

PMM/T - 34/96

IT/T - 14/96



INSTITUTO DE
TECNOLOGIA

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN

COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C

DIFUSION DE Pb EN Ti- α : EFECTO DE LA IMPLANTACION IONICA EN LOS FENOMENOS DE TRANSPORTE DE MATERIA

Martha Líliliana Mirassou

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION CAC

Difusión de Pb en Ti- α : Efecto de la implantación iónica en los fenómenos de transporte de materia^(*)

Por Lic. Martha Liliana Mirassou

Directores
Dra. Fanny Dymont
Dr. Rodolfo Ariel Pérez

^(*) Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales.

República Argentina

1996

AGRADECIMIENTOS

Cualquier trabajo implica el esfuerzo y dedicación de un gran número de personas que, en mayor o menor medida, en forma visible o imperceptible se suma para que se logre el objetivo deseado. Este caso no escapa a la regla, por lo tanto quiero agradecer particularmente a aquellos que en forma directa colaboraron para su desarrollo, sin desmerecer la ayuda de aquellos otros que lo hicieron desde sus particulares áreas de trabajo.

Agradezco a Dra. Fanny Dymont, directora de este trabajo y al co-director Dr. Rodolfo Pérez por la dirección, dedicación y aliento permanente.

También a Silvia Balart por su colaboración desinteresada, y a todo el grupo de difusión: Horacio Dhers, M. Constanza Lugo, Daniel Goicochea, Manuel Iribarren, incluyendo a los “adoptados” Juan Carlos Ríos y Patricia Bozzano. Ellos no solo colaboraron en el trabajo es sí sino que también fueron y serán confidentes y depositarios de mis alegrías y broncas cotidianas.

A todo el personal del departamento de Materiales; en especial a la gente de metalografía, microscopía electrónica, microsonda, sin olvidar a la Dra. M. Ortiz por los innumerables “Laües” indexados y a la Dra. Delia Arias por la interesante discusión de temas relacionados con el trabajo.

Un agradecimiento particular al Dr. Gerardo García Bermudez, y a la gente del Laboratorio Tandar, ya que parte del trabajo se realizó en esas instalaciones con su colaboración. Lo mismo para el Dr. Moni Behar y la gente del Instituto de Física de la Universidad Federal de Rio Grande do Sul. Ellos lograron que los viajes de trabajo, lejos de casa, no parecieran tan largos.

Finalmente quiero agradecer a mi familia, por la paciencia y el cariño permanente.

Este trabajo se realizó parcialmente financiado por la Fundación Antorchas, CONICET (Proyecto PID-BID 0417), Convenio CONICET/CNPq y Proyecto Multinacional de Materiales OEA-CNEA.

INDICE

INTRODUCCION 1

CAPITULO 1

DIFUSION EN SOLIDOS CRISTALINOS

1.1 SOLIDOS CRISTALINOS5

1.1.1 Red cristalina5

1.1.2 Estructura cristalina6

1.1.3 Defectos en sólidos cristalinos7

1.1.4 Modelos teóricos para defectos intrínsecos en los metales hcp.....9

1.2 DIFUSION EN MATERIALES CRISTALINOS

1.2.1 Leyes de Fick..... 11

1.2.2 Mecanismos de difusión.....14

1.2.3 Teoría atómica de la difusión.....14

1.2.4 Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura.....18

1.2.5 RESULTADOS EXPERIMENTALES EXISTENTES

PARA LA MATRIZ α -Ti19

CAPITULO 2

EFEECTO DE LA RADIACION EN LOS METALES

2.1 DEFECTOS PUNTUALES.....24

2.2 EVOLUCION DE LA POBLACION DE DEFECTOS EN EL

REGIMEN DE CASCADAS.....30

2.3 DIFUSION AUMENTADA POR IRRADIACION.....32

2.4 DEFECTOS EXTENDIDOS.....34

2.5 ATRAPAMIENTO DE DEFECTOS.....34

2.6 RECUPERACION DEL DAÑO POR IRRADIACION.....36

2.7 DAÑO EN MATERIALES HCP.....	37
---------------------------------	----

CAPITULO 3:

TECNICAS DE ANALISIS CON IONES RETRODISPERSADOS

3.1 LA TECNICA DE RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTROMETRY.....	41
3.1.1 Blancos delgados.....	43
3.1.2 Blancos densos.....	46
3.2 LA TECNICA DE HEAVY ION RBS.....	48
3.2.1 Conversión número de canal-profundidad para la técnica de HIRBS.....	49
3.2.2 Conversión número de cuentas-concentración del difundente.....	51

CAPITULO 4

TRABAJO EXPERIMENTAL

4.1 PREPARACION DE LAS MUESTRAS.....	54
4.1.1 Tratamiento de crecimiento de grano.....	55
4.1.2 Orientación de los cristales.....	56
4.2 PREPARACION DE LOS PARES DE DIFUSION	
4.2.1 Evaporación.....	58
4.2.2 Implantación iónica.....	59
4.3 RECOCIDOS DE DIFUSION.....	59
4.4 OBTENCION DE LOS PERFILES DE DIFUSION.....	60
4.5 OBTENCION DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION	
4.5.1 Leyes de Fick y soluciones matemáticas.....	61

CAPITULO 5

RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSION

5.1 RESULTADOS OBTENIDOS.....	64
5.2 CALCULOS REALIZADOS POR EL PROGRAMA TRIM.....	70
5.3 DISCUSION.....	74

5.3.1 Resultados obtenidos a temperaturas mayores a 873 K.....74

5.3.2 Resultados obtenidos a temperaturas menores a 873 K.....77

CAPITULO 6

CONCLUSIONES.....88

APENDICE 1

CALCULO DE ERRORES.....90

INTRODUCCION

El Ti es un metal que, junto con el Zr y el Hf, pertenece al grupo IVB de la tabla periódica. Sus características fundamentales son su baja densidad y su excelente resistencia a la corrosión; la relación entre la resistencia mecánica y su baja densidad permiten su utilización como material estructural de gran interés tecnológico. Presenta una transformación alotrópica de una estructura hcp (α) de baja temperatura a una bcc (β) a $T_{\alpha\beta} = 1155 \text{ K}$ (0.65 a $0.68 T_{m\alpha}$ siendo $T_{m\alpha}$ la hipotética temperatura de fusión para la fase α calculada según el procedimiento sugerido por Ardell ¹ y usando nuevos datos termodinámicos ^{2,3}).

La fase Ti- α no había podido ser exhaustivamente investigada hasta hace muy poco tiempo, debido a los bajos valores esperados para los coeficientes de autodifusión por debajo de 973 K ($< 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$); un comportamiento similar se espera para los coeficientes de difusión (D) para difundentes sustitucionales en dicha fase.

Estos valores resultan prácticamente imposibles de medir usando técnicas tradicionales como seccionamiento directo, debido a la gran duración de los recocidos necesarios para obtener penetraciones del orden de unas pocas decenas de micrón. Por otra parte, la necesidad de contar con un isótopo radiactivo de vida media razonable para la utilización de esta técnica resulta una seria limitación para la medición de algunos sistemas.

El interés en conocer el comportamiento en difusión de los materiales del grupo IVB en su fase alfa se originó fundamentalmente en el Zr, debido a su utilización en la industria nuclear. Los primeros estudios de la autodifusión en fase α de Ti, Zr y Hf - realizados en policristales, en rangos de temperatura muy angostos en el caso de Ti y Zr por las limitaciones experimentales mencionadas arriba - mostraron un comportamiento "anómalo" en autodifusión": los valores de los parámetros que rigen el proceso de difusión, energía de activación Q y factor de frecuencia D_0 resultaron muy bajos, imposibles de ser explicados por un mecanismo de vacancias.

Por su interés para la industria nuclear, el Zr- α fue el elemento más intensamente estudiado. Cuando se dispuso de una técnica que permitió extender el rango de

temperaturas hacia abajo. como es el caso de Ion Beam Sputtering (IBS). se estudió la autodifusión en un monocristal de Zr- α , en el rango de temperaturas 1123-773K. Dicho estudio mostró un comportamiento “anómalo” aún mas severo que el conocido anteriormente: los parámetros de autodifusión Q y D_0 resultaron muy bajos en el intervalo de temperaturas 1123-973K, como lo previamente obtenido y por debajo de 973 K el gráfico de Arrhenius mostraba una curvatura negativa muy pronunciada y desconocida en metales hasta ese momento. ”

En 1985 G.Hood^{vi} sugirió un primer modelo para explicar dicho comportamiento, basado en la presencia de Fe en la matriz de Zr- α . El Fe tiene una solubilidad muy baja en dicha matriz y, asociado a ello, una difusividad extremadamente alta. En los años siguientes aparecieron otros dos trabajos^{vii viii} relacionando las “anomalías” de difusión a la presencia del Fe. Se encararon, entonces, trabajos experimentales tendientes a probar la influencia del contenido de Fe. Recientemente se pensó en el Ti- α como el elemento más apropiado del grupo para verificarlo. Esto debido a que la solubilidad sólida de las impurezas que son difusores ultra-rápidos en volumen (Fe, Co, Ni), que podrían enmascaran el comportamiento intrínseco del material, es uno o dos órdenes de magnitud mayor que en Zr- α . Un estudio con la técnica de IBS de la autodifusión de Ti- α ⁱⁱ, mostró un gráfico de Arrhenius recto pero parámetros Q y D_0 bajos, particularmente el D_0 . Posteriormente los mismos autores^{ix} trabajaron con Ti de mayor pureza obteniendo nuevamente un gráfico de Arrhenius recto con parámetros que se acercan más a los valores esperados si se supone que el mecanismo de autodifusión es el de vacancias.

Simultáneamente en nuestro laboratorio se había comenzado a estudiar la difusión de solutos sustitucionales en Ti- α en rangos extendidos de temperaturas al disponer de las técnicas de Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) y Heavy Ion RBS (HIRBS)^{x xi xii xiii xiv xv}.

En la Tabla I se presentan los valores de coeficientes de difusión accesibles con las diferentes técnicas de medición con que se cuenta en la actualidad; la segunda columna indica la resolución de cada técnica junto con la profundidad de análisis, que resulta ser la variable limitante para el uso de cada una de ellas en las mediciones de diferentes sistemas.

Tabla I: valores de coeficientes de difusión accesibles con las diferentes técnicas ^{xvi}

Método	Δx	$D(m^2/s)$
Seccionamiento con torno	(10-250) μm	$10^{-15} - 10^{-10}$
Seccionamiento por abrasión	(0.5-100) μm	$10^{-17} - 10^{-12}$
Micrótopo	(1-100) μm	$10^{-17} - 10^{-12}$
Ion Beam Sputtering (IBS)	(5-100) nm	$10^{-22} - 10^{-17}$
Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)	(1-100) nm	$10^{-23} - 10^{-17}$
Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)	(3-300) nm	$10^{-22} - 10^{-19}$
Heavy Ion RBS (HIRBS)	(0.01-3) μm	$10^{-21} - 10^{-16}$
Reacciones Nucleares	(20-100) nm	$5 \cdot 10^{-21} - 10^{-16}$

Con las técnicas de RBS y HIRBS se pueden construir, de una manera indirecta, perfiles de difusión de elementos más pesados que la matriz, con una profundidad de análisis de unos miles de Angstroms para RBS y del orden del micrón para HIRBS, incidiendo sobre la muestra con un haz monoenergético de partículas y analizando el espectro retrodispersado obtenido con un sistema detector-analizador multicanal.

Es una práctica común en la utilización de estas técnicas la implantación del material difundente cerca de la superficie, lo que implica irradiar la muestra a estudiar con iones pesados a bajas energías y, en algunos casos y de acuerdo a la necesidad, altas dosis. Es importante, entonces, descartar los efectos del daño realizado al implantar el difundente para obtener coeficientes de difusión realmente representativos de la matriz original, o si existiese daño permanente a las temperaturas trabajadas, poder identificarlo como tal, sin asignarle valor universal a los resultados .

En este trabajo se presenta un estudio realizado en la matriz Ti- α de la difusión de Pb. Es necesario tener un cuerpo de datos importante en esta matriz para poder caracterizar el comportamiento en difusión de los elementos Ti, Zr y Hf discriminando el mecanismo de difusión intrínseco de la posible influencia de las impurezas que inevitablemente existen en Zr- α

El capítulo 1 presenta, desde el punto de vista de su estructura cristalográfica, al Ti- α y se expone un panorama de la teoría de la difusión junto con lo que distintos autores, y en especial nuestro laboratorio, han aportado para el conocimiento del comportamiento en difusión de este material

El capítulo 2 abarca el tema del daño por implantación y su influencia en los procesos difusivos, aportando distintos trabajos publicados que permiten entender los procesos involucrados. El Capítulo 3 presenta los fundamentos físicos que sostienen las técnicas utilizadas y los algoritmos que permiten obtener los perfiles de difusión a partir de los espectros obtenidos, ya sea por RBS como por HIRBS. Finalmente los dos últimos capítulos exponen el trabajo experimental realizado, los resultados obtenidos y la discusión y conclusiones extraídas de este trabajo que forma parte de un proyecto que se desarrolla actualmente en el Grupo Difusión de la Unidad de Actividad Materiales del Centro Atómico Constituyentes.

REFERENCIAS

-
- ⁱ A. Ardell Acta Metall. 11, 591 (1963)
ⁱⁱ Chr. Herzig, R. Willecke and K. Vieregge. Phil. Mag. A 63, 949 (1991)
ⁱⁱⁱ N. Matsuura, G. M. Hood and H. Zou. A ser publicado en J. of Nucl. Mat.
^{iv} F. Dymont, C. A. Libanati. J. Mat. Science 3, 349. (1968)
^v J. Horvath, F. Dymont y H. Mehrer. J. Nucl. Mat. 126. 206 (1984)
^{vi} G. M. Hood. J. Nucl. Mat. 135 292 (1985)
^{vii} W. Frank. Defect Diffusion Forum 66-69, 387 (1989)
^{viii} E. Forlerer de Svarch y C. Rodriguez. J. Nucl. Mater. 185. 167 (1991)
^{ix} M. Köppers, D. Derdau, M. Friesse y Chr. Herzig. Comunicación personal
^x F. Dymont, M. Behar, H. Dhers, P.L. Grande, E. Savino and F. Zawislak Int. Res. Soc. Symp. Proc.MRS.157, 831 (1990))
^{xi} F. Dymont, M. Behar, H. Dhers, P.L. Grande, E. Savino and F. Zawislak Appl. Phys.A 51.29 (1990)
^{xii} M. Behar, F. Dymont, R.A. Pérez, J.H.R. dos Santos, R.L. Maltez and E. Savino. Phil. Mag. A63, 967 (1991)
^{xiii} R.A. Pérez, F. Dymont, D. Abriola, G. García Bermudez and H. Somacal. J. of Nucl. Mat. 186. 26 (1992)
^{xiv} R.A. Pérez, F. Dymont, D. Abriola, G. García Bermudez and H. Somacal. J. of Nucl. Mat. 207, 221 (1993)
^{xv} R.A. Pérez, F. Dymont, H. Matzke, G. Linker and H. Dhers. J. of Nucl. Mat. 217, 48 (1994)
^{xvi} Philibert J. Atom Movements. Diffusion and mass transport in solids. Les éditions de physique (1991)

CAPITULO 1

DIFUSION EN SOLIDOS CRISTALINOS.

1.1 SOLIDOS CRISTALINOS

Los sólidos cristalinos deben un gran número de sus propiedades al hecho de ser, a escala atómica, un arreglo de átomos o moléculas que siguen un determinado patrón periódico tridimensional. Una manera muy útil de estudiar esta característica ha sido representar el sólido como átomos o moléculas colocados en puntos característicos de una red imaginaria o esqueleto. El primer paso es, entonces, el tratamiento geométrico de estas redes prescindiendo de qué tipo de átomo se ubicará sobre ella.

1.1.1 Red cristalina.

Una red de puntos, red espacial, puede obtenerse como infinitas intersecciones de tres conjuntos independientes de planos paralelos equidistantes. Esta división del espacio producirá un conjunto de celdas idénticas en tamaño y forma cuyos vértices definen dicha red de puntos.

Es así que, como todas las celdas son idénticas para una dada red, puede elegirse una como representativa de la red y se la denomina elemental cumpliendo con la condición que su traslación llene el espacio y genere todo el cristal. Se puede demostrar que, con esta condición, existen sólo 7 sistemas cristalinos y 14 posibles redes denominadas Redes de Bravais¹⁻¹.

La cristalografía provee reglas y convenciones para la denominación de los puntos, direcciones y planos de las redes. Así, para una red hexagonal, se muestran en la Figura 1-1 algunos planos y direcciones a manera de ejemplo. Los vectores $\frac{1}{3} \langle 1120 \rangle$ son los vectores $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, y $\mathbf{a}_3$ de la celda de Bravais, el vector $[0001]$ es llamado simplemente $\mathbf{c}$. Los planos (0001) son llamados planos basales y los de la familia $\{1010\}$ son los llamados planos prismáticos.

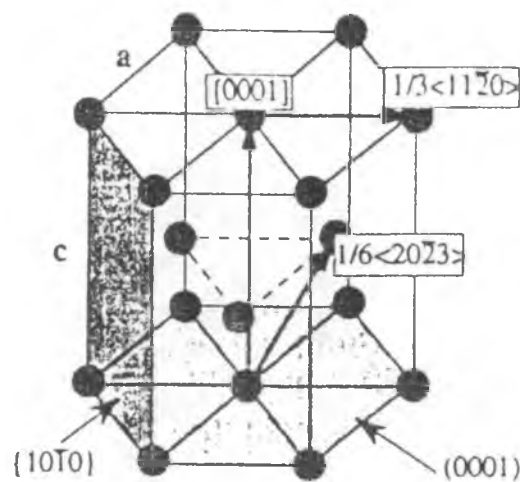


Figura 1-1: ilustración de una estructura hcp y sus principales planos y direcciones.

1.1.2 Estructura cristalina.

La ubicación de un átomo, molécula o arreglo de átomos en cada uno de los nodos de una red cristalina, da lugar a una estructura. Está claro entonces que se pueden tener muchas estructuras generadas a partir de las 14 Redes de Bravais.

Si además se representan los átomos con esferas de tamaño tal que se toquen entre sí a lo largo de sus diámetros, tenemos la visualización del modelo de esferas rígidas. Si la estructura es compacta, cada esfera se encuentra en contacto con el mayor número de vecinos posible. Este es el número de coordinación: 12 para las estructuras fcc (cúbica centrada en el cuerpo) y hcp (hexagonal compacta). A pesar de estar los átomos ubicados lo más densamente posible, quedan en el cristal espacios vacíos denominados intersticios, que también son característicos de cada estructura y le confieren propiedades específicas, como nos referiremos luego.

Para una estructura hexagonal compacta (hcp) perfecta, la distancia a los doce vecinos próximos es el parámetro de red (a). La relación entre este valor y el eje c para esta celda es $c/a = 1.633$. Pero en realidad, considerando un conjunto de metales con estructura hcp, se ve que esta magnitud varía entre 1.568 para el Be hasta 1.886 para el Cd (ver Tabla 1-1), lo que muestra el apartamiento del modelo de esferas rígidas. En

particular para Ti y Zr, la celda hexagonal elemental es “achataada”, trayendo esto consecuencias para varias propiedades, una de las más notables es en la deformación plástica

Tabla 1-1: parámetros de red y temperaturas de fusión para algunos metales hcp; k es la Constante de Boltzman.

Metal	c/a	T _m (K)	k T _m (eV)
Be	1.568	1560	0.135
Hf	1.581	2500	0.216
Ru	1.582	2523	0.218
Ti	1.587	1940	0.167
Zr	1.593	2125	0.183
Re	1.615	3453	0.298
Co	1.623	1768	0.153
Mg	1.623	922	0.080
Zn	1.856	693	0.060
Cd	1.886	594	0.051

1.1.3 Defectos en sólidos cristalinos.

Las estructuras que hemos descripto hasta ahora, son la idealización de arreglos reales mucho más complicados.

En primer término, los átomos no están quietos, sino que vibran continuamente alrededor de una posición de equilibrio. Por otro lado, aún cuando se adopte un promedio temporal en las posiciones atómicas, existen otras irregularidades, denominadas defectos, como consecuencia, por ejemplo, de la falta de un átomo, la presencia de otro en un lugar no previsto, o alteraciones de la periodicidad que involucran a más de un átomo. Una clasificación simple de los defectos es la siguiente¹⁻¹:

- Defectos puntuales:
Vacancias: ausencia de un átomo en un sitio de la red donde debería encontrarse.

Divacancia: dos vacancias en sitios adyacentes

Intersticiales: un átomo del material en cuestión ó extraño ubicado en un intersticio de la red.

Crowdion : un átomo extra ubicado en una direccion compacta, que desplaza a varios átomos de sus posiciones de equilibrio.

Pares de Frenkel : par vacancia-autointersticial.

Par de Schottky: para el caso de una aleacion, par de vacancias de las 2 especies que constituyen el compuesto considerado.

- Defectos Lineales

Dislocaciones: imperfección microestructural en la red cristalina, cuyo movimiento a través de la red a bajos niveles de tensión, produce la deformación plástica en los materiales. Se clasifican en dislocaciones de borde ó de hélice.

- Defectos bidimensionales:

Bordes de grano: se originan en el encuentro de dos cristales que solidifican en direcciones diversas; es considerada como una región estrecha de transición.

Interfases: es la superficie de separación de dos fases distintas y se pueden asimilar, en cuanto a su estructura, a los bordes de grano.

Maclas: relación de orientación entre dos cristales que presentan simetría, generalmente espejular, con respecto a un plano.

Como conclusión de esta primer parte del capítulo. debemos tener claro que si la difusión en los sólidos cristalinos es el resultado del movimiento de los átomos en la estructura, será consecuencia de las particularidades de cada estructura, incluyendo prioritariamente a los defectos. Es importante entonces poder evaluar la energía necesaria para que un dado átomo pueda moverse. Nos ocuparemos de esto en el próximo apartado, centrándonos en la estructura hcp que es la del Ti en fase α , material utilizado en nuestro trabajo experimental como matriz de las experiencias de difusión. Como contrapartida, y como veremos luego, podemos decir que el estudio de la difusión y sus parámetros característicos (la energía de activación y el factor de frecuencia), constituye una herramienta muy útil para el estudio y conocimiento de los defectos en sólidos.

1.1.4 Modelos teóricos para defectos intrínsecos en los metales hcp.

En los años '80, los defectos en los metales hcp habían sido sólo simulados representando la interacción entre átomos por potenciales de pares¹⁻². Además los potenciales que describían a los metales hcp en una condición de equilibrio, lo hacían suponiendo una relación c/a igual a la ideal, por lo que eran prácticamente poco representativos de la mayoría de los materiales hcp de interés. Estas simulaciones indicaban una energía de migración de vacancias de aproximadamente $7-10 kT_m$, prácticamente isotrópica. Para el cálculo con autointersticiales (SIAs), las simulaciones resultaban más complicadas, debido que estos potenciales no podían dar información a distancias tan cortas como son las que están en juego en este caso, por lo que hay una variedad de resultados no muy representativos de la realidad¹⁻².

En los últimos años estos potenciales han sido reemplazados por los de muchos cuerpos ("many body potentials"). Estos potenciales incluyen un término repulsivo, que es la interacción entre los iones en sus posiciones en la red, y un término que representa la energía que un átomo adquiere al encontrarse inmerso en el medio creado por sus vecinos. Hay que recordar que este último término es isotrópico pues no considera direccionalidad en las uniones, por lo que es adecuado para estructuras fcc y no para las hcp.

Igarashi, Khantha y Vitek¹⁻³ construyeron potenciales para 8 metales hcp: Be, Hf, Ti, Ru, Zr, Co, Mg y Zn, teniendo en cuenta varios parámetros físicos, que incluyen la relación c/a , pero no tiene en cuenta datos que reproduzcan la interacción átomo-átomo en la red en equilibrio. Esto hace que los valores de energía de formación de intersticiales (E_f) sean muy altos; además se encontró que si se usa para modelar formación de maclas, conduce a un cristal inestable.

Oh y Johnson¹⁻⁴ han desarrollado un potencial para Mg, Ti y Zr con c/a igual a la ideal y encontraron que el autointersticial estable para estos metales es el crowdion (C) con una energía de formación para el Ti de $22 kT_m$ y que el primer SIA metaestable es para este mismo metal el BO (ver Fig.1-2).

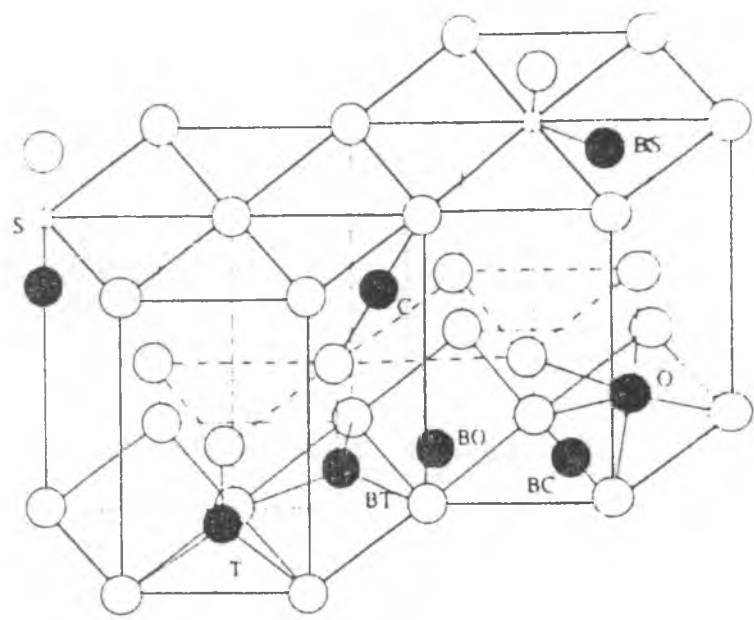


Figura 1-2: ilustración de los ocho posibles sitios para autointersticiales en una estructura hcp.

