no difirieron de los anteriores. La Fig. IV.5 representa las curvas de variación de la masa por unidad de área de oxígeno en el óxido (curva a) y la masa total w (curvas w_3-w_6) integrada hasta distintas profundidades en el metal, en función de la raíz cuadrada del tiempo neto de disolución. Las mismas son iguales a las de la Fig. IV.4. Ello lleva a suponer que el proceso de disolución no depende del valor de D_1 y sólo depende de D_2 .

En base a los resultados numéricos anteriores se intentó desarrollar un modelo analítico que representara la disolución del óxido.

IV.4. MODELO DE DISOLUCION

Se parte de un sistema infinito como el representado en la Fig. IV.6.a. donde la concentración de oxígeno en el instante inicial $t = 0$ en la fase I (óxido) es C_1 para $x \leq 0$, y en la fase II (metal) es tan pequeña que se considera nula $C = 0$ para $x > 0$.

Durante la disolución ($t > 0$, Fig. IV.6.b), la solución de la ecuación de difusión:

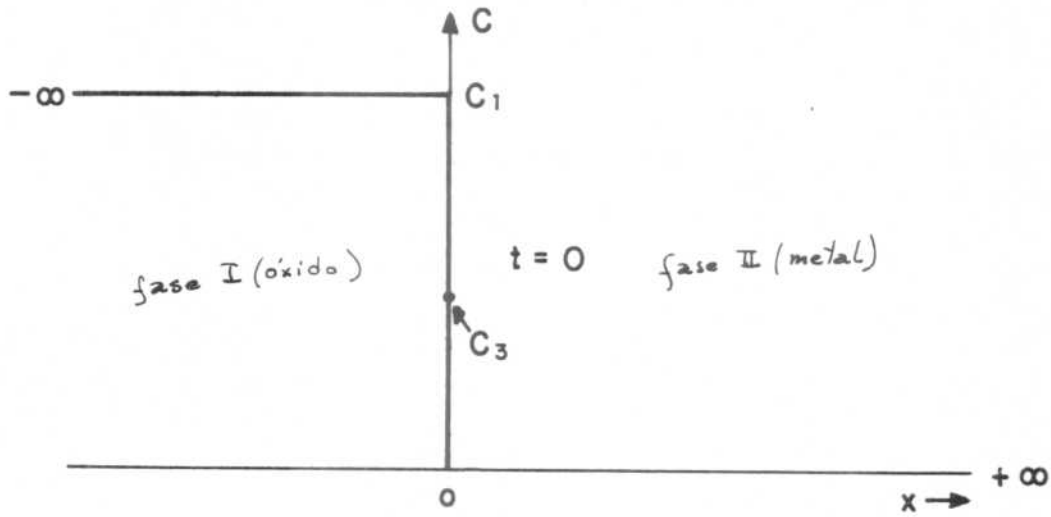
$$D_2 \frac{\partial^2 C_{II}}{\partial x_2^2} = \frac{\partial C_{II}}{\partial t}$$

con las condiciones $C = C_3$ en $x = \xi$ y $C = 0$ en $x = \infty$ es:

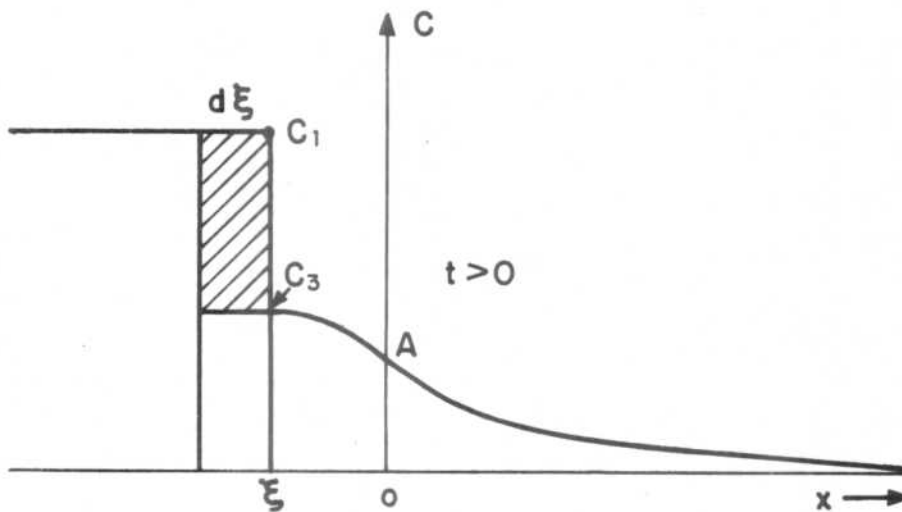
$$C = A + B \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}} \right)$$

con $A = -B$

$$A = \frac{C_3}{\operatorname{erfc}(\gamma)}$$



(a)



(b)

FIGURA IV- 6. MODELO DE DISOLUCION. CONCENTRACION DE OXIGENO EN EL INSTANTE INICIAL (Figura a) Y EN $t > 0$ (Figura b). (t = TIEMPO DE DISOLUCION).

o sea

$$C = C_3 \frac{\operatorname{erfc} \left(\frac{x/2}{\sqrt{D_2 t}} \right)}{\operatorname{erfc} (\gamma)} \quad (3)$$

donde γ es una constante, definida como

$$\gamma = \frac{\xi}{2\sqrt{D_2 t}}$$

Es evidente que la solución de la ecuación de difusión es independiente del valor de D_1 . Ello explica el hecho que al variar este coeficiente no se produjeran cambios en el perfil de concentración de oxígeno en Zr ni en la distribución de masa de oxígeno para cada tiempo t (Figs. IV.2,4 y 5).

Se cumple igualmente que para todo t la concentración tiene un valor constante en $x = 0$:

$$C = C_3 / \operatorname{erfc} (\gamma) \quad (x = 0)$$

Este valor es el punto **A** de cruce de todas las curvas de concentración (para distintos tiempos) en la Fig. IV.6.b. Se verifica allí un cambio de curvatura en los perfiles de concentración dado que la función

$$\frac{\partial^2 \operatorname{erfc} (x)}{\partial x^2}$$

es positiva para $x > 0$ y negativa para $x < 0$. Este cambio de curvatura no se aprecia en la Fig. IV.2 ya que es poco marcado.

El balance de flujo a través de la interfase ξ permite determinar el valor de γ .

Si se considera que en el intervalo dt la interfase se movió la distancia $d\xi$, el flujo de masa en ξ está dado por

$$-\phi_2 dt = (C_1 - C_3) d\xi$$

Aplicando la primera ley de Fick

$$(C_1 - C_3) \frac{d\xi}{dt} = D_2 \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{\xi}$$

se obtiene:

$$\gamma = - \frac{C_3}{C_1 - C_3} \frac{e^{-\gamma^2}}{\sqrt{\pi} \operatorname{erfc}(\gamma)}$$

El valor de γ que satisfizo esta relación fue $\gamma = -0,212$.

Este valor de γ fue utilizado para tratar de correlacionar los parámetros del modelo analítico con los resultados obtenidos de aplicar el programa modificado.

Se comprobó que la concentración de oxígeno para $x = 0$ (Fig. IV.6.b) era $376,28 \text{ mg/cm}^3$, valor que está en buen acuerdo con el determinado en la Fig. IV.2: 375 mg/cm^3 para $X = \xi_0$.

Para poder relacionar los resultados del modelo de disolución en un sistema infinito con las mediciones experimentales, es necesario limitar la extensión del óxido a un valor finito a , de acuerdo a lo que sucede en las experiencias. En este caso, en el instante $t = 0$ la interfase óxido-metal ξ se ubica en $x = 0$ (Fig. IV.7.a) y la masa total de oxígeno resulta

$$w_i = -C_1 \cdot a$$

Esto significa que con un óxido finito el modelo de disolución desarrollado anteriormente para óxido semi-infinito debe ser modificado. Para cada tiempo $t > 0$ el espesor del óxido será $-(a - \xi)$ (Fig. IV.7.b) y la masa de oxígeno que queda en el óxido

$$w_i^F = -(a - \xi)C_1$$

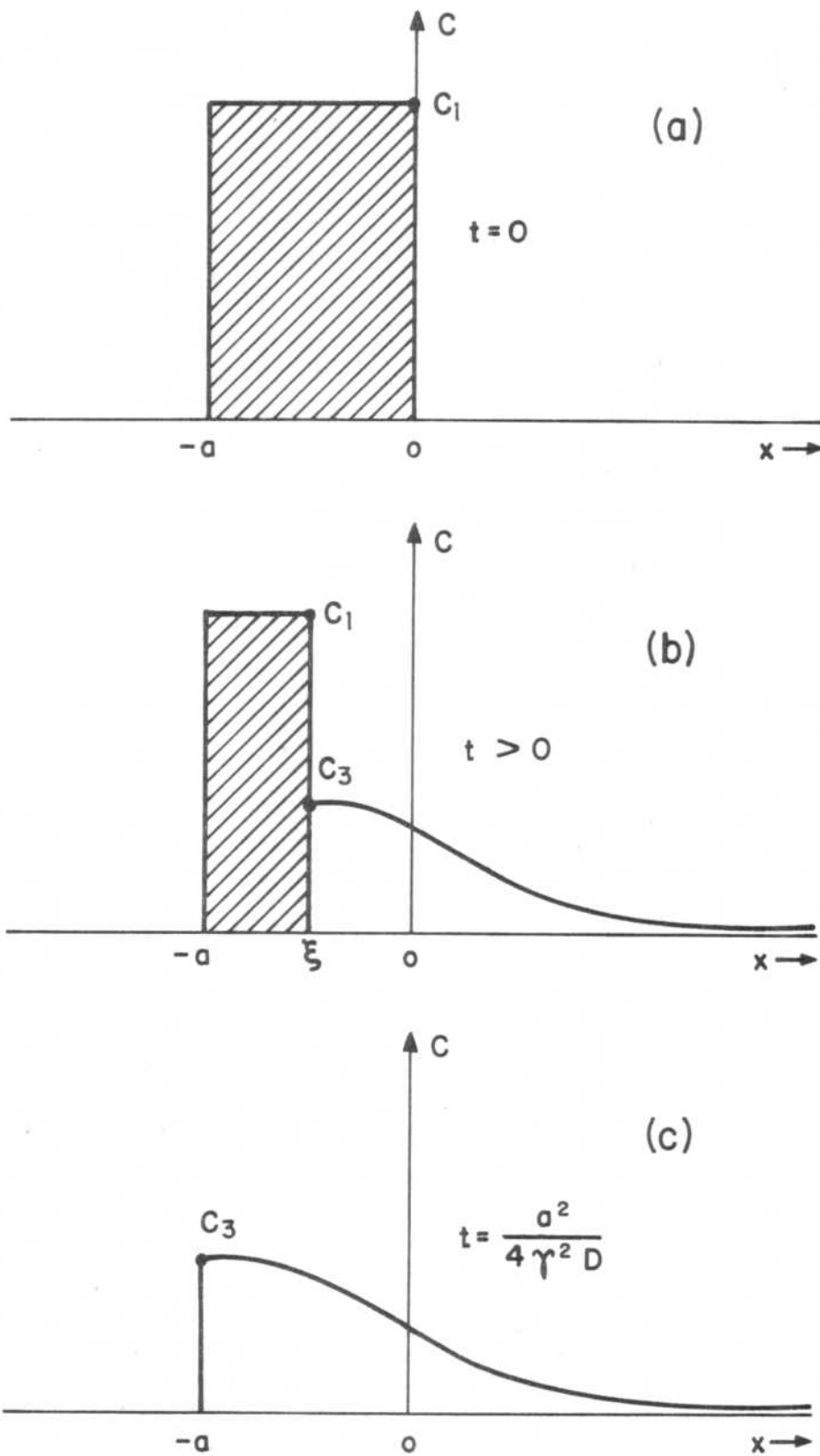


FIGURA IV-7 MODELO DE OXIDO FINITO. CONCENTRACION DE OXIGENO EN EL INSTANTE INICIAL (Figura a); EN $t > 0$ (Figura b) y EN $t = \frac{a^2}{4\gamma^2 D}$ (Figura c)

y, reemplazando ξ

$$\xi = 2 \sqrt{D_2 t}$$

resulta finalmente:

$$w_1^F = -a C_1 + 2\gamma \sqrt{D_2 t} C_1$$

En este balance de masas hay que tener en cuenta que γ es negativo ($\gamma = -0,212$).

$$\text{Cuando } t = \frac{a^2}{4 \gamma^2 D_2}$$

el óxido se ha disuelto totalmente y sólo queda oxígeno en fase α (Fig. IV.7.c).

Se puede intentar una verificación de la validez de este modelo aplicándolo a la simulación de disolución a alta temperatura (800°C). En $t = 0$ sería $w_1^F (t = 0) = -a C_1$ o sea, la recta que resulta de graficar w_1^F en función de \sqrt{t} pasa por $w_1^F = 3,03 \text{ mgr/cm}^2$ en $t = 0$ con $a = 21,3 \mu$. La pendiente de esa recta es

$$P = 2\gamma C_1 \sqrt{D_2}$$

que, con $D_2 (800^\circ\text{C}) = 1,04 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{seg}$, toma un valor $P = -628,17 \times 10^{-5} \text{ mgr-cm/seg}^{\frac{1}{2}}$. Esta recta está representada en la Fig. IV.4 y coincide con la asíntota de la curva w_1 vs \sqrt{t} para t grandes.

Esta verificación nos lleva a afirmar que el modelo de disolución desarrollado representa bien la simulación realizada a alta temperatura y permitirá determinar el coeficiente de difusión del oxígeno en el metal a partir de los resultados experimentales: la representación tanto de la variación del espesor del óxido como de la concentración de oxígeno en el óxido en función de \sqrt{t} ($t =$ tiempo de disolución) podrá ajustarse a curvas

de cuyas pendientes será factible calcular los coeficientes de difusión para las respectivas temperaturas.

Es interesante hacer notar que el análisis por XPS puede llegar a mayor profundidad que el espesor del óxido que se está diluyendo. Para ver la influencia que tiene el oxígeno en fase- α sobre la pendiente de la curva $w = f(\sqrt{t})$ Fig. IV.4, es que se realizaron integraciones hasta distintas profundidades en el modelo de simulación a altas temperaturas. Puede verse que si la profundidad de análisis λ no supera el valor 1,5.a (a espesor inicial del óxido), el error en el coeficiente de difusión no es muy grande. En el caso de la simulación a alta temperatura, para un óxido de 19μ y una profundidad de análisis de 28μ (Fig. IV.4, curva w_3), el error en D_2 fue del 22%.

En las mediciones experimentales $\lambda_{ox.} \cong 12 \text{ \AA}$ y $\lambda_{Zr} \cong 14 \text{ \AA}$ por lo que son del mismo orden que el espesor inicial del óxido ($\sim 12 - 15 \text{ \AA}$).

Para obtener D_2 de los resultados experimentales se utilizó el espesor del óxido, calculado según el programa detallado en el Apéndice II. Para usar las concentraciones de oxígeno en el óxido en este cálculo y no cometer el error mencionado anteriormente, hubiese sido necesario realizar una deconvolución en cada punto de la cinética y así separar la contribución debida al óxido. El proceso de deconvolución utilizado aquí es relativamente costoso. Por esa razón no se usó la concentración en el cálculo de D_2 y se trató de utilizar la relación $D_2 = \xi^2/4\gamma^2t$ para determinar D_2 .

IV.5. MEDICIONES EXPERIMENTALES

Sobre las muestras perfectamente limpias, donde se había reducido mediante barridos con iones de argón la contaminación al mínimo, se efectuaron oxidaciones a 10^{-8} Torr de presión de oxígeno y de 600 seg de duración. Estas condiciones, iguales en todas las experiencias, aseguraban la formación de una capa de óxido cuyo espesor era suficiente para producir una contribución intensa en el espectro del Zr (picos 3d característicos del óxido) y menor que el λ de los fotoelectrones analizados.

