

183  
4

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES  
CUAUTITLAN

DETERMINACION DE LA CONDUTIVIDAD EN OXIDOS  
DE CROMO CON IMPLANTACIONES

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICO  
PRESENTA

ROBERTO MONROY LOPEZ

DIRECTOR DE LA TESIS  
Dr. WILLIAM PICKIN CH.

1979



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DIRECTOR TECNICO...  
Dr. STEPHEN MUHL S.

## "INDICE"

	PAG.
PREFACIO	I
CAPITULO I	
1.1    INTRODUCCION GENERAL	1
1.2    OBJETIVOS DE LA TESIS	4
CAPITULO II	
2.1    CLASIFICACION DE LA CORROSION	6
2.2    CORROSION DE CROMO Y SUS ALEACIONES	7
2.3    ASPECTOS TEORICOS	8
2.3.1.    TIPOS DE OXIDOS	13
2.3.2.    CONDUCTIVIDAD POR DEFECTOS	14
2.4    CONCLUSIONES	18
CAPITULO III	
3.1    INTRODUCCION	20
3.2    OBTENCION Y PREPARACION DE MUESTRAS	20
3.3    IMPLANTACION IONICA	21
3.4    ANNEALING	24
3.5    OXIDACION	24
3.6    MEDICION DE ESPESOR POR REACCION NU- CLEAR	24
3.7    OTRAS MEDICIONES	26
3.8    ANALISIS DE RESULTADOS	26

	PAG.
<b>CAPITULO IV</b>	
4.1	CARACTERISTICAS CORRIENTE-VOLTAJE (I-V) 29
4.1.1.	CONVENCION DE SIGNOS 31
4.2	CIRCUITO GLOBAL 52
4.3	PROBLEMAS EXPERIMENTALES 52
4.3.1.	SOLUCION AL PROBLEMA DEL VOLTIMETRO 54
4.3.2.	MEDICION DE CORRIENTE 56
4.4	CONTACTOS A LA MUESTRA 58
4.4.1.	ELECCION DEL ELECTRODO 59
4.4.2.	MONTAJE DE LOS CONTACTOS 60
4.5	ARREGLO EXPERIMENTAL, DISEÑO PARA ESTUDIAR LA REACCION QUIMICA 63
4.6	SISTEMA DE VACIO 67
4.7	EFECTO DE LA TEMPERATURA 70
<b>CAPITULO V</b>	
5.1	RESULTADOS PARA VOLTAJES APLICADOS MENORES DE 3 VOLTS QUE NO PRESENTAN REACCION QUIMICA 72
5.2	RESULTADOS OBTENIDOS EN EXPERIMENTOS CON OCURRENCIA DE LA REACCION QUIMICA 107
<b>CAPITULO VI (DISCUSION Y CONCLUSIONES)</b>	
6.1	EN AUSENCIA DE LA REACCION QUIMICA 139
6.2	REACCION QUIMICA 146

6.3	SUMARIO DE LAS CONCLUSIONES	165
CAPITULO VII		
	FUTUROS TRABAJOS	167
APENDICE "A"		
	IMPLANTACION IONICA	177
APENDICE "B"		
	MEDICION DE ESPESOR DE CAPA DE OXIDO POR REACCION NUCLEAR INDUCIDA	186
APENDICE "C"		
	ELECTROMETRO KEITHLEY 602	191
	DESCRIPCION DE TABLAS	199
	REFERENCIAS	204
		204

## "CAPITULO I"

### 1.1. INTRODUCCION GENERAL.

En esta tesis se trata de determinar las propiedades eléctricas de óxidos producidos por la corrosión de cromo y sus aleaciones en altas temperaturas; con un enfoque que pertenece principalmente al área de la ciencia, conocida como "Ciencia de la Corrosión" pero con enlaces fuertes con la Física y la Química del Estado Sólido.

La ciencia de la corrosión apenas se está reconociendo como ciencia. Empezó ésta a estudiarse en el siglo-XIX cuando se construyeron los primeros barcos de hierro en la marina británica. Por el hecho de estar siempre en contacto con agua salada, sufrieron rápidamente el ataque de la corrosión. Este acontecimiento impulsó los primeros estudios cuantitativos sobre la corrosión de metales.

La importancia económica que representan los procesos de corrosión es apreciable, por ejemplo: para los Estados Unidos en el año de 1975, las pérdidas se estimaron del orden de  $US \$70 \times 10^9$ , según reporte del N. B. S. (National Bureau of Standards), en el Reino Unido para 1971, se estimaron las pérdidas en  $L 1365 \times 10^6$ , según informe del Comité Hoar (nombrado por

el Gobierno del Reino Unido para investigar estas pérdidas). Para México, las pérdidas se podrían estimar en MN \$50 x 10<sup>9</sup>, calculado según:

$$\text{costo para México} \simeq \text{costo en Estados Unidos} \times \frac{\text{PN B (MEX)}}{\text{PN B (E. U.)}}$$

A pesar de la importancia económica que representa la corrosión, no había recibido un apoyo comparable con, por ejemplo, el recibido por la Física de los Semiconductores. Esta se impulsó hace unos treinta años con el descubrimiento del transistor y ha crecido con gran ritmo desde entonces. El problema de la corrosión no se había atacado por la poca importancia que se le concedió; esto era debido al bajo costo de las materias primas. Actualmente las materias primas son caras; en esta época se está impulsando el desarrollo de la Ciencia de la Corrosión, siendo la finalidad de esta ciencia el mejoramiento de los recursos naturales no renovables, por ejemplo, por medio de aleaciones resistentes a la corrosión, que permitan disminuir las pérdidas de grandes volúmenes de materias primas.

La Ciencia de la Corrosión se tiene que desarrollar por medio de teorías, debido a que si bien es rica en resultados experimentales, estos no están bien sistematizados, -- (probablemente porque los variables no están bien identificados).



Sin embargo, se requiere de muchos trabajos experimentales; por ejemplo:

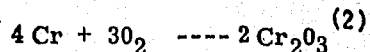
- 1.- Experimentos sistematizados para comprobar las mismas teorías.
- 2.- Rehacer los antiguos experimentos, tomando en cuenta las nuevas variables.

Estos trabajos pueden aprovechar las técnicas sofisticadas ya desarrolladas en la física de los semiconductores; correspondientemente se ha notado en años recientes cierto interés en los óxidos por parte de los físicos que trabajan en semiconductores, pero muchas veces sin considerar expresamente los problemas de la corrosión. <sup>(1)</sup>

Los campos principalmente involucrados - en el estudio de las propiedades de los óxidos son la Física y la Química del estado sólido. La física del estado sólido se divide - en tres campos: metales, semiconductores y aislantes. La rama más importante es la de los aislantes, debido a que los óxidos son aislantes. Sin embargo, los otros campos también entran, puesto que:

- a) Lo que se corroe es un metal.
- b) Muchas de las técnicas usadas se desarrollaron primero con referencia a los semiconductores.

La Química del estado sólido está ampliamente relacionada con la oxidación, porque la formación de los óxidos propiamente es una reacción química (entre una fase sólida y un gas). Básicamente la reacción que ocurre en cromo a alta temperatura es:



Una reacción adicional de oxidación de cromo en estado + 3 a un estado + 6, se describe en el transcurso de la presente tesis.

## 1.2. OBJETIVO DE LA TESIS.

La presente tesis continua con los trabajos efectuados recientemente (3, 4, 5 y 6) (1977) por:

G. Dearnaley - de la AERE (Atomic Energy Research Establishment) de Harwell.

R. A. Collins - de la Universidad de Lancaster.

S. Muhl - de la Universidad de Lancaster.

Estos estudios se llevaron a cabo sobre la oxidación de muestras de cromo que habfan sido sujetos a un tratamiento de implantación iónica, siendo estas muestras implantadas en ciertas regiones de la superficie con elementos de transición y otros metales; la implantación permite tener una aleación de composición perfectamente controlada. Después de la implantación, dichas muestras fueron oxidadas a 750°C. en atmósfera de oxígeno seco.

En el presente trabajo, se utilizaron estas muestras que se prepararon en Inglaterra. Dicho trabajo se llevó a cabo en la Sección de Investigación del Departamento de Física de la ENEP Cuautitlán.

Lo que nosotros estudiamos es la conductividad eléctrica de las capas de óxido de estas muestras, tanto fuera de la región implantadas como dentro de esta región.

Se espera que, con el tiempo, el entendimiento de la conducta eléctrica de las muestras oxidadas permita conocer más a fondo los mecanismos de corrosión y buscar alguna forma o técnica que nos permita disminuir los efectos de la corrosión.

Los objetivos del presente trabajo son:

- 1.- Obtener datos experimentales confiables, sobre las propiedades eléctricas de las capas de óxido de cromo y sus aleaciones, siendo estas capas formadas por corrosión, y
- 2.- Hasta donde sea posible, sugerir teorías que expliquen los resultados obtenidos.
- 3.- El objeto final de los trabajos de los cuales el presente forma parte, es sugerir nuevas aleaciones de cromo para uso industrial, que reduzcan el costo de las pérdidas antes mencionadas.

## "CAPITULO II"

### 2.1 CLASIFICACION DE LA CORROSION.

Al hablar de la corrosión, por la experiencia cotidiana, la relacionamos casi inmediatamente a un proceso que se lleva a cabo en un medio húmedo, pero existe un tipo de corrosión que no es en un medio húmedo; por lo cual, la corrosión se clasifica en la siguiente forma:

- a) Corrosión en húmedo.
- b) Corrosión en seco.

La corrosión en húmedo.- Como su nombre lo indica, es aquella que requiere de un medio acuoso; para su explicación se relaciona con un proceso electroquímico y los productos de la reacción pasan a formar parte de la solución. Este último aspecto, la distingue del tipo de corrosión estudiada en la presente tesis.

La corrosión en seco.- Se efectúa en ausencia de agua. Por lo que este tipo de corrosión adquiere importancia al efectuarse a temperaturas superiores a los 100°C.

En este tipo de corrosión los productos de reacción se adhieren a la superficie del metal e impiden que la corrosión se propague con un desgaste continuo de material.

En esencia, corresponde a una oxidación del metal. Sin embargo,

cabe mencionar que pequeñas cantidades de contaminantes en la at  
mósfera afectan en forma desproporcionada este tipo de corrosión.

## 2.2. CORROSION DE CROMO Y SUS ALEACIONES.

En nuestro caso particular de investigación, las muestras fueron oxidadas en una atmósfera de oxígeno seco. <sup>(4)</sup>  
Las muestras fueron de cromo, que es un metal de importancia en aleaciones industriales, siendo un componente de aceros inoxidables. Las aleaciones de cromo con hierro para usos específicos son: <sup>(5y 6)</sup>

Fe-C-Cr-V-W . se usa en herramientas térmicas "perfectas".

Fe-C-Si-Cr-V-W se usa en punzones para perforar en ca-  
liente.

Fe-C-Cr-Me-V se usa en tuercas y remaches.

Fe-C-Si-Cr-Mo-W se usa en construcción de maquinaria.

Fe-C-Si-Cr-Mo-V se usa en construcción de núcleos metá-  
licos.

Fe-C-Cr-Mo-Ni-V se usa en grabados profundos.

Fe-Cr-Al (FeCrAlloy es una de las últimas aleaciones de mayor im-  
portancia industrial). <sup>(7)</sup>

Aleaciones de cromo que no contienen -  
hierro son:

Co-Cr; Co-Cr-Al;

Ni-Cr- (Nicomel se usa en resistencias para trabajar a temperara

turas de hasta 800°C)

Ni-Cr-Al (Cromel se usa en termopares de alta temperatura (1150°C) en atmósfera oxidante limpia.<sup>(8)</sup>).

El óxido cromoso ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) es el producto de oxidación de dichas aleaciones al sufrir una oxidación térmica.

En la tabla 1 se presentan datos sobre cromo y los óxidos de cromo son obtenidos de la Literatura.

### 2.3. ASPECTOS TEORICOS.

El problema de la corrosión de un metal es que en presencia de oxígeno y alta temperatura tiende a oxidarse.

1. La corrosión se inicia con la formación de la primera monocapa de oxígeno en la superficie de metal.

No hay problema en comprender este primer paso de oxidación, donde depende de los fenómenos de fisisorción y quimisorción, ya bien estudiados.<sup>(9)</sup>

2. El problema es entender cómo se puede seguir creciendo la capa de óxido ya formada, ya que la capa por naturaleza se para los reactivos (metal y oxígeno) uno de otro.

Obviamente el crecimiento de la capa de

óxido tiene que darse por movimiento iónico através de la capa de óxido.

Los movimientos pueden ser de iones de oxígeno hacia el interior - o de iones metálicos hacia el exterior.

Este movimiento de iones se debe casi por definición a defectos en la capa de óxido.

Los defectos se pueden dividir en dos cla

ses:

a) Microscópicos

b) Macroscópicos

a) Los defectos microscópicos más comunes son las vacancias, intersticiales, dislocaciones y fronteras entre granos.

b) Los defectos macroscópicos son los rayones, hoyos y fractu ras.

Las vacancias <sup>(10), (11) y (12)</sup> son defectos punto, que corresponden a la deficiencia de un átomo en la red cristalina.

La vacancia tiende a ser ocupada por los átomos de la red, por lo que se origina que la vacancia ocupe un sitio diferente al anterior.

Al que la vacancia se pueda encontrar en sitios diferentes se conoce como movimiento de vacancias. La vacancia se desplaza en -

sentido opuesto al movimiento de los átomos de la red. Fig. 1

Otro defecto punto son los intersticios --- (10) y (11), para este caso se presentan átomos en la red ajenos a la estructura y que se alojan en los huecos formados por el arreglo tridimensional que se conocen como intersticios. Un ión intersticial puede moverse a intersticios adyacentes. Ver Fig. 2

Las dislocaciones (13) son defectos de línea; se tiene una línea de espacio extra en la red cristalina debido a la falta de medio plano de átomos; las dislocaciones pueden considerarse como conductos por donde los iones se pueden desplazar. Ver Fig. 3

Las fronteras entre granos (13) se conocen como defectos en dos dimensiones; las fronteras entre granos presentan espacios que son conductos fáciles para el movimiento de iones. Fig. 4

Los rayones, hoyos y fracturas, son defectos complejos, pero se consideran como fuentes continuas de iones. (3)

Existen dos posibles "fuerzas" que pueden generar los movimientos iónicos necesarios para la oxidación.

a) Primero, existe el fenómeno de difusión, con el que se en



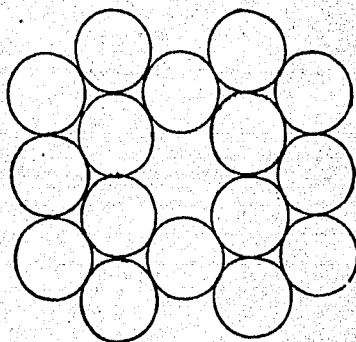


Figura 1. Una vacancia en un cristal; se indica su forma de movimiento.

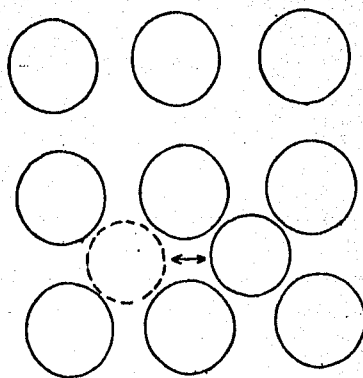


Figura 2. Un stersticial en un cristal; se indica su forma de movimiento.

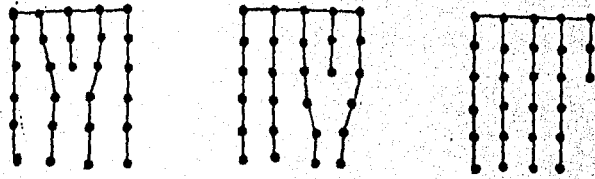


Figura 3. Un ejemplo de una dislocación en un cristal; la dislocación es una línea perpendicular al plano de la figura que pasa por el punto "A".

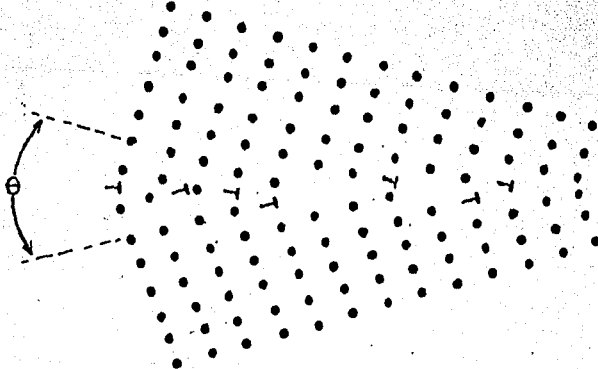


Figura 4. El linde entre los granos de un cristal. En esta figura el ángulo  $\theta$  es pequeño y el defecto consiste de una serie de dislocaciones.

En casos en que el ángulo  $\theta$  es grande existe mucho espacio entre los granos, por el cual otros átomos pueden difundirse.

cuentra familiarizado todo químico; en este proceso se debe de tener una diferencia de concentraciones de iones; la corriente de iones generado es proporcional, en casos sencillos, a la pendiente de la concentración.

- b) Segundo, existe la probabilidad de que durante del crecimiento de una capa de óxido la fuerza ejercida sobre los iones - previene de campos eléctricos internos generados por cargas en la superficie del óxido y en la interfase metal-óxido.

### 2.3.1. TIPOS DE OXIDOS.

Los óxidos son en general materiales con falta de estequiometría, y se pueden clasificar en la siguiente forma. (14)

- a) Oxidos con deficiencia de oxígeno, con vacancias aniónicas, - por ejemplo:  $Nb_2O_5$  y  $ZnO_2$ .
- b) Oxidos con exceso de oxígeno, con aniones intersticiales, por ejemplo:  $VO_2$
- c) Oxidos con deficiencia de metal, con vacancias catiónicas - - por ejemplo:  $NiO$ ,  $FeO$  y (de interés para la presente tesis)  $Cr_2O_3$
- d) Oxidos con exceso de metal, con cationes intersticiales, por ejemplo:  $ZnO$

### 2.3.2. CONDUCTIVIDAD POR DEFECTOS.

La presencia de defectos en un cristal tiene una gran influencia sobre la conductividad eléctrica del cristal.

Por una parte los defectos mismos poseen normalmente carga eléctrica y entonces su movimiento en el cristal corresponde a un flujo de corriente iónica en el cristal, en este sentido se puede hablar de un cristal con "conductividad iónica". Pero también la presencia de defectos afecta muchísimo las concentraciones de electrones y (Electrón) huecos que son portadores de corriente eléctrica en el cristal y que contribuyen a la conductividad electrónica del cristal. Este aspecto del efecto de los defectos requiere de más explicación:

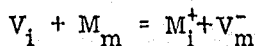
Es por todos bien conocido que en un - cristal (no metálico) de absoluta limpieza (si tal cosa pudiese e-xistir) la concentración de electrones móviles (en la banda de conducción) sería idéntica a la concentración de huecos móviles (en - la banda de valencia). Esto es porque cada electrón en la banda de conducción ha salido por definición de la banda de valencia del cristal y ésta entonces padece una deficiencia de este electrón, - que es por definición un hueco. En un material aislante en temperatura de ambiente estas concentraciones de electrones y huecos

145

serán, además de ser iguales, casi nulas. En cambio en un cristal con defectos que son iones positivos (casos (a y d) de la clasificación de los óxidos) se espera que habrá mucho más electrones que huecos, porque los electrones móviles no han sido proporcionados por la banda de valencia del cristal puro, sino por los mismos defectos (y por eso los defectos tienen carga positiva, por haber perdido electrones). Un tal cristal se llama "del tipo n", terminología que proviene de la física de los semiconductores. Un cristal con defectos que son iones negativos tendrá en forma correspondiente mucho más huecos que electrones, y se llama "del tipo p". En sumario existen fuertes enlaces entre la conducción electrónica y las concentraciones de defectos en un cristal.

En casos sencillos las concentraciones de defectos en un cristal en equilibrio termodinámico pueden ser calculados por métodos esencialmente químicos (10 y 11). En este método procesos de formación e iniquilación de defectos se tratan como reacciones químicas; por ejemplo, consideremos una reacción en un cristal iónico MX (M=metal) en donde se crean un ión metálico intersticial  $M_i^+$  (carga positiva) y correspondientemente una vacancia metálica en la red  $V_m^-$  con carga negativa, a partir de --- la situación en que el átomo metálico M estuvo en su sitio correcto, situación denotada por  $M_m$ . (El subíndice indica el sitio en

esta notación). La fórmula para esta reacción es:



("V<sub>i</sub>" significa una "vacancia en sitio intersticial", introducida por fines teóricos). Aplicando las leyes de reacciones químicas, y suponiendo que las concentraciones en equilibrio  $[M_i^+]$  y  $[V_m^-]$  de los defectos son mucho menores que las concentraciones de átomos en sitios correctos, obtenemos:

$$[M_i^+] [V_m^-] = K$$

En donde K es la constante de la reacción (que será proporcional a  $\exp(-\Delta E/RT)$  en donde  $\Delta E$  es el cambio de energía libre).

Este tipo de teoría se encuentra bien desarrollada en la química del estado sólido. Sin embargo, su aplicación es muchas veces limitada por falta de información experimental sobre los valores de las constantes de reacción y por diferencias entre la situación experimental y la situación ideal tratada por la teoría, (como en nuestro caso).

Puesto que la formación e iniquilación de defectos es difícil excepto a altas temperaturas, la concentración de defectos en un cristal que ha sido sometida a alta temperatura no es normalmente la apropiada para lograr el equilibrio a la temperatura del ambiente, sino más cerca de la apropiada para la alta temperatura. (10)

En el caso de los óxidos estudiados en la presente tesis, es difícil predecir teóricamente su grado de estequiometría o las concentraciones de defectos que pudieran contener.

- a) Esto es porque las condiciones que operaron durante el crecimiento distan mucho de las condiciones de equilibrio especificadas en las teorías; existe un estanque de metal, con superficie dañada, y durante el proceso de crecimiento ocurren por necesidades del crecimiento flujos de defectos.
- b) Se cree <sup>(15)</sup> que el óxido de cromo  $Cr_2O_3$  producido por corrosión en seco en altas temperaturas es en general deficiente en cromo y entonces es un óxido del tipo p. Sin embargo, se supone que esta situación será diferente para la parte de óxido que está cerca de la interface metal-óxido; esta parte debe contener un exceso de metal y debe ser un óxido del tipo n.

Se nota entonces que es de esperarse que el óxido producido por corrosión contenga "uniones p-n", es decir, regiones en donde el tipo del óxido se cambia del tipo p al tipo n, debido a los cambios en los defectos predominantes del óxido. Las propiedades eléctricas de una tal unión p-n son conocidos en la física de los semiconductores; este tipo de unión constituye un-

diado, un dispositivo electrónico que pasa corriente preferencialmente en una sola dirección. Se espera entonces que las propiedades eléctricas de las capas de óxido estudiadas en la presente Tesis deben ser complejas, demostrando por lo menos asimetría; si se hace fluir una corriente entre la interfase metal-óxido y la interfase-óxido-aire, se espera que esta corriente fluya más fácilmente en un sentido que en otro. Cabe mencionar también que en una unión p-n existe un campo eléctrico interno, puesto que se ha hipotetizado que campos internos son responsables del crecimiento de óxido, durante la corrosión.

#### 2.4 CONCLUSIONES.

Se concluye de este capítulo:

- a) Que existe relación entre las propiedades conductivas, tanto electrónicas como iónicas, de las capas de óxido producidas por corrosión en seco y las concentraciones de defectos presentes en el óxido.
- b) (Más importante) que el crecimiento de la capa de óxido tiene importantes aspectos eléctricos, siendo producido por campos eléctricos internos al óxido. Queda entonces claro que una condición indispensable para el entendimiento final y cuantitativo del proceso de corrosión en seco es lograr un -



entendimiento de las propiedades conductivas de las capas de óxido producidas. Queda igualmente claro que estas propiedades serán complejas y no explicadas en poco tiempo.

Este trabajo constituye un primer paso hacia este entendimiento, presentando un bosquejo de las propiedades eléctricas más elementales de las capas de óxido producidas por la corrosión en seco de cromo y sus aleaciones.

entendimiento de las propiedades conductivas de las capas de óxido producidas. Queda igualmente claro que estas propiedades serán complejas y no explicadas en poco tiempo.

Este trabajo constituye un primer paso hacia este entendimiento, presentando un bosquejo de las propiedades eléctricas más elementales de las capas de óxido producidas por la corrosión en seco de cromo y sus aleaciones.

## "CAPITULO III"

### 3.1 INTRODUCCION.

En este capítulo se describe la preparación de las muestras y los resultados obtenidos en experimentos previos sobre las muestras, llevados a cabo por el Dr. Muhl en la Universidad de Lancaster y AERE Harwell. <sup>(5)</sup>

(Este capítulo es necesario para entender el estado de las muestras y de nuestro conocimiento sobre ellas, al inicio del presente trabajo).

### 3.2 OBTENCION Y PREPARACION DE MUESTRAS.

Las muestras se obtuvieron a partir de una placa de cromo de 2 mm. de espesor; ésta se corta en cuadros de 10 mm. de lado y en círculos de un diámetro de 10 mm.

La pureza del cromo era de 99.99%; el corte de la placa se efectuó por chispa eléctrica.

La preparación de cada muestra para los experimentos llevados a cabo en Inglaterra fue la siguiente:

- a) Se lavó inicialmente con agua desionizada.
- b) Se pulió una de las superficies de cada muestra, primero -

con carborundum de tamaño promedio de grano de 30 micras, después sucesivamente con pasta de diamante de tamaño de grano de 14, 9, 5, 3, 2, 1 micras, respectivamente, hasta que se obtuvo una superficie lisa.

- c) Se lavó la muestra sucesivamente con agua desionizada, detergente, alcohol isopropílico y otra vez con agua desionizada (este tratamiento es con la finalidad de eliminar la grasa introducida por el paso b).
- d) Se pulió la muestra electroquímicamente en una solución de ácido acético, ácido perclórico y glicerol.

La capa dañada por el diamante fué removida por un proceso electroquímico; al final de estos pasos la superficie tratada quedó lisa y perfecta.

### 3.3. IMPLANTACION IONICA.

En una región céntrica de cada muestra se formó una aleación de cromo con otro elemento. El proceso de aleación se logró por la técnica moderna de implantación iónica haciendo incidir sobre la muestra un haz de iones del otro elemento. La profundidad a la que logran penetrar estos iones es del orden de 1 micra. Esta técnica se describe en el apéndice A.

Los elementos con que se hicieron las implantaciones se enuncian en la columna 1 de la tabla 2 donde se indica también otros datos de las implantaciones. Unas muestras - fueron implantadas dos veces, con elementos diferentes; dichas - - muestras presentan dos regiones céntricas de implantación como se indica en la fig. 5, presentando cuatro regiones diferentes en la -- muestra.

La ventaja del método es que la cantidad del elemento implantado se conoce con gran precisión (por integrar la corriente del haz sobre el tiempo de implantación). Pero la aleación producida no constituye una solución sólida del otro elemento en cromo que se encuentra en equilibrio termodinámico, en cambio, el proceso produce daños en la región implantada y se espera que la mezcla de cromo y elemento implantado está bajo considerable tensión por la presencia de átomos extraños en la red cristalina del cromo; los átomos extraños se alojan en sitios intersticiales del cromo y en fronteras entre granos.

Unas muestras se implantaron con iones - de cromo (se tiene entonces el sistema cromo-cromo implantado), con la finalidad de estudiar en una forma aislada el efecto que ocasionó el daño.

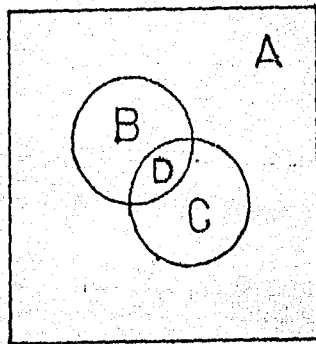


Figura 5. Una muestra de cromo después de sufrir el tratamiento de implantación iónica; en este caso la muestra recibió dos implantaciones y se pueden distinguir cuatro regiones distintas:

- A Región no implantada
- B Región implantada, con la 1<sup>a</sup>. implantación
- C Región implantada, en la 2a. implantación.
- D Región que recibió las dos implantaciones.

(Se excluye la región D en la definición de las áreas B y C).

### 3.4. "ANNEALING".

En algunas muestras se intentó reducir el daño con un proceso de recocimiento ("annealing") hasta a 800°C - durante un tiempo de 30 minutos en vacío. Este proceso se efectuó con la finalidad de facilitar el movimiento de los defectos intersticiales en la red cristalina del cromo, para permitir aniquilación de defectos. No se espera que la muestra después de sufrir el proceso de annealing llegue totalmente a un equilibrio termodinámico.

### 3.5. OXIDACION.

Después del proceso de implantación (y posiblemente annealing) las muestras fueron oxidadas en un horno a 750°C durante 20 minutos en una atmósfera de oxígeno seco. Después de la oxidación, el espesor de la capa de óxido era aproximadamente una micra en la región no implantada y menor en la región implantada.

### 3.6. MEDICION DE ESPESOR POR REACCION NUCLEAR.

La medición del espesor de la película -

de óxido se logró en cada muestra dentro y fuera de la región implantada por la técnica de "reacción nuclear inducida" que se describe en el apéndice B.

En esencia se bombardeó la muestra con un haz de iones de deuterio; estos provocan reacciones nucleares con el oxígeno de la capa de óxido ocasionando la emisión de protones con energías características de la reacción.

En el experimento se miden el número  $N$  de protones emitidos; puesto que este es proporcional a la cantidad de oxígeno presente en la región bombardeada, por lo tanto es proporcional al espesor de la capa de óxido en esa región.

En realidad el método es relativo y no absoluto, porque se desconoce la constante de proporcionalidad.

Se obtienen valores de conteo (de protones) de  $N_1$  y  $N_2$  donde  $N_1$  corresponde al número de cuentas dentro de la implantación y  $N_2$  al número de cuentas fuera de la implantación y si los espesores de las dos capas correspondientes son  $d_1$  y  $d_2$  entonces se puede deducir que:

$$d_1 / d_2 = N_1 / N_2$$



### 3.7. OTRAS MEDICIONES.

A las muestras se les practicaron otras mediciones más convencionales, tales como rayos X y microscopía electrónica.

También se llevaron a cabo unas pocas mediciones sobre las propiedades eléctricas de las capas de óxido, estableciéndose la posibilidad y la necesidad del presente trabajo.

### 3.8. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

El análisis de los resultados se expresó en términos de un parámetro  $r$  (óxide ratio) de cada muestra  $r$  definido por:

$$r = d_i / d_s$$

en donde  $d_i$  es el espesor de la capa de óxido en la región implantada de la muestra y  $d_s$  es el espesor de la región no implantada. Esta variable expresa la inhibición de oxidación lograda por el proceso de implantación, por ejemplo, un valor de  $r$  de 0.1 se interpretó como una inhibición considerable y un valor de  $r$  de 0.9 como inhibición casi nula (valores mayores de 1 corresponden a un refuerzo de oxidación).

Las conclusiones de este trabajo fueron - en gran parte negativas; no se podían detectar correlaciones claras entre  $r$  y (a) electronegatividad, (b) radio iónico, (c) potencial de oxidación, (d) calor de formación, o (e) el peso atómico de los elementos implantados.

Esto indica lo difícil que es trabajar en el área de corrosión en seco de cromo

Quedó claro que el proceso de implanta-- ción tiende a reducir el crecimiento de óxido y que esta reducción se encontró aún en el caso en que el elemento implantado fué el - mismo cromo.

La reducción sí mostró correlaciones significativas con la energía de implantación de los iones y con la dosis total de implantación. Con la reducción de espesor de óxido se encontró también una reducción en el tamaño de los cristalitas de óxido y una mejor adhe sión del óxido a la superficie del cromo; en sumario el proceso de implantación es ventajoso en la protección de cromo contra la co- rrosión en seco.

Se sugirió que este efecto ventajoso de la implantación se debe a que (a) la tensión inducida en la superficie del cromo por la implantación reduce en efecto la tensión mencio-

nada entre el cromo y el óxido y (b) la presencia de los átomos implantados hace más difícil la acumulación de vacancias que de otro modo formarían huecos en la interfase cromo-óxido, tendiendo a -- provocar desprendimiento de la capa de óxido.

En el caso de implantación de ciertos elementos se sugirió que su baja solubilidad en cromo causó acumulación de estos elementos en las fronteras entre los granos de metal en donde reaccionaran con el oxígeno para formar un componente - que reduce la difusión del cromo por estas fronteras.

El efecto del tratamiento térmico de ---- "annealing" era complejo; reforzó la inhibición para unas temperaturas del tratamiento y la redujo para otros.

Para implantación de cromo se puede explicar el efecto como una reducción efectiva en la dosis de la implantación, puesto que el objetivo del tratamiento es disminuir el grado de daño superficial.

## "CAPITULO IV"

### EXPERIMENTAL

#### 4.1. CARACTERISTICAS CORRIENTE-VOLTAJE (I-V).

El experimento básico es obtener la característica I-V de la capa de óxido de cromo y también de la capa de óxido de la implantación.

Ejemplos de características I-V conocidas

son:

- a) La característica I-V para una resistencia es una recta que pasa por el origen y cuya pendiente es  $1/R$ . Fig. 6
- b) La curva que presenta un diodo es una curva asimétrica, da da por la unión p-n. Fig. 7

En nuestro trabajo no se encontraron curvas tan simples de pronta explicación. Presentan la asimetría de un diodo, - pero en forma mucho más compleja.

Existen otras características conocidas en la física, las que demuestran "switchero" (16 y 17). Dentro del switchero podemos encontrar que éste es de dos tipos; tipo N y tipo S.

- a) En el switchero tipo S, se tiene más de una corriente para -

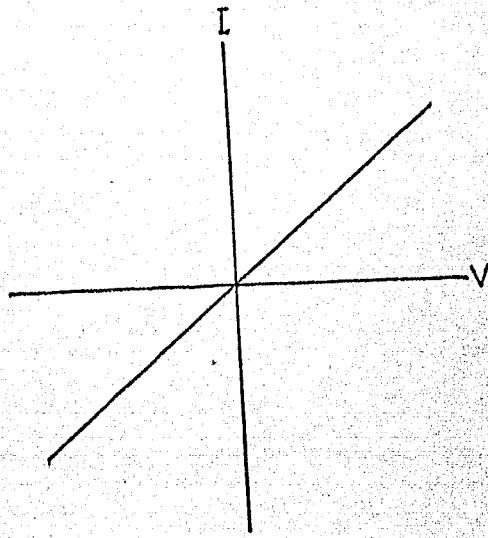


Figura 6. La característica I-V de una resistencia  $R$ . Esta es una línea recta de pendiente  $1/R$ .

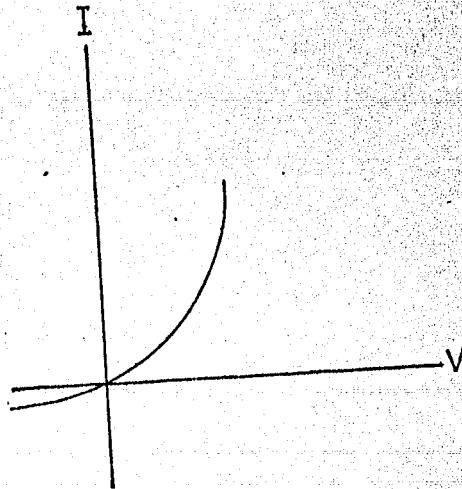


Figura 7. Característica típica de un diodo de unión p/n.

un solo voltaje. Fig. 8

- b) El switcheo tipo N, involucra que a dos voltajes diferentes, se tiene la misma corriente. Fig. 9

Por lo que se puede definir un switcheo como un efecto multivaluado en voltaje o corriente.

Se nota de las figuras 8 y 9 que el switcheo siempre involucra resistencia negativa, en por lo menos una parte de la característica.

A causa de esta resistencia negativa los efectos de switcheo normalmente traen consigo inestabilidades de la corriente o voltaje y muchas veces ruido fuera de lo esperado.

Los switcheos se presentan en varios dispositivos semiconductores.

Las capas de óxido de nuestros experimentos, presentan las características de switcheo, también en forma muy compleja, pero son del tipo N como se muestra en las figuras 10 a 26.

#### 4.1.1. CONVENCION DE SIGNO.

El voltaje se considera positivo si se aplica positivo a la capa de óxido en la interfase óxido-aire y negativo si se aplica positivo en la interfase óxido-metal.

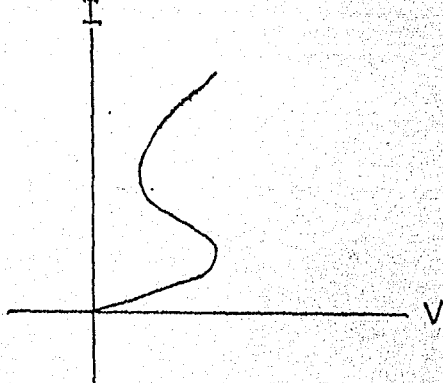


Figura 8. Una característica I-V de un dispositivo que muestra -  
switcheo tipo "S".

Se nota que para un mismo voltaje se tienen varias posibles corrientes; la que fluye en un caso dado depende de que si el voltaje está aumentando o disminuyéndose; es decir, depende de la "historia" del dispositivo.

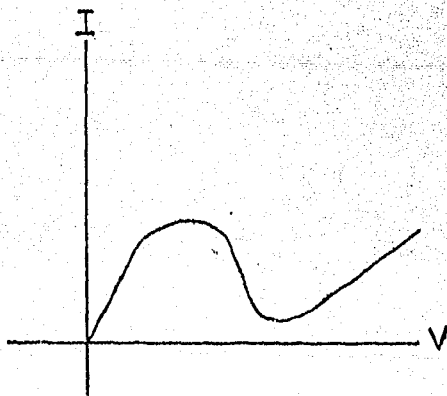


Figura 9. Una característica I-V que muestra switcheo tipo "N" -  
se nota que para una misma corriente se tienen varios posibles voltajes.

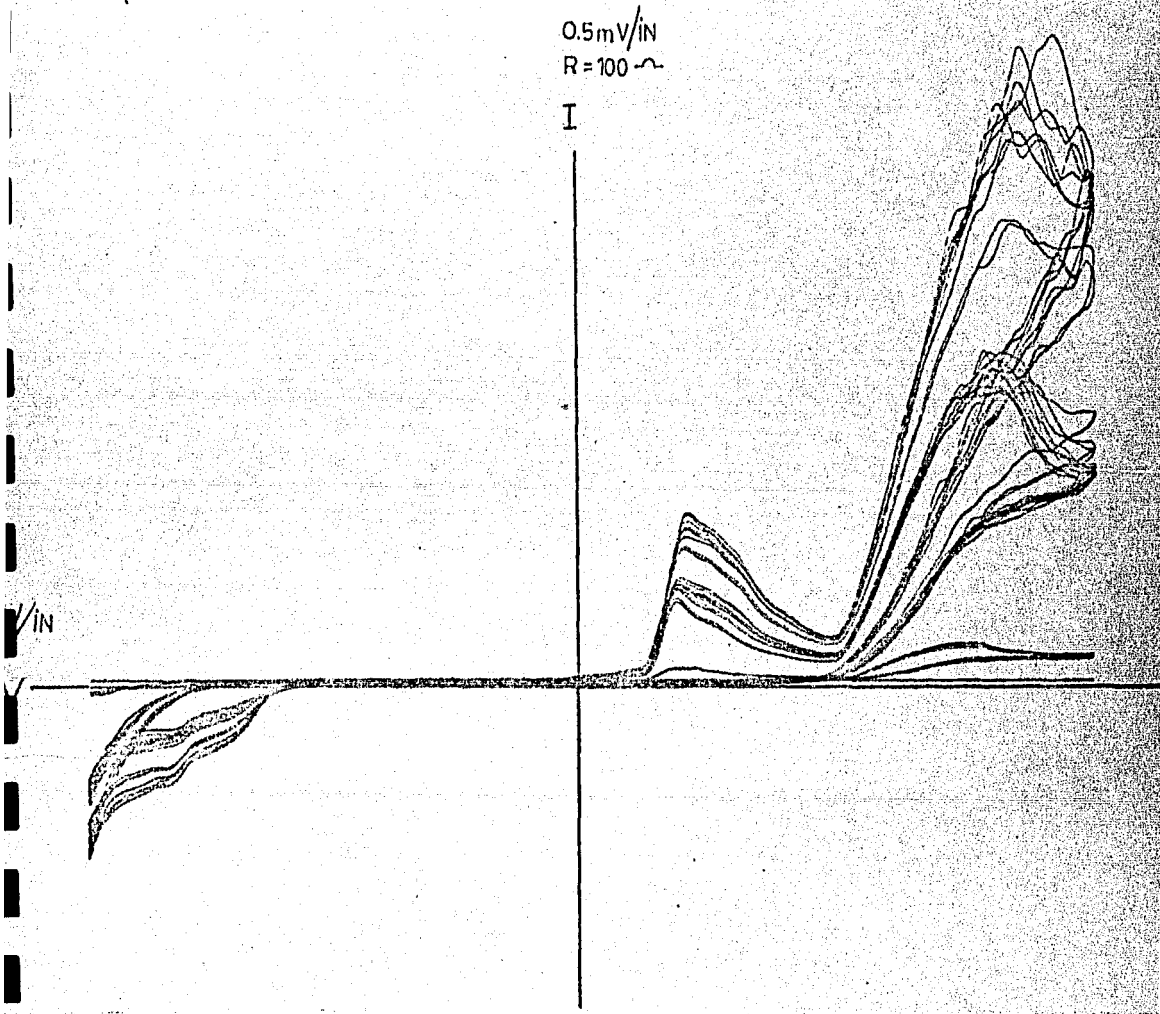


Figura 10. Las características I-V obtenidas en un punto de la muestra  $V_{18}$  bajo aplicación de un voltaje en forma de una señal triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 7 volts, escala para voltaje de 1 in= 1 volt, escala para corriente de 1 in=  $5 \times 10^{-6}$  ampers.



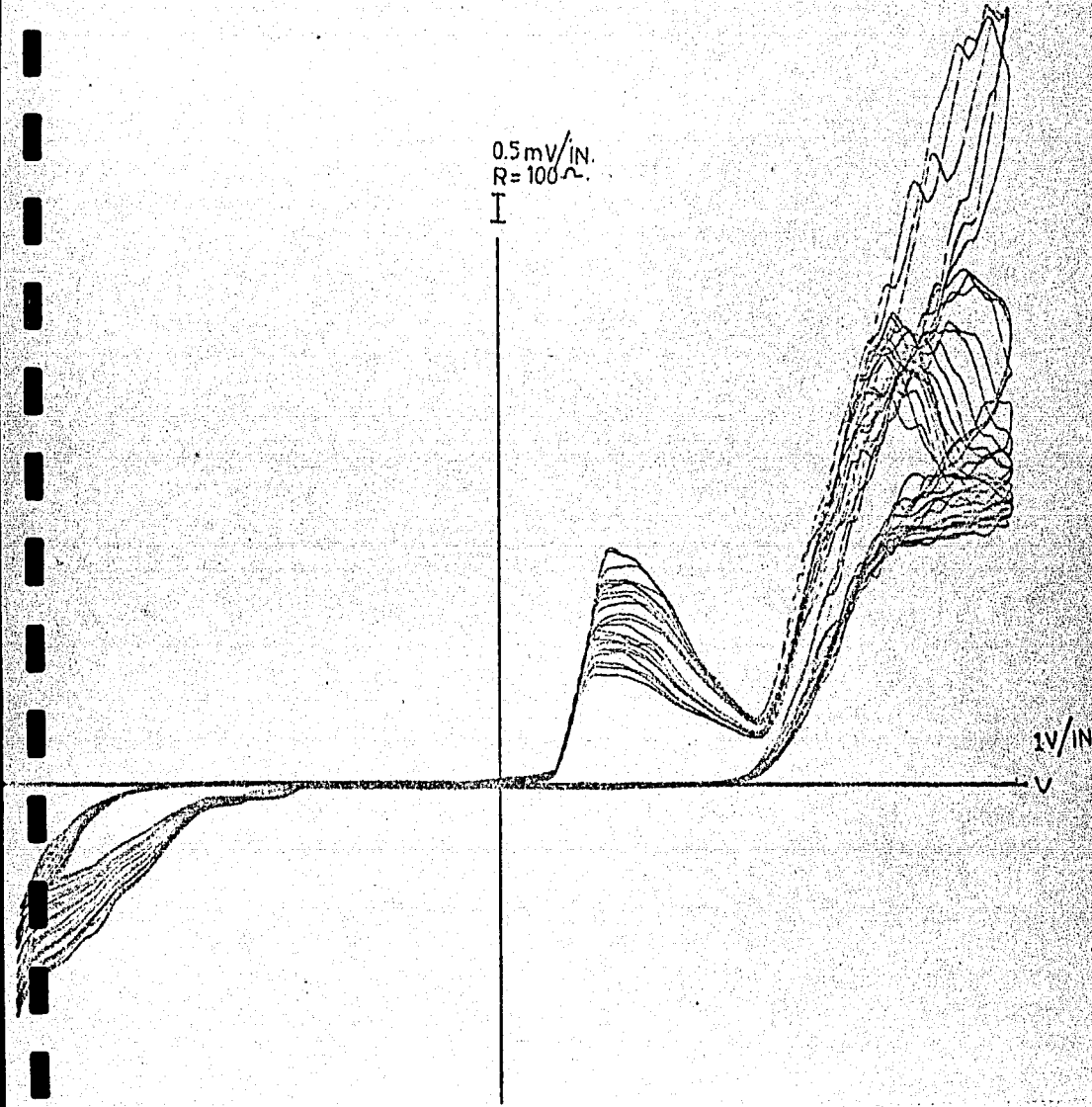


Figura 11. Las características I-V obtenidas en un punto de la muestra  $V_{18}$  bajo aplicación de un voltaje en forma de una señal triangular de 0,5 Hz y amplitud pico a pico de 7 volts, escala para voltaje de 1 in= 1 volt, escala para corriente de 1 in=  $5 \times 10^{-6}$  ampers.

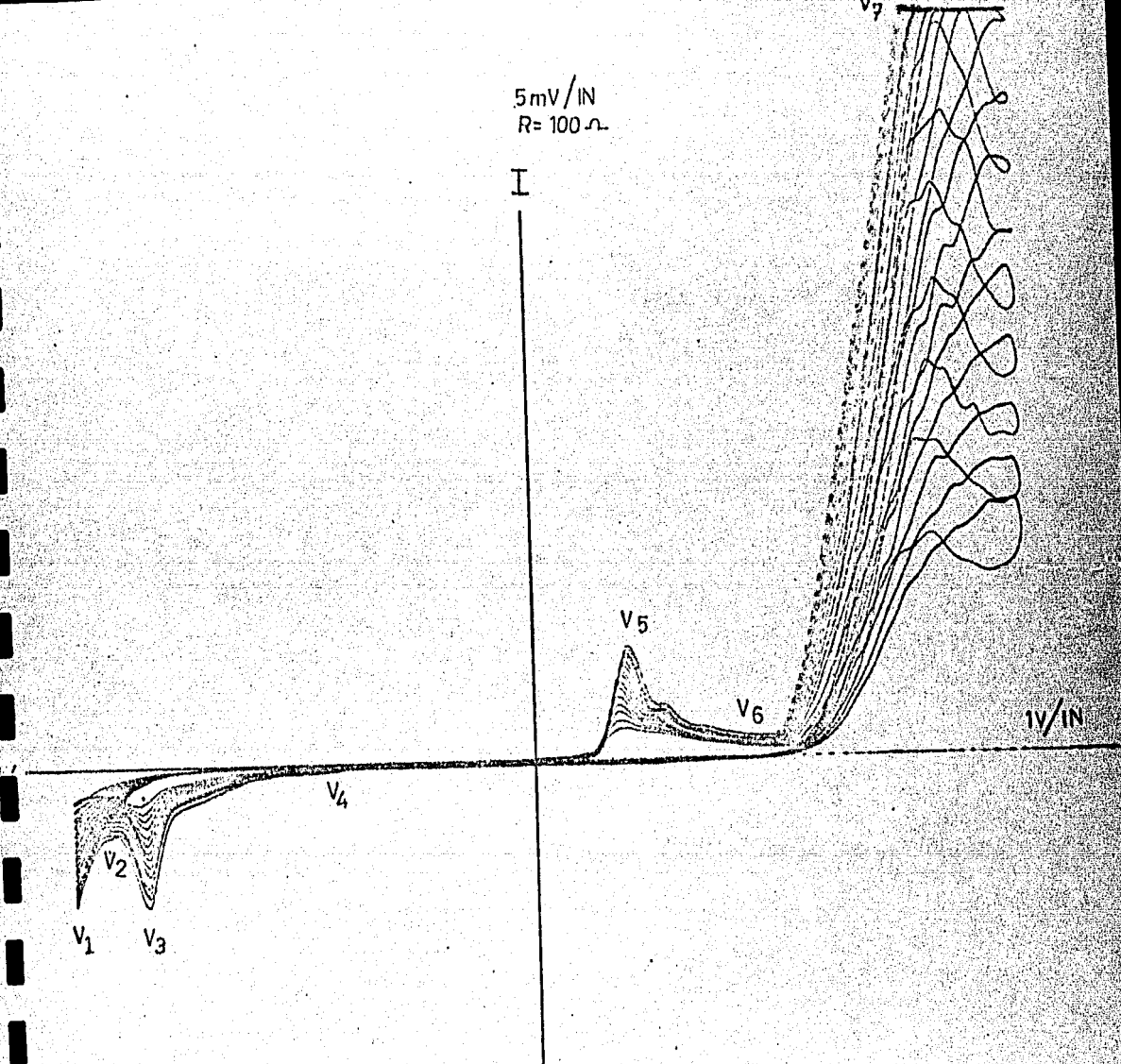


Figura 12. Las características I-V obtenidas en un punto de la muestra  $V_{18}$  bajo aplicación de un voltaje en forma de una señal triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 7 volts, escala para voltaje de 1 in= 1 volt, escala para corriente de 1 in=  $5 \times 10^{-6}$  amperos.

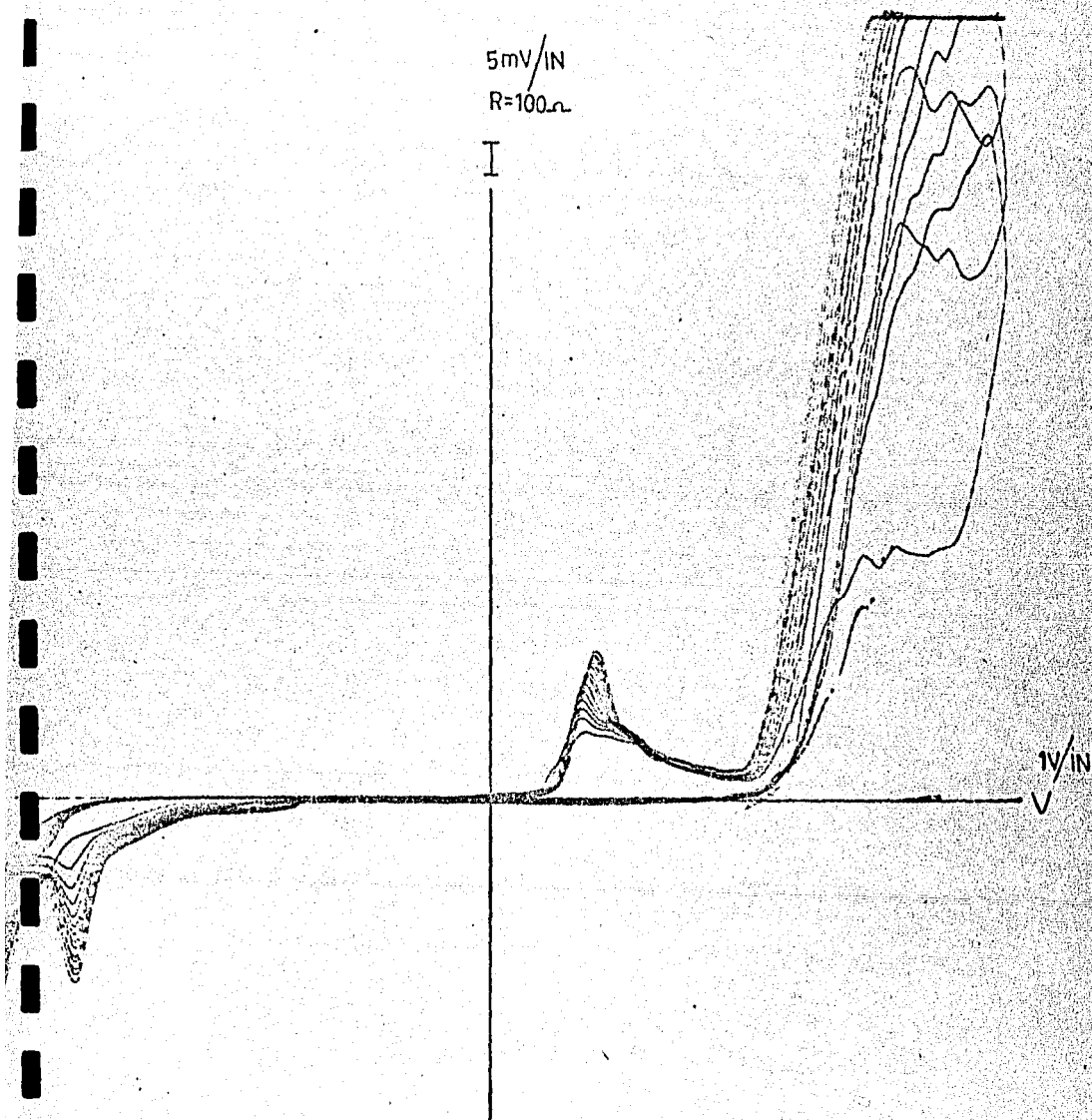


Figura 13. Las características I-V obtenidas en un punto de la muestra  $V_{18}$  bajo aplicación de un voltaje en forma de una señal triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 7 volts, escala para voltaje de 1 in= 1 volt, escala para corriente de 1 in=  $5 \times 10^{-6}$  amperes.