Recientemente (1992), Ackland¹⁻⁵ ha desarrollado un potencial del tipo Finnis-Sinclair para α -Ti con $c/a = 1.592$, que da una buena descripción de las interacciones atómicas, especialmente solucionando el problema de los cálculos en las distancias entre primeros vecinos. En este modelo sólo los SIAs en el plano basal son estables.

En la Tabla 1-2 se presentan los resultados obtenidos mediante este modelo para titanio en fase alfa.

Tabla 1-2: propiedades de los defectos puntuales obtenidos con la simulación de Ackland¹⁻⁵. E_{fm}^v se refieren a las energías de formación y migración de vacancias; los términos in y out se refieren a la migración hacia o desde los planos (0001).

c/a	E_f^v (kT_m)	E_m^v (in) (kT_m)	E_m^v (out) (kT_m)	E_f^i (kT_m)	Sitio
1.592	8.6	4.8	4.1	18	BS/BC

Los datos obtenidos a partir de este modelo implican un comportamiento isotropico para la migración de vacancias, por lo que no pueden explicar la anisotropía encontrada experimentalmente para la autodifusión de α -Ti¹⁻⁶entre las direcciones paralela y perpendicular al eje c.

1.2 DIFUSION EN MATERIALES CRISTALINOS

1.2.1 Leyes de Fick

Si una aleación monofásica inhomogénea es recocida, existirá un transporte de materia de forma tal de disminuir el gradiente de concentración. Si el tiempo es suficiente, la muestra puede homogeneizarse y esto indica el fin del transporte.

Para cuantificar este flujo, consideremos un eje x paralelo al gradiente de concentración de un dado componente (A), el flujo J_A se puede escribir como

$$J_A = -D_A \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t$$

1.

con D_A el coeficiente de Difusión.

Esta es la llamada primera ley de Fick y describe el hecho empírico que el flujo es directamente proporcional al gradiente de concentración presente en una dada muestra para esa especie.

Ahora bien, si la concentración en un dado punto cambia con el tiempo, la ec 1. sigue siendo válida, pero no es conveniente para describir el proceso. Para obtener ecuaciones prácticas, consideremos una barra de sección igual a la unidad con el eje x definido en su centro. Un elemento de longitud Δx tiene un flujo J_1 en uno de sus extremos y J_2 en el otro. Considerando Δx pequeño, se pueden relacionar ambos flujos apropiadamente de acuerdo a

$$J_1 = J_2 - \Delta x \frac{\partial J}{\partial x}$$

2.

Debido a que la cantidad de material que llegó al elemento en la unidad de tiempo (J_1) es diferente de aquel que lo deja (J_2), la concentración en el elemento cambia. Si recordamos que el volumen del elemento es Δx , el incremento en material en el elemento en cuestión puede expresarse como

$$(J_1 - J_2) = \Delta x \frac{\partial C}{\partial t} = - \Delta x \frac{\partial J}{\partial x} \quad 3.$$

Podemos sustituir la ec. 1 en la 3. y obtener

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad 4.$$

que es la llamada segunda ley de Fick de la difusión.

La solución de la ec. 4 depende, por supuesto de las condiciones iniciales y de contorno de la experiencia y pueden encontrarse variedad de situaciones particulares resueltos en la literatura. Algunas soluciones de interés para nuestro trabajo se presentan en el Capítulo 4.

Es importante observar que cuando D no dependa de la posición, la ec. 4 puede reescribirse como

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad 5.$$

Generalizando para tres dimensiones y usando notación vectorial, la ec. 3 resulta

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \nabla \cdot \mathbf{J} \quad 6.$$

La ecuación 6 es llamada ecuación de continuidad, y surge sólo de considerar la conservación de la materia.

Rescribiendo ahora la ec. 1 en forma vectorial, es decir $\mathbf{J} = - D \nabla C$, la ecuación 6 resulta

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad 7.$$

para el caso considerado en la ecuación 5.

$\nabla^2 C$ es el Laplaciano de la concentración y su representación en diferentes sistemas de coordenadas puede encontrarse en libros de matemática aplicada.

Lo planteado hasta el momento, y las ecuaciones obtenidas, son válidas para sistemas con simetría cúbica. Ahora plantearemos las ecuaciones para el caso en que las direcciones cristalográficas no sean equivalentes, como es el caso de la estructura hcp.

Consideremos los vectores $\mathbf{J}$ y ∇C . En el caso más general, ambos vectores no serán paralelos, por lo que la ecuación de continuidad expuesta en 6 no será la adecuada, hay que considerar la posibilidad que una dada componente del flujo esté influenciada por cada una de las componentes del gradiente, es decir:

$$J_x = -D_{11} \frac{\partial C}{\partial x} - D_{12} \frac{\partial C}{\partial y} - D_{13} \frac{\partial C}{\partial z} \quad 8.$$

$$J_y = -D_{21} \frac{\partial C}{\partial x} - D_{22} \frac{\partial C}{\partial y} - D_{23} \frac{\partial C}{\partial z} \quad 9.$$

$$J_z = -D_{31} \frac{\partial C}{\partial x} - D_{32} \frac{\partial C}{\partial y} - D_{33} \frac{\partial C}{\partial z} \quad 10.$$

Como puede observarse, D ya no es más un escalar sino que resulta ser un tensor de segundo orden, que debe evaluarse a partir de las ecuaciones 8,9 y 10.

Para el caso particular de un cristal con estructura hcp. puede probarse, con la ayuda de las propiedades de transformación de los tensores de 2do. orden, que $D_{11} = D_{22} \neq D_{33}$ y que $D_{ij} = 0$ para $i \neq j$. Es decir que los coeficientes de difusión paralelos al eje c y perpendicular al mismo, serán diferentes.

1.2.2. Mecanismos de difusión

Los dos mecanismos fundamentales para el transporte de materia son el intersticial y el de vacancias. En el primero, un átomo difunde cuando pasa de un sitio intersticial a otro vecino; para lograrlo, se debe producir una dilatación y distorsión local en la red antes que ocurra el salto, y esto constituye la barrera para el salto. Este mecanismo opera fundamentalmente cuando el tamaño del difundente es tal que no distorsiona demasiado la red, si su tamaño es comparable a las dimensiones del átomo de la matriz, otro mecanismo es el dominante.

Si un átomo de la red, en cambio, salta de su posición en la red a una vacancia vecina, el mecanismo es el de vacancias. La energía necesaria para que un átomo del material considerado salte a una vacancia es comparable con la necesaria para el movimiento de una impureza de menor tamaño en la red formada por los intersticios, sin embargo el número de vacancias disponibles a una dada temperatura es mucho menor que los sitios intersticiales presentes, lo que justifica que la difusión por intersticios sea más rápida que por vacancias.

Además de estos dos mecanismos existen otros más complejos, como lo son el de anillo, por Crowdion¹⁻⁷ o el propuesto para el caso de la autodifusión del Zr¹⁻⁸ con la presencia de Fe en solución, que intenta justificar la curvatura en el gráfico de Arrhenius encontrado experimentalmente.¹⁻⁹

1.2.3. Teoría atómica de la difusión

Los átomos en la red cristalina oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio. Ocasionalmente, estas oscilaciones pueden ser lo suficientemente violentas como para permitir que los átomos tengan energía suficiente para vencer la barrera de potencial y saltar a una posición de equilibrio vecina. En estos saltos se basa la difusión en sólidos y en este punto del trabajo nos concentraremos en analizar los mecanismos posibles para el transporte de materia.

Para entender estos mecanismos, consideremos una barra con un gradiente de concentración a lo largo de su eje x (ver Fig.1-3). Consideremos que los átomos

presentes en el material pueden únicamente saltar a izquierda o a derecha y que, cuando cambian de posición, saltan una distancia a sobre el eje x

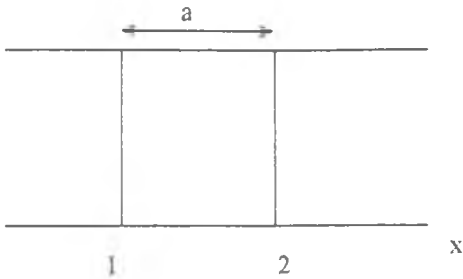


Fig. 1-3

Consideremos dos planos adyacentes (1 y 2) separados por una distancia a . Supongamos que existen n_1 átomos difundiendo por unidad de área en el plano 1 y n_2 en el plano 2. Si cada átomo salta en promedio Γ veces por unidad de tiempo, el número de átomos que saltan fuera del plano 1 en un δt es $n_1\Gamma\delta t$. El número de átomos que saltan desde el plano 1 al 2 en un corto intervalo de tiempo es $\frac{1}{2}n_1\Gamma\delta t$. De la misma forma, los que pasan del plano 2 al 1 son $\frac{1}{2}n_2\Gamma\delta t$, y el flujo neto es

$$J = \frac{1}{2} (n_1 - n_2) \Gamma$$

11.

La magnitud $(n_1 - n_2)$ se puede relacionar con la concentración de la forma $n_1/a = C_1$ y $n_2/a = C_2$, entonces la ec 11. resulta

$$J = \frac{1}{2} (C_1 - C_2) a \Gamma$$

12.

Considerando que $C_1 - C_2 = -a \frac{\partial C}{\partial x}$ obtenemos una expresión para el flujo J que se expone en la ec. 13

$$J = -\frac{1}{2} a^2 \Gamma \frac{\partial C}{\partial x}$$

13.

Esta ecuación es idéntica a la primera ecuación de Fick (ec. 1). por lo que podemos determinar que D resulta

$$D = \frac{1}{2} a^2 \Gamma \tag{14}$$

El coeficiente de difusión resulta así determinado por el producto del cuadrado de la distancia y la frecuencia de salto.

Generalizando ahora en el espacio, imaginemos un átomo que, desde el origen, realiza n saltos. Si designamos con $\mathbf{R}_n$ al vector que conecta al origen con la posición final,

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3 + \dots = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \tag{15}$$

siendo $\mathbf{r}_i$ los vectores que representan los distintos saltos.

Para obtener la magnitud de $\mathbf{R}_n$ se calcula el cuadrado de ambos miembros de la ec 15. Operando obtenemos

$$R_n^2 = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+j} \tag{16}$$

Usando la relación $\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+j} = |\mathbf{r}_i| |\mathbf{r}_{i+j}| \cos(\theta_{i, i+j})$, con $\theta_{i, i+j}$ el ángulo entre los dos vectores, obtenemos la ecuación 17.

$$R_n^2 = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} |\mathbf{r}_i| |\mathbf{r}_{i+j}| \cos(\theta_{i, i+j}) \tag{17}$$

Hasta aquí no hemos hecho suposiciones acerca del largo de los saltos, su aleatoriedad, los posibles valores para los ángulos, etc. Si consideramos ahora un sólido cristalino, y para simplificar, consideramos que todos los saltos son iguales en magnitud y para obtener un valor promedio se tienen en cuenta muchos átomos. cada uno realizando n saltos, la ec. 17 resulta.

$$R_n^2 = n r^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \cos(\theta_{i,j}) \right)$$

18.

Si las direcciones de cada salto son aleatorias e independientes entre sí, el término que comprende la doble suma se anula y entonces

$$\begin{aligned} \overline{R_n^2} &= n r^2 \\ \sqrt{\overline{R_n^2}} &= \sqrt{n} r \end{aligned}$$

19.

Es importante notar lo simple de esta ecuación y, por otra parte, destacar que el desplazamiento medio resulta proporcional a la raíz cuadrada del número de saltos.

Para relacionar lo anterior con el coeficiente de difusión D, definamos Γ como el número de saltos por unidad de tiempo Γ = n/t y a, la distancia del salto, entonces puede demostrarse que ¹⁻⁷

$$\begin{aligned} \overline{R_n^2} &= n a^2 = 6 D t \\ D &= \frac{1}{6} \Gamma a^2 \end{aligned}$$

20.

La diferencia en un factor 3 con la ec. 14 viene de la restricción tomada en la derivación anterior para la unidireccionalidad de los saltos, lo que hace que sólo se tengan en cuenta la tercera parte de los saltos posibles.

Como ejemplo, para el caso de una red fcc, con parámetro a₀, en el caso de un mecanismo de vacancias a = a₀/√2, y Γ = 12wN_v, siendo w la probabilidad que el difundente salte a un determinado sitio vacante por unidad de tiempo y N_v la fracción de sitios vacantes a la temperatura de trabajo; 12 es el número de primeros vecinos para este tipo de red compacta con lo que D resulta

$$D = a_0^2 N_v w$$

21.

En el caso de un material hcp, de acuerdo a lo analizado en las ecuaciones 8, 9, y 10, existirán 2 frecuencias de salto Γ; una sobre el plano basal (Γ_⊥) y otra distinta

paralela al eje c ($\Gamma_{||}$). Para las dos direcciones del plano basal (x e y), de acuerdo a la ecuación 14 podemos escribir considerando los posibles vecinos

$$D_x = D_y = \frac{1}{2} \left[2 \Gamma_{\perp} a^2 + 4 \Gamma_{\perp} \frac{a^2}{4} + 4 \Gamma_{\parallel} \frac{a^2}{4} \right] = \frac{a^2}{2} [3 \Gamma_{\perp} + \Gamma_{\parallel}] \quad 22.$$

Para la dirección z (eje c), en cambio, la contribución a D resulta de los 6 posibles saltos que se realizan, con longitudes $\pm c/2$ paralelos al eje.

$$D_z = \frac{1}{2} 6 \Gamma_{\perp} \frac{c^2}{4} = \frac{3}{4} \Gamma_{\parallel} c^2 \quad 23$$

1.2.4 Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura

Se ha encontrado empíricamente que puede describirse la dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura de acuerdo a la ecuación

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad 24.$$

con D_0 factor pre-exponencial y Q energía de activación del proceso, ambos independientes de la temperatura; R es la Constante Universal de los Gases y T expresa la temperatura absoluta.

Consideremos ahora la difusión por el mecanismo de vacancias. La fracción de vacancias en equilibrio térmico puede calcularse como

$$N_v = \exp \frac{\Delta S_v}{R} \exp - \frac{\Delta H_v}{R T} \quad 25$$

con ΔS_v la entropía y ΔH_v la entalpía de formación de vacancias para el material en cuestión

Por otra parte w , la probabilidad que el difundente salte a un determinado sitio vacante por unidad de tiempo puede calcularse como

$$w = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad 26.$$

con ν la frecuencia de vibración de la red (frecuencia de Debye) y ΔG_m la energía libre de migración de las vacancias en la red. El coeficiente de difusión (ec. 21) resulta

$$D = \left[a_0^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{R}\right) \right] \exp\left(\frac{-\Delta H_f - \Delta H_m}{RT}\right) \quad 27.$$

Teniendo en cuenta lo expuesto en la ec. 24, el término entre corchetes es D_0 (factor pre-exponencial) mientras que la suma de las entalpías de formación y migración es la llamada energía de activación. Puede construirse una expresión similar para el caso de que el mecanismo de transporte sea intersticial¹⁻¹⁰. La expresión encontrada en la ec. 27 indica que el coeficiente de difusión es también una herramienta válida para la caracterización de los defectos microestructurales involucrados en el transporte de materia.

1.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS PARA LA MATRIZ α -Ti

En este apartado se presentan los resultados experimentales que, hasta la fecha, han permitido obtener coeficientes de difusión para distintos elementos en la matriz α -Ti. Por un lado se encuentran los llamados difusores rápidos, debido a que los valores de D obtenidos resultan aproximadamente 5 órdenes de magnitud mayores que la autodifusión. Entre ellos podemos nombrar al Co^{1-11} , Ni^{1-12} , Mn^{1-13} , Fe^{1-14} . Estos elementos difunden parcialmente por el mecanismo intersticial.

Por otra parte, como ya se ha dicho en este trabajo, son pocas y recientes las mediciones para elementos sustitucionales en esta matriz, a continuación se presentan los resultados obtenidos en nuestro laboratorio para los elementos medidos, junto con la técnica utilizada y el rango de temperaturas donde se llevaron a cabo las experiencias (Tabla 1-3).

Tabla 1-3: parámetros de difusión calculados para elementos sustitucionales en la matriz α -Ti

Elemento	ΔT (K)	Técnica utilizada	Q (kJ/mol)	D_0 (m ² /s)	Ref.
Ag	1053-1147	Seccionamiento	-----	-----	1-15
Au*	823-973	RBS	260±25	1.9 10 ⁻⁵	1-16
Zr	823-1133	RBS/HIRBS	304±30	4.0 10 ⁻³	1-17
Hf	902-1145	RBS/HIRBS	260±30	4 10 ⁻⁶	1-18 1-19
In*	873-1023	RBS	-----	-----	1-20
Sn*	873-1073	RBS	338±48	4.0 10 ⁻³	1-21

* Implantado.

En la Fig. 1-4 se muestran estos resultados en un gráfico de Arrhenius junto con los valores de la autodifusión de α -Ti. Los parámetros calculados (Q y D_0) resultan todos muy cercanos a los valores esperados para elementos sustitucionales y están en buen acuerdo con los calculados para la autodifusión¹⁻⁷ (Q=303 kJ/mol: D_0 =1.35 10⁻³ m²/s).

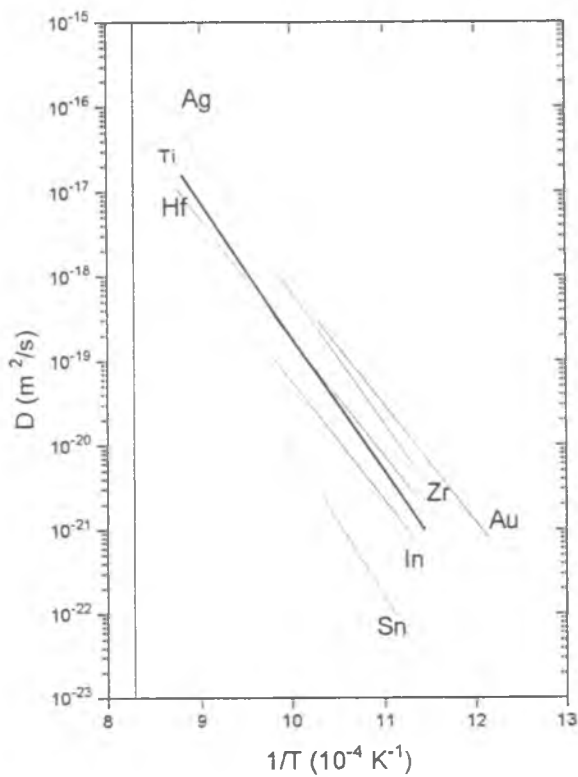


Fig. 1-4: gráfico de Arrhenius de los datos presentados en la Tabla 1-3.

Ag, Au y Sn han sido medidos por otros autores con diferentes técnicas Taguchi e Iijima¹⁻²² realizaron las experiencias en un Ti menos puro que el usado en las experiencias mostradas en la Tabla 1-3 y extrapolaron los coeficientes de Difusión a dilucion infinita de los coeficientes de interdifusión de las soluciones sólidas binarias. El acuerdo para los valores de D para la Ag es bueno, teniendo en cuenta las diferencias de pureza y la distinta naturaleza de las técnicas usadas en cada caso, no así la pendiente del gráfico de Arrhenius (ver Figura 1-5). En el caso del Au, el rango de temperaturas trabajado es diferente; tambien hay que considerar que en el caso de las mediciones presentadas en la Tabla 1-3 parten de muestras implantadas, por lo que no pueden compararse ambos grupos de medidas sin consideraciones cuidadosas.

En el caso del Sn, sólo una medida es presentada para ¹¹³Sn en α -Ti¹⁻²³ que resulta varios órdenes de magnitud mayor que el de la Tabla 1-3. Bokzhtein et al. estudiaron el efecto de la microestructura sobre la difusión usando el método de Gruzin¹⁻¹⁰ en las muestras previamente tratadas térmicamente para observar cómo las imperfecciones estructurales formadas durante la transformación alfa-beta son responsables del aumento en la movilidad a una dada temperatura.

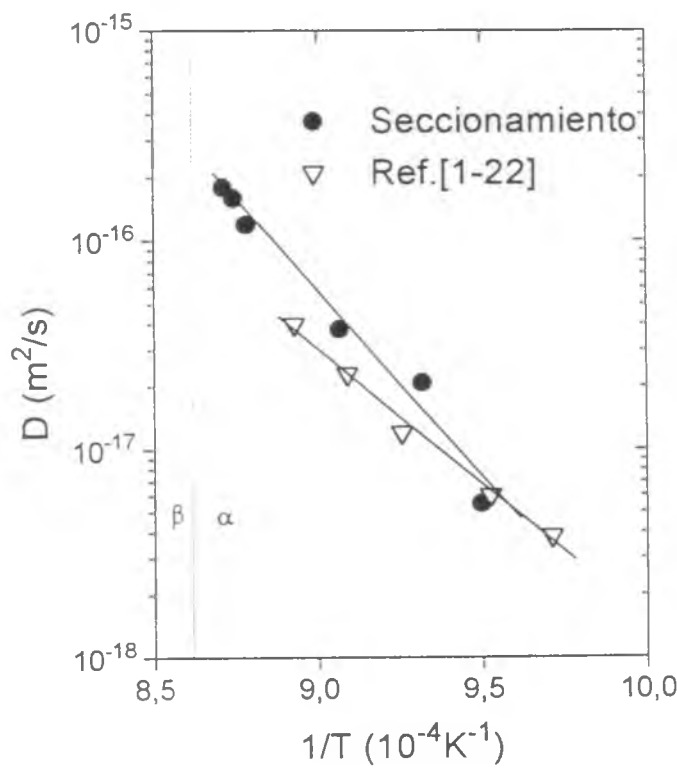


Figura 1-5: Difusión de Ag en α -Ti

Algo importante de remarcar es el acuerdo entre las técnicas de RBS y HIRBS encontrado en las mediciones realizadas en los sistemas $\text{Hf}^{1-18, 1-19}$ y Zr^{1-17} en α -Ti. Para Hf las dos técnicas se solapan en el rango de temperaturas que va entre 900 y 1023 K y el acuerdo es excelente. Para el Zr el intervalo de solapamiento es (873-1012) K y si bien existe una mayor dispersión, puede considerarse un muy buen acuerdo también en este caso. En las Figura 1-6 se muestra los gráficos de Arrhenius obtenidos para estos sistemas.

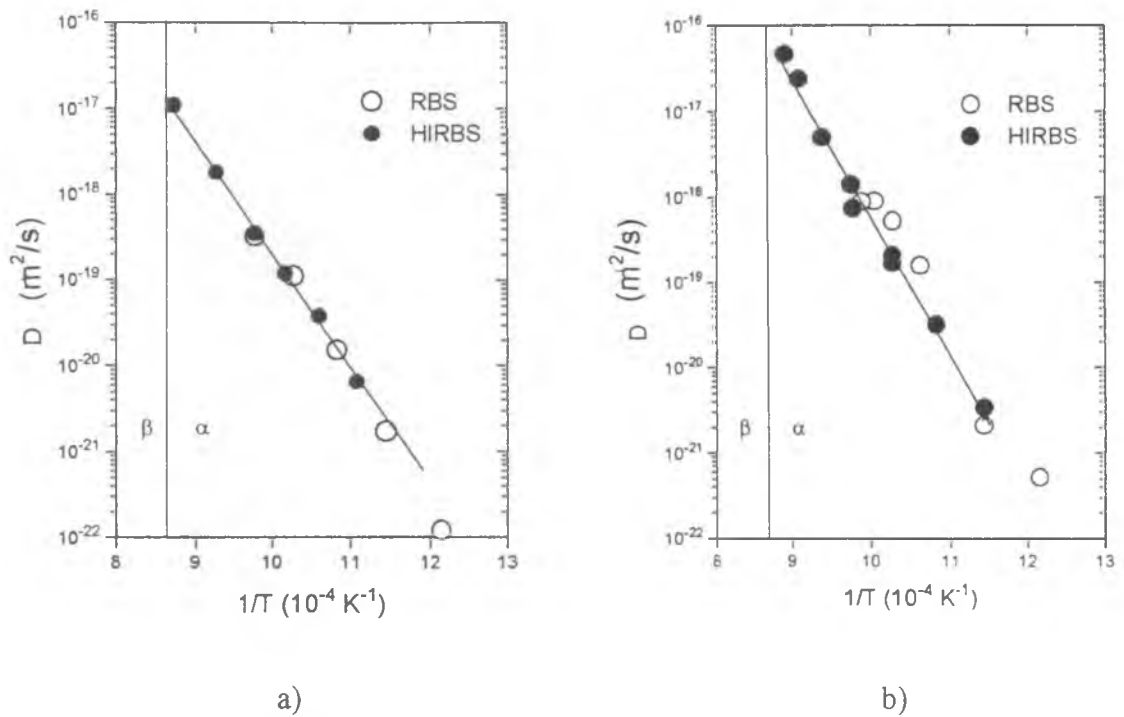


Figura 1-6: gráficos de Arrhenius para a) Hf en Ti- α y b) Zr en Ti- α , obtenidos mediante la utilización de las técnicas de RBS y HIRBS.