Se realizaba a continuación la toma secuencial de los espectros respectivos y, luego de registrar los primeros a temperatura

ambiente, se calentaba la muestra. Ello se hacía mediante la resistencia calefactora de que dispone el soporte de la muestra, ubicada en el extremo del portamuestras. En igual posición está la termocupla de cromel-alumel destinada a medir las temperaturas. Si bien la termocupla no está en contacto directo con la muestra sino a través de un soporte (de níquel), se supone que al cabo de un tiempo todo el conjunto está a igual temperatura. Dado que el calentamiento se realiza en ultra alto vacío, se desestiman las pérdidas por conducción en el gas y se minimizan las pérdidas por radiación debido a que se trabaja a bajas temperaturas (200-350°C). A partir del momento en que las muestras alcanzaban la temperatura de difusión se comenzaban a medir los tiempos. El tiempo que demoraban las muestras en llegar a temperatura fue en todos los casos de 2-3 minutos. Al comienzo de las experiencias los espectros se registraban en forma continuada para tener la mayor cantidad de información de las primeras etapas de la difusión. Posteriormente los espectros se tomaban en forma más espaciada, cada 600 seg y en las experiencias a menores temperaturas, más prolongadas, cada 2000 seg.

IV.6. DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION: RESULTADOS EXPERIMENTALES

IV.6.1. Zr puro

Se efectuaron experiencias de disolución del óxido a 250 y 300°C. En todos los casos las muestras fueron limpiadas con iones de argón hasta minimizar los picos O_{1s} y C_{1s} . Las oxidaciones fueron de 600 seg de duración en presión de oxígeno de 10^{-8} Torr, a temperatura ambiente y se efectuaron en la cámara de preparación del equipo. Luego de realizar algunas pruebas de calentamiento se comprobó que no había contaminación con C, aun cuando el vacío de la cámara del espectrómetro se deterioraba temporariamente al calentar la muestra. La presión en la cámara aumentaba de 10^{-10} Torr. a 10^{-9} Torr. por algunos minutos y luego se restablecía lentamente la presión de trabajo.

Para tener mayor cantidad de medidas experimentales de los primeros momentos de la disolución se limitó el número de elementos analizados a dos: Zr y O. El tiempo de medida se mantuvo en 15 segundos/10 canales y cada espectro comprendió 140 canales. El ángulo entre la normal a la muestra y la horizontal fue de 60° y se fijó $Van. = 20$ eV. La toma de los espectros se cumplió

en forma continuada y automática. La medición de los tiempos se hizo a partir del momento en que la muestra alcanzó la temperatura elegida y se consideró como valor del tiempo en cada medida el intervalo entre el origen arriba definido y la finalización de la toma del primer espectro de cada par (0_{1s} , Zr 3d). Ello equivale a atribuir a cada medida el tiempo "medio" en que la misma se realizó.

La variación del espesor del óxido durante el calentamiento a 250°C se observa en la Fig. IV.8 graficada en función de \sqrt{t} (t = tiempo de disolución).

Se distingue netamente una zona en que el espesor decrece en forma rápida hasta aproximadamente $8-9 \text{ \AA}$. Luego comienza otra región de variación lenta con grandes fluctuaciones. La pendiente en la primera región permite determinar un coeficiente de difusión D^R , tomando el valor $\gamma = -0,212$, de acuerdo al modelo analítico.

$$\text{Se obtuvo } D_{250^{\circ}\text{C}}^R = 1,28 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{seg.}$$

De la zona de variación lenta, dado que el error es grande, no se pudo calcular un coeficiente de difusión.

La variación del espesor del óxido en función de \sqrt{t} en los ensayos a 300°C está representada en la Fig. IV.9. Se aprecian aquí también dos regiones: una de variación rápida del espesor, hasta que el mismo se reduce a 7 \AA y otra con fluctuaciones alrededor de este valor pero con tendencia a decrecer muy lentamente.

El coeficiente de difusión obtenido de la primera región, fue

$$D_{300^{\circ}\text{C}}^R = 3,08 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

Tampoco para esta temperatura se intentó calcular un coeficiente de difusión de la pendiente en la segunda región, considerando la dispersión en las medidas.

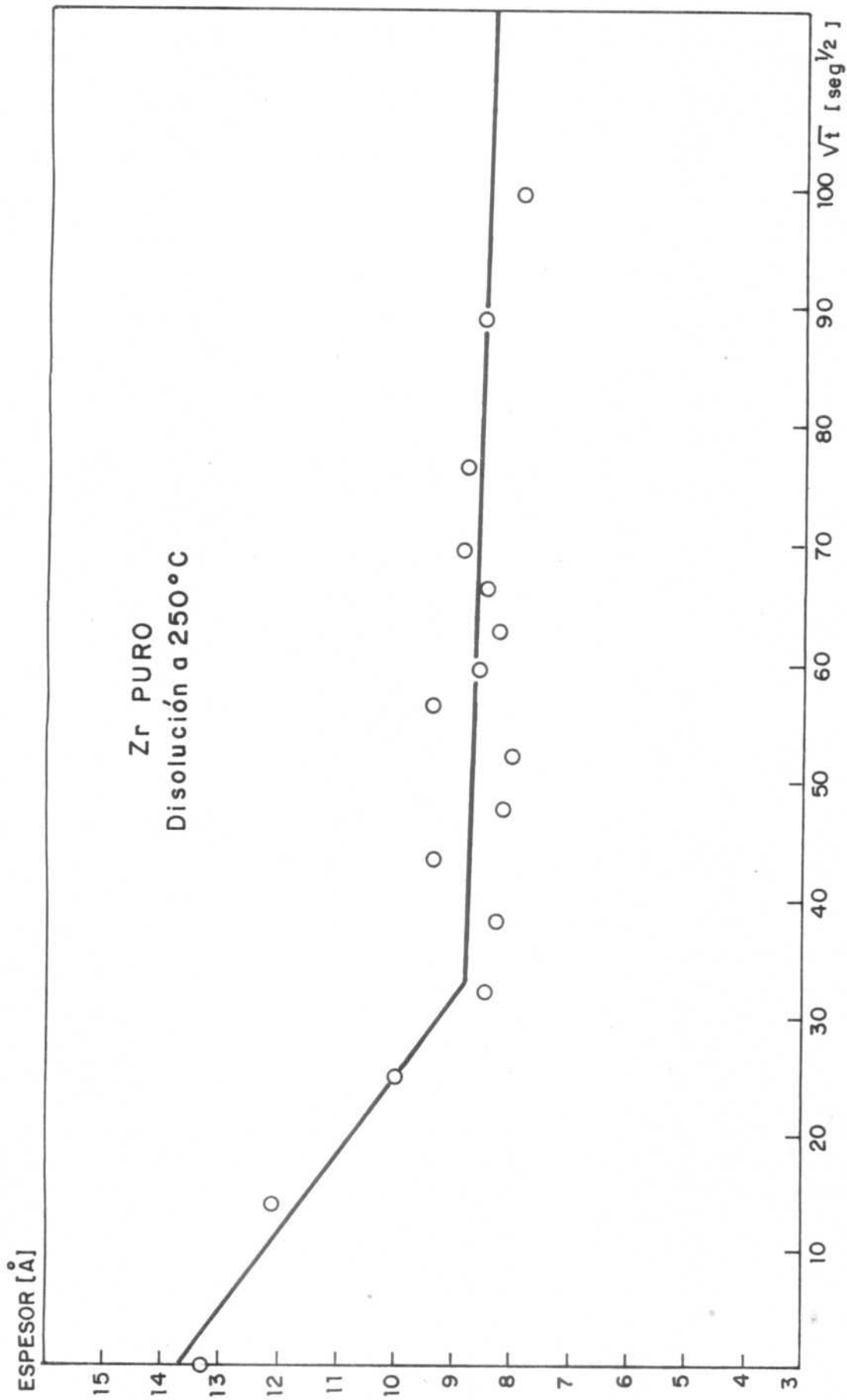


FIGURA IV-8. Variación del espesor del óxido en Zr puro durante la disolución a 250°C.-

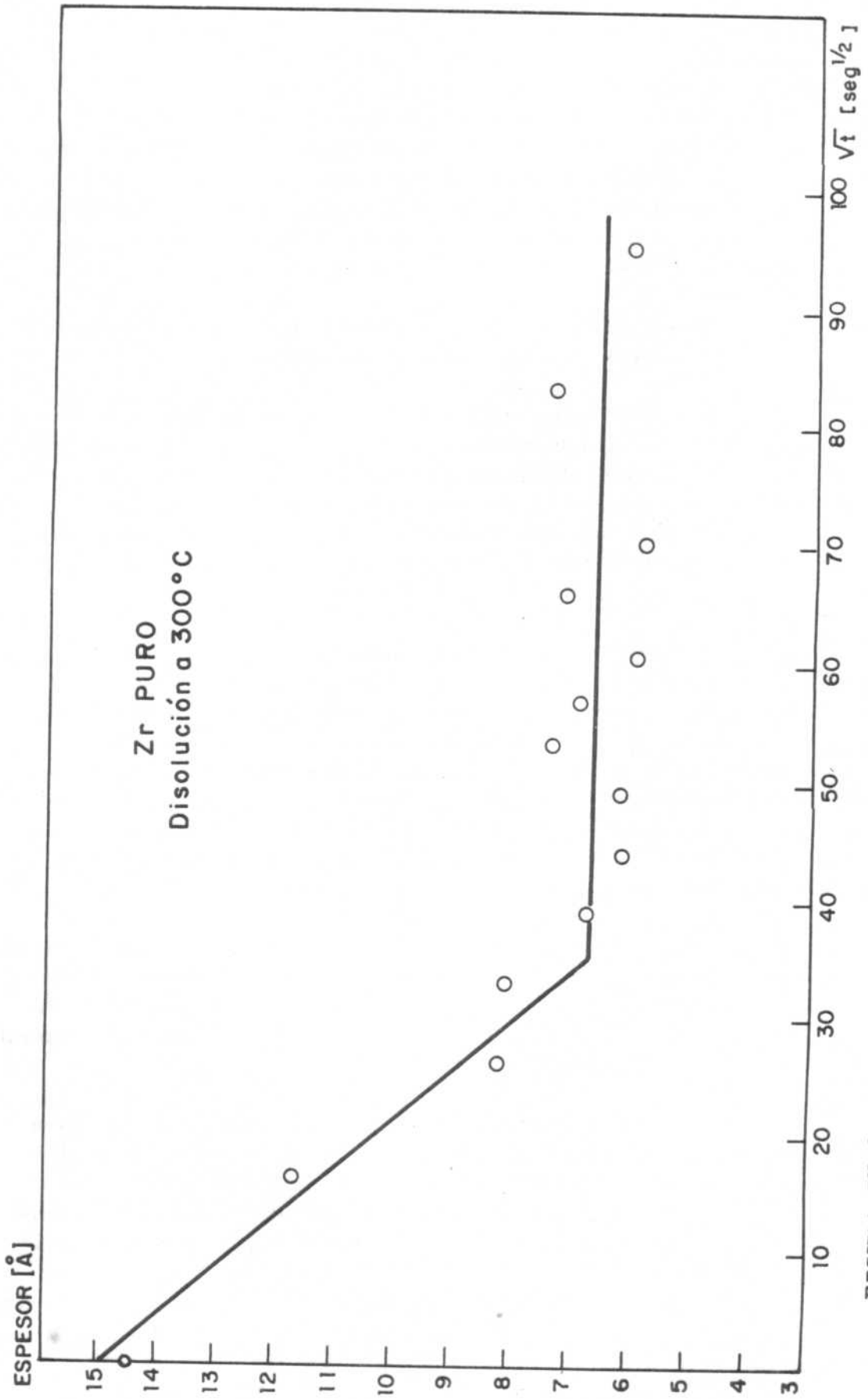


FIGURA IV-9. Variación del espesor del óxido en Zr puro durante la disolución a 300°C.-

IV.6.2. Zr-2,7% (at)Sn

La preparación previa de las muestras de Zr-2,7% (at)Sn se realizó en igual forma que la de las muestras de Zr puro. Mediante barridos con iones de argón se completó la limpieza dentro del equipo. Se controló el estado de contaminación superficial por medio de espectros XPS de los picos O_{1s} y C_{1s} . Los barridos se continuaron hasta reducir las intensidades de dichos picos a valores despreciables.

Las oxidaciones (600 seg a 10^{-8} Torr) se realizaron en la cámara de preparación, a temperatura ambiente.

En el caso de esta aleación se efectuaron dos series de mediciones mediante XPS. Las mediciones destinadas a determinar el coeficiente de difusión de O en Zr- α a las distintas temperaturas incluyeron sólo el registro de los espectros de Zr y O. De esta forma se pudo reducir el intervalo de tiempo entre una medida y la siguiente y obtener más información de la primera etapa del proceso.

El segundo conjunto de medidas se realizó para seguir la evolución de las concentraciones de Zr, Sn y O a las distintas temperaturas. Se registraron los espectros de los principales picos XPS de esos elementos, así como del pico C_{1s} a fin de controlar la contaminación. De este segundo conjunto de medidas se evaluaron también los respectivos coeficientes de difusión, aunque sobre la base de menos determinaciones experimentales. Estos valores se utilizaron para comparar con los coeficientes obtenidos en la primera serie.

Las condiciones de obtención de los espectros en ambas series fueron idénticas a las utilizadas para Zr puro: $V_{an.} = 20$ eV; tiempo c/10 canales = 15 seg, ángulo entre la horizontal y la normal a la muestra: 60° . Los tiempos se determinaron de acuerdo al criterio utilizado con el Zr puro.