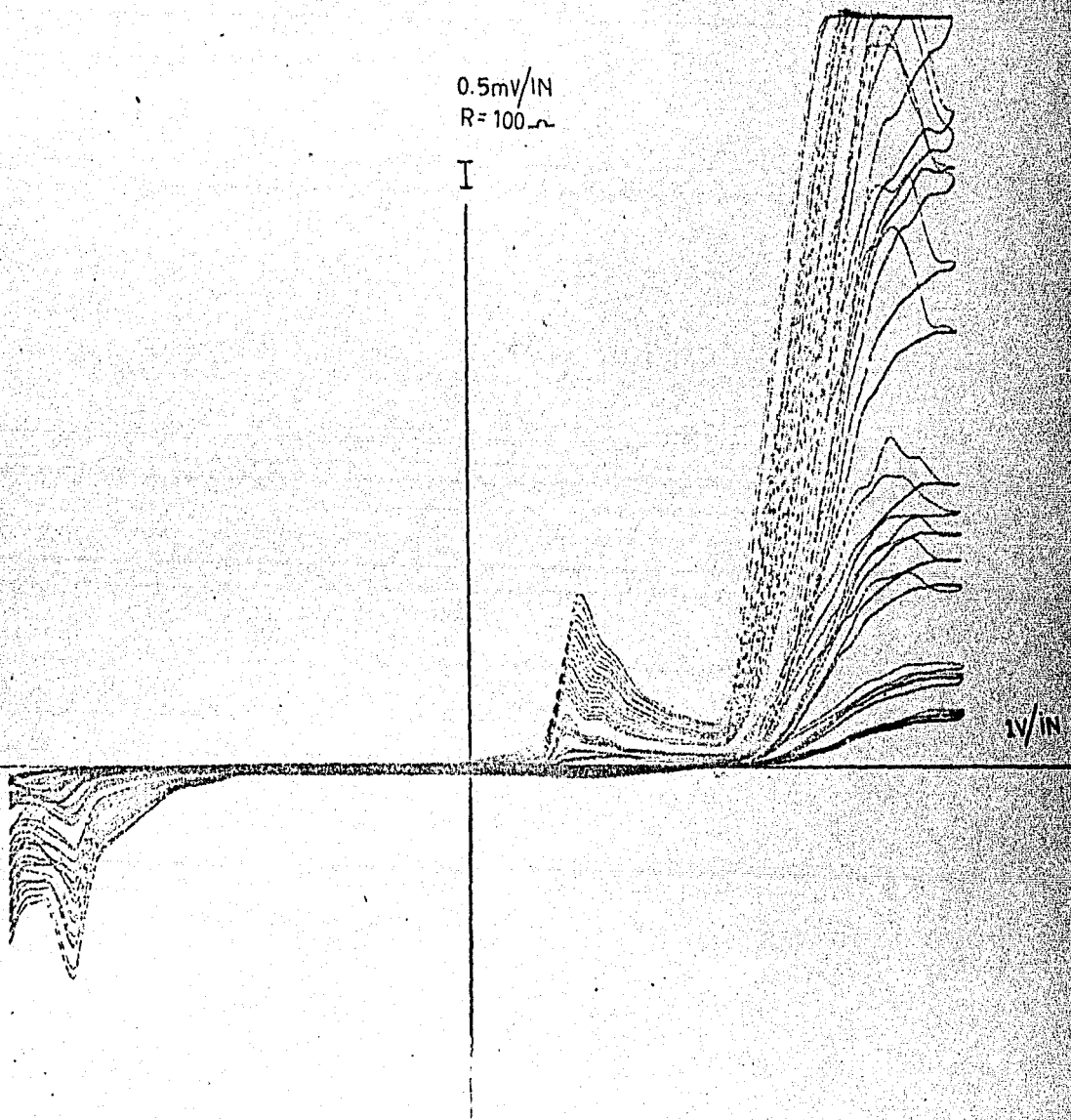


Figura 14. Las características I-V obtenidas en un punto de la muestra  $V_{14}$  bajo aplicación de un voltaje en forma de una señal triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 7 volts, escala para voltaje de 1 in= 1 volt, escala para corriente de 1 in=  $5 \times 10^{-6}$  ampers.

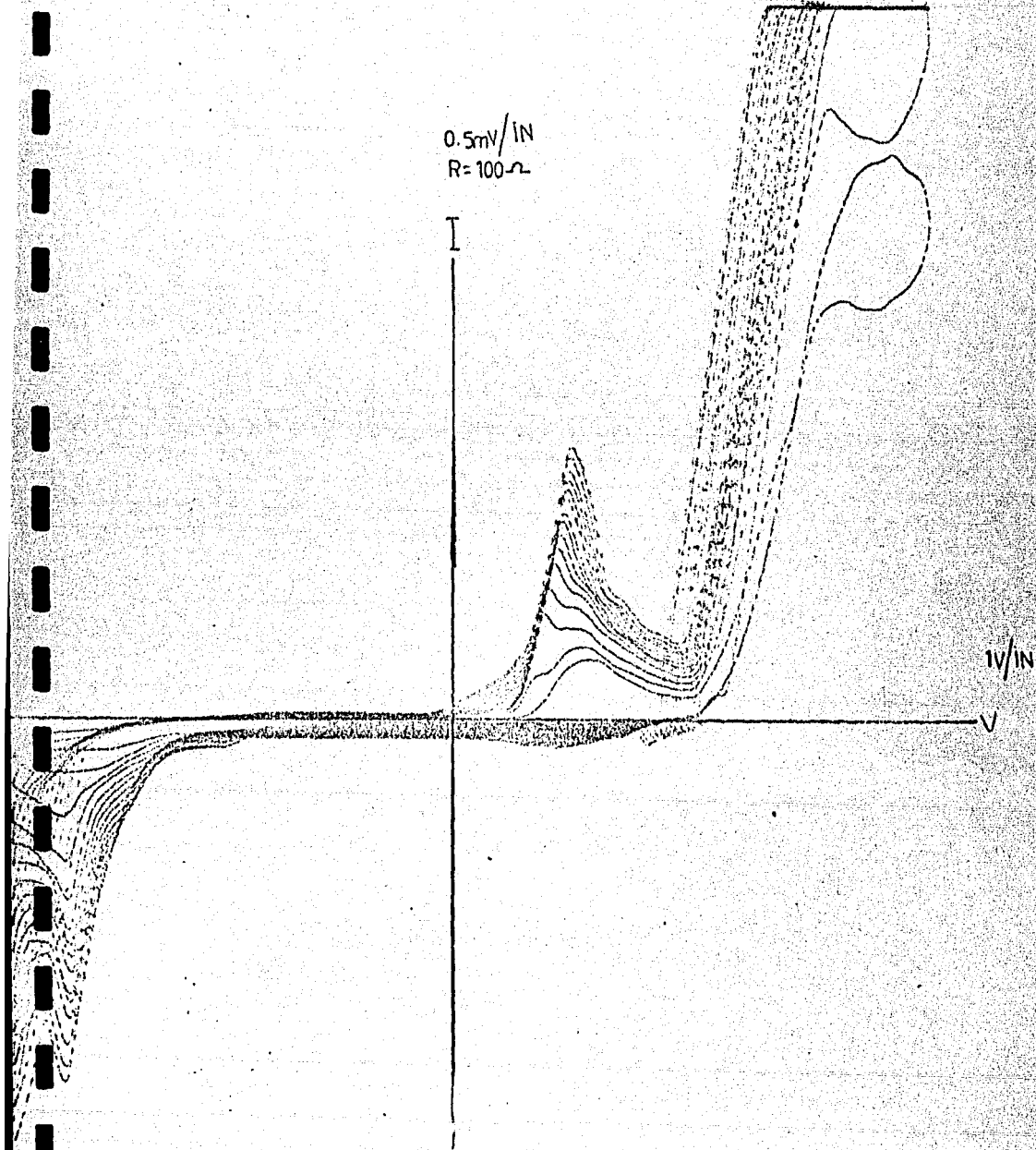


Figura 15. Las características I-V obtenidas en un punto de la muestra  $V_{14}$  bajo aplicación de un voltaje en forma de una señal triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 7 volts, escala para voltaje de 1 in= 1 volt, escala para corriente de 1 in=  $5 \times 10^{-6}$  ampers.

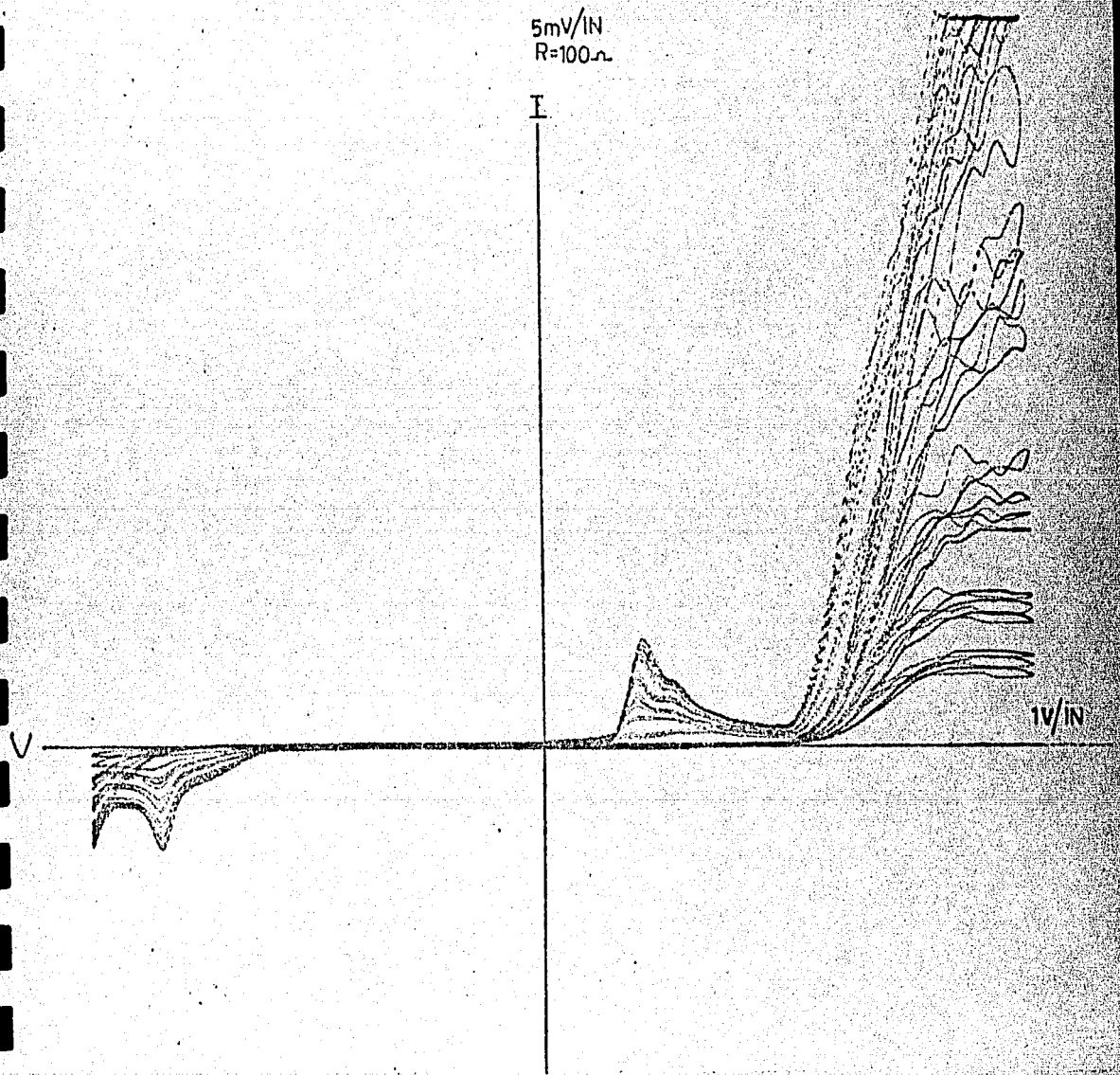


Figura 16. Las características I-V obtenidas en un punto de la muestra  $V_{14}$  bajo aplicación de un voltaje en forma de una señal triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 7 volts, escala para voltaje de 1 in= 1 volt, escala para corriente de 1 in=  $5 \times 10^{-6}$  ampers.

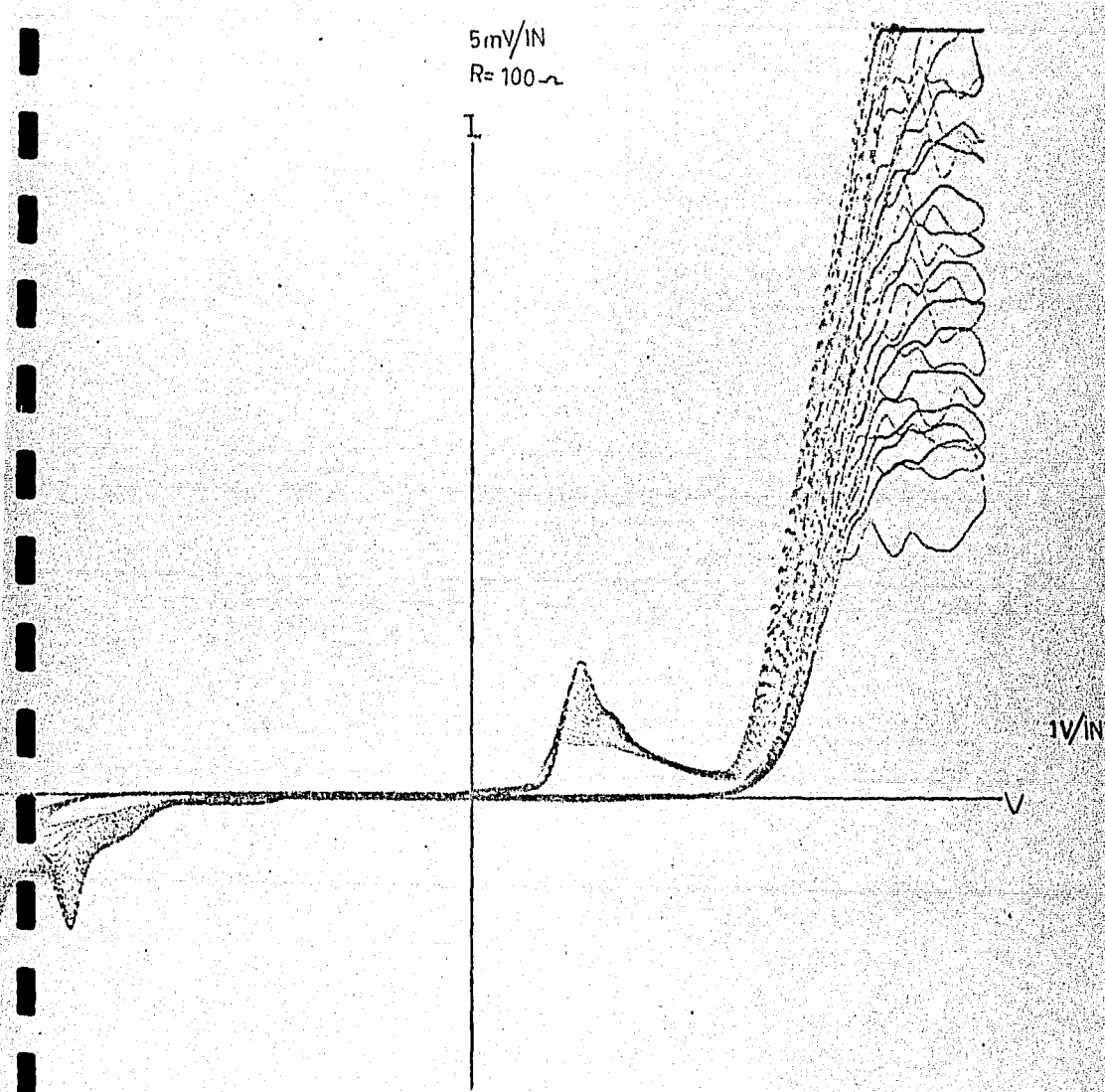


Figura 17. Las características I-V obtenidas en un punto de la muestra  $V_{14}$  bajo aplicación de un voltaje en forma de una señal triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 7 volts, escala para voltaje de 1 in= 1 volt, escala para corriente de 1 in=  $5 \times 10^{-6}$  ampers.

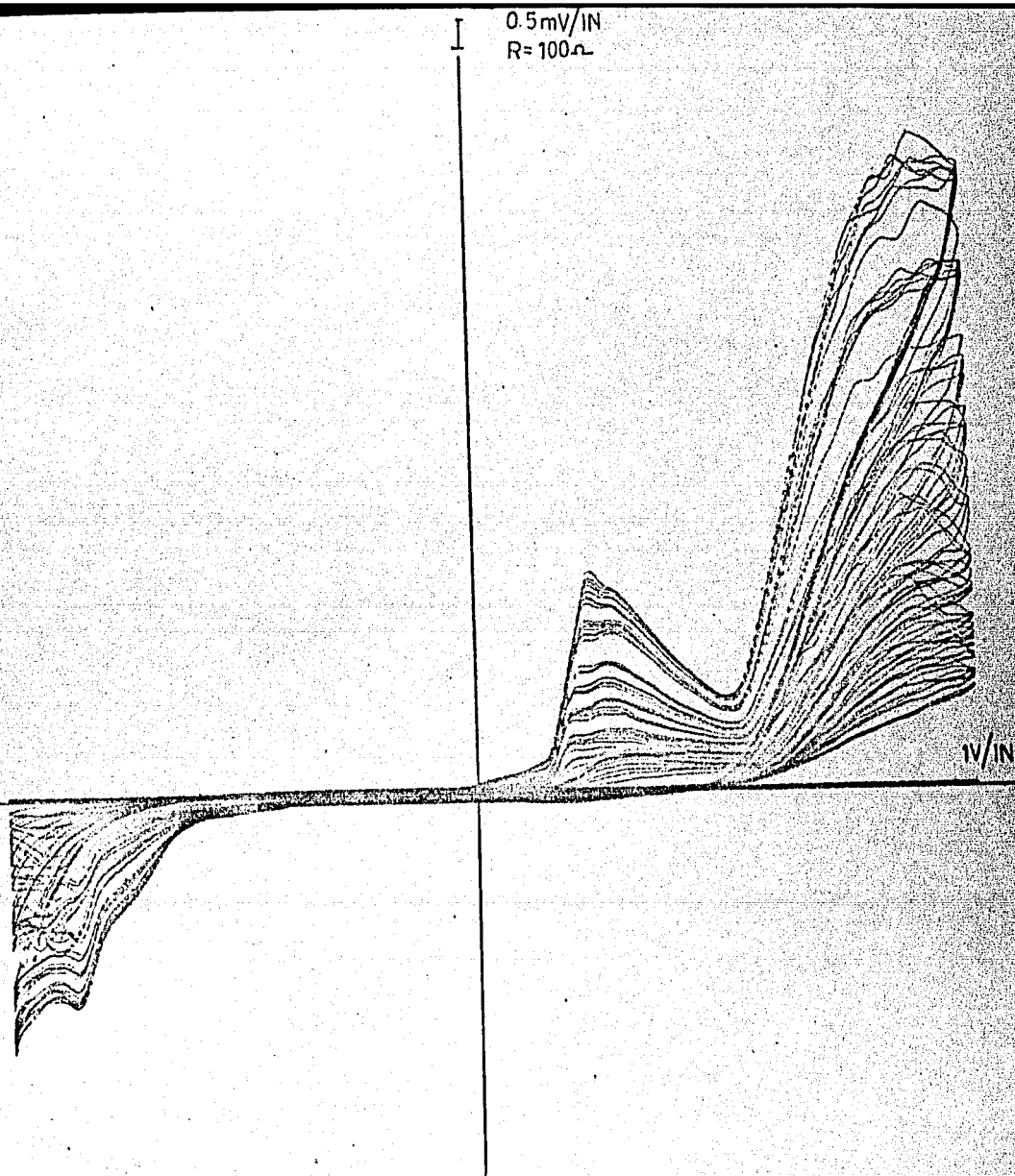


Figura 18. Las características I-V obtenidas en un punto de la muestra  $V_g$  bajo aplicación de un voltaje en forma de una señal triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 7 volts, escala para voltaje de 1 in= 1 volt, escala para corriente de 1 in=  $5 \times 10^{-6}$  ampers.



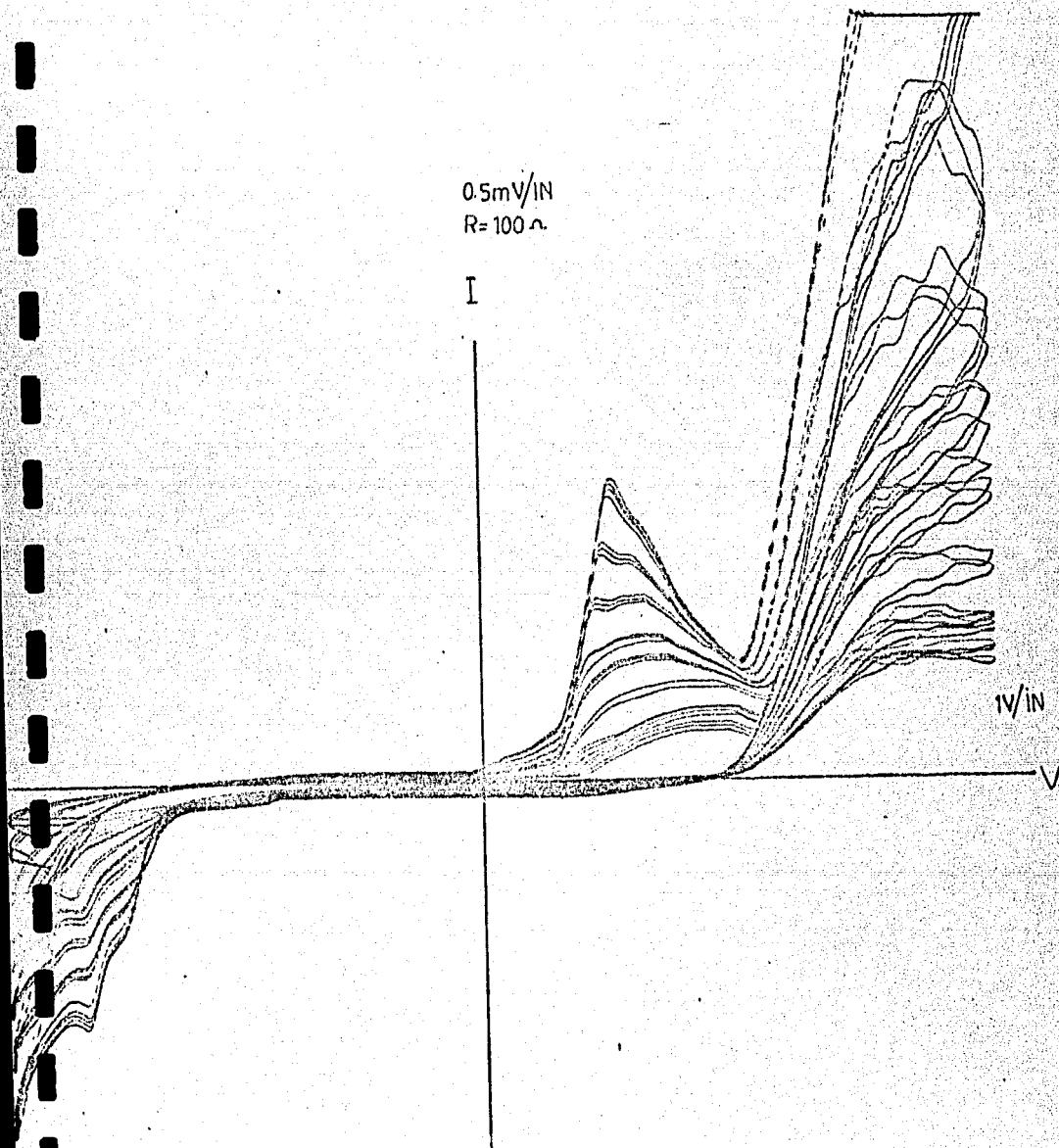


Figura 19. Las características I-V obtenidas en un punto de la muestra  $V_9$  bajo aplicación de un voltaje en forma de una señal triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 7 volts, escala para voltaje de 1 in= 1 volt, escala para corriente de 1 in=  $5 \times 10^{-6}$  amperes.

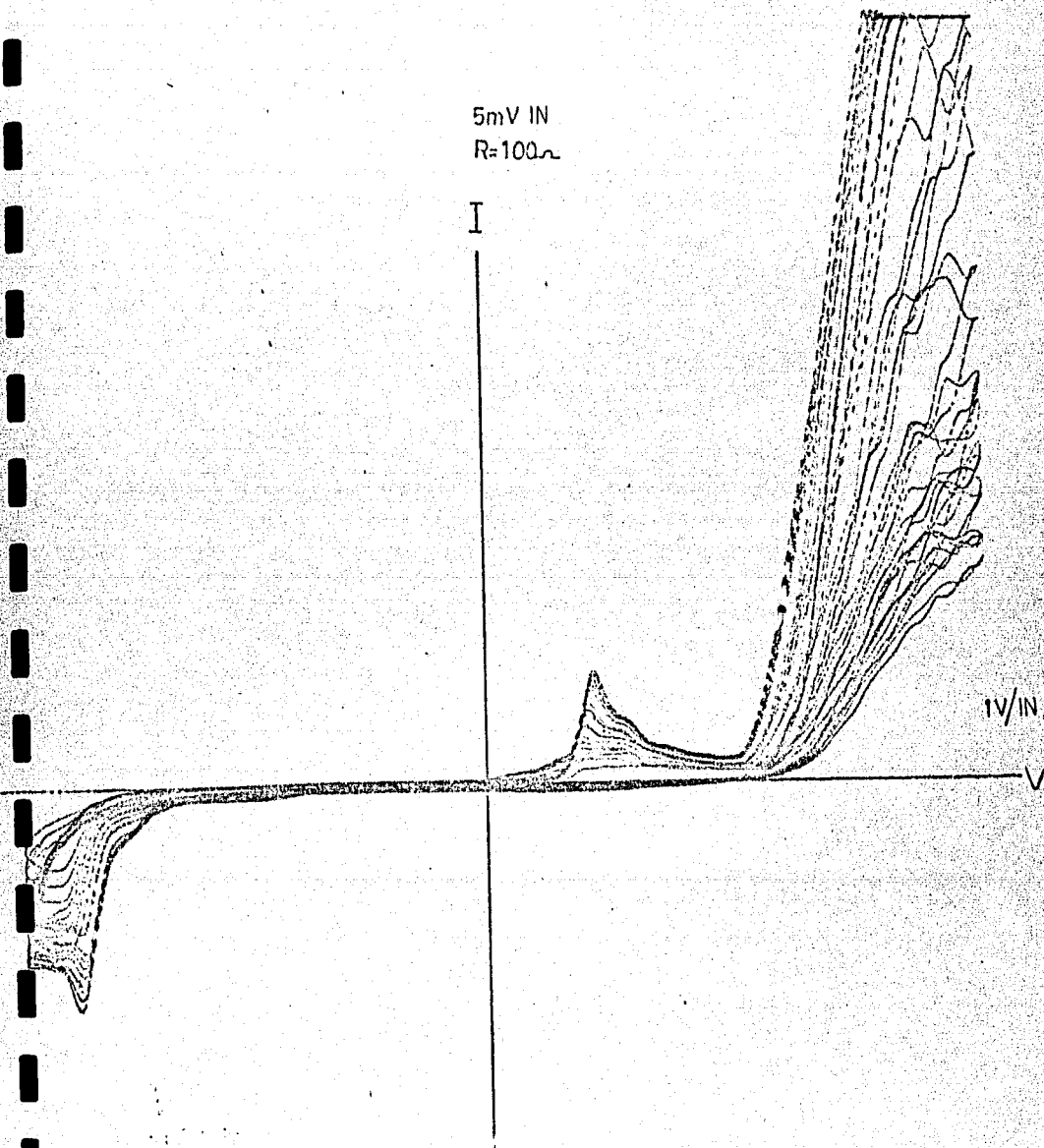


Figura 20. Las características I-V obtenidas en un punto de la -- muestra  $V_g$  bajo aplicación de un voltaje en forma de una señal triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 7 volts, escala para voltaje de 1 in= 1 volt, escala para corriente de 1 in=  $5 \times 10^{-6}$  ampers.

$R = 100 \Omega$

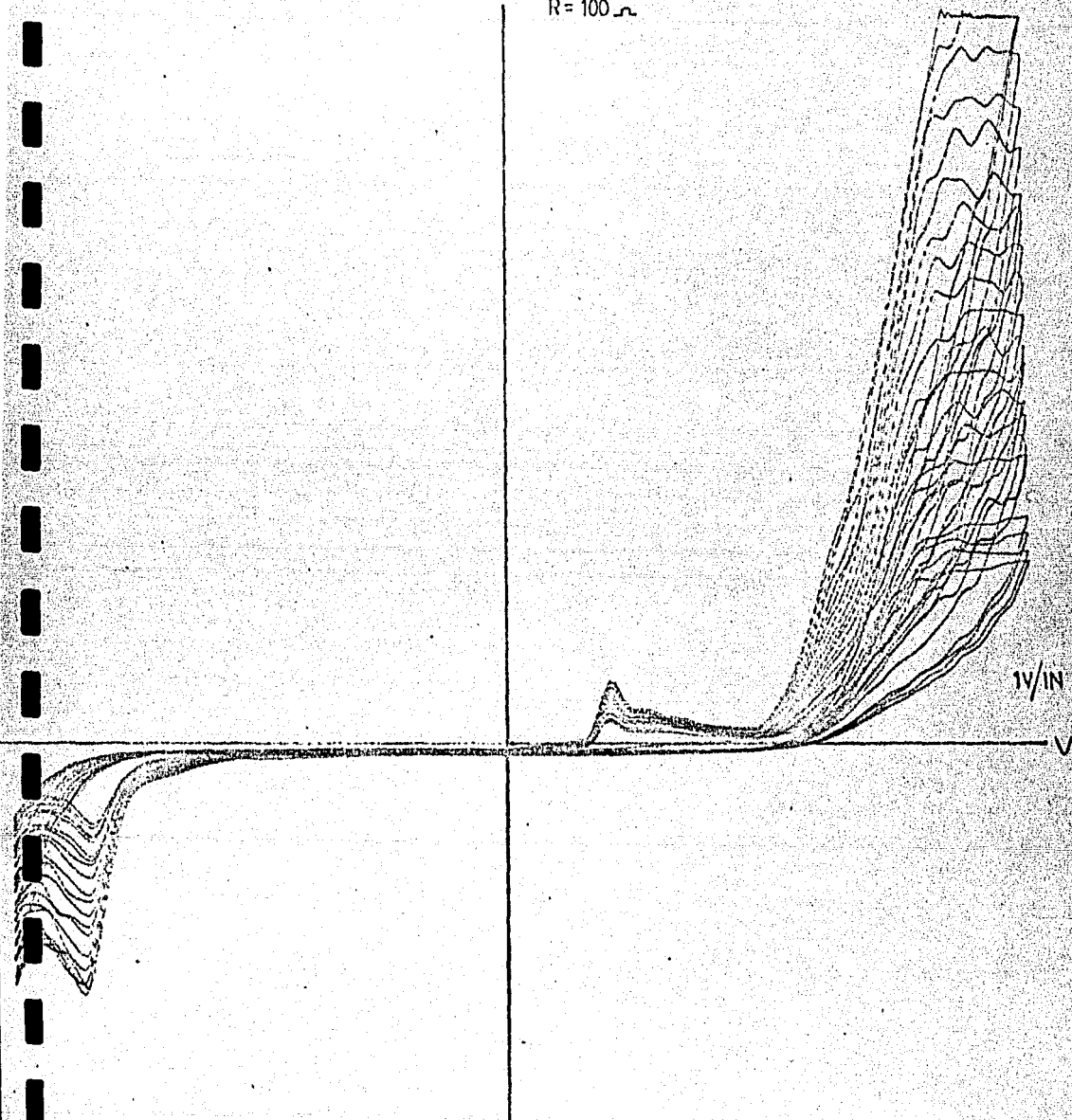


Figura 21. Las características I-V obtenidas en un punto de la muestra  $V_g$  bajo aplicación de un voltaje en forma de una señal triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 7 volts, escala para voltaje de 1 in= 1 volt, escala para corriente de 1 in=  $5 \times 10^{-6}$  ampers.

0.5 V/IN

R=100.Ω

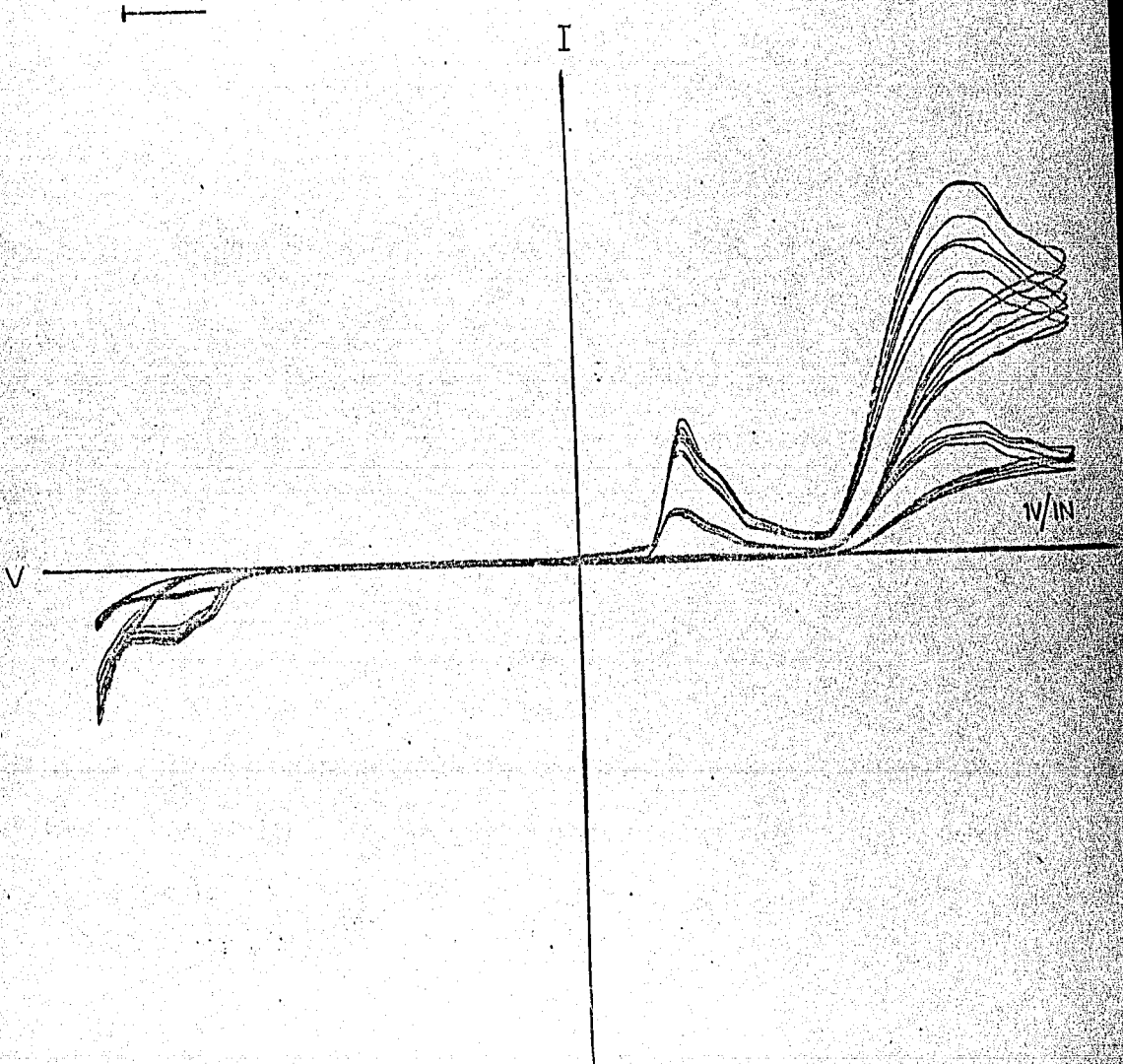


Figura 22. Las características I-V obtenidas en un punto de la muestra  $V_9$  bajo aplicación de un voltaje en forma de una señal triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 7 volts, escala para voltaje de 1 in= 1 volt, escala para corriente de 1 in=  $5 \times 10^{-6}$  ampers.

0.5mV/IN  
R = 100.Ω

I

V/IN

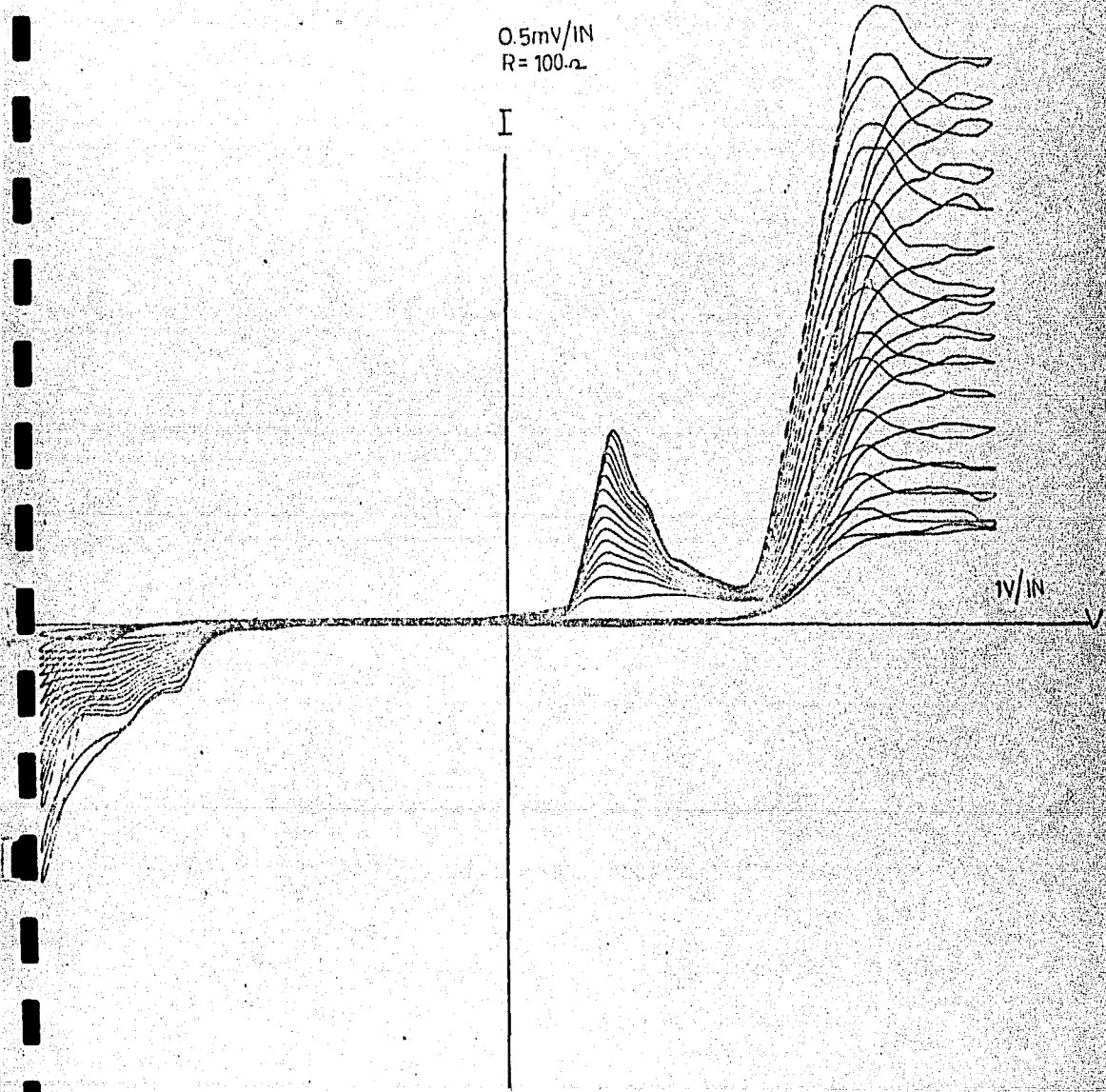


Figura 23. Las características I-V obtenidas en un punto de la muestra  $V_9$  bajo aplicación de un voltaje en forma de una señal triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 7 volts, escala para voltaje de 1 in= 1 volt, escala para corriente de 1 in=  $5 \times 10^{-6}$  ampers.

5mV/IN  
R=100.Ω

I

V/IN

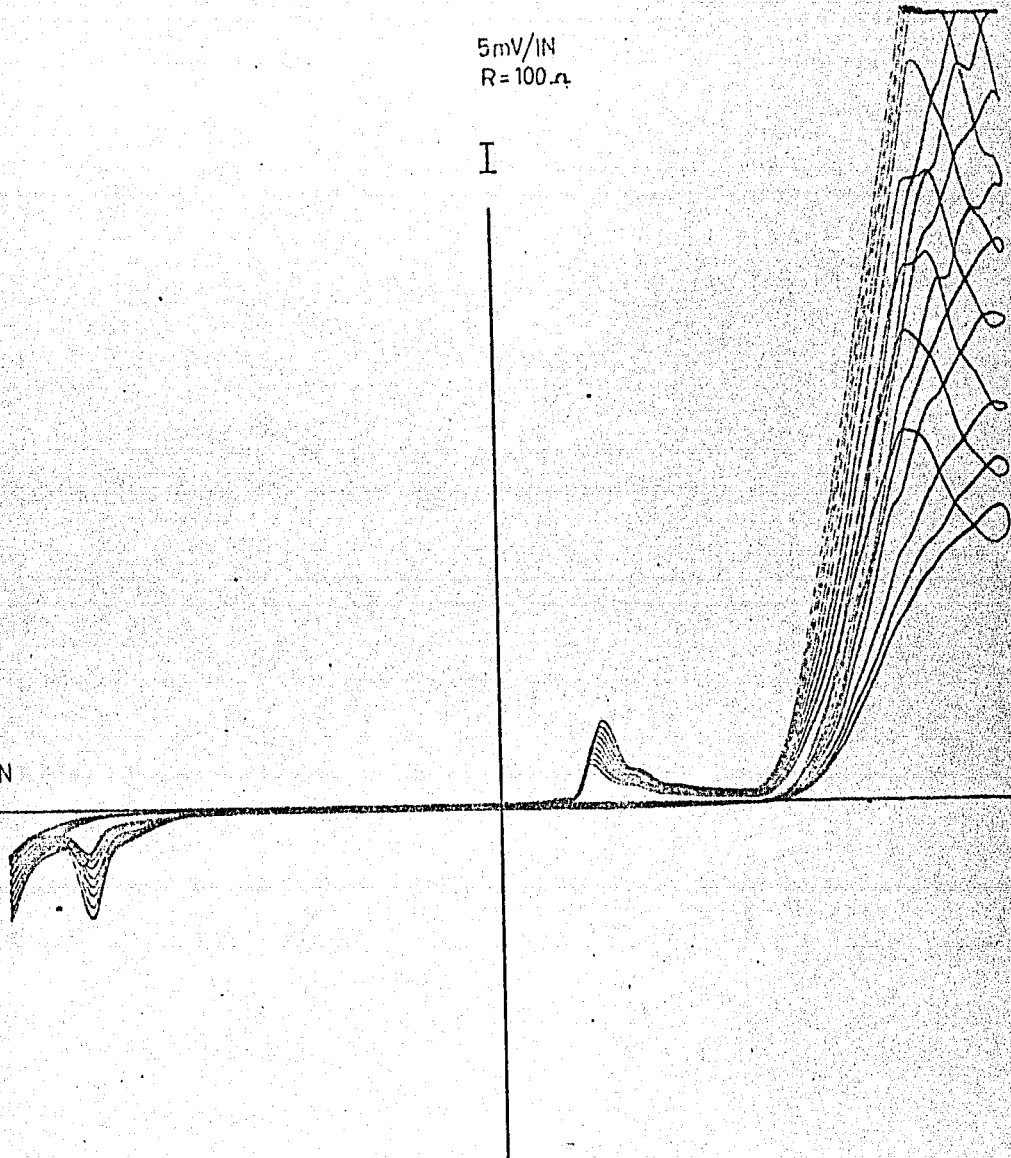


Figura 24. Las características I-V obtenidas en un punto de la muestra  $V_g$  bajo aplicación de un voltaje en forma de una señal triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 7 volts, escala para voltaje de 1 in= 1 volt, escala para corriente de 1 in=  $5 \times 10^{-6}$  amper.

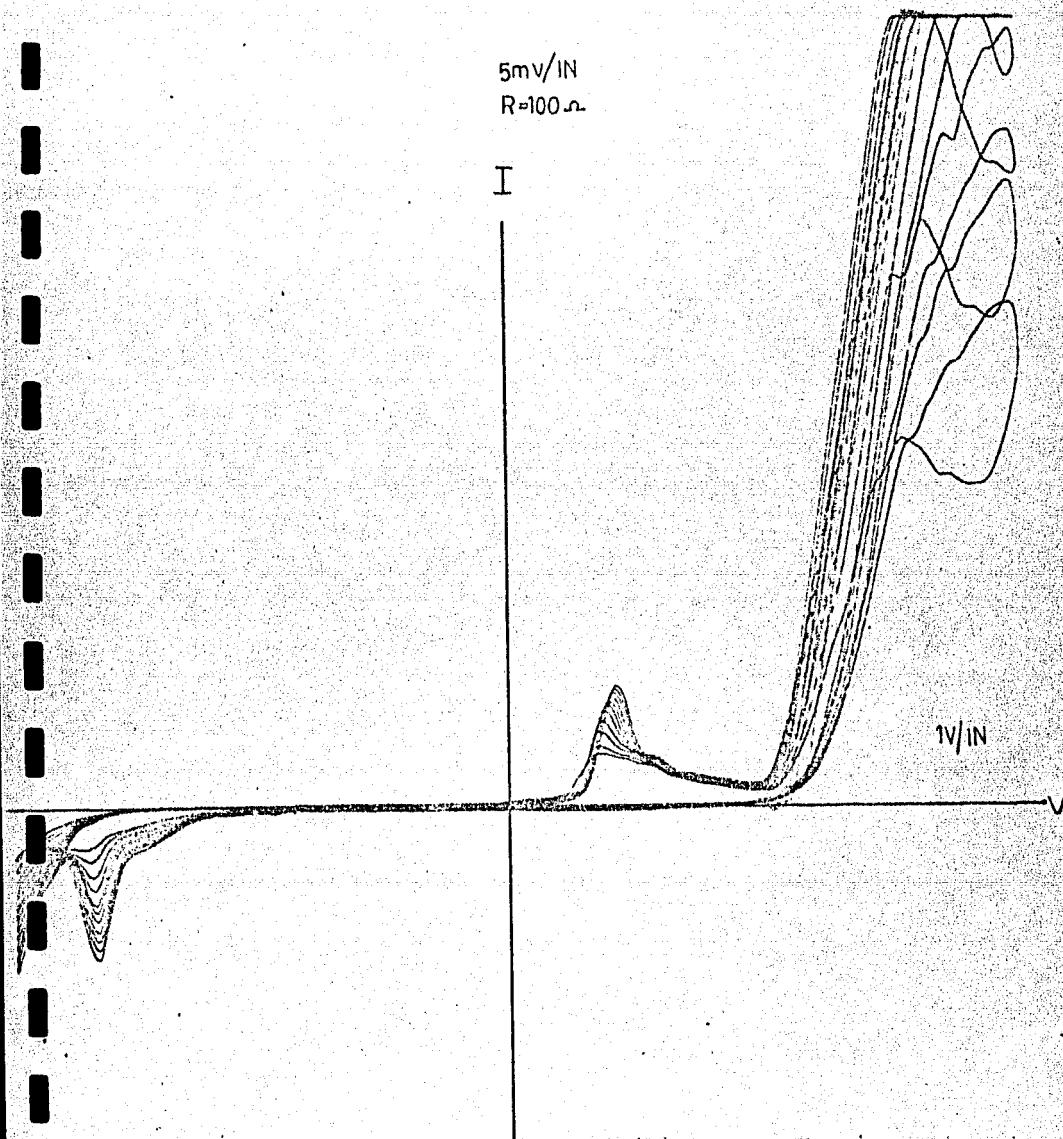


Figura 25. Las características I-V obtenidas en un punto de la muestra  $V_9$  bajo aplicación de un voltaje en forma de una señal triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 7 volts, escala para voltaje de 1 in= 1 volt, escala para corriente de 1 in=  $5 \times 10^{-6}$  ampers.

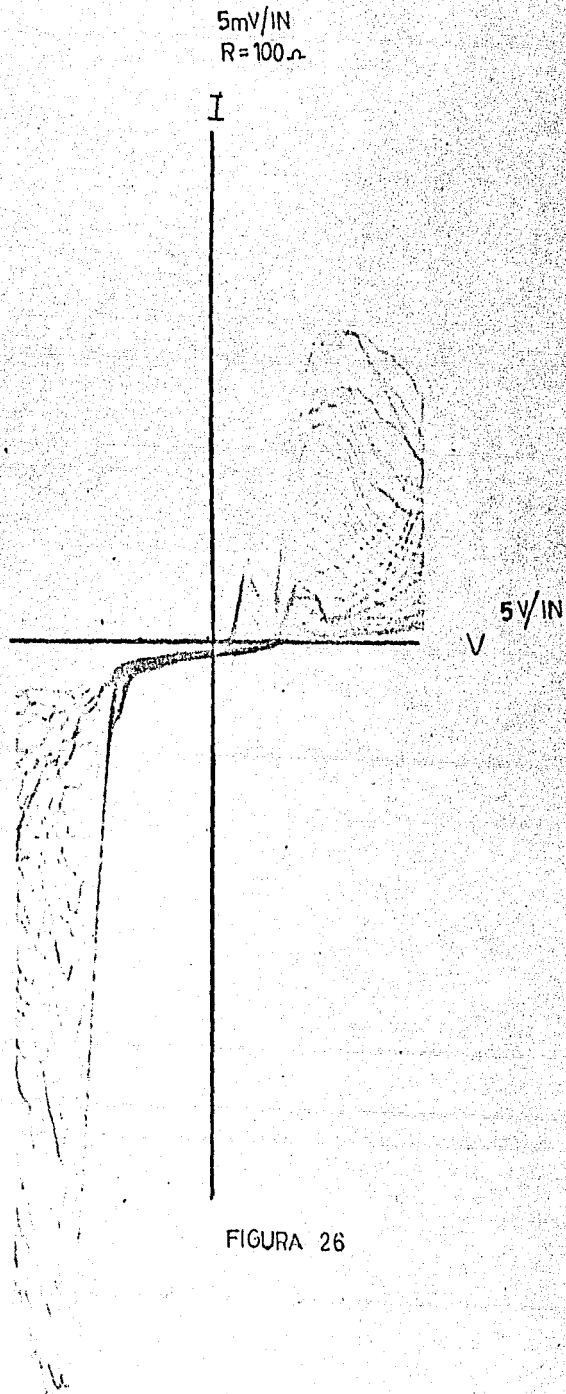


FIGURA 26



Figura 26. Las características I-V obtenidas en un punto de la muestra  $V_5$  bajo aplicación de un voltaje en forma de una señal triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 12.5 volts, escala para voltaje de 1 in= 5 volts, escala para corriente de 1 in=  $5 \times 10^{-7}$  ampers.

Nota: Se usa la misma clave en las muestras de los trabajos precedentes para no perder la secuencia de la investigación.

#### 4.2. CIRCUITO GLOBAL.

Para obtener una característica I-V, es necesario aplicar un voltaje entre las dos superficies de la capa de óxido y medir la corriente que pasa a través de la misma.

El circuito general que se usó en todas las mediciones de la característica I-V de las muestras se presenta en la figura 27, donde:

F = fuente de fuerza electromotriz

A = medidor de corriente

V = medidor de voltaje

Los equipos F, A y V eran diferentes en diferentes experimentos.