Finalmente, debemos analizar brevemente los resultados obtenidos experimentalmente para la autodifusión de Ti- α . Las primeras mediciones para la autodifusión aparecen en el año 1963 medidas por Dymnt ¹⁻²⁴ en policristales en un corto rango de temperaturas (1000-1150)K que en 1980 ¹⁻²⁵ son reanalizadas con nuevos valores obtenidos en el mismo rango de temperaturas. En el año 1991, aparecen las primeras mediciones en monocristales, calculándose el coeficiente de difusión D para la dirección perpendicular al eje c en un rango de temperaturas que va desde 857 K hasta 1127 K ¹⁻². Los resultados pueden representarse en un gráfico de Arrhenius recto y el

entalpía de migración de vacancias, que los autores justificaban invocando una inusualmente baja constante elástica (c_{66}) en la matriz. En el reciente Congreso de Difusión (DIMAT96), realizado en Alemania en Agosto de 1996, se han presentado nuevas mediciones efectuadas en el mismo laboratorio que las anteriormente citadas¹⁻⁷, presentando valores de Q mayores ($Q=303$ kJ/mol; $D_0=1.35 \cdot 10^{-3}$ m²/s) (ver Figura 1-4), que se aproximan a los valores “normales” esperados para esta matriz. La justificación dada a estos nuevos valores, se basa en la mayor pureza del Ti utilizado.

REFERENCIAS

- ¹⁻¹ C. Kittell. Introduction to solid state physics. 5th edition. John Wiley & Sons. New York
- ¹⁻² D.J. Bacon J. Nucl.Mat. 206 249-265. 1993.
- ¹⁻³ M. Igarashi, M. Khantha and V. Vitek. Phil. Mag A63 603 (1991).
- ¹⁻⁴ D. J. Oh and R.A. Johnson J. Mater. Res. 3 471 (1988)
- ¹⁻⁵ G.J.Ackland. Phil. Mag. A66 917 (1992)
- ¹⁻⁶ M. Köppers, D. Derdau, M. Frieze and Chr. herzig. Private Comunication.
- ¹⁻⁷ P.G. Shewmon. Diffusion in solids. McGraw-Hill Book Company. 1963
- ¹⁻⁸ G.M. Hood. J. Nucl.Mat. 159, 190 (1988)
- ¹⁻⁹ J. Horvath, F. Dymment y H. Mehrer. J. Nucl. Mat. 126. , 206 (1984)
- ¹⁻¹⁰ J.Philibert. Atom movements. Diffusion and mass transport in solids. Les éditions de physique.(1991)
- ¹⁻¹¹ H. Nakajima, M. Koiwa, Y. Minonishi and S. Ono. Trans. of Japan Inst. of Metals. Vol. 24 Nro 10 655-660 (1983)
- ¹⁻¹² G. M. Hood and R. J. Schultz. Phil. Mag 26, 329 (1972)
- ¹⁻¹³ H. Nakajima, G.M. Hood y J. Schultz. Phil Mag B 58 319 (1988)
- ¹⁻¹⁴ H. Nakajima, M. Koiwa, S. Ono. Scr. Metall. 17, 1431 (1983)
- ¹⁻¹⁵ M. Mirassou, S. Balart, F. Dymment. Trabajo en proceso.
- ¹⁻¹⁶ J.H.R. dos Santos, P.Fichtner, M. Behar, R. Pérez y F. Dymment. Appl. Phys. A58, 453 (1994)
- ¹⁻¹⁷ R. Pérez, F. Dymment, H. Matzke, G. Linker, H. Dhers. J. Nucl. Mat. 217, 48 (1994)
- ¹⁻¹⁸ M. Behar, F. Dymment, R. Pérez, J.H.R. dos Santos, R. Maltez y E. Savino. Phil. Mag. A63, 967 (1991)
- ¹⁻¹⁹ R. Pérez, F. Dymment, G. Garcia Bermudez, H. Somacal y D. Abriola. J. Nucl. Mat. 207, 221 (1993).
- ¹⁻²⁰ M. R. Soares, R. Pérez y M. Behar. Trabajo en proceso.
- ¹⁻²¹ R. Pérez, M. Behar y F. Dymment. En prensa en Phil. Mag.
- ¹⁻²² O. Taguchi y Y. Iijima. Phil. Mag A72, 1649 (1995).
- ¹⁻²³ S.Z. Bokshstein, S.T.Kishkin, L.Mirskii. Metal. 5, 210 (1971).
- ¹⁻²⁴ C.M. Libanati y F. Dymment. Acta Metall. 11, 1263. (1963)
- ¹⁻²⁵ F. Dymment Titanium '80. Proceedings of the Fourth International Conference on Titanium Science and technology . Kioto. 1980. 519.(1980)

CAPITULO 2

EFECTO DE LA RADIACION EN LOS METALES.

El estudio de los efectos de la radiación sobre los metales comienza en los años '50 estimulado por la explosión de la industria nuclear en el mundo. Mas tarde, al conocerse que podían mejorarse propiedades de los metales tales como resistencia al desgaste, adhesión, etc. implantando iones a altas energías (del orden de los 50 keV) en la región cercana a la superficie, se estimularon más aún los estudios de los efectos producidos por desplazamientos atómicos durante la implantación en una amplia variedad de metales, más allá de los específicamente utilizados en los reactores nucleares.

Estos desplazamientos atómicos que inevitablemente se producen en el seno de un sólido debido al bombardeo con iones, tendrían efecto en la migración atómica y, por lo tanto en los perfiles de difusión, pudiéndose obtener valores de coeficientes de difusión que resulten acelerados o retardados con respecto a aquéllos obtenidos en muestras no implantadas.

Es importante notar que los efectos producidos al utilizar técnicas de medición como RBS (ver 3.1) que implican bombardeo de iones, son órdenes de magnitud menores que aquéllos provocados al implantar elementos de alto número atómico a bajas energías ²⁻¹. Los cambios producidos en los perfiles por tal análisis están frecuentemente por debajo de la resolución de la técnica en sí.

2.1. DEFECTOS PUNTUALES

Puede decirse que la implantación iónica es una forma atérmica de introducir átomos y defectos en un sólido, es por esto que es importante conocer qué tipo de defectos se producen cuando se bombardea un sólido con determinados iones o partículas.

Los neutrones, debido a su neutralidad eléctrica, son desacelerados por colisiones elásticas con los núcleos del blanco, este último adquiere energía cinética y el primer átomo golpeado (PKA) es sacado de su posición de equilibrio en la red siendo luego frenado debido a sus interacciones con el resto de los núcleos del material.

Las partículas cargadas, que son las que nos interesan en este trabajo, pierden parte de su energía en excitaciones electrónicas (scattering inelástico) y la restante en colisiones elásticas con el núcleo (interacciones Coulombianas con el núcleo del blanco apantallado, de acuerdo a la velocidad del ion incidente). Las excitaciones electrónicas producen preferentemente pares electrón-agujero (proceso de ionización), de vida extremadamente corta en metales comparada con las excitaciones de la red, con lo cual no es de esperar que las primeras produzcan defectos cristalinos en los metales.

Las colisiones elásticas provocan la creación preferentemente de pares de Frenkel (FP). El proceso depende fuertemente de la energía en exceso (E_p) que el átomo de la red reciba al ser golpeado por el proyectil acelerado en comparación con la energía umbral de desplazamiento (E_d). En la mayoría de los casos el átomo golpeado recibe suficiente energía como para viajar algunas distancias atómicas a partir de su posición inicial antes de volver al reposo en alguna posición intersticial. Así entonces, se produce la creación de un par vacancia-intersticial y las llamadas colisiones de reemplazo tienen un papel fundamental: en ellas el primer átomo golpeado reemplaza en su posición a uno vecino y este hace lo mismo hasta que el último de la serie se posiciona en una posición intersticial a algunas distancias atómicas del lugar del choque. Si el valor de E_p es sólo levemente mayor que E_d , se creará un par por colisión. Si, en cambio E_p aumenta, 2 o más pares podrán ser creados por cada colisión. Teniendo en cuenta que el valor típico para E_d en sólidos es del orden de 10 a 30 eV, en la Figura 2-1 se muestra un evento donde al primer átomo golpeado (PKA) se le transfiere una energía de 400 eV.

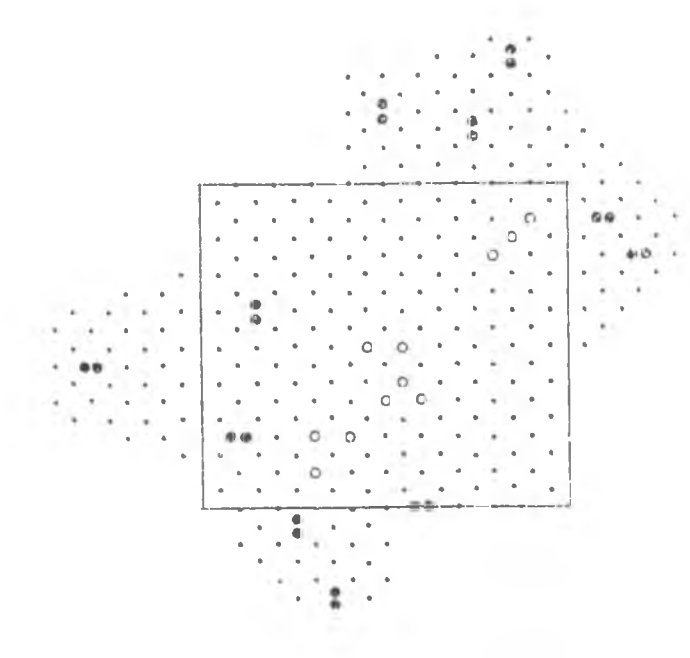


Figura 2-1: ubicación de los intersticiales (círculos llenos) y vacancias (círculos vacíos) estimadas de una colisión que transfiere al primer átomo golpeado una energía de 400 eV^{2-2} .

Como puede observarse de la figura, los intersticiales se producen a alguna distancia del punto original del evento debido a las colisiones de reemplazo. Las vacancias, en cambio, no contando con un modo de propagación similar, se localizan en las vecindades del punto de colisión en una configuración algo más compacta, formando agrupamientos (“Clusters”)

Cuando E_p aumenta su valor, muchos de los átomos desplazados tienen suficiente energía para colisionar con otros de la red, causando lo que se da en llamar una cascada de desplazamientos. En la Fig. 2-2 se muestra un evento de estas características, para $E_p=10000\text{eV}$ en Germanio.



Figura 2-2: vacancias (círculos vacíos) e intersticiales (círculos llenos) producidas en germanio calculadas por la teoría de producción de cascadas.²⁻²

Cuando el bombardeo se produce con partículas pesadas, la energía transferida en la colisión puede ser muy grande, y la mayoría de los átomos ubicados en las cercanías del camino del PKA pueden ser desplazados de sus posiciones de equilibrio, obteniéndose una zona de turbulencia generalizada llamada “pico de desplazamientos”. Transitoriamente puede alcanzarse una zona de alta temperatura local a la que se refiere comúnmente como “pico térmico”. Estas regiones pueden producirse entonces junto con regiones de cascadas y producción de defectos puntuales.

Para caracterizar el tipo de evento es importante evaluar el valor de E_p frente a una dada irradiación. E_p puede variar desde cero en una colisión rasante hasta un máximo $E_{p\max}$ para el caso de una colisión frontal. De los principios de conservación de la energía y el momento puede calcularse $E_{p\max}$ de acuerdo a la ecuación 1²⁻²

$$E_{\text{max}} = 4 E M m / (M + m)^2$$

1.

siendo E la energía del ion incidente, M la masa del blanco y m la del proyectil.

Con respecto a la energía umbral de desplazamientos, debemos decir que puede hacerse un cálculo estimativo de su valor considerando la energía de cohesión de los átomos en la red²⁻², pero se han hecho simulaciones a partir de potenciales para distintos materiales donde se revela, además, su dependencia con la orientación cristalina. En la Fig. 2-3 se presentan los resultados obtenidos por G. Ackland et al.²⁻⁵ para el valor de E_d en Zr y Ti a 0 K y su dependencia con la orientación cristalina.

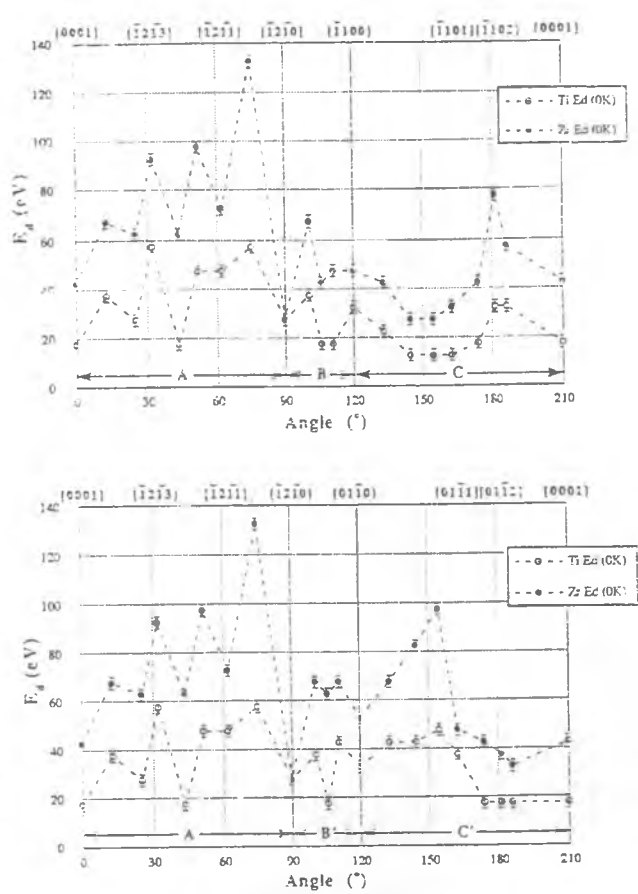


Figura 2-3: energía umbral de desplazamiento (E_d) para Zr y Ti a 0 K en función de la orientación cristalina²⁻⁵.

La tasa de producción de pares intersticial-vacancia puede calcularse utilizando la relación de Kinchin-Pease modificada²⁻⁴

$$P(x) = \frac{0.8}{2 N E_d} \left(\frac{dE}{dx} \right)_n \phi \quad 2.$$

donde ϕ es el flujo de iones, N la densidad atómica del sólido, E_d la energía umbral de desplazamiento efectiva y $(dE/dx)_n$ es la energía depositada por el ion por unidad de profundidad en el proceso atómico ($\sim 10^{-1} - 10^3$ eV/nm) y se encuentra tabulada para un gran número de combinaciones blanco-proyectil.²⁻⁵; esta magnitud es también llamada Poder de Frenamiento. En la Figura 2-4 se muestra, a modo de ejemplo, la variación del poder de frenamiento con la profundidad a partir de la superficie para dos tipos de proyectiles en una dada matriz.

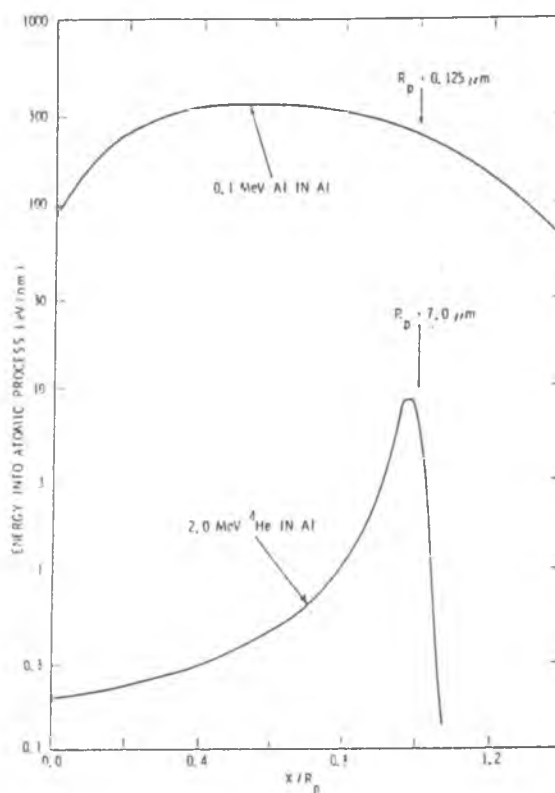


Fig 2-4: energía depositada por iones de Al a 0.1 MeV y por partículas α a 2 MeV en Al. R_p es la distancia desde la superficie correspondiente al máximo en la función distribución de las posiciones finales de los átomos implantados (rango)

Como puede verse, la energía depositada por partículas α , proyectiles utilizados en la técnica de RBS, es menor que la de elementos pesados implantados a bajas energías.

También puede decirse que el poder de frenamiento resulta proporcional a NZ , donde N es la densidad atómica del material base y Z su número atómico²⁻⁵.

P resulta ser de esta forma, el número de desplazamientos por átomo del blanco por unidad de tiempo y puede considerarse con una precisión de $\sim 20\%$ en el caso de no producirse en la irradiación los llamados “picos térmicos”²⁻¹

2.2. EVOLUCION DE LA POBLACION DE DEFECTOS EN EL REGIMEN DE CASCADAS

Cuando el primer átomo golpeado por un ion incidente (PKA) deposita su energía en una pequeña región (~ 10 nm) crea una zona localizada supersaturada de vacancias e intersticiales. En el orden de los picosegundos, se produce una reacomodación de estos defectos, obteniéndose una estructura con defectos recombinados y clusters que evoluciona a medida que avanza y dura la irradiación. No está explicado aún cual es la fuerza impulsora que determina los procesos de clustering y recombinación en la cascada. Existen en la literatura algunos intentos por explicar este “mezclado” asignándoles un coeficiente de difusión efectivo (D^*)²⁻¹ y en algunos casos se provee una descripción de la evolución de la población de defectos teniendo en cuenta la competencia entre los procesos de producción y eliminación de defectos²⁻⁶. Se pueden considerar tres mecanismos que contribuyen a la eliminación de defectos:

- recombinación vacancia-interticial
- eliminación de defectos en sumideros (dislocaciones, bordes de grano, superficies libres)
- aglomeración en forma de cavidades.

Como puede deducirse de lo observado anteriormente, existen una gran variedad de procesos comprendidos y cada uno de ellos puede analizarse a partir de las ecuaciones de Fick, considerando la situación particular²⁻⁶, pero muchas veces resulta difícil considerar

todos estos fenómenos y obtener teóricamente cual va a ser la estructura de defectos cuando se alcanza el estado estacionario.

Una forma de caracterizar experimentalmente la supervivencia de los defectos a la recombinación es calcular lo que se da en llamar producción de defectos (Y)

$$Y = \frac{N_L}{N_c} \quad 3.$$

con N_L la densidad de loops de dislocaciones visibles en un microscopio electrónico de transmisión y N_c el número de cascadas generadas por unidad de área (tomada como la dosis iónica).

Por otra parte en estas experiencias puede obtenerse la distribución del diámetro de los loops observados y, por lo tanto, el diámetro medio en una dada lámina delgada observada. De aquí puede obtenerse el número ($N_v(ex)$) de vacancias retenidas en un loop de tamaño medio y compararlo con una estimación teórica del número generado ²⁻⁷ ($N_v(th)$). Esto permite estimar la eficiencia de colapso (ε)

$$\varepsilon = \frac{N_v(ex)}{N_v(th)} \quad 4.$$

Estos parámetros, ec. 3. y 4., fueron definidos por Merkle (1966) y han sido ampliamente usados para la caracterización de cascadas. Junto con estos, puede definirse otro parámetro, llamado la eficiencia de retención de defectos (DRE)

$$DRE = Y \varepsilon \quad 5.$$

que representa la fracción total de vacancias retenidas en loops visibles por microscopía electrónica de transmisión.

2.3 DIFUSION AUMENTADA POR IRRADIACION

El fenómeno del aumento de la difusión bajo irradiación puede explicarse teniendo en cuenta:

- el aumento de la concentración de vacancias debido a la irradiación
- átomos sustitucionales son eyectados de sus lugares en la red a sitios intersticiales de donde se mueven rápidamente.

La difusión aumentada por irradiación en un sólido cristalino puro, puede describirse mediante el formalismo de Dienes y Damask²⁻⁸. Esta teoría también puede ser aplicada como una aproximación para el tratamiento de la difusión de impurezas. Las ecuaciones básicas se presentan a continuación:

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 C_v}{\partial x^2} + \alpha P - \frac{D_v}{l^2} (C_v - C_v^{th}) - 4\pi R_{iv} N D_i C_v C_i \quad 6$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \alpha P - \frac{D_i}{l^2} C_i - 4\pi R_{iv} N D_i C_v C_i \quad 7$$

$$D^* = C_v D_v + C_i D_i \quad 8$$

donde C_v es la fracción total de vacancias, C_v^{th} es la concentración de vacancias térmicas, C_i es la fracción atómica de intersticiales, P está dado por la ec. 2., α es la fracción de defectos que escapan a las cascadas y pueden migrar libremente a través de la red, N la densidad atómica del material, R_{iv} es la separación vacancia-intersticial a la cual se produce la recombinación instantánea, l es la longitud característica de difusión hasta sumideros de defectos fijos y D^* el coeficiente de difusión aumentado por irradiación.

Asimismo D_v es el coeficiente de difusión por el mecanismo de vacancias y D_i por el mecanismo de intersticiales.

Los términos de la derecha de las ec. 6. y 7. tienen en cuenta la producción, aniquilación, y recombinación de defectos. Las magnitudes α , l y P se consideran iguales para vacancias e intersticiales.

Estas ecuaciones se pueden resolver numéricamente, pero mediante algunas aproximaciones se puede hallar para D^* una solución analítica. Si se considera que las variaciones tanto de C_v como de C_i son pequeñas considerando l como una distancia típica, se pueden considerar cero sus derivadas y llegar a una expresión para D^* que se expone a continuación ²⁻¹:

$$D^* = \frac{-D_v}{4 \pi N R_{iv} l^2} + \left[\left(\frac{D_v}{4 \pi N R_{iv} l^2} + C_v^{th} D_v \right)^2 + \frac{\alpha P D_v}{\pi N R_{iv}} \right]^{1/2} \quad 9.$$

Esta ecuación puede ser mejor interpretada si se consideran 3 regímenes distintos:

- altas temperaturas donde domina la difusión térmica normal y $D^* = D$
- temperaturas intermedias, donde la difusión es aumentada y los defectos puntuales se aniquilan mayoritariamente en sumideros de la red. Aquí

$$D^* = 2 \alpha P l^2 \quad 10.$$

y D^* resulta independiente de la temperatura

- a bajas temperaturas donde la aniquilación de defectos se produce mayoritariamente por recombinación y

$$D^* = \sqrt{\frac{\alpha P D_v}{\pi N R_{iv}}} \quad 11.$$

Como se dijo anteriormente, este formalismo fue diseñado para autodifusión, y es por eso que no tiene en cuenta, por ejemplo, el efecto de acoplamiento de la impureza con el defecto móvil en la red, por lo que no provee una descripción completa al tema de la difusión de impurezas.

2.4. DEFECTOS EXTENDIDOS

Los defectos puntuales creados por la irradiación pueden aglomerarse para formar defectos extendidos, especialmente dislocaciones. Como la energía de activación para la difusión a través de dislocaciones es menor que la de la red perfecta, estos defectos crean caminos rápidos para la difusión, lo que ocasiona que, especialmente a bajas temperaturas, el transporte total de materia se vea sustancialmente aumentado²⁻⁹.

El fenómeno de difusión por dislocaciones ha sido estudiado para el caso de muestras sin irradiar y solo algunos trabajos experimentales han permitido observar claramente este efecto cuando la muestra es bombardeada por iones²⁻¹⁰. Resulta entonces difícil predecir teóricamente el efecto producido; el mecanismo resulta altamente sensible a la microestructura y a las condiciones particulares de trabajo y, como ya se ha dicho, será más pronunciado para implantación de iones a bajas energías que para el caso de los iones a altas energías usados para análisis.

2.5. ATRAPAMIENTO EN DEFECTOS.

La difusión atómica puede inhibirse por atrapamiento del soluto ya sea en defectos puntuales como en extendidos creados por la irradiación. Este efecto es mucho más pronunciado para solutos intersticiales que para sustitucionales debido a que la movilidad de los intersticiales a bajas temperaturas es mayor, aun a temperaturas donde los defectos no pueden aniquilarse.

La difusión en presencia de centros de atrapamiento inmóviles de un único tipo puede describirse mediante la 2da Ley de Fick de la siguiente forma²⁻¹:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} - S \quad 12.$$

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = +S \quad 13.$$

siendo S el flujo a los centros de atrapamiento dado por :

$$S = 4 \pi R_T D N [C_s A_T - C_s C_T - C_T \exp(-\frac{Q_T}{k T})] \quad 14.$$

En la ec. 14. C_s es la concentración de solutos no atrapados, C_T de solutos atrapados, A_T es la densidad total de centros de atrapamiento, todo expresado en fracciones atómicas. El parámetro R_T es el radio efectivo de atrapamiento, N la densidad atómica del sólido, y Q_T es la entalpía de atrapamiento.