Se llevaron a cabo experiencias de disolución del óxido a 200, 250, 300 y 350°C . La Fig. IV.10 muestra la variación del espesor del óxido en función de \sqrt{t} al calentar a 200°C . Se observa disminución continuada del espesor del óxido, pudiéndose distinguir dos zonas con distinta pendiente: la zona inicial, de mayor velocidad y la segunda de variación más lenta. Sin embargo, en experiencias más largas (75.500 seg) se compro

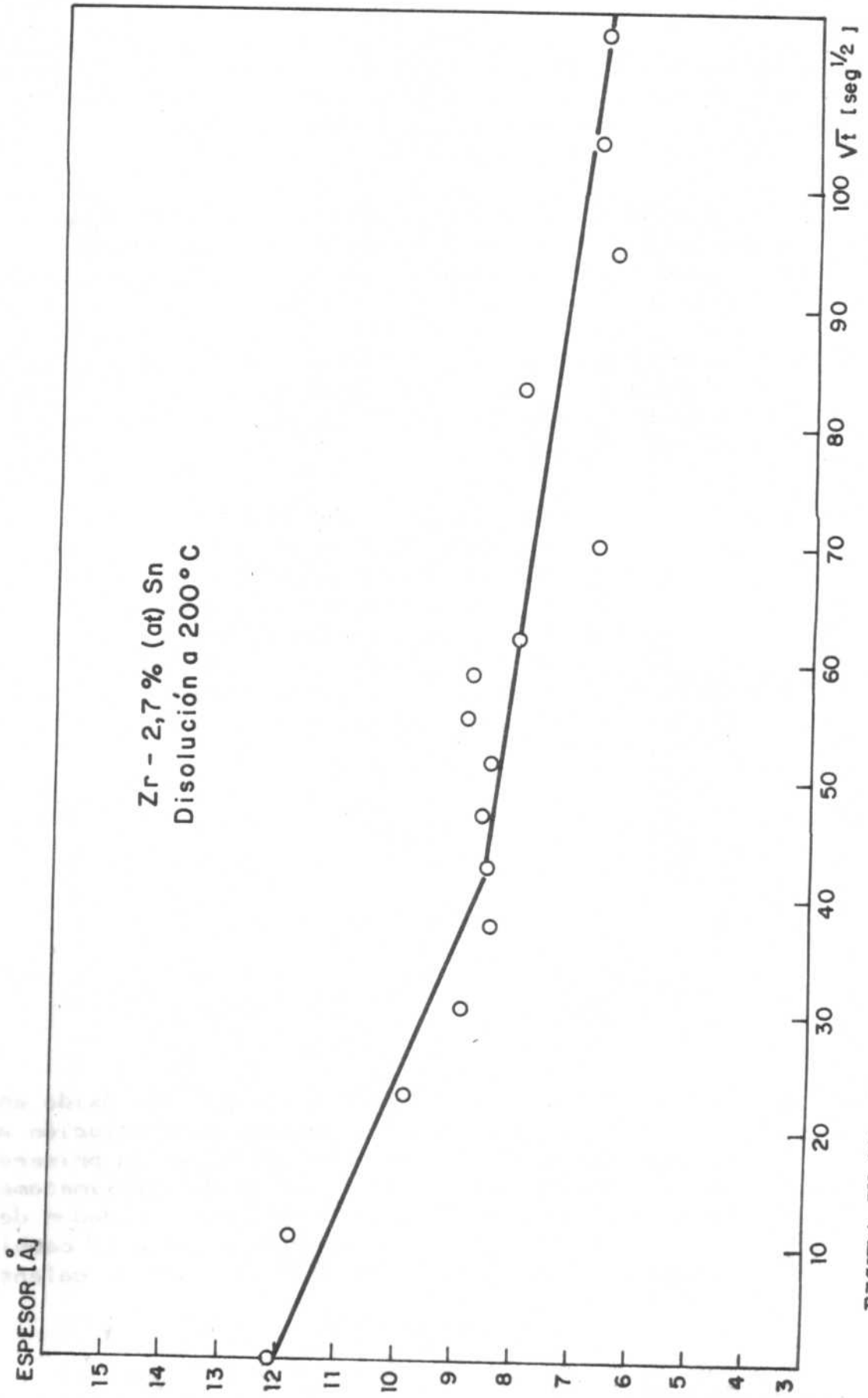


FIGURA IV-10. Variación del espesor del óxido en Zr-2,7 % (at) Sn durante la disolución a 200°C.-

bó que a partir de 20.000 seg el espesor del óxido alcanzaba un valor estacionario y que durante el calentamiento posterior no continuaba descendiendo sino que fluctuaba alrededor de ese valor, el cual se estimó en 6 Å.

La existencia de dos zonas con distinta pendiente lleva a determinar dos coeficientes de difusión para la disolución del óxido a esta temperatura, aun cuando no es fácil separar ambas etapas.

Se calculó, de la pendiente para tiempos más cortos, un coeficiente de difusión (disolución rápida) $D_{200^{\circ}\text{C}}^{\text{R}} = 4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{seg}$ y de la región de tiempos mayores (disolución más lenta) $D_{200^{\circ}\text{C}}^{\text{L}} = 4,16 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{seg}$.

La variación del espesor del óxido durante las experiencias de calentamiento a 250°C se representa en la Fig. IV.11 en función de \sqrt{t} . Nuevamente se tienen dos etapas en el intervalo de tiempo representado. Prolongando la experiencia se observó que el espesor del óxido posteriormente registraba fluctuaciones alrededor de los 4,2 Å, sin continuar disminuyendo. El momento preciso de la transición a un valor estacionario no pudo ser bien establecido pero se estimó que se producía luego de 20.000 segundos de calentamiento.

Los coeficientes de difusión de oxígeno en Zr-2,7%(at)Sn a 250°C, determinados en ambas regiones, fueron:

$$D_{250^{\circ}\text{C}}^{\text{R}} = 1,9 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

$$D_{250^{\circ}\text{C}}^{\text{L}} = 1,1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

La Fig. IV.12 muestra la evolución del espesor del óxido en el tiempo, graficada en función de \sqrt{t} , durante su disolución a 300°C. Se distinguen dos regiones bien definidas: en la primera el espesor disminuye rápidamente hasta un valor de aproximadamente 6,5 Å; en la segunda se registran fluctuaciones alrededor de ese espesor con tendencia a disminuir muy lentamente. El cambio de una a otra etapa se produce luego de 1800 segundos de calentamiento.

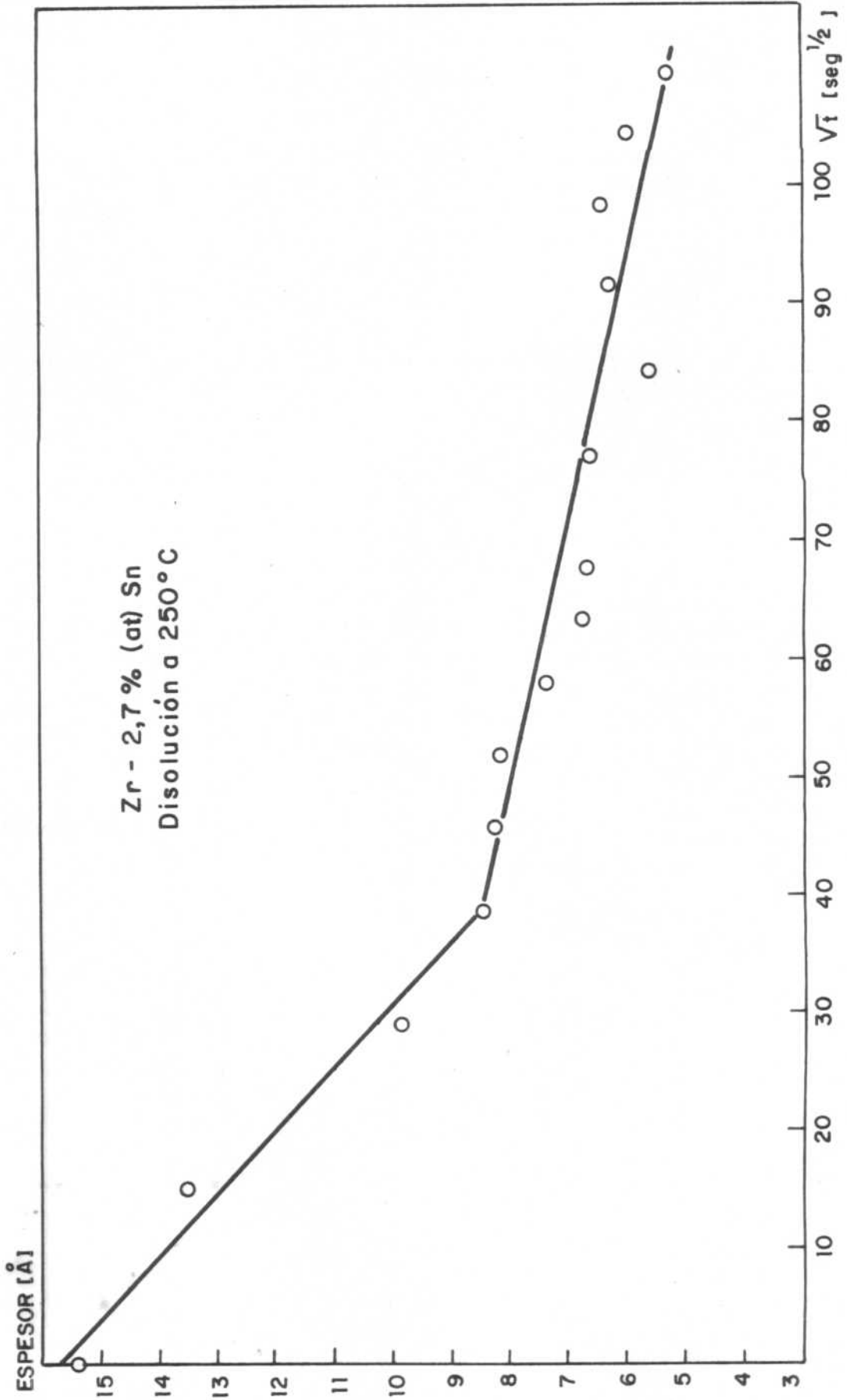


FIGURA IV-11. Variación del espesor del óxido en Zr-2,7%(at)Sn durante la disolución a 250°C.-

Puede considerarse que a esta temperatura sólo se registra un proceso, el lento, debido a que el rápido, muy acelerado, no se ve.

De la pendiente en la primera región se determinó el coeficiente de difusión del oxígeno en esta aleación a 300°C:

$$D_{300^{\circ}\text{C}}^{\text{L}} = 1,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

La segunda región corresponde a la estabilización del espesor, la cual finalmente se alcanza para todas las temperaturas de disolución.

Los resultados de las experiencias de disolución del óxido a 350°C se resumen en la Fig. IV.13. Si bien se presentan dos zonas bien separadas, la segunda no registra variaciones y corresponde a la estabilización del espesor del óxido en un valor fijo. La transición de una variación rápida a otra lenta, observada para 200 y 250°C aquí se produce antes de la primera medida a 350°C, impidiendo determinar con exactitud el momento en que ocurrió. A los 420 segundos de calentamiento el espesor ya había alcanzado un valor estacionario, alrededor del cual registró fluctuaciones posteriormente. Ese valor difirió en las distintas experiencias a 350°C entre 3 y 5 Å.

El coeficiente de difusión, determinado de la pendiente de la curva en la zona de disolución (lenta) del óxido, es:

$$D_{350^{\circ}\text{C}}^{\text{L}} = 1,4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

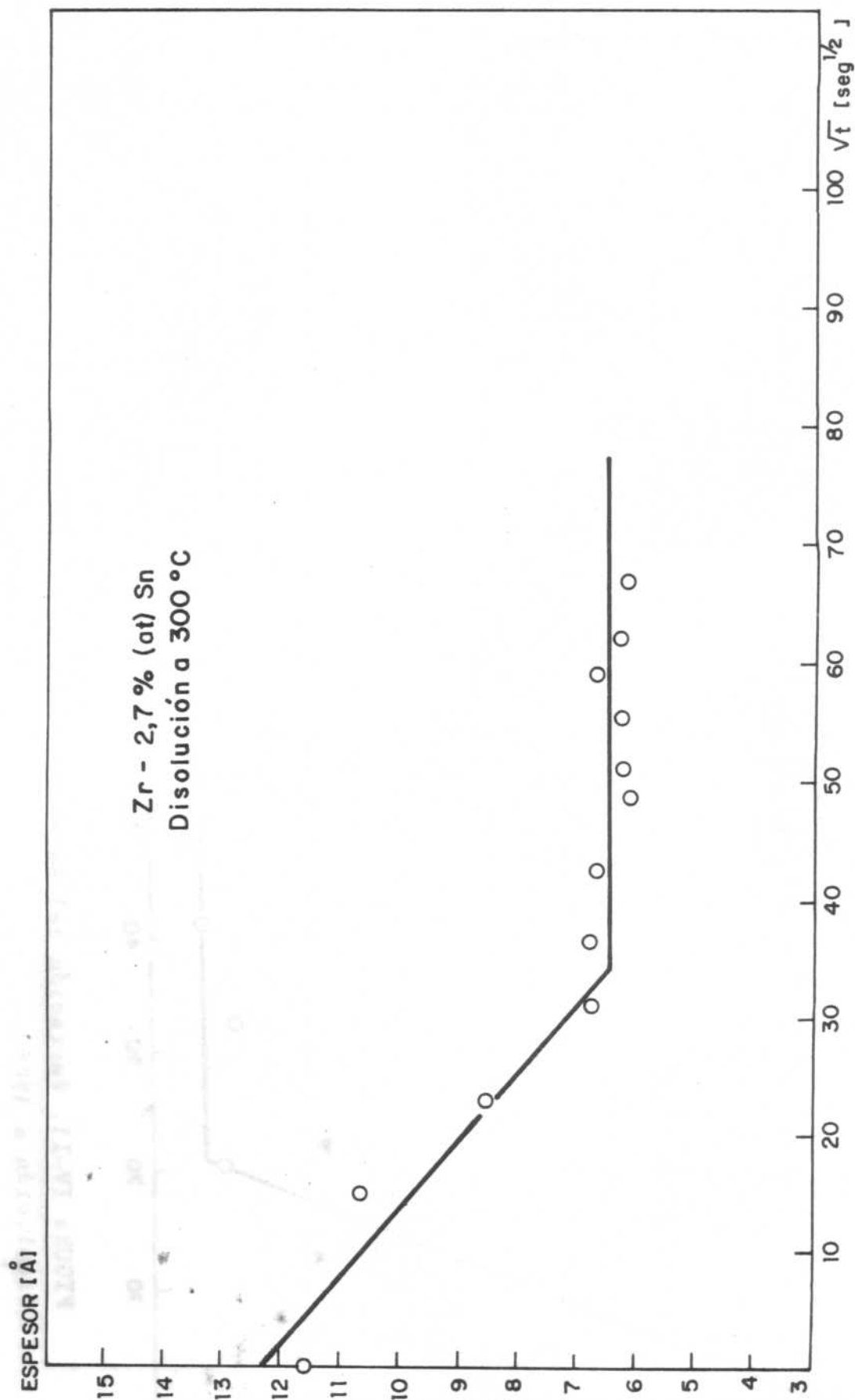


FIGURA IV-12. Variación del espesor del óxido en Zr-2,7% (at) Sn durante la disolución a 300°C .-

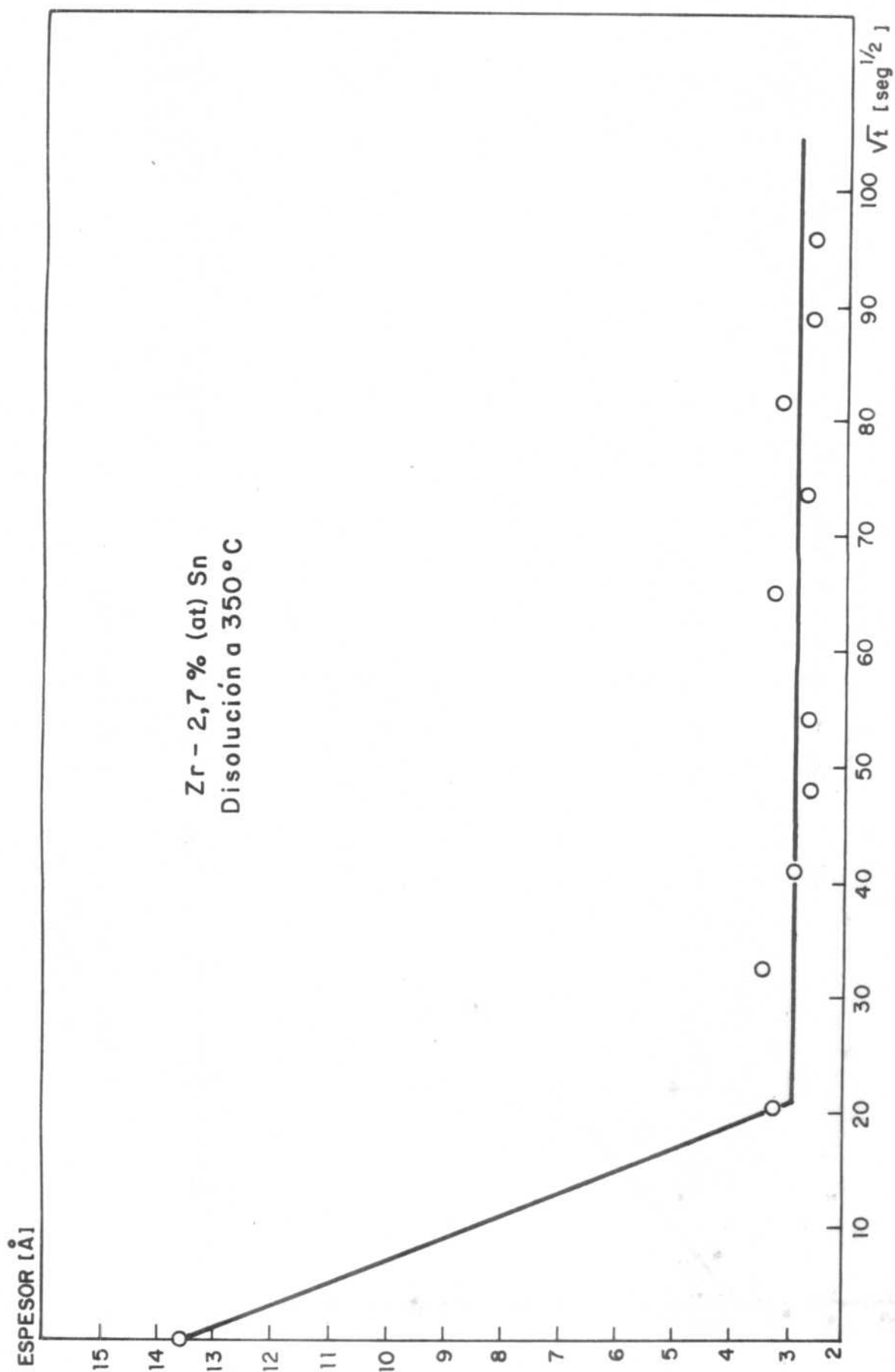


FIGURA IV-13. Variación del espesor del óxido en Zr-2,7% (at) Sn durante la disolución a 350°C.-

La Tabla IV.2 resume los valores de D_2 obtenidos en Zr puro y Zr-2,7% (at)Sn.