Se empieza por describir los experimentos hechos en C.D. para voltajes aplicados a la muestra de entre - 2 y + 3 volts. (Para voltajes más grandes negativos ocurre una reacción química en la muestra, que será descrita posteriormente).

Sin embargo, muchos de los problemas que se describen a continuación, ocurrieron con otros experimentos efectuados.

#### 4.3. PROBLEMAS EXPERIMENTALES.

El problema básico es la alta resistencia de las muestras, del orden de 1,000 M ohms. (Para voltajes menores de 3 volts).

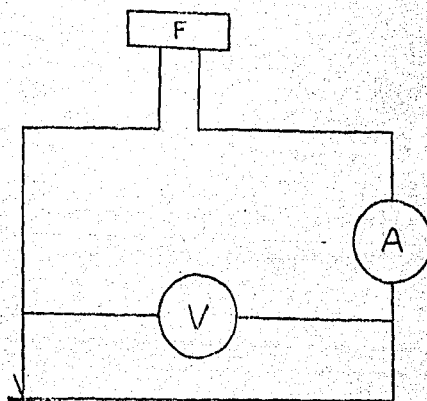
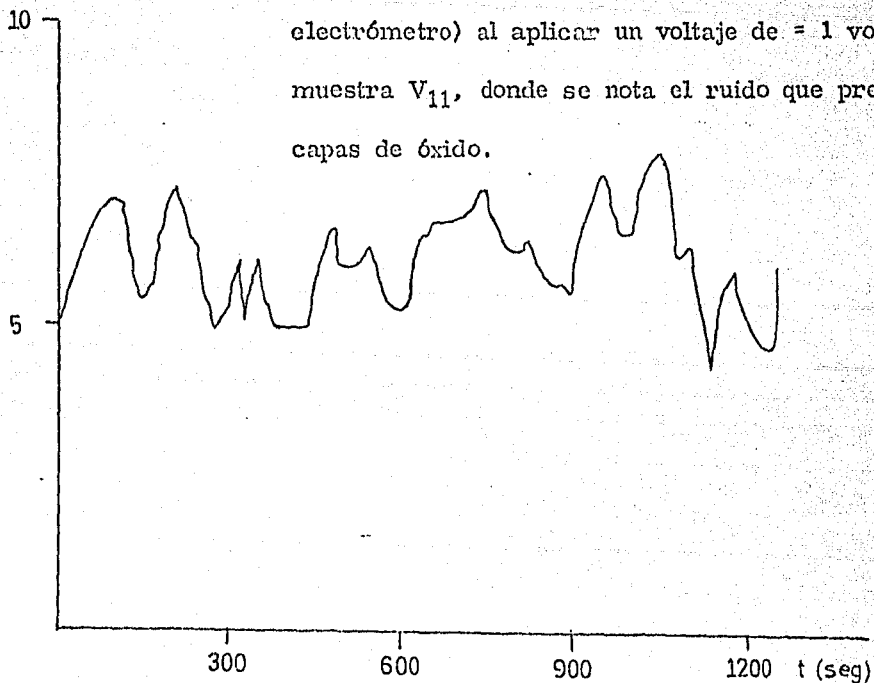


Figura 27. El tipo de circuito global, en todos los arreglos experimentales que se usaron para obtener características I-V.

NANOAMPRS. Figura 28. Variación con el tiempo de la corriente medida (por el electrómetro) al aplicar un voltaje de  $\approx 1$  volt a la muestra  $V_{11}$ , donde se nota el ruido que presentan las capas de óxido.



Para empezar, a menos de que se apliquen voltajes muy grandes - (y se quiso investigar las propiedades para voltajes  $< 3$  volts) las corrientes serán pequeñas,  $1V/10^9$  ohms = 1 nano-amper. Estas corrientes son difíciles de medir porque son afectadas por ruidos - (Fig. 28) e interferencias de varios tipos.

También la resistencia del voltímetro - tiene que ser mucho mayor en comparación con la de la muestra. Si no la es, la corriente puede pasar por el voltímetro en lugar de por la muestra; por lo tanto la corriente medida por el amperímetro, que es la corriente total del circuito, no será la corriente - que se desea medir, (la que pasa por la muestra).

En estos experimentos:

- F = primero fuente controlada, después pilas.
- A = electrómetro Keithley, Modelo 602.
- V = voltímetro de resistencia interna  $\sim 1,000$  M ohms.

#### 4.3.1. SOLUCION AL PROBLEMA DEL VOLTIMETRO.

El voltímetro de la figura 27 era de tipo convencional, Modelo Simpson 460, de 3 1/2 dígitos.

Según el instructivo, su resistencia interna, que varía con el ran-

go, era "mayor de  $10^9$  ohms", dato no suficientemente conclusivo - para el fin del experimento.

Afortunadamente las demás condiciones del experimento, proponían una solución sencilla al problema de la resistencia interna del voltímetro.

Consideremos el circuito de la figura 27, donde el voltaje através - de la muestra es simplemente el voltaje de la fuente, que es medido correctamente por el voltímetro (la caída de voltaje através del amperímetro es despreciable, puesto que su resistencia interna es menor que la resistencia de la muestra o del voltímetro, ver apéndice C).

Se ve claro que el único error que podría causar el voltímetro, sería afectar el valor de la corriente.

Pero con el voltímetro desconectado el voltaje en la muestra sigue siendo el valor ya medido, porque desconectar el voltímetro con una resistencia mayor de unos K ohms no puede afectar el voltaje - de la fuente.

Pero ahora la corriente medida por el amperímetro tiene que ser - la correcta, porque el voltaje no pasa por el voltímetro desconectado y por lo tanto tiene que pasar por la muestra.

En sumario el procedimiento correcto es:

- a) Medir el voltaje aplicado a la muestra (la lectura del voltimetro).

- b) desconectar el voltímetro y medir la corriente que pasa por la muestra (lectura del amperímetro).

Con este procedimiento no importa si la resistencia interna del voltímetro fuera algo menor que la de la muestra.

El único error que se podría introducir sería si el voltaje de la fuente varía con el tiempo; tal error se puede reducir a nivel muy pequeño (en experimentos de corriente directa), por efectuar las dos mediciones en forma rápida, no dejando tiempo tal que el voltaje de la fuente varíe.

Obviamente, este procedimiento, también sirve para confirmar si la resistencia del voltímetro es mayor o no que la resistencia de la muestra.

Si la lectura del amperímetro no cambia al desconectar el voltímetro, se deduce entonces que la resistencia interna de éste es la adecuada.

#### 4.3.2 MEDICION DE CORRIENTE.

En teoría, la medición de corrientes del orden de nano amprs, cae bien dentro de las capacidades del electrómetro Keithley, que mide hasta  $10^{-15}$  amprs (como se logra esto, está descrito en el apéndice C).

Sin embargo; corrientes tan pequeñas están sujetas a varias influencias tales como: ruidos, interferencias eléctricas, movimiento de personas y lluvia que ocasionan fluctuaciones considerables en las mediciones.

Una persona que escribe dentro del laboratorio a tres metros del equipo, es suficiente para imposibilitar las mediciones; en suma las técnicas experimentales desarrolladas tuvieron que ser más sofisticadas de lo que se creían.

Para solucionar estos problemas de interferencia, se construyó una JAULA DE FARADAY parcial, de papel aluminio forrando el laboratorio de trabajo.

También se blindaron los alambres del circuito usando cable coaxial y aterrizando el blindaje.

Pese a todo esto, todavía había inestabilidades.

Se decidió simplificar el circuito, por lo cual se reemplazó la fuente por pilas, evitando así, variaciones posibles en la línea que alimentaba la fuente.

Para variar el voltaje aplicado al circuito, se conectó a la pila un divisor de voltaje, mostrado en la figura 29.

Sin embargo, éste también complicó el circuito, debido a que era afectado por cambios en la temperatura.

Finalmente, se eliminó, aceptando la restricción de trabajar a pocos valores de voltaje (múltiplos de 1.5 volts), a cambio de mejorar la estabilidad en las lecturas.

Las posibles modificaciones mencionadas, redujeron por mucho la inestabilidad pero no la eliminaron totalmente.

La solución final de este problema, fue simplemente mucha paciencia ....; se debe notar que los resultados son entonces un promedio de las mediciones.

#### 4.4. CONTACTOS A LA MUESTRA.

En todos los experimentos se tienen que considerar los contactos eléctricos a la muestra.

Estos tienen que ser dos: uno a la parte metálica que soporta la capa de óxido, puliéndose el lado opuesto de la muestra que sufrió la implantación y las caras de las aristas de la muestra, para quitar el óxido y dejar la superficie de cromo metálico, y el otro contacto sobre la capa de óxido.

No se tiene ningún problema con el contacto de la parte metálica, esto se logra simplemente por presión con



tra las caras de las aristas, figura 30.

El contacto con la capa de óxido, fue mucho más difícil.

La superficie de la capa de óxido, no es plana a nivel microscópico, sino presenta crestas y valles, lo cual también da diferencias en las lecturas de corriente, (a un voltaje fijo).

Si el electrodo se coloca en una cresta, se registra menor corriente; si se coloca el electrodo en un valle, la corriente registrada es mayor.

Una de las posibles soluciones consideradas, era usar mercurio (Hg), pero éste se rechazó de inmediato, por posible contaminación de la muestra si el mercurio entrara en la muestra, por posibles rayones o fracturas en la capa de óxido.

Finalmente, el contacto que se eligió, fue una punta de alambre; se formó en uno de sus extremos un gancho que descansó sobre la capa de óxido, figura 31.

#### 4.4.1. ELECCION DEL ELECTRODO.

Inicialmente, se trabajó con cinco electro

dos, de oro, de plata, de cobre, de wolframio y de aluminio, encontrándose que los resultados varían de acuerdo al electrodo usado a la medición.

Esto no es de extrañarse, por haber una posible difusión del metal del electrodo en el área de contacto óxido-electrodo.

Los resultados más estables, los proporcionó el electrodo de oro, por lo cual se trabajó con él durante todo el experimento; para poder hacer esta elección se obtuvieron cerca de 150 características I-V con los cinco electrodos, de donde se descartaron los electrodos inadecuados.

#### 4.4.2. MONTAJE DE LOS CONTACTOS.

Esta forma de hacer contacto con la muestra, se incorporó en un dispositivo que tuvo que cumplir ciertos requisitos, figura 30.

- a) Que permitiera que las muestras fueran intercambiables fácilmente, para no perder mucho tiempo.
- b) Que permitiera que el electrodo se moviera fácilmente de punto en punto sobre la muestra.
- c) La presión del electrodo de oro sobre la capa de óxido, tuvo que ser el adecuado, figura 31; si fuera excesiva el electrodo, podría penetrar la capa de óxido y provocar un cortoc

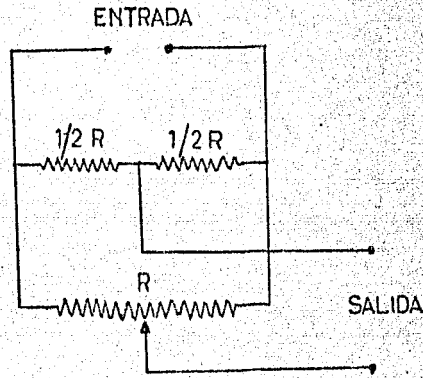


Figura 29. Diagrama del divisor de voltaje.

$R = 140 \text{ K ohms}$ ,  $1/2 R = 70 \text{ K ohms}$ .

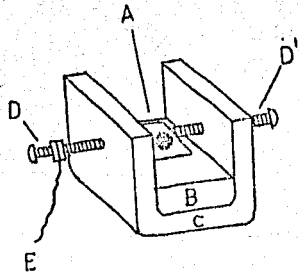


Figura 30. El dispositivo construido como soporte para las muestras. La muestra (A) descansa sobre la placa de a--

luminio (B), adentro de una pieza de aluminio en forma de "U" (C); dos tornillos (D y D') sujetan la muestra - por las caras de sus aristas; el cable de contacto (E) se fija a uno de los tornillos.

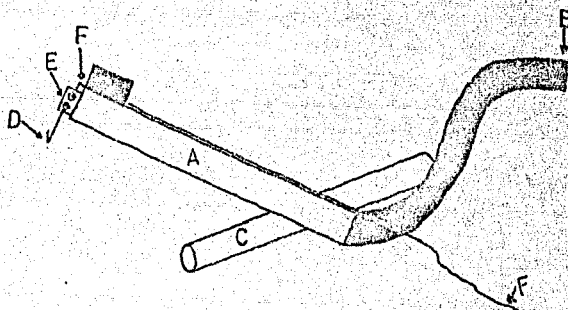


Figura 31. El dispositivo construido como soporte para el electrodo de oro. Una barra de plástico (A) está pegada rígidamente a una barra metálica (B) en forma de "S" y a una base cilíndrica de plástico (C); el electrodo (D) está sujeto a uno de los tornillos de un contacto (E) de doble tornillo, el otro tornillo sujeta un cable (F) que se extiende a lo largo de la barra de plástico (A) y sale hacia el equipo de medición.

Pedazos de metal (G) pegados a la parte superior de la barra de plástico (A), proporcionan el contrapeso adecuado para que el electrodo (D) descansa sobre la muestra con la presión requerida.

circuito; si fuera insuficiente, no se lograría contacto eléctrico estable.

El dispositivo diseñado funcionó adecuadamente en todos los experimentos con excepción de los llevados a cabo en el sistema de vacío.

Las modificaciones efectuadas en este caso, se describirán posteriormente.

#### 4.5. ARREGLO EXPERIMENTAL, DISEÑADO PARA ESTUDIAR LA REACCION QUIMICA.

El diseño experimental inicial de los trabajos de esta tesis, ya descrito, contemplaba la obtención de características I-V de capas de óxido de alta resistencia, en un rango planteado de aproximadamente - 10 volts a 10 volts.

Pero en el transcurso de esos trabajos se encontró un efecto interesante de switcheo para voltajes menores de - 2 volts o mayores de 3 volts.

El estudio de este efecto, necesitaba cambios en el arreglo experimental.

Se debe notar que en unos casos los arreglos experimentales, que están por describirse, también fueron usados en el rango de - 2 -- volts a 3 volts en que no ocurrió el switcheo.

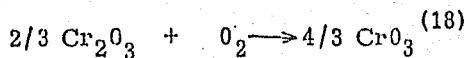
El efecto encontrado se muestra en la siguiente forma.

Con el arreglo experimental ya descrito, al llegar al voltaje de - 3 volts (fuera del rango - 2 volts a 3 volts), la corriente medida por el electrómetro empezó a aumentar rápidamente, alcanzando en un tiempo de 580 segundos valores del orden de  $10^7$  más grandes que el valor inicial.

Correspondientemente, apareció una mancha en la superficie de la muestra, claramente visible al levantar el electrodo.

Al aplicar voltajes más negativos de - 3 volts, se encontraron efectos de switcheo en las características.

Se propone en los Capítulos V y VI, que este efecto se debe a una reacción química inducida en el óxido de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , en las condiciones eléctricas del experimento.



Aumenta la corriente por la mayor conductividad del  $\text{CrO}_3$  con respecto al  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

En experimentos preliminares <sup>(4)</sup> sobre las propiedades eléctricas de estas capas de óxido, llevados a cabo por el Dr. Muhl en la Universidad de Lancaster, se había en-

contrado un efecto que parece ser éste; pero ocurrió en voltajes -  
mayores de 10 volts, tal que la aparición de la reacción a voltajes  
negativos pequeños ( - 3 volts ) fue de gran sorpresa.

Una discusión más a fondo de esta reac--  
ción se presenta en los capítulos siguientes.

A continuación, se describen los arreglos experimentales usados en  
el experimento sobre las propiedades eléctricas de las capas de ó-  
xido en los cuales podría ocurrir reacción.

El circuito básico de medición siguió sien-  
do el mostrado en la figura 27.

Bajo condiciones de reacción la resistencia de la muestra se redu-  
jo mucho, haciendo que las dificultades de medición antes menciona-  
das, (ruido, inestabilidad, etc.), ya que no eran tan graves; esto -  
permitió el uso de otros equipos como medidor de voltaje, medi-  
dor de corriente y fuente de voltaje.

Con referencia a la figura 27, los arre--  
glos pueden dividirse en dos tipos:

- A) Arreglo idéntico al usado para -2 V -V 3V, ya descrito.
- B) Arreglo en donde:

F = generador de funciones

I = entrada "Y" de un graficador

V = entrada "X" de un graficador

Se describe en turno los detalles de los arreglos.

Con referencia al arreglo A, ya quedó descrito.

La única adición que se hizo, fue un cronómetro de tipo convencional, para uso experimental sobre el aumento de la corriente con tiempo.

Con respecto al arreglo B, el graficador era de marca Hewlett Packard, Modelo 7045 A, tipo plano.

Este graficador responde a voltajes aplicados a sus entradas "X" y "Y", hasta voltajes máximos de 150 volts; tiene un área de 150 in<sup>2</sup>, 15 in para el eje "X" y 10 in para el eje "Y".

Se puede usar para graficar el voltaje "Y" contra el voltaje "X" (modo X-Y) o el voltaje "Y" contra el tiempo (modo Y-t); para poder medir corriente con este graficador se mide el voltaje através de una resistencia R conocida.

El generador de funciones era marca Hickok, Modelo 5900.

La función que se usó para la mayoría de los experimentos, fue u-



na onda triangular; la frecuencia usada fue de 0.5 Hz.

Con este arreglo, se obtuvieron curvas de característica IV en donde se pudo observar, los efectos de switcheo debidos a la reacción.

También se obtuvieron curvas I-t, que sirvieron para seguir el aumento de la reacción.

#### 4.6. SISTEMA DE VACIO.

Puesto que se supuso que la presencia de oxígeno era necesario para que ocurriera la reacción, era de obvio interés repetir unos de los experimentos ya mencionados bajo presiones reducidas de aire.

Para este fin, se construyó un sistema de vacío como se muestra en la figura 32.

En dicha construcción, se utilizó una bomba rotatoria convencional, esta bomba se conectaba a la cámara donde se hacía el vacío.

La presión era medida con un manómetro de mercurio, siendo la mínima presión alcanzada de 350 mm. (Hg).

La cámara era una campana de vidrio, que se encontraba sostenida por una placa metálica con salida a la bomba, los cables de

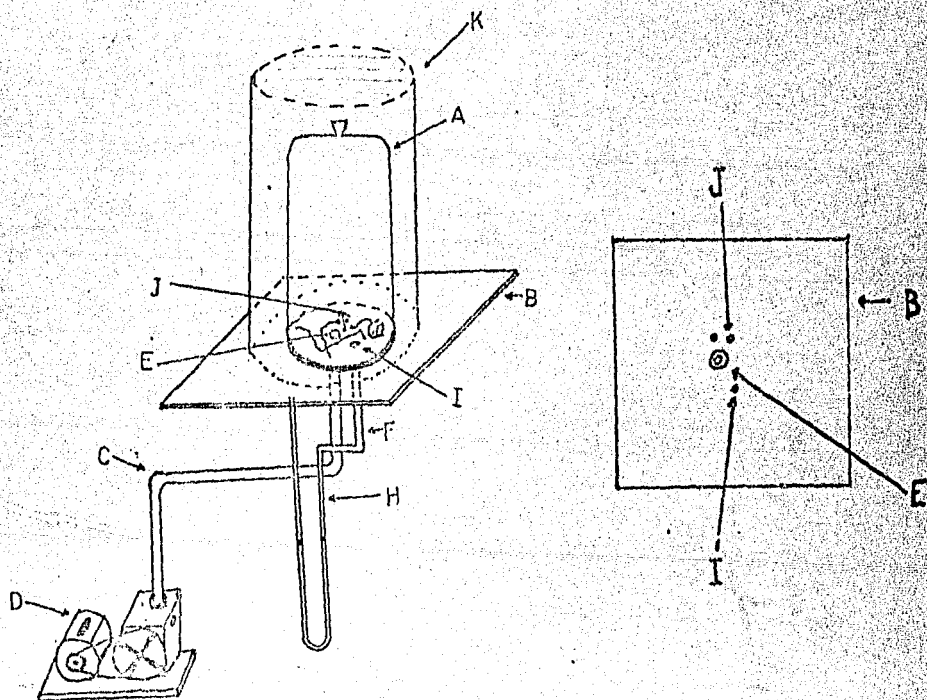


Figura 32. El sistema de vacío construido para estudiar la dependencia de la reacción química de la presencia de oxígeno. Una campana de vidrio (A) descansa sobre una placa metálica (B) 1/2 in de espesor. Un tubo (C) de 1 in de diámetro conecta a una bomba mecánica (D) (rotatoria convencional) a un agujero (E) en la placa metálica (B). En forma semejante otro tubo (F) de 1/4

in de diámetro conecta un manómetro de mercurio (Hg) (en forma de U) con la placa (B). Por otros agujeros (I) en la placa (B) entran en la campana varios cables de conexión (J). El sello entre la campana (A) y la placa (B) es por medio de un anillo "O" de hule y grasa de silicón. Los sellos para los cables de conexión (J) son de epoxy. Los sellos entre los tubos (C) y (F) y la placa (B) son de soldadura. Adentro de la campana se colocaron el soporte para las muestras de la figura 30 y el soporte del electrodo de la figura 31; este último fue modificado por reemplazar la barra de plástico por un tubo de vidrio de menor peso de diámetro interior de 3 mm.; un contrapeso de hierro a la altura del electrodo permitía mover éste por medio de un imán desde el exterior de la campana (A). Una reja (K) en forma de campana protege al usuario contra posibles implosiones de la campana de vidrio (A).

medición entraron por agujeros en la placa; el sello entre la campana y la placa era un anillo "O", los cables se sellaron con epoxy.

Al iniciarse las mediciones eléctricas, se encontró que la muestra siempre entró en corto circuito; la vibración de la bomba fue transmitida al electrodo de oro que rompió la capa de óxido, así se tuvo que rediseñar el soporte del electrodo, usando vidrio para reducir su peso; el nuevo soporte tenía en su parte superior un pedazo de hierro para poder desplazar el electrodo por medio de imanes.

Esto se ideó con la finalidad de no quitar el vacío y mover el electrodo de sitio manualmente.

En este sistema de vacío, se obtuvieron gráficas I-t aplicando voltajes en forma de onda triangular y onda senoidal, tanto en la implantación, como fuera de ella.

El vacío máximo a que se trabajó fue de 350 mm. (Hg) y se disminuyó de 10 en 10 mm. (Hg) hasta cero (presión atmosférica).

#### 4.7 EFEECTO DE LA TEMPERATURA.

Por razones que se describen en el Ca-

Capítulo 6, se quiso medir la temperatura en el punto de contacto entre electrodo y capa de óxido, para ver si subía mientras ocurría la reacción química. Esto se logró para reemplazar el electrodo de oro por un electrodo que consistía de dos alambres, de oro y aluminio, unidos muy cerca del punto de contacto con la capa de óxido. Este electrodo constituye en efecto un termopar, cuyo voltaje térmico fue medido con un microvoltímetro marca Keithley, Modelo 155.

El resultado de este experimento fue negativo: no se detectó ningún aumento de temperatura, resultado que se comenta en el Capítulo 6.

## "CAPITULO V"

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### 5.1. A RESULTADOS PARA VOLTAJES APLICADOS MENORES DE 3 VOLTS QUE NO PRESENTAN REACCION QUIMICA.

En las figuras 33 a 63 se muestran las características I-V obtenidas para varias muestras, tanto fuera como dentro de las regiones implantadas, en temperatura de ambiente. En unos casos los voltajes de medición fueron 0, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 volts, en otros solamente 0, 1.5 y 3 volts (especificado en cada una de las figuras).

Se notó en el transcurso de los experimentos que las características encontradas varían según el punto de contacto del electrodo con la muestra, probablemente por la falta de uniformidad en el espesor de la capa de óxido.

El grado típico de variación se puede estimar en la figura 64 en donde se muestran las características obtenidas para 4 puntos diferentes de la región no implantada de la muestra V<sub>12</sub>; y en la figura 65 se muestran las características obtenidas para la región implantada de la muestra L<sub>5</sub> (implantada con Dy).

Los resultados ya presentados en las figuras 33 a 63

re

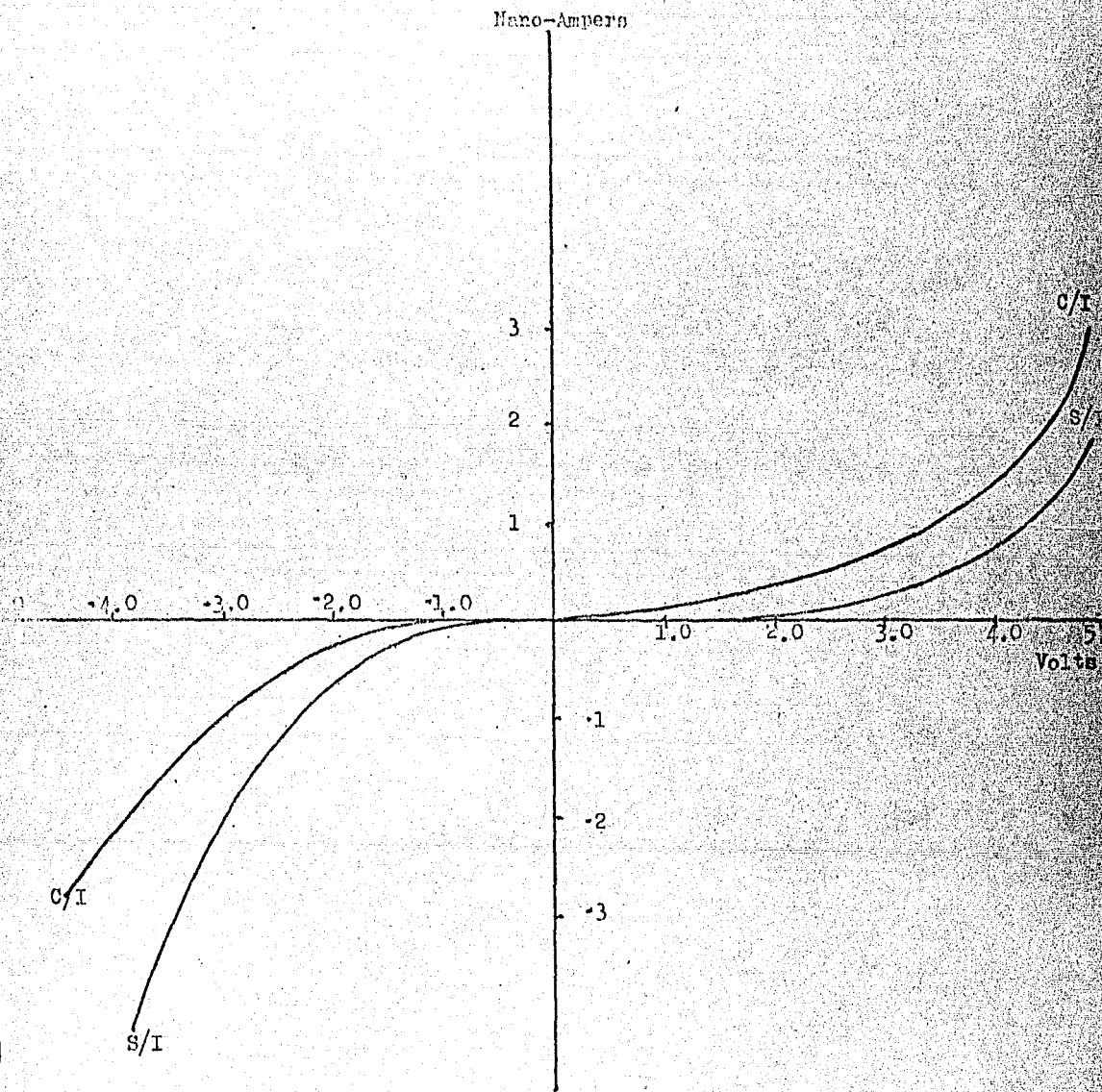


Figura 33. La característica I-V obtenida con el electrómetro en un punto tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $F_5$  para voltajes positivos y negativos aplicados de 0 a 5 volts (en pasos de 0.5 volts) y de 0 a -5 volts, en la misma secuencia.

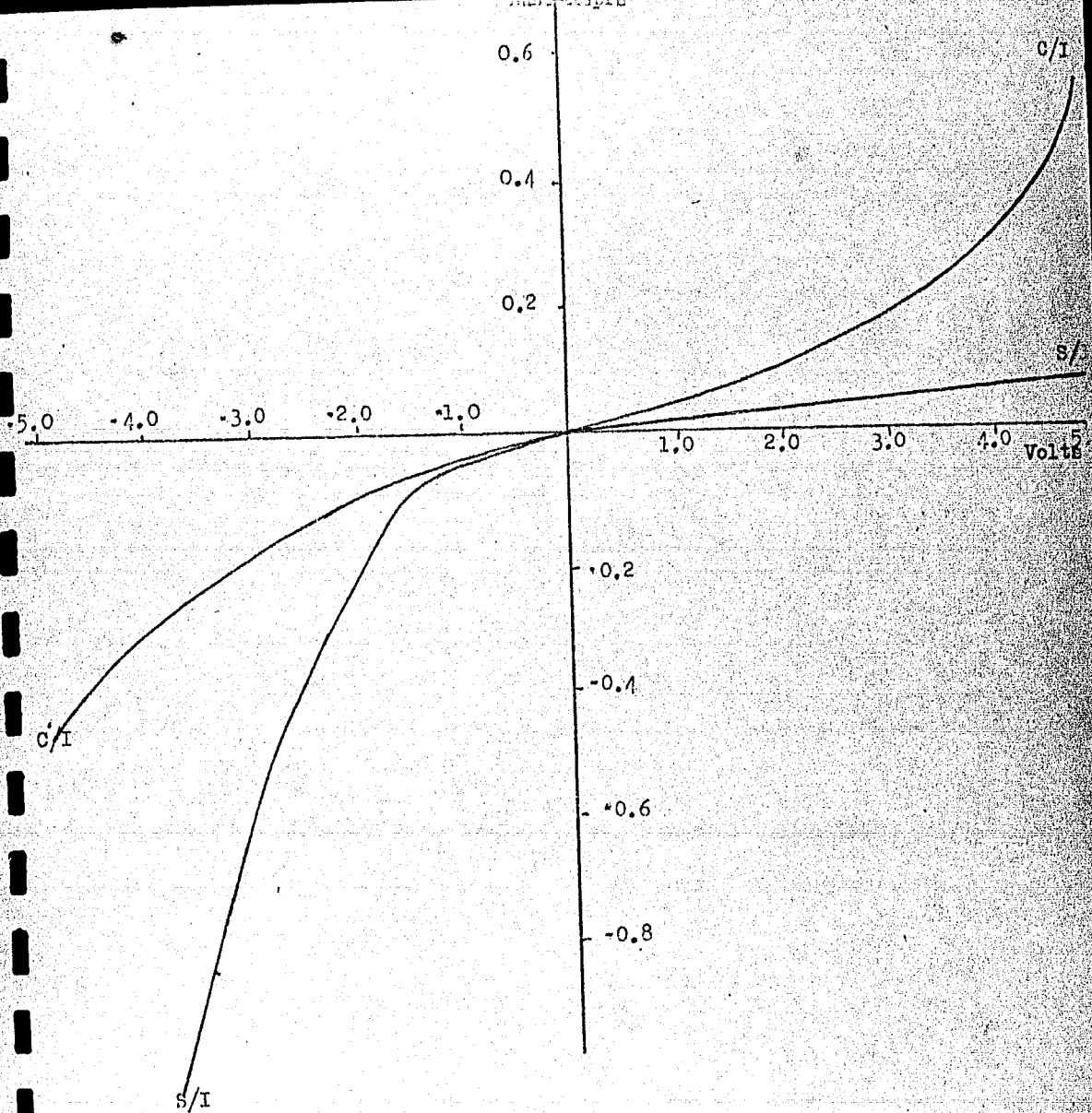


Figura 34. La característica I-V obtenida con el electrómetro en un punto tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $F_5$  para voltajes positivos y negativos aplicados de 0 a 5 volts (en pasos de 0.5 volts) y de 0 a -5 volts, en la misma secuencia.



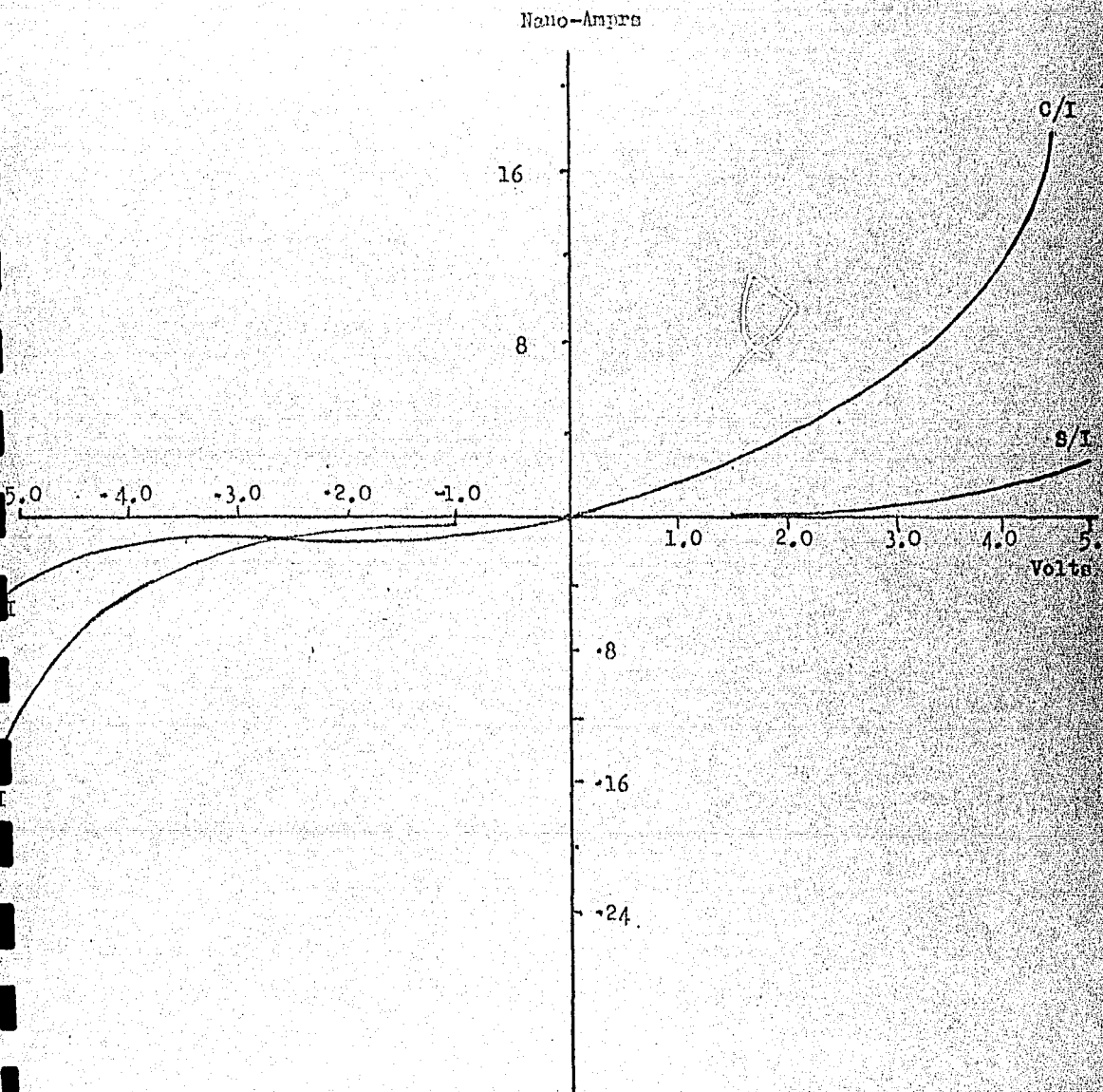


Figura 35. La característica I-V obtenida con el electrómetro en un punto tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $F_4$  para voltajes positivos y negativos aplicados de 0 a 5 volts (en pasos de 0.5 volts) y de 0 a -5 volts, en la misma secuencia.

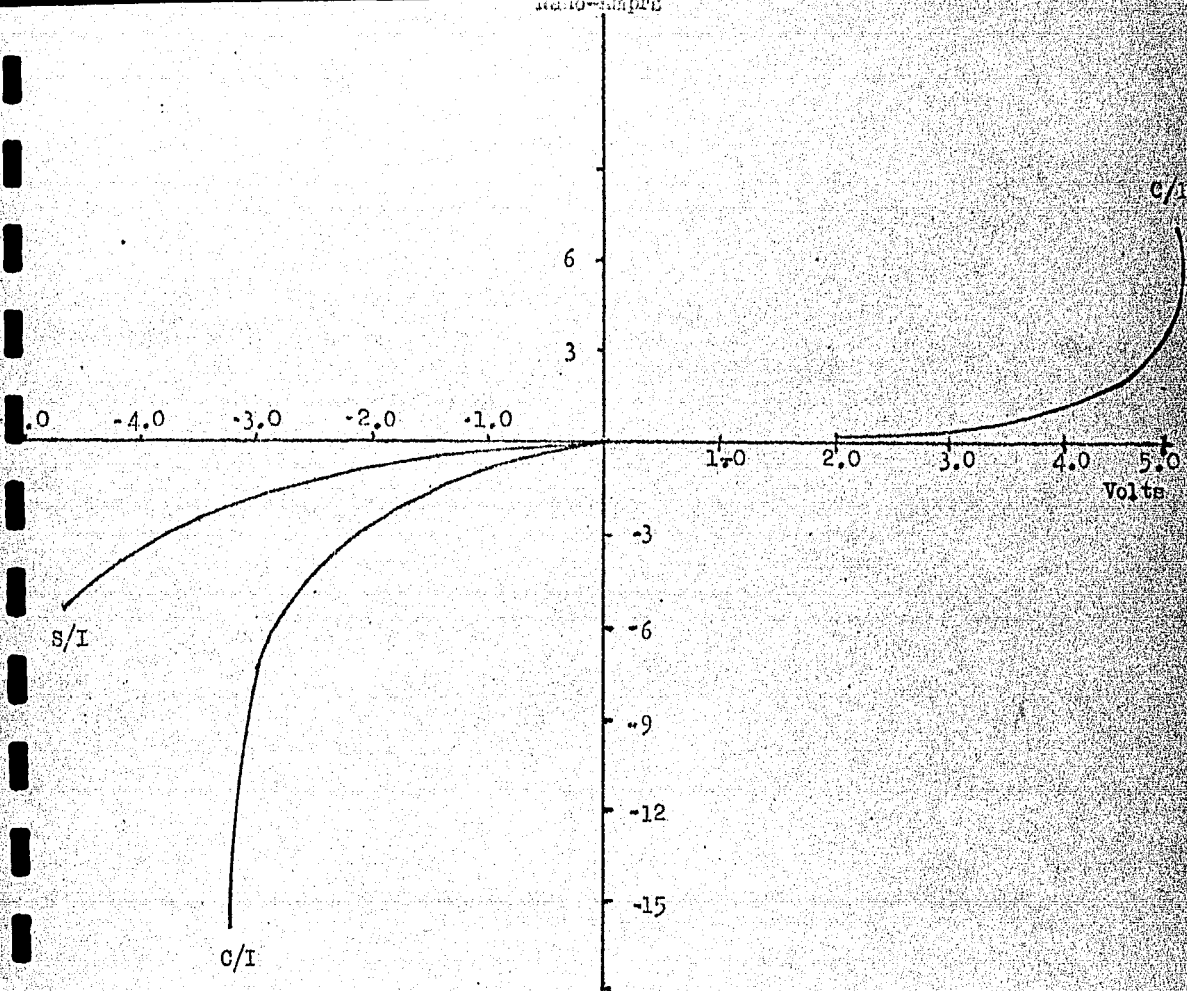


Figura 36. La característica I-V obtenida con el electrómetro en un punto tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $F_4$  para voltajes positivos y negativos aplicados de 0 a 5 volts (en pasos de 0.5 volts) y de 0 a -5 volts, en la misma secuencia.

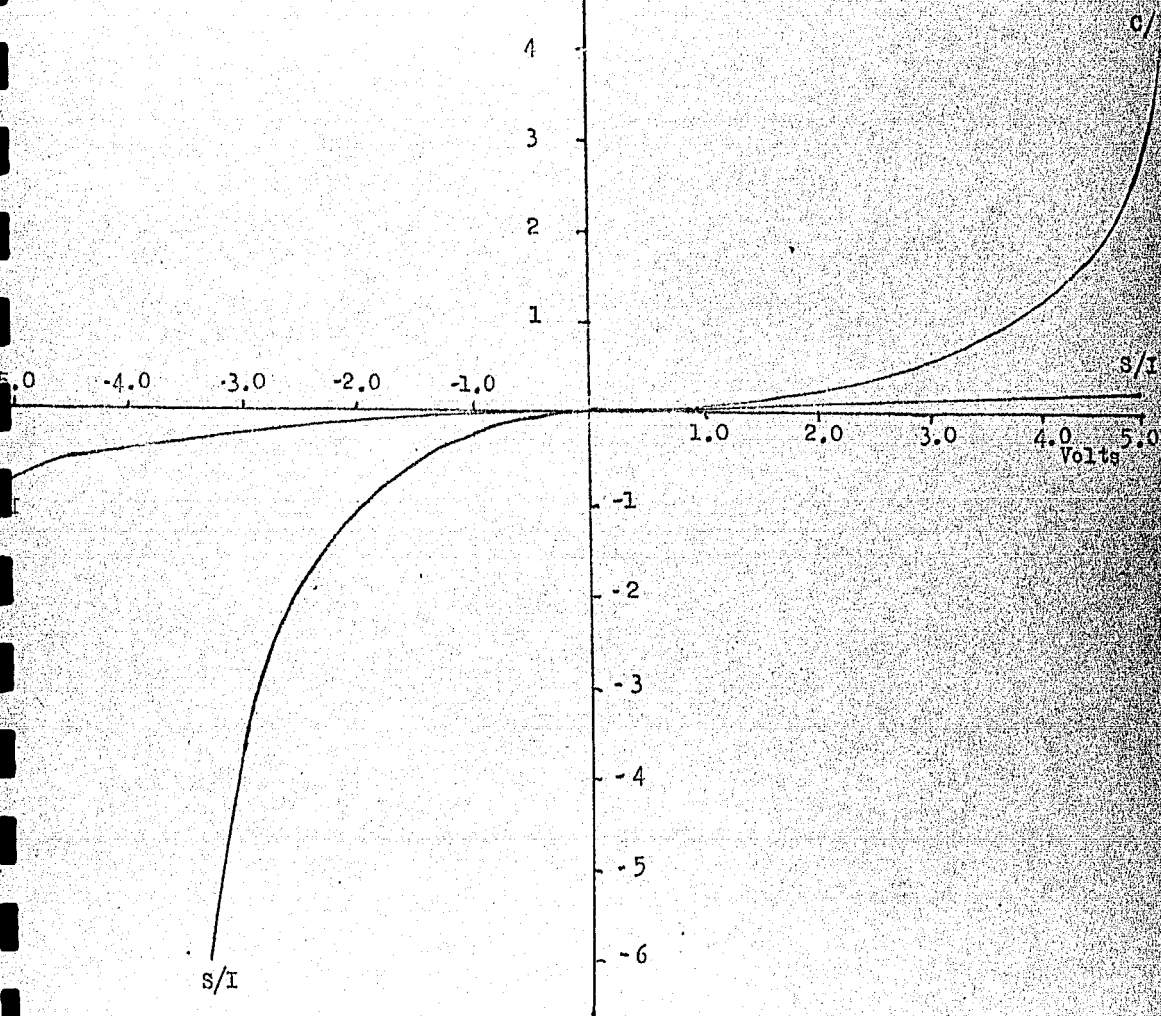


Figura 37. La característica I-V obtenida con el electrómetro en un punto tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $F_4$  para voltajes positivos y negativos aplicados de 0 a 5 volts (en pasos de 0.5 volts) y de 0 a -5 volts, en la misma secuencia.

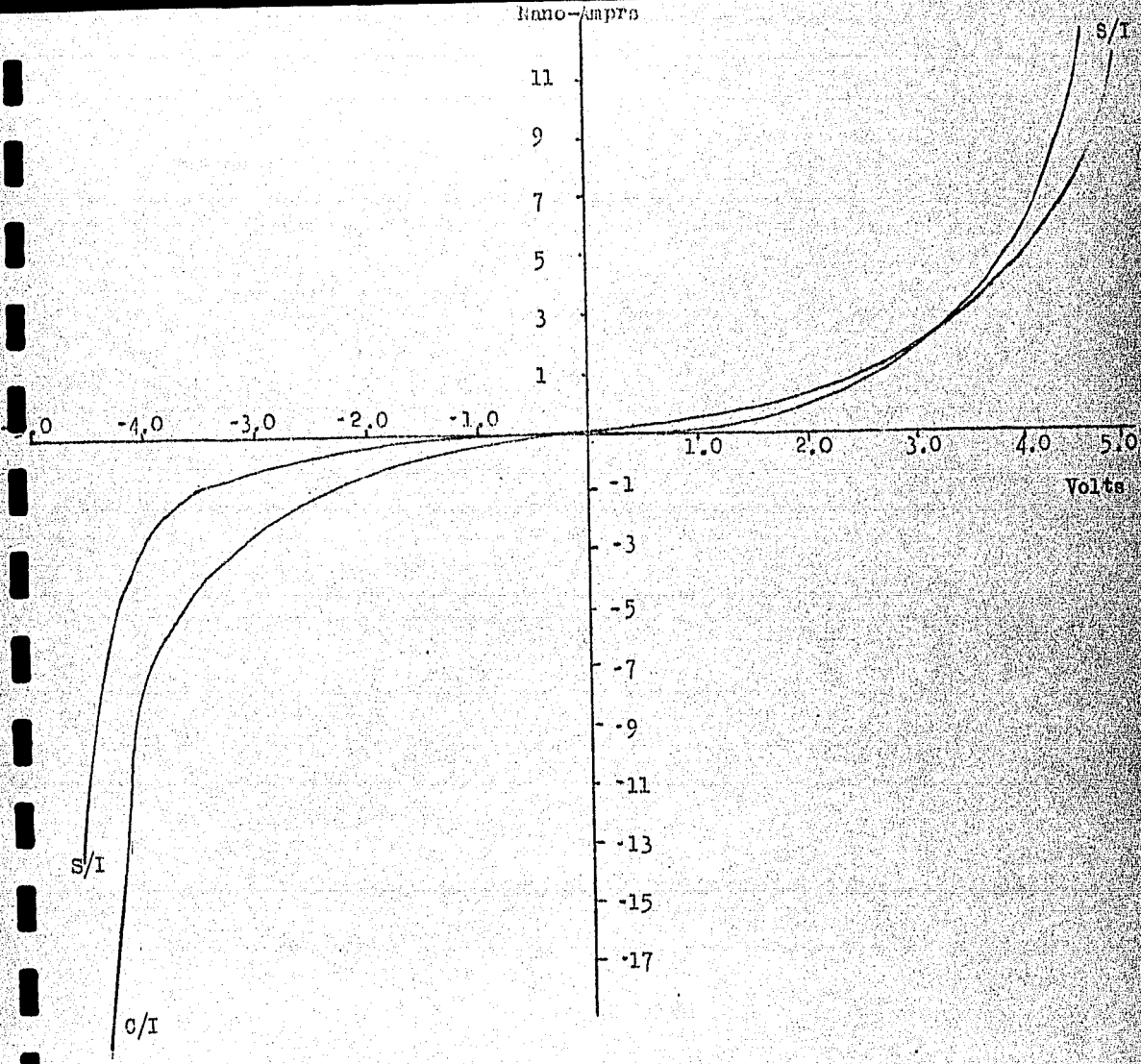


Figura 38. La característica I-V obtenida con el electrómetro en un punto tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $r_4$  para voltajes positivos y negativos aplicados de 0 a 5 volts (en pasos de 0.5 volts) y de 0 a -5 volts, en la misma secuencia.

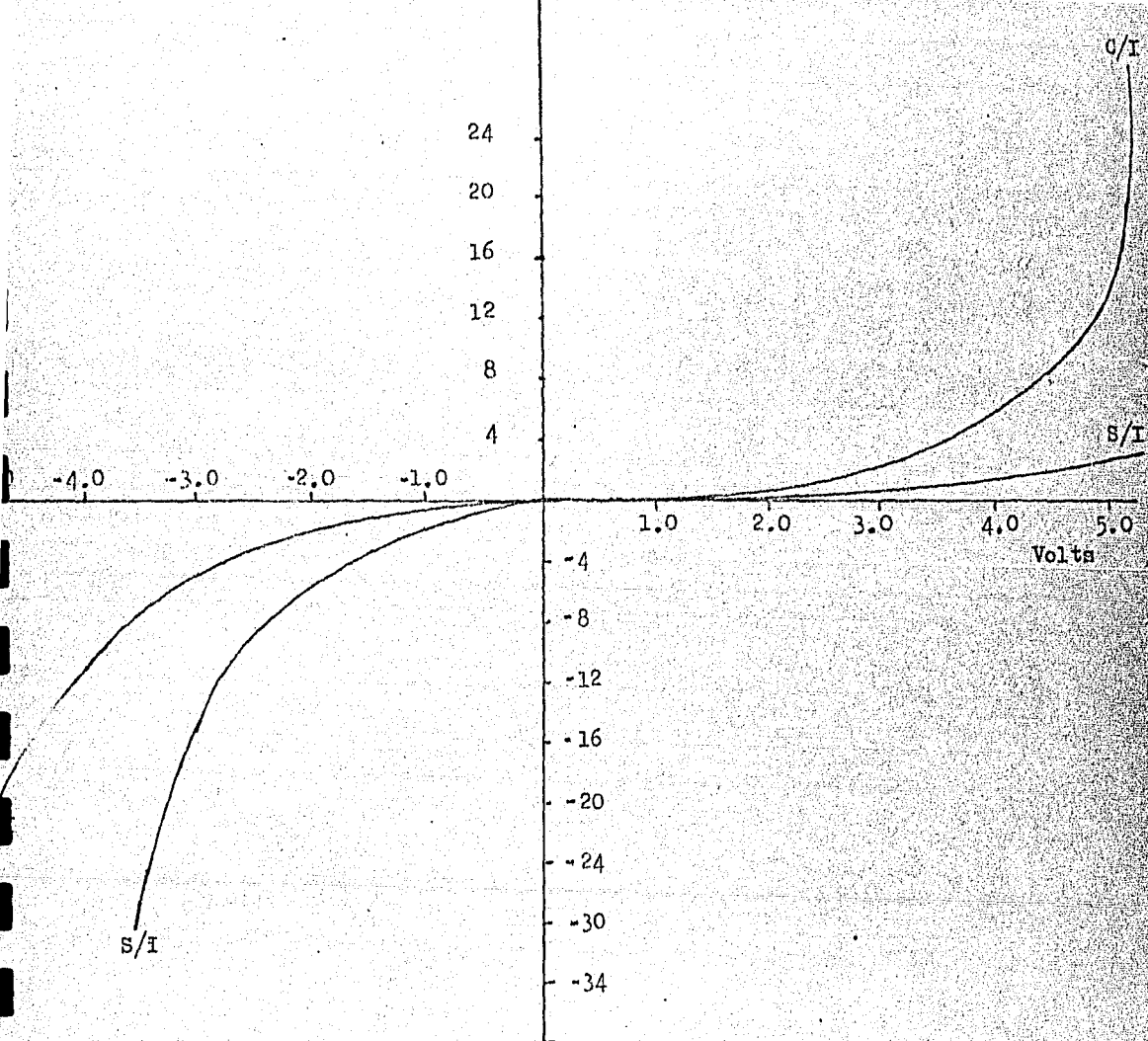


Figura 39. La característica I-V obtenida con el electrómetro en un punto tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $\Gamma_4$  para voltajes positivos y negativos aplicados de 0 a 5 volts (en pasos de 0.5 volts) y de 0 a -5 volts, en la misma secuencia.