Con algunas restricciones, la difusión en la presencia de centros de atrapamiento puede caracterizarse por un coeficiente de difusión efectivo, D^* ; para el caso en que S es pequeño y $C_T \ll A_T$, las ecuaciones 12-14 llevan a :

$$D^* = \frac{D}{1 + A_T \exp(-\frac{Q_T}{k T})} \quad 15.$$

con D , el coeficiente de difusión para la red perfecta.

El efecto de atrapamiento es, por supuesto, más evidente a bajas temperaturas donde la velocidad de transporte se reduce órdenes de magnitud. Se encuentran en la literatura ejemplos donde este fenómeno se hace evidente²⁻¹¹, pero, en el caso de matrices metálicas raramente pueda encontrarse cuando el difundente es sustitucional, siendo sin embargo importante para el caso de intersticiales.

2.6 RECUPERACION DEL DAÑO POR IRRADIACION

Debido a que la irradiación produce por lo menos 2 tipos de defectos primarios, vacancias e intersticiales, se espera que la recuperación del daño exhiba diferentes estadios correspondientes a la mutua aniquilación o a la migración de los mismos a sumideros. El panorama resulta más complicado cuando, debido a las energías involucradas se produce, además, algún tipo de interacción entre los defectos, formando aglomerados (clusters).

A modo de ejemplo, en la Figura 2-5 se presentan los resultados experimentales obtenidos en Cu^{2-2} irradiado con distintos tipos de proyectiles. Esta son curvas de resistividad obtenidas realizando recocidos isócronos.

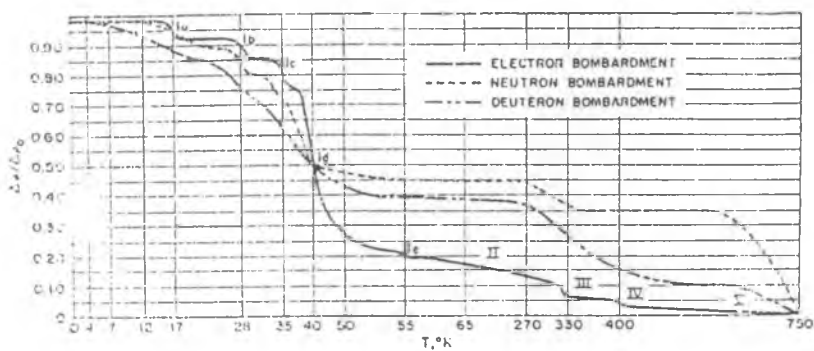


Figura 2-5: curvas de resistividad en Cu irradiado con diferentes proyectiles²⁻²

Si bien estas curvas exhiben rasgos distintivos según sea la radiación incidente, pueden identificarse 5 etapas cuyo inicio depende del tiempo y temperatura usados en las experiencias de recuperación. Generalmente se identifica estas etapas de acuerdo al rango de temperaturas en que usualmente aparecen como se indica a continuación:

- Etapa I : entre 0 y 60 K
- Etapa II: entre 60 y 240 K
- Etapa III: entre 240 y 340 K
- Etapa IV: entre 340 y 450 K
- Etapa V: a temperaturas superiores a 450 K.

La etapa I, por lo general, presenta varias subetapas, pero no nos ocuparemos de ella sino de las etapas de mayor temperatura, pues es la que interesa para la aplicación a nuestro trabajo.

La etapa V tiene lugar en la región de temperaturas asociada con la recuperación de “clusters” de defectos por autodifusión. Esto se postula comparando la energía de activación medida para esta etapa con la de autodifusión (para el Cu, por ejemplo, ambas son del orden de 2 eV). Esta etapa sólo se observa cuando se irradia con partículas pesadas y no aparece, por ejemplo, al irradiar Cu con electrones. La etapa IV, por otra parte, está asociada a la migración de vacancias. Esta etapa ha resultado difícil de estudiar en materiales implantados con partículas pesadas, por no resultar claramente definida en las experiencias de recuperación²⁻².

2.6. DAÑO EN MATERIALES HCP.

Si bien el efecto de daño por radiación viene estudiándose hace varios años, recién en los años ‘80, aparecen los primeros trabajos presentando resultados que caracterizan el daño en materiales de estructura hcp (hexagonal compacta) fuera del interés particular por el Zr irradiado con neutrones y su “crecimiento” debido al uso de este material como tubos de contención de combustible (U) en los reactores. En la actualidad, existen trabajos²⁻⁷ que intentan relacionar el comportamiento frente a la irradiación con parámetros propios de los materiales, por ejemplo, la relación c/a en los hcp, masas atómicas, energías de falla de apilamiento etc.

Con respecto a trabajos donde se estudia recuperación a través de mediciones de resistividad en materiales hcp, Frank²⁻¹² encuentra una gran similitud con el comportamiento de los materiales de estructuras bcc y hcp. Para el caso de Cd y Zn (hcp) se ha encontrado una etapa IV de alta temperatura, compatible con las energías necesarias para la migración de vacancias²⁻¹³. Estas similitudes en los espectros de recuperación de materiales hcp, fcc y bcc irradiados implica que hay propiedades esenciales de vacancias y autointersticiales en los metales que resultan independientes de la estructura cristalina. Para el caso de α -Zr, y ocupándonos de las etapas de alta temperatura, se observa una etapa IV en un rango aproximado de temperaturas que va entre 450 y 550 K debido, según Frank, a la migración de vacancias.²⁻¹⁴

En particular analizaremos un trabajo experimental en el cual se caracteriza el daño causado al irradiar iones pesados (Sb) en una matriz de α -Ti ²⁻¹⁵ Para esto se prepararon láminas delgadas de α -Ti monocristalinas, las que fueron irradiadas usando Sb a energías de 50, 100 y 150 keV a temperatura ambiente y a una dosis de $5 \cdot 10^{11}$ iones/cm². Estas muestras fueron luego examinadas con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), analizando los loops de dislocaciones observados para obtener luego los parámetros presentados en las ecuaciones 3, 4, 5, de este capítulo. Como principales conclusiones podemos nombrar:

- los loops observados pudieron identificarse como de vacancias
- las cascadas que colapsaban en dislocaciones se formaban principalmente en los planos prismáticos de la celda hcp.
- la probabilidad de colapso es pequeña para iones monoatómicos a la dosis trabajada, pero aumenta substancialmente con el uso de antimonio molecular debido al solapamiento de las cascadas producidas.
- el tamaño medio de los loops y, por lo tanto el número de vacancias resulta independiente de la energía y masa del ion incidente.

En la Figura 2-5, se muestran los resultados obtenidos para la eficiencia ϵ y la producción de defectos Y en ese trabajo.

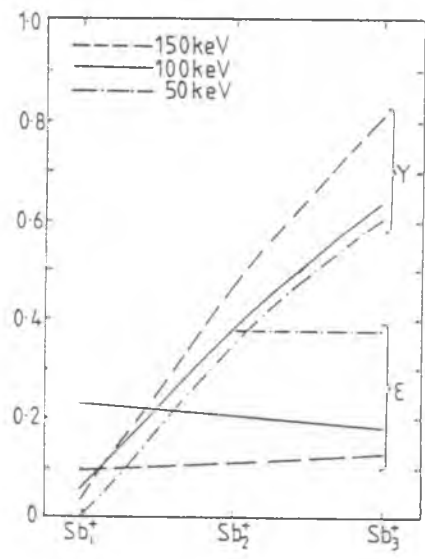


Figura 2-5: gráfico de Y (ec.3) y ϵ (ec. 4) vs masa del ion incidente para tres energías diferentes. ²⁻¹²

En el trabajo de Yellen et.all, se realiza una comparación entre los resultados obtenidos para 5 materiales hcp, irradiados y estudiados bajo las mismas condiciones. Estos son: Mg, Ti, Co, Ru y Re. En la Fig. 2-6 se muestran comparativamente los resultados obtenidos.

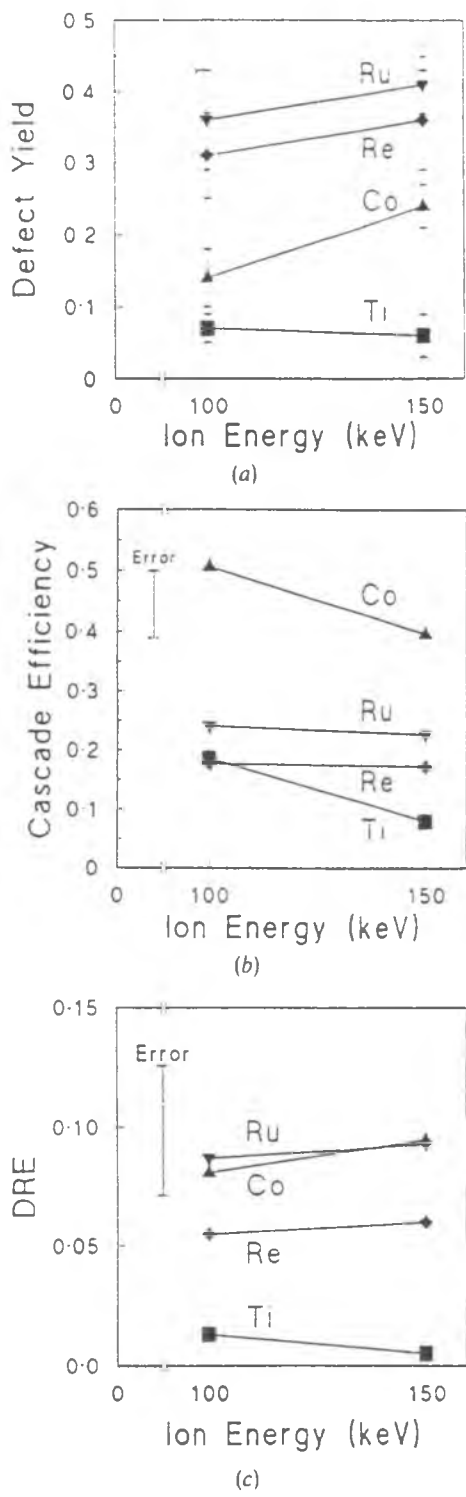


Fig.2-6: gráficos de Y, ϵ y DRE (ec.5) en función de la energía del ión para Ti, Co, Ru y Re.

Como puede observarse, el Ti es el material que presenta menor retención de defectos entre los analizados para estas condiciones experimentales. En ese trabajo se intentaba realizar una correlación entre los parametros medidos (Y, ϵ) y las características propias de cada material como la masa atómica, cociente c/a y energía de falla de apilamiento, pero no pudo hallarse tal correlación, lo que indica la complejidad de los procesos involucrados.

Es importante realizar una comparación de estos materiales con otros de estructura bcc y fcc. Analizando materiales de masas similares, se puede concluir que para un amplio espectro de condiciones experimentales, Y y ϵ son similares entre los bcc y hcp, pero significativamente menores que los encontrados para los fcc²⁻⁷. Se puede inferir una tendencia en los bcc y hcp al favorecimiento de la producción de loops de vacancias con el aumento de la masa del material irradiado.

REFERENCIAS

- ²⁻¹ S. M. Myers. Nuc. Inst. and Meth. 168 (1980) 265-274.
- ²⁻² A.C. Damask, G.Dienes. Point Defects in metals. Gordon And Breach Science Publishers. New York. (1963)
- ²⁻³ G.J. Ackland, S. J. Wooding y D. J. Bacon. Phil Mag. A. Vol 71, 3, 553-565. (1995).
- ²⁻⁴ P. Sigmund. Appl. Phys. Lett. 14 (1969) 114.
- ²⁻⁵ W. Chu, J. Mayer y M. Nicolet. Backscattering Spectrometry. Academic Press. 1978.
- ²⁻⁶ A. Barbu y G. Martin. Sol. State Phen. Vol. 30&31 179-228 (1993)
- ²⁻⁷ W. Phythian, C.A. English, D.H. Yellen and D. J. Bacon. Phil Mag. A. 1991. Vol. 63 Nro. 5 821-833
- ²⁻⁸ G. J. Dienes and A. C. Damask, J. Appl. Phys. 47 (1958) 1713.
- ²⁻⁹ A. D. Le Claire and A. Rabinovitch. J. Phys. C:Solid State Phys., (1981) 3863-3879.
- ²⁻¹⁰ S. M. Myers and J.E. Smugeresky. Met. Trans 8A (1977) 609.
- ²⁻¹¹ F. Dymant, HJ. Matzke and E. Toscano. J Non-Crystalline Sol. 93,1 22-34 (1987)]
- ²⁻¹² W. Frank. J. Nucl. Mater., 159, 122 (1988)
- ²⁻¹³ A. Seeger. Phil Mag A64, 735 (1991)
- ²⁻¹⁴ G.M.Hood, R. Schultz y J. A. Jackman. J. Nucl. Mater. 126, 79 (1984)
- ²⁻¹⁵ D. Yellen, D. Bacon, W. Phythian and C. English. Vacuum. Vol. 39. Nros. 11 12. 1141-1143 (1989)

CAPITULO 3

TECNICAS DE ANALISIS CON IONES RETRODISPERSADOS.

El marco conceptual en el que se basa la aparición de las técnicas de análisis con iones retrodispersados, hay que buscarlo en los años 1909-1913, cuando los experimentos de Rutherford y Geiger y Marsden permitieron construir un nuevo modelo atómico.

Sin embargo, se necesitaron 40 años más para que aparecieran los primeros aceleradores en el rango de 1 a 3 MeV, como consecuencia del avance tecnológico arrastrado por la 2da. Guerra Mundial; y 20 años más para que estos se utilizaran en campos fuera de la física nuclear. Es así que en los comienzos de los años '60, los científicos toman conciencia del poder analítico de las partículas retrodispersadas y, además resuelven otro problema fundamental para la aplicación de esta nueva herramienta: cómo detectar las señales y cómo procesarlas. El avance de la electrónica permitió entonces transformar al acelerador en un rápido y eficiente instrumento de análisis.

Si bien en este trabajo se aplica la técnica a sistemas metálicos, hay que reconocer que su evolución y aplicación fundamental se encuentran en el campo de los materiales semiconductores. Fue la industria de semiconductores la que realizó el primer esfuerzo que permitió el desarrollo de los sistemas que en la actualidad se utilizan en un amplio campo de la física como poderosa herramienta de análisis.

En este capítulo se explican los conceptos físicos fundamentales que avalan esta técnica y el montaje para su implementación en el laboratorio.

3.1. LA TECNICA DE RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTROMETRY.

Esta técnica resulta ser muy sencilla tanto en concepto como en montaje, pero al mismo tiempo es una muy poderosa herramienta de medición para un amplio campo de aplicaciones en la física del sólido

Un haz monocromático y bien colimado de partículas alfa (nucleos de ^4He) impacta perpendicularmente sobre un blanco; cuando éste resulta ser una película delgada de algún material o compuesto, la mayoría de las partículas atraviesan el material evidenciando alguna

pérdida de energía y un leve cambio en su dirección. Unas pocas de ellas experimentan choques cercanos con los núcleos del blanco y resultan ser retrodispersadas en alguna dirección, provocando un significativo cambio en la dirección del proyectil y un evidenciable cambio en su energía.

Si el blanco no es delgado, solo las partículas retrodispersadas en ángulos mayores a 90° de la dirección de incidencia podrán ser detectadas. Debido a que la energía de la partícula luego del choque (elástico), depende de la masa del núcleo contra el cual impactó y de la ubicación del mismo con respecto a la superficie de la muestra, esta técnica permite construir perfiles de penetración de un difundente más pesado en una matriz más liviana, como veremos en el punto 3.2 de este informe.

En la Figura 3-1 se muestran esquemáticamente los espectros obtenidos por esta técnica para distintos tipos de muestras y depósitos, evidenciando la capacidad de identificar las distintas especies presentes considerando la energía con la cual las partículas retrodispersadas llegan al detector luego de haber colisionado con los distintos átomos presentes.

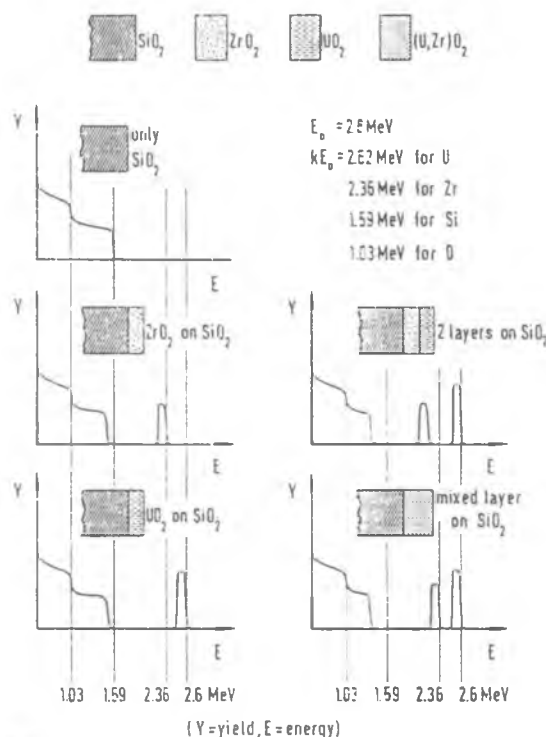


Fig. 3. Schematic RBS spectra for either single, double or mixed layers of ZrO_2 and UO_2 on a light diatomic substrate, SiO_2 . The energies for scattering at the surface, $k_0^2 E_0$ are also given

Figura 3-1

Como puede observarse, la señal proveniente del oxígeno, queda convolucionada con la del Si, elemento más pesado, en cambio no sucede lo mismo para el Zr y el U, para los que se obtienen sendos picos perfectamente definidos.

El montaje experimental utilizado en la actualidad parte de estos conceptos básicos pero es considerablemente más elaborado. En la figura 3-2 se muestra un esquema del mismo

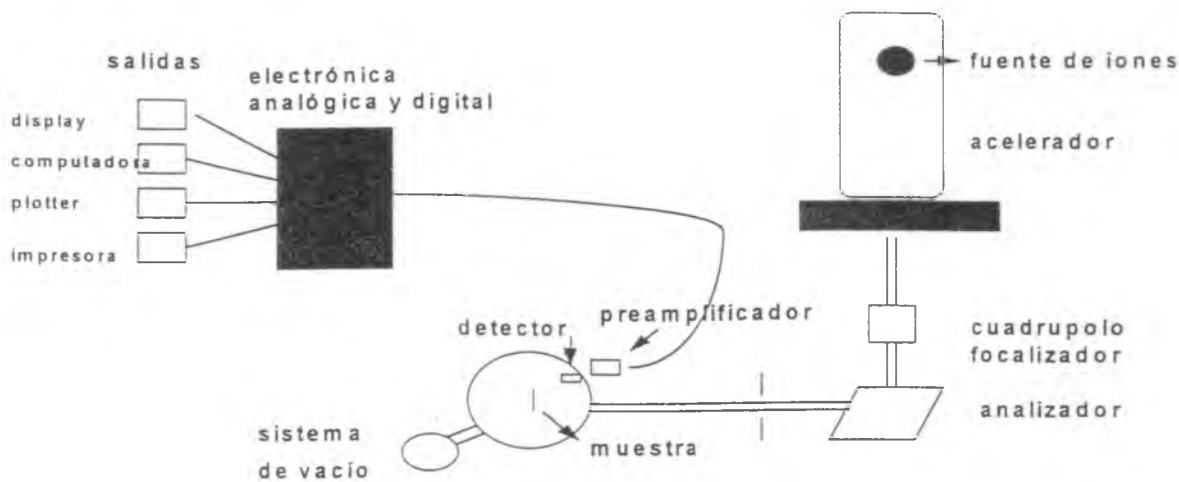


Figura 3-2: esquema del montaje experimental para las mediciones por RBS

Las partículas cargadas se generan en una fuente de iones y su energía se eleva por medio de un acelerador (del tipo Van Der Graaf por ejemplo) hasta varios megaelectrovolts. El haz pasa luego por una serie de elementos que coliman y focalizan el mismo además de filtrar una determinada clase de partículas elegidas. El haz entra luego en una cámara de vacío ($< 1 \cdot 10^{-6}$ torr) donde impacta contra la muestra a ser analizada; algunas de las partículas retrodispersadas son recibidas por el detector, donde generan una señal eléctrica que luego de ser amplificada y procesada convenientemente es analizada por un multicanal donde se obtiene el espectro deseado.

3.1.1. Blancos delgados.

En la figura 3-3 se expone un espectro típico de RBS.

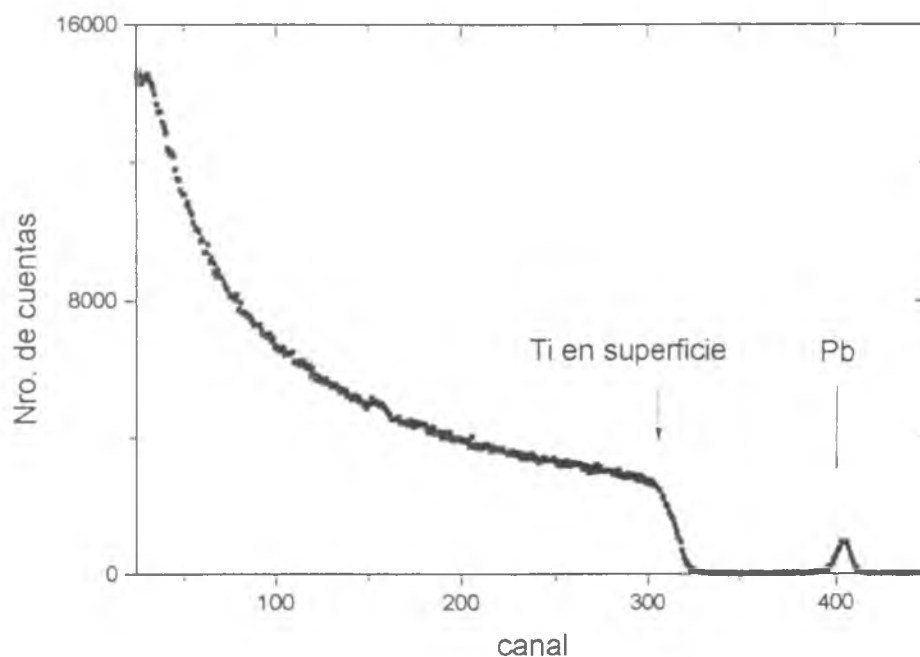


Figura 3-3 : espectro típico de RBS. En este caso, muestra de Ti implantada con Pb.

Un espectro no es más que una representación del número de cuentas vs canal (i) que, una vez que se ha obtenido la calibración en energía, es decir la relación

$$E_i = a + bi \quad 1.$$

se convierte en un espectro en energías que indica cuantos eventos (partículas) con una dada energía E_i evidenció el detector usado durante el tiempo de conteo.

La ecuación 1 es una característica del sistema y debe ser obtenida experimentalmente; asumiendo una relación lineal, la pendiente b de la misma indica el ancho en energía del canal i y la ordenada al origen a se puede ajustar variando la ganancia de los pre y amplificadores utilizados en el experimento.

Ahora bien, cuando una partícula de masa M_1 que se mueve con velocidad constante (proyector) colisiona elásticamente con una en reposo de masa M_2 , se producirá una transferencia de energía que puede resolverse aplicando principios de conservación. Definiendo ahora el factor cinemático (K) como

$$K = E_1 / E_0 \quad 2.$$

con E_0 la energía inicial del proyectil y E la energía luego de la colisión, éste resulta ser desde el sistema de referencia del laboratorio³⁻¹

$$K = \frac{[(1 - (\frac{M_1}{M_2})^2 \sin^2(\Theta))^{\frac{1}{2}} - (\frac{M_1}{M_2}) \cos(\Theta)]^2}{[1 + (\frac{M_1}{M_2})]^2} \tag{3}$$

Como puede verse K depende sólo del cociente entre las masas del proyectil y blanco y del ángulo de scattering (θ). Esto significa que, dado un proyectil y posicionando el detector en un ángulo fijo, sacando como dato del espectro la energía de salida del proyectil se puede determinar la masa del átomo blanco contra el cual colisionó, es decir identificar el blanco.

En el caso de tener más de una especie en un mismo blanco, se podrán identificar sus diferentes componentes con el uso de las ecuaciones 1,2 y 3 y puede demostrarse que, para aumentar la resolución en masa del experimento, debe trabajarse con E_0 y M_1 lo más altas posibles y θ lo más cercano a 180° que el montaje permita.

La información obtenida del espectro permite también establecer con cuanta frecuencia se produce un dado evento. Para evaluar esto se introduce el concepto de sección eficaz diferencial

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = (\frac{1}{N dx}) \frac{dQ}{Q} \tag{4}$$

donde N es la densidad atómica, dx es el espesor considerado, Q es el número total de partículas que colisionaron con la muestra y Ω el ángulo sólido subtendido por el detector.

A partir de la ec. 4 podemos definir el número total de partículas detectadas (A) como

$$A = \sigma \Omega Q N dx \tag{5}$$

Esta ecuación muestra que cuando uno conoce la sección eficaz y el ángulo sólido como también el número de partículas incidentes y detectadas, puede determinar el número de átomos por unidad de área en la muestra (Ndx) y, en el caso de estar presentes más de una especie, las concentraciones.