TABLA IV.2

Coefficientes de difusión de O en Zr determinados en este trabajo

Temperatura (°C)	Zr puro D_2 (cm ² /seg)	Zr-2,7% (at)Sn D_2 (cm ² /seg)	
		Rápido	Lento
200	$1,28 \times 10^{-17}$	$4,18 \times 10^{-18}$	$4,16 \times 10^{-19}$
250		$1,9 \times 10^{-17}$	$1,1 \times 10^{-18}$
300			$1,3 \times 10^{-17}$
350			$1,4 \times 10^{-16}$

Los valores de los coeficientes de difusión determinados a partir del modelo de disolución aquí desarrollado y detallados en la Tabla IV.2 se representaron en un gráfico tipo Arrhenius (Fig. IV.14). En esta figura se incluyeron las rectas obtenidas por Debuigne (2) para difusiones entre 400 y 1200°C. La recta correspondiente a la menor energía de activación se extrapola hacia las bajas temperaturas.

IV.7. VARIACION DE LAS CONCENTRACIONES DE O Y Zr

Durante las experiencias de disolución se controlaron las concentraciones de Zr y O y se registraron sus variaciones en función del tiempo de disolución. Se observó en todos los casos un corto período en el que el porcentaje atómico de O disminuía rápidamente para luego estabilizarse y fluctuar alrededor de un valor. Este valor resultó ser 50% para las bajas temperaturas (200-250°C) y 45-48% para 300-350°C. Considerando que se partió de una concentración de O del 55%, la variación fue poco marcada.

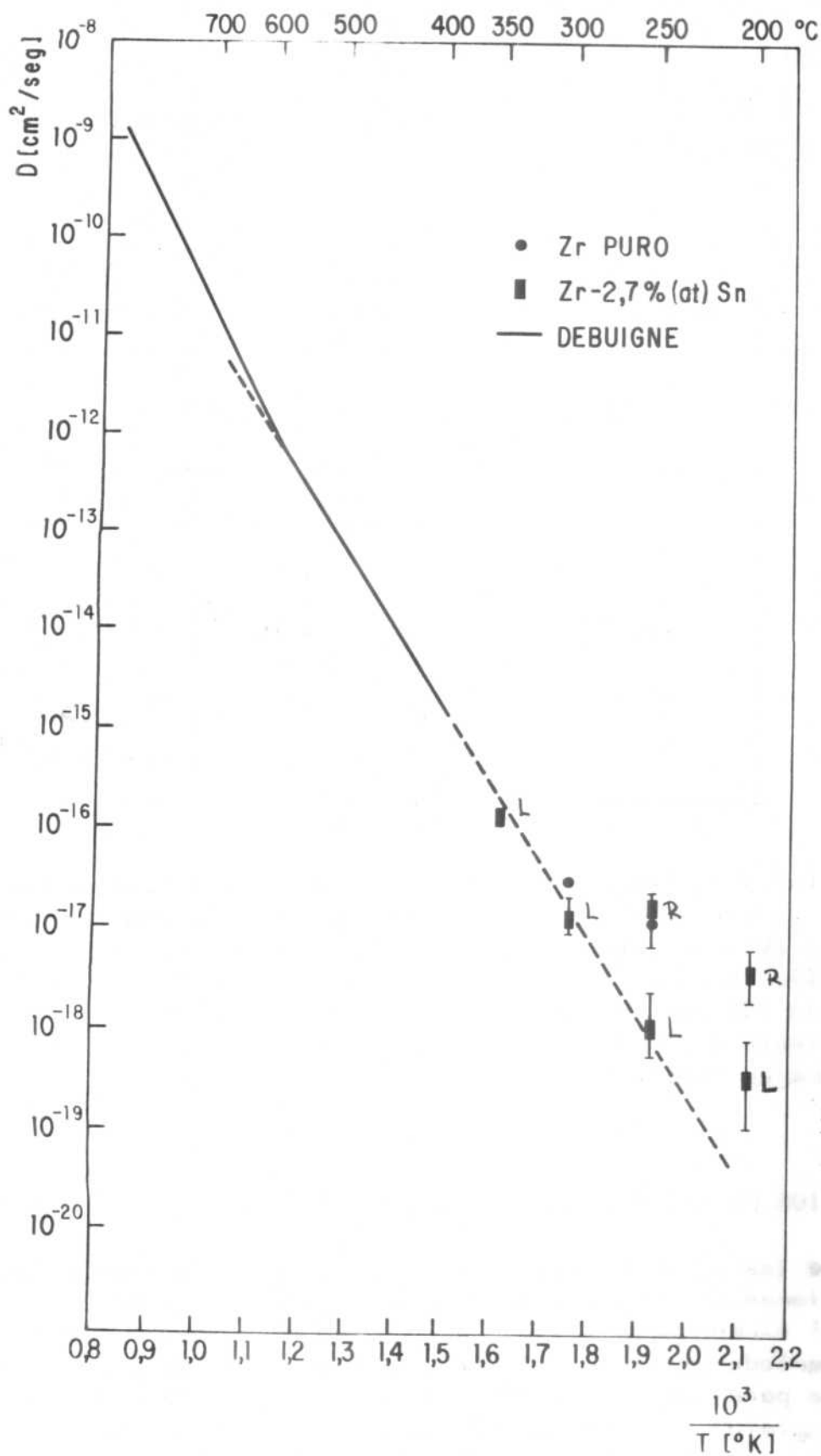


FIGURA IV - 14; Representación de $\ln D$ versus $1/T$ ($^{\circ}\text{K}$). Se designan con "R" los coeficientes de difusión de las etapas "rápidas" y con "L" los de las etapas "lentas".

Lo remarcable de este análisis es que el porcentaje de O no continuó disminuyendo luego de transcurrida la primera etapa aun cuando las experiencias se prolongaron, en el caso de las temperaturas menores, durante varias horas.

Se efectuó la deconvolución de los espectros Zr 3d registrados luego de 200 y 1900 segundos de disolución (Figs. IV.15 y IV.16 respectivamente), según el programa del Apéndice III. Se incluye la Fig. III.8, correspondiente a la deconvolución de una muestra de Zr puro oxidada 20 Lyque representa la distribución inicial de picos Zr 3d, para facilitar la comparación.

Se observa la presencia del doblete atribuido al ZrO en ambas disoluciones. El progreso de la disolución reduce la componente del ZrO₂ hasta que, para 1900 segundos, su contribución sólo se aprecia deconvolucionando el espectro experimental. Por el contrario, la componente del ZrO sólo registra una pequeña disminución en el transcurso de la disolución. La Fig. IV.15 representa el aspecto final que presentan los espectros Zr 3d dado que las disoluciones alcanzarán el estado estacionario luego de lapsos del orden de 1000 segundos.

IV.8. DISCUSION

En las experiencias de disolución del óxido por calentamiento a diferentes temperaturas de este trabajo, las muestras fueron oxidadas, en todos los casos, a baja presión (10^{-8} Torr) y temperatura ambiente.

El seguimiento de la evolución del espesor del óxido durante las disoluciones mostró comportamientos muy diferentes entre el Zr puro y el Zr-2,7% (at)Sn.

En el Zr puro se observó sólo un proceso para tiempos cortos y luego se producía estabilización del sistema, sin variaciones en los espesores. El Zr-Sn, por el contrario, presentó dos etapas fácilmente distinguibles las que, para las temperaturas mayores (300-350°C), eran de muy corta duración.

En Zr-2,7(at)Sn se observaron, para disoluciones a 200 y 250°C, dos procesos: uno de disolución rápida y otro de disolución lenta. La duración de la etapa rápida tendería a disminuir

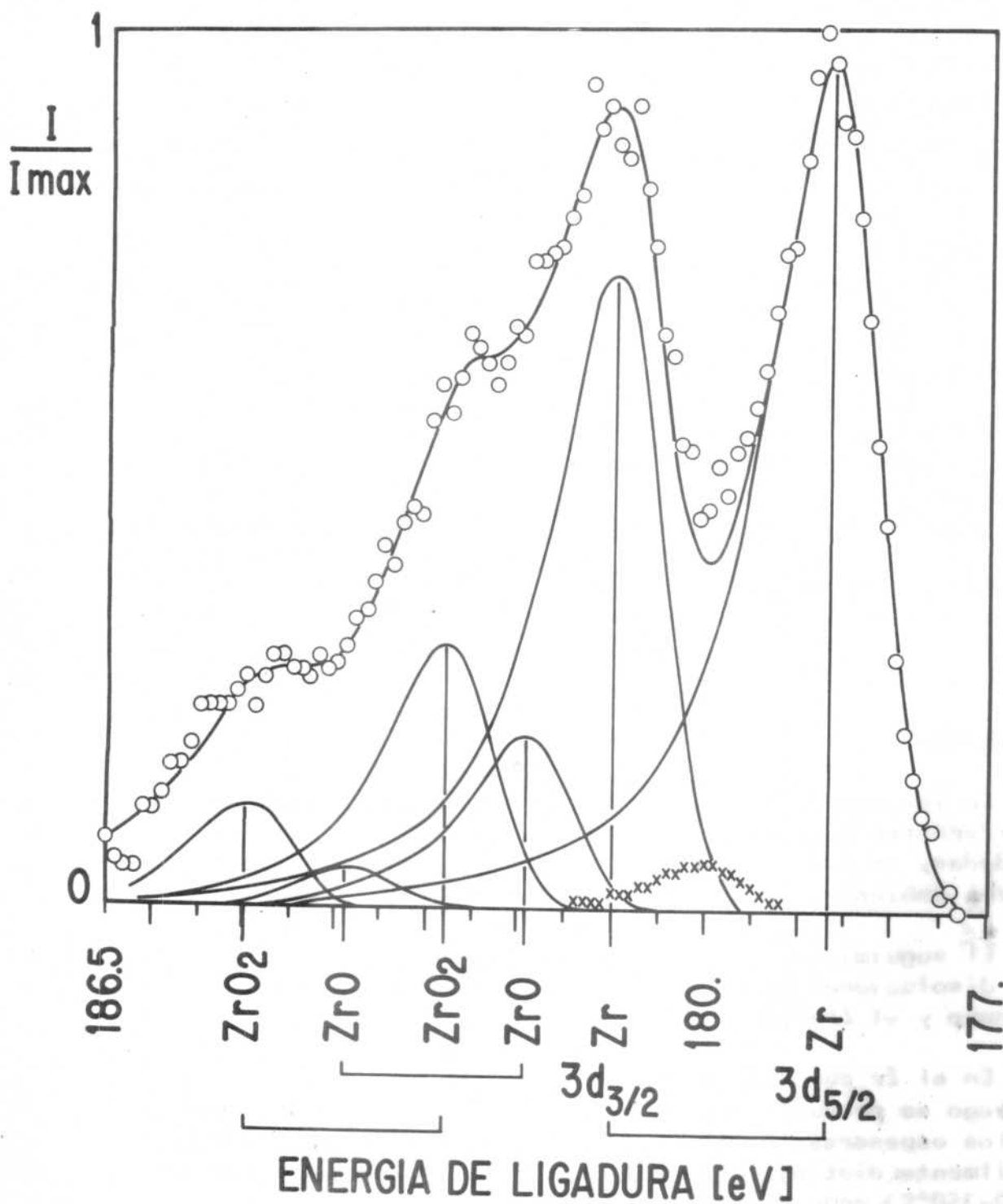


FIGURA IV- 15. Deconvolución del espectro Zr3d de una muestra de Zr oxidado, luego de 200 segundos de disolución a 300°C.

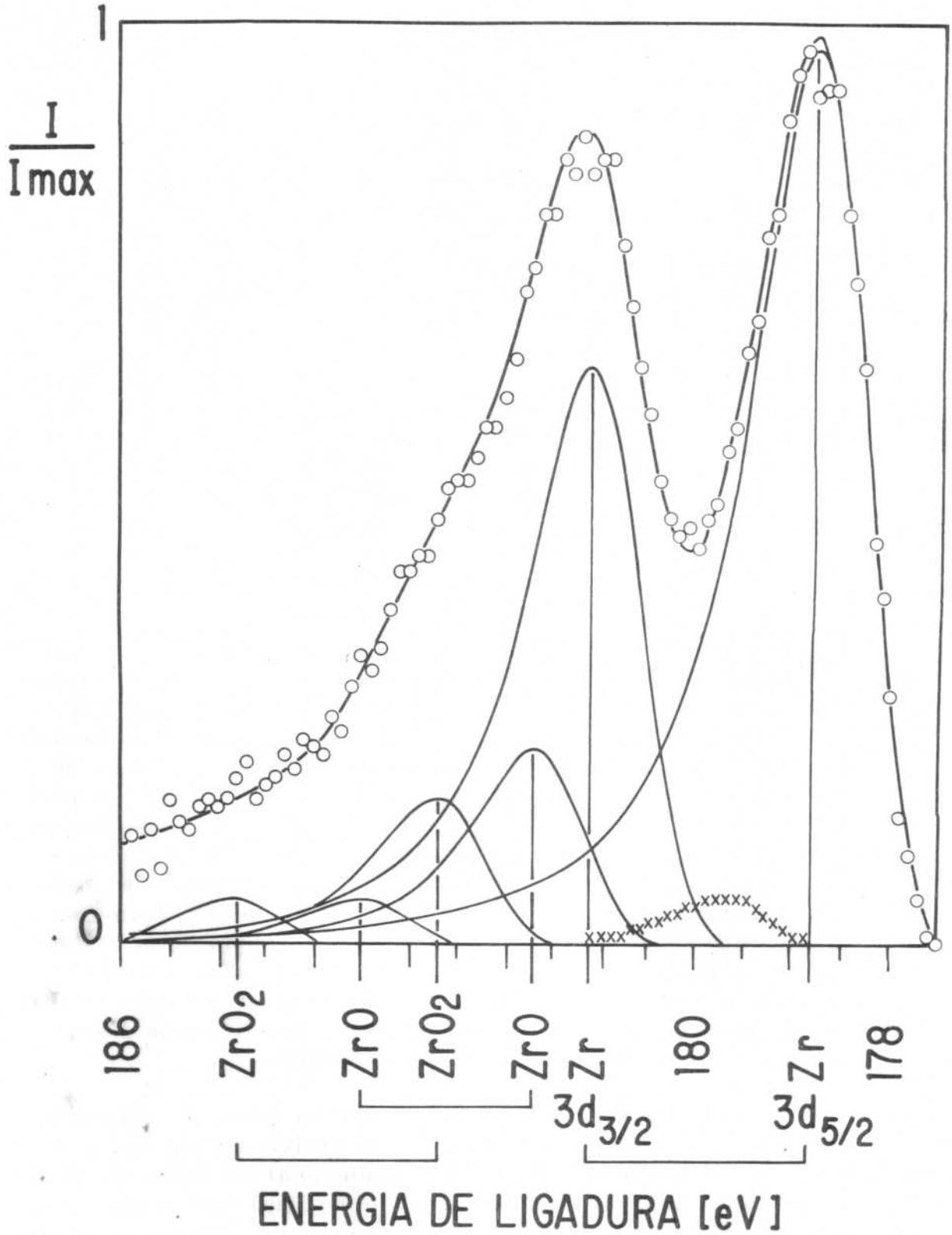


FIGURA IV-16. Deconvolución del espectro Zr3d de una muestra de Zr oxidado, luego de 1900 segundos de disolución a 300°C.

a medida que aumenta la temperatura y en las experiencias a 300 y 350°C sería tan corta que no se registraría con este tipo de medidas. Ello lleva a suponer que la única etapa registrada para 300 y 350°C sería la segunda, de disolución lenta, previa a la estabilización del sistema.