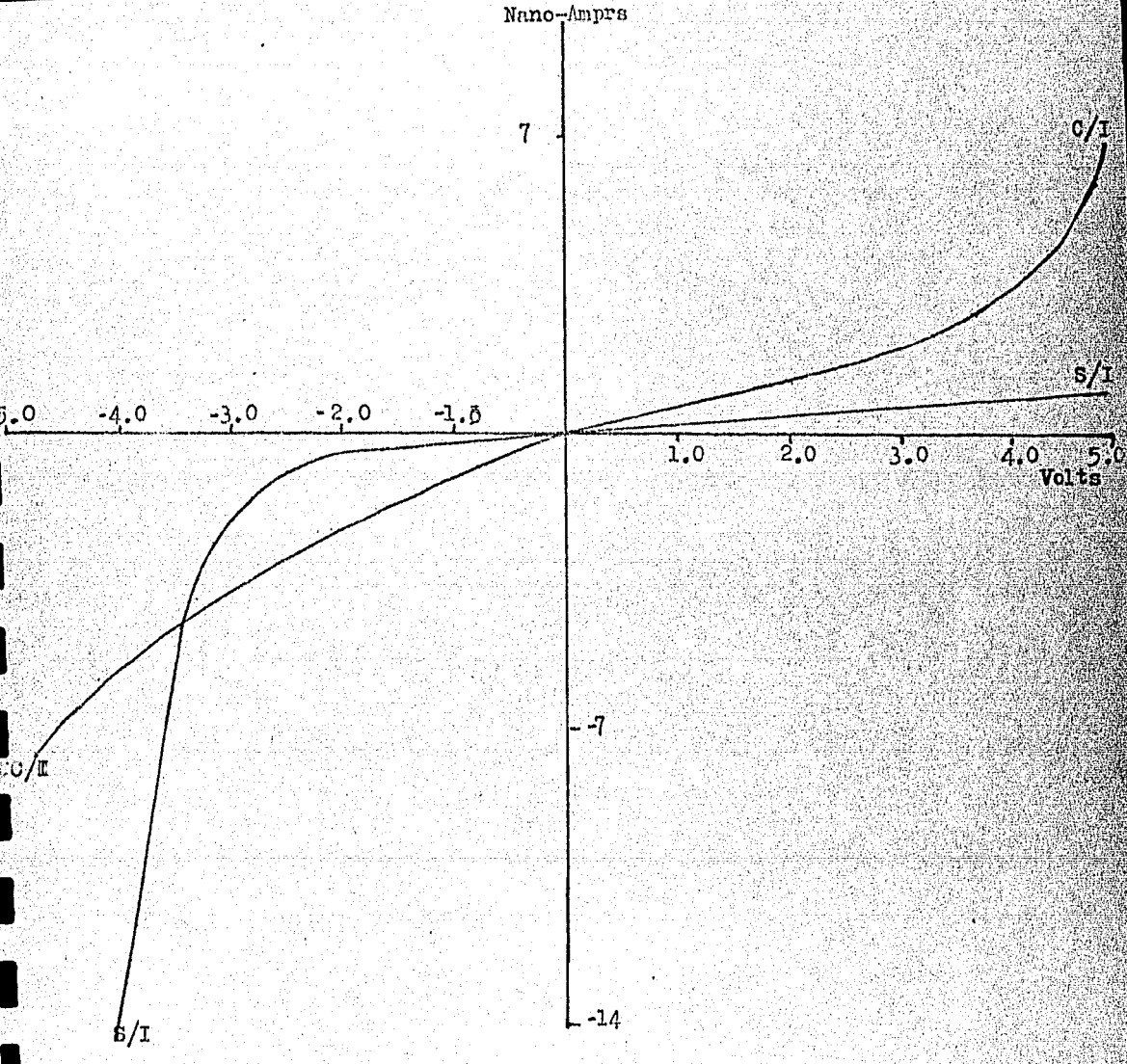


Figura 40. La característica I-V obtenida con el electrómetro en un punto tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $F_4$  para voltajes positivos y negativos aplicados de 0 a 5 volts (en pasos de 0.5 volts) y de 0 a -5 volts, en la misma secuencia.

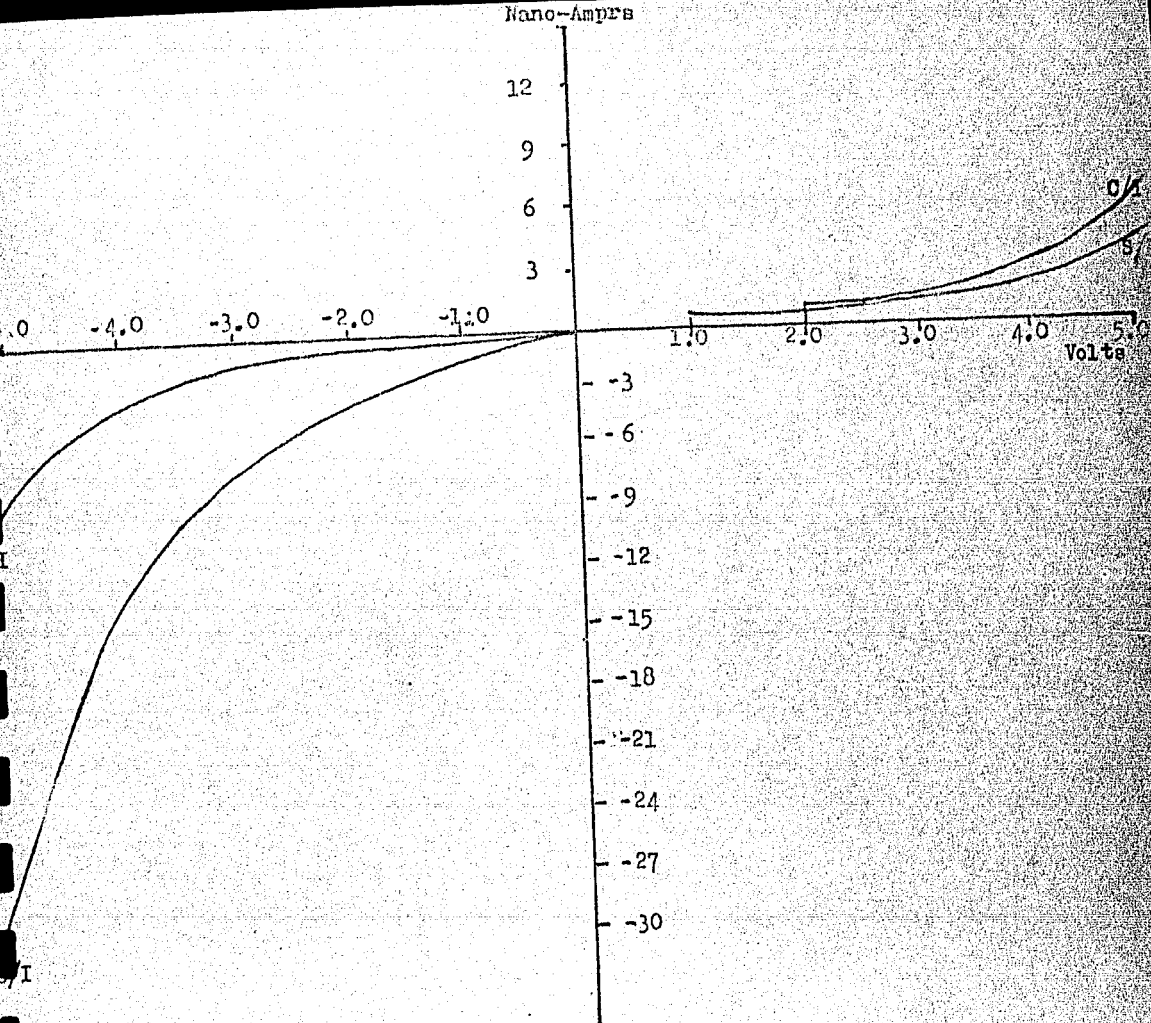


Figura 41. La característica I-V obtenida con el electrómetro en un punto tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $P_4$  para voltajes positivos y negativos aplicados de 0 a 5 volts (en pasos de 0.5 volts) y de 0 a -5 volts, en la misma secuencia.

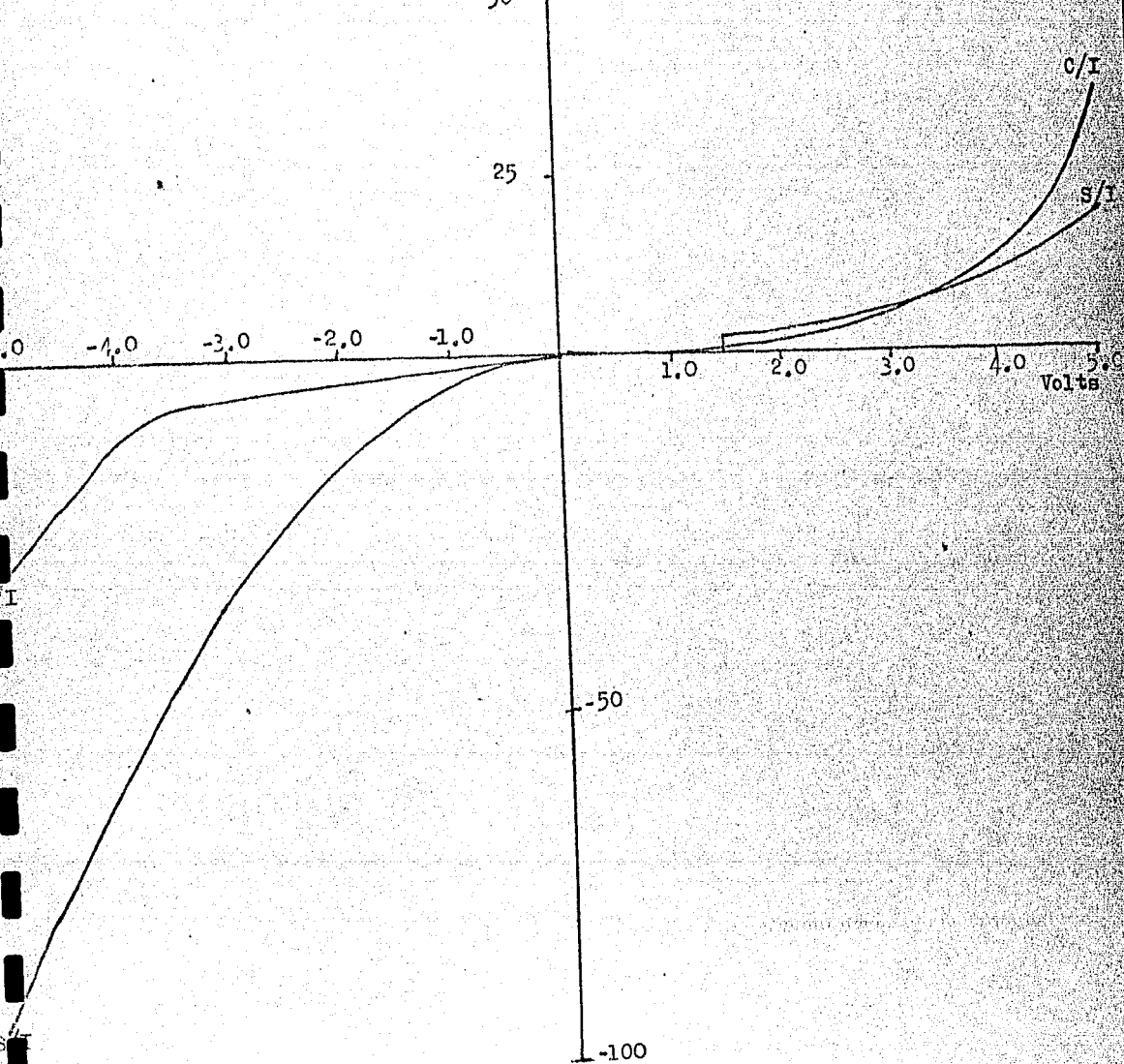


Figura 42. La característica I-V obtenida con el electrómetro en un punto tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $P_4$  para voltajes positivos y negativos aplicados de 0 a 5 volts (en pasos de 0.5 volts) y de 0 a -5 volts, en la misma secuencia.

Nota: No se debe fijar en los resultados más negativos que -2 volts, en donde se nota la ocurrencia de la reacción química.



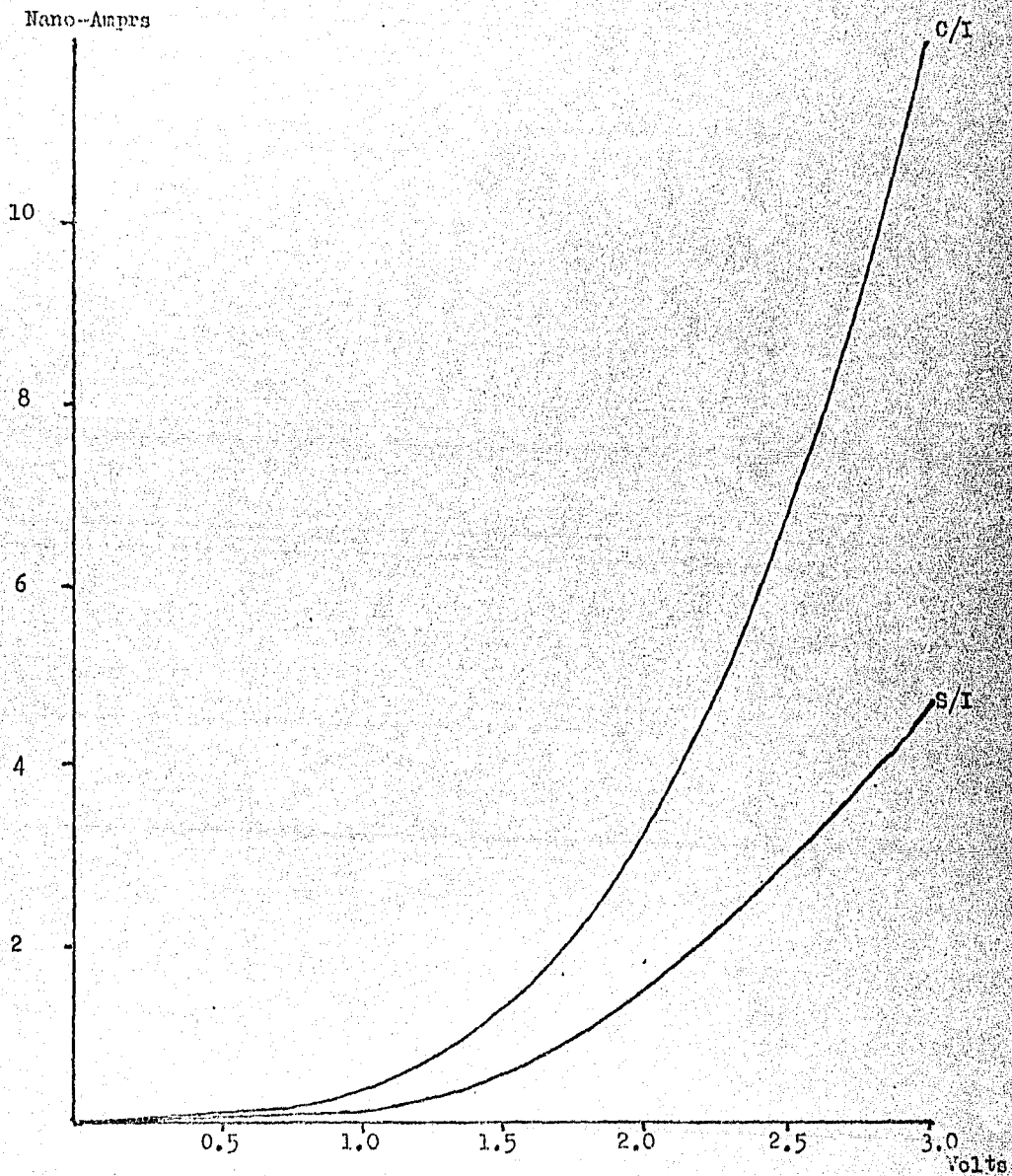


Figura 43. La característica I-V obtenida con el electrómetro en diez puntos tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $V_1$  para voltajes positivos aplicados de 0 a 3 volts (en pasos de 1.5 volts para unos casos y en otros de .5 volts).

Nano-Amperes

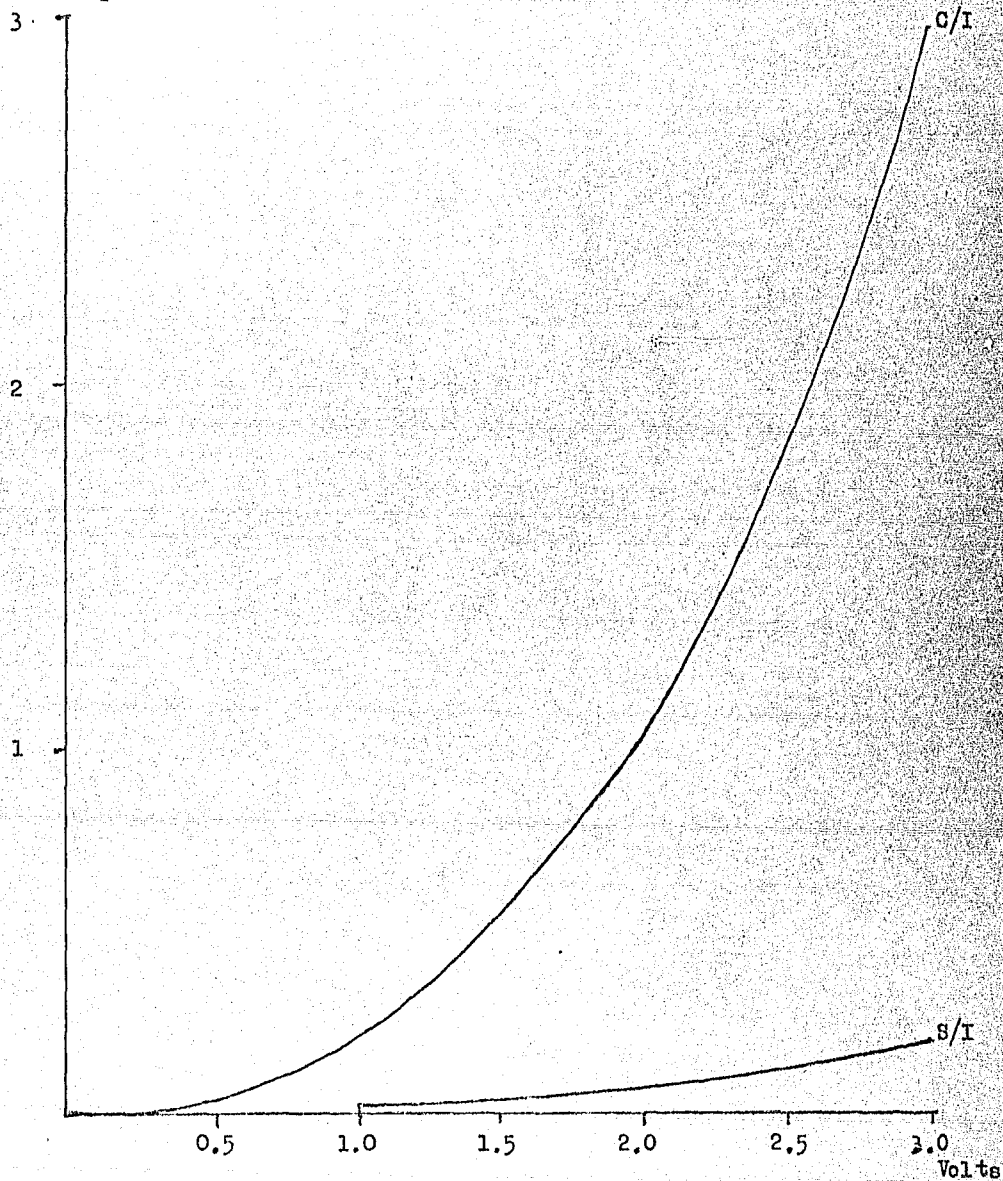


Figura 44. La característica I-V obtenida con el electrómetro en diez puntos tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $V_2$  para voltajes positivos aplicados de 0 a 3 volts (en pasos de 1.5 volts para unos casos y en otros de .5 volts).

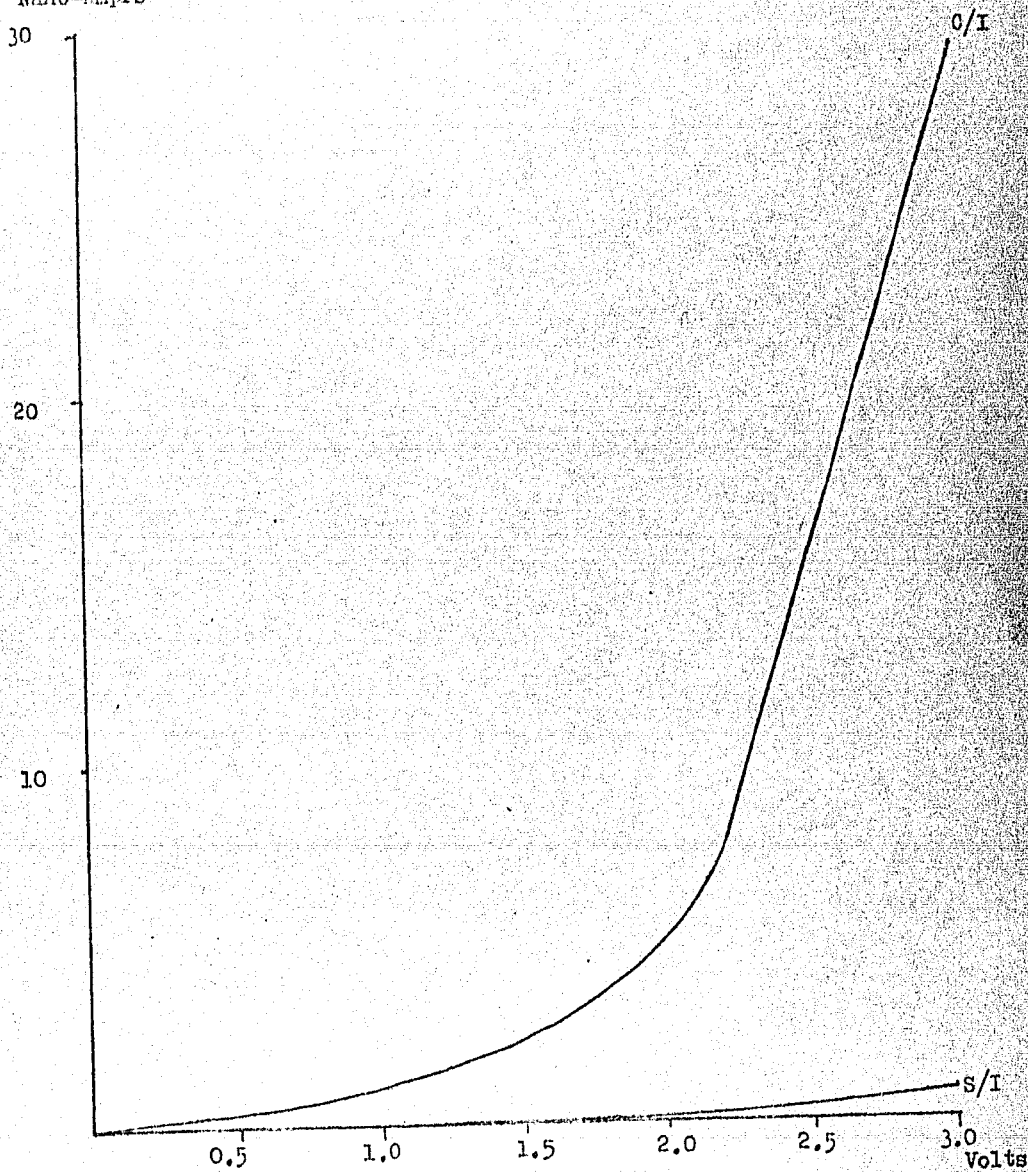


Figura 45. La característica I-V obtenida con el electrómetro en diez puntos tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $V_3$  para voltajes positivos aplicados de 0 a 3 volts (en pasos de 1.5 volts para unos casos y en otros de .5 volts).

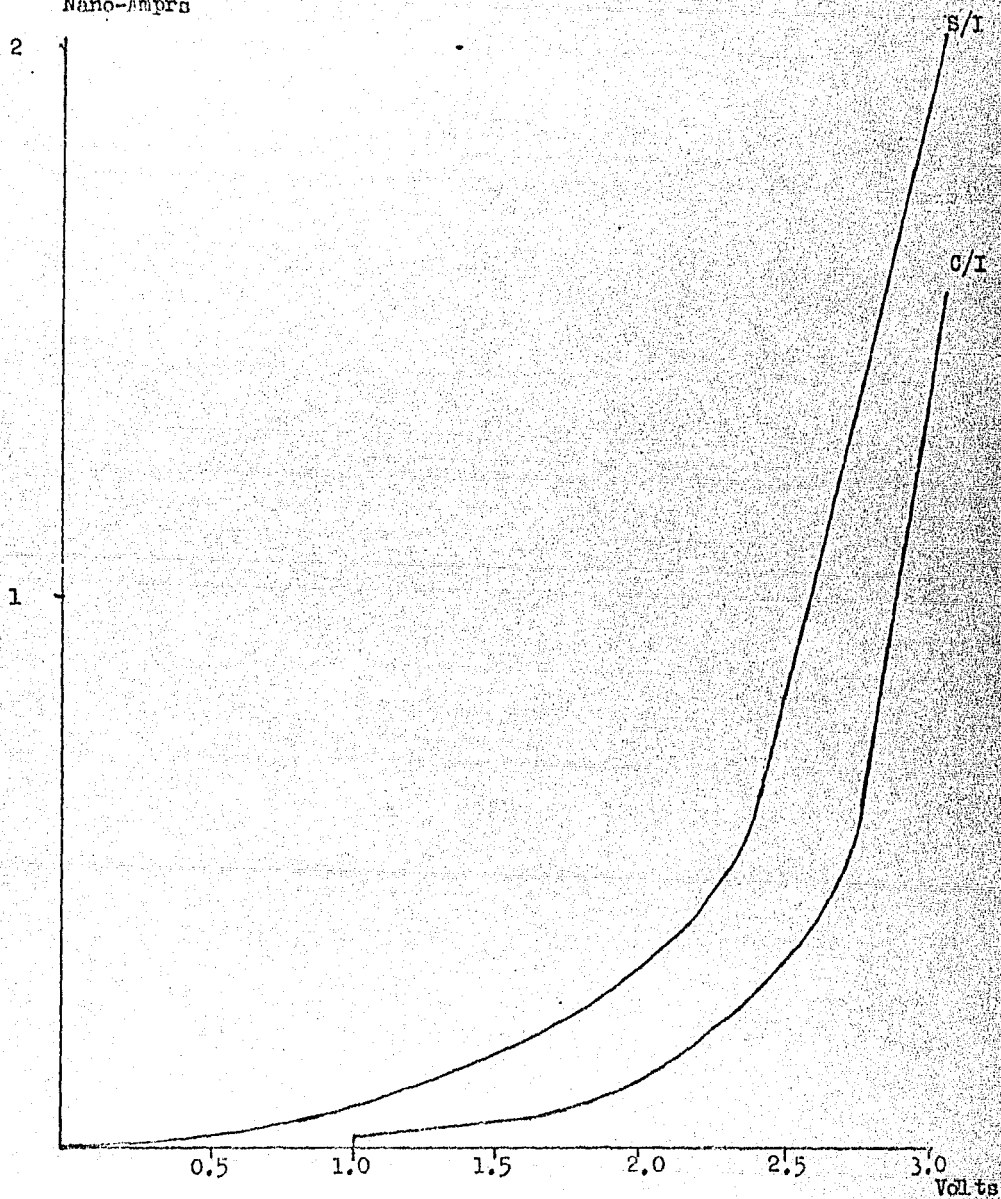


Figura 46. La característica I-V obtenida con el electrómetro en diez puntos tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $V_4$  para voltajes positivos aplicados de 0 a 3 volts (en pasos de 1.5 volts para unos casos y en otros de .5 volts).

Nano-Amperes

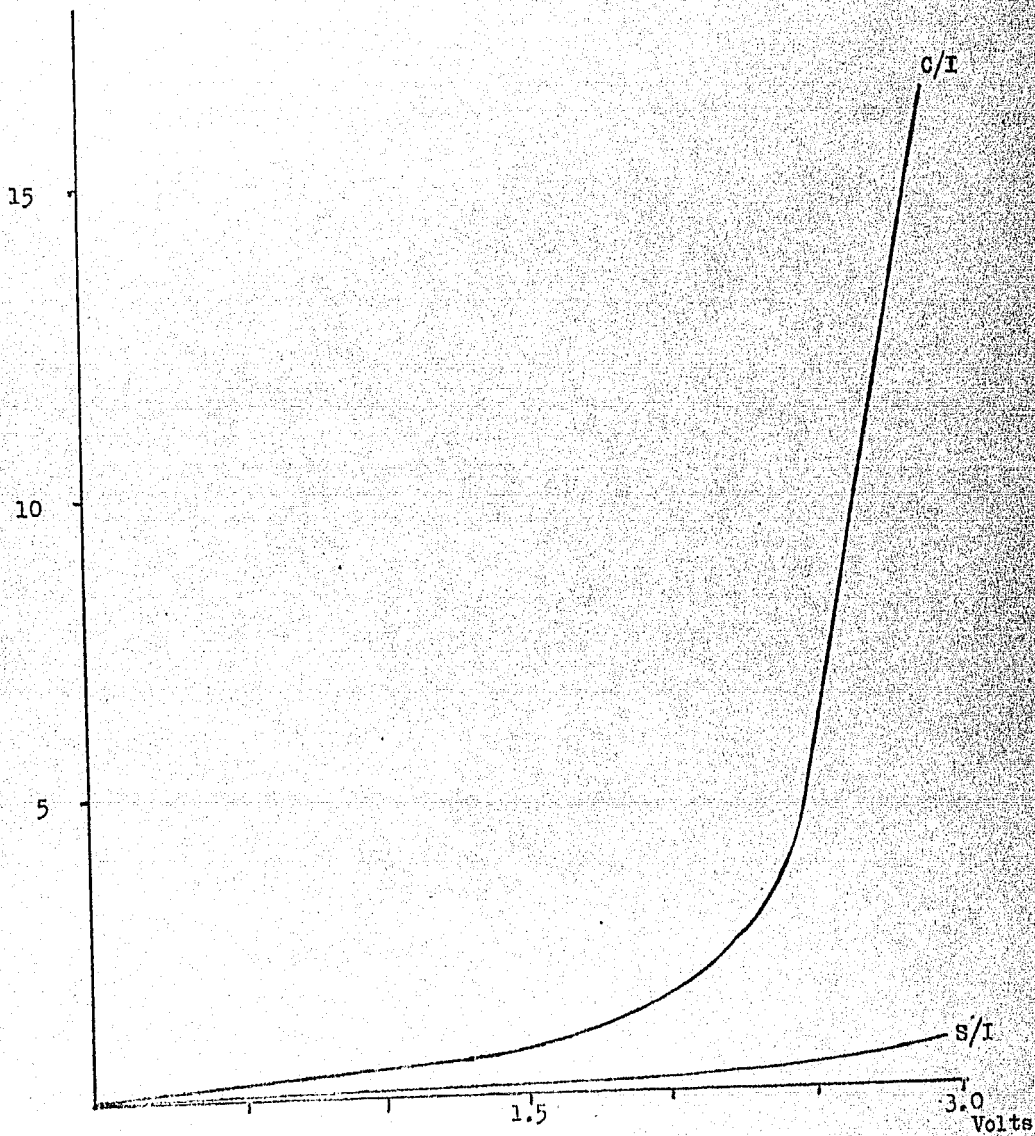


Figura 47. La característica I-V obtenida con el electrómetro en diez puntos tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $V_5$  para voltajes positivos aplicados de 0 a 3 volts (en pasos de 1.5 volts para unos casos y en otros de .5 volts).

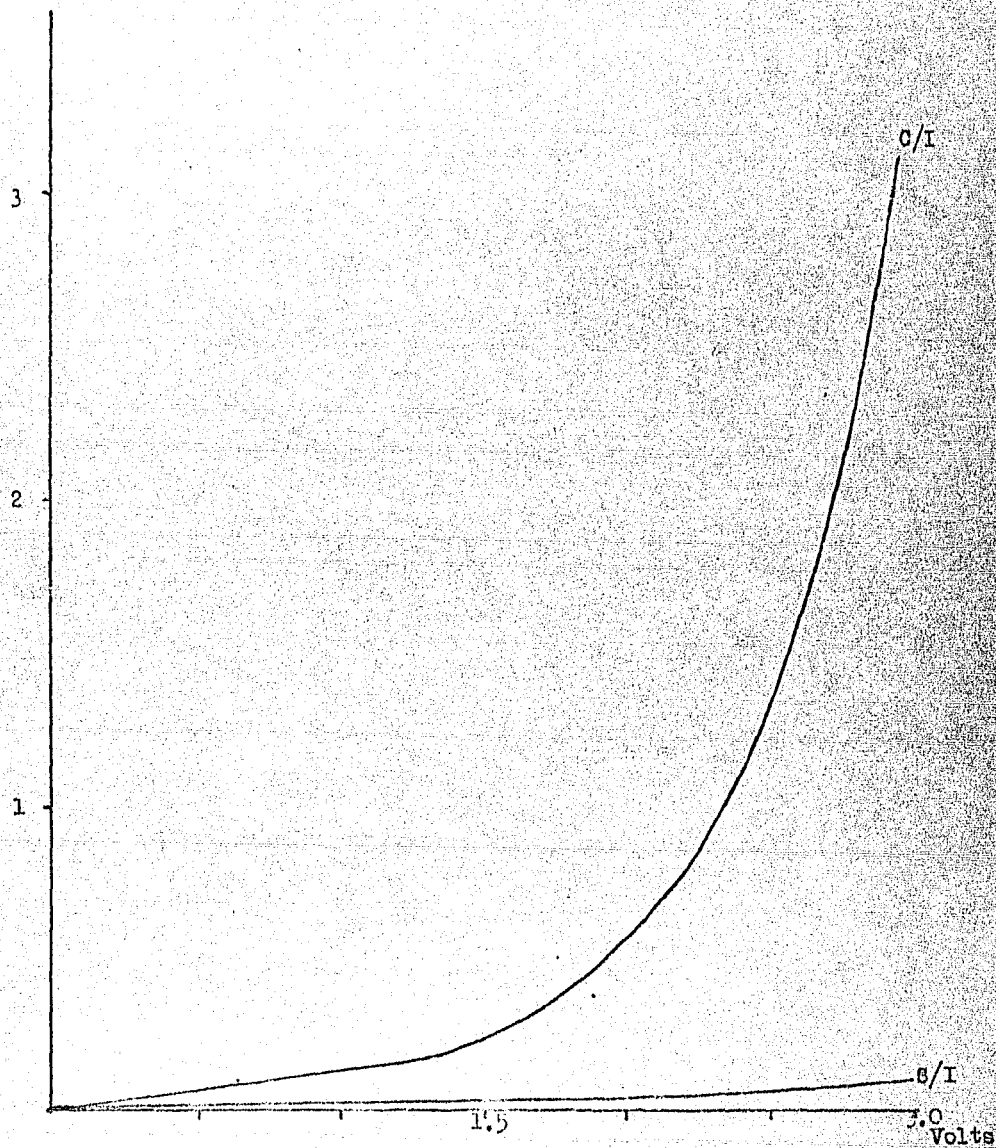


Figura 48. La característica I-V obtenida con el electrómetro en diez puntos tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $V_G$  para voltajes positivos aplicados de 0 a 3 volts (en pasos de 1.5 volts para unos casos y en otros de .5 volts).

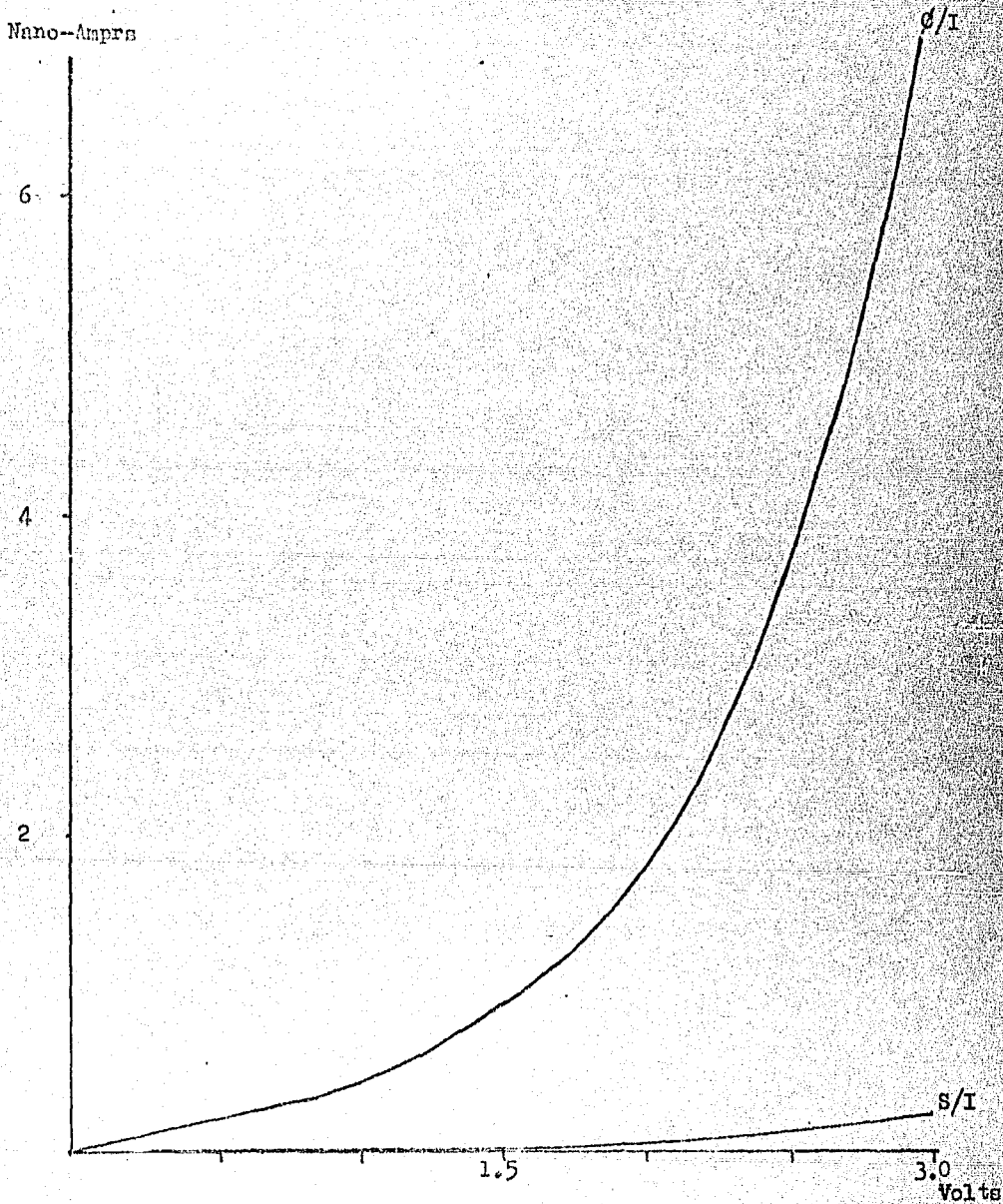


Figura 49. La característica I-V obtenida con el electrómetro en diez puntos tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $V_7$  para voltajes positivos aplicados de 0 a 3 volts (en pasos de 1.5 volts para unos casos y en otros de .5 volts).

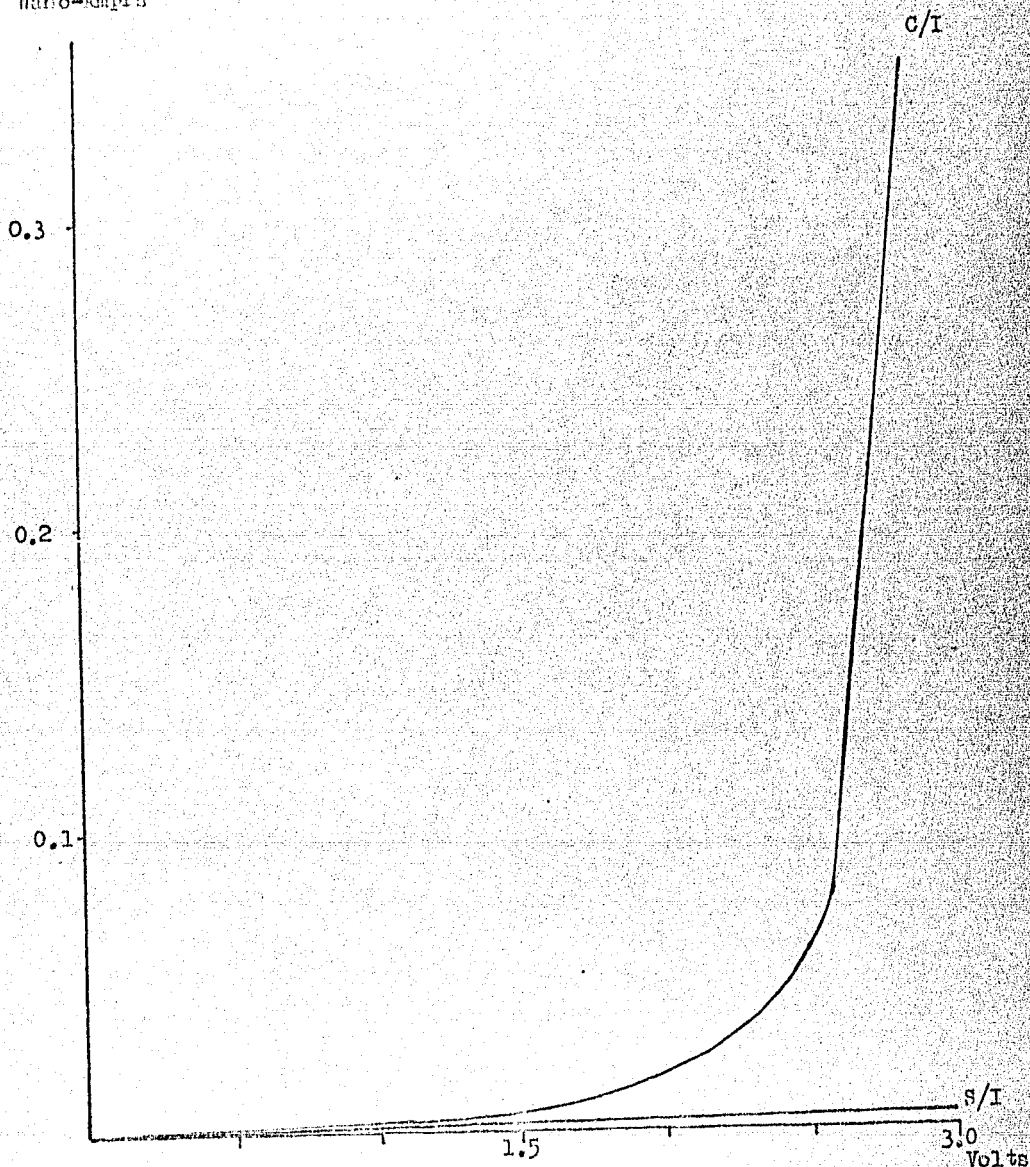


Figura 50. La característica I-V obtenida con el electrómetro en diez puntos tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $V_8$  para voltajes positivos aplicados de 0 a 3 volts (en pasos de 1.5 volts para unos casos y en otros de .5 volts).



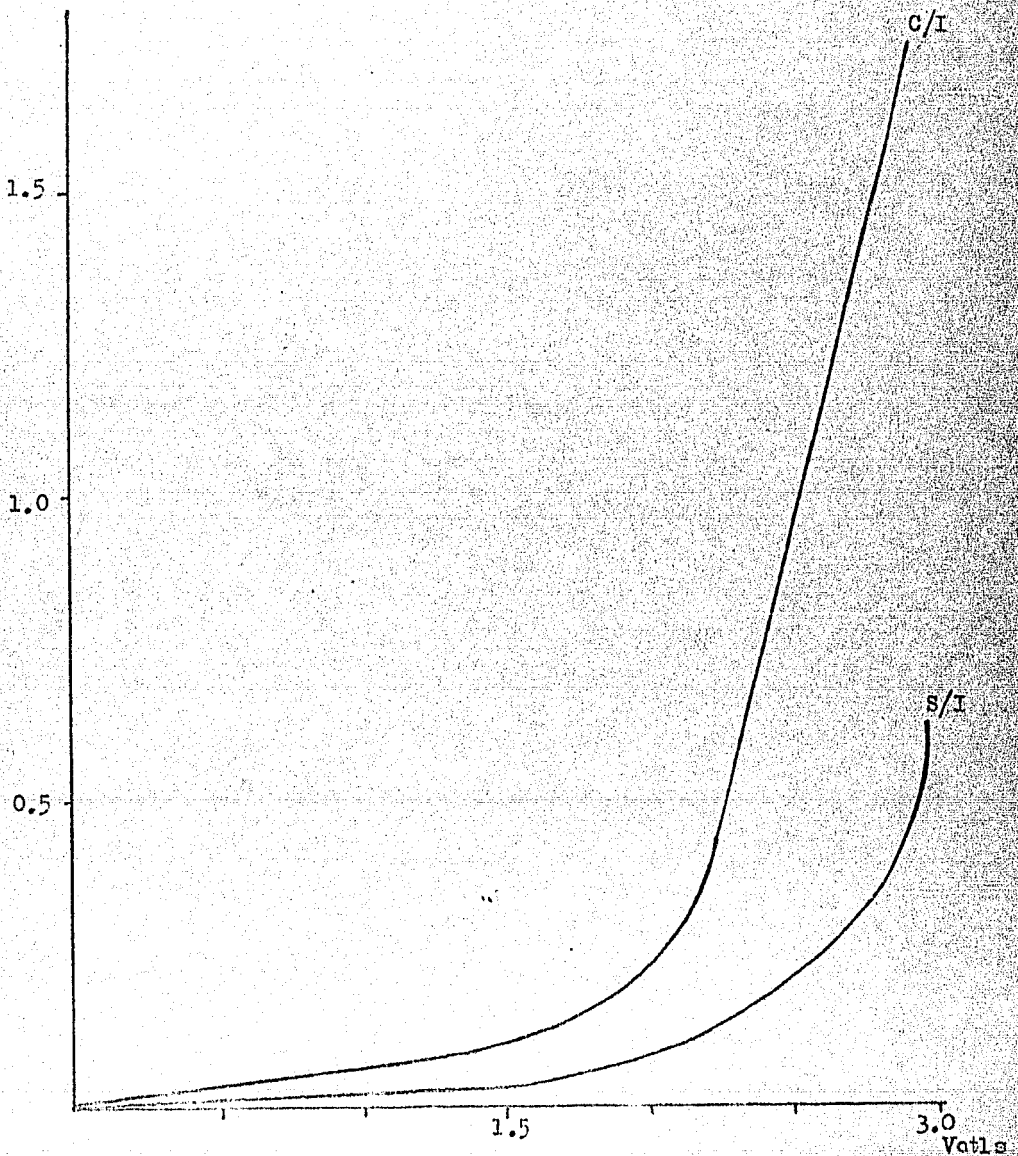


Figura 51. La característica I-V obtenida con el electrómetro en diez puntos tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $V_9$  para voltajes positivos aplicados de 0 a 3 volts (en pasos de 1.5 volts para unos casos y en otros de .5 volts).

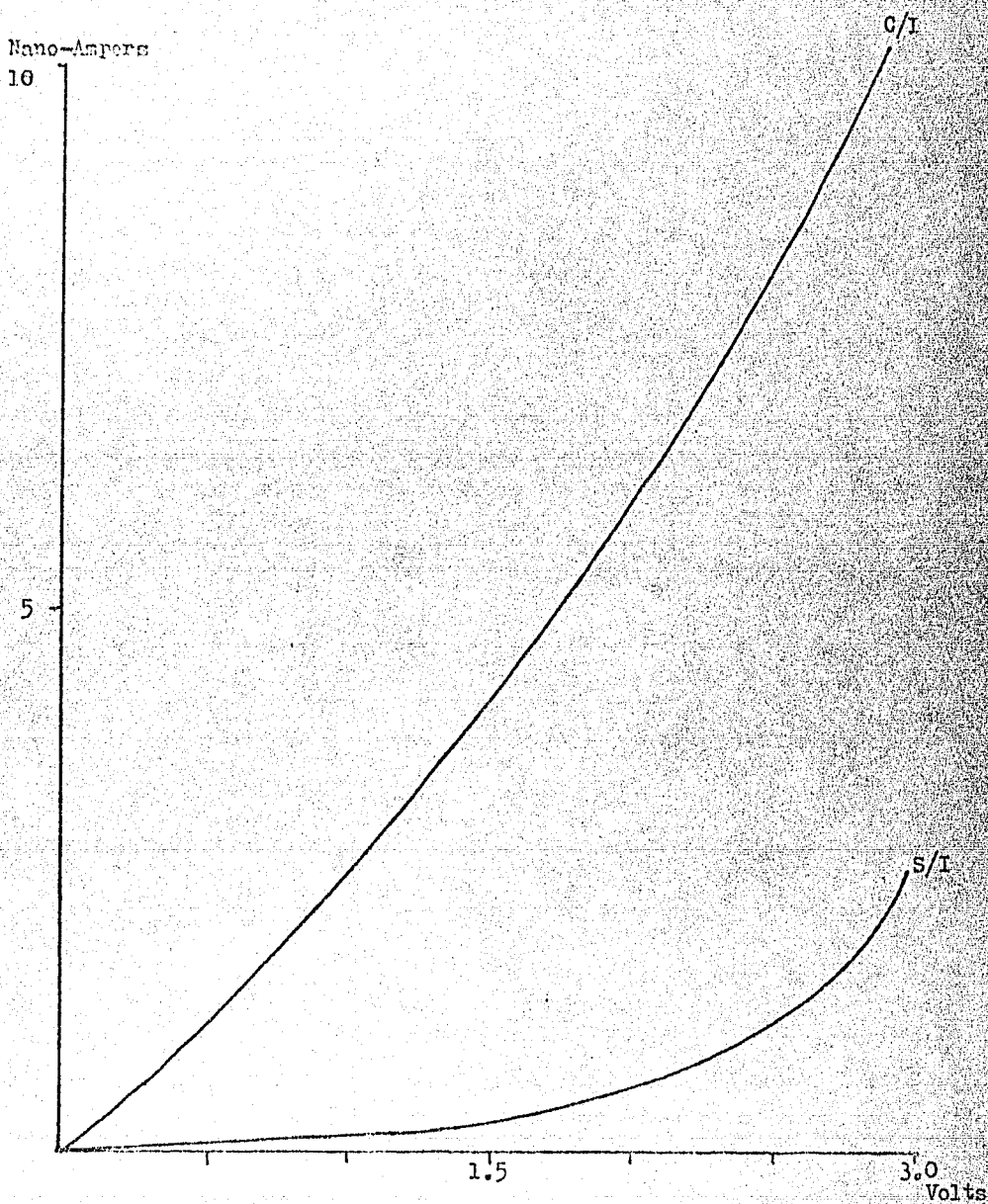


Figura 52. La característica I-V obtenida con el electrómetro en diez puntos tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $V_{11}$  para voltajes positivos aplicados de 0 a 3 volts (en pasos de 1.5 volts para unos casos y en otros de .5 volts).

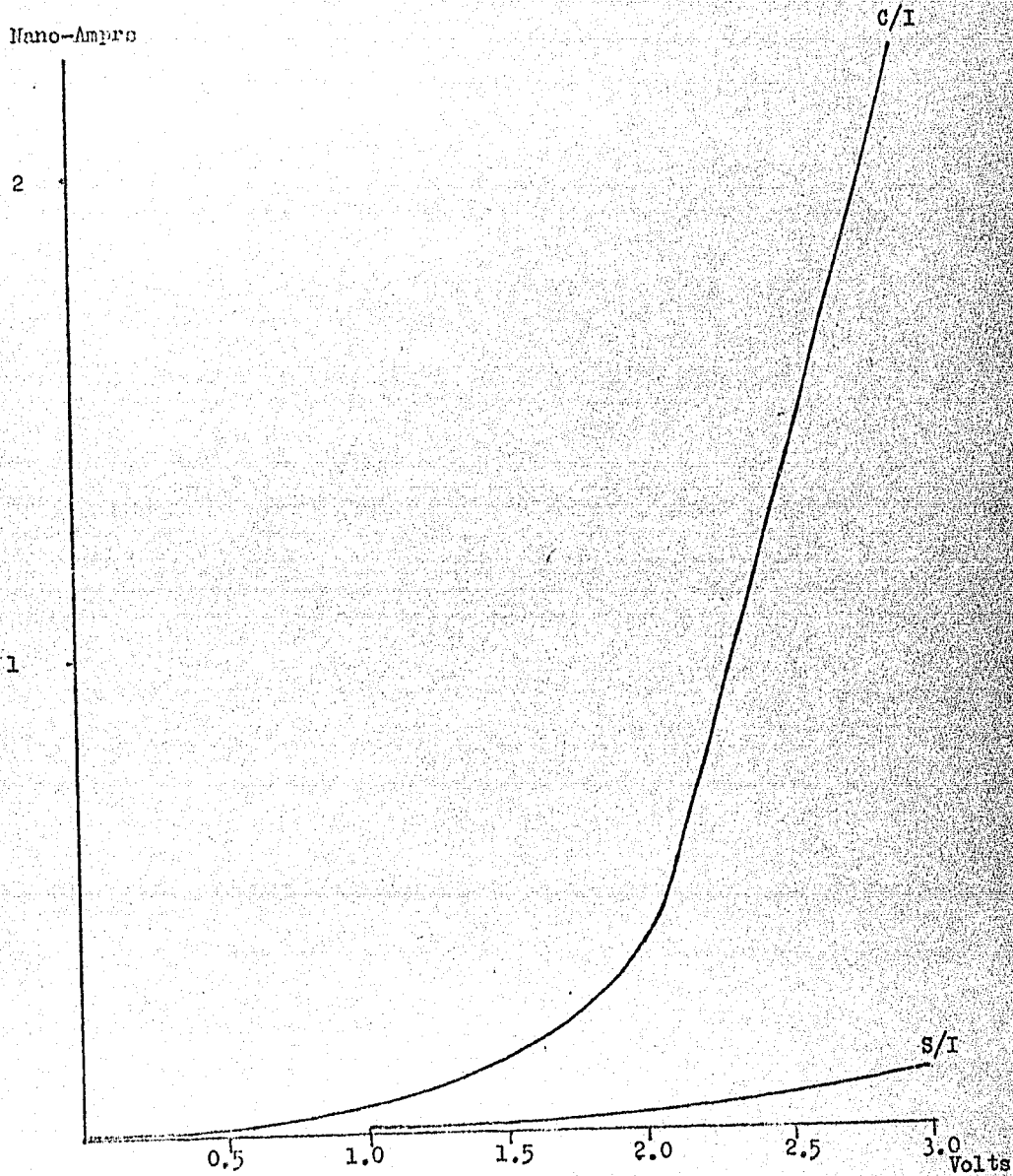


Figura 53. La característica I-V obtenida con el electrómetro en diez puntos tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $V_{1,2}$  para voltajes positivos aplicados de 0 a 3 volts (en pasos de 1.5 volts para unos casos y en otros de .5 volts).