Para calcular la sección eficaz diferencial en el caso de un choque elástico debe usarse al mismo tiempo que principios de conservación, un modelo de las fuerzas que actúan durante el mismo entre el átomo blanco y el proyectil. En la mayoría de los casos esta fuerza resulta ser netamente Coulombiana y allí resulta entonces la expresión (desde el sistema de referencia del laboratorio)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \Theta} \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin \Theta \right)^2 \right]^{1/2} - \cos \Theta \right\}^2}{\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin \Theta \right)^2 \right]^{1/2}} \quad 6.$$

Nótese que la sección eficaz coulombiana es inversamente proporcional a la energía del proyectil en el momento de la colisión (E) y es directamente proporcional al número atómico al cuadrado del proyectil y del blanco. Valores de la ec. 6 para distintas combinaciones proyectil-blanco se encuentran en la literatura.

3.1.2. Blancos densos (no delgados).

Cuando una partícula llega a un blanco denso puede colisionar en superficie y salir retrodispersado o introducirse en el material en donde sufrirá subsiguientes pérdidas de energía debidas a su interacción con la nube electrónica o con los iones posicionados en los nodos de la matriz metálica. Al chocar con algún átomo interno de la red y retrodispersarse vuelve a perder energía en su camino de salida hasta ser detectado con una energía que llamaremos E_d . Es necesario relacionar entonces la energía de la partícula detectada E_d con la profundidad a la cual tuvo lugar el evento de retrodispersión.

Para esto se presenta la Figura 3-4:

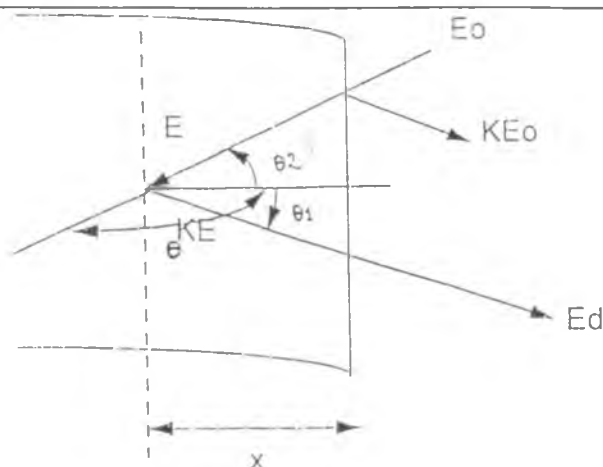


Figura 3-4: símbolos usados en la descripción de un evento de retrodispersión en el volumen de una muestra.

Se puede relacionar entonces la energía E con la distancia recorrida por el proyectil

$$\frac{x}{\cos \theta_1} = - \int_{E_0}^E dE / \left(\frac{dE}{dx} \right) \quad 7$$

en el camino de entrada

definiendo dE/dx como la pérdida de energía por unidad de longitud (comunmente llamado Stopping power), que resulta ser una característica del material y que depende del valor de E.

Para el camino de salida resulta

$$\frac{x}{\cos \theta_2} = - \int_{KE}^{E_d} dE / \left(\frac{dE}{dx} \right) \quad 8$$

Para hallar la profundidad x como función de E_d , es necesario conocer la energía E antes del choque, así mismo como el stopping power correspondiente. Pero E no es un valor que pueda medirse en el experimento por lo que existen diferentes posibilidades para solucionar este problema:

- * realizar una integración numérica usando valores tabulados de dE/dx para obtener los correspondientes E y x
- * asumir a dE/dx como constante
- * asumir alguna forma funcional adecuada para el stopping power.

Para regiones cercanas a la superficie la profundidad x es pequeña y puede considerarse que el cambio en la energía también lo es. Este es el caso de algunos

experimentos de RBS y puede considerarse al stopping power constante y evaluado en la energía incidente para el camino de entrada y en KE_0 para el de salida. Esto es lo que se da en llamar **Aproximación de Superficie** y en este caso la pérdida de energía se relaciona linealmente con x de acuerdo a

$$\Delta E = KE_0 - E_d = [S]x$$

$$[S] = \frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx_{E_0}} - \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx_{KE_0}} \quad 9.$$

Cuando el camino se vuelve apreciable, es decir de más de 1000 o 2000 Amstrongs esta aproximación es fuente de un gran error para los cálculos. Se considera entonces la **Aproximación del Valor medio** donde el Stopping power sigue considerándose constante pero evaluado en una energía E_m intermedia entre la de incidencia y E es decir

$$E_m = \frac{1}{2}(E + E_0)$$

$$E_{out} = \frac{1}{2}(E_d + KE) \quad 10.$$

Los valores de dE/dx para distintos materiales y a diferentes energías pueden buscarse ya sea en la bibliografía o en programas (TRIM)³⁻² desarrollados para este tipo de cálculos.

3.2. LA TECNICA DE HEAVY ION RBS (HIRBS)

Con la técnica de RBS se pueden estudiar perfiles de difusión con un rango de profundidad máxima de análisis del orden de algunos miles de Angstroms. Estos valores tan pequeños presentan dos problemas: por un lado la cercanía de la superficie que puede enmascarar resultados³⁻⁵ y por otro lado para valores de D en el rango de $1 \cdot 10^{-19}$ - $1 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ los recodos de difusión serían excesivamente cortos no pudiéndose alcanzar el equilibrio térmico en la muestra durante los mismos.

En los últimos años se han desarrollado novedosas técnicas que permiten obtener de forma directa o indirecta los coeficientes de difusión de diversos sistemas en los cuales, ya sea por el valor de los coeficientes de difusión esperados como por la inexistencia de radiotrazadores adecuados, no puede aplicarse la tradicional técnica de Seccionamiento directo. Entre ellas podemos nombrar la técnica de Ion Beam Sputtering

(IBS)³⁻⁵, adecuada para medir coeficientes de autodifusión, y Heavy Ion RBS (HIRBS)⁵⁻⁴ que, como RBS, permite medir elementos más pesados que la matriz. Esta última es similar a la de RBS, pero usa como proyectil iones pesados, a energías justo por debajo de la barrera Coulombiana lo que permite obtener una mayor profundidad de análisis. y trabajar con penetraciones del difundente del orden del micrón. En este caso, es necesario contar con un acelerador de energías medias , ya que se trabaja con proyectiles acelerados con energías del orden de los 30-40 MeV

El montaje experimental es esencialmente el mismo que el visto en el punto 3.1, y las facilidades del laboratorio TANDAR de la Unidad de Fisica del Centro Atómico Constituyentes, CNEA son adecuadas para este tipo de experiencias, siendo éste un acelerador del tipo tándem de 16MV.

El tratamiento de datos es más complejo que en el caso de RBS ya que en este caso no puede despreciarse la variación en la energía del ión incidente a medida que el mismo viaja por el material. En nuestro laboratorio se ha desarrollado³⁻⁶ un algoritmo para la obtención de los perfiles de difusión a partir de los espectros obtenidos por HIRBS y, como se ha expuesto en el Cap. 2, se han obtenido los coeficientes de Difusión de varios elementos en las fases hcp del Zr y Ti.

3.2.1 Conversión número de canal-profundidad para la técnica de HIRBS.

Como se dijo anteriormente, la forma exacta de encontrar la profundidad a la que la colisión ocurre en función del número de canal, es integrar las ecuaciones 7 y 8 teniendo en cuenta la variación de dE/dx con la energía del ion.

En la Figura 3-5 se muestra la variación del stopping power con la energía para el ion ¹⁹F moviéndose en la matriz Ti según datos obtenidos del TRIM³⁻². El comportamiento, similar al presentado en otros materiales y para otros iones, muestra una zona de variación suave (zona de Bethe-Bloch) que puede ajustarse por un polimonio de 2^{do} grado de la forma

$$\frac{dE}{dx} = b_0 + b_1 E + b_2 E^2$$

11.

con b_i parámetros de ajuste. Este ajuste se representa con línea llena en la Fig. 3-5.

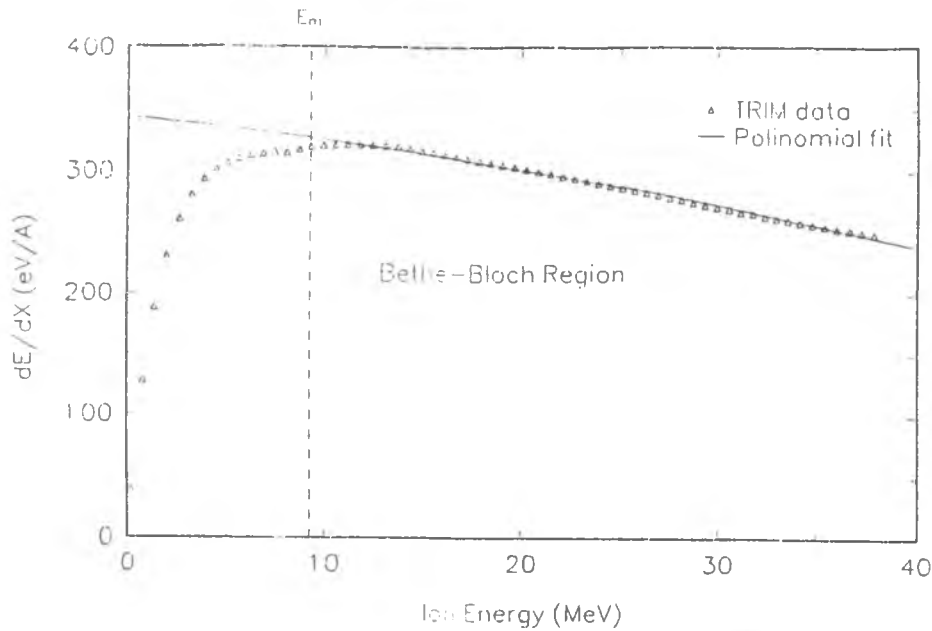


Figura 3-5: variaci3n del Stopping power en funci3n de la energa del ion ^{19}F movi3ndose en una matriz de Ti entre 0 y 40 MeV.

Usando esta aproximaci3n en las ecuaciones 7 y 8 se obtiene

$$\frac{x}{\cos\theta_1} = - \int_{E_0}^E \frac{dE}{b_0 + b_1 E + b_2 E^2} \tag{12.}$$

$$\frac{x}{\cos\theta_2} = - \int_{K E}^E \frac{dE}{b_0 + b_1 E + b_2 E^2} \tag{13.}$$

La primitiva de este tipo de integrales es de la forma

$$\int \frac{dy}{b_0 + \widetilde{b}_1 E + b_2 E^2} = \frac{1}{2\sqrt{}} \ln\left(\frac{b_2 y + \widetilde{b}_1 - \sqrt{}}{b_2 y + \widetilde{b}_1 + \sqrt{}}\right) \tag{14.}$$

$$\text{con } \begin{aligned} \widetilde{b}_1 &= b_1 / 2 \\ \sqrt{} &= \sqrt{\widetilde{b}_1^2 - b_0 b_2} \end{aligned} \quad \text{si } \widetilde{b}_1^2 - b_0 b_2 \geq 0$$

Utilizando estos resultados en las ec. 12 y 13, podemos obtener x de cada una de ellas como función de la energía. Igualando ambas expresiones y utilizando propiedades del logaritmo, se obtiene una expresión para $E(x)$, de donde puede despejarse numéricamente

Si recordamos la ecuación 1., hemos encontrado una relación entre la profundidad y el número de canal, con el agregado de conocer el valor de la energía del ion en el lugar de la colisión.

3.2.2 Conversión número de. cuentas-concentración del difundente.

Para obtener los perfiles de difusión es necesario asignar a cada profundidad la concentración de la especie en análisis. Si aplicamos la ecuación 5 a un blanco grueso, el número de cuentas almacenadas en el canal i (incidencia normal) será

$$A_i = \sigma(E) \Omega Q N_i dx_i \quad 15.$$

dx_i resulta el ancho expresado en unidades de profundidad de 1 canal y puede calcularse como $dx_i = x_{i+1} - x_i$.

Para el caso de la aproximación de superficie utilizada para RBS, dx_i resulta independiente de la profundidad , ya que no se considera la dependencia de $[S]$ (ec. 9) con la energía. Para el caso de la técnica de HIRBS no puede despreciarse esta variación, por lo que dx_i resulta de ancho variable

Consideremos la Fig. 3-5. El haz, de energía E_0 incide en la muestra y tras recorrer una distancia x_i queda con una energía $E_i = E_0 - \Delta E_{in}$; al colisionar con un átomo del blanco se transforma en KE_i y, en el camino de salida recorrerá nuevamente x_i perdiendo ΔE_{out} , siendo detectada por el sistema con E^d .

Si ahora el haz recorre una distancia $x_i + \tau_i$ hasta colisionar con un átomo, la pérdida de energía en la entrada será $\Delta E_{in} + \varepsilon_{in}$; luego del choque será $K (E_i - \varepsilon_{in})$. Al recorrer el camino de salida, se perderá ε_{out} . Llamando ε' a la diferencia de energías entre las partículas provenientes de x_i y de $x_i + \tau_i$ podemos calcular, usando la ecuación 9

$$\varepsilon' = [S(E_i)]\tau_i$$

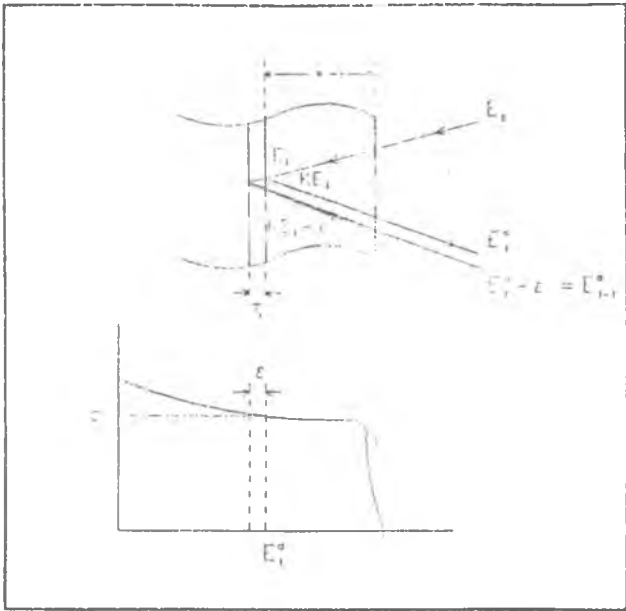


Figura 3-6: espesor de la capa i en un blanco grueso y su relación con el ancho energético del espectro.

Consideremos dos partículas, una que colisiona a una profundidad x y es detectada con una energía E^d y otra que colisiona en $x + \tau$ y emerge con una energía $KE - \epsilon'$, llegando al detector con $E^d - \epsilon$. De acuerdo a la ec. 8

$$\frac{x}{\cos\theta_2} = - \int_{KE}^{E^d} \frac{dE}{dE/dx}$$
$$\frac{(x + \tau)}{\cos\theta_2} = - \int_{KE - \epsilon'}^{E^d - \epsilon} \frac{dE}{dE/dx}$$

17.

Asumiendo que $\tau \ll x$, podemos aproximar

$$\int_{KE}^{E^d} \frac{dE}{dE/dx} = \int_{KE - \epsilon'}^{E^d - \epsilon} \frac{dE}{dE/dx}$$

18.

$$\int_{KE-\varepsilon'}^{E^d} \frac{dE}{dx} = \int_{KE}^{E^d} \frac{dE}{dx} + \left[-\frac{\varepsilon}{dx} \right]_{E^d} - \left[-\frac{\varepsilon'}{dx} \right]_{KE} \quad 19.$$

igualando obtenemos la relación entre ε y ε'

$$\varepsilon' = \varepsilon \left(\frac{dE}{dx} \Big|_{KE} \right) \quad 20.$$

Se obtiene así una expresión para dx_i que se expresa a continuación

$$dx_i = \frac{\varepsilon'}{[S(E_i)]} = \frac{\varepsilon}{[S(E_i)]} \left(\frac{dE}{dx} \Big|_{KE} \right) \quad 21.$$

Con esta expresión podemos calcular N_i a partir de la ecuación 15 y obtener los perfiles que permitan el cálculo del coeficiente de difusión D .

REFERENCIAS

- ³⁻¹ W. Chu, J. Mayer and M. Nicolet. Backscattering Spectrometry. Academic Press. New York, (1978).
- ³⁻² J. F. Ziegler y J.P. Biersack. The stopping and range of ion in solids. Pergamos Press. New York (1985).
- ³⁻³ Chr. Herzig, R. Willecke and K. Vieregge. Phil Mag A. Vol 63 Nro. 5 949 (1991).
- ³⁻⁴ R. Pérez, F. Dymont, G. García Bermudez, H. Somacal and D. Abriola. J. Nucl. Mat., 207, 221 (1993).
- ³⁻⁵ T. Shimosaki, Y. Wakamatsu y M. Onishi. J. Japan Inst. Metals. Vol 57, 7, 735-741 (1993).
- ³⁻⁶ R. Pérez. Tesis de Doctorado.FCEyN. UNBA. (1993).

CAPITULO 4
TRABAJO EXPERIMENTAL

4.1. PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

El material (Ti) se dispone en forma de barra de 9 mm de diámetro. En la Tabla 4-1 se muestran los resultados de los análisis tanto del proveedor (P) como el realizado en el Departamento de Química analítica de la CNEA (AQ).

Elemento	P (g/100g)	AQ (g/100g)
N	< 0.0035	ND
O	< 0.08	ND
Si	< 0.005	0.005
Fe	< 0.015	0.005-0.02
Ti	CP	C.P.
Al	< 0.005	0.002
Mg	< 0.001	0.002
Mn	ND	0.0005-0.002
Cu	< 0.003	0.0005-0.002
Ag	< 0.001	0.002

Tabla 4-1: composición química del Titanio .
N.D: no detectado; C.P:componente principal

El material a difundir (Pb) se dispone en forma de barra y de acuerdo al proveedor su pureza es de 99.99 %.

A partir de la barra de Ti se cortaron discos de aproximadamente 3 mm de espesor que fueron pulidos primero con papeles abrasivos de Carburo de Silicio de granulometría 220, 320, 400, 600 y 1000 en ese orden. El pulido se realiza con un instrumental adecuado de manera de obtener caras paralelas entre sí en las muestras pulidas (se pulen alternadamente ambas caras de la muestra contra una superficie controladamente lisa).

Luego de los tratamientos de crecimiento de grano que se explican a continuación, se repite la operación a partir de papel 600. Una de las caras de la muestra se pule en paño con una pasta preparada con cenizas de cristales de Dicromato de Amonio y ácido Fluorhídrico diluido en agua destilada al 0.5 %, que permite realizar, al mismo tiempo, un pulido mecánico para obtener planeidad de interferometría y un ataque químico que revela bordes de grano y posibles precipitados o segundas fases presentes en las muestras.

Antes de ser utilizadas las muestras se desengrasan con acetona en ultrasonido y se enjuagan en agua destilada hirviendo para arrastrar toda presencia de desengrasante en las mismas, conservándose en desecadores hasta ser utilizadas en las experiencias de difusión.

4.1.1 Tratamiento de crecimiento de grano.

Para poder medir coeficientes de difusión en volumen es necesario minimizar la presencia de bordes de grano en las muestras a trabajar, ya que estos generan caminos rápidos a la difusión que pueden enmascarar los resultados. Por otra parte, a las temperaturas de trabajo los cristales de Ti presentan una estructura cristalográfica h.c.p (hexagonal compacta) lo que determina anisotropía en muchas de sus propiedades, entre ellas el valor del coeficiente de difusión.

Por lo tanto es conveniente poder medir en monocristales convenientemente orientados para obtener la dependencia con la orientación del mismo como así una real medida de la difusión en el seno del material. Como no resulta sencillo obtenerlos, se insiste en la obtención aunque sea de di o tricristales.

El tratamiento térmico a seguir aprovecha la transición de fase alotrópica que el Ti sufre a los 1155 K. Se comienza el mismo con un recocido de 1 hora a 1473 K, logrando solubilizar impurezas y permitiendo a esta alta temperatura crecer el tamaño de grano más fácilmente; luego se enfría lo más rápidamente posible hasta una temperatura no inferior a 1133 K, es decir a una temperatura cercana a la de transición de fase para el contenido de

impurezas del material y se deja durante 15 días. De esta forma, a partir de los granos grandes bcc se le da solo energía para que nucleen unos pocos granos con la nueva estructura en antiguos bordes de grano (en puntos triples preferentemente), que crecerán a esta temperatura.

Este procedimiento se repite una o dos veces (ciclado) para obtener unos pocos granos y, en muchos casos, un monocristal.

El enfriado de las muestras se realiza en el horno apagado para obtener una estructura lo más parecida posible a la de equilibrio.

Debido a la alta reactividad del Ti con el oxígeno, el tratamiento se realiza en atmósfera de Argón, las muestras se envuelven en láminas de Tantalio (Ta) para evitar reacciones no deseadas entre el cuarzo del tubo de sellado y el Ti a altas temperaturas.

4.1.2. Orientación de los cristales.

Para la orientación de los monocristales y los granos más grandes de los di o tricristales, se aplica el método de Laüé por reflexión⁴⁻¹. En este método el cristal es irradiado por un haz puntual no filtrado que contiene todas las longitudes de onda del espectro X. Los haces difractados se registran en una placa fotográfica, obteniéndose luego del revelado un diagrama que consiste en un conjunto de puntos cuya distribución depende de la orientación del monocristal. El montaje experimental se muestra en la Fig.4-1.

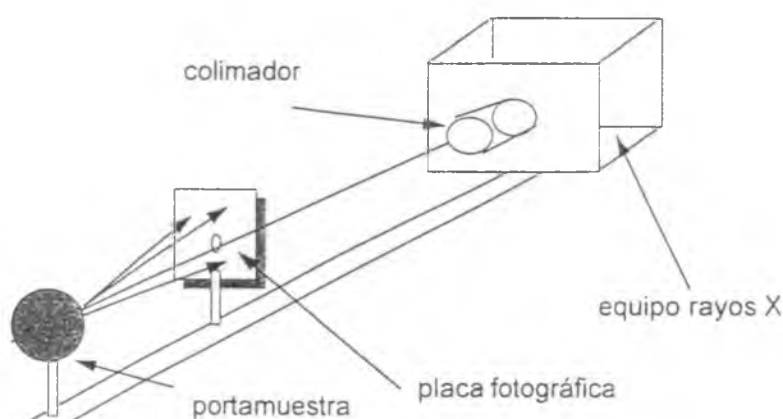


Figura 4-1: arreglo experimental para la obtención de un diagrama de Laüé

A continuación se muestra, a modo de ejemplo, el diagrama de Laüé obtenido para una de las muestras utilizadas en este trabajo.

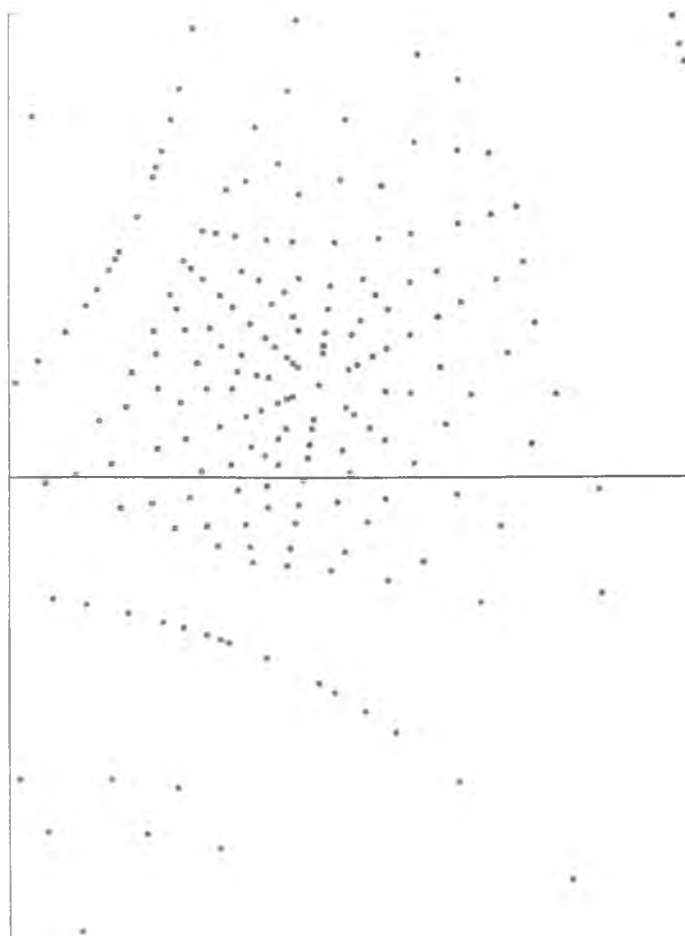


Figura 4-2: Diagrama de Laüé obtenido para una de las muestras utilizadas en este trabajo

En este caso la normal a la superficie se encuentra a 63° del eje c del cristal.