Los coeficientes de difusión que actúan en ambas etapas figuran en el gráfico de Arrhenius (Fig. IV.13) como R y L, para las zonas rápida y lenta, respectivamente.

Es evidente que son los coeficientes de la etapa lenta los que más se aproximan a la extrapolación de los valores determinados por Debuigne (2).

Respecto al mecanismo de difusión actuante, el primero que observó un cambio de pendiente al graficar $\ln D$ versus $1/T$ (temperatura absoluta) fue Davies (3) y planteó la posibilidad de que a altas temperaturas la difusión fuese en volumen y a bajas temperaturas por bordes de grano. La menor energía de activación determinada para esa segunda etapa indicaría caminos de difusión más fáciles. Los demás autores que observaron cambios de pendiente en sus representaciones $\ln D$ vs $1/T$ supusieron también, por referencia al trabajo de Davies, que podrían ser dos los mecanismos de difusión. De acuerdo a este razonamiento, en el rango de bajas temperaturas debería observarse, por alguna técnica, difusión intergranular preferencial. Sin embargo, ello no pudo ponerse en evidencia en ningún caso. Ré ranger observó fractura transgranular (en volumen) en muestras difundidas en el rango de temperaturas en que era dable esperar difusión por límite de grano con la consiguiente fragilización y fractura intergranular. Tampoco Quataert (5) obtuvo evidencia directa de difusión en límite de grano en el rango de bajas temperaturas mediante el analizador iónico. Por el contrario, observó una banda de difusión homogénea semejante a la producida a alta temperatura.

Estos resultados sugerirían que los coeficientes de difusión medidos en ambas regiones corresponden a difusión en volumen. Si la extrapolación de los valores de Debuigne graficada en la Fig. IV.14 corresponde a difusión en volumen, ello implicaría que los coeficientes de difusión "lentos" medidos en este trabajo corresponden a un mecanismo de difusión en volumen. En ese caso, podría asociarse la difusión "rápida" a difusión por bordes de grano.

Este método mostraría ser útil para determinar coeficientes de difusión a bajas temperaturas. Sin embargo, su aplicación es-

taría restringida a un rango de temperaturas estrecho: $200^{\circ}\text{C} < T (^{\circ}\text{C}) < 350^{\circ}\text{C}$. Como se ve en los resultados, el mayor apartamiento a la extrapolación de Debouigne se registra para el coeficiente de difusión a 200°C . La razón podría ser que a esa temperatura los procesos "lento" y "rápido" comienzan a confundirse y es difícil separarlos. Esta indeterminación se refleja en las medidas de las pendientes y por tanto, en los coeficientes de ellas determinados.

Para temperaturas altas ($T(^{\circ}\text{C}) \geq 350^{\circ}\text{C}$) la rapidez de la cinética hace que sólo pueda darse una cota inferior del coeficiente de difusión. En efecto, la obtención de espectros XPS insume un tiempo considerable. Si se acelera la medida reduciendo el tiempo de contaje, la señal es débil y el pico correspondiente está poco definido, lo cual aumenta el error en la determinación de las áreas.

En este trabajo se eligió como tiempo de contaje 15 segundos/10 canales como un compromiso entre la frecuencia de medidas y la precisión en la determinación de intensidades XPS. Se estableció un intervalo de un segundo entre la toma de uno y otro espectro de cada par. Ello hizo que el tiempo transcurrido entre dos mediciones sucesivas fuera de 421 segundos. Este intervalo resulta muy grande para poder registrar las variaciones de espesor en disoluciones a 350°C . De allí que en la primera medida con la muestra a 350°C la disolución estuviese completa, sin poder determinarse el momento (previo) en que terminó. En algunas experiencias en que se reguló el comienzo del calentamiento de tal forma que la muestra alcanzase la temperatura de trabajo en un instante próximo al de la medida se pudo establecer que la disolución proseguía luego de 200 segundos de calentamiento.

Se puede concluir que este método de determinación de coeficientes de difusión de oxígeno en Zr mediante mediciones con XPS puede aplicarse entre 225°C y 325°C . Para temperaturas mayores la lentitud en las mediciones resta exactitud a los cálculos. La técnica de espectroscopía con electrones Auger sería la adecuada a aplicar con este método para disoluciones a $T > 325^{\circ}\text{C}$. La mayor intensidad de la señal Auger hace que pueda tenerse en mínimo tiempo (algunos segundos) señales importantes de los elementos en estudio.

Tanto en las muestras de Zr puro como en las de Zr-Sn, a pesar de las diferencias arriba expuestas, puede establecerse que el intervalo de evolución del óxido disminuye al aumentar la temperatura y que para toda temperatura se llega a una etapa

en que el espesor no disminuye más.

El hecho de que el espesor del óxido alcance un valor estacionario sin disolverse totalmente al continuar la muestra a alta temperatura indica que, luego de un intervalo de tiempo (menor a mayor temperatura), se llega a un equilibrio entre el oxígeno que se incorpora al óxido y el que difunde en el metal. El oxígeno residual en la cámara del analizador y el desorbido de los componentes calientes del equipo (soporte - portamuestras) constituyen una pequeña contribución de oxígeno al óxido, que compensa el que pierde por difusión en $Zr-\alpha$. Ello explicaría también el menor espesor del óxido residual para mayores temperaturas: el pasaje de oxígeno hacia la interfase óxido-metal es más fácil a través de un óxido más delgado, compensando la mayor cantidad de oxígeno difundido en $Zr-\alpha$ a temperaturas más altas.

La presencia de óxido sobre el Zr metálico luego de largos períodos de calentamiento, se comprobó mediante la deconvolución de los espectros XPS. Pudo observarse la presencia de los dobletes correspondientes a los dos óxidos: ZrO y ZrO_2 . La evolución de ambos durante el calentamiento fue diferente: La componente del ZrO_2 rápidamente disminuyó hasta un tamaño que modificaba el pico $Zr\ 3d_{3/2}$ metálico, sin alcanzar a revelarse en el espectro experimental. Su presencia se evidenció al deconvolucionar el espectro. Por su parte, el ZrO disminuyó levemente durante el calentamiento.

Estos resultados llevan a suponer que el ZrO es un óxido más estable que el ZrO_2 y que su cantidad se mantiene invariante durante la disolución.

CAPITULO V

CONCLUSIONES GENERALES

Se puso a punto un método de determinación de porcentajes atómicos de los elementos constitutivos de las capas superficiales en muestras analizadas mediante espectroscopía de fotoelectrones producidos por rayos X (XPS). Dicho método permitió determinar concentraciones atómicas porcentuales con un error del 6%.

Se adaptó un método para determinar los espesores de los óxidos crecidos durante las experiencias de oxidación. Dicho método era aplicable sólo en los casos en que el espesor del film no superaba la profundidad de análisis y en que el elemento analizado formaba parte tanto del sustrato como de la capa de recubrimiento. Se determinaron espesores dentro de un error del 7%.

Se desarrolló un programa de cálculo para efectuar la deconvolución de los espectros XPS. El mismo utiliza una función unitaria de tipo asimétrico y permite un buen ajuste entre la curva experimental y la teórica resultante de la convolución de las unitarias obtenidas.

Se efectuaron oxidaciones de Zr, Zircaloy-2 y Zr-2,7% (at)Sn, en atmósfera de O₂ seco, y a presión de 10⁻⁸ Torr y temperatura ambiente.

Se estableció un rápido aumento de la concentración atómica de O en las etapas iniciales del proceso y luego un incremento muy lento hasta alcanzar saturación. Este comportamiento podría asimilarse a una cinética logarítmica.

No se observaron diferencias notables en la oxidación de Zr y aleaciones con distinto contenido de Sn evidenciando que el Sn no influye en la velocidad de oxidación en O₂ seco durante las primeras etapas.

Se determinó un espesor límite del óxido para $p = 10^{-8}$ Torr. Este fue de 14 ± 2 Å para todas las composiciones analizadas. Se determinó, mediante deconvolución de los espectros Zr 3d, la presencia de otro óxido, probablemente ZrO en forma de óxido tipo metálico, el cual se formaría en las primeras etapas de las oxidaciones. El mismo se encontraría en el film de óxido en

forma minoritaria respecto al ZrO_2 (relación 1/4 para espesores de 14 Å).

En las muestras con mayor contenido de Sn se observó en el óxido igual concentración de ese elemento que en el metal en volumen (2,66% at.).

En aleaciones con Sn el barrido con iones de argón produce remoción selectiva de los elementos lo que se traduce en concentraciones de Sn anormalmente altas (4,5% at.).

Se desarrolló un modelo de disolución, el cual permitió determinar los coeficientes de difusión de O en Zr, a bajas temperaturas, a partir de medidas con XPS.

Se analizaron las cinéticas de disolución de los óxidos de Zr en Zr puro y Zr-2,7% (at)Sn al calentar las muestras a 200; 250; 300 y 350°C. Se observaron comportamientos diferentes en el Zr puro y en la aleación: el primero presentaba sólo una etapa mientras que en la aleación se observaban dos, con distinta velocidad de disolución. Inicialmente se producía una rápida disolución del óxido; posteriormente la disolución continuaba en forma más lenta y finalmente se alcanzaba un estado estacionario. Para las temperaturas mayores (300 - 350°C) la etapa rápida no llegaba a detectarse debido a su corta duración.

Los coeficientes de difusión determinados a partir de la etapa "lenta" se ajustaron mejor a la extrapolación hacia bajas temperaturas de los resultados de otros autores. Se asoció a estos coeficientes un mecanismo de difusión en volumen y a los obtenidos en la etapa rápida un mecanismo de difusión por límite de grano.

Se estableció, mediante deconvolución de los espectros Zr 3d, la presencia del doblete atribuido al ZrO, el cual no disminuyó en igual grado que el correspondiente al del ZrO_2 durante la disolución por calentamiento. De acuerdo a los presentes resultados, el ZrO_2 se disuelve antes que el ZrO.

Se observó en todos los casos un espesor límite de los óxidos, sin posterior evolución al continuar la muestra a la temperatura de disolución. Igualmente, los % atómicos de Zr y O alcanzaron valores próximos al 50% sin registrarse posteriores disminuciones en las concentraciones de O.

REFERENCIAS - CAPITULO I

- (1) J. Ondart. La Recherche N^o 98 (1979), 232.
- (2) C.B. Duke and R. Park. Physics Today (Aug., 1972) 23.
- (3) K. Siegbahn y otros; ESCA-Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy. Almqvist and Wiksell, Uppsala, Sweden, 1967.
- (4) T. Carlson. Photoelectron and Auger Spectroscopy. Plenum Press, New York, 1975.
- (5) L. Pauling. The nature of the chemical bonds, 2nd Ed. New York (1945).
- (6) D.T. Clark. Electron Emission Spectroscopy. Editado por Dekeyser, Fiermans, Vanderkelen y Vennik, 1973.
- (7) B. Wannberg, U. Gelius and K. Siegbahn, J. of Physics E: Scientifics Instruments, vol. 7 (1974), 149.
- (8) R. Swingle and W. Riggs. CRS Critical Review in Analytical Chemistry, October 1975, 267-319.

REFERENCIAS - CAPITULO II

- (1) C.K. Jorgensen and H. Berthou; *Farad. Disc. Chem. Soc.* 54 (1973), 269.
- (2) J.H. Scofield; *J. Electron Spectr.* 8 (1976), 129.
- (3) P. Cadman, S. Evans, J. Scott and J.B. Thomas; *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II*, 71 (1975a).
- (4) S. Evans, R. Pritchard and J. Thomas; *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 10 (1977), 2483.
- (5) C.J. Powell; *Surf. Sci.* 44 (1974), 29.
- (6) R.F. Reilman, A. Msezane and S.T. Manson; *J. Electron Spectr.* 8 (1976), 389.
- (7) J. Adams, S. Evans, P. Reid, J. Thomas and J. Walters; *Anal. Chem. Vol.* 39, N^o 13 (1977) 2001.
- (8) M. Mehta, C.S. Fadley and P.S. Bagus; *Chem. Phys. Lett.*, 37, 454 (1976).
- (9) C.J. Powell and P.E. Larson; *Appl. of Surf. Sci.* 1 (1978) 186.
- (10) J. Szajman, J.G. Jenkin, R.C. Leckey and J. Lie Segang; *J. Electron Spectr.* 19 (1980) 393.
- (11) S. Evans, R. Pritchard and J. Thomas; *J. Electron Spectr.* 14 (1978) 341.
- (12) M. Janghorbani, M. Vulli and K. Starke; *Anal. Chem.* vol.47, N^o 13 (1975) 2200.
- (13) T.A. Carlson, J.C. Carver, L.J. Saethre, F. Santibáñez and G. Vernon; *J. Electron Spectros.* 5 (1974), 247.
- (14) B. Wannberg, U. Gelius and K. Siegbhan; *J. of Physics E.: Scientific Instruments* vol. 7 (1974) 149.
- (15) J.C. Helmer and N.H. Weichert; *Appl. Phys. Lett.*, 13 (1968) 266.

- (16) M. Vulli and K. Starke; J. of Phys. E. Scientific Instruments vol. 10 (1977) 158.
- (17) J.E. Castle and R.H. West; J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 19 (1980) 409.