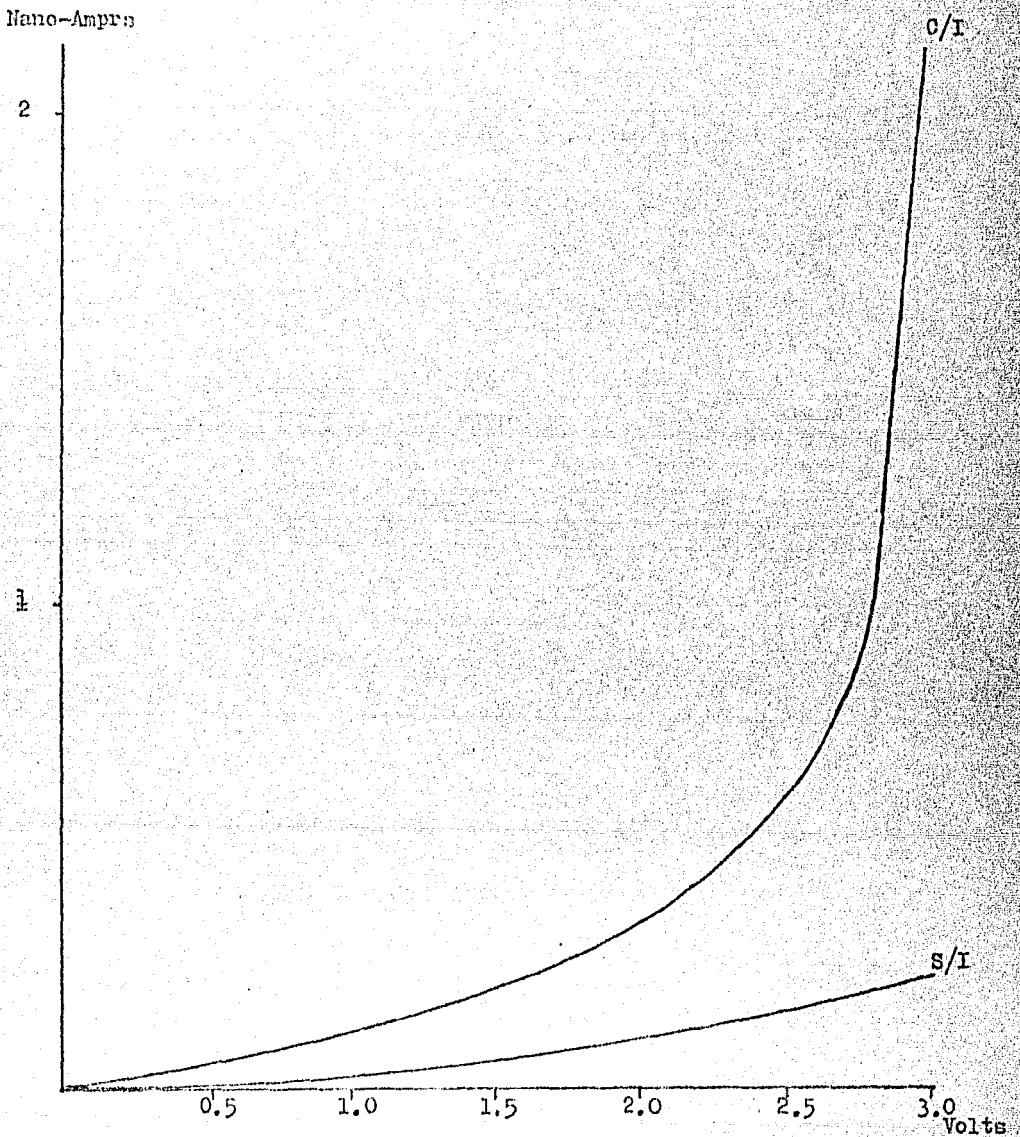


Figura 54. La característica I-V obtenida con el electrómetro en diez puntos tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $V_{16}$  para voltajes positivos aplicados de 0 a 3 volts (en pasos de 1.5 volts para unos casos y en otros de .5 volts).

Nano-Amperes

2.

1

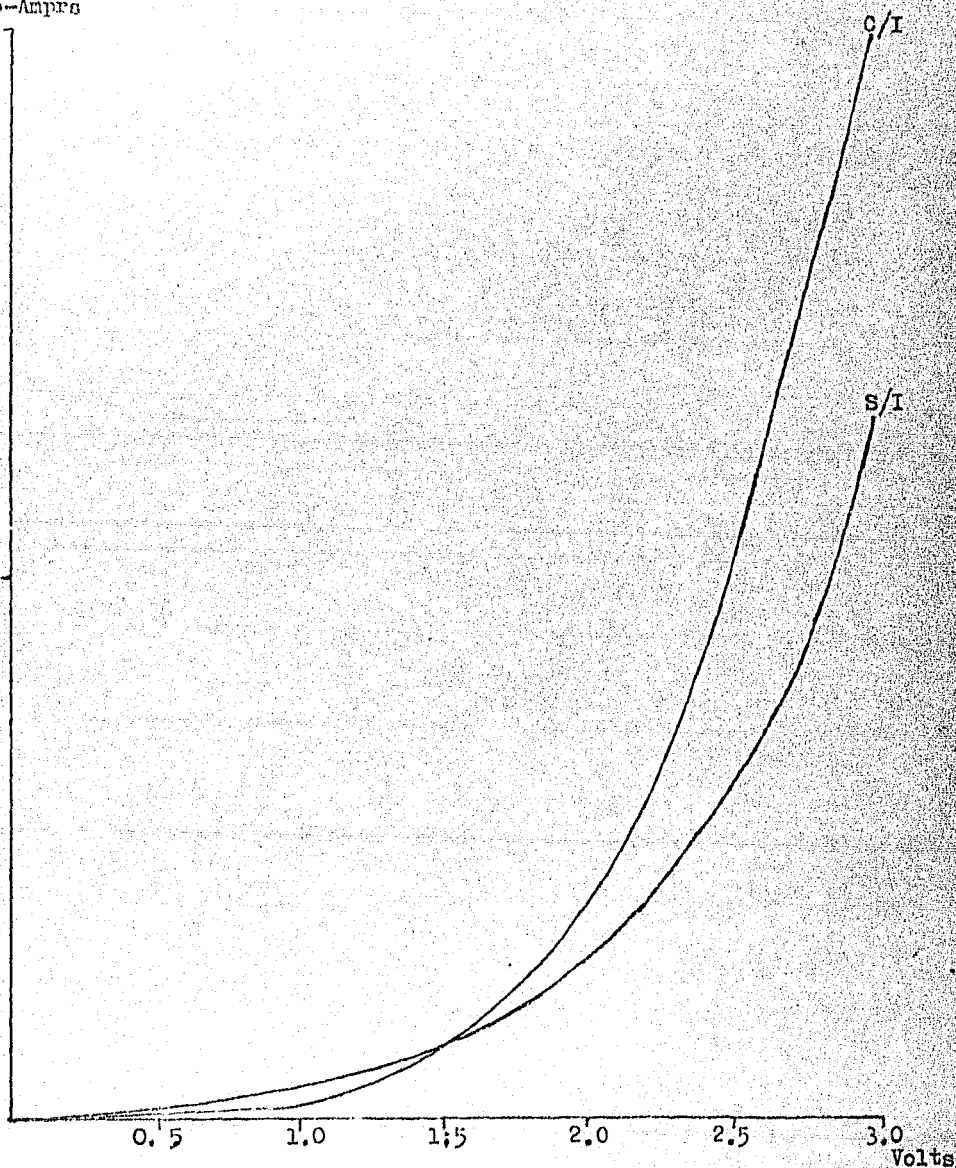


Figura 55. La característica I-V obtenida con el electrómetro en diez puntos tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $L_5$  para voltajes positivos aplicados de 0 a 3 volts (en pasos de 1.5 volts para unos casos y en otros de .5 volts).

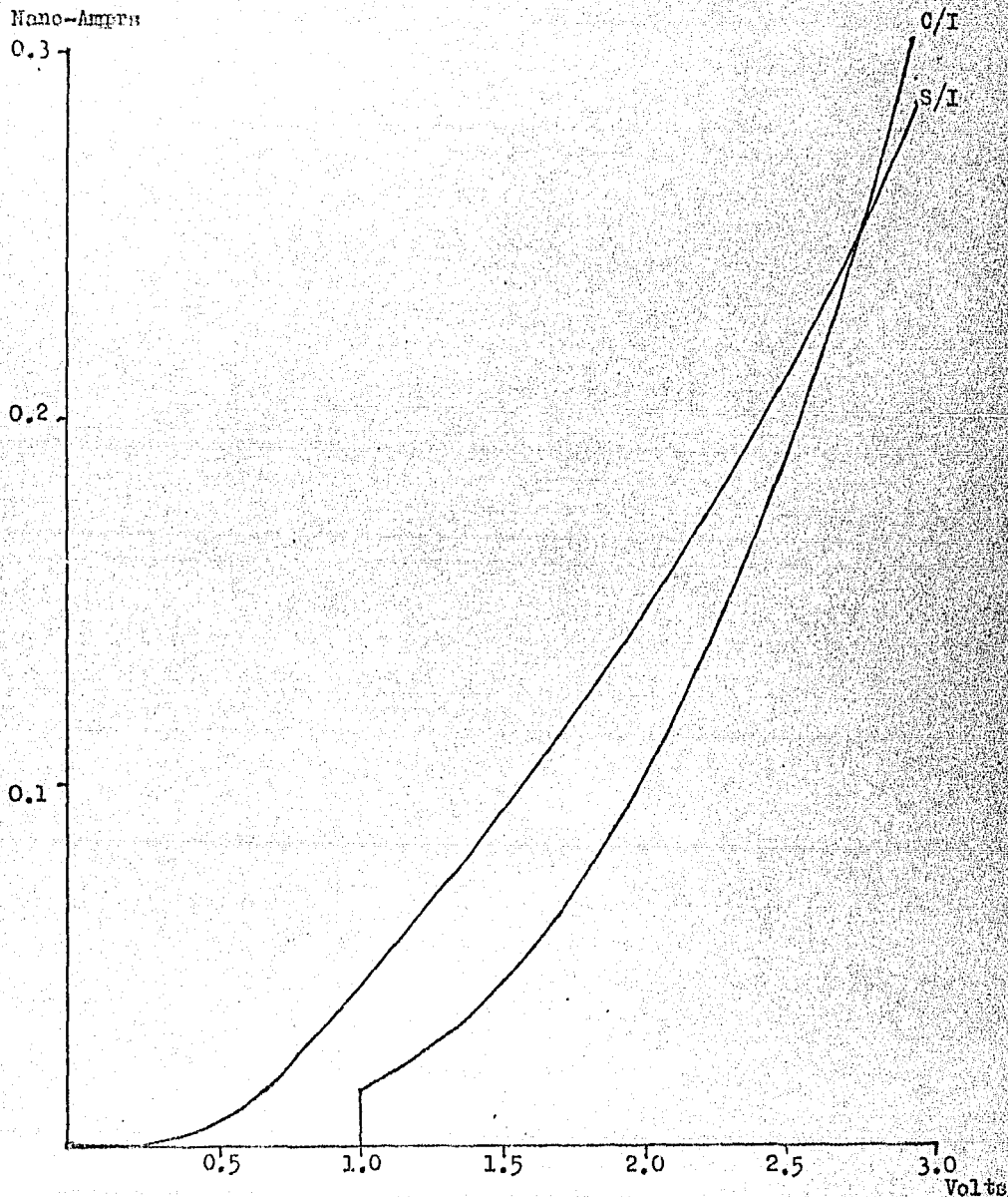


Figura 56. La característica I-V obtenida con el electrómetro en diez puntos tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $L_6$  para voltajes positivos aplicados de 0 a 3 volts (en pasos de 1.5 volts para unos casos y en otros de .5 volts).

Nano-Amprs

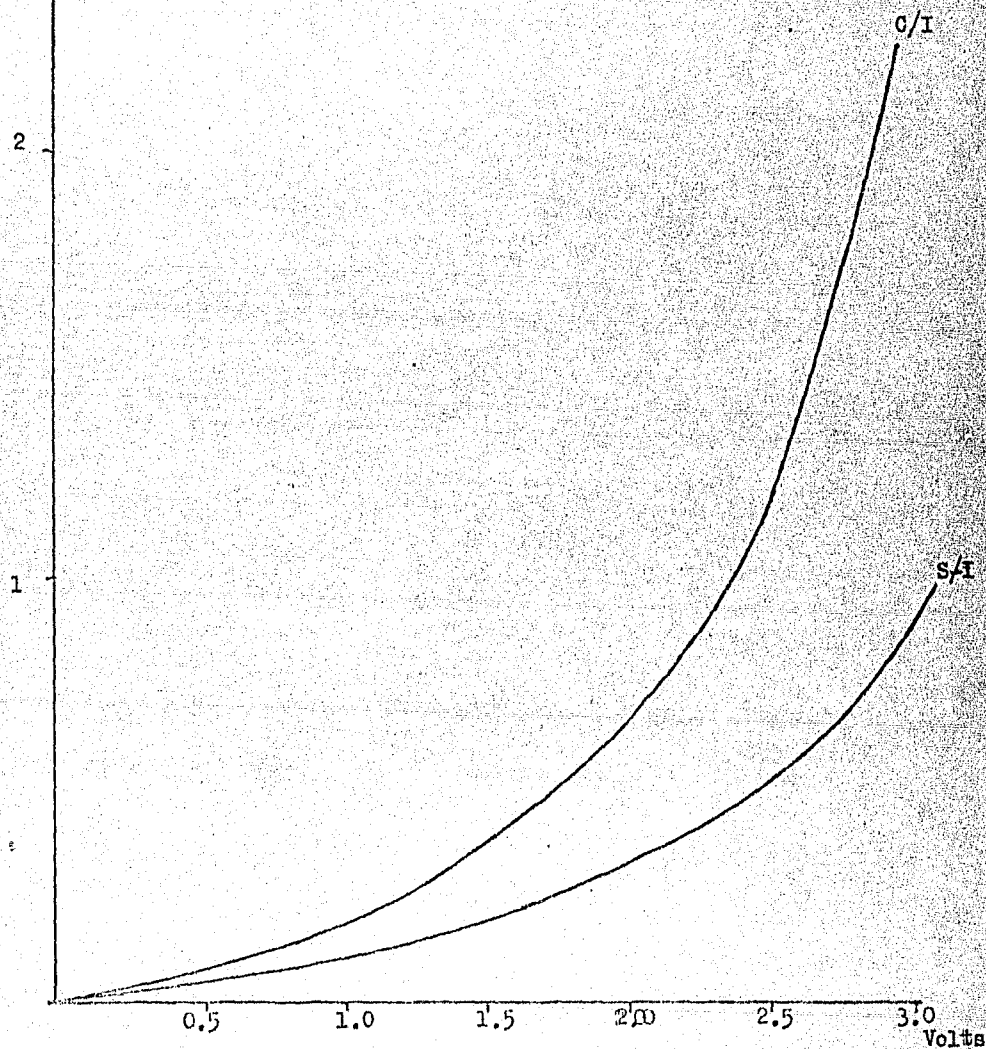


Figura 57. La característica I-V obtenida con el electrómetro en diez puntos tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra L<sub>7</sub> para voltajes positivos aplicados de 0 a 3 volts (en pasos de 1.5 volts para unos casos y en otros de .5 volts).

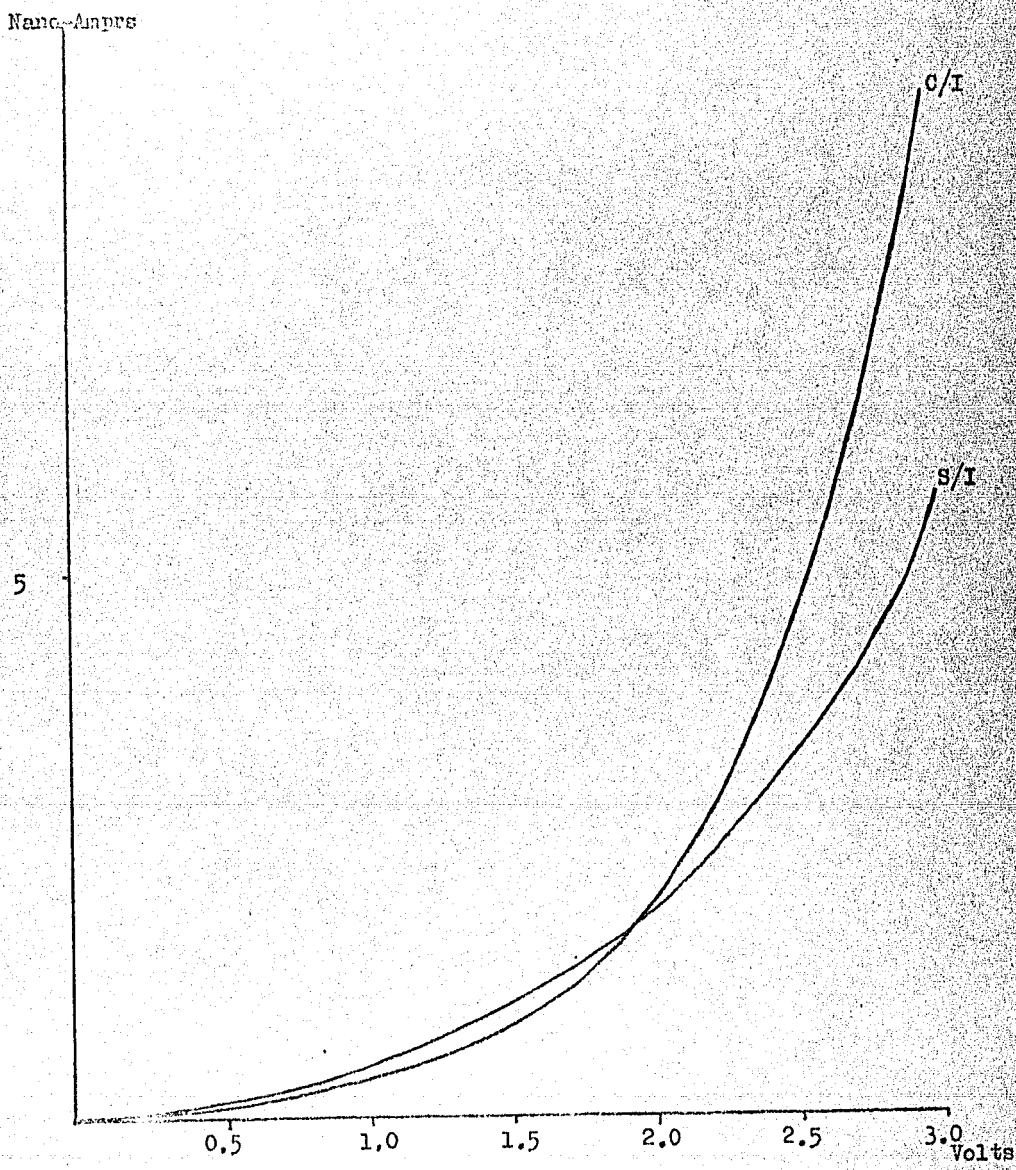


Figura 58. La característica I-V obtenida con el electrómetro en diez puntos tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra  $L_0$  para voltajes positivos aplicados de 0 a 3 volts (en pasos de 1.5 volts para unos casos y en otros de .5 volts).



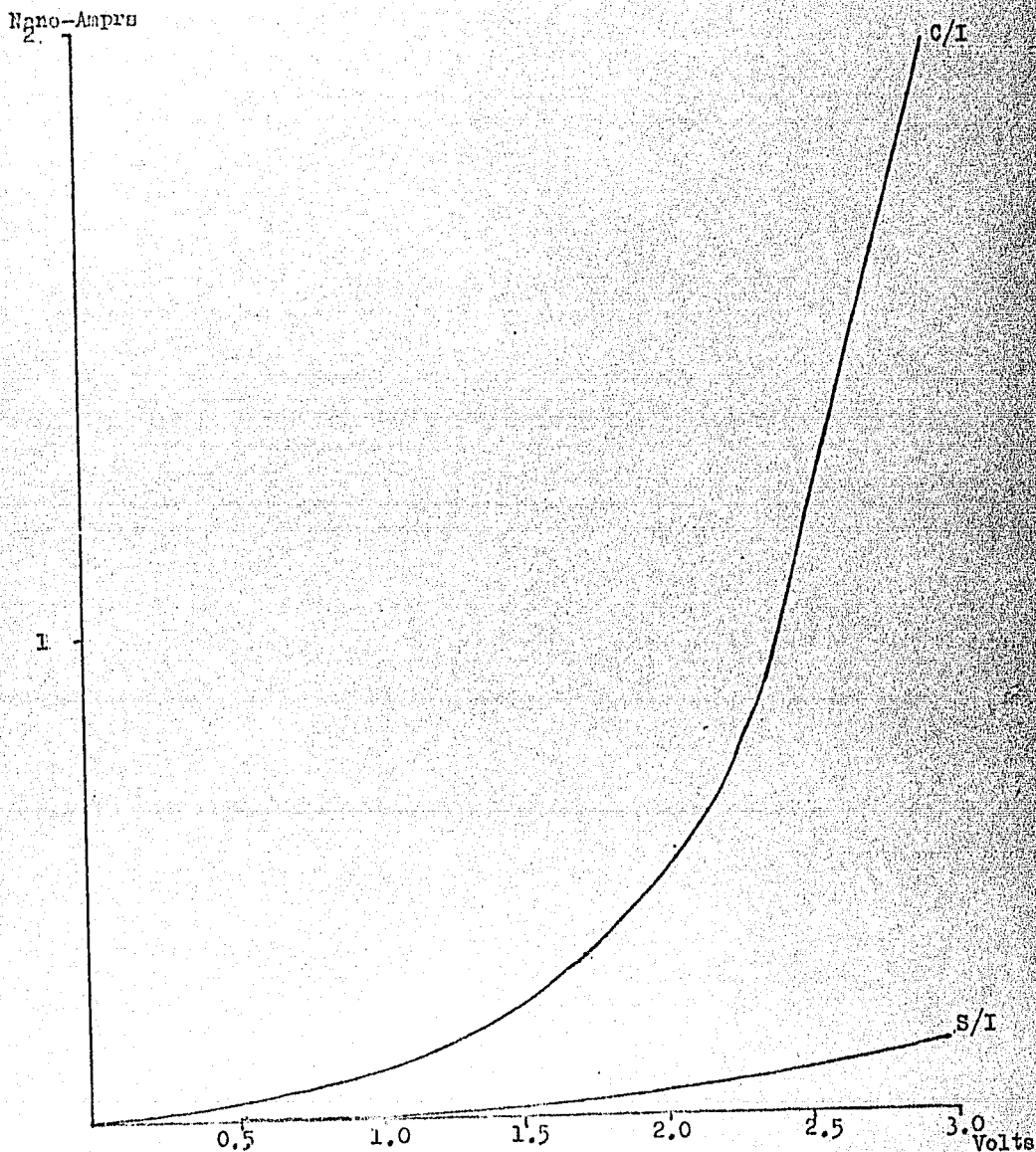


Figura 59. La característica I-V obtenida con el electrómetro en diez puntos tanto dentro como fuera de la región implantada de la muestra L<sub>15</sub> para voltajes positivos aplicados de 0 a 3 volts (en pasos de 1.5 volts para unos casos y en otros de .5 volts).

Nano-Amperes

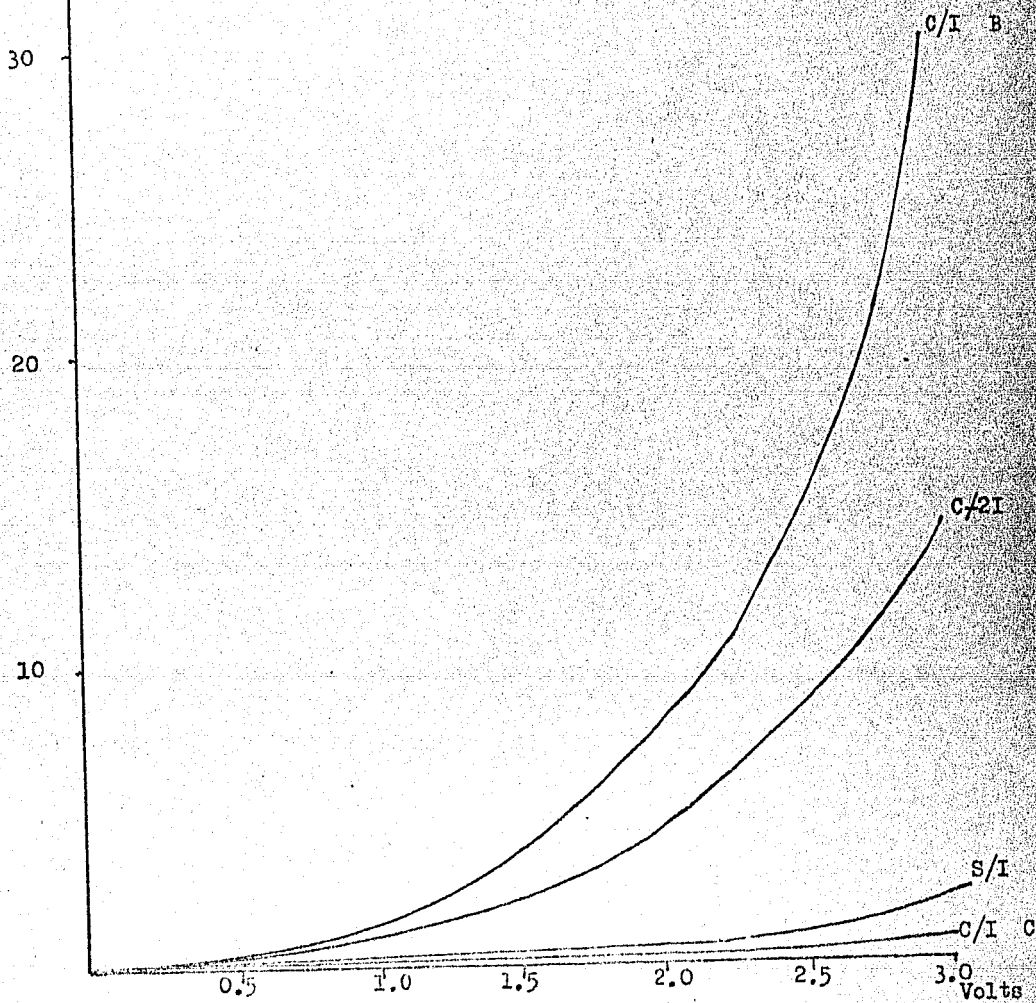


Figura 60. Las características I-V obtenidas con el electrómetro - en diez puntos de cada una de las cuatro áreas dispuestas en la muestra, como se indica en la figura 5. Para la muestra X<sub>6</sub> para voltajes positivos aplicados - de 0 a 3 volts (en pasos de .5 volts).

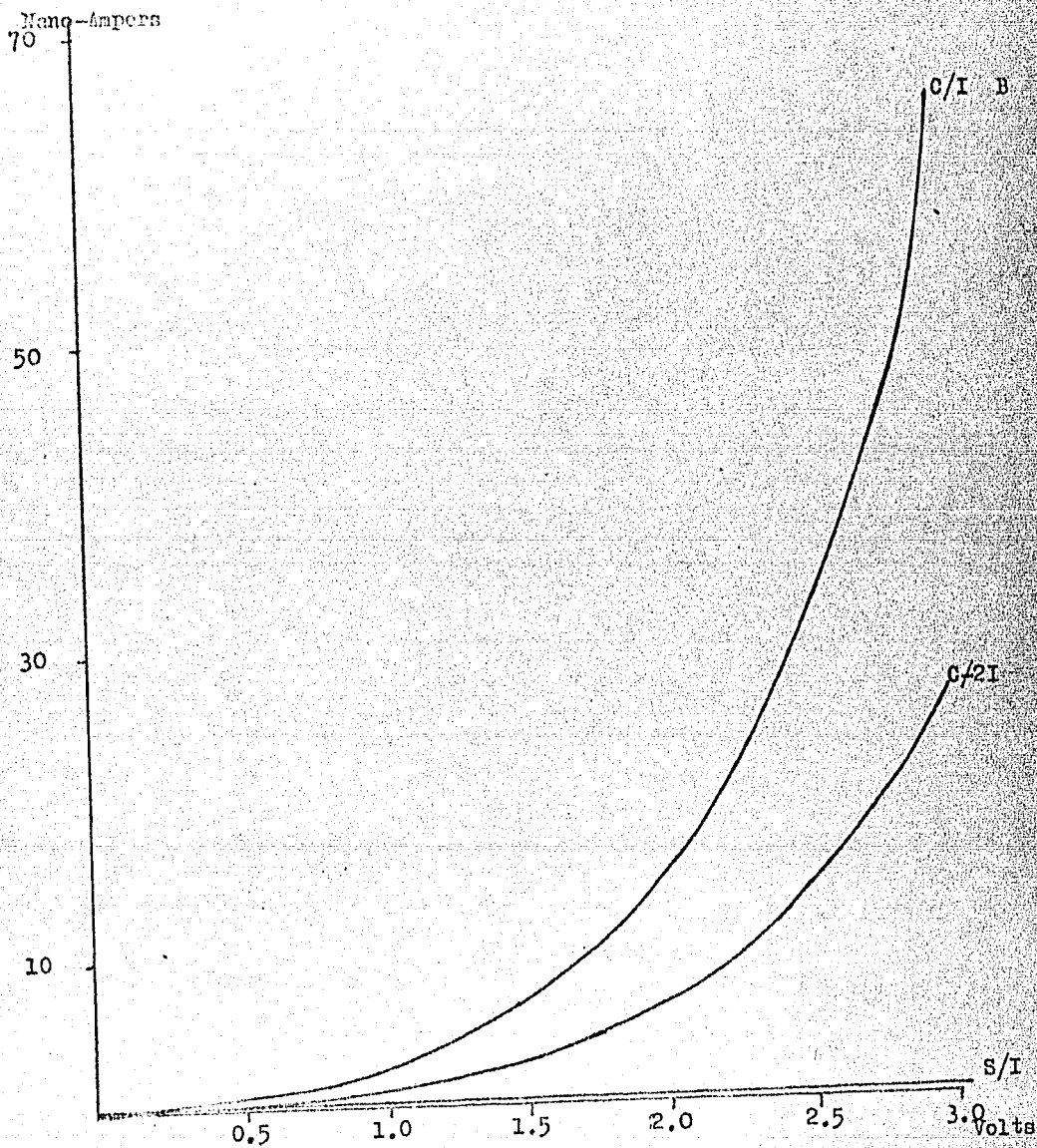


Figura 61. Las características I-V obtenidas con el electrómetro - en diez puntos de cada una de las cuatro áreas dispuestas en la muestra, como se indica en la figura 5. Para la muestra X<sub>10</sub> para voltajes positivos aplicados - de 0 a 3 volts (en pasos de .5 volts).

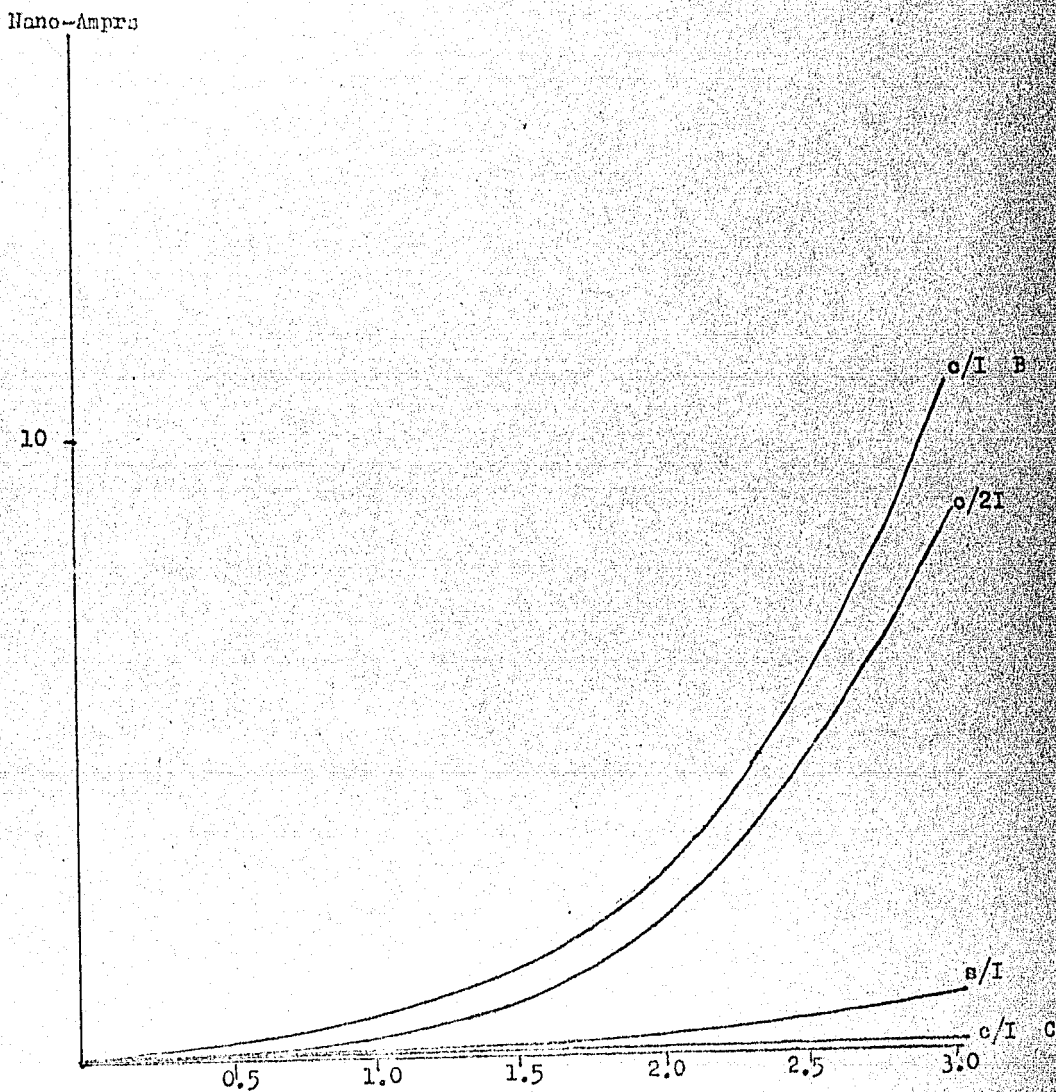


Figura 62. Las características I-V obtenidas con el electrómetro - en diez puntos de cada una de las cuatro áreas dispues\* - tas en la muestra, como se indica en la figura 5, Para la muestra X<sub>11</sub> para voltajes positivos aplicados - de 0 a 3 volts (en pasos de .5 volts).

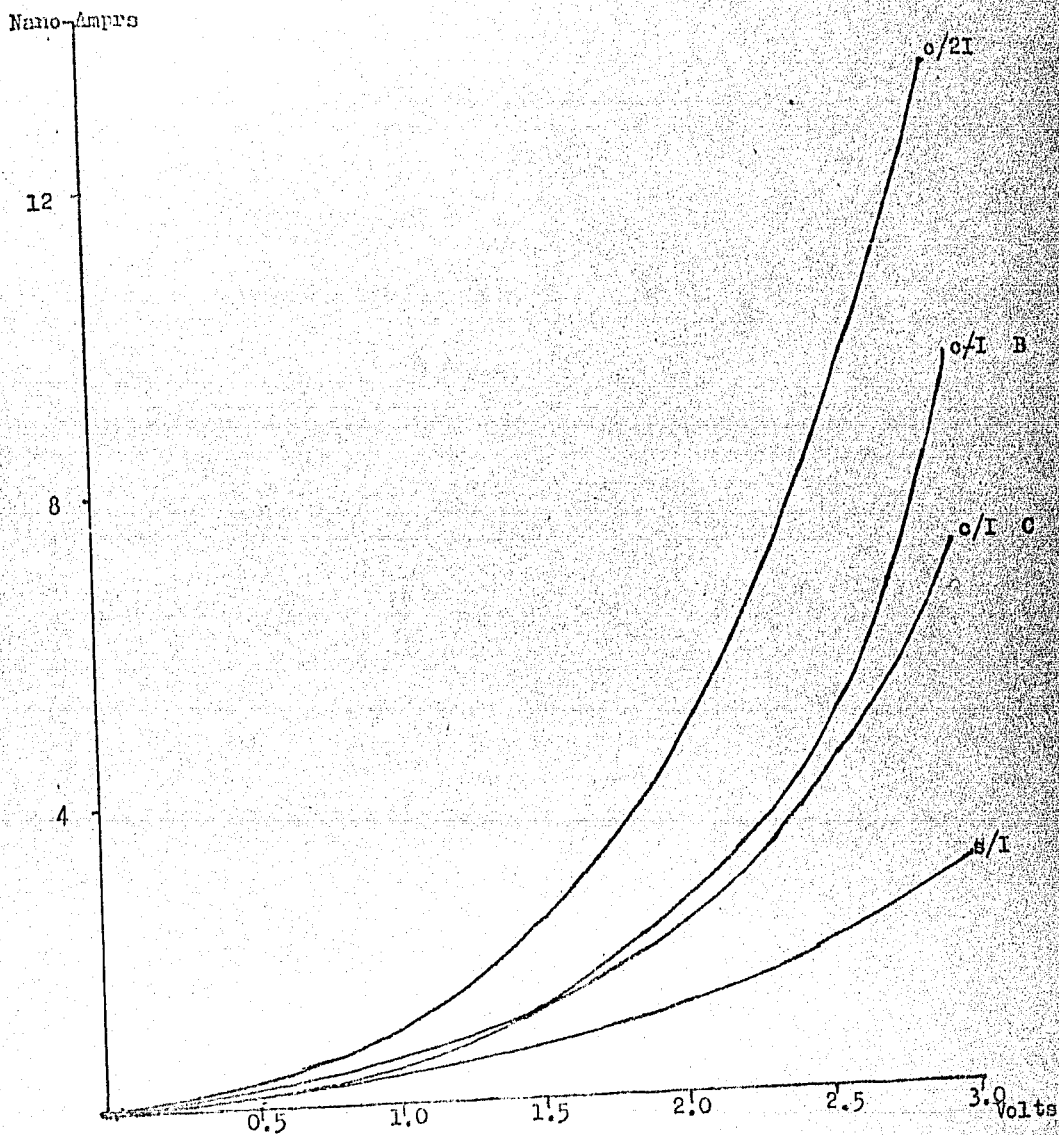


Figura 63. Las características I-V obtenidas con el electrómetro - en diez puntos de cada una de las cuatro áreas dispuestas en la muestra, como se indica en la figura 5. Para la muestra X<sub>15</sub> para voltajes positivos aplicados - de 0 a 3 volts (en pasos de .5 volts).

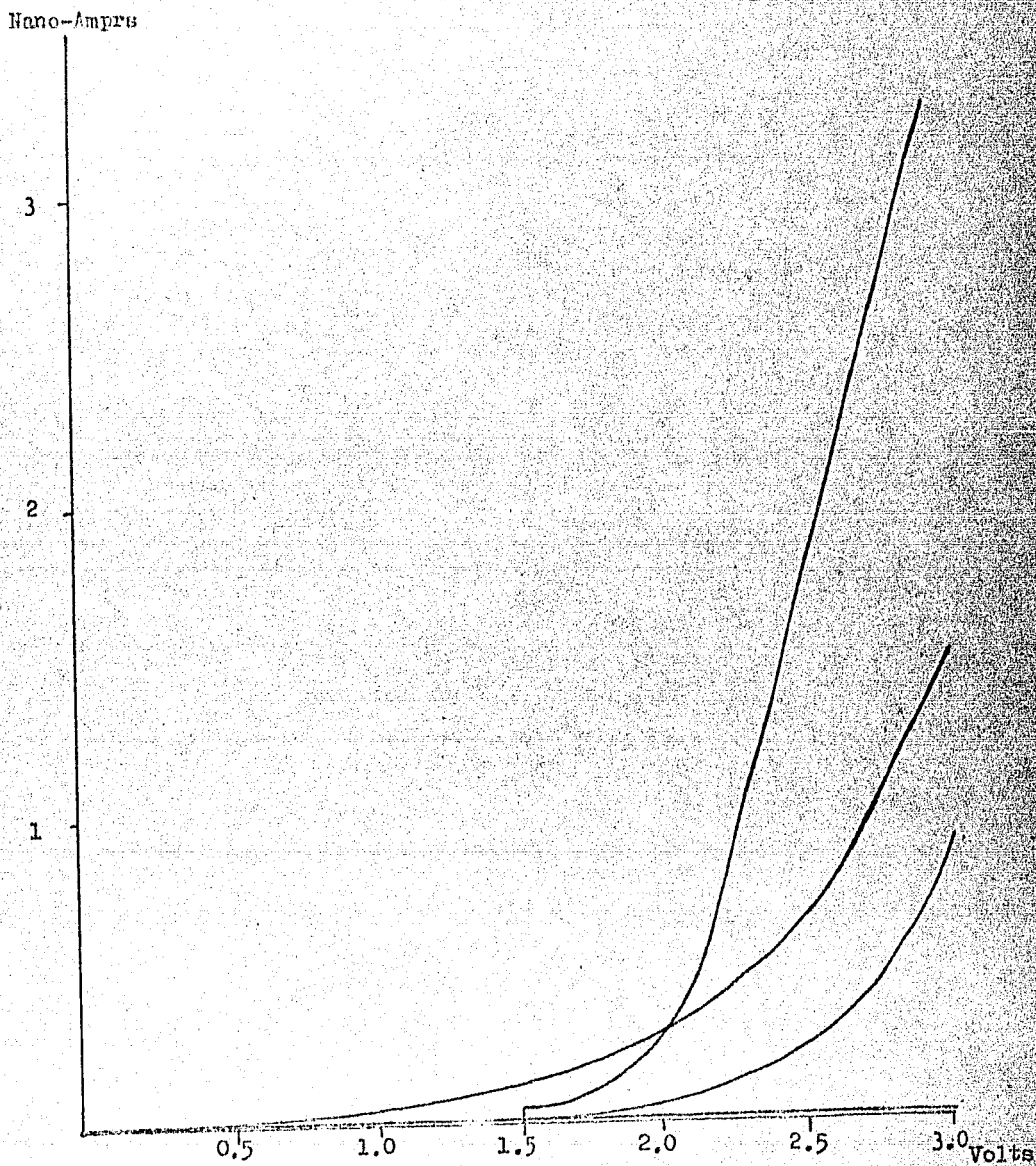


Figura 64. Las características I-V obtenidas con el electrómetro en cuatro puntos diferentes de la muestra  $V_{12}$  fuera de la región implantada, para voltajes aplicados de 0 a 3 volts en pasos de 0.5 volts.

Nano-Amperes

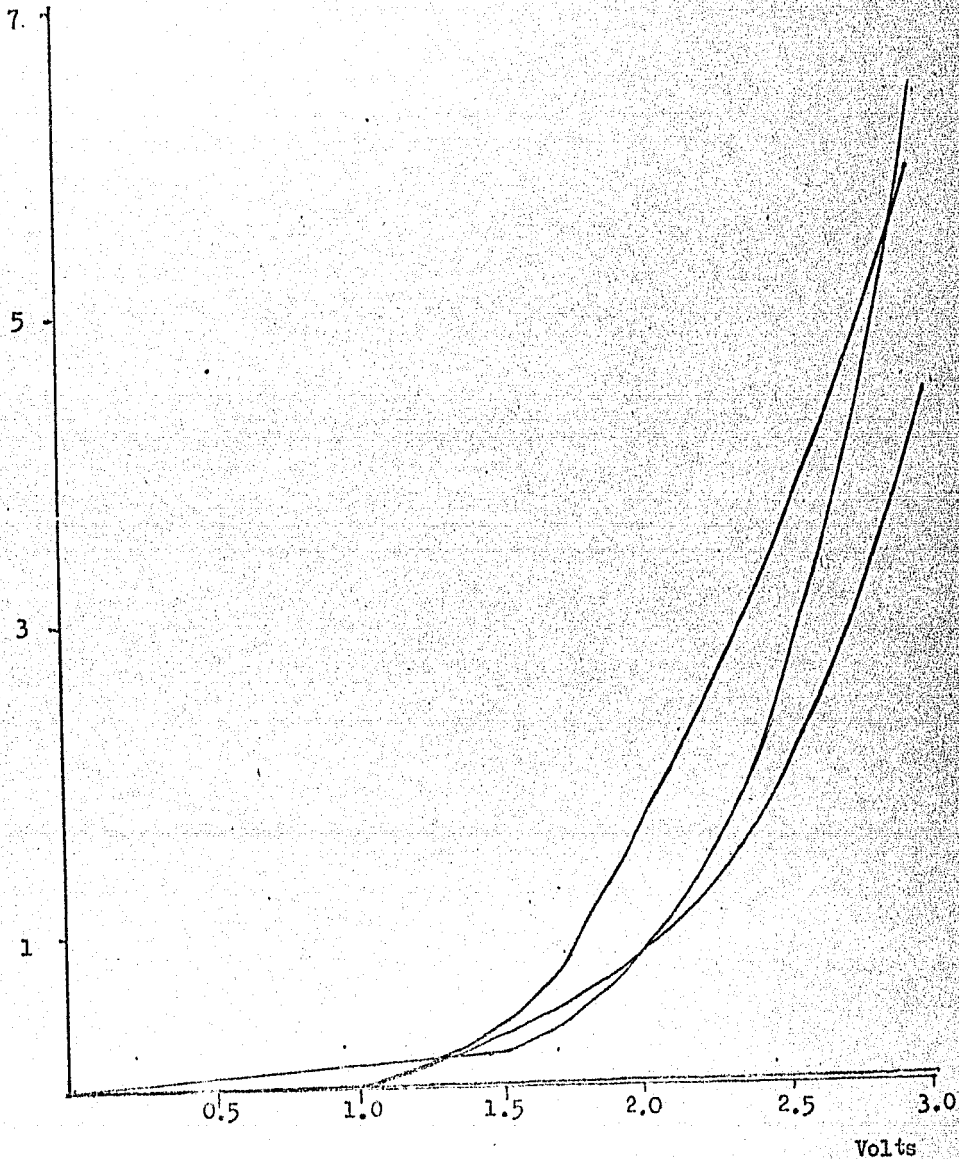


Figura 65. La característica I-V obtenida con el electrómetro en cuatro puntos diferentes de la muestra  $L_5$  adentro de la región implantada con Dy, para voltajes aplicados de 0 a 3 volts en pasos de 0.5 volts.

presentan los promedios de los datos obtenidos para un mínimo de 10 puntos en cada región.

En general, no se encontró evidencia de switchero, a estos valores tan bajos de voltaje aplicado.

En la búsqueda de switchero y para comprobar su reproducibilidad general de los resultados:

En unas cuantas muestras se repitieron las mediciones en el mismo punto de contacto, subiendo y bajando el voltaje varias veces.

Como había de esperarse, (tomando en cuenta la descripción del Capítulo IV, de los problemas de inestabilidad en el circuito), los resultados no fueron perfectamente reproducibles.

Sin embargo, las características varían poco, la diferencia siendo solamente del 10% entre repeticiones, cifra de reproducibilidad que se considera adecuada.

De vez en cuando una muestra se portó en forma extraña y la corriente mientras se bajaba el voltaje fue diferente a esta misma cuando se subía el voltaje.

Pero aparte de esto no se encontraron problemas de switchero, ni tendencia a desplazamiento permanente con las repeticiones.

En otra prueba más de estabilidad, se dejó una muestra una hora con un voltaje aplicado de 2.5 volts, mo-



nitoreando la corriente y apuntando cualquier variación de la misma. Las variaciones fueron nuevamente del orden del 10% y tampoco se notó ninguna tendencia de desplazamiento permanente de la corriente.

Pertenece a esta parte del capítulo, uno de los muchos resultados obtenidos con el uso de sistema de vacío. En este experimento, se repitió la medición de la característica I-V de la muestra  $V_8$ , bajo presión reducida de aire; la presión mínima alcanzada fue de 350 mm. de (Hg) no encontrándose ninguna variación de las características ya mencionadas, (este resultado negativo fue el esperado, puesto que se supone que el número de defectos presentes en la muestra, que afectan su conductancia, está determinado por el tratamiento de calentamiento hasta 750°C que la muestra ha sufrido y no por el equilibrio con la presión parcial de oxígeno en el ambiente en temperatura de 25°C; sin embargo, valió la pena confirmar esta suposición experimentalmente puesto que el experimento era relativamente fácil de hacer).

## 5.2. RESULTADOS OBTENIDOS EN EXPERIMENTOS CON OCURRENCIA DE LA REACCION QUIMICA.

Esta reacción se mostró casi inesperada-

mente en el transcurso de extender el rango de voltaje en el experimento.

Se mostró en la siguiente forma: al aumentar el valor absoluto de voltaje aplicado en el sentido negativo a un valor típico de 3 volts, la corriente registrada por el electrómetro empezó a aumentarse; con el voltaje mantenido constante, durante varios minutos la corriente llegó a valores mayores que su valor inicial por muchos órdenes de magnitud; la corriente siguió aumentando hasta llegar a un valor limitado por la resistencia del circuito.

Al levantar el contacto de oro se vió una mancha de color café oscuro, casi negra.

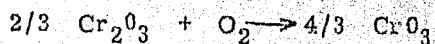
Al seguir aplicando el mismo voltaje en el mismo punto de la muestra, la mancha creció de tamaño y se notó que estaba en forma líquida.

Al dejar la muestra conectada en esta forma durante un período de varias horas, se apreció entonces un líquido negro en forma de gota alrededor del contacto de oro.

Estos efectos se deben, obviamente, a alguna reacción química que ocurre en la muestra.

Puesto que el mismo efecto ocurre igual fuera como dentro de la implantación, se supone que la reacción química involucra al óxido de cromo de la capa  $Cr_2O_3$ .

La reacción más probable puede ser una oxidación del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a "Tri-  
óxido de Cromo"  $\text{CrO}_3$ .



por las siguientes razones:

1. El color del  $\text{CrO}_3$  es café rojizo oscuro.
2. El  $\text{CrO}_3$  es hidrocópico (forma ácido crómico por reaccionar con el agua).
3. La resistividad del  $\text{CrO}_3$  es mucho menor que la resistividad del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Los datos sobre resistividad se obtuvieron en el transcurso del presente trabajo, figura 66.

Se comprimió reactivo analítico de  $\text{CrO}_3$  en forma de polvo en un tubo de vidrio entre dos barras metálicas; se midió la resistividad  $R$  con un ohmmetro y por conocer el diámetro  $D$  del tubo y la distancia  $L$  entre las dos barras se obtuvo la resistividad  $\rho$  -----

$$\rho = R \pi D^2 / 4L.$$

Se repitió el experimento con  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; se obtuvieron los valores de resistividad de  $3 \times 10^7$  y  $1 \times 10^6$  para  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{CrO}_3$  respectivamente, (las unidades de resistividad son ohm cm).

Los resultados son obviamente imprecisos (puesto que los óxidos de las capas no son polvos comprimidos), pero demuestran que la resistividad de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es mucho mayor que la de  $\text{CrO}_3$ .

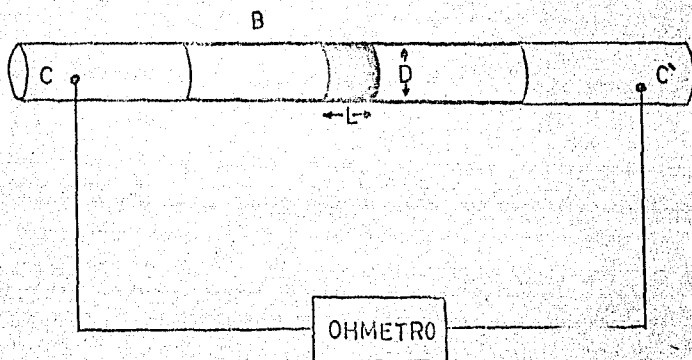


Figura 66. Sistema usado para determinar la resistividad de polvos comprimidos de  $\text{CrO}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Se comprime el polvo (A) en un tubo de vidrio (B) de diámetro "D" entre dos barras de acero (C, C'); la separación final entre las barras es "L". Se mide la resistividad  $R$  entre las barras por medio de un ohmetro y se obtiene la resistividad por  $\rho = R\pi D^2/4L$ .