A partir de estos diagramas se construye la proyección estereográfica correspondiente y comparándola con proyecciones standard vistas desde diferentes direcciones cristalográficas para el material en cuestión, se procura identificar la orientación del cristal con respecto a la superficie. En este trabajo se contó con la colaboración de la Dra. M. Ortiz que ha diseñado un programa que tomando como datos las coordenadas de los puntos del diagrama, permite obtener la orientación cristalina de la muestra analizada

4.2. PREPARACION DE LOS PARES DE DIFUSION.

Para poder evaluar la influencia del daño ocasionado por la implantación en los valores de los coeficientes de difusión en las muestras de Ti, el depósito de Pb se realizó por dos métodos:

4.2.1. Evaporación

4.2.2. Implantación iónica.

4.2.1. Evaporación.

Una vez pulidas las muestras se procedió a su montaje en la metalizadora que se dispone en el laboratorio, cuyo esquema se muestra a continuación (Fig 4-3).

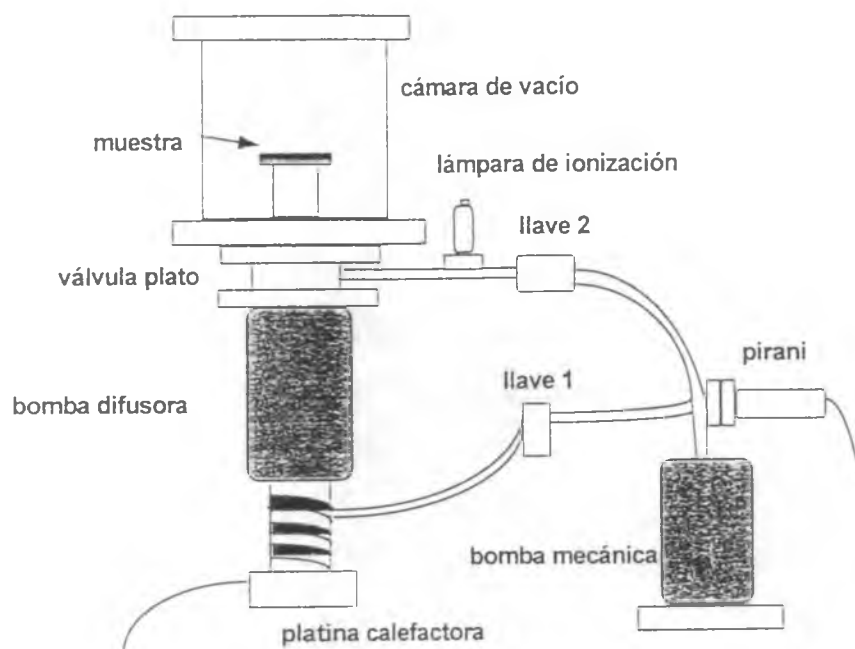


Fig 4-3: esquema de la evaporadora utilizada para la preparación de los pares de difusión.

El material a evaporar (Pb) se coloca, en forma de virutas en una nave de Tantalio por la cual circula corriente eléctrica y que permite alcanzar la temperatura necesaria como para sublimar el material a depositar, esta temperatura se controla variando el voltaje aplicado al circuito con un Variac. El espesor de la capa evaporada se controla con un medidor que monitorea el espesor durante la deposición, siendo ésta del orden de los 100-200 Å.

Para evitar el efecto de la difusión desde los bordes de la muestra y asegurar una geometría unidireccional, las muestras se enmascaran impidiendo que el depósito cubra por completo una de sus caras, y ocupe un círculo de diámetro menor al de las mismas.

Todas las evaporaciones se realizaron en vacío mejor a $5 \cdot 10^{-5}$ Torr.

4.2.2. Implantación iónica.

Las implantaciones de Pb se realizaron en el implantador de 400 kV del Instituto de Física de la Universidad Federal de Río Grande do Sul (UFRGS) en Porto Alegre, Brasil.

En este implantador se trabaja con fuente gaseosa de donde se extraen los iones de Pb con una energía que, en nuestro caso, fue de 30 keV. Se realizaron hasta el momento implantaciones con fluencias de $5 \cdot 10^{15}$ y $3 \cdot 10^{16}$ átomos/cm². Esto permite obtener distintas concentraciones de Pb en el pico implantado que van entre el 4 % al 20% at.

4.3. RECOCIDOS DE DIFUSION.

Los recocidos de difusión fueron realizados de 2 formas. Los realizados en las instalaciones del Instituto de Física de la Universidad Federal de Río Grande do Sul (IF-UFRGS), Brasil fueron hechos en vacío mejor que $1 \cdot 10^{-6}$ Torr. Las muestras, envueltas en Ta, son colocadas en un tubo de cuarzo conectado a un equipo de vacío (mecánica - difusora- trampa de nitrógeno) y éste es introducido en un horno con control electrónico de temperatura. Es importante remarcar que en el IF-UFRGS no se dispone de las posibilidades para efectuar sellados en cuarzo que permiten realizar recocidos en atmósfera estanca y que, por otra parte, debido a que se producen frecuentes cortes de luz, no conviene realizar recocidos prolongados con el equipamiento con que allí se cuenta.

Para la realización de los recocidos en nuestro laboratorio (los de menores temperaturas y mayor duración), se trabaja con la misma metodología con la que se hacen los tratamientos de crecimiento de grano explicada anteriormente.

Las distintas probetas son cuidadosamente envueltas en papel de Ta y puestas en tubos de cuarzo que se sellan posteriormente con una atmósfera de argón a una presión tal que la misma supere ligeramente a la atmosférica a la temperatura del recocido.

Los hornos utilizados para el trabajo son eléctricos, tubulares de marca Adamel, garantizando la estabilidad de la temperatura en $\pm 1^\circ\text{C}$. La temperatura se controla con una termocupla de Pt/ Pt-Rh envainada en silimanita que se encuentra conectada a un registrador que permite obtener, durante todo el recocido, los valores instantáneos de la temperatura de la muestra. La termocupla se coloca junto al tubo de cuarzo en el plateau del horno. Al terminar los recocidos los tubos se templan en agua.

Cuando el orden de magnitud del tiempo necesario para un dado recocido lo permitió, se trabajó en la modalidad de recocidos sucesivos; esto significa que, luego de cada uno de ellos, se puede seguir la evolución del perfil y analizar la variación del mismo a distintos tiempos, profundidades y concentraciones. Esto fue prácticamente imposible en los recocidos a las más bajas temperaturas pues hay que recordar que los mismos se realizaron en nuestro laboratorio y los perfiles de RBS se obtuvieron en IF-UFRGS, Brasil, por lo que los tiempos involucrados aumentaban también por el transporte y las posibilidades de viaje etc.

4.4. OBTENCION DE LOS PERFILES DE DIFUSION:

Las experiencias de RBS se realizaron en el acelerador de la UFRGS, Porto Alegre Brasil, donde, como se mencionó antes, también se realizaron las implantaciones. Los proyectiles fueron partículas alfa, aceleradas a 760–800 KeV. Las mediciones por HIRBS se realizaron en el acelerador del Laboratorio Tandem, CAC, CNEA. Se utilizó un haz de iones de ^{19}F a 38 MeV.

En ambos casos se utilizaron detectores sólidos de barrera de Si y un ángulo de scattering entre 160° y 170° . El espectro de energía se analizó en 512 canales y la calibración del mismo se realizó con distintas láminas delgadas (Au, Hf, Zr, etc). El tiempo de conteo fue tomado de forma tal de obtener una estadística de aproximadamente 1000 cuentas en los picos de interés según el caso y se normalizaron las mediciones cuando fue necesario.

A partir de los espectros obtenidos, se obtienen los perfiles de difusión aplicando los algoritmos correspondientes a cada caso, según lo indicado en el capítulo anterior.

4.5. OBTENCION DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION.

4.5.1. Leyes de Fick y soluciones matemáticas.

Si bien en todos los casos el arreglo experimental programado fue el de depósito delgado en muestra semi-infinita, distintas soluciones a la 2da. Ley de Fick debieron ser usadas en el transcurso de este trabajo al presentarse diferentes evoluciones de los perfiles obtenidos.

Para el caso particular de depósito delgado, la solución a la ec.5 del capítulo 1 resulta ser del tipo Gaussiana⁴⁻², es decir de la forma

$$C(x,t) = C(0,t) \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad 1.$$

con $C(0,t)$ la concentración instantánea en la superficie de la probeta, t el tiempo de recocido y x la profundidad desde la superficie.

Para el otro arreglo experimental con el que se trabajó hasta el momento, es decir muestras implantadas, la solución sigue respondiendo a la ec. 1 siempre y cuando la cantidad de material se conserve, es decir que no se produzca evaporación de la especie implantada. Una forma de controlar la conservación de la cantidad de material del difundente a lo largo de la experiencia, es calcular la integral bajo el pico de implantación y compararlo con la integral del pico luego de un dado recocido. Si el área bajo la curva disminuye, es que hubo pérdida de material y otra solución para la 2da. Ley de Fick debe ser utilizada 4-2 (tal como ocurrió en nuestras experiencias debido a características propias del par difusor-matriz).

La ecuación de contorno para la ec. de Fick en este caso es

$$D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = \alpha C(0) \quad 2.$$

Con D el coeficiente de difusión y α la constante de evaporación, supuestos constantes.

Se puede en este caso encontrar una solución analítica a la ec. de difusión dada por

$$C(x,t) = Q_0 \left[\frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) - \frac{\alpha}{D} \exp\left(\frac{\alpha^2}{D^2} D t + \frac{\alpha}{D} x\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4 D t}} + \frac{\alpha}{D} \sqrt{D t}\right) \right] \quad 3.$$

siendo Q_0 la cantidad de material difundente por unidad de área y $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z)$

En estos casos particulares hay 2 parámetros de ajuste; por un lado el coeficiente de difusión D y por el otro la velocidad de evaporación del material en cuestión (α) que puede hallarse teniendo en cuenta la comparación de las áreas de los picos antes y después de la difusión.

Es importante notar que la ec. 3 tiende a la ec. 1 cuando α tiende a cero (evaporación despreciable), recuperando la solución de depósito delgado.

Por último, expondremos otra solución para la ecuación de difusión que tiene en cuenta la posibilidad de que la concentración en la superficie de la muestra permanezca constante en el tiempo. Esto es equivalente, con respecto a la solución matemática, al caso en que se tiene una fuente inagotable de difundente a una dada composición. Un caso típico de este tipo de arreglo es el caso de la cementación en un acero, donde se encuentra una atmósfera renovable con Carbono en el horno donde se realizan los recocidos de difusión o la existencia de un precipitado estable a partir del cual el difundente se mueve hacia una matriz respetando los límites de solubilidad determinados por el diagrama de equilibrio del sistema.

Para el caso en que la concentración en la superficie permanezca constante, la condición de contorno puede expresarse como:

$$C = C_0 \quad x = 0 \quad t > 0 \quad 4.$$

y la solución correspondiente resulta^{4,3}

$$C(x, t) = C_0 \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2 \sqrt{D t}}\right) \right] \quad 5.$$

recordemos que la función error está definida por la ecuación

$$erf(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\eta^2) d\eta$$

6

y se encuentra tabulada en la literatura.⁴⁻³

REFERENCIAS

⁴⁻¹ B. D. Cullity. Elements of X-Ray diffraction. 2nd. Edition. (1975).

⁴⁻² J. Crank. The mathematics of diffusion. Clarendon Press, Oxford) 2nd. Edition. 1975.

⁴⁻³ P. Shewmon. Diffusion in solids. McGraw-Hill Book Company, 1963

CAPITULO 5

RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan resultados obtenidos realizando las experiencias de acuerdo a lo explicado en el Capítulo 4 de este trabajo, junto con otros que permitirán su interpretación.

En la Tabla 5-1 se exponen estos resultados junto con las variables relevantes para su posterior interpretación. También se presentan los cálculos realizados con el programa TRIM⁵⁻¹ que permite simular, bajo ciertas hipótesis, el daño realizado por los iones Pb en la matriz Ti. Finalmente se discuten los resultados obtenidos en el marco de lo expuesto en los capítulos anteriores de este trabajo.

5.1. RESULTADOS OBTENIDOS

En la Tabla 5-1 se presentan las experiencias realizadas para estudiar la difusión de Pb en Ti- α juntos con los valores obtenidos para el coeficiente de difusión D para cada caso. En el caso de las experiencias realizadas a partir de muestras implantadas, se presenta la concentración de Pb en el pico, que difiere según la dosis de implantación utilizada.

En la Figura 5-1 se exponen los coeficientes de difusión y su dependencia con la temperatura en el rango de (1123-773)K en la forma de un gráfico de Arrhenius. La línea llena es el ajuste por cuadrados mínimos de los datos obtenidos a partir de muestras preparadas con film del difundente. En la Figura 5-2 se presentan algunos de los perfiles, a modo de ejemplo, obtenidos de las experiencias realizadas. En la Figura 5-3 se presentan los espectros obtenidos por RBS luego de recocidos sucesivos para muestras implantadas con alta y baja concentración inicial de Pb y en la Figura 5-4 el ajuste obtenido para un caso donde, debido a las condiciones particulares de la experiencia, fue necesario utilizar la solución (ecuación 3 del capítulo 4) que tiene en cuenta la evaporación del difundente para la obtención de D.

Tabla 5-1 : resumen de las experiencias realizadas y resultados obtenidos

	Tipo de depósito	Conc. inicial(%at)	T (K)	Tiempo recocido (s)	Técnica recocido	Tecnica analisis	D (m ² /s)
1	implantación	4.0	773	6.3 10 ⁶	argón	RBS	(9±3) 10 ⁻²³
2	implantación	20.0	773	3.7 10 ⁶ 5.4 10 ⁶	argón	RBS	(4±2) 10 ⁻²³
3	evaporación		773	6.3 10 ⁶	argón	RBS	
4	implantación	20.0	823	1.2 10 ⁶ 3.0 10 ⁶ 1.5 10 ⁷	argón	RBS HIRBS	(2±1) 10 ⁻²² (3±1) 10 ⁻²²
5	implantación	10.0	823	3.9 10 ⁵ 2.1 10 ⁶	argón	RBS	(2.3±0.9)10 ⁻²²
6	implantación	4.0	823	2.8 10 ⁶	argón	RBS	(6±2) 10 ⁻²²
7	evaporación		823	2.8 10 ⁶	argón	RBS	
8	evaporación		873		argón		
				2.4 10 ⁷		HIRBS	(5±1) 10 ⁻²²
9	implantación	6.5	873	7.9 10 ⁴ 5.2 10 ⁴	argón	RBS	(1.6±0.6)10 ⁻²¹
10	evaporación		913	8.5 10 ⁶	argón	HIRBS	(4±1) 10 ⁻²¹
11	implantación	20.0	923	3.6 10 ⁵ 1.1 10 ⁴ 4.3 10 ⁴ 1.2 10 ⁵ 4.5 10 ⁵	vacío	RBS	(9±3) 10 ⁻²¹
12	implantación	20.0	923	1.4 10 ⁴ 8.6 10 ⁴	argón	RBS	(8±3) 10 ⁻²¹

13	evaporación		953	7.0 10 ⁶	argón	HIRBS	(2.7±0.8) 10 ⁻²⁰
14	implantación	7.0	973	5.4 10 ⁵	vacío	RBS	
				1.4 10 ⁴			(1.4±0.6)10 ⁻²⁰
15	implantación	6.5	973	9.0 10 ²	vacío	RBS	
				3.6 10 ³			
				1.7 10 ⁴			(4±2) 10 ⁻²⁰
16	evaporación		973	1.0 10 ⁶	argón	HIRBS	(7±2) 10 ⁻²⁰
17	evaporación		1003	8.7 10 ⁴	argón	HIRBS	(1.7±0.5)10 ⁻¹⁹
18	evaporación		1023	6.1 10 ⁵	argón	HIRBS	(3.1±0.9)10 ⁻¹⁹
19	evaporación		1063	9.7 10 ⁵	argón	HIRBS	(4±1) 10 ⁻¹⁹
20	implantación	4.0	1063	9.7 10 ⁵	argón	HIRBS	(6±2) 10 ⁻¹⁹
21	evaporación		1073	2.2 10 ⁴	argón	HIRBS	
				1.0 10 ⁵			(1.6±0.5)10 ⁻¹⁸
22	evaporación		1123	3.6 10 ³	argón	HIRBS	
				3.2 10 ⁴			(4±1) 10 ⁻¹⁸

13	evaporación		953	$7.0 \cdot 10^6$	argón	HIRBS	$(2.7 \pm 0.8) \cdot 10^{-20}$
14	implantación	7.0	973	$5.4 \cdot 10^3$ $1.4 \cdot 10^4$	vacío	RBS	$(1.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-20}$
15	implantación	6.5	973	$9.0 \cdot 10^2$ $3.6 \cdot 10^3$ $1.7 \cdot 10^4$	vacío	RBS	$(4 \pm 2) \cdot 10^{-20}$
16	evaporación		973	$1.0 \cdot 10^6$	argón	HIRBS	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-20}$
17	evaporación		1003	$8.7 \cdot 10^4$	argón	HIRBS	$(1.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-19}$
18	evaporación		1023	$6.1 \cdot 10^5$	argón	HIRBS	$(3.1 \pm 0.9) \cdot 10^{-19}$
19	evaporación		1063	$9.7 \cdot 10^5$	argón	HIRBS	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-19}$
20	implantación	4.0	1063	$9.7 \cdot 10^5$	argón	HIRBS	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-19}$
21	evaporación		1073	$2.2 \cdot 10^4$ $1.0 \cdot 10^5$	argón	HIRBS	$(1.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-18}$
22	evaporación		1123	$3.6 \cdot 10^5$ $3.2 \cdot 10^4$	argón	HIRBS	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-18}$

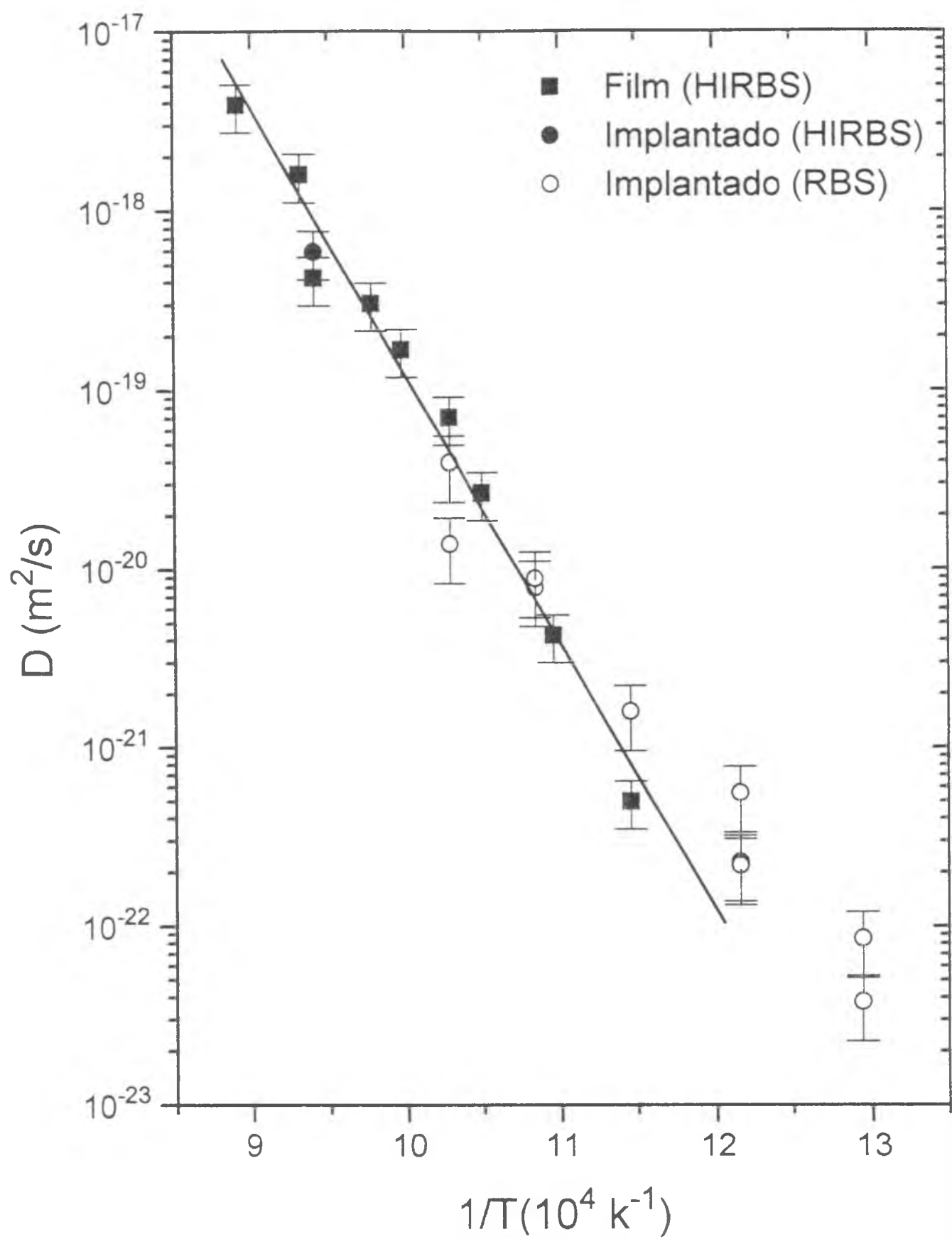


Figura 5-1: gráfico de Arrhenius de los resultados obtenidos para la difusión de Pb en Ti- α presentados en la Tabla 5-1. La línea llena representa el ajuste por cuadrados mínimos de los datos obtenidos a partir de pares de difusión preparados con film de Pb medidos por la técnica de HIRBS

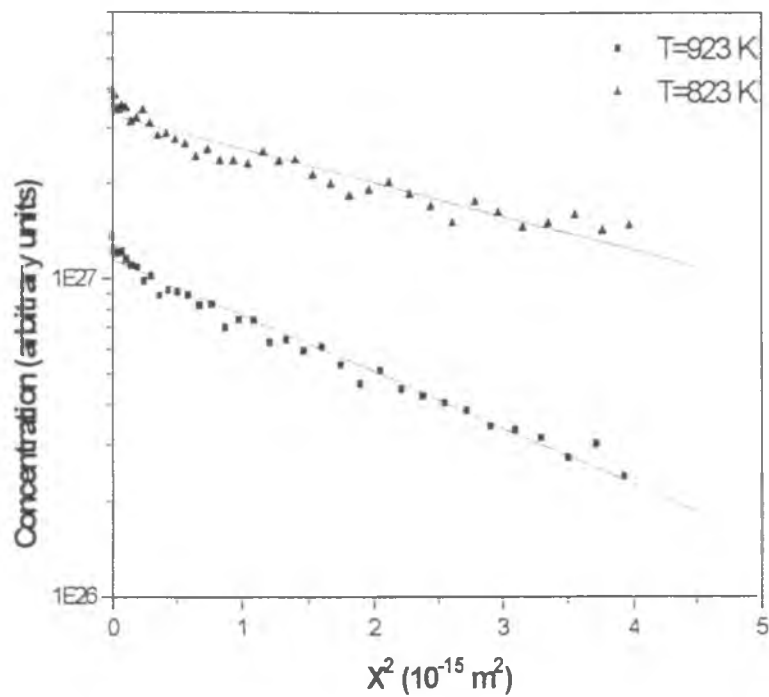


Figura 5-2 a): perfiles obtenidos mediante la técnica de RBS para las muestras 5 y 12 de la Tabla 5-1.