REFERENCIAS - CAPITULO III

- (1) B. Cox, *Advances in corrosion science and technology*, vol.5, Plenum Press (1976), 173.
- (2) E.A. Gulbransen and K.F. Andrew, *Trans. AIME* 185 (1949) 515.
- (3) R. Charles, S. Barnartt and E. Gulbransen, *Trans. AIME* 212 (1958) 101.
- (4) R.E. Westerman, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 111, Nº 2 (1964) 141.
- (5) G. Béranger et P. Lacombe, *J. Nucl. Mat.* 16 (1965), 190.
- (6) E. Hillner, *J. Electrochem. Tech.* 4 (1966) 132.
- (7) R.A. Ploc, *J. Nucl. Mater.* 82 (1979) 411.
- (8) R.A. Ploc, *J. Nucl. Mater.* 91 (1980) 322.
- (9) H.B. Probst, E.B. Evans and W.M. Baldwin, USAEC Report AECU-4113 (1959).
- (10) J. Com-Nougue, Tesis (1972).
- (11) B. Cox, *Corrosion* 16 (1960) 188t.
- (12) B. De Gélas, Tesis (1968).
- (13) J.P. Pensler, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 381.
- (14) J. Levitan, J. Draley and J. Van Drunen, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 114, Nº 11 (1967) 1087.
- (15) J.K. Dawson, G. Long, W.E. Seddon and J.F. White, *J. Nucl. Mater.* 25 (1968) 179.
- (16) J. Nierlich and J. Païdassi, *C.R. Acad. Sc. Paris*, t. 267 (1968) 1429.
- (17) G. Missiroli, *J. Nucl. Mat.* 25 (1968) 93.
- (18) J. Païdassi et J. Nierlich, *C.R. Acad. Sc. Paris*, t 267 (1968) 1085.
- (19) E.A. Gulbransen and K.F. Andrew, *Trans. Met. Soc. AIME* 212 (1958) 281.
- (20) T. Kondo and T. Kumura, *J. Nucl. Mat.* 41 (1971) 121.
- (21) B. de Gélas, G. Béranger, C. Marion et P. Lacombe, *J. Nucl. Mat.* 20 (1966) 337.
- (22) M.G. Cowgill and W.W. Smeltzer, *J. Electrochem. Soc.* vol. 114 Nº 11 (1967) 1089.

- (23) P. Kofstad, High-temperature oxidation of metals, J. Wiley and Sons, Inc., New York (1966).
- (24) G. Béranger, PMM/A-217, CNEA (1976).
- (25) W.B. Pearson, Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals, Pergamon Press, London.
- (26) P. Kofstad and D. Ruzicka, J. Electroch. Soc. 110 (1963), 181.
- (27) R. Vest, N. Tallan and W. Tripp, J. Am. Ceram. Soc., 47 (1964) 635.
- (28) D.L. Douglass and C. Wagner, J. Electroch. Soc. 113 N° 7 (1966), 671.
- (29) F.A. Kroeger, J. Am. Ceram. Soc. 49 (4) (1966), 215.
- (30) D. Poulton and W. Smeltzer, J. Electroch. Soc. 117 N° 3 (1970) 378.
- (31) A. Madeyki, D. Poulton and W. Smeltzer, Acta Met. vol. 17 (1969), 579.
- (32) A. Kumar, D. Rajdev and D. Douglass, J. Am. Ceram. Soc. vol. 55 N° 9 (1972), 439.
- (33) J.L. Whitton, J. Electroch. Soc. 115 N° 1 (1968), 58.
- (34) B. Cox and J. Pensler, J. Nucl. Mat. 28 (1968), 73.
- (35) J. Leredde, G. Béranger, C. Roques-Carmes et P. Lacombe (citado en PMTM/R-4 CNEA-AC 23/82), 1982.
- (36) G. Béranger et P. Lacombe, Rev. Hautes Tempéret Réfract., t 3 (1966) 235.
- (37) G. Béranger, F. Deffaut, B. de Gélas et P. Lacombe, J. Nucl. Mat. 19 (1966) 290.
- (38) B. de Gelas, G. Béranger et P. Lacombe, J. Nucl. Mat. 28, N° 2 (1968) 185.
- (39) J. Débouigne, Metaux, Corrosion, Industrie Vol. XLII, N° 499 (1967) 89.
- (40) B. Cox and A. Donner, J. Nucl. Mat. 47 (1973) 72.
- (41) R.A. Ploc, J. Nucl. Mat. 28 (1968) 48.
- (42) H. Schneider, Mikrochim. Acta Suppl. 8 (1978) 144.
- (43) B.W. Veal, D.J. Lam and D.G. Westlake, Phys. Rev. B19 (1979) 2856.

- (44) J.S. Foord, P.J. Goddard and R.M. Lambert, *Surf. Sci.* 94 (1980) 339.
- (45) E. Fromm and O. Meyer, *Surf. Sci.* 74 (1978) 259.
- (46) A. Baragiola, *Introducción al análisis de superficies*, PMTM/A-26 CNEA-AC 24/82.
- (47) V.G. Scientific ESCA 3 MK II Operating Instructions. Sección 4.4.
- (48) R. Holm and S. Storp, *Appl. Phys.* 9 (1976) 217.
- (49) K. Wandelt, *Surf. Sci. Reports* vol. 2 N^o 1 (1982).
- (50) L. Porte, M. Demosthenous et Tran Minh Duc., *J. Less, Common Metals* 56 (1977) 183.
- (51) O. Johnson, *Chemica Scripta* 6 (1974) 202.
- (52) W.B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals*, Pergamon Press, London (1967) Vol. 2, 493.
- (53) T. Furuta and H. Motohashi, *J. Nucl. Mat.* 95 (1980) 303.
- (54) P.H. Holloway, *J. Vacuum Sci. Technol.* 18 (1981) 653.
- (55) M.J. Mindel et S.R. Pollack, *Acta Metall.* 17 (1969) 1441.
- (56) R. Miranda, J. Rojo and M. Salmeron, *Solid State Commun.* 35 (1980) 83.
- (57) D. Douglass and J. Van Landuyt, *Acta Met.* 13 (1965) 1069.
- (58) J. Decours, J. Frenkel, H. Loriais, P. Baqué and M. Weisz, *J. Nucl. Mat.* 30 (1969) 196.
- (59) P.K. Haff, *Appl. Phys. Letters* 31 (1977) 259.
- (60) P. Norton, R. Tapping and J. Goodale. *Surf. Sci.* 65 (1977), 13.

CAPITULO IV - REFERENCIAS

- (1) J.P. Pemsler, J. Nucl. Mat. I (1962) 16.
- (2) J. Debuigne, Metaux, Corrosion, Industrie N^o 501 (1967), 186.
- (3) M. Davis, K. Montgomery and J. Standring, J. Inst. Metals 89 (1961) 172.
- (4) G. Béranger, Tesis. Universidad de Paris (1967) 49-55.
- (5) D. Quataert and F. Coen-Porisini, J. Nucl. Mat. 36 (1970) 20.
- (6) J. Foord, P. Goddard and R. Lambert, Surf. Sci. 94 (1980) 339.
- (7) A. Denis, E. Moyano y E. García, J. Nucl. Mat. 110 (1982) 11.

APENDICE I

I. NUEVAS TECNICAS DE ANALISIS DE SUPERFICIES

I.1 Superficies Sólidas:

La descripción completa de una superficie implica poder precisar:

- Especies atómicas presentes en las últimas capas.
- Cómo están ubicadas dichas especies.
- Cómo están distribuidos sus electrones de valencia.

Respuestas a estas preguntas pueden ser provistas por una o varias técnicas. La decisión sobre cuál aplicar está condicionada por la disponibilidad de instrumental o por la existencia y/o simplicidad del modelo teórico que la fundamenta.

I.2 Técnicas de Análisis Superficial

Mencionaremos algunas de las técnicas de uso más corriente en la actualidad para la caracterización de superficies sólidas. Dos aspectos generales de la preparación de las muestras son comunes a todas ellas:

- Las muestras deben ser preparadas en alto vacío ($p = 10^{-10}$ a 10^{-12} mmHg), de forma tal que el estado de la superficie permanezca constante para un experimento de aproximadamente 1 hora de duración.
- Muestras monocristalinas son en general necesarias dada la dificultad de caracterizar muestras policristalinas.

Otra característica que comparten es la planaridad de la superficie analizada.

La Tabla I.1 agrupa las nueve técnicas que son específicas para el análisis de superficie. Están clasificadas de acuerdo al tipo de partícula que se hace incidir sobre la muestra y al tipo de partícula emergente, llevando, esta última, información de la superficie analizada.

TABLA 1.1

PARTICULA INCIDENTE	PARTICULA EMERGENTE		
	Rayos X	e ⁻	iones
UV	-	UPS	
Rayos X		XPS	-
e ⁻	APS	AES, IS	
iones	IEX	INS	ISS, SIMS

UPS - Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
 XPS - X-Ray Photoelectron Spectroscopy
 APS - Appearance Potential Spectroscopy
 AES - Auger Electron Spectroscopy
 IS - Ionisation Spectroscopy
 IEX - Ion Excited X-Rays
 INS - Ion Neutralisation Spectroscopy
 ISS - Ion Scattering Spectroscopy
 SIMS - Secondary Ion Mass Spectroscopy

UPS Las partículas incidentes son fotones de luz ultravioleta. En general se utiliza He I y II y Ne I y II (Tabla 1.2.).

Provee información sobre la estructura de la banda de valencia.

Las bandas de valencia en los elementos sólidos no son suficientemente características para que cada elemento tenga un único espectro UPS. Sin embargo, cambios en el espectro de banda de valencia por reacciones superficiales son bien notables. Esta técnica por lo tanto provee información de naturaleza química pero no composicional.

XPS Permite la medida directa de las energías de ligadura de los electrones de las capas interiores por lo que es muy adecuada para análisis composicional.

La posición en energía de los picos del elemento estudiado depende del estado de combinación del mismo. Una adecuada medición de las posiciones y corrimientos de dichos picos brindará información sobre el entorno químico del átomo.

- APS Esta técnica permite el análisis composicional y químico. Dado que mide el umbral de producción de rayos X blandos característicos de la superficie sólida, en principio es posible obtener con ella información sobre la composición de la misma, y en ciertos casos ha sido usada para tal fin. Sin embargo se ha encontrado que algunos elementos no dan espectros APS, mientras que otros muestran umbral débil; es así que la utilidad de la técnica para obtener información composicional es limitada.
- La aplicación más importante de APS es la de obtener información sobre la densidad de estados no ocupados por encima del nivel de Fermi.

- AES Los electrones característicos Auger son producidos como el resultado final de la ionización de una capa interior por un electrón o fotón incidente.

La vacancia creada en la capa electrónica interna es llenada por un electrón de otra capa y la diferencia de energías puede dar lugar a la emisión de un fotón de rayos X (APS), o un electrón característico Auger. Se trata de electrones de baja energía que son frenados por la materia si provienen de capas atómicas profundas. Esta técnica provee entonces información sobre la composición de las capas más superficiales de la muestra.

Es posible el análisis de cualquier elemento salvo H y He donde el proceso Auger no puede tener lugar. Esta técnica permite también formar la imagen de la distribución de un elemento en superficie y comparar la misma con una micrografía convencional de SEM (Scanning Electron Microscopy).

- IS En este caso, al igual que en XPS, se determina la energía de ligadura de las capas internas del átomo, pero la partícula incidente es un electrón.

El espectro está formado por escalones y se recurre a la

doble diferenciación para acentuar sus características. Este método permite el análisis composicional pero no el químico. Proporciona información similar a XPS pero su sensibilidad y rango de aplicación son mucho menores.

En esta técnica se bombardea la muestra con iones pesados o protones (PIX) (Proton Induced X-Rays) y se analiza la radiación X característica. La ventaja que presenta sobre idéntico análisis, usando electrones (microsonda electrónica) es que no hay en el caso de los iones un fondo continuo debido a la radiación de frenado "bremsstrahlung" acompañando la radiación X característica. Permite así analizar los elementos más livianos de la tabla periódica.

Esta técnica provee el análisis composicional en forma directa y sencilla.

La energía de los protones incidentes varía, en general, entre 150 y 500 eV. Los iones, en cambio, poseen energías entre 20 y 100 eV y permiten efectuar análisis de alta sensibilidad sobre elementos predeterminados, aún cuando estén en muy baja concentración, si se selecciona adecuadamente el ión incidente.

INS En este caso se bombardea la superficie a estudiar con átomos ionizados lentos. Se forma un sistema excitado entre el átomo y las primeras capas del sólido.

El sistema decae cuando la vacancia, en los niveles interiores del átomo, es llenada por un electrón proveniente de una capa llena del sólido y se excita un segundo electrón. Se obtiene un espectro que refleja la "densidad de transiciones", que es función de la densidad de estados de la banda completa y de la probabilidad de transiciones involucradas.

No es una técnica composicional pero sí produce información de naturaleza química puesto que considera las alteraciones por reacciones químicas en las bandas completas de los sólidos en superficie.

ISS En este caso los iones incidentes poseen energías suficientes para producir una interacción con los átomos superficiales tipo colisión de dos cuerpos. El ión incidente es retrodifundido con una energía que es función de las masas de ambas partículas y del ángulo de difusión, el que en general es de 90° .

Si la superficie está compuesta por diversos tipos de átomos con diferentes masas, el espectro estará constituido por una serie de picos netos.

Si los iones incidentes poseen energías muy altas, pueden penetrar más profundamente y perder energía por otras colisiones. El resultado será el ensanchamiento de los picos. Es necesario utilizar iones de baja energía.

Esta técnica brinda sólo información sobre la composición de la superficie.

SIMS En esta técnica los iones incidentes frenan su trayectoria cerca de la superficie transfiriendo su energía a átomos de la misma. Estos son eyectados en forma de gas y se analizan considerando sus masas diferentes.

Los iones analizados serán representativos de los elementos superficiales si la velocidad de remoción de los mismos es tan baja que permite el análisis de fracciones de monocapa.

Para ello la corriente de iones primarios debe ser del orden de 10^{-9} A/cm² sobre superficies de varios mm². Permite análisis químico y composicional de todos los elementos presentes en la superficie, inclusive el H pero sólo brinda, en el estado actual de la técnica, información cualitativa. Los compuestos son difícilmente identificables.

Para facilitar la comparación de estas técnicas y resumir sus características principales, se confeccionó la Tabla 1.2. En ella figura, 1) las partículas incidentes y emergentes con sus respectivas energías; 2) el "volumen" de la región analizada definido por la profundidad de análisis (en monocapas) y la resolución espacial y 3) la sensibilidad de dichas técnicas.

TABLA 1.2

Técnica	Partícula incidente	Energía	Partícula emergente	Energía	Profundidad de análisis (monocapas)	Resolución espacial	Sensibilidad (monocapas)
UPS	Fotones	He I = 21,2 eV He II = 40,8 eV	fotoelectrones	0 a 20 eV	1 a 6	gran área	0,5
XPS	Fotones	Mg K α = 1253,6 eV Al K α = 1486,6 eV	fotoelectrones (electrones Auger)	0 a 1500 eV	1 a 8	0,1 a 30 mm ²	$\sim 10^{-3}$
APS	Electrones	0 a 1500 eV	fotones rayos X blandos	0 a 1500 eV	1 a 5	gran área	$\sim 10^{-2}$
AES	Electrones	2 a 5 KeV	electrones Auger	0 a 2000 eV	1 a 4	10 ⁻⁸ a 0,1 mm ²	$\sim 10^{-3}$
IS	Electrones	0 a 1500 eV	disminución característica de electrones	0 a 1000 eV	1 a 6	10 ⁻⁸ a 0,1 mm ²	$\sim 10^{-2}$
IEX	Iones Fotones	20 a 500 KeV	fotones Rayos X	0 a 10000 eV	1 a 50	1 a 6 mm ²	$\sim 10^{-5}$
INS	Iones	~ 5 eV	electrones Auger (banda de valencia)	0 a 20 eV	1 a 6	gran área	$\sim 5 \cdot 10^{-2}$
ISS	Iones	2 a 40 KeV	Iones difundidos elásticamente	$E_i/E_p = 0$ a 1	1	1 a 3 mm ²	$\sim 10^{-3}$
SIMS	Iones	1 a 4 KeV	Iones secundarios, positivos o negativos.	0 a 500 amu*	1 a 2	3 mm ²	$\sim 10^{-6}$

E_i = energía del ión difundido

E_p = energía primaria

* En esta técnica no interesa la energía de las partículas emergentes sino su masa.