Por los resultados obtenidos estamos forzados a la conclusión que ocurre una reacción química en la muestra y que esta reacción química es inducida en algún sentido por el voltaje aplicado a la muestra en la región donde ocurre la reacción.

En las figuras 33 a 63 se muestran gráficas de la corriente (medida con el electómetro), en el circuito de la figura 27 como función del tiempo, desde el momento de aplicar el voltaje en sentido negativo. A un voltaje de - 2 volt (figura 67) no se nota el aumento de la corriente que es obvio en otras figuras. Pero se nota un aumento de inestabilidad en forma de grandes oscilaciones en la corriente que bien pueden indicar los inicios de la reacción.

No se encontró la reacción con voltajes positivos en un rango de voltaje usado hasta 5 volts, figura 67 a 71.

Cada figura de las figuras 67 a 71 presenta un experimento hecho en un punto distinto de las muestras  $V_{11}$  y  $V_{16}$ .

Obviamente no se pudieron hacer los experimentos en el mismo punto, porque la ocurrencia de la reacción en el punto de contacto causa un cambio permanente en la muestra en este punto.

Se consideró importante hacer los experimentos en puntos de apro-

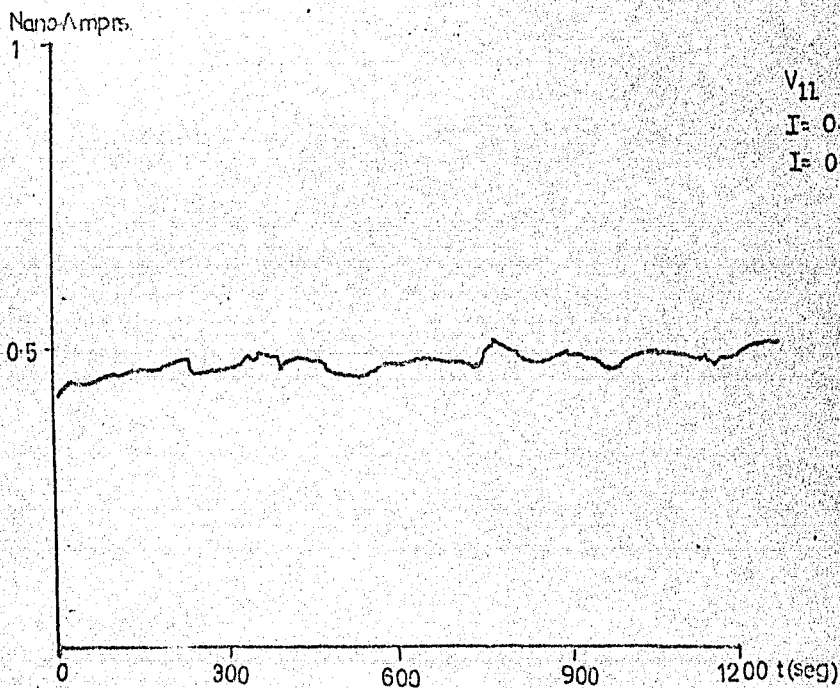


Figura 67. Desarrollo de la corriente  $I$  en función del tiempo  $t$  desde el momento en que se aplica un voltaje de  $-1$  volt a un punto de la muestra  $V_{11}$  fuera de la región implantada (se nota el ruido que ocurre).

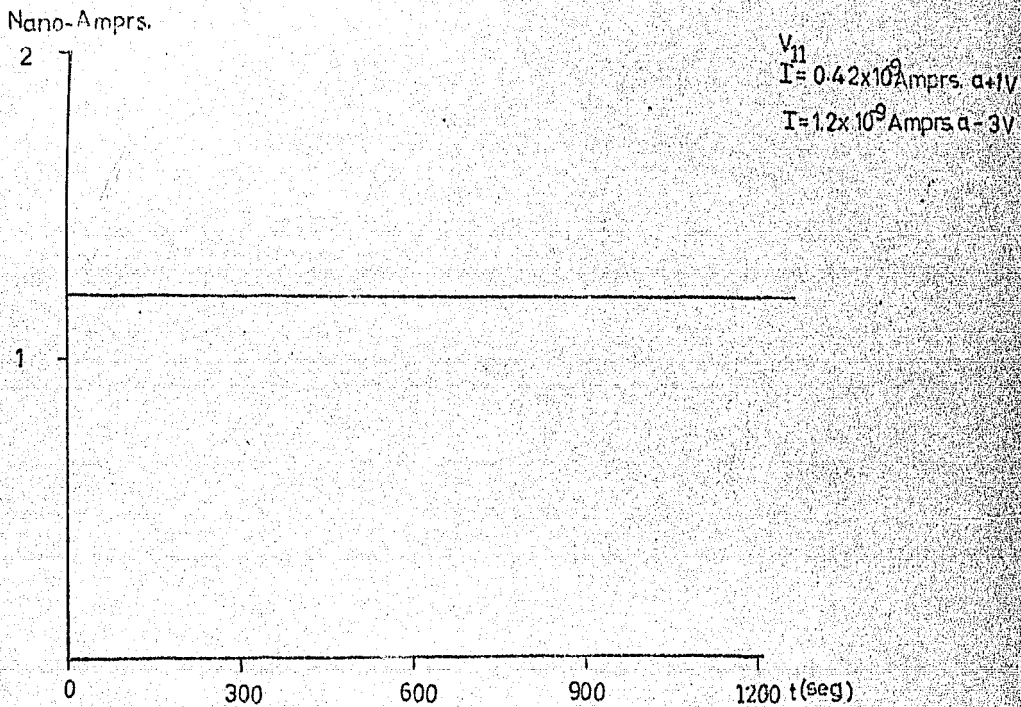


Figura 68. Desarrollo de la corriente  $I$  en función del tiempo  $t$  desde el momento de aplicar un voltaje de  $-2$  volts a un punto de la muestra  $V_{11}$  (se nota que la corriente se estabilizó por razones todavía no entendidas).

El punto se seleccionó por el método descrito en el texto (Capítulo V).

Figura 69. Desarrollo de la corriente  $I$  en función del tiempo  $t$  desde el momento de aplicar un voltaje de  $-3$  volts a un punto de la muestra  $V_{11}$ . Se nota claramente la ocurrencia de la reacción química después de varios minutos. El punto se seleccionó por el método descrito en el texto (Capítulo V).

Nano-Amprs.

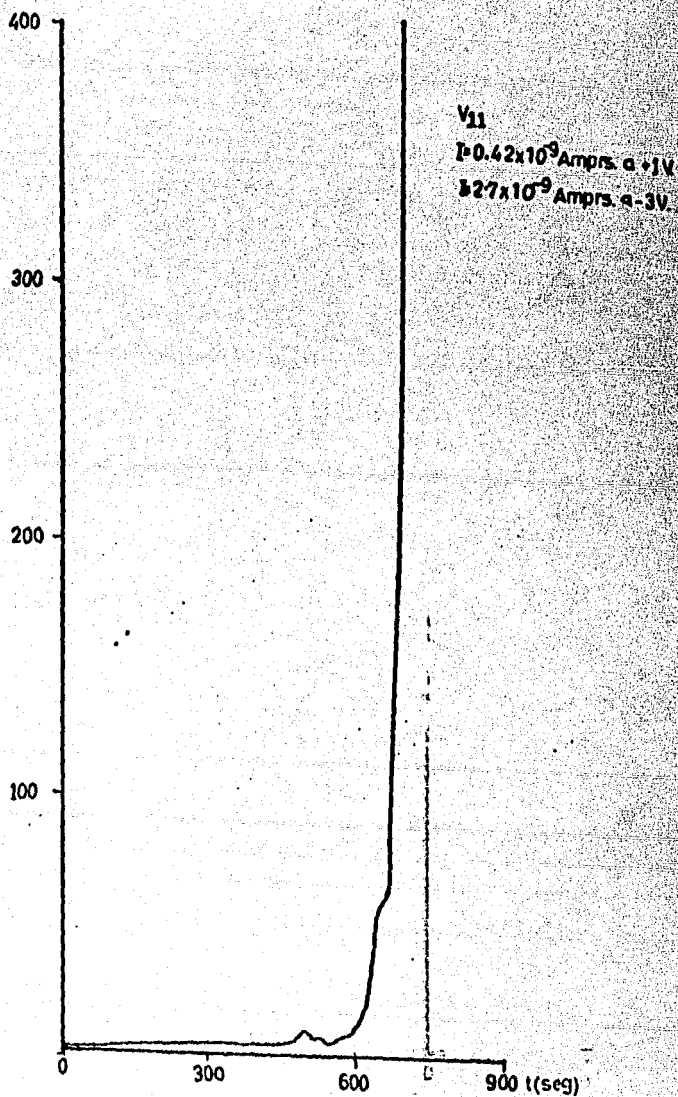




Figura 70. Desarrollo de la corriente  $I$  en función del tiempo  $t$  desde el momento de aplicar un voltaje de  $-4$  volts a un punto de la muestra  $V_{11}$ ; se nota que la reacción química ocurre más rápido que en el caso mostrado en la figura 69; el punto se seleccionó por el método descrito en el texto (Capítulo V).

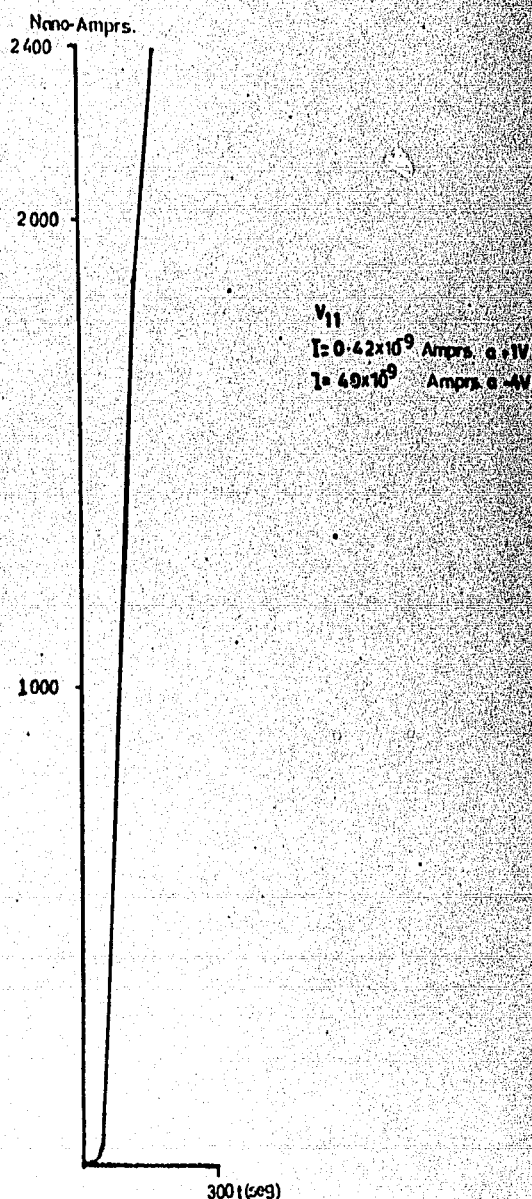
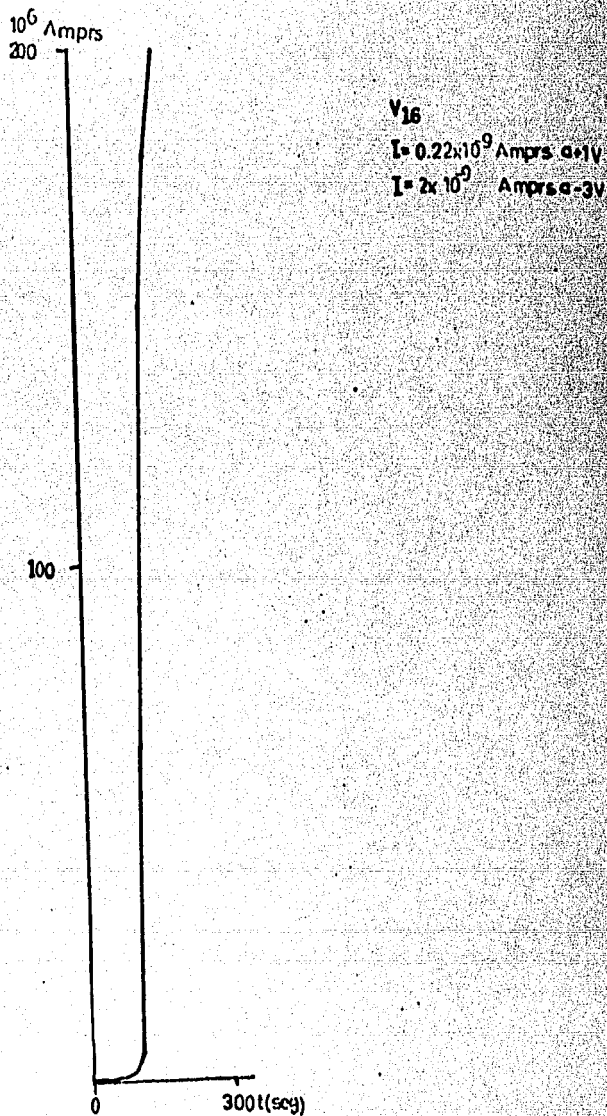


Figura 71. Desarrollo de la corriente  $I$  en función del tiempo  $t$  des-  
de el momento de aplicar un voltaje de  $-3$  volts a un  
punto de la muestra  $V_{10}$  fuera de la región implantada.  
Se nota la ocurrencia de la reacción química.



ximadamente el mismo espesor de óxido, (para que el único parámetro que variara fuera el voltaje) para lograr esto, se anotó al inicio del experimento, el valor de la corriente obtenida a 1 volt en sentido positivo, situación en que se sabía de antemano que no ocurría reacción .

Para iniciar el segundo experimento, se buscó en la muestra un punto que diera la misma corriente para un voltaje aplicado de 1 volt positivo y así se siguió con otros experimentos.

Se supone que puntos que den el mismo valor de corriente tienen aproximadamente el mismo espesor.

Este procedimiento no es perfecto, pero era el mejor posible en ausencia de equipo sofisticado de medición de espesores, (por reacción nuclear según se describe en Apéndice B).

En sumario cada figura de las mediciones corresponde a un punto de la muestra de aproximadamente igual espesor.

Por lo tanto, se espera que según aumenta el voltaje  $V$  aplicado a la muestra, el campo eléctrico promedio  $E = V/d$  (en donde  $d$  es el espesor de la muestra) aumenta en proporción.

Una dificultad de tipo práctico, con estos experimentos era el desgaste de la muestra ocasionado por la reacción, lo que hacía difícil su uso en futuros experimentos.

Por eso, el número de muestras sujetadas a experimentos sobre la

reacción fue limitado.

Para estudios de las características I-V de (1 punto de) la muestra en condiciones en que había reacción, se utilizó el sistema del graficador y generador de funciones descrito en el Capítulo IV.

La salida de la fuente era una onda triangular, de frecuencia 0.5 Hz.

La característica I-V obtenidas se muestran en las figuras 10 a 20, cada figura representa un número considerable de ciclos de medición; se nota que la característica cambia en cada ciclo, como había de esperarse, porque la cantidad de material reaccionado aumenta constantemente; se aprecian los fenómenos de switchco que ocurren en estas características, que ahora pueden atribuirse en gran parte a la reacción química; las regiones de las características que muestran resistencia negativa son grandes.

Se nota que, aunque cada característica es cuantitativamente distinta, existen semejanzas importantes entre las características; presentan picos a voltajes denominados  $V_1$ ,  $V_3$ ,  $V_5$  y  $V_7$  y valles  $V_2$ ,  $V_4$  y  $V_6$  que son sorprendentemente reproducibles de ciclo a ciclo en cada figura.

Los voltajes de los picos  $V_1$ ,  $V_3$ ,  $V_5$  y  $V_7$  son aproximadamente iguales aún en diferentes figuras que corresponden a diferentes pun

tos de la misma muestra y (difícil de creer) en diferentes figuras - que corresponden a diferentes muestras .

Estos voltajes deben tener algún significado profundo en el fenómeno de la reacción.

Aún se presentó otro fenómeno interesante en estos experimentos; una especie de memoria.

Esto se notó cuando se dejó de aplicar el voltaje a la muestra en un punto determinado de la característica, como es el caso del pico descrito anteriormente como  $V_3$ .

El graficador se dejó funcionando durante unos segundos y cuando el brazo del graficador pasó por el punto donde se le había suspendido la aplicación del voltaje, este se aplicó nuevamente, observándose que se continuaba la reacción justamente donde se había parado.

Con el objeto de verificar si sufría alguna modificación con el tiempo, se interrumpió el voltaje en la muestra durante un tiempo de 10 minutos; luego de este tiempo se aplicó nuevamente el voltaje y volvió a seguir el mismo curso normal; se deduce que el producto de la reacción se quede en algún estado de transición estable en ausencia de voltaje aplicado.

Para confirmar que en estos experimentos

era adecuada la resistencia interna de la entrada "X" del graficador que funciona como un voltímetro, se eliminó del circuito esta entrada; y se encontró que la corriente seguía variando con la misma amplitud.

También se usó el graficador en la forma Y-t para obtener gráficas de corriente contra tiempo, en las mismas condiciones en que se obtuvieron las características, estas gráficas se muestran en las figuras 72 a 77.

Finalmente se usó el graficador para obtener gráficas de corriente contra tiempo para varias muestras mantenidas a presión reducida en el sistema de vacío de las figuras 78 a 88; estas gráficas se obtuvieron en algunos casos con ondas senoidales y en otros con ondas triangulares, se muestran en las figuras 78 a 88 que se llega a conclusiones importantes, de que la reacción no ocurre si la presión del aire está suficientemente reducida; esto es otra indicación de que la reacción que ocurre es una oxidación; y comprueba que el oxígeno viene del medio ambiente y no del oxígeno presente en la muestra.

En las figuras 78 a 88 se notará también una diferencia posiblemente significativa entre las gráficas obtenidas

FIGURA 72

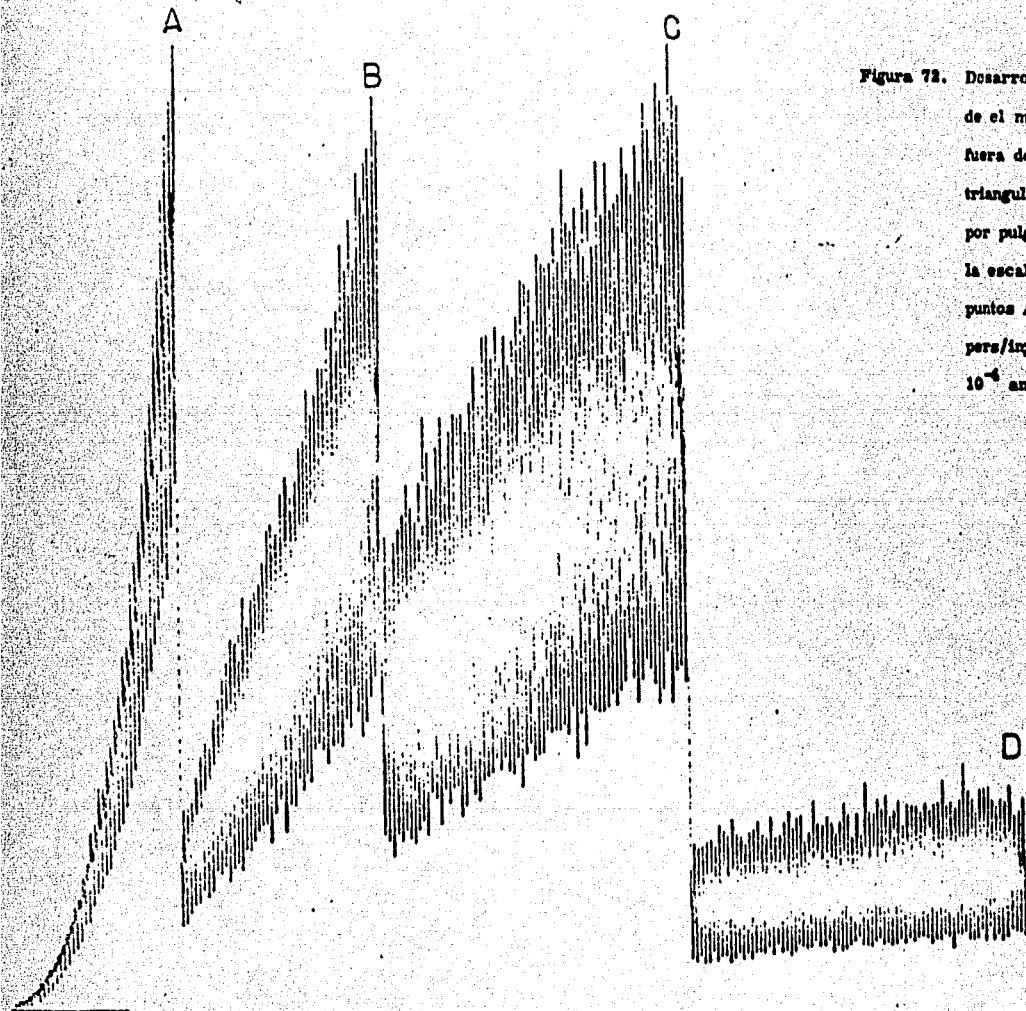


Figura 72. Desarrollo de la corriente  $I$  en función del tiempo  $t$  después de el momento de aplicar a un punto de la muestra  $V_2$  fuera de la implantación un voltaje en forma de señal triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 1 volt por pulgada. La escala para tiempo fue de 50  $\mu$ seg/in; la escala para corriente tuvo que ser cambiada en los puntos A, B, C y D del eje  $t$  y es en A  $1 \times 10^{-8}$  amper/in; en B es de  $5 \times 10^{-8}$  amper/in; en C es  $1 \times 10^{-4}$  amper/in; en D es de  $5 \times 10^{-4}$  amper/in.

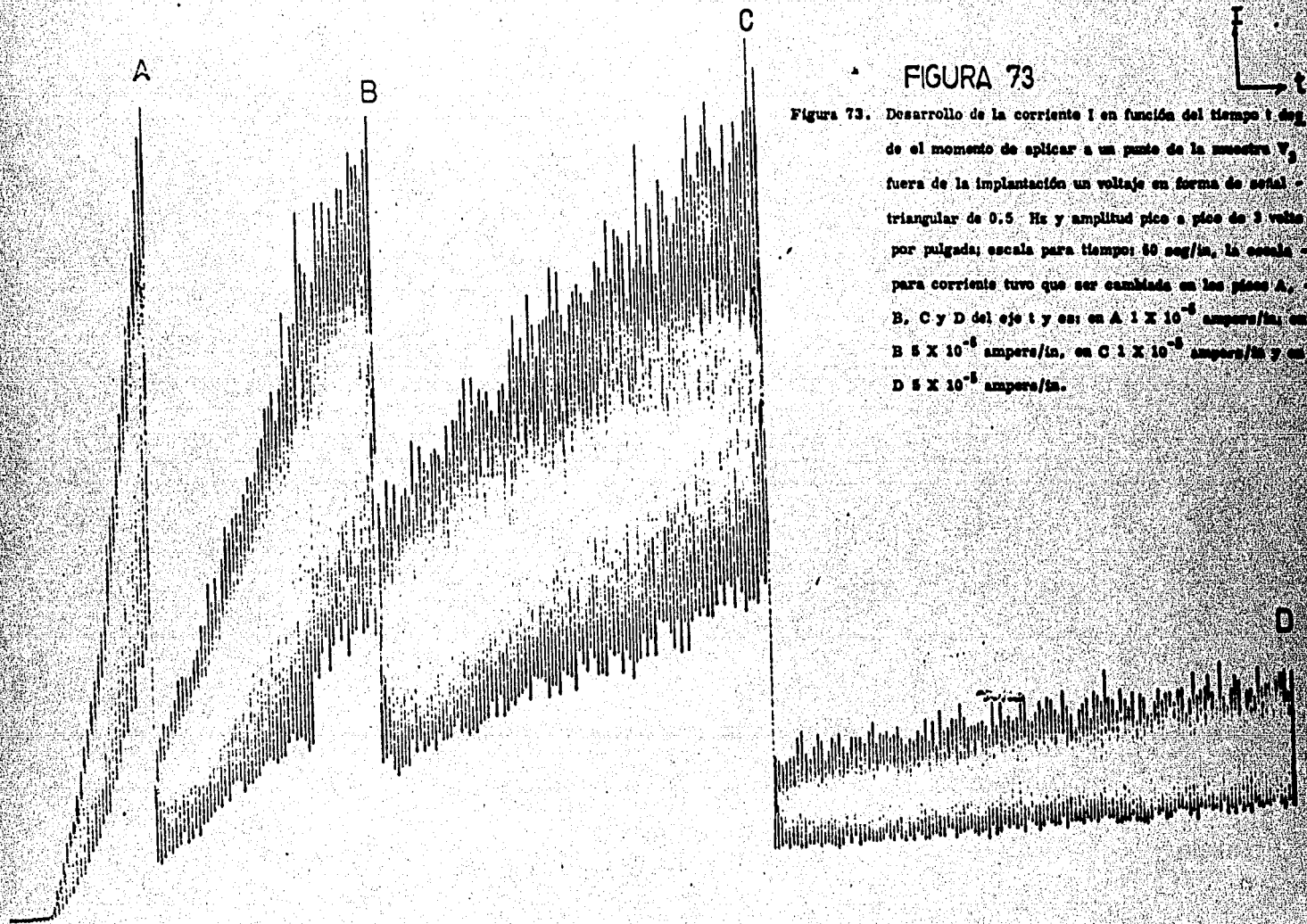


FIGURA 73

Figura 73. Desarrollo de la corriente  $I$  en función del tiempo  $t$  desde el momento de aplicar a un punto de la muestra  $V_2$  fuera de la implantación un voltaje en forma de señal triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 3 voltios por pulgada; escala para tiempo: 40 seg/in, la escala para corriente tuvo que ser cambiada en las partes A, B, C y D del eje  $t$  y es: en A  $1 \times 10^{-8}$  amperes/in, en B  $5 \times 10^{-8}$  amperes/in, en C  $1 \times 10^{-8}$  amperes/in y en D  $5 \times 10^{-8}$  amperes/in.

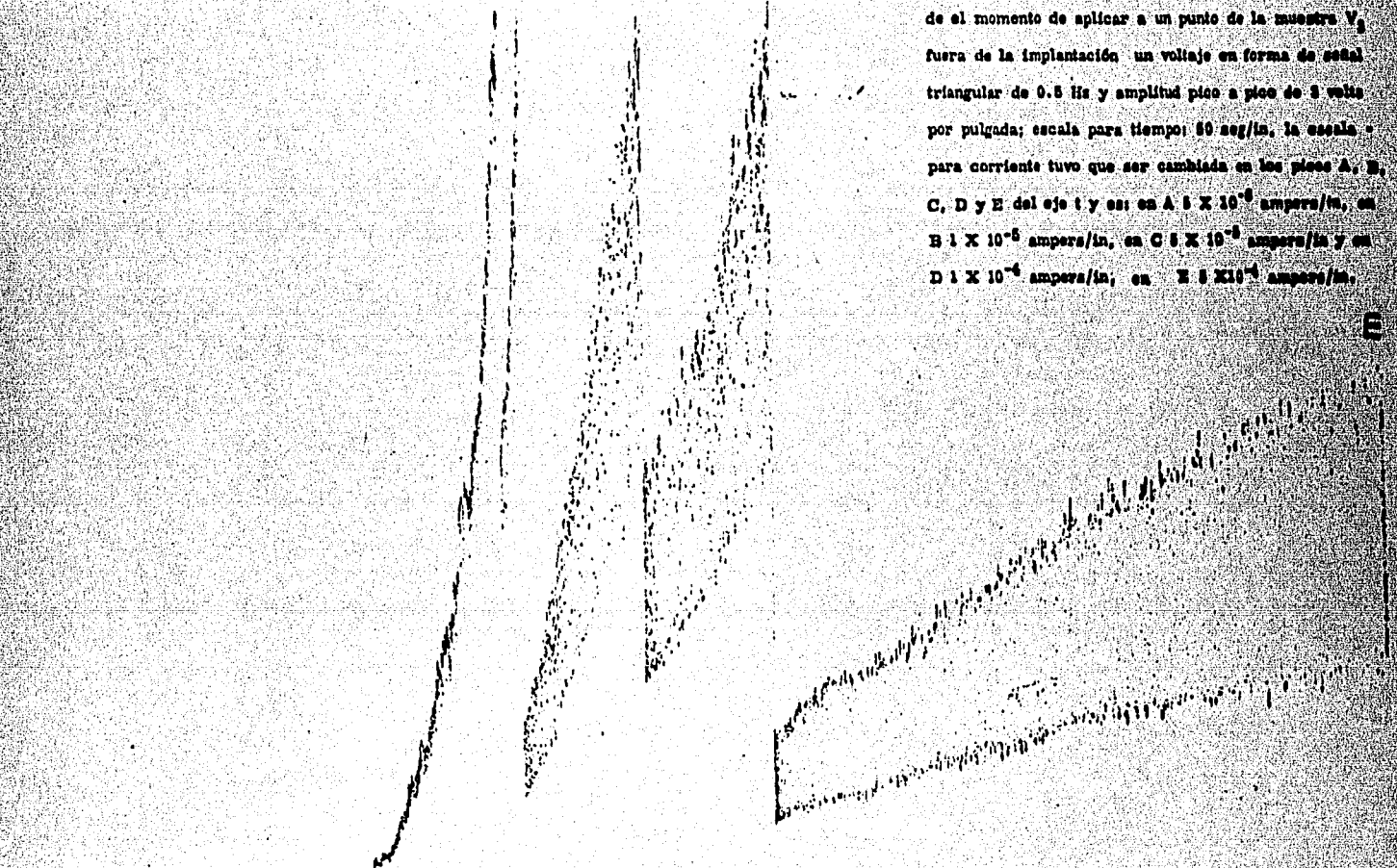


FIGURA 74



AB C D

Figura 74. Desarrollo de la corriente  $I$  en función del tiempo  $t$  deq de el momento de aplicar a un punto de la muestra  $V_3$  fuera de la implantación un voltaje en forma de señal triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 3 volts por pulgada; escala para tiempo: 50 seg/in, la escala para corriente tuvo que ser cambiada en los pases A, B, C, D y E del eje  $t$  y es: en A  $5 \times 10^{-6}$  ampera/in, en B  $1 \times 10^{-5}$  ampera/in, en C  $5 \times 10^{-6}$  ampera/in y en D  $1 \times 10^{-6}$  ampera/in, en E  $5 \times 10^{-6}$  ampera/in.



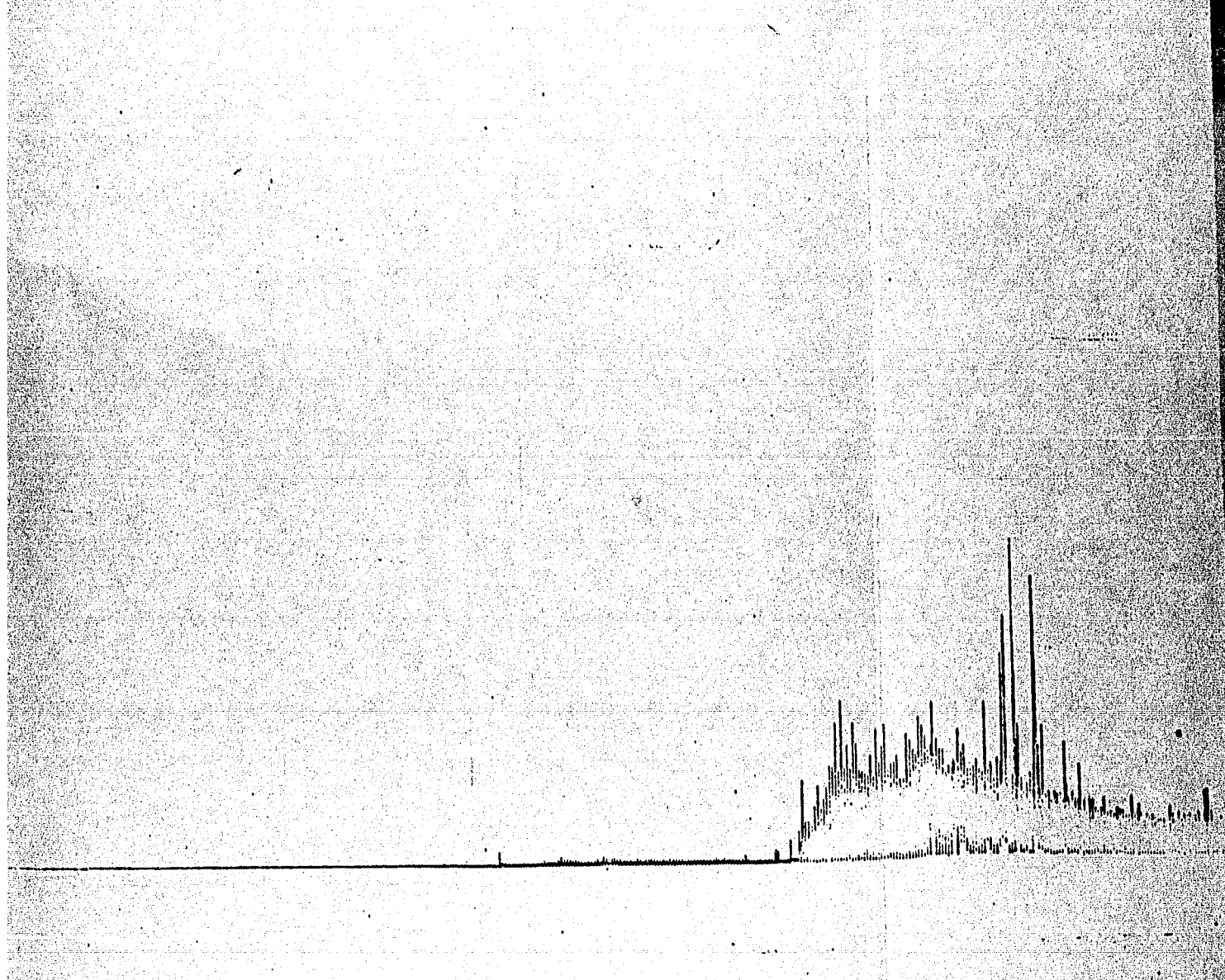
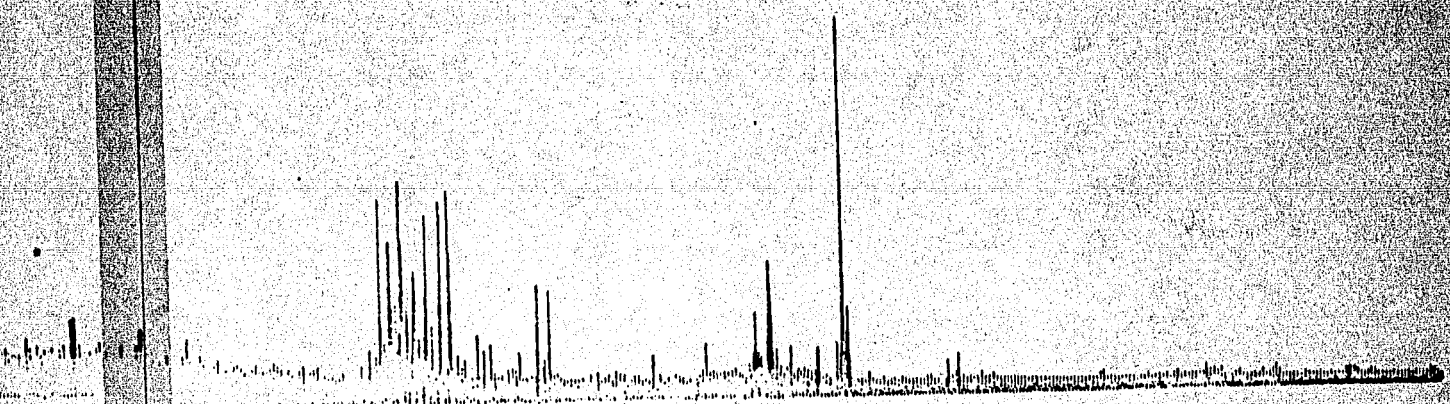


Figura 75. Desarrollo de la corriente  $I$  en función del tiempo  $t$  des-  
de el momento de aplicar a un punto de la muestra  $V_2$   
dentro de la implantación un voltaje en forma de señal  
triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 2 volts  
por pulgada; escala para tiempo 50 seg/in, escala para  
corriente se cambia en los puntos A y B del eje  $t$  y es  
en A  $1 \times 10^{-4}$  amper/in y en B  $5 \times 10^{-4}$  amper/in.



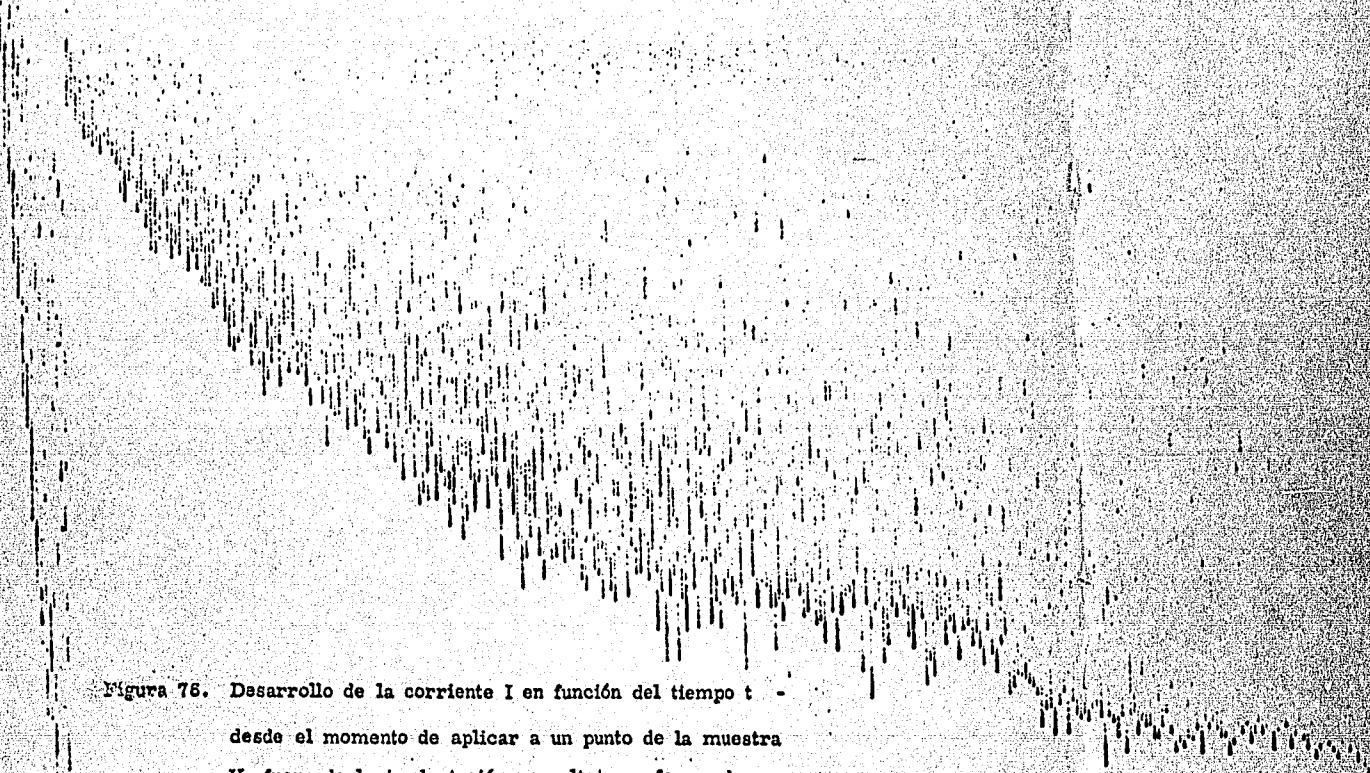


Figura 76. Desarrollo de la corriente  $I$  en función del tiempo  $t$  desde el momento de aplicar a un punto de la muestra  $V_3$  fuera de la implantación un voltaje en forma de una señal triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 6 volts por pulgada. Escala para tiempo 50 seg/in, escala para corriente de  $1 \times 10^{-5}$  ampers/in.

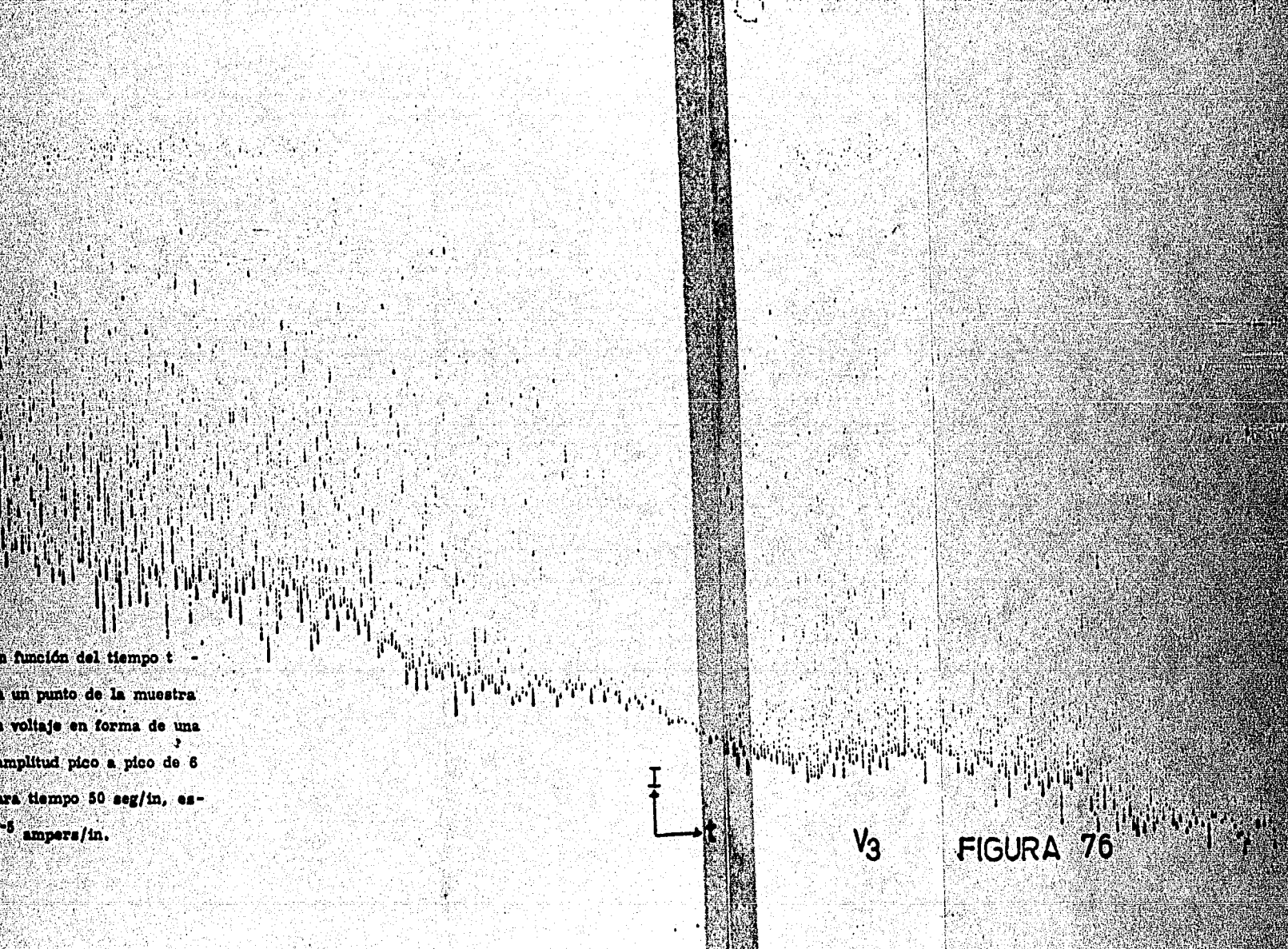
$I$

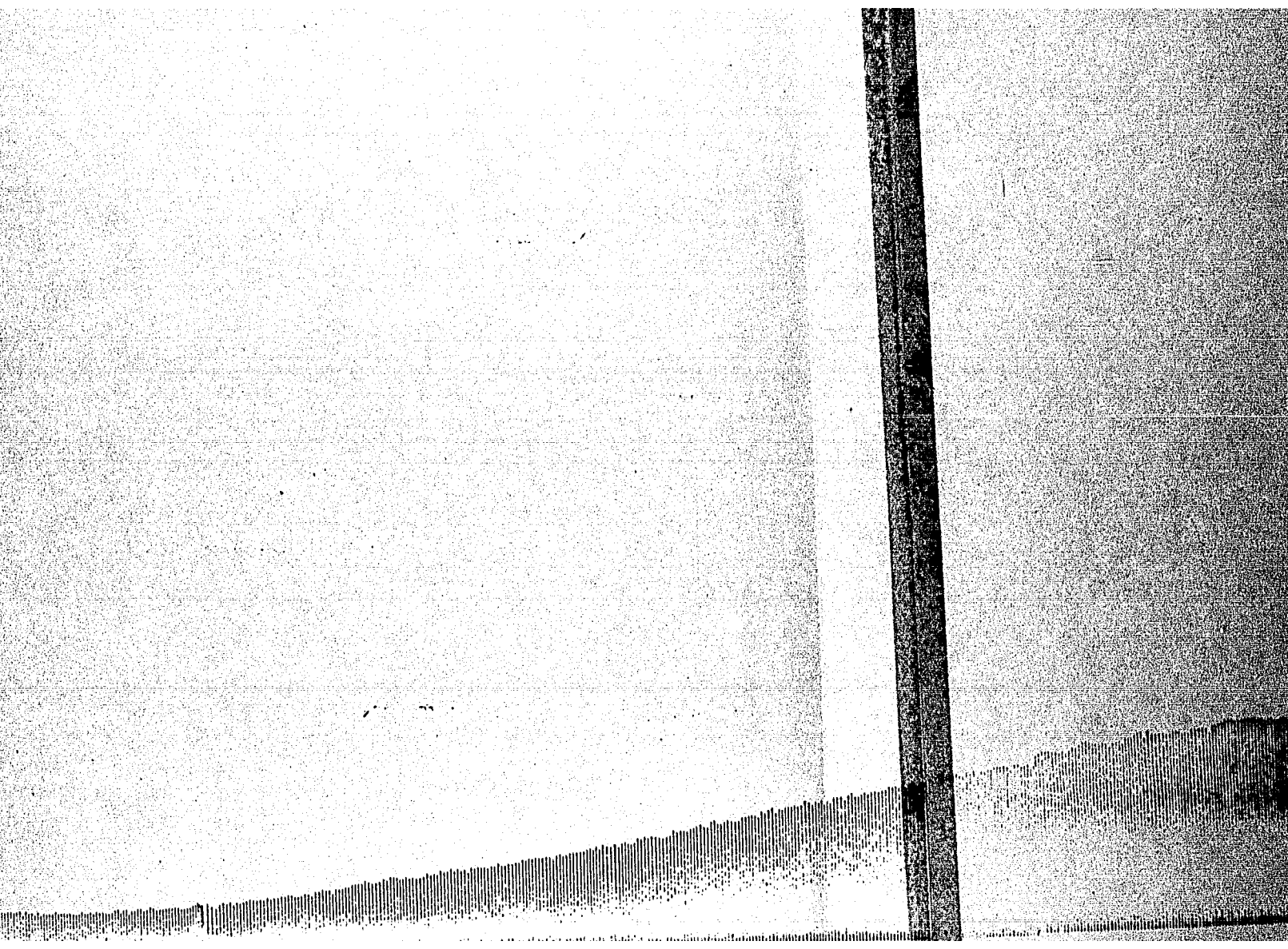
en función del tiempo  $t$  -  
en un punto de la muestra  
el voltaje en forma de una  
amplitud pico a pico de 6  
para tiempo 50 seg/in, es-  
-5 amper/in.