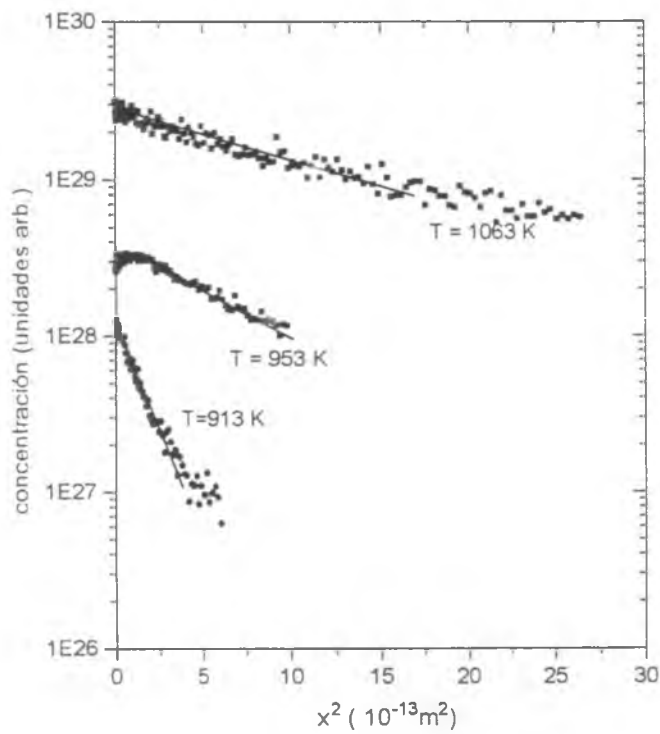
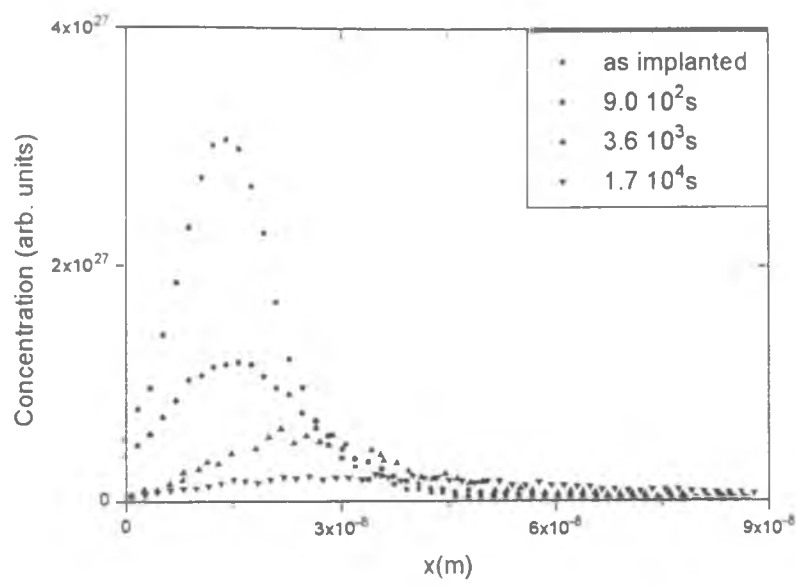
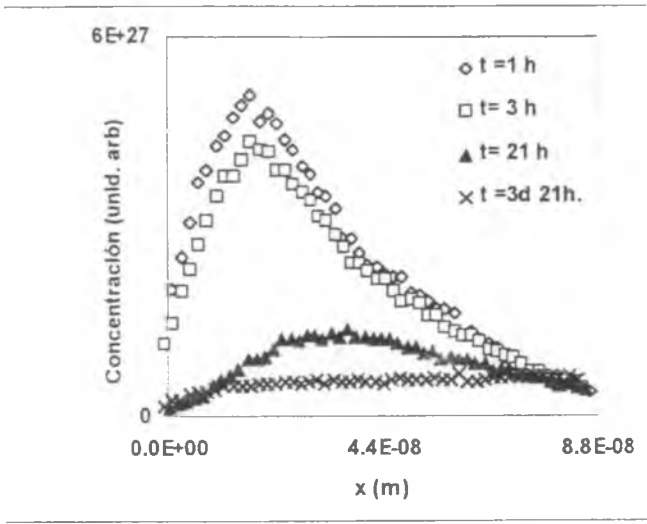


Figura 5-2 b): perfiles obtenidos mediante la técnica de HIRBS para las muestras 10, 13 y 19 de la Tabla 5-1.



a)



b)

Figura 5-3: a) espectros obtenidos por RBS para los recocidos sucesivos de la muestra 15, implantada con baja concentración inicial de Pb. b) muestra 11, en este caso la concentración inicial de Pb alcanza el 20%at.

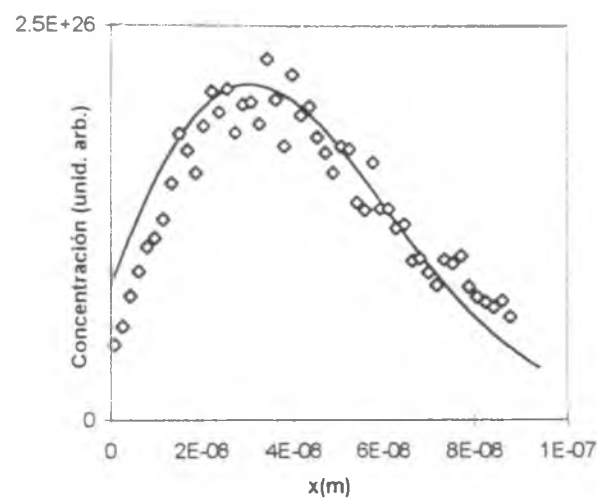


Figura 5-4: ajuste obtenido para la muestra 15 mediante la utilización de la ecuación 3 del capítulo 4 considerando el efecto de la evaporación del difundente.

5.2 CALCULOS REALIZADOS POR EL PROGRAMA TRIM

La evaluación de las diferencias y características encontrada en las mediciones de los coeficientes de difusión entre los pares preparados por implantación y los obtenidos por evaporación de un film delgado es uno de los objetivos de este trabajo, por lo que antes de analizar comparativamente los resultados es importante realizar una estimación del daño introducido en las muestras al implantar el difundente (Pb). Para esto se recurrió a una simulación con el programa TRIM ⁵⁻¹ que permite, utilizando el método de Montecarlo, no sólo evaluar rangos y poder de frenamiento de un dado proyectil en una matriz, sino simular probables trayectorias y evaluar energías depositadas por los iones acelerados al interactuar con la matriz en cuestión.

Cabe remarcar algunas características y limitaciones de este calculo:

- se considera una matriz amorfa, con lo que no se tiene en cuenta las propiedades cristalográficas de la misma, solo la densidad y numero atómico.
- Las experiencias se realizan a $T=0$ K, por lo que los resultados obtenidos no tienen en cuenta la posibilidad de recombinación activada térmicamente; sus cálculos pueden sobrevaluar concentraciones de defectos.
- Considera que un átomo incidente encuentra a la matriz sin daño, aún cuando el número de iones incidentes anterior a él sea considerable . Esto hace que no se tengan en cuenta efectos de dosis aplicada.

Teniendo en cuenta lo anteriormente indicado, de ninguna forma se considerarán los resultados como concluyentes.

Se calcularon de esta forma los rangos, energías depositadas y producción de defectos (número de vacancias por unidad de profundidad y por ión) considerando al Ti como matriz y al ión Pb como proyectil acelerado a una energía similar a la utilizada para las implantaciones (30 keV).

A continuación se presentan los resultados obtenidos para el rango, producción de vacancias (ecuación 2, Cap. 2) y para la energía depositada por unidad de profundidad para esta implantación. En primer término se muestran las variables utilizadas para el cálculo. En este caso la matriz dañada contiene un único elemento (Ti) y resulta monocapa. El programa permite trabajar con aleaciones, introduciendo el porcentaje presente de distintos elementos y además permite construir multicapas de diferentes espesores y elementos (ver Layer # bottom depth y Layer # density). Para el cálculo realizado se consideró una estadística de 1000 iones (Total Ions calculated); es importante recordar que esta simulación no considera la acumulación del daño en la matriz.

El valor asignado en la Tabla 5-2 a Average Vacancy/ion es la integral bajo la curva de la Figura 5-5.

Tabla 5-2: valores obtenidos por el TRIM para el rango de implantación del Pb a 30 keV en Ti.

TRIM : Version - 91.04	
-----+	
Data of TRIM Calculation	
-----+	
+-----+	
Recoil/Damage Calculations made with Kinchin-Pease Estimates	
+-----+	
Ion = Pb (82) Ion Mass= 208.0000	
Energy = 30E+00 keV	
Ion Angle to Surface = 0 degrees	

Layer # 1 - Ti	
Layer # 1 - Bottom Depth= 10000E-00 A	
Layer # 1 - Density = 4.5190 g/cm3	
Layer # 1 - 100 % of Ti	

Displacement Energy = 30 eV for Target Atom = Ti	
Lattice Binding Energy= 2 eV	

Depth Range of Tabulated Data= 0E+00 - 200E+00 Angstroms	

Total Ions calculated = 1000.00	
Average Range = 134E+00 Angstroms	
Average Straggling = 36E+00 Angstroms	
Ion Lateral Range = 25E+00 A Straggling = 14E+00 A	
Ion Radial Range = 40E+00 A Straggling = 21E+00 A	
Average Vacancy/Ion = 282E+00	

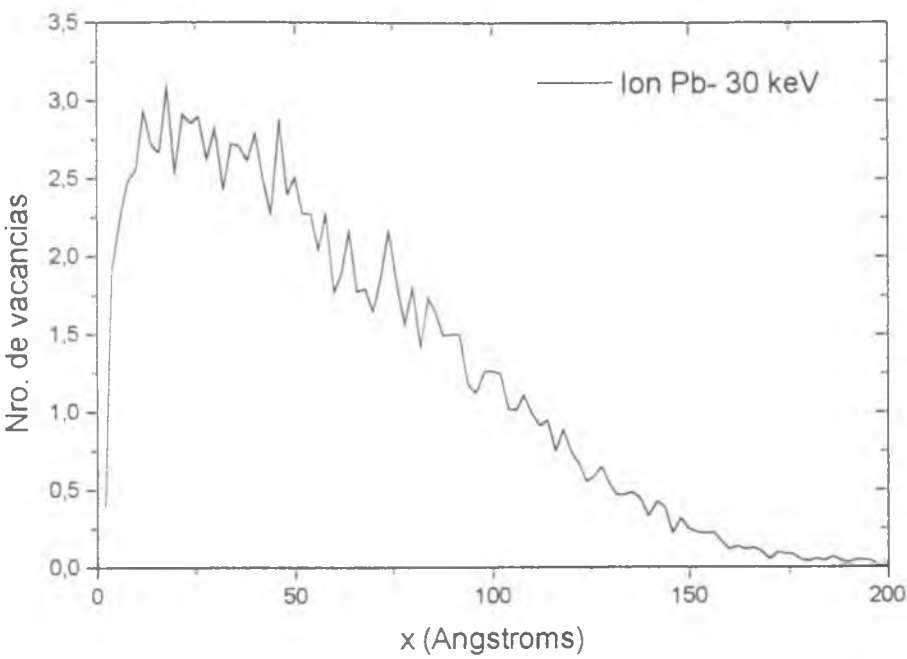


Figura 5-5 : Producción de defectos en la matriz Ti obtenidas para las condiciones de implantación de este trabajo.

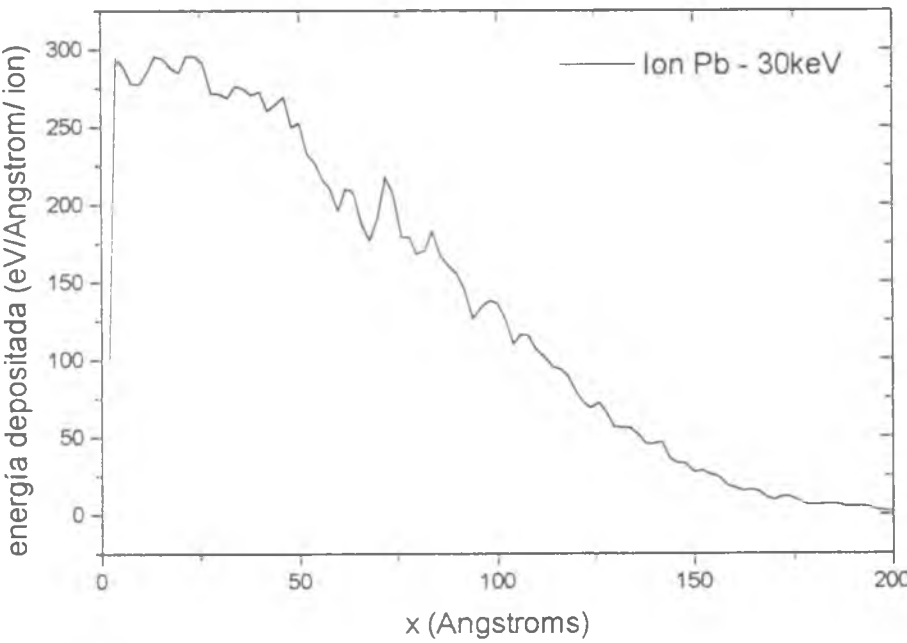


Figura 5-6 : gráfico de la energía depositada en la matriz por la implantación, nuevamente para las condiciones de este trabajo.

En primer termino, debemos remarcar que los valores encontrados para el rango por la simulación del TRIM coinciden con lo medido para los espectros de implantación de las muestras trabajadas (del orden de 130 Å para Pb a 30 keV). Con respecto a lo obtenido en las Fig. 5-5 y 5-6 podemos decir que la zona mayormente dañada se localiza en las proximidades del rango de implantación y que por otro lado es 2 órdenes de magnitud mayor que el ocasionado a estas profundidades por las partículas alfa utilizadas para las experiencias de RBS (ver, Fig. 2-4).

5.3 DISCUSION

Para lograr una mejor y más ordenada interpretación y discusión de los resultados, los agruparemos en aquellos obtenidos por encima de 873 K y por debajo de esta temperatura. Empezaremos por los obtenidos a las más altas temperaturas trabajadas

5.3.1 Resultados obtenidos a temperaturas mayores a 873 K.

A partir de lo observado en la Figura 5-1 podemos remarcar las siguientes características:

- En el rango de temperaturas que va desde 1123 a 873 K, los valores para los coeficientes de difusión obtenidos a partir de muestras implantadas y evaporadas concuerdan dentro del error experimental¹. Con respecto a este punto debemos recordar, además, lo expuesto en el Capítulo 1 donde se presentaron diferentes sistemas que demuestran fehacientemente la concordancia en los resultados obtenidos por las técnicas de RBS y HIRBS.

¹ Ver Apéndice 1.

- Los valores obtenidos a partir de las muestras con film de Pb medidas por HIRBS para la energía de activación (Q) y factor pre-exponencial (D_0) (ecuación 24 del Capítulo 1) son

$$Q = (260 \pm 28) \text{ kJ/mol}$$

$$D_0 = 5.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

Es importante remarcar que estos valores no se modifican, dentro del error experimental si se incluyen los coeficientes de difusión obtenidos a partir de muestras implantadas a temperaturas mayores a 873 K.

Los valores obtenidos para Q y D_0 resultan normales, teniendo en cuenta las reglas semiempíricas para la estimación de dichos parámetros. Estas postulan que, dentro de un 20%, la energía de activación para el proceso de autodifusión puede calcularse como $Q = 34 T_m$ (calorías)², siendo T_m la temperatura absoluta de fusión, y que D_0 toma valores en el intervalo $(5 \cdot 10^{-6}; 5 \cdot 10^{-4}) \text{ m}^2/\text{s}$. Para el caso de la heterodifusión predicen los mismos valores posibles para D_0 y para la energía de activación (Q_h)

$$\left| \frac{Q_h - Q_a}{Q_a} \right| \leq 0.25$$

siendo Q_a la correspondiente al proceso de autodifusión.

De acuerdo a los valores obtenidos para la energía de activación, podemos asegurar que el Pb difunde por el mecanismo de vacancias. Esto era de esperar si consideramos su radio atómico ($r_{\text{Pb}} = 0.175 \text{ nm}$) comparado con el de la matriz Ti- α ($r_{\text{Ti}} = 0.147 \text{ nm}$).

En la Figura 5-7 se muestran los resultados de la difusión de Pb en Ti- α , junto con los conocidos hasta el momento para la difusión de elementos sustitucionales en esta matriz y la autodifusión de Ti- α , ya presentados en la Figura 1-4

² Recordar que 1caloría = 4.1840 Joules, por lo que en nuestro caso $Q = 143 T_m$ (Joules)

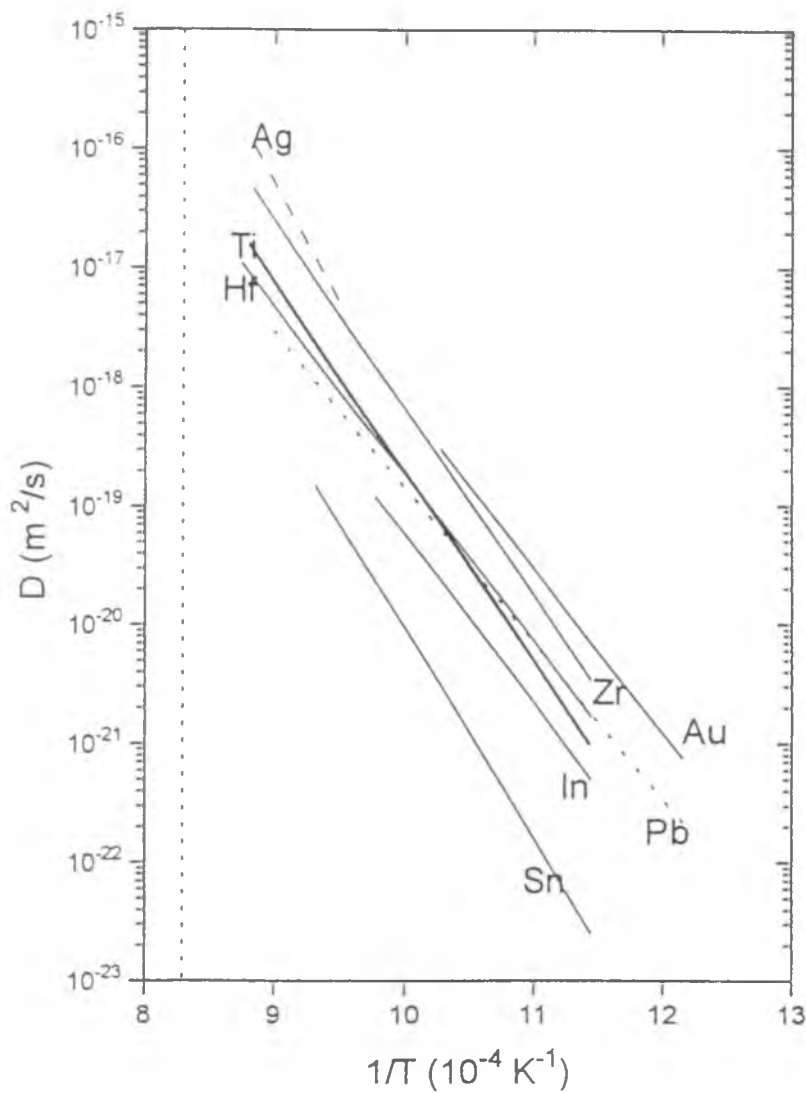


Figura 5-7: Gráfico de Arrhenius para la dependencia de los coeficientes de difusión medidos hasta el momento para elementos sustitucionales en la matriz Ti- α , incluyendo los resultados obtenidos en este trabajo

- Como se explicó en el capítulo 4, las muestras utilizadas en las experiencias de difusión son monocristalinas o a lo sumo bi o tricristalinas. Se trabajó con las orientaciones (aleatorias) con las cuales crecieron en el tratamiento térmico pues no se disponía de una cantidad suficiente de muestras que permitiera seleccionar las de una dada orientación. Es importante entonces recordar que, para el caso de la autodifusión de Ti- α^{5-2} la diferencia del coeficiente de difusión obtenido en muestras orientadas paralelas al eje c y perpendicular al mismo es de aproximadamente un factor 0.5 y por

consiguiente debe considerarse la anisotropía como causa de cierta dispersión en los valores obtenidos.

- Los recocidos fueron realizados, como se expuso en el capítulo anterior, en vacío o en atmósfera estanca de argón. Cabe recordar que esto es debido al equipamiento con que se cuenta en cada uno de los lugares de trabajo en donde se desarrolla esta investigación (ver Cap. 4, apartado 4.3). Se pudo comprobar que, en los recocidos realizados en argón, no hubo evaporación de Pb apreciable; esto calculando el área bajo los picos de los espectros obtenidos luego de la difusión. En el caso de los recocidos en vacío, en cambio, se registraron pérdidas considerables del material difundente (e.g. una disminución del 12% en la integral bajo la curva de la muestra 11 posterior a un recocido de una hora); cabe recordar que, en el caso de trabajar con atmósfera estanca, se alcanza rápidamente la presión de vapor de equilibrio; en cambio, al hacerlo en vacío dinámico, la condición de equilibrio no se alcanza y el proceso de evaporación no se detiene. La pérdida del difundente Pb se presentó también en el trabajo de L. Yu et. al.⁵⁻³ que midieron la difusión de Pb en Al. Como se explicó en el capítulo 4 se utilizó en el caso de presentarse evaporación, la ecuación 3. Los valores obtenidos para D, utilizando las soluciones matemáticas adecuadas, para el caso de muestras recocidas a una misma temperatura ya sea en vacío o en tubo con atmósfera estanca coinciden dentro del error experimental (ver Tabla 5-1 muestras 11 y 12).

5.3.2 Resultados obtenidos a temperaturas menores a 873 K.

Comenzaremos el análisis con los resultados obtenidos a partir de muestras implantadas y recocidas en este rango de temperaturas

- Las implantaciones fueron realizadas a distintas dosis con el fin de obtener distintas concentraciones iniciales en el pico implantado. Los valores elegidos se justifican observando el diagrama de equilibrio del sistema Pb-Ti⁵⁻⁴ que se muestra en la Figura 5-8. Uno de los objetivos de este tipo de experiencia era determinar, si fuera posible, el límite de solubilidad del sistema a la temperatura de trabajo.

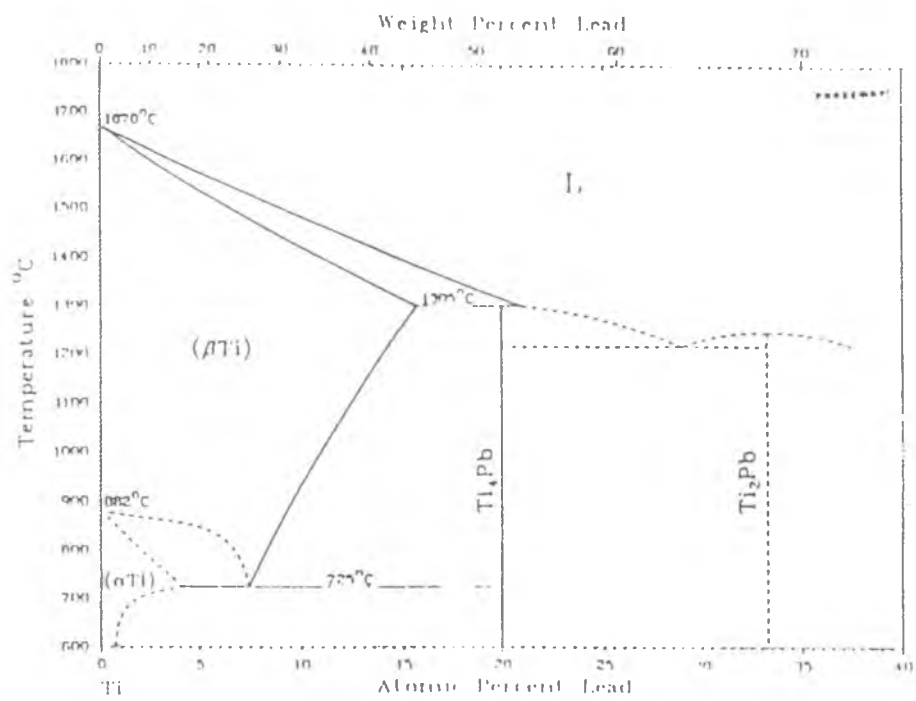


Fig. 5-8: Diagrama de equilibrio del sistema Pb-Ti.

Si bien el diagrama es provisional y la línea solvus está representada en línea de puntos, podemos considerar que en los valores de concentración trabajados, el sistema se halla cerca de su límite de solubilidad (concentraciones del orden del 4% at) y muy por encima del mismo (20%at). El sistema presenta un compuesto intermetálico (Ti₄Pb) en el 20 % at. de concentración de Pb.

La implantación permite obtener soluciones sólidas con concentraciones fuera del equilibrio. La técnica de RBS resulta una muy buena herramienta para estudiar la evolución de estas concentraciones con el tiempo debido a las penetraciones involucradas. En la literatura se pueden encontrar varios trabajos que estudian la evolución de los perfiles a través del tiempo y obtienen, además, los límites de solubilidad y coeficientes de difusión para distintos sistemas difundente-matriz; entre ellos podemos citar los trabajos de Si en Ti- α ⁵⁻⁵ y Ag y Au en Be⁵⁻⁶ donde se parte de muestras implantadas con el soluto excediendo el límite de solubilidad y se realizan luego recocidos sucesivos a una dada temperatura para analizar su evolución. El trabajo de Myers et al.⁵⁻⁶, plantea dos posibles procesos que pueden comandar el flujo del elemento difundente en la matriz cuando la concentración inicial excede el límite de solubilidad (en

el caso de Ag en Be la concentración implantada excede en 2 órdenes de magnitud a la solubilidad a la temperatura de trabajo):

- ◆ La existencia de precipitados y su disolución al recocer la muestra a una dada temperatura. Para esto considera, como buena aproximación, la velocidad de disolución (F_0) del precipitado constante y plantea la ecuación de contorno

$$-D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = F_0 \quad 1.$$

Esta condición determina una solución analítica para la 2da. ec. de Fick dada por

$$C(x,t) = \frac{F_0}{D} \left\{ \left(\frac{4 D t}{\pi} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) - x \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{(4 D t)^{1/2}}\right) \right] \right\} \quad 2.$$

- ◆ La limitación del flujo debido a la solubilidad sólida (C_0) del difundente en la matriz. Aquí la condición de contorno es

$$C(0,t) = C_0 \quad 3.$$

y la solución correspondiente es la expuesta en el Cap. 4 (ecuación 5), tomando al límite de solubilidad como la concentración constante en la superficie de la muestra.

Para dilucidar entre ambos tipos de mecanismos, los autores controlan la cantidad de material que deja el pico de implantación calculando la pérdida de material (L) a los distintos tiempos de recocido. Si L es directamente proporcional al tiempo, el proceso está gobernado por la disolución de los precipitados; si L resulta proporcional a la raíz cuadrada del mismo, la variable dominante es la solubilidad C_0 del difundente en la matriz.

En la Figura 5-3 se presentan los espectros obtenidos para las muestra 11. Esta fue implantada con una concentración de Pb por encima del límite de solubilidad del sistema.