Volumen Analizado (Profundidad de análisis):

En esta columna se intenta reflejar hasta qué punto cada técnica es representativa de la superficie que analiza y cuál es la influencia que sufre de las capas subsuperficiales (se considera como "superficie" a la capa de aproximadamente 30 Å de profundidad).

En el caso de los electrones, se conoce que la profundidad

de escape de los mismos en los diversos materiales es función de su energía cinética y que por arriba de 500 eV la profundidad de escape aumenta rápidamente. Eso implica que en todas las técnicas donde los electrones superen esa energía cinética, habrá contribución de las capas subsuperficiales.

La técnica IEX presenta un rango de profundidad de análisis de 1 a 50 monocapas. Esta dispersión se explica considerando que para cada elemento se debe elegir el tipo, energía y ángulo de incidencia adecuados del ión primario y que no todos los elementos son igualmente bien analizados.

Resolución Espacial:

En este caso la resolución espacial está relacionada con el área analizada.

En AES, el diámetro del haz de electrones primarios puede reducirse a $\sim 1000 \text{ \AA}$, permitiendo el análisis de pequeños precipitados, inclusiones, etc.

Sensibilidades relativas:

La sensibilidad superficial está expresada en monocapas, considerando un análisis bidimensional. Sin embargo, conociendo la densidad del elemento analizado, la resolución espacial y la profundidad de análisis, se puede efectuar la conversión a microgramos o a partes por millón.

De lo expuesto anteriormente se infiere que no hay ninguna técnica que provea toda la información requerida sobre una superficie sin registrar influencia de las capas subyacentes, sin dañar la superficie, con alta sensibilidad y buena resolución espacial.

En general es necesaria la aplicación de más de una técnica y muchos equipos están contruidos con ese criterio. En una misma cámara de vacío se implementan dos o más técnicas complementarias. En especial, las técnicas de XPS y AES se combinan frecuentemente para obtener información composicional y química de grandes áreas (XPS) e información composicional de áreas muy pequeñas (AES).

APENDICE II

11.1. Determinación de espesores

Hasta el presente se han publicado varios trabajos sobre métodos de determinar espesores de capas delgadas mediante XPS. La mayoría de ellos (1, 2, 3) utiliza el barrido con iones de argón, cuyo inconveniente mayor radica en la necesidad de conocer el "rendimiento" del sputtering para el elemento en estudio y bajo las condiciones experimentales de cada caso. Lewis en su trabajo (3) expuso un método basado en medir la atenuación del pico 2p del Cu del sustrato al atravesar los fotoelectrones el film protector cuyo espesor se deseaba determinar. Curiosamente este método dio resultados en desacuerdo con otros dos que aplicó en el mismo trabajo.

Hirokawa y col. (4) desarrollaron un procedimiento analítico para la determinación del espesor de capas que contenían los mismos componentes que el sustrato. Dado que este es el caso de los óxidos, se adaptó este método para el cálculo de los espesores de los óxidos formados durante las distintas experiencias de este trabajo. Como objetivo más amplio se tendió a poner a punto un medio de estimar espesores de films que contuviesen elementos en común con el sustrato y cuyos espesores fuesen del orden del camino libre medio de los fotoelectrones de los elementos en estudio.

11.2. Cálculo

Como ya se expuso en el Capítulo II, la intensidad fotoelectrónica producida por el elemento i , que se encuentra a la concentración N_i en una muestra masiva, depende de parámetros instrumentales y de la propia muestra

$$I_i^\infty = k I_x T(E_i) \sigma_i \lambda(E_i) N_i$$

donde:

I_x es la intensidad de los rayos X incidentes; $T(E_i)$ la tras-

misión del analizador; σ_i la sección eficaz de fotoionización del nivel involucrado del elemento i y $\lambda(E_i)$ el camino libre medio de difusión inelástica de los fotoelectrones i .

Esta expresión implica las suposiciones antes enunciadas:

- El efecto de la difusión elástica de los electrones es pequeño. En una muestra policristalina se promedia.
- El camino libre medio de los fotones de rayos X es mucho mayor que el de los fotoelectrones.
- La reflexión y refracción de los rayos X y de los electrones en la superficie es despreciable.

La relación de intensidades de los elementos i y j de la muestra masiva es:

$$\frac{I_i^\infty}{I_j^\infty} = \frac{T(E_i) \sigma_i \lambda(E_i) N_i^\infty}{T(E_j) \sigma_j \lambda(E_j) N_j^\infty} \quad (1)$$

En el caso en que la muestra esté recubierta por un film delgado de espesor t , con el elemento i a la concentración N_i^t y tal que $t \leq \lambda_i$, la intensidad fotoelectrónica de i estará formada por la contribución del sustrato y de la capa:

$$I_i^t = k I_x T(E_i) \sigma_i \lambda_i(E) \left[(N_i^\infty - N_i^t) e^{-t/\lambda_i \cos \alpha} + N_i^t \right]$$

Se considera que la intensidad fotoelectrónica se atenúa exponencialmente a lo largo de su recorrido en la muestra y que α es el ángulo formado por la normal a la superficie de la muestra y la dirección de emisión de los electrones que entran al analizador.

La relación de intensidades para dos elementos i y j , presentes tanto en el sustrato como en el film, será:

$$\frac{I_i^t}{I_j^t} = \frac{T(E_i) \lambda_i \sigma_i \left[(N_i^\infty - N_i^t) e^{-t/\lambda_i \cos \alpha} + N_i^t \right]}{T(E_j) \lambda_j \sigma_j \left[(N_j^\infty - N_j^t) e^{-t/\lambda_j \cos \alpha} + N_j^t \right]} \quad (2)$$

De esta expresión pueden calcularse las concentraciones N_i^t y N_j^t si se conoce t o el espesor en caso de conocerse las concentraciones en el film.

La relación de parámetros dependientes de la muestra y del equipo

$$Y = \frac{T(E_i) \lambda(E_i) \sigma_i}{T(E_j) \lambda(E_j) \sigma_j}$$

puede determinarse utilizando una muestra masiva en la cual los elementos i y j se encuentren en las mismas concentraciones que en el film. Aplicando la ecuación (1) se determina Y .

11.3. Aplicación al ZrO_2

El objetivo fue determinar, mediante la relación de intensidades XPS del oxígeno y del circonio, el espesor del óxido ZrO_2 formado bajo las distintas condiciones de oxidación de este estudio. También se lo utilizaría para determinar la variación del espesor del óxido durante las experiencias de disolución del mismo a diferentes temperaturas.

La determinación del valor de Y se realizó considerando que en el equipo utilizado, con analizador hemisférico y potencial retardador, la relación $\lambda(E_i) T(E_i)$ es constante (Capítulo II). De allí que

$$Y = \frac{\sigma_o}{\sigma_{Zr}}$$

considerando los picos O_{1s} y $Zr 3d$ con secciones eficaces

$\sigma_o = 0,62$ y $\sigma_{Zr} = 2,25$ respectivamente, se obtuvo $Y = 0,2756$.

Mediante la utilización de una muestra con una gruesa capa de ZrO_2 se determinó también, con la aplicación de (1), el valor de Y . Se intentó así confirmar, utilizando una muestra patrón, el valor de Y y al mismo tiempo comprobar la validez de la aproximación $(E_i) T(E_i) = cte$ utilizada. La relación N_o/N_{Zr} en ZrO_2 es $1/2$. La aplicación de (1) dio como resultado $Y = 0,286$ que se considera en buen acuerdo con el calculado mediante las secciones eficaces. Se adoptó el valor $Y = 0,2756$.

Los valores $\lambda_o \cong 12 \text{ \AA}$ y $\lambda_{Zr} = 14 \text{ \AA}$, se obtuvieron de la curva universal (Fig. 1.14) y se consideró que los valores de λ no se modificaban por la existencia de una capa fina de composición diferente. Atendiendo al requerimiento que el espesor del film fuese del orden del valor de λ , se consideró que serían las primeras capas del metal las que contribuirían a la señal XPS, en las cuales la concentración de O en Zr alcanzaría la saturación (29% at.). Se atribuyeron así los valores

$$N_o^t = 66,66; \quad N_{Zr}^t = 33,33; \quad N_o^\infty = 29; \quad N_{Zr}^\infty = 71 \quad \text{y} \quad \alpha = 30^\circ.$$

La resolución de la ecuación (2) para obtener t no es posible en forma analítica por lo que se recurrió a una solución numérica.

Se intentó encontrar el cero real de la función continua de una variable $f(t)$

$$f(t) = \frac{I_i^t}{I_j^t} - Y \frac{\left[(N_i^\infty - N_i^t) e^{-t/\lambda_i \cos \alpha} + N_i^t \right]}{\left[(N_j^\infty - N_j^t) e^{-t/\lambda_j \cos \alpha} + N_j^t \right]}$$

y así obtener el valor de t que anulara la función. Se utilizó la subrutina NB01A, la cual define un intervalo $[\alpha, \beta]$ donde se cumple que el signo de $f(\alpha)$ es opuesto al de $f(\beta)$. El cero se ubica allí por una combinación de interpolaciones lineales y subdivisiones del intervalo. Fue necesario limitar el número de funciones de evaluación para lo cual se especificó un valor error ϵ tal que cualquier valor t para el que $|f(t)| < \epsilon$ fuese con-

siderado como solución. Se fijó $\epsilon = 10^{-3}$.

REFERENCIAS

- (1) N.S. McIntyre and D. Zetaruk, *J. Vac. Sci. Technol.*, 14 (1977), 181.
- (2) F. Pons, J. Le Heriey and P. Langeron, *Surf. Sci* 69 (1977) 565.
- (3) G. Lewis and P. Fox, *Corrosion Sci.* vol. 18 (1978), 645.
- (4) K. Hirokawa, S. Susuki, K. Abiko, H. Kimura and M. Oku, *J. Electron Spectros. and Relat. Phenom.* 24 (1981), 243.

APENDICE III

DECONVOLUCION DE ESPECTROS XPS

Los espectros XPS se componen de las señales producidas por los fotoelectrones característicos de los elementos constitutivos de la superficie de la muestra cuya concentración es suficientemente alta ($\geq 1-2\%$). Es frecuente que dos o más picos estén lo bastante cerca como para que sus intensidades se distribuyan en un único espectro general y sea necesario deconvolucionar el mismo para conocer las componentes que le dan origen. Este es el caso de los dobletes provenientes del desdoblamiento spin-órbita y el de la mayoría de los óxidos, cuyos picos característicos se ubican entre 1 y 4 eV del pico del metal, produciéndose solapamientos entre unos y otros (Fig. 1.a).

Para realizar la deconvolución de los espectros es necesario utilizar un espectro unitario $U(E-E_0)$ cuya forma refleje la forma de los picos netos XPS. La distribución de picos estará dada por otra función, $D(E_0)$, tal que el espectro medido experimentalmente pueda expresarse como

$$N(E) = \int_{-\infty}^{\infty} D(E_0) U(E - E_0) dE_0 \quad (1)$$

En general $U(E - E_0)$ es una función de tipo gaussiana y de la expresión (1) es posible despejar $D(E_0)$ dado que se conocen $N(E)$, medición experimental y $U(E - E_0)$, espectro unitario elegido, con lo cual se tendría la distribución de picos unitarios que dan origen al espectro experimental.

Se probó en principio un método en base a los polinomios de Hermite.

Dado que la función generatriz de los polinomios de Hermite es

$$e^{-E^2 + 2 E E_0} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{E^n}{n!} H_n(E_0)$$

se puede escribir

$$e^{-(E - E_0)^2} = \sum_n \frac{e^{-E_0^2} H_n(E_0) E^n}{n!}$$

que puede ser usada para resolver la ecuación integral (1)
(Methods of Theoretical Physics, Philip M. Morse, Part 1, 1953)

$$N(E) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(E - E_0)^2} D(E_0) dE_0 \quad (2)$$

Desarrollando $D(E_0)$ en polinomios de Hermite se tiene

$$D(E_0) = \sum_n a_n H_n(E_0)$$

y con la integral de normalización

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_n^2 e^{-E^2} dE = 2^n (n!) \sqrt{\pi} \quad (3)$$

la ecuación (2) resulta

$$\begin{aligned} N(E) &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(E - E_0)^2} \sum_n a_n H_n(E_0) dE_0 \\ N(E) &= \sum_n \sum_m \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-E_0^2} H_m(E_0) E^m}{m!} a_n H_n(E_0) dE_0 \\ N(E) &= \sum_n \sum_m \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-E_0^2} H_m(E_0) H_n(E_0)}{m!} a_n E^m dE_0 \end{aligned}$$

La integral, de acuerdo a la ecuación (3), es igual a:
 $2^n a_n \sqrt{\pi} E^n, \neq 0$ para $m = n$.

El problema entonces se reduce a calcular:

$$N(E) = \sqrt{\pi} \sum_n 2^n a_n E^n \quad (4)$$

donde $a_n = D^{(n)}(0) / [2^n n! \sqrt{\pi}]$

$$\text{con } D^n(0) = \left. \frac{d^n D}{dE^n} \right|_{E=0}$$

$$\therefore D(E) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_n \frac{N^n(0)}{2^n n!} H_n(E)$$

Un problema que se presenta es el de limitar el número de términos del desarrollo en serie (4).

El inconveniente de esta solución radica en que $D(E)$ es una función continua y en general $D(E)$ debe ser una función tipo δ (Fig. 1.b).

Los espectros XPS se adquieren en forma de histograma, registrando el número de cuentas para determinadas posiciones en energía (canales). Utilizar una función continua implica asignar valores a la función entre canales. Por esta razón se intentó resolver el problema en forma más adecuada, escribiendo la ecuación (1) en forma de sumatoria:

$$N(E_n) = \sum_{m=1}^M U(E_n - E_m) D(E_m)$$

y el problema es el mismo de antes: dados $N(E_n)$ y la función unitaria $U(E_n - E_m)$ despejar $D(E_m)$.

Hay que hacer notar que en la práctica $N = M$ es decir, el número de canales en los que está definido el espectro $N(E_n)$ es igual al número de canales en donde estarán definidos los espectros unitarios que lo componen.

En la confección del programa de cálculo se utilizó la subrutina de Harwell MA20B que calcula la solución en l_1 de un sistema sobredeterminado de m ecuaciones lineales con n incógnitas. Es decir,

$$\text{dado } \sum_{j=1}^n a_{ij} x_j = b_i \quad i = 1, 2, \dots, m; \quad m \geq n$$

Calcula el vector solución $x = \{x_j\}$ tal que la suma de los valores absolutos de los residuos

$$F(X) = \sum_{i=1}^m \left| b_i - \sum_{j=1}^n a_{ij} x_j \right| = \text{mínimo}$$

con la condición de que los $x_j \geq 0$ para $j = 1, 2, \dots, n$.

En nuestro problema ($m = n$) a_{ij} representa la matriz de los posibles espectros unitarios que, en el caso de usar una gaussiana (Fig. 1.c), es:

$$a_{ij} = \frac{e^{-(E_i - E_j)^2/2\sigma}}{\sum_i e^{-(E_i - E_j)^2/2\sigma}}$$

dado que para que

$$\sum_i b_i = \sum_i x_i$$

debe ser

$$\sum_i b_i = \sum_j x_j \sum_i \frac{e^{-(E_i - E_j)^2/2\sigma}}{A} \quad \text{con}$$

$$\frac{\sum_i e^{-(E_i - E_j)^2/2\sigma}}{A} = 1$$

y $A = \sum_i e^{-(E_i - E_j)^2/2\sigma}$ factor de normalización.