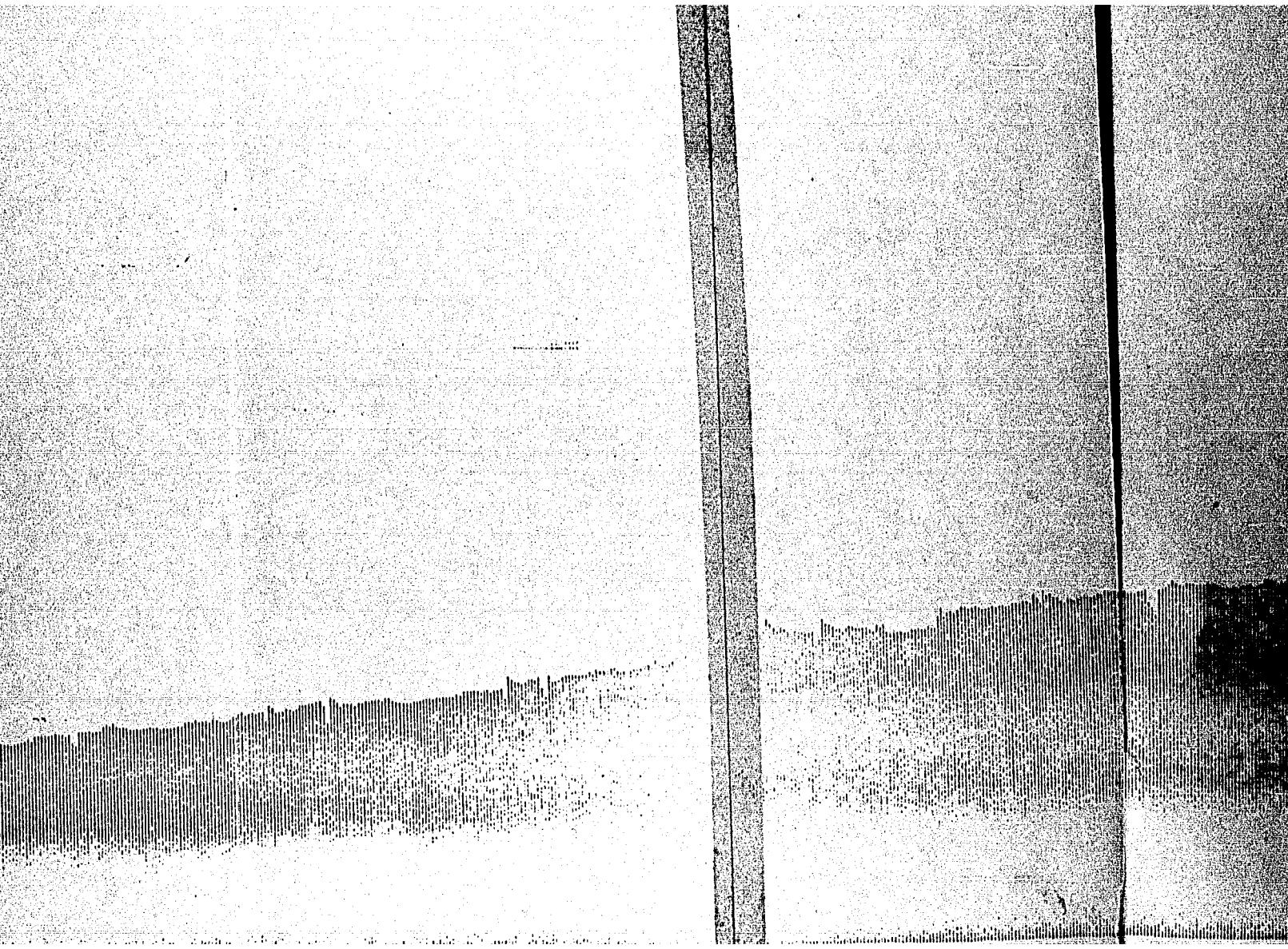


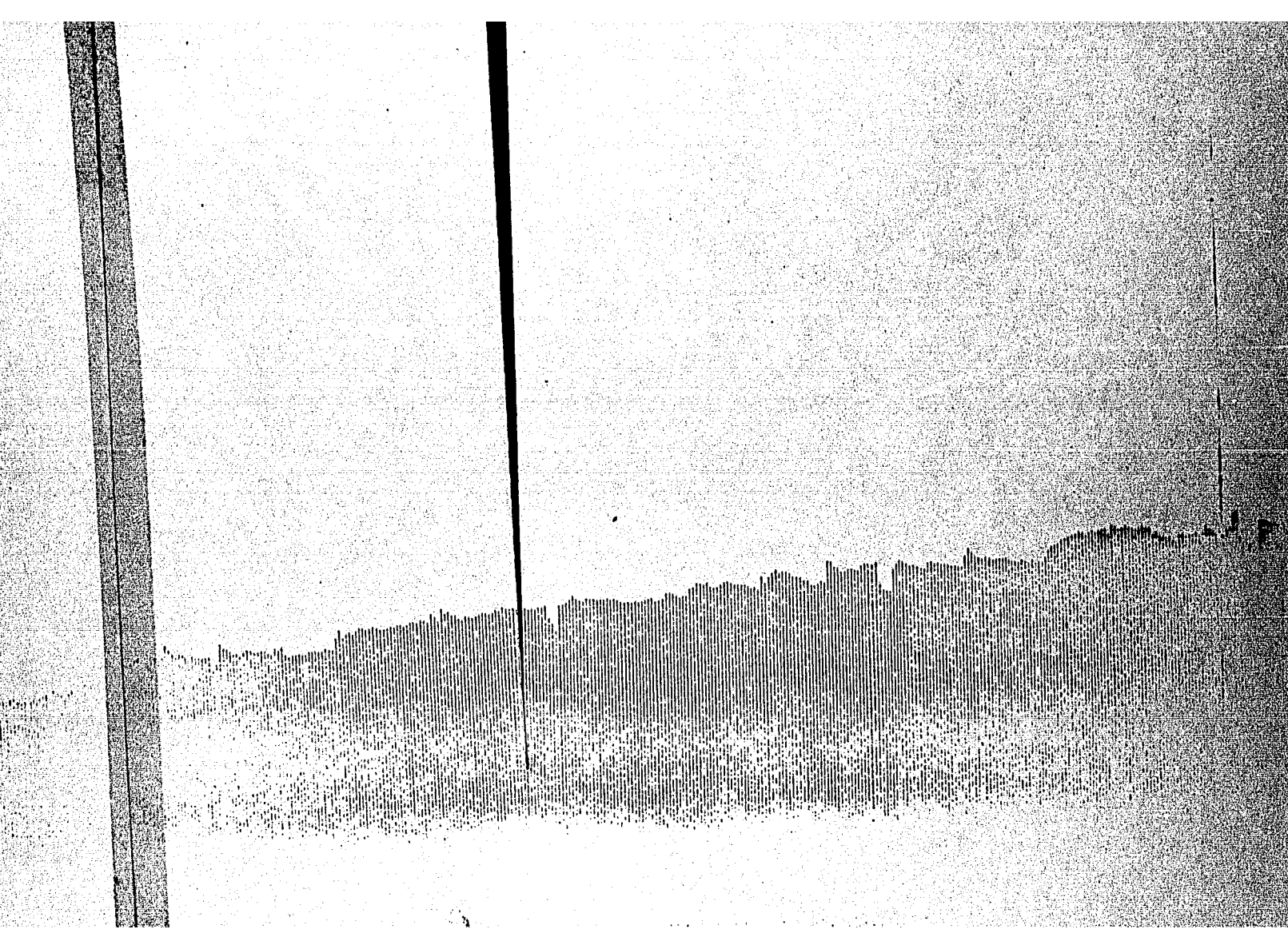
$V_3$

FIGURA 76











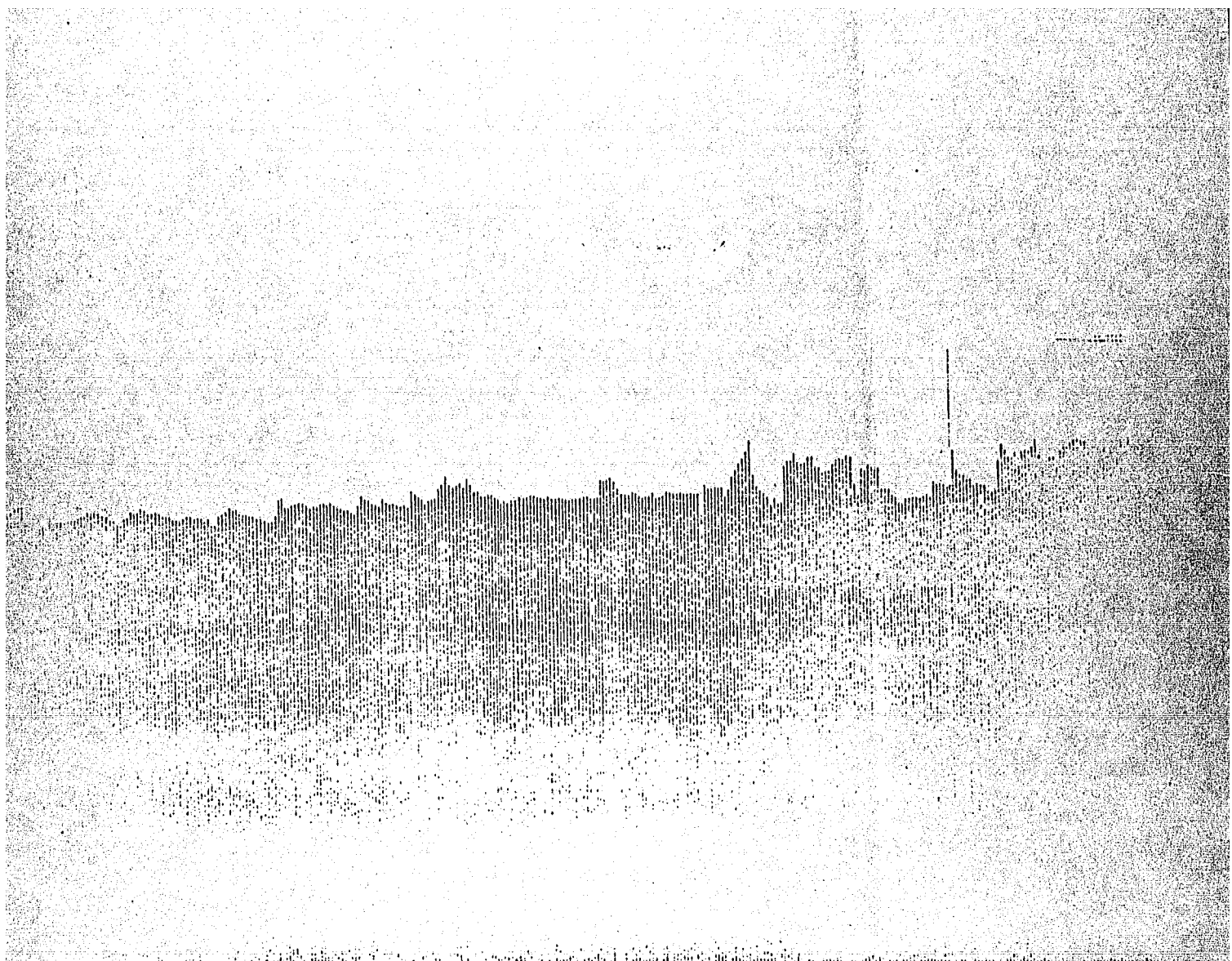


Figura 77. Desarrollo de la corriente  $I$  en función del tiempo  $t$  des-  
de el momento de aplicar a un punto de la muestra  $V_3$   
fuera de la implantación un voltaje en forma de una se-  
nal triangular de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 2 -  
volts. Escala para tiempo 50 seg/in; escala para co-  
rriente  $1 \times 10^{-5}$  ampers/in.



V<sub>5</sub> - I

GU

10 MV/IN

370mm  
Hg

380mm  
Hg

430mm  
Hg

450mm  
Hg

480mm  
Hg

50 MV/IN

490mm  
Hg

490mm  
Hg

470mm  
Hg

480mm  
Hg

500mm  
Hg

520mm  
Hg

530mm  
Hg

540mm  
Hg

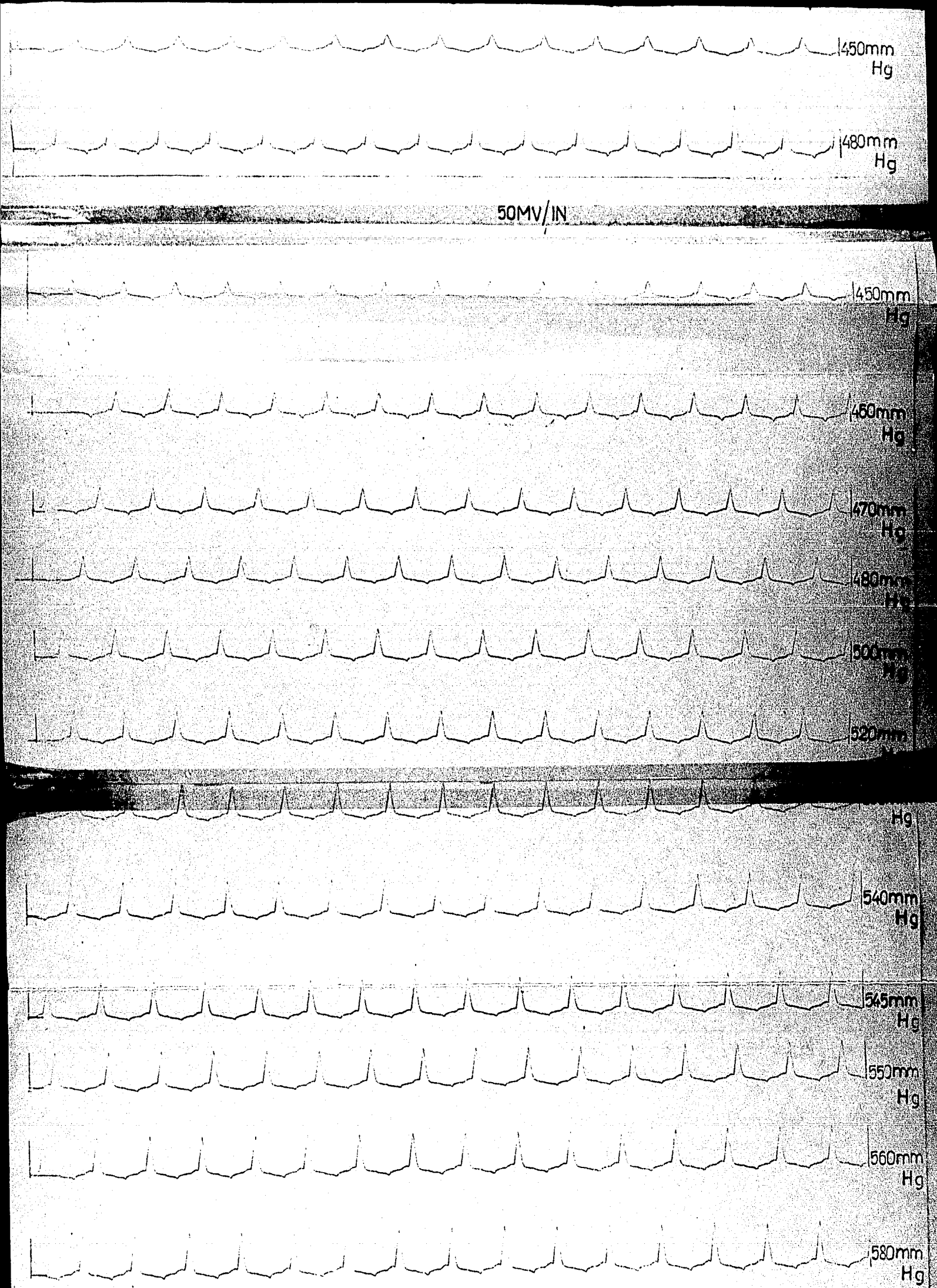
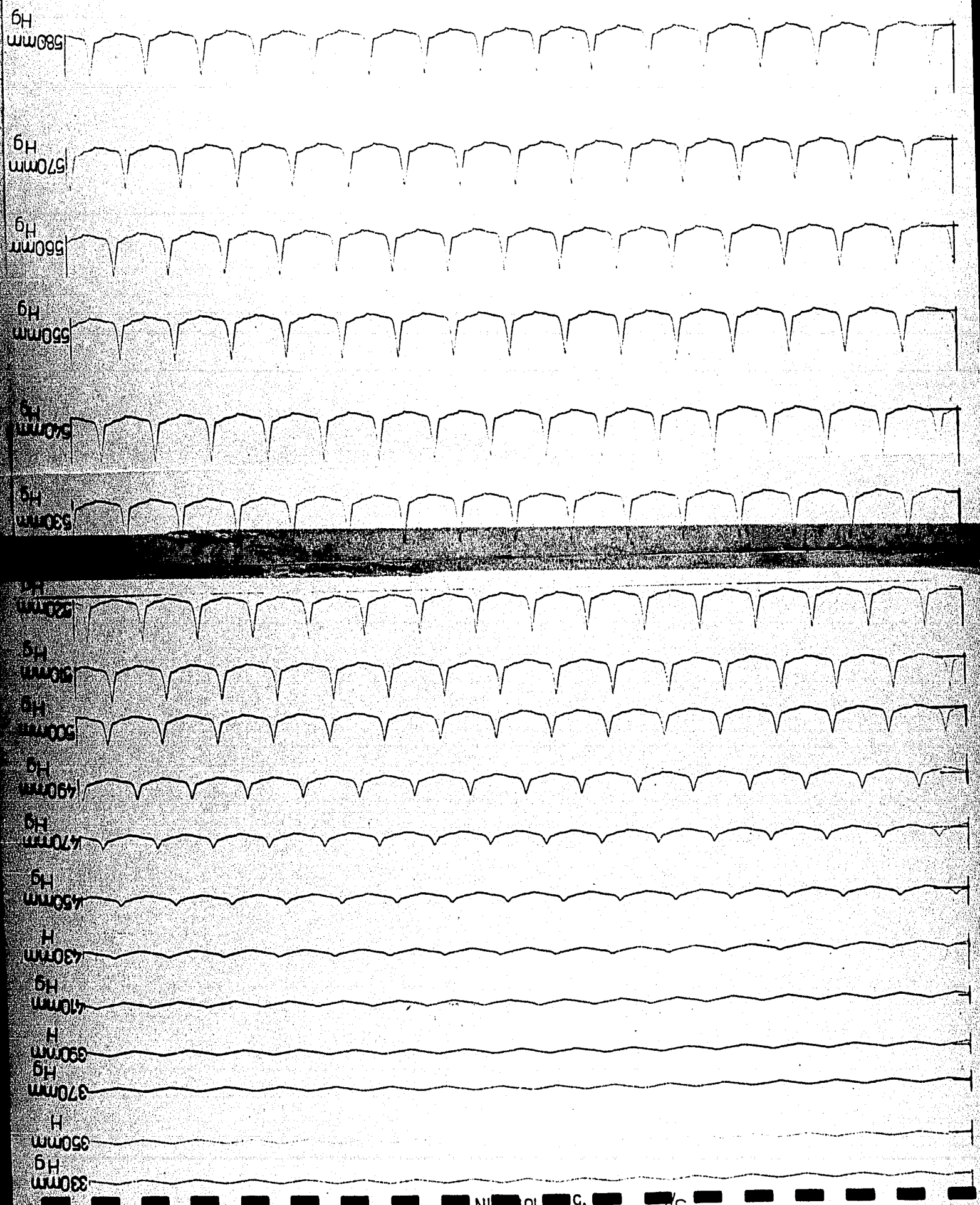
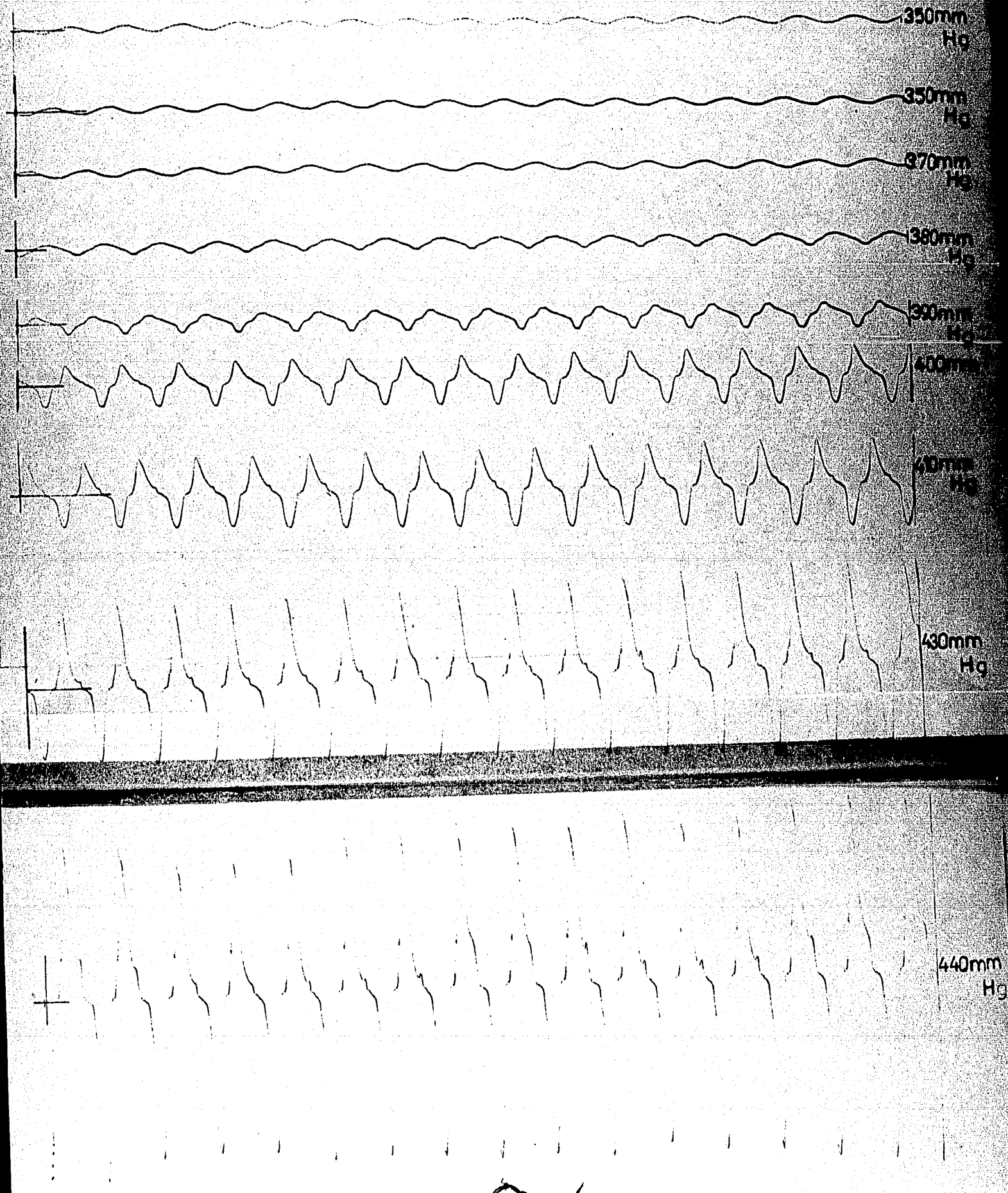


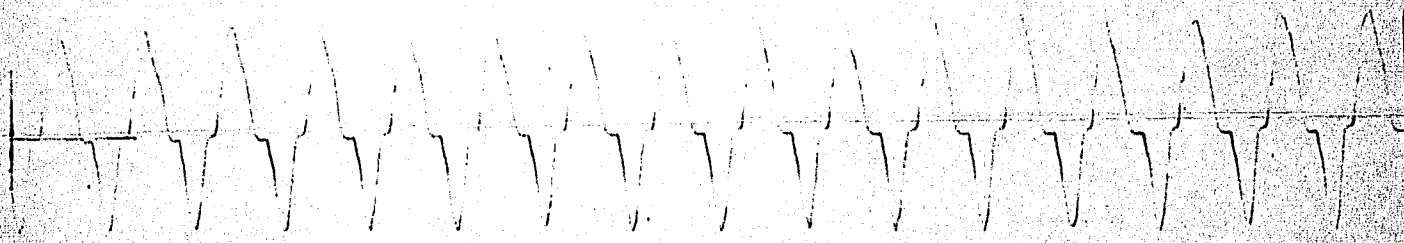
Figura 80. Desarrollo de la corriente  $I$  en función del tiempo  $t$  des-  
de el momento de aplicar a un punto de la muestra  $V_s$   
fuera de la implantación un voltaje en forma senoidal  
de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 5 volts, para dife-

Figura 78. Desarrollo de la corriente I en función del tiempo t des-  
de el momento de aplicar a un punto de la muestra V<sub>5</sub>  
fuera de la implantación un voltaje en forma triangular

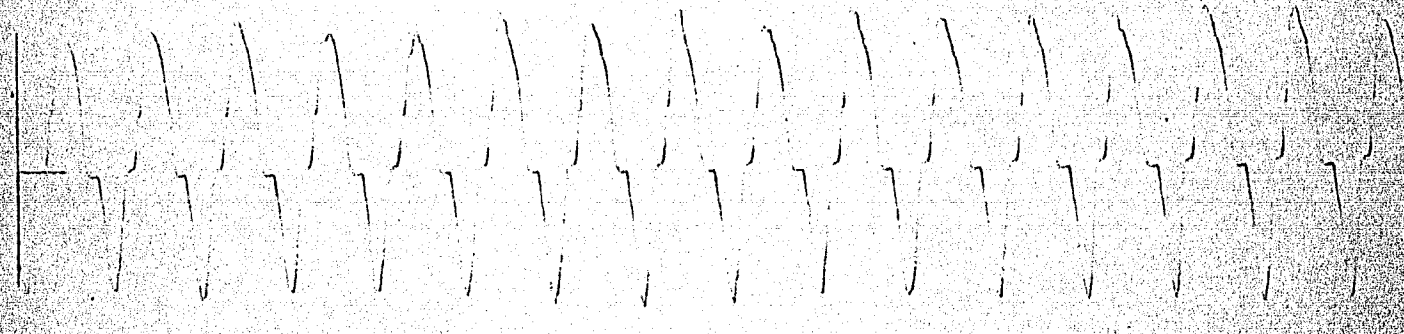




0.1V/IN

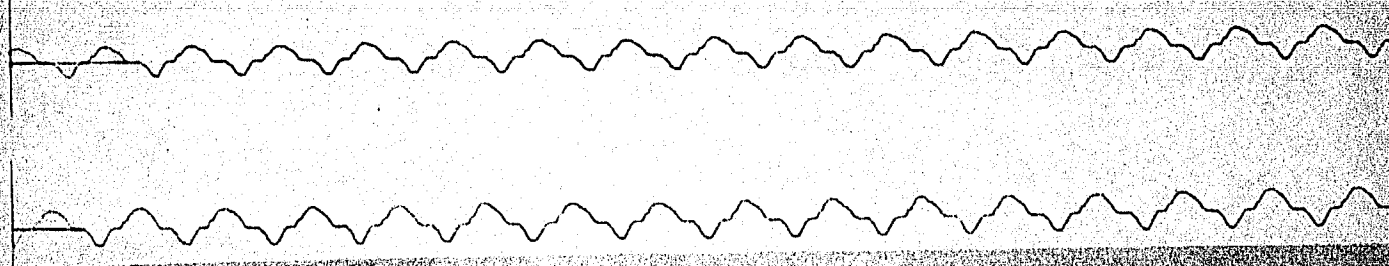


450mm  
Hg



460mm  
Hg

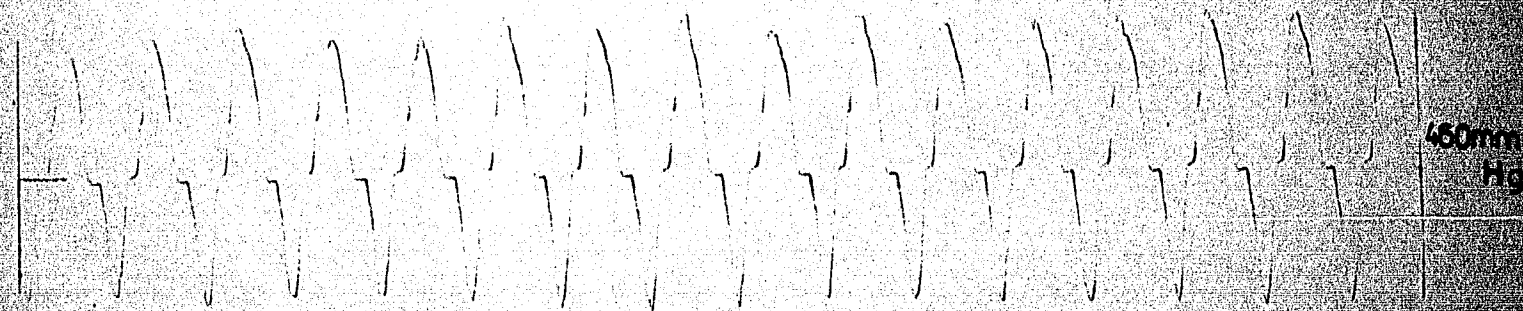
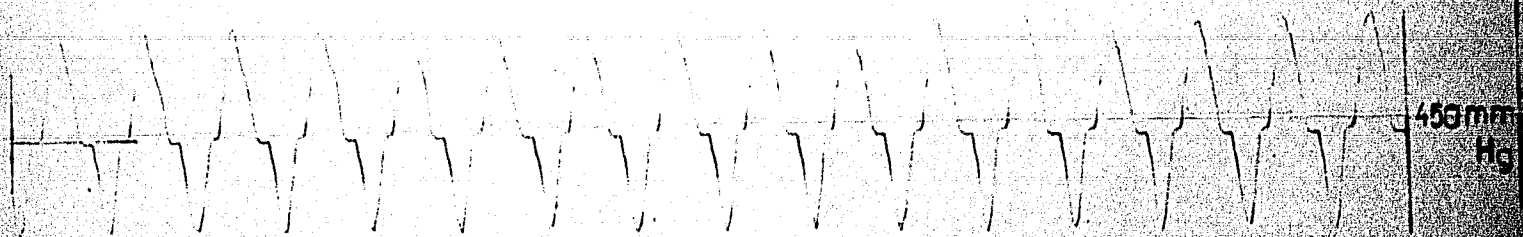
0.5V/IN



470mm  
Hg

480mm  
Hg

0.1V/IN



0.5V/IN

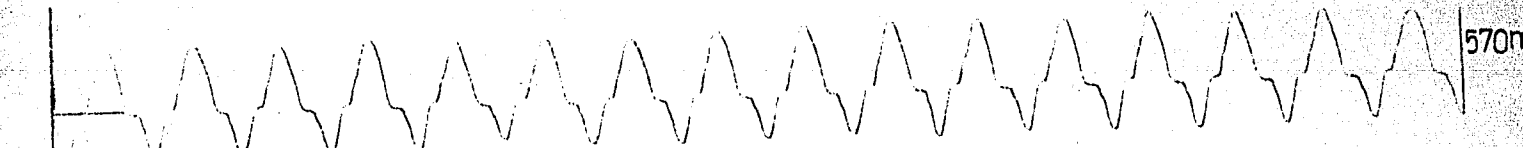
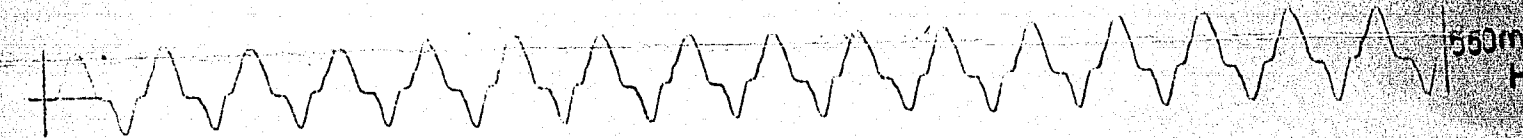
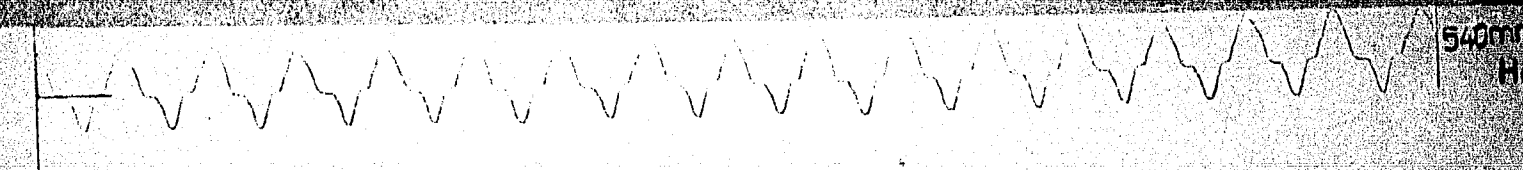
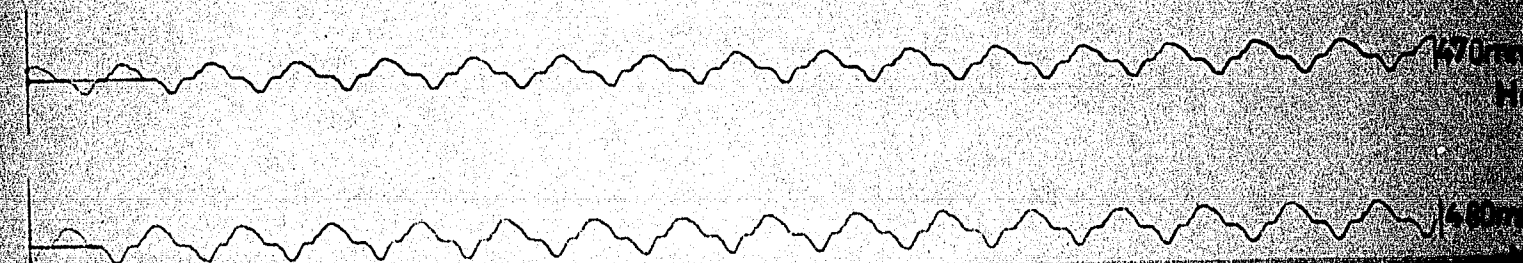


Figura 70. Desarrollo de la corriente I en función del tiempo t des



dentro de la región implantada y las obtenidas fuera de esta región,  
con respecto a los picos denominados "A" en las figuras 78 a 88; -  
estos picos son más comunes en la región implantada.

10mm/s

V<sub>6</sub>

S/E

FIGURA 89

350mm Hg

360mm Hg

370mm Hg

380mm Hg

390mm Hg

400mm Hg

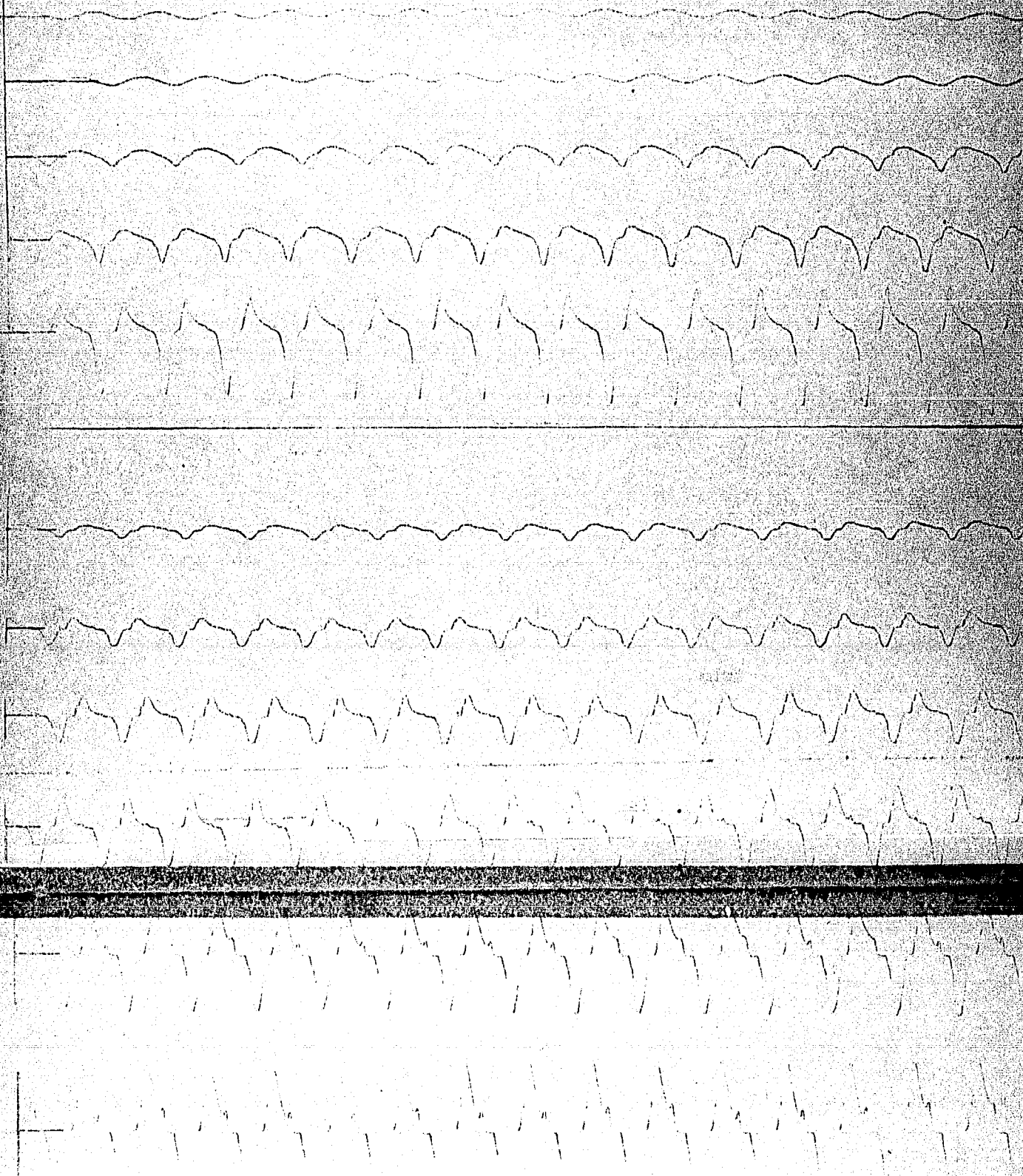
410mm Hg

420mm Hg

430mm Hg

440mm Hg

450mm Hg



0.1V/IN

460mm  
Hg

470mm  
Hg

480mm  
Hg

490mm  
Hg

500mm  
Hg

0.5V/IN

510mm  
Hg

520mm  
Hg

530mm  
Hg

540mm  
Hg

550mm  
Hg

560mm  
Hg

570mm  
Hg

580mm  
Hg

Figura 81. Desarrollo de la corriente I en función del tiempo t des...

de el momento de aplicar a un punto de la muestra V<sub>s</sub>

V<sub>c</sub> C/I

FIGURA 82

10MV/IN

350mm  
Hg  
360mm  
Hg

370mm  
Hg  
380mm  
Hg

390mm  
Hg

400mm  
Hg

410mm  
Hg

50MV/IN

420mm  
Hg

430mm  
Hg

440mm  
Hg

450mm  
Hg

01V/IN

460mm  
Hg

460mm  
Hg

470mm  
Hg

480mm  
Hg

490mm  
Hg

500mm  
Hg

510mm  
Hg

520mm  
Hg

530mm  
Hg

540mm  
Hg

V/IN

550mm  
Hg

560mm  
Hg

570mm  
Hg

480mm  
Hg

490mm  
Hg

500mm  
Hg

510mm  
Hg

520mm  
Hg

530mm  
Hg

540mm

V/IN

550mm  
Hg

560mm  
Hg

570mm  
Hg

580mm  
Hg

Figura 82. Desarrollo de la corriente  $I$  en función del tiempo  $t$  des-  
de el momento de aplicar a un punto de la muestra  $V_g$   
fuera de la implantación un voltaje en forma senosoidal  
de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 5 volts, para dife-  
rentes presiones de aire en el sistema de vacío; para  
las curvas correspondientes la presión (indicada en mí-  
límetros de mercurio) se muestra en la gráfica.

V<sub>0</sub> S/F  
10MV/IN

FIGURA 83

350mm  
Hg  
360mm  
Hg  
370mm  
Hg  
380mm  
Hg  
390mm  
Hg  
400mm  
Hg  
410mm  
Hg  
420mm  
Hg  
430mm  
Hg  
440mm  
Hg  
450mm  
Hg  
460mm  
Hg  
470mm  
Hg  
480mm  
Hg

BRVA

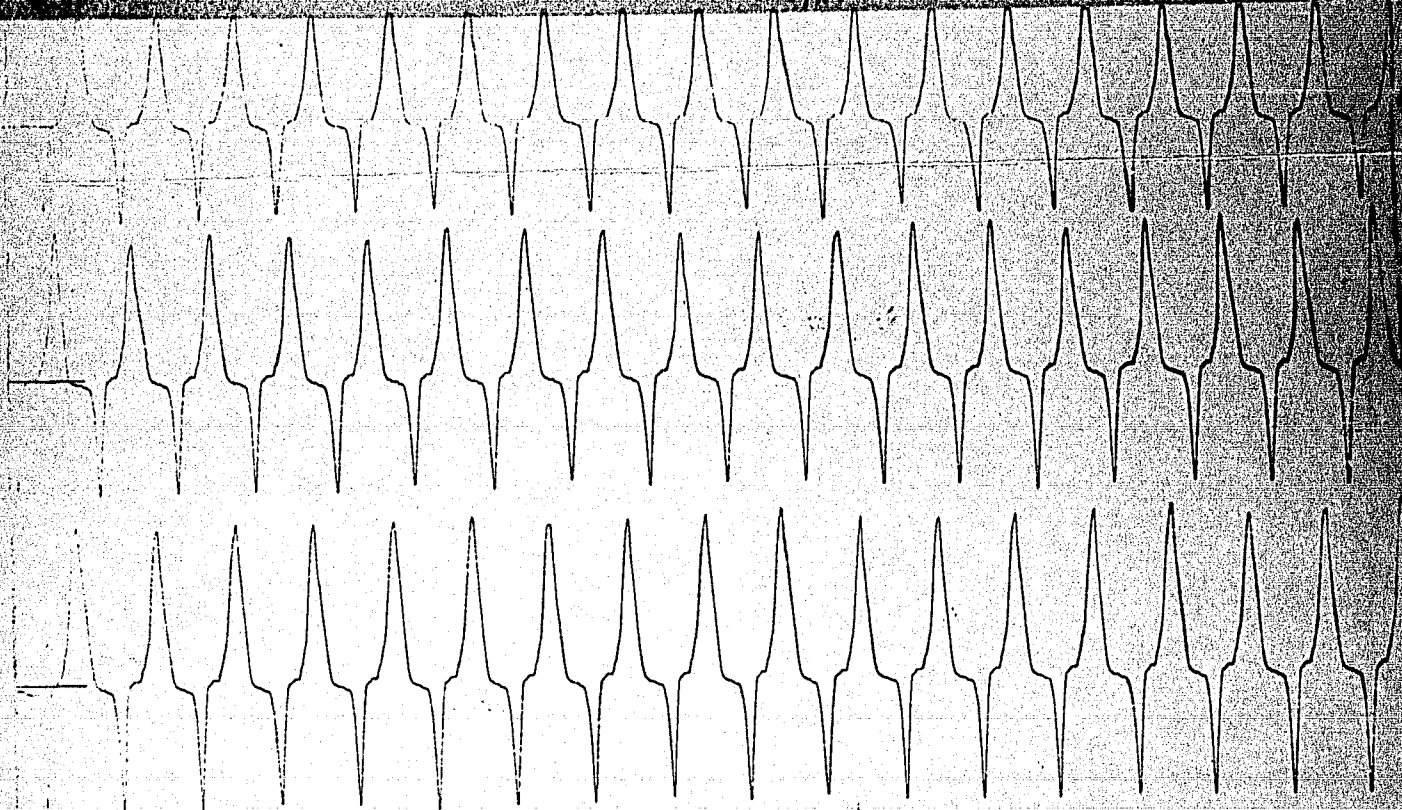
450mm  
Hg

460mm  
Hg

470mm  
Hg

480mm  
Hg

0.1V/IN



510mm  
Hg

0.5V/IN



520mm  
Hg



530mm  
Hg



540mm  
Hg



550mm  
Hg



480mm  
Hg

0.1V/IN

490mm  
Hg

500mm  
Hg

510mm  
Hg

0.5V/IN

530mm  
Hg

540mm  
Hg

550mm  
Hg

560mm  
Hg

570mm  
Hg

580mm  
Hg

Figura 83. Desarrollo de la corriente  $i$  en función del tiempo  $t$  des-  
de el momento de aplicar a un punto de la muestra  $V_g$   
dentro de la implantación un voltaje en forma senoidal

2 5/1  
50MV/IN

FIGURA 84

350mm Hg

360mm Hg

370mm Hg

380mm Hg

390mm Hg

400mm Hg

410mm Hg

420mm Hg

430mm Hg

440mm Hg

440mm Hg

450mm Hg

450mm Hg

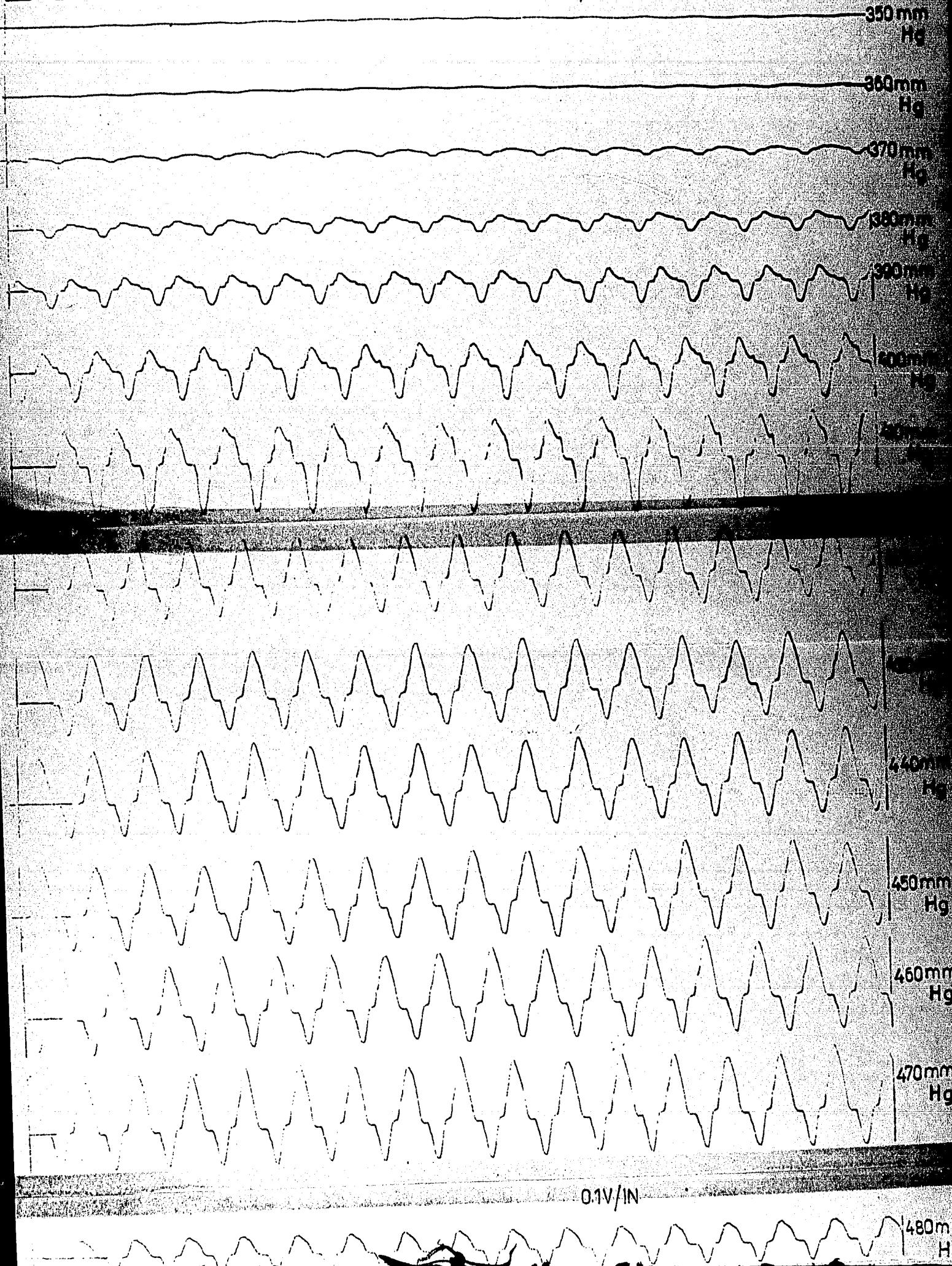
460mm Hg

470mm Hg

480mm Hg

0.1V/IN

480mm Hg



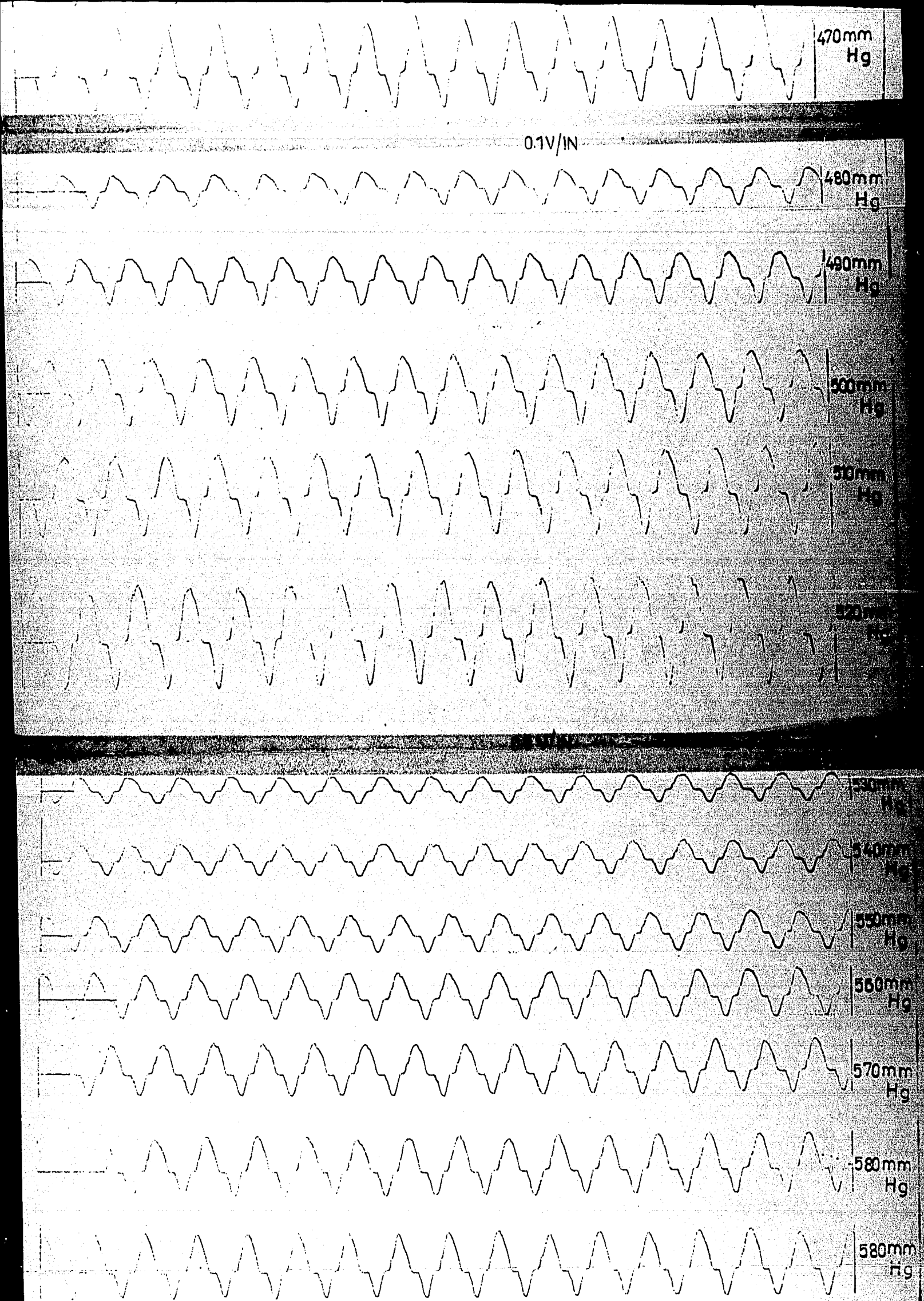
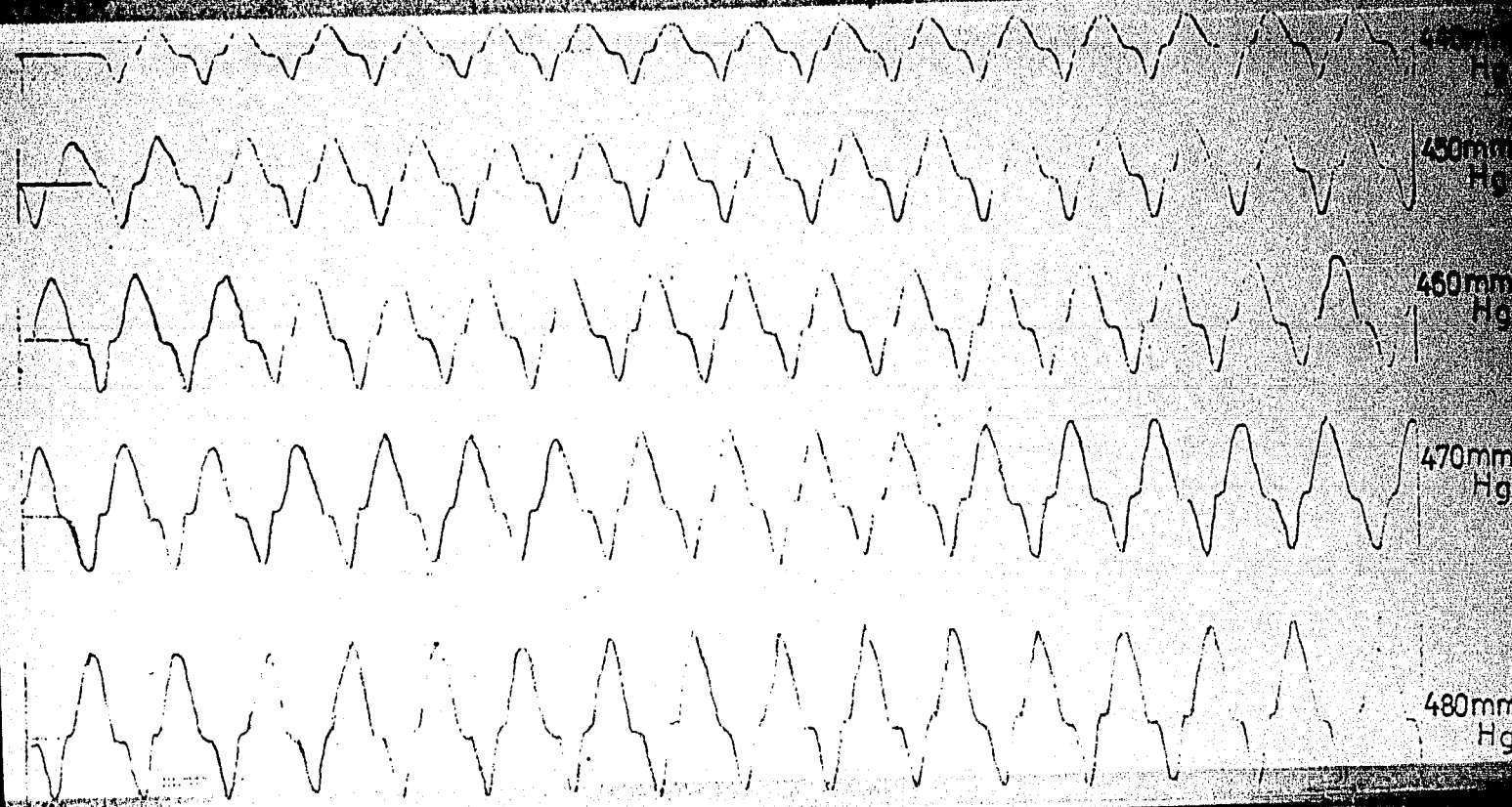
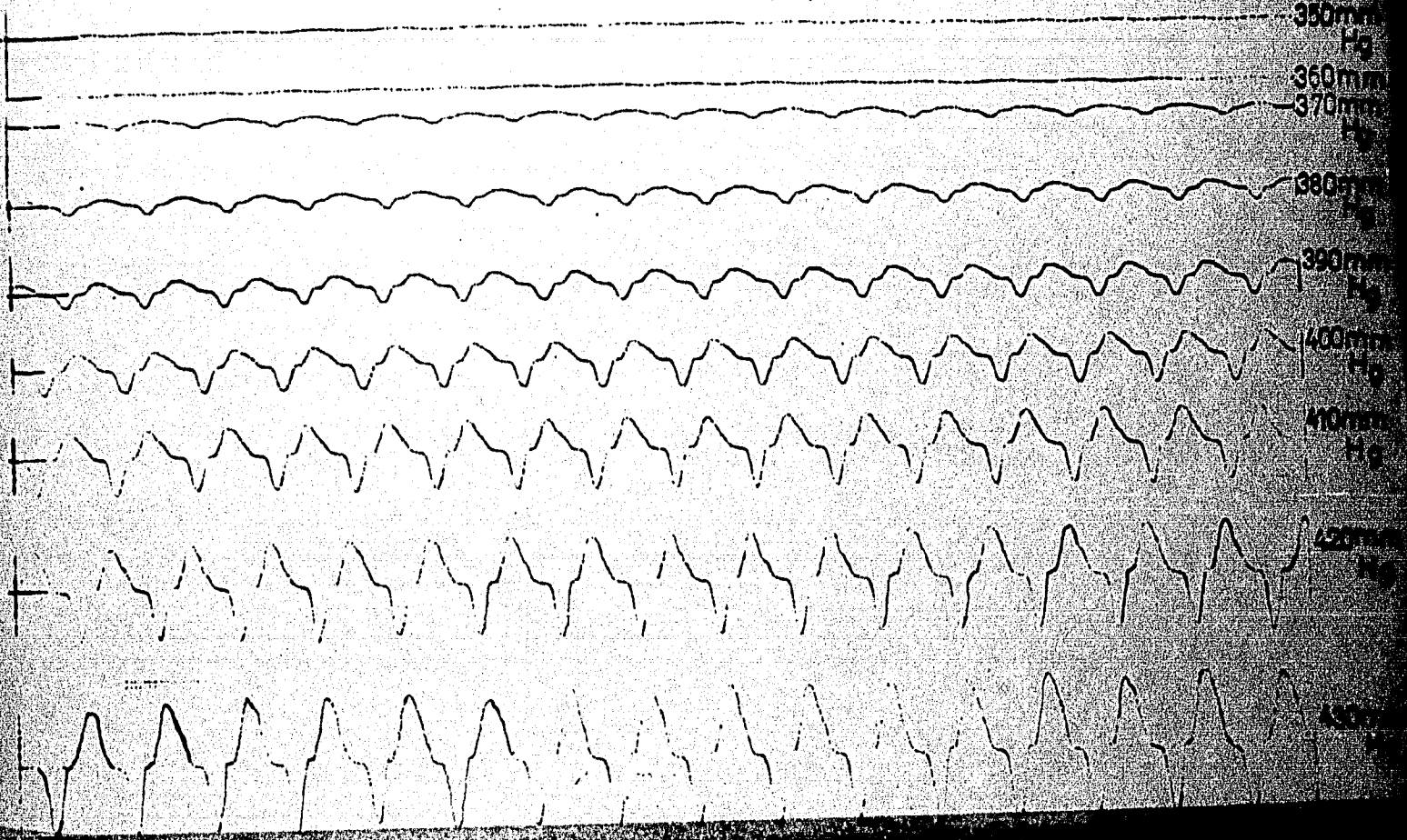