Analizando detenidamente los perfiles presentados en la Fig. 5-3 se puede determinar, en primer término, que los perfiles a tiempos cortos de recocido no son gaussianos y que, por otra parte, una nueva variable se suma al análisis: la evaporación del difundente. En las muestras recocidas en vacío, se produce una considerable pérdida de material, en nuestro caso Pb (e.g. una disminución del 12% de la integral bajo el pico del difundente en el espectro de difusión en la muestra 11 posterior a un recocido de 1 h). Este proceso hace que, a medida que transcurra el tiempo, la concentración en el pico implantado disminuya no solo por la difusión del elemento en cuestión o la disolución de los precipitados presentes y que la aplicación de lo expuesto por Myers no sea la apropiada para esta situación, ya que no es posible evaluar la pérdida de material a partir del pico implantado sólo debido a la difusión.

Podemos pensar entonces que los procesos involucrados son múltiples. Los átomos de Pb se encuentra en una situación de no equilibrio, ya que por la implantación misma se ha introducido una concentración de ellos mucho mayor a la indicada por el diagrama. Cuando se realiza el recocido a la temperatura elegida, el sistema debería evolucionar a su situación de equilibrio, respetando las solubilidades indicadas en el diagrama, formándose precipitados o segundas fases y evolucionando a partir de allí. No es consistente entonces, obtener de esta situación el coeficiente de difusión a partir de la simple solución gaussiana ni aún utilizar, en nuestro caso, el formalismo presentado por Myers debido al fenómeno de evaporación. A medida que se recupera la situación de equilibrio, y al mismo tiempo el Pb difunde, la concentración máxima disminuye y es posible, tomando como perfil inicial el obtenido para un dado tiempo, calcular un valor de D a esa dada temperatura en una situación de dilución infinita.

Se realizaron observaciones en la Microsonda electrónica y en el Microscopio Electrónico de Barrido, junto con análisis de dispersión de rayos X (EdaX), para observar la presencia de precipitados o segundas fases ya sea en las muestras sólo implantada como en las sometidas a recocidos; los resultados se muestran a continuación. Para el caso de una muestra implantada con alto contenido de Pb en el pico ($\sim 20\%$ at), pudo detectarse en la matriz la presencia de Pb, el cual no fue cuantificado, pero no pudieron encontrarse precipitados con contenido de Pb. Considerando el espesor de la zona implantada (del orden de los 300-400 Å) con el volumen de análisis del sistema de análisis utilizado ($\sim 1 \mu\text{m}^3$), podemos decir que, si los hay, están por debajo del límite de detección de la técnica. Se analizaron también 2 muestras implantadas y

sometidas a recocidos de difusión (muestras 4 y 11 de la tabla 5-1). En ambos casos no se detectó la presencia de precipitados con contenido de Pb. En la Figura 5-9, se muestran a modo de ejemplo, los resultados del análisis por dispersión de rayos X en el microscopio electrónico de barrido para una muestra implantada sin tratamiento térmico.

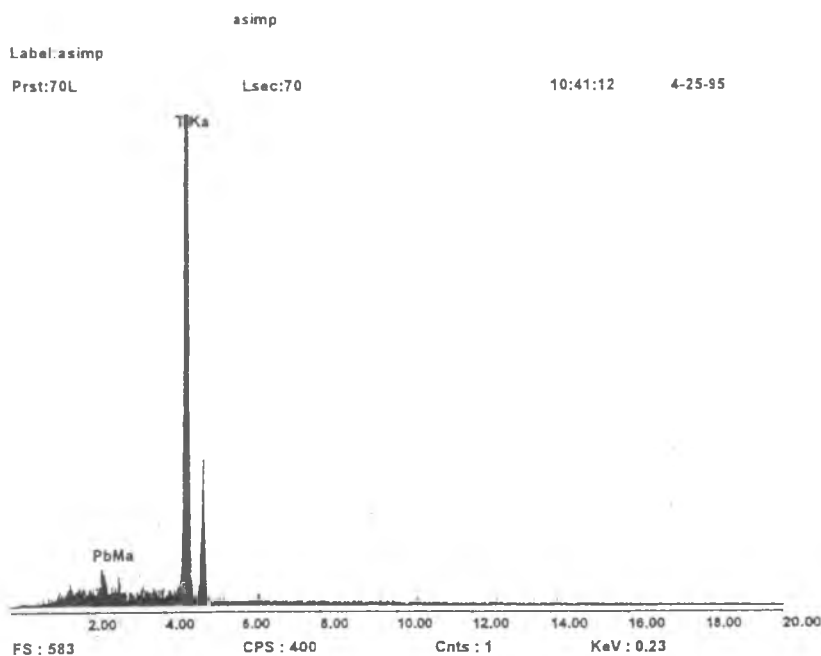


Fig. 5-9: resultados obtenidos con Edax en el microscopio electrónico de barrido.

Ambas muestras fueron analizadas también con la Microsonda Electrónica, obteniéndose resultados similares a los del análisis con EdaX.

Cabe remarcar que Myers, en su trabajo de difusión de Ag y Au anteriormente citado, realizó este análisis para muestras implantadas y recocidas. En las primeras no hubo evidencia de precipitados con contenido de Au, aún cuando la concentración excedía el límite de solubilidad en 2 órdenes de magnitud; el autor plantea la posibilidad de una condición metastable, en la cual los átomos de Au permanecen aislados de otros debido a su baja movilidad a temperatura ambiente. En el caso de las muestras recocidas, en cambio, se pudieron encontrar precipitados que fueron identificados como AuBe_5 , correspondiendo al diagrama de equilibrio.

- Ocupándonos ahora de las muestras recocidas a partir de film de Pb, puede observarse de la tabla 5-1 que no se presentan valores de coeficientes de difusión para las muestras recocidas a partir de film a 773 y 823 K y medidas por la técnica de RBS. Estas muestras fueron recocidas simultáneamente con sendas muestras implantadas

(ver Tabla 5-1). Es importante remarcar que, debido a los bajos coeficientes de difusión esperados para estas temperaturas, no es posible analizar mayores profundidades como las necesarias para utilizar, por ejemplo, la técnica de HIRBS (los recocidos deberían ser del orden de años). Para analizar estos resultados es conveniente observar los espectros obtenidos en este caso mediante RBS (Fig. 5-10)

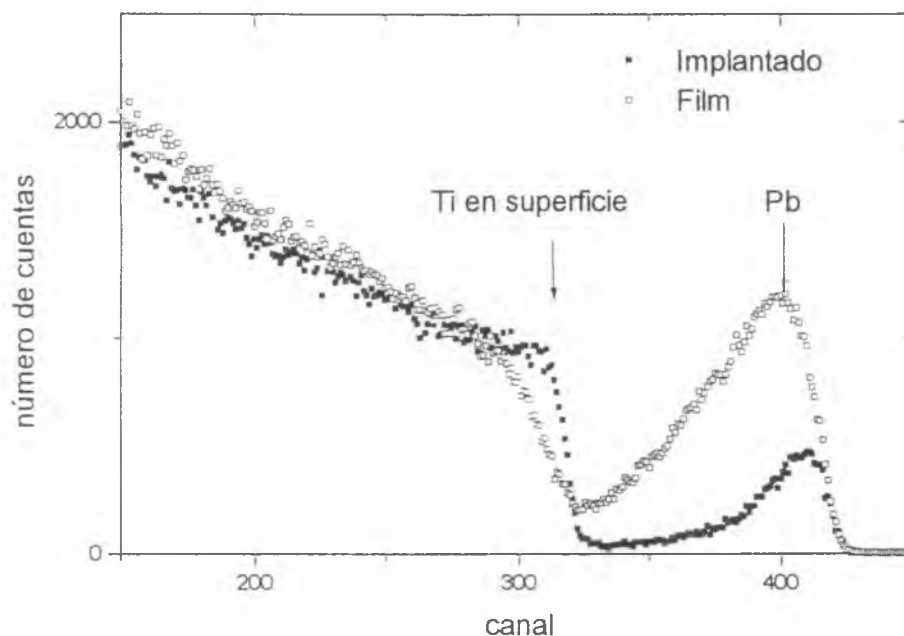


Fig 5-10 : espectros obtenidos por RBS para las muestras 6 y 7 recocida a 823 K.

Como primera característica debemos mencionar el alto contenido de Pb en el pico difundido (del orden del 20 %at) comparado con la solubilidad del Pb en Ti- α (ver diagrama de equilibrio Fig.5-8). Por otra parte, la forma del canto del Ti (Ti en superficie) evidencia la formación de un compuesto entre ambos elementos. Para explicar esto, consideremos los proyectiles que colisionan con los átomos de Ti; los que lo hagan con los átomos de la superficie, no perderán energía debido a la interacción dentro del material, por lo que serán los de mayor energía detectada formando lo que se llama “un canto en el canal que corresponda a esa energía. Esto puede verse en el espectro obtenido en el caso de la muestra implantada de la Fig. 5-10. Si en cambio suficiente cantidad de otro material se encuentra en la superficie se evidenciará una “falta de Ti” en

el canal que corresponde a la superficie, no pudiéndose definir con precisión el canal que representa a la superficie de la matriz.

Se realizaron estimaciones del coeficiente de difusión para estos casos, obteniéndose valores mucho mayores que los extrapolados a partir de resultados obtenidos a altas temperaturas (más de un orden de magnitud mayores).

Los argumentos expuestos hacen que no se considere estos puntos en el gráfico de la figura 5-1 junto con los otros obtenidos. Para realizar nuevamente estas experiencias y obtener los coeficientes de difusión a estas temperaturas a partir de film, resulta indispensable controlar el espesor de la capa de difundente para que realmente sea delgada comparada con las penetraciones en juego y la cantidad de difundente disponible sea pequeña. Debemos recordar que, si bien se dispone de un medidor de espesores (ver capítulo 4), y que según este, los espesores del film de Pb fueron de aproximadamente 100 Å, no se contó en estos casos con el espectro obtenido por RBS del par antes de difundir, por lo que no se puede confirmar de esta forma si el espesor del film de Pb resultó mayor a lo programado. Otra posibilidad es analizar a mayores profundidades, sin llegar a las necesarias para la técnica de HIRBS³ para que el espesor del film sea delgado en comparación con esta magnitud y poder trabajar más lejos de la zona de interdifusión. Cabe recordar que en nuestro caso se trabaja con partículas α a la mayor energía dada por el equipamiento disponible (800 keV). En el mismo laboratorio (IF-UFRGS, Porto Alegre, Brasil) se está instalando en la actualidad un acelerador de 3 MV, que permitirá este tipo de experiencias en un futuro próximo.

En otro sistema en el cual se trabaja en la actualidad, Ag en Ti- α ⁵⁻⁷, se presentó recientemente la misma situación: la formación de un compuesto, partiendo de experiencias de film delgado a bajas temperaturas (823 K). Este es uno de los pocos sistemas que, debido a los valores de los coeficientes de difusión y a la existencia de un isótopo radiactivo (^{110m}Ag) emisor γ de vida media adecuada, permite realizar experiencias por las técnicas de seccionamiento directo, HIRBS y RBS. Los valores obtenidos de muestras con film de Ag por la técnica de RBS a 773 y 823 K presentan valores 1 orden de magnitud mayores a los indicados por extrapolación de los obtenidos por Seccionamiento y HIRBS y respecto al analizado por RBS a partir de Ag

³ El tiempo de recocido requerido es prohibitivamente largo

implantada, recocido al mismo tiempo y temperatura, exponiendo los perfiles también la formación de un compuesto (Ti_3Ag) en la superficie de la muestra, confirmado por experiencias de difracción de rayos X.

Una vez analizados en particular los resultados obtenidos en este rango de temperatura a partir de muestras implantadas y evaporadas con Pb, debemos analizarlos en conjunto para hallar tendencias que nos permitan evaluar si existen diferencias significativas entre ellos.

- ◆ En el caso de las mediciones a bajas temperaturas, las penetraciones analizadas no superaron en ningún caso los 1500 Å (aún para la muestra 4 que fue analizada también por la técnica de HIRBS). Con respecto a este punto, es importante mencionar el trabajo de T. Shimozaki et al.⁵⁻⁸. En éste se investiga el error que se comete cuando, debido al bajo valor de D , el espesor del depósito delgado es comparable con la penetración analizada para calcular el coeficiente de difusión en un dado sistema. Para evaluarlo, se calcularon numéricamente los perfiles de penetración tomando espesores de depósito del difundente en el rango de 0.01 a 0.1 μm y coeficientes de difusión del orden de 10^{-16} a 10^{-20} m^2/s considerando la dependencia con la concentración del proceso de interdifusión de acuerdo a la siguiente ecuación

$$\overline{D} = D(0) \exp(a C) \quad 4.$$

con a constante, C la concentración del difundente en la muestra y $D(0)$ el coeficiente de difusión a concentración cero. Debemos aclarar que este análisis no incluye otras fuentes de error como lo son los inherentes a la técnica de medición misma u otras consideraciones experimentales y que, para los casos particulares por ellos simulados, un error adicional de hasta un 20% debería sumarse al error propio de la técnica usada.

Sencillamente, cuando las penetraciones en juego resultan comparables con el ancho del depósito, estamos en presencia de un proceso de interdifusión más que de una experiencia de film delgado a dilución infinita y los resultados obtenidos dependen

de cuan dependiente sea el coeficiente de difusión con la concentración. En el caso de aplicar la solución matemática correcta al proceso de interdifusión, el coeficiente obtenido puede resultar mayor o menor a los intrínsecos de cada elemento en juego según el caso. El problema es aún más complicado pues en sistemas con componentes de diferente movilidad o volumen parcial molar, puede ocurrir deformación plástica durante la interdifusión⁵⁻⁹. Este "Efecto Kirkendall" es inducido por tensiones o gradientes de potencial químico de los defectos puntuales generados cuando la interdifusión de los componentes causa que la densidad local y/o la concentración de defectos se desvíe de sus valores de equilibrio. Cuando la interdifusión tiene lugar sobre distancias relativamente cortas, tales como las que son de interés en estructuras típicamente multicapas, la deformación plástica o la difusión del componente "más lento" puede ser lo que limite la velocidad. Puesto que la deformación plástica procede por cinética de relajación más que por cinética difusional, una simple ecuación de difusión no es suficiente para describir el proceso de interdifusión total a pequeñas distancias, tales como las que se analizan en nuestros casos.

- ◆ Considerando los resultados obtenidos y expuestos en este trabajo, puede vislumbrarse una probable aceleración de D a bajas temperaturas en las muestras implantadas. Como puede verse en el gráfico 5-1, los datos correspondientes a 773 K difieren de la recta extrapolada de alta temperatura en más que el error experimental. Limitaciones experimentales impiden por el momento esta aseveración pero la tendencia observada deberá verificarse. Se deben realizar experiencias a más bajas temperaturas de modo tal que, si la tendencia se confirma, la diferencia entre los D obtenidos sea lo suficientemente grande como para que el error cometido por medir a bajas penetraciones sea pequeño comparado con esta diferencia. Esto significa medir por debajo de los 773 K, pero a temperaturas por debajo de tan sólo 730 K la duración de los recocidos supera los 2 años.
- ◆ Con los datos actuales no se puede ser concluyente respecto a si la implantación, en el sistema Pb /Ti- α afecta el valor de los coeficientes de difusión a bajas temperaturas teniendo en cuenta que no se cuenta con los valores correspondientes a estas temperaturas de los coeficientes de difusión obtenidos a partir de muestras evaporadas

debido a problemas experimentales ya mencionados, lo que obliga a comparar los resultados con una extrapolación de los obtenidos a partir de film a más altas temperaturas.

Cabe remarcar que, de presentarse aceleración, sería más evidente a las más bajas temperaturas posibles y a distancias cercanas al rango de implantación, pues es allí donde, según lo explicado en este capítulo, se localiza el mayor daño. Estas condiciones son las que aumentan la incerteza en el cálculo de D por estas técnicas.

De acuerdo a lo investigado en la literatura, y debido a las condiciones de la implantación, que implicó la utilización de iones pesados a bajas energías, estamos ante la posibilidad de formación de cascadas e, inclusive, de la ocurrencia de picos térmicos en el material. Un cálculo sencillo, utilizando la ecuación 1 del Capítulo 2, nos indica que la energía máxima transferida al PKA es de aproximadamente 20 keV, lo que, según se presentó en este informe, es suficiente energía como para producir cascadas y, en ellas, clusters de defectos. Por otra parte en el trabajo experimental de Yellen et. al.⁵⁻¹⁰, se observan por microscopía electrónica loops de vacancias en la matriz Ti, debiendo considerarse que la masa de los iones allí utilizados (Sb) es menor que la del Pb de nuestras implantaciones. Considerando los trabajos de recuperación de daño presentados y teniendo en cuenta el rango de temperaturas donde se observó esta aceleración, de confirmarse la misma estaríamos en el caso de una etapa V, en la cual los defectos que sobreviven a la recuperación son las aglomeraciones o clusters, estables hasta estas temperaturas. Debemos tener en cuenta que en nuestro caso los procesos de recuperación y difusión de la impureza de interés a la temperatura de recocido son simultáneos. Además debemos considerar la presencia de otras impurezas presentes en la matriz (e.g. Fe), que puedan interactuar con los defectos presentes, lo que ha sido estudiado para el caso de la matriz Zr⁵⁻¹¹.

- ♦ Este trabajo permite, por otra parte, caracterizar los límites de las técnicas utilizadas para las mediciones, permitiendo evaluar el error cometido debido a la necesidad de

medir a bajas profundidades. Se debe tener además especial cuidado en aquellos sistemas en los que la solubilidad del difundente en la matriz es limitada, para la correcta interpretación de los resultados obtenidos. Debemos remarcar que con el uso de estas nuevas técnicas se puede obtener información de la velocidad de transporte de distintos materiales que no se podía obtener con las técnicas tradicionales debido a los bajos coeficientes de difusión esperados. Esto es de gran importancia para el uso tecnológico de esta información. Se insiste además en la necesidad de comparar, en el caso de ser posible, resultados obtenidos por distintas técnicas para darle confiabilidad a las mismas. Este es tema de trabajo actualmente en nuestro laboratorio.

REFERENCIAS

-
- ⁵⁻¹ J. F. Ziegler y J.P Biersack. The stopping and range of ion in solids. Pergamon Press, New York (1985).ISBN 0-08-021603-x
 - ⁵⁻² M. Köppers, D, Derdau, M. Friese y Chr. Herzig. Comunicación personal.
 - ⁵⁻³ L. Yu, S. Steenstrup, A. Johansen, E. Johnson , L. Sarholt-Kristensen and K. Bourdelle. Nucl. Ins. & Meth. in Phys. Res. B64 78-82 (1992)
 - ⁵⁻⁴ J.L Murray. Bull. of Alloy Phase Diag. Vol 5. Nro. 6, 612, (1984)
 - ⁵⁻⁵ J. Räisänen and J. Keinonen Appl. Phys. Lett. 49, 13, (1986)
 - ⁵⁻⁶ S. M. Myers and R.A. Langley. J. Appl. Phys.46, 1034 (1975)
 - ⁵⁻⁷ M. Mirassou, S. Balart, F. Dymont. Trabajo en proceso.
 - ⁵⁻⁸ T. Shimosaki , Y. Wakamatsu and M. Onishi. J. Japan Inst. Metals. Vol. 57,7,735-741, (1993)
 - ⁵⁻⁹ G. Brian Stephenson Acta Met. 36, 10 2662-2683, (1988).
 - ⁵⁻¹⁰ D. Yellen , D. Bacon, W. Phytian and C. English. Vacuum 39, 11-12, 1141-1143, (1989)
 - ⁵⁻¹¹ G.M. Hood. J. Nucl. Mater. 159, 149-175, (1988)

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

- En este trabajo se presentan los primeros resultados de la difusión de Pb en Ti- α medidos por las técnicas de RBS y HIRBS en muestras evaporadas e implantadas. Parte de estos resultados ya han sido publicados⁶⁻¹
- A partir de las muestras evaporadas medidas por la técnica de HIRBS, se calcularon los valores de la energía de activación (Q) y el factor pre-exponencial (D_0). Los valores obtenidos son $Q = (260 \pm 28)$ kJ/mol y $D_0 = 5.6 \cdot 10^{-6}$ m²/s que resultan normales teniendo en cuenta las reglas semiempíricas existentes determinadas para la difusión de elementos sustitucionales.
- A las más altas temperaturas trabajadas (por encima de 873 K) los valores de coeficientes de difusión obtenidos a partir de muestras implantadas y evaporadas no difieren dentro del error experimental de las técnicas usadas. Si los valores de coeficientes de difusión obtenidos a partir de muestras implantadas se consideran juntos con los obtenidos a partir de muestras con film de Pb para el cálculo de los parámetros Q y D_0 , estos valores no se modifican dentro del error experimental
- Es importante remarcar el acuerdo aludido en el capítulo 1 entre las técnicas de RBS y HIRBS. Esto había sido comprobado en trabajos anteriores para el caso de sistemas que presentaban solubilidad sólida total^{16-2 6-3 6-4} . Aquí se comprueba para el caso de tener solubilidad limitada en el sistema trabajado.
- A las más bajas temperaturas trabajadas (773-823K) se observa una aceleración en los coeficientes de difusión obtenidos a partir de muestras implantadas. No se puede ser concluyente con respecto a si este hecho es debido al daño realizado al implantar el difundente. Para su confirmación es necesario realizar nuevas experiencias a las más

bajas temperaturas posibles teniendo en cuenta las limitaciones propias de las técnicas usadas en nuestro laboratorio.

- Se remarca la necesidad de ser muy cuidadosos cuando las mediciones se realizan en sistemas que no posean solubilidad sólida total y considerar errores adicionales debidos a la necesidad de medir muy cerca de la superficie, analizando a profundidades que resulten comparables con las dimensiones del depósito del difundente.

REFERENCIAS

⁶⁻¹ M. Mirassou, R. Pérez, F. Dymont, J.H.R. dos Santos y M. Behar. Scripta Mat. Vol 34, 10. 1537-1542 (1996)

⁶⁻² R. Pérez, F. Dymont, HJ. Matzke, G. Linker y H. Dhers. J. Nucl. Mater. 217, 48, (1994)

⁶⁻³ M Behar, F. Dymont, R. Pérez, J.H.R. dos Santos, R. Maltez y E. Savino. Phil. Mag. A63, 967 (1991)

⁶⁻⁴ R. Pérez, F. Dymont, G. García Bermudez, H. Somacal y D. Abriola. J. Nucl. Mater. 207, 221 (1993)

APENDICE 1

CALCULO DE ERRORES

En este apéndice se muestra el tratamiento de errores en las experiencias de difusión realizadas, explicitando las diferentes fuentes de error experimental y su peso en la determinación de los coeficientes de difusión obtenidos.

Comencemos por recordar que, una vez obtenido el perfil de difusión utilizando la solución de depósito delgado, el coeficiente de difusión D está calculado a partir de la pendiente (p) de la recta obtenida de un dado perfil:

$$D = -\frac{1}{4pt} \quad 1.$$

Si se considera que el error introducido en la determinación del tiempo de recocido es despreciable, podemos determinar el error en D de la siguiente forma

$$\Delta D = \frac{1}{4t} \left[\frac{1}{p^2} \Delta p \right] = D \frac{\Delta p}{|p|} \quad 2.$$

Δp puede evaluarse estadísticamente como el error obtenido para la pendiente del cálculo de cuadrados mínimos, pero también puede estimarse teniendo en cuenta el error propio de la técnica para la determinación tanto de la concentración como de la profundidad en la construcción de los perfiles.

La principal fuente de error para estas técnicas proviene de la incerteza en la determinación en el stopping power de las partículas α en el caso de RBS y del ion utilizado para las experiencias de HIRBS. En el primer caso el error ronda el 5% y, para el caso de HIRBS 10-15%. Con estas consideraciones se puede decir que el error oscila entre un 20-40% para las mediciones realizadas por estas técnicas¹.

Por otra parte, según lo expuesto en el Capítulo 5 de este trabajo, un error adicional debe tenerse en cuenta debido a la necesidad de evaluar los coeficientes de

difusión a partir de perfiles poco profundos. Cuando el espesor del film no es lo suficientemente delgado comparado con las dimensiones analizadas, utilizar la solución de depósito delgado puede incluir algún error, ya que en realidad el proceso debería describirse como la interdifusión entre ambos elementos considerándose la posible dependencia de D con la concentración. Cuanto mayores son los espesores y menores los coeficientes de difusión involucrados, mayor será el error. Según las consideraciones del trabajo de Shimozaki et. al.¹¹, quienes calcularon numéricamente los perfiles de difusión para distintos D y espesores de film, este error puede estimarse en un 20%.

En nuestro caso, hemos considerado esta contribución al error para el caso de los valores de D obtenidos por la técnica de RBS, ya que allí se trabaja con penetraciones del orden de 1000Å y depósitos (en realidad picos de implantación) del orden de los 150Å. Para el caso de HIRBS las condiciones son más favorables, ya que se trabaja con depósitos del orden de los 200Å y profundidades de análisis del orden del micrón. Para los D obtenidos por esta técnica sólo se consigna en este trabajo el error experimental.

REFERENCIAS

¹ R. Pérez. Tesis de Doctorado. Universidad de Buenos Aires. 1993.

¹¹ T. Shimozaki, Y. Wakamatsu y M. Onishi. J. Japan Inst. Metals. Vol. 57, 7, 735 (1993)