Cualquier otra función unitaria puede ser usada. Es muy importante la condición $x_j \geq 0$ para que el problema tenga una solución real. Sin esa condición seguramente existe un mejor ajuste de los valores de $x_j \geq 0$ pero que carece de sentido físico.

La ventaja de este método es que permite una solución para x_j (o $D(E)$) como la dibujada en la Fig. 1.b, imposible de obtener.

ner por un método que necesita de funciones desarrollables en serie de n términos (n finito).

El programa confeccionado se transcribe al final del apéndice. En el mismo está prevista una función unitaria asimétrica de la forma:

$$U(E) = e^{-(E - E_0)/2\sigma}$$
 desde el máximo hacia el lado de las energías cinéticas mayores (menores de ligadura). $2\sigma =$ ancho natural γ

$$U(E) = \frac{\cos \left[\frac{\pi \alpha}{2} + (1 - \alpha) \arctan \frac{E/\sigma}{\sigma} \right]}{\left[E^2 + \sigma^2 \right]^{(1 - \alpha)/2}}$$

hacia las energías cinéticas menores.

En el programa se designan como

EC : intervalo en energías = 0,1 eV

SIGMO = SIGMA (con $K = 1$) = $\sigma/2$

ALFA = ALFA 1 : parámetro de asimetría $\alpha = 0,01$.

SIG 1 = semiancho a altura mitad de la gaussiana.

SIG 2 = $2\sigma - \text{SIG 1}$: semiancho a altura mitad de la función asimétrica.

QQQ = factor de normalización para igualar a 1 el valor de la función asimétrica en E_0 .

B(K) = mediciones experimentales (número de cuentas) del espectro, sin fondo (para c/canal K).

AI(I) = símbolos utilizados para la representación gráfica mediante la subrutina TRACE 1. Se prevén $J=31$ símbolos y los dos últimos, en cada caso, se asignan a los valores experimentales y a la curva resultante de convolucionar la distribución de espectros unitarios obtenida (teórica).

A(I) = valores x_j calculados por la subrutina MA20B.

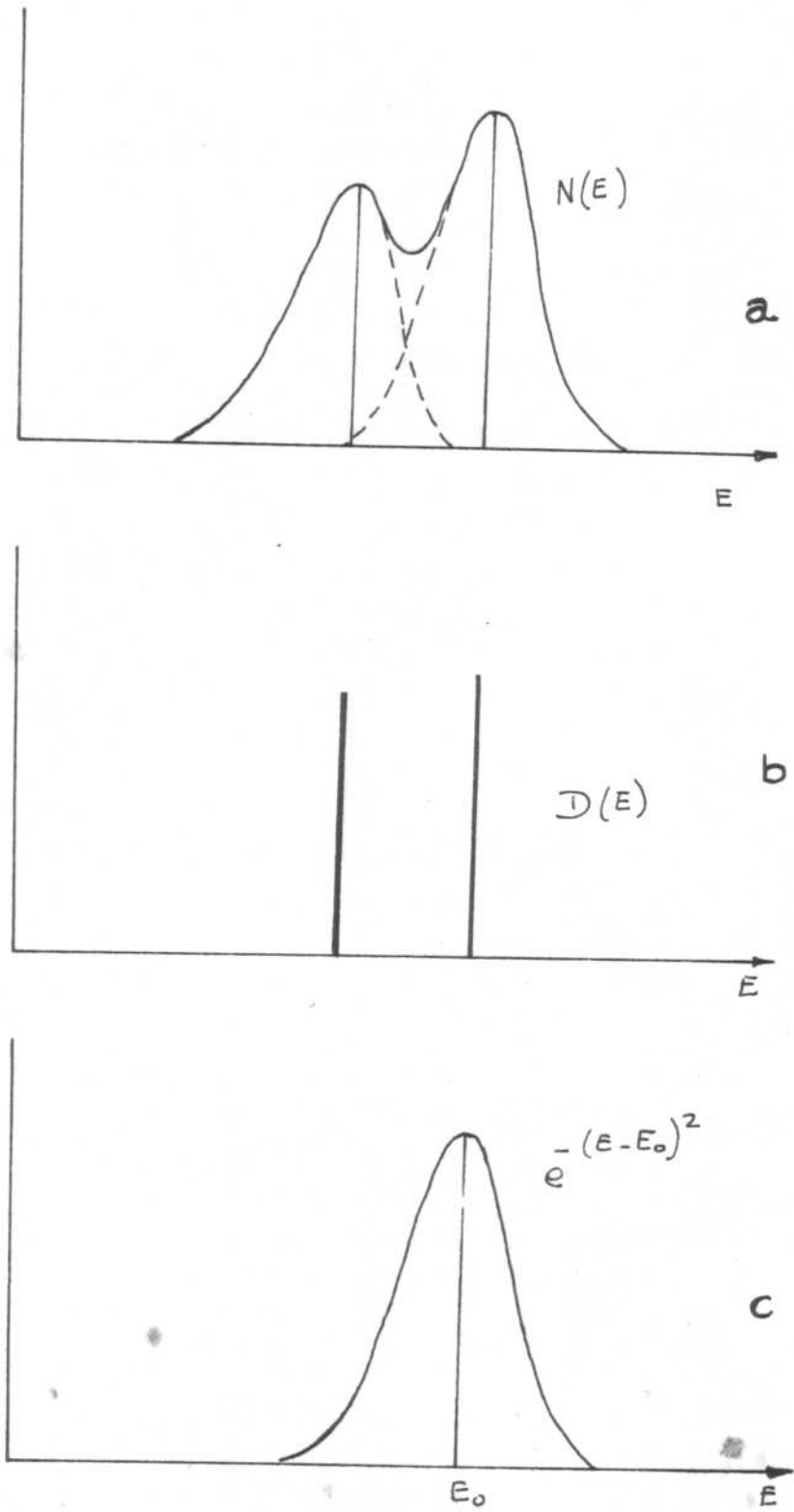


Figura 1

```

DIMENSION D(110),S(110),A(110),R(110),A1(31)
DIMENSION B(110),Q(112,112),P(112,112)
REAL*8 ALFA1,SIG11
INTEGER S
READ(5,1)N,KK,EC,SIGMO,ALFA1,SIG11
ALFA=ALFA1
SIG1=SIG11
M=N
FORMAT(I10,I3,2E14.7,F4.2,F7.3)
WRITE(6,9)EC,N,SIGMO,KK,ALFA,SIG1
FORMAT(2X,' EC=',E14.7,' N=',I7,' SIGMO=',E14.7,' KK=',I3,' ALFA
*=',F4.2,' SIG1 =',F7.3)
READ(5,2)(B(K),K=1,M)
FORMAT(8F10.0)
READ(5,3) (A1(I),I=1,31)
FORMAT(31A1)
DO 14 K=1,KK
SIGMA=SIGMO+(K-1)*0.05000E+00
WRITE(6,800) SIGMA
FORMAT(1X,'***** SIGMA=',E14.7,' *****')
SIG2=2.*SIGMA-SIG1
EXP1=EC*EC/2./SIG1/SIG1
WRITE(6,19)(I,B(I),I=1,N)
PAW2=EC/SIG2
QQQ=(COS(3.1415927*ALFA/2.))/(SIG2*SIG2)
**((1.-ALFA)/2.)
DO 13 I=1,N
AN=0
DO 22 J=1,N
ND=J-I
SIGPAW=PAW2*ND
SIGEXP=EXP1*ND*ND
IF(ND)444,445,445
IF(ABS(SIGEXP).LT.170.16(I,J)=EXP1-SIGEXP)
IF(ABS(SIGEXP).GE.170.16(I,J)=0.
GO TO 22
Q(I,J)=((COS(3.1415927*ALFA/2.+(1.-ALFA)*ATAN(SIGPAW)))/(ND*ND*EC)
*EC+SIG2*SIG2)**((1.-ALFA)/2.))/QQQ
CONTINUE
CONTINUE
I=40
WRITE(6,1111)(I,J,Q(I,J),J=1,M)
FORMAT(2X,'Q(',I2,',',I2,')= ',E14.7)
NS2=N/2
DO 145 I=1,N
AN=AN+Q(NS2,I)
DO 16 I=1,N
DO 16 J=1,N
Q(I,J)=Q(I,J)/AN
P(I,J)=Q(I,J)
DO 4 I=1,N
Q(I,N+1)=B(I)
IQ=112
TOLER=1.E-05
CALL MA20B(Q,D,A,R,S,IQ,M,N,TOLER)

```

```

SA=0.
SB=0.
DO 56 I=1,M
SA=SA+A(I)
56 SB=SB+B(I)
WRITE(6,55) SA,SB,Q(N+1,N+1)
55 FORMAT (1X,'SUMA DE A(I)=' ,F10.0,' SUMA DE B(I)=' ,F10.0,' ERROR=
*,E14.7)
WRITE(6,19)(I,A(I),I=1,N)
FORMAT(8(1X,'N(',I3,')=' ,F6.0))
NN=0
DO 20 J=1,M
IF(A(J).GT.0.) NN=NN+1
IF(A(J).EQ.0.) GO TO 20
DO 23 I=1,M
Q(I,NN) = P(M-J+1,I)*A(J)
IF(NN.GE.30) WRITE(6,333)
CONTINUE
FORMAT(2X,'HAY MAS DE 30 VARIABLES A GRAFICAR')
DO 24 I=1,M
Q(I,NN+1)=B(M-I+1)
Q(I,NN+2)=B(N-I+1)-D(M-I+1)
CALL TRACE1(A1,Q,M,NN)
DO 101 I=1,M
AM1=0
IF(A(I).GT.0. .AND. A(I+1).GT.0) GO TO 100
GO TO 101
AM1=AMAX1(A(I),A(I+1))
IF(AM1.EQ.A(I)) NI=I
IF(AM1.EQ.A(I+1)) NI=I+1
SUMA=A(I)+A(I+1)
A(NI)=SUMA
IF(NI.EQ.I+1) A(I)=0
IF(NI.EQ.I+1) A(I+1)=0
CONTINUE
NN=0
DO 201 J=1,M
IF(A(J).GT.0.) NN=NN+1
IF(A(J).EQ.0.) GO TO 201
DO 231 I=1,M
Q(I,NN) = P(M-J+1,I)*A(J)
IF(NN.GE.30) WRITE(6,333)
CONTINUE
DO 107 I=1,M
Q(I,NN+1)=B(M-I+1)
SUMO=0.
DO 1070 J=1,M
SUMO=SUMO+P(M-I+1,J)*A(J)
Q(I,NN+2)=SUMO
CALL TRACE1(A1,Q,M,NN)
CONTINUE
STOP
DEBUG INIT
END
SUBROUTINE TRACE1(A1,Q,M,NN)

```

```
DIMENSION AC(125),Q(112,112),A1(31)
AM=0.
NN2=NN+2
DO 15 I=1,120
15 AC(I)=A1(31)
DO 50 I=1,M
DO 50 J=1,NN2
50 AM=AMAX1(AM,Q(I,J))
DO 19 I=1,M
DO 59 J=1,NN2
LL=Q(I,J)/AM*120
IF(LL)100,100,101
100 LL=1
101 IF(LL-120)103,103,102
102 LL=120
103 AC(LL)=A1(J)
59 CONTINUE
WRITE(6,17)(AC(121-JA),JA=1,120)
17 FORMAT(1X,120A1)
DO 35 K=1,120
35 AC(K)=A1(31)
19 CONTINUE
RETURN
0 DEBUG INIT
END
```

EC= 0.1000000E+00 N= 85 SIGMD= 0.6800000E+00KK= 1.017A =0.01 SIG1 = 0.500

*** SIGMA= 0.6800000E+00 *****	N(1)= 310.	N(2)= 223.	N(3)= 332.	N(4)= 233.	N(5)= 424.	N(6)= 351.	N(7)= 342.	N(8)= 392.
	N(9)= 421.	N(10)= 412.	N(11)= 425.	N(12)= 490.	N(13)= 523.	N(14)= 426.	N(15)= 465.	N(16)= 487.
	N(17)= 545.	N(18)= 511.	N(19)= 593.	N(20)= 566.	N(21)= 539.	N(22)= 649.	N(23)= 608.	N(24)= 731.
	N(25)= 815.	N(26)= 783.	N(27)= 829.	N(28)= 941.	N(29)= 1051.	N(30)= 1036.	N(31)= 1090.	N(32)= 1077.
	N(33)= 1186.	N(34)= 1261.	N(35)= 1281.	N(36)= 1298.	N(37)= 1355.	N(38)= 1432.	N(39)= 1441.	N(40)= 1509.
	N(41)= 1613.	N(42)= 1804.	N(43)= 1867.	N(44)= 2009.	N(45)= 2018.	N(46)= 2163.	N(47)= 2114.	N(48)= 2213.
	N(49)= 2105.	N(50)= 2160.	N(51)= 2156.	N(52)= 1931.	N(53)= 1758.	N(54)= 1599.	N(55)= 1483.	N(56)= 1290.
	N(57)= 1190.	N(58)= 1144.	N(59)= 1164.	N(60)= 1099.	N(61)= 1189.	N(62)= 1228.	N(63)= 1370.	N(64)= 1429.
	N(65)= 1635.	N(66)= 1730.	N(67)= 1948.	N(68)= 2015.	N(69)= 2248.	N(70)= 2372.	N(71)= 2450.	N(72)= 2321.
	N(73)= 2348.	N(74)= 2330.	N(75)= 2011.	N(76)= 1829.	N(77)= 1604.	N(78)= 1126.	N(79)= 980.	N(80)= 719.
	N(81)= 381.	N(82)= 272.	N(83)= 147.	N(84)= 51.	N(85)= 0.			
SUMA DE A(I)= 101028.	SUMA DE B(I)= 99996.	ERROR= 0.3171502E+04						
N(1)= 1691.	N(2)= 0.	N(3)= 0.	N(4)= 0.	N(5)= 0.	N(6)= 0.	N(7)= 0.	N(8)= 0.	
N(9)= 0.	N(10)= 0.	N(11)= 495.	N(12)= 2121.	N(13)= 0.	N(14)= 0.	N(15)= 0.	N(16)= 0.	
N(17)= 0.	N(18)= 0.	N(19)= 0.	N(20)= 0.	N(21)= 0.	N(22)= 0.	N(23)= 0.	N(24)= 244.	
N(25)= 2550.	N(26)= 0.	N(27)= 224.	N(28)= 0.	N(29)= 0.	N(30)= 0.	N(31)= 0.	N(32)= 3180.	
N(33)= 4618.	N(34)= 0.	N(35)= 0.	N(36)= 0.	N(37)= 0.	N(38)= 0.	N(39)= 0.	N(40)= 0.	
N(41)= 0.	N(42)= 0.	N(43)= 10071.	N(44)= 0.	N(45)= 0.	N(46)= 0.	N(47)= 0.	N(48)= 0.	
N(49)= 20853.	N(50)= 7952.	N(51)= 0.	N(52)= 0.	N(53)= 0.	N(54)= 0.	N(55)= 0.	N(56)= 0.	
N(57)= 0.	N(58)= 0.	N(59)= 0.	N(60)= 0.	N(61)= 0.	N(62)= 0.	N(63)= 2846.	N(64)= 75.	
N(65)= 0.	N(66)= 0.	N(67)= 0.	N(68)= 0.	N(69)= 0.	N(70)= 0.	N(71)= 0.	N(72)= 44108.	
N(73)= 0.	N(74)= 0.	N(75)= 0.	N(76)= 0.	N(77)= 0.	N(78)= 0.	N(79)= 0.	N(80)= 0.	
N(81)= 0.	N(82)= 0.	N(83)= 0.	N(84)= 0.	N(85)= 0.				