Figura 84. Desarrollo de la corriente  $I$  en función del tiempo  $t$  des-  
de el momento de aplicar a un punto de la muestra  $V_2$   
fuera de la implantación un voltaje en forma senoidal

V<sub>6</sub> S<sub>r</sub>  
50MV/IN

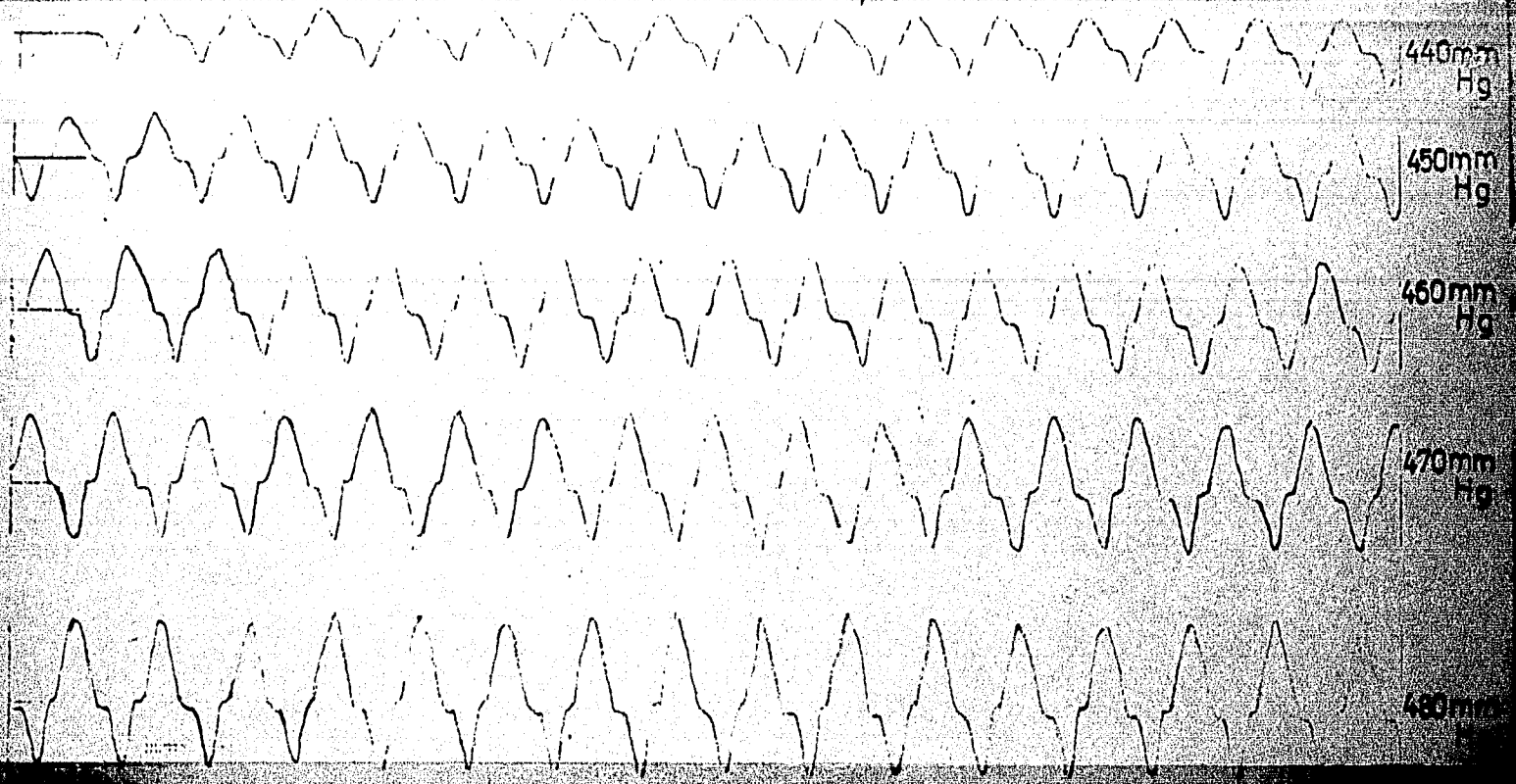
FIGURA 85



0.5V/IN



01 V/IN



0.5 V/IN

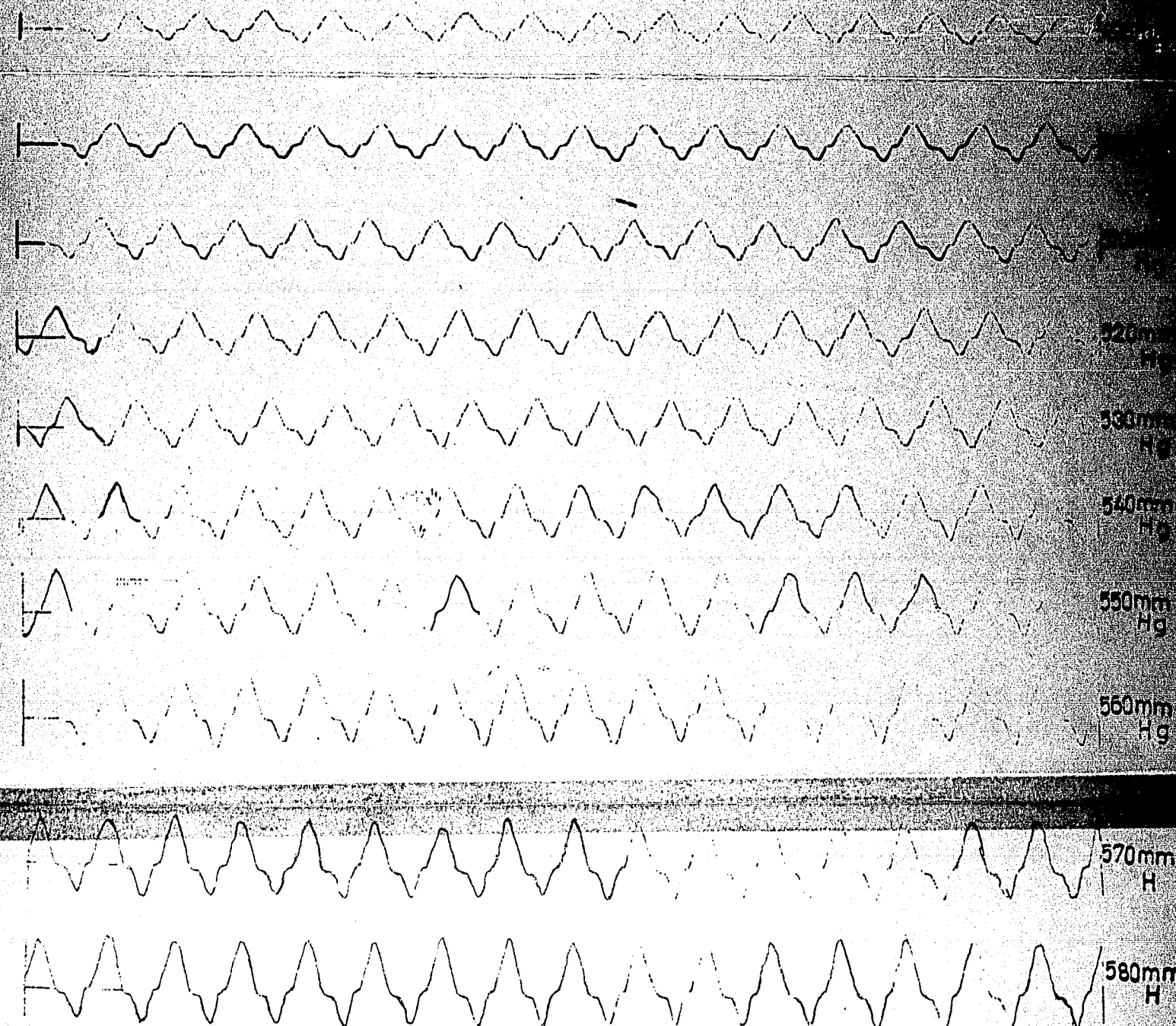
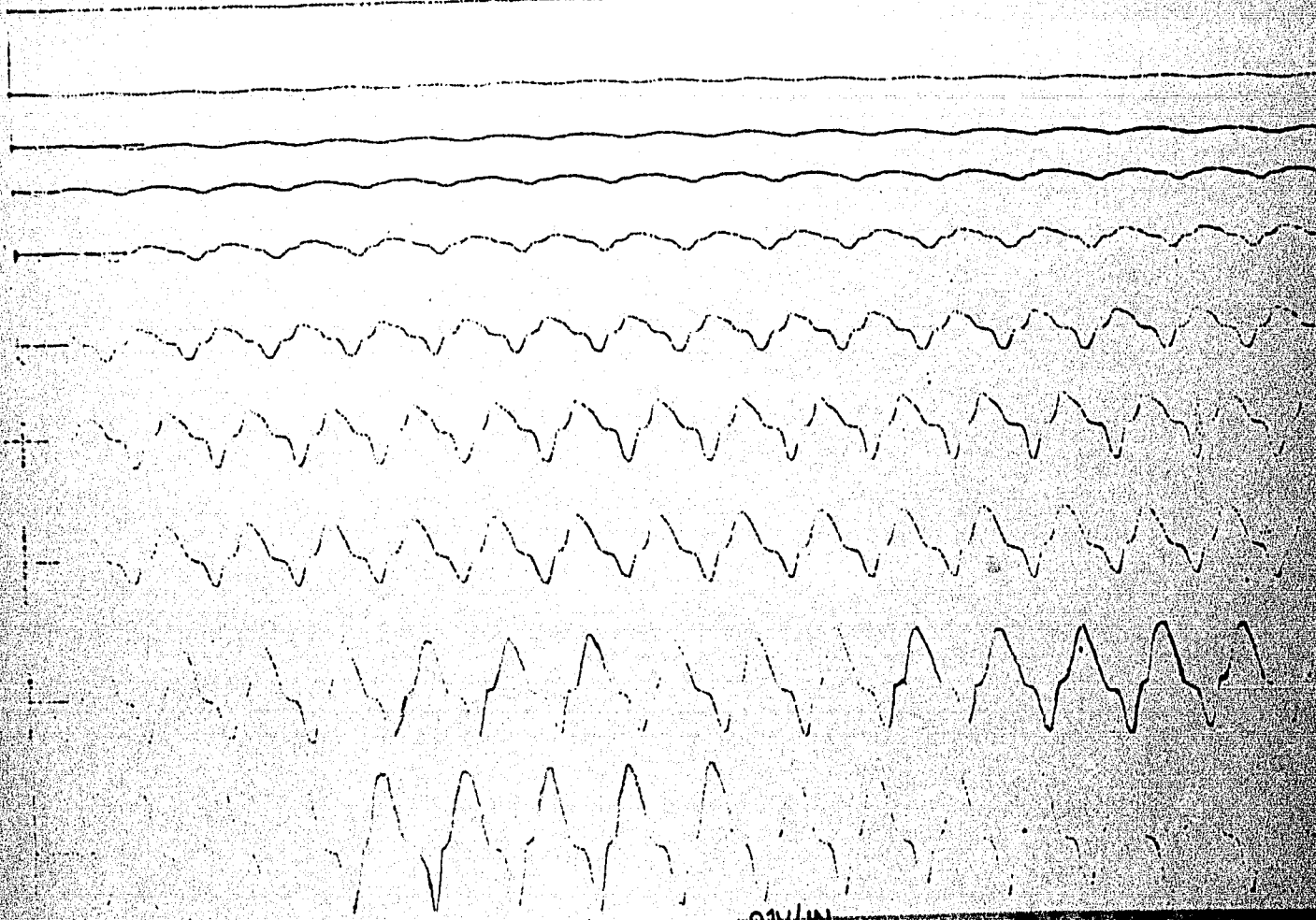


Figura 85. Desarrollo de la corriente I en función del tiempo t deg

V8 C/L  
50MV/IN

FEMRA 25

350mm Hg  
360mm Hg  
370mm Hg  
380mm Hg  
390mm Hg



01V/IN

450mm Hg  
460mm Hg  
470mm Hg  
480mm Hg  
490mm Hg



05V/IN

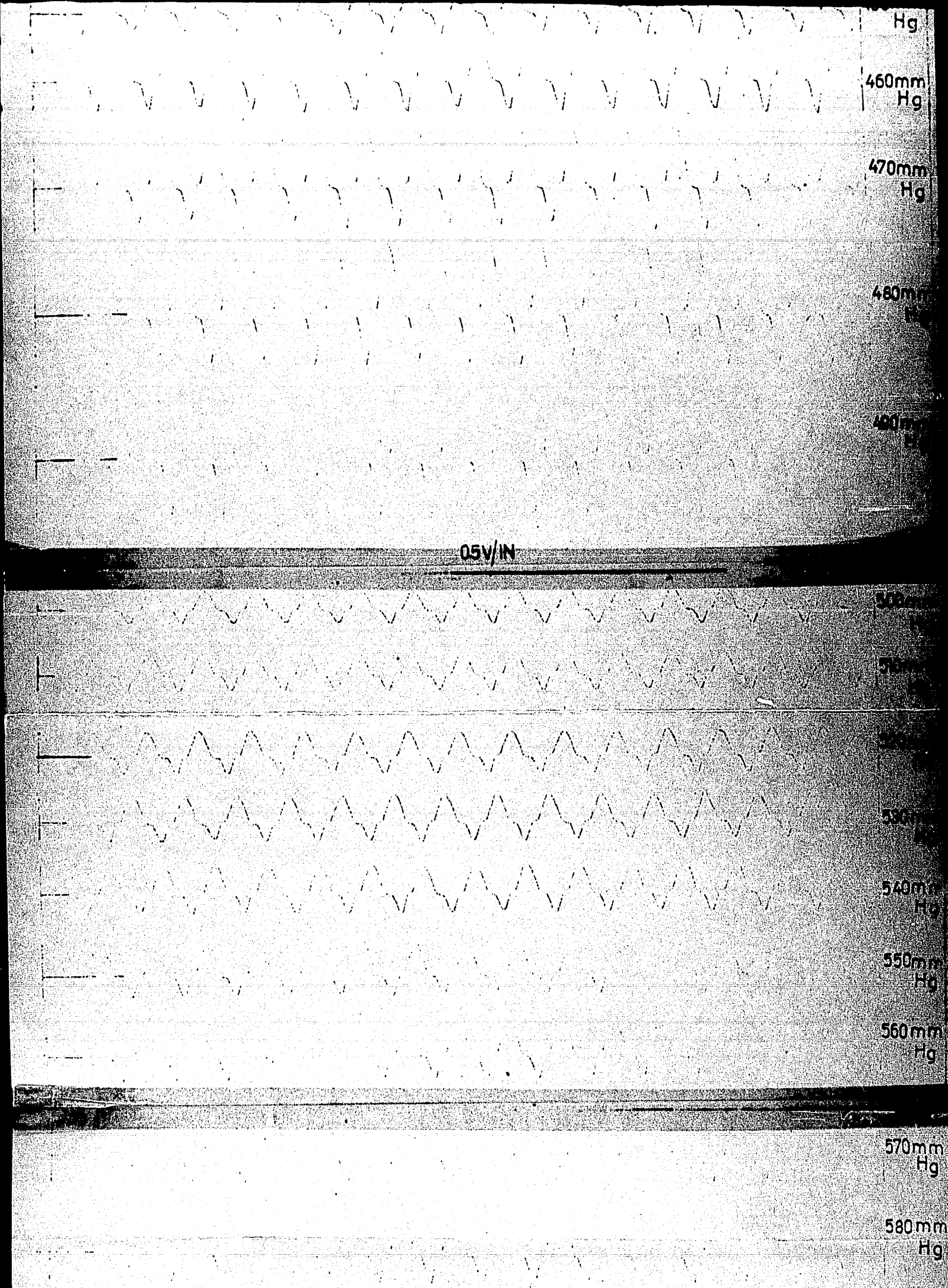
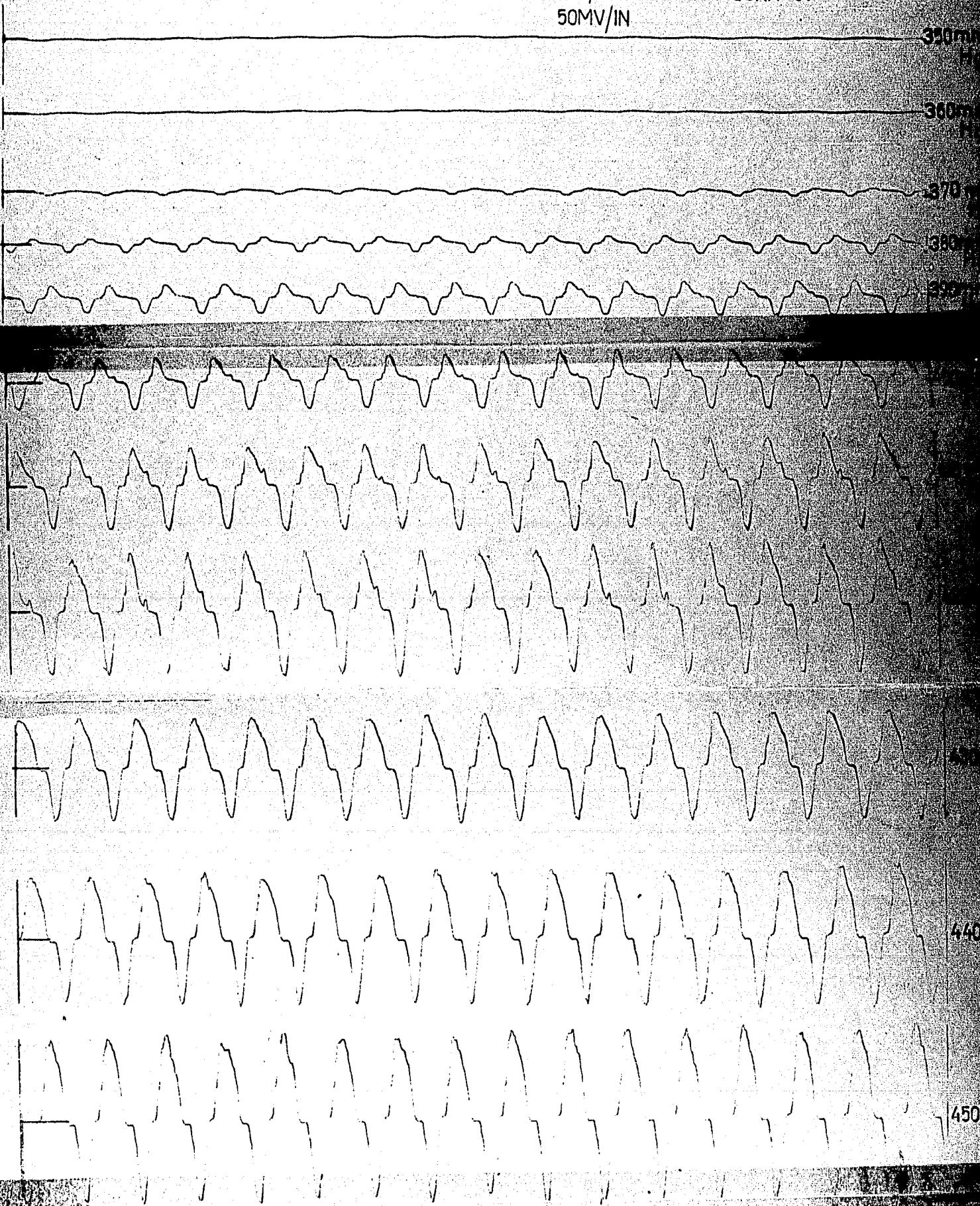


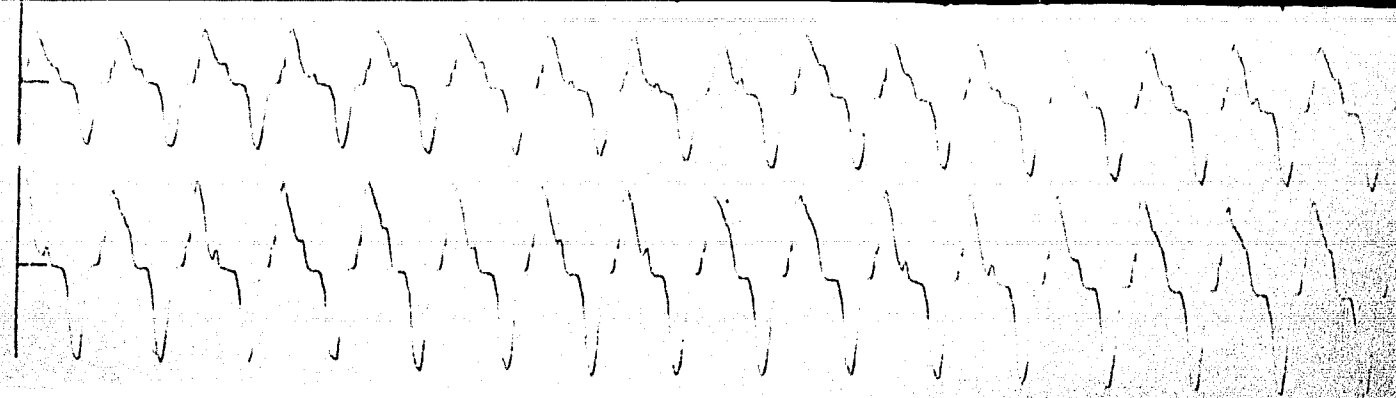
Figura 86. Desarrollo de la corriente  $I$  en función del tiempo  $t$  des-  
de el momento de aplicar a un punto de la muestra  $V_g$   
fuera de la implantación un voltaje en forma senoidal  
de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 5 volts, para dife-  
rentes niveles de aire en el sistema de vacío.

V<sub>5</sub> C/I  
50MV/IN

FIGURA 87

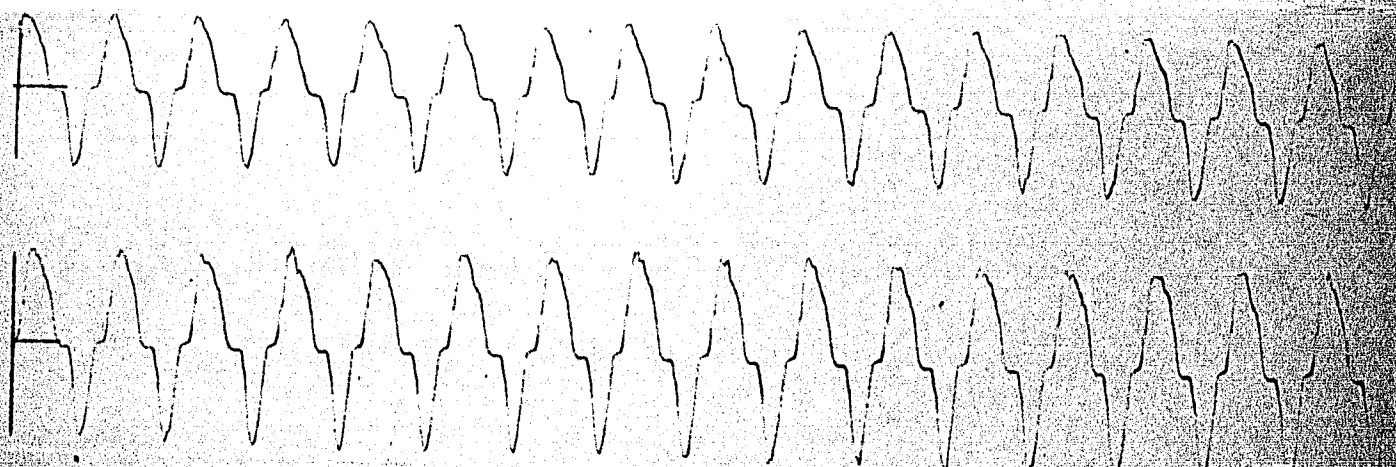






140 mmHg

120 mmHg



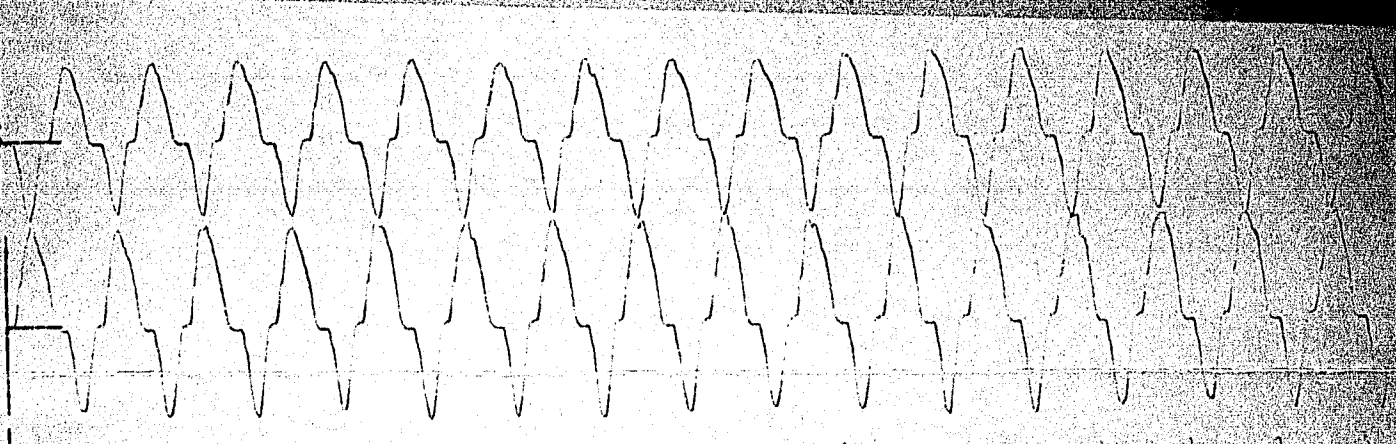
130 mmHg

110 mmHg



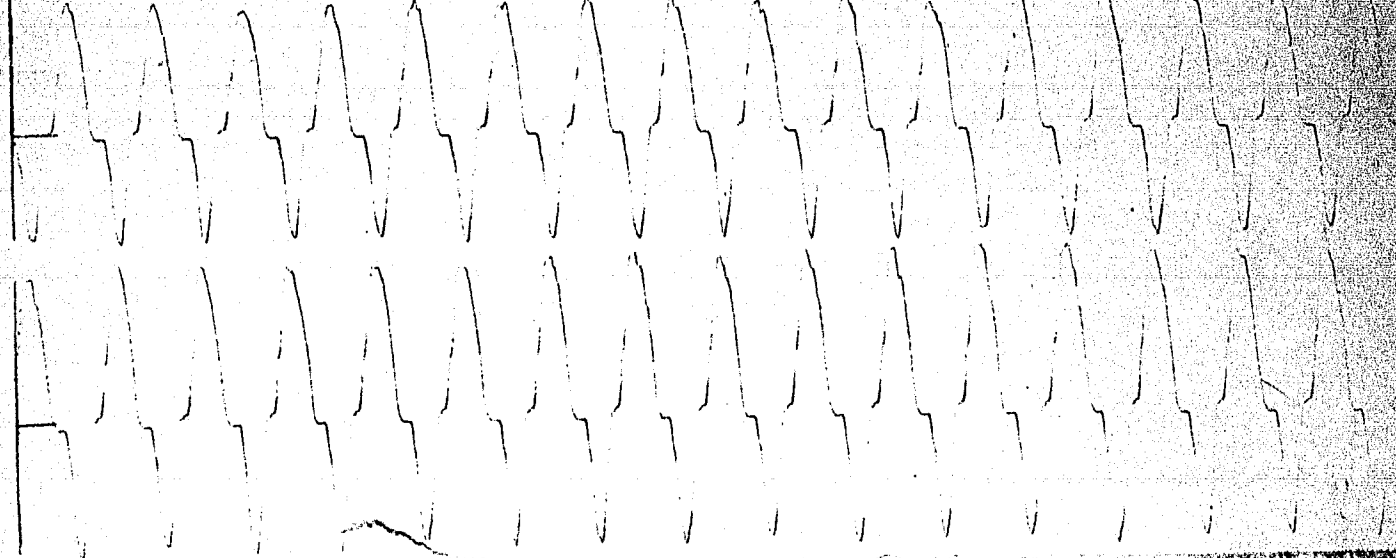
130 mmHg

110 mmHg



130 mmHg

110 mmHg



130 mmHg

110 mmHg

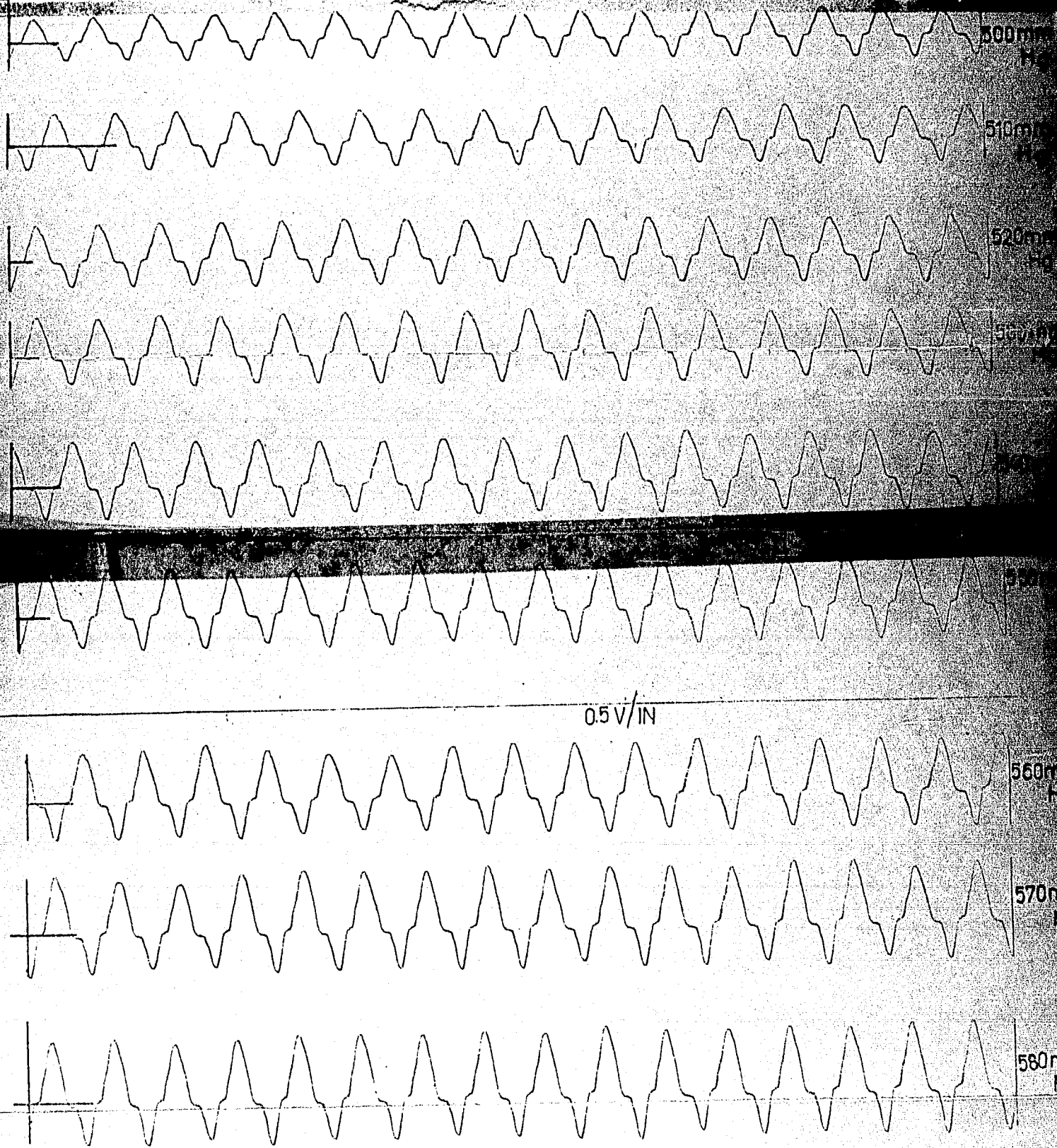


Figura 87. Desarrollo de la corriente  $I$  en función del tiempo  $t$  desde el momento de aplicar a un punto de la muestra  $V_g$  fuera de la implantación un voltaje en forma senoidal de 0.5 Hz y amplitud pico a pico de 5 volts, para diferentes presiones de aire en el sistema de vacío; para las curvas correspondientes la presión (indicada en milímetros de mercurio) se muestra en la gráfica.

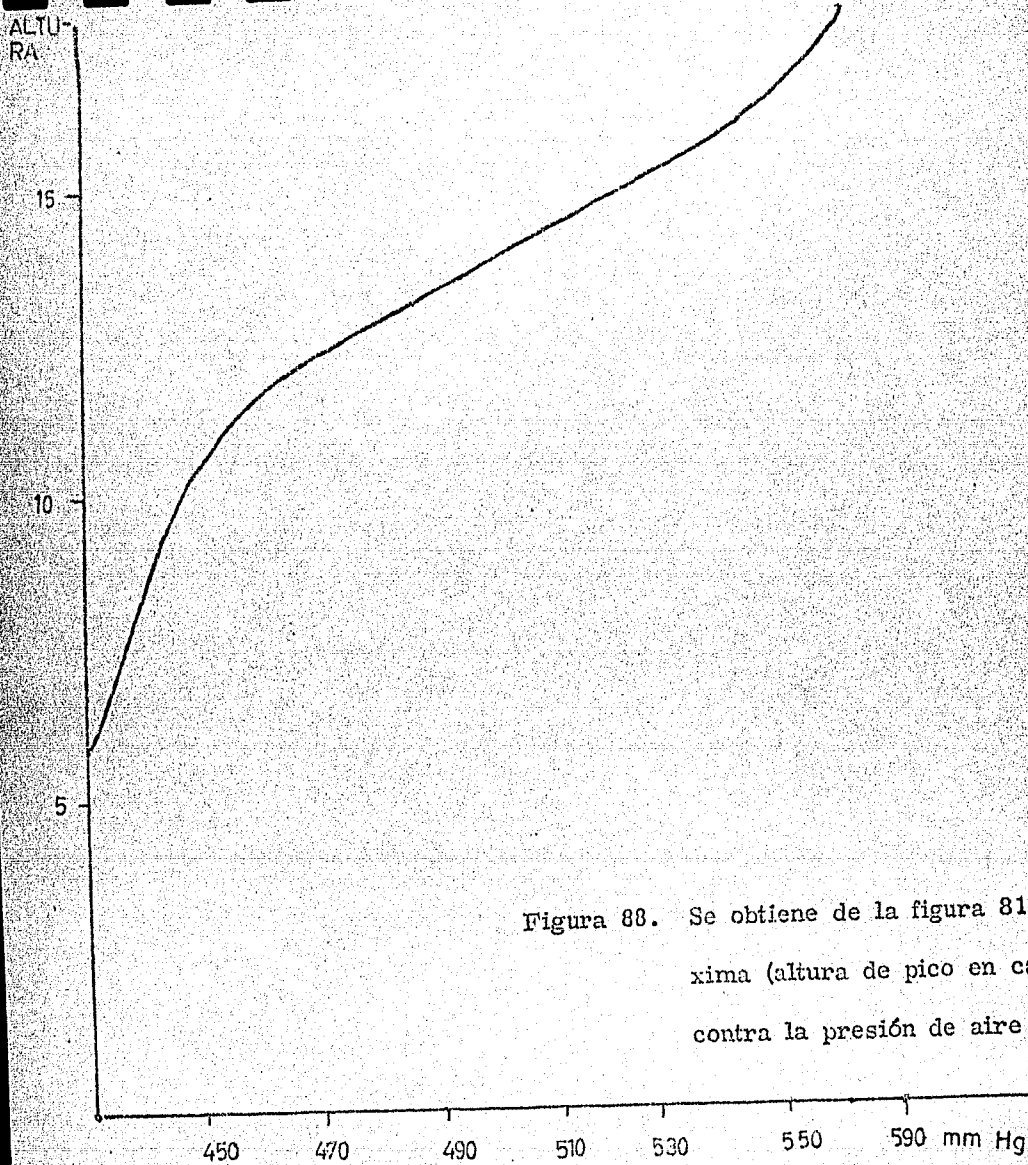


Figura 88. Se obtiene de la figura 81 por graficar la corriente máxima (altura de pico en cada gráfica de la figura 81) - contra la presión de aire correspondiente.

## "CAPITULO VI"

### DISCUSION Y CONCLUSIONES

#### 6.1. EN AUSENCIA DE LA REACCION QUIMICA.

Las características I-V obtenidas para las capas de óxido en el rango de voltaje de hasta + 3 volts de las figuras 33 a 63 no son lineales y muestran asimetría entre voltajes positivos y negativos en los primeros casos.

Esto implica que el óxido no se comporta como una simple resistencia sino que existen regiones de carga espacial en el óxido; tales regiones podrían ser, (a) uniones p-n en el óxido, (b) regiones de carga espacial cerca de los contactos metálicos; en todo caso, las regiones de carga espacial se deben a defectos o impurezas cargadas en el óxido.

Puesto que las características parecen ser estables con respecto al tiempo, se deduce que el perfil de concentración de los defectos e impurezas no cambia bajo la acción del campo eléctrico aplicado al óxido; esto implica que los defectos o impurezas son inmóviles, o que los contactos no bloquean su movimiento.

Si éstos fueran móviles y si los contactos bloquearan su movimiento, con la aplicación del voltaje los defectos o impurezas se amontonarían cerca de los contactos, cambiando las características I-V.

Las características muestran que la resistividad del óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) es bastante alta; obviamente no se puede deducir rigurosamente un valor para la resistividad, por las siguientes razones:

- a) Las características no son lineales.
- b) La resistividad del óxido probablemente no es uniforme en la capa, sino que varía de punto en punto, según el perfil de la concentración de defectos e impurezas.
- c) No se conoce, en términos absolutos, el espesor de la capa de óxido.
- d) No se conoce el área de contacto entre el electrodo de oro y el óxido; (este podría ser menor que el área aparente del contacto, debido a que la superficie del óxido es rugosa y quizá faltan contactos físicos entre el oro y los valles del óxido).

Sin embargo, es posible estimar el orden de la magnitud de la resistencia del óxido, en la siguiente forma:

- 1) Se define una resistencia  $R$  como  $R = V/I$  en donde  $V$  es igual a 1 volt e  $I$  es la corriente correspondiente.
- 2) Se toma el valor de  $5,000 \text{ \AA}$  como típico del espesor  $d$  de la capa de óxido.
- 3) Se estima que el área de contacto es  $10^{-6} \text{ cm}^2(2)$  (nótese que ésta es el área de contacto con el electrodo de oro; puesto que el ancho del área de contacto es mucho más gran

de que el espesor del óxido, el flujo de corriente será perpendicularmente directo desde el oro hasta el cromo y así el área de contacto entre el óxido y el cromo no entra en el cálculo), véase figura 89.

- 4) En base a la figura 50, ahora se puede calcular un valor de "resistividad"  $\rho = RA/d$  del óxido de cromo en  $X 10^7$  ohms cm.; este valor se debe comparar con el valor ( $3 X 10^7$  ohms cm.) de la resistividad del polvo comprimido de  $Cr_2O_3$ , medido por el método descrito en el Capítulo V; en todo caso se nota que el valor de la resistividad del  $Cr_2O_3$  es grande.

Ahora se pueden comparar las características obtenidas (en cada muestra) en las regiones implantadas con las obtenidas fuera de la misma.

Se nota primero que la corriente es siempre más grande en la región implantada que en la región no implantada (para un voltaje dado), pero este resultado significa poco puesto que el espesor del óxido es siempre menor en la región implantada (es decir,  $r < 1$ ). Una comparación más significativa es en base a la resistividad del óxido en las dos regiones.

Sean  $d_1$ ,  $d_s$  los espesores del óxido en la región implantada y la región no implantada, respectivamente, sean  $I_1$ ,  $I_s$  las corrientes res

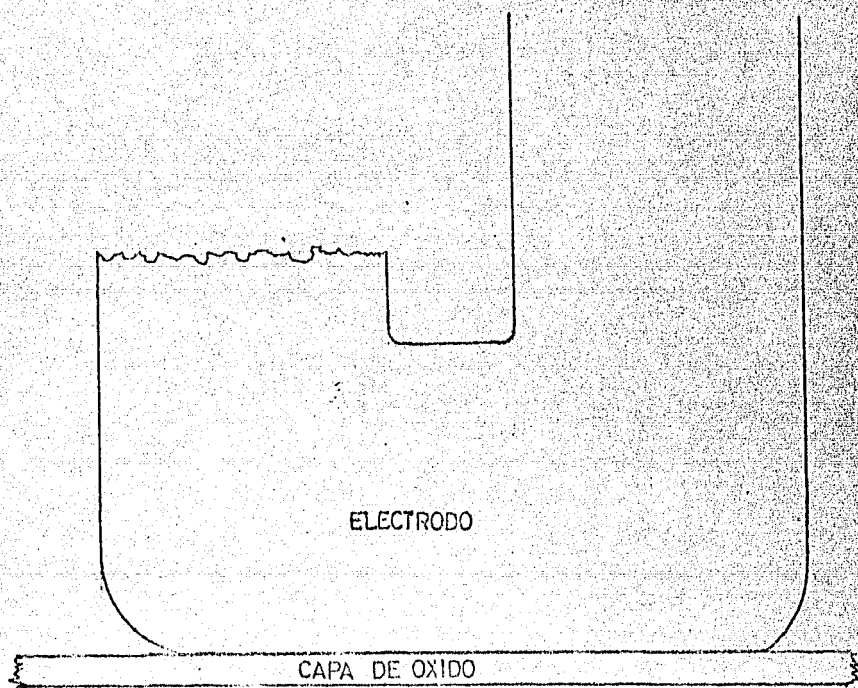


Figura 89. El dibujo es esquemático, pero aproximadamente a escala de los tamaños relativos del electrodo de oro y óxido. Se nota que en esta situación el flujo de corriente ocurrirá únicamente en la región abajo del electrodo y será despreciable en las otras regiones.

pectivas para un voltaje aplicado de 1 volt, sean  $\rho_i$ ,  $\rho_s$  las "resistividades" respectivas definidas en la forma mencionada y sean  $A_i$ ,  $A_s$  las áreas de contacto respectivas.

$$\rho_s = (1/I_s) (A_s/d_s)$$

$$\rho_i = (1/I_i) (A_i/d_i)$$

y por lo tanto.

$$\rho_s/\rho_i = (I_i/I_s) (d_i/d_s) (A_s/A_i)$$

Ahora se supone que (a) los puntos elegidos son "típicos", en el sentido que se puede reemplazar  $d_i/d_s$  por  $r$ , el "oxide ratio" de la muestra medida en trabajos anteriores por la técnica de reacción nuclear inducida (b) las áreas de contacto son comparables en los dos casos, para que se pueda reemplazar  $A_s/A_i$  por 1; con esto

$$\rho_s/\rho_i = r (I_i / I_s)$$

lo que permite la comparación de las resistividades.

En la tabla 3 se muestran los valores así calculados para  $\rho_s/\rho_i$  para diferentes muestras; ésto es igual a la proporción  $\sigma_i/\sigma_s$  entre las conductividades, puesto que  $\sigma_s = 1/\rho_s$ ,  $\sigma_i = 1/\rho_i$ . Se nota que  $\sigma_i$  es siempre mayor que  $\sigma_s$ , este resultado es razonable, puesto que el proceso de implantación provoca daños en el óxido aumentando el número de defectos; implica, (a) un aumento del



número de defectos cargados, como vacancias que podrán contribuir a la conducción iónica en el óxido; (b) un aumento correspondiente en el número de portadores electrónicos que contribuyen a la conducción electrónica en el óxido, (en cambio, es difícil entender por qué el óxido crece menos en la región implantada ( $r < 1$ ), si la conductividad iónica fuera más grande en esta región).

Siguiendo la misma línea de pensar, se quiso comparar la conductividad  $\sigma_i$  de cada región implantada con el espesor  $d_i$  del óxido en la misma región, en búsqueda de correlación entre la conductividad del óxido y facilidad de oxidación del metal.

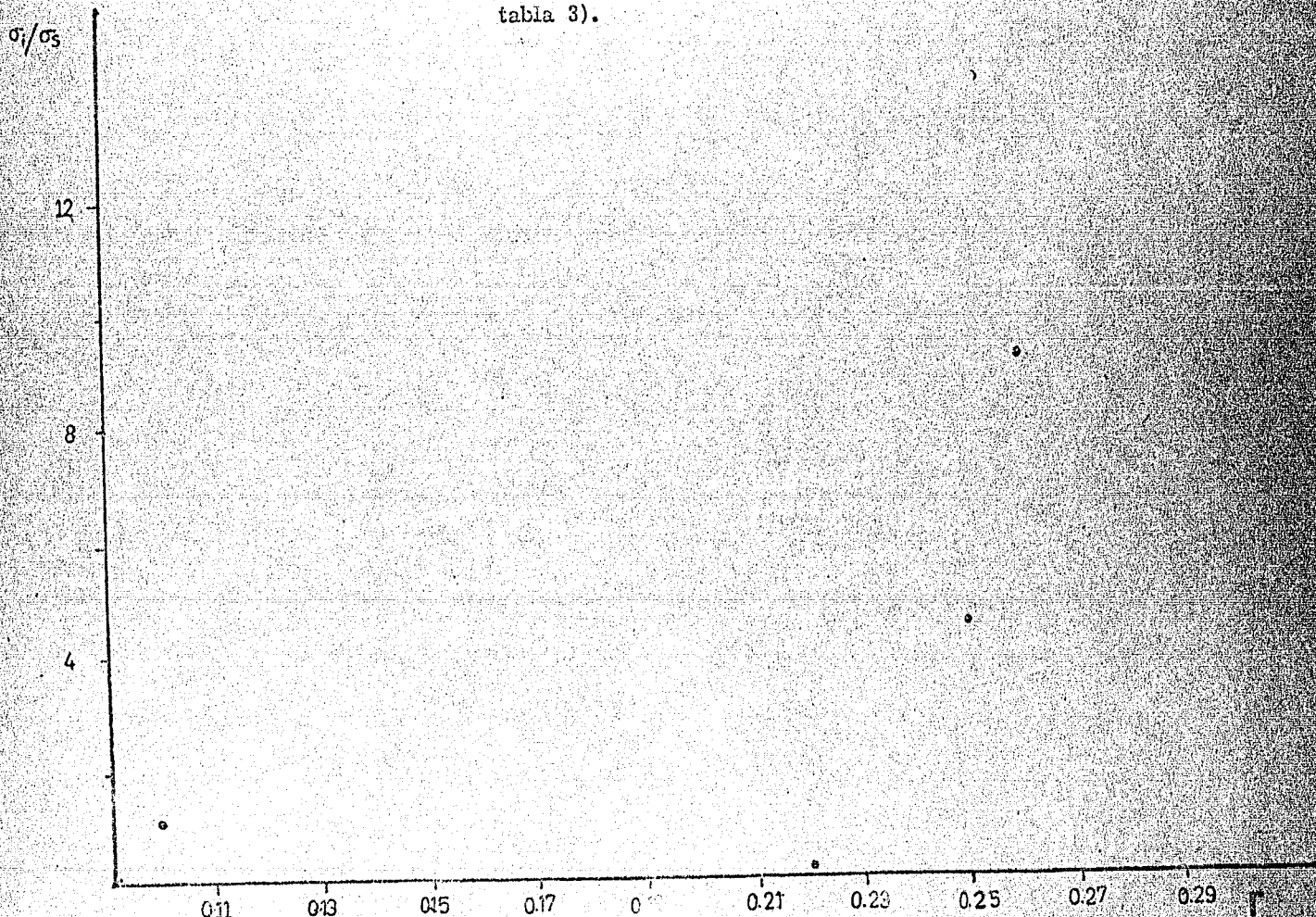
Otra vez ésto no fue posible en forma absoluta, por falta de conocimiento de  $d_i$ , pero si se supone que  $d_s$  es igual para todas las muestras, en base a que fueron oxidadas, todas en la misma atmósfera, a la misma temperatura y durante el mismo tiempo y que

$\sigma_s$  es igual para todas las muestras, entonces  $d_i$  sería proporcional simplemente a  $r$  y  $\sigma_i$  sería proporcional a la cantidad  $\sigma_i / \sigma_s$  ya tabulada.

Por lo tanto, se puede mostrar la dependencia de  $\sigma_i$  en  $d_i$  por graficar  $(\sigma_i / \sigma_s)$  de la tabla 3 contra  $r$ , para el conjunto de muestras; esta gráfica se muestra en la figura 90.

Se ve que el grado de correlación no es alto; pero que parece ha-

Figura 30. Gráfica  $\sigma_1 / \sigma_s$  contra  $r$ , para varias muestras que no sufrieron el tratamiento de annealing (obtenidos de la tabla 3).



ber cierta correlación en el sentido de que las 6 muestras que se oxidaron muy poco ( $r < 0.25$ ) también tienen poca conductividad del óxido. Muestras que se oxidaron mucho pueden tener alta o baja conductividad; se nota que el cromo en la región no implantada es un ejemplo de este último tipo de muestra, en que se oxida mucho pero tiene baja conductividad.

Sería difícil hacer más interpretaciones de estos datos sin conocer las respectivas contribuciones iónica y electrónica a la conductividad, las cuales no se obtuvieron en el presente trabajo.

En las figuras 91 a 103 se muestran gráficas de  $\sigma_i / \sigma_s$  contra varios parámetros característicos de los elementos implantados (los mismos parámetros que aparecen en los trabajos antecedentes (3) - mencionados en el Capítulo IV).

Se ve que no existe correlación entre la conductividad del óxido y otros parámetros como son: electronegatividad, radio iónico, valencia, calor de formación de óxido, potencial de oxidación y peso atómico, como se muestran en las figuras 91 a 103 (distinguiendo entre muestras que sufrieron anealing y otras sin dicho tratamiento).

## 6.2. LA REACCIÓN QUÍMICA

La hipótesis de la presente tesis, acerca de la reacción química, está descrito en el Capítulo V.

Ahora se pueden hacer varios comentarios sobre los resultados obte

0.1/0.5

6

4

6

2

2

3

4

VALENCIA

147

Figura 91. Gráfica de  $\sigma_1/\sigma_2$  contra valencia, para muestras que no sufrieron el tratamiento de annealing (datos obtenidos de las tablas 2 y 3 con referencia al material implantado).

8  
6  
4  
2

Figura 92. Gráfica de  $\sigma_1/\sigma_0$  contra radio iónico de muestras que no sufrieron el tratamiento de annealing (datos obtenidos de las tablas 9 y 8 con referencia al sustrato no plantado).

1 2 RADIO IÓNICO

8

6

4

2

10

20

ELECTRONEGATIVIDAD

149

Figura 93. Gráfica de  $\sigma_1 / \sigma_2$  contra electronegatividad que no su-  
frieron el tratamiento de annealing (datos obtenidos de  
las tablas 2 y 3 con referencia al material implantado).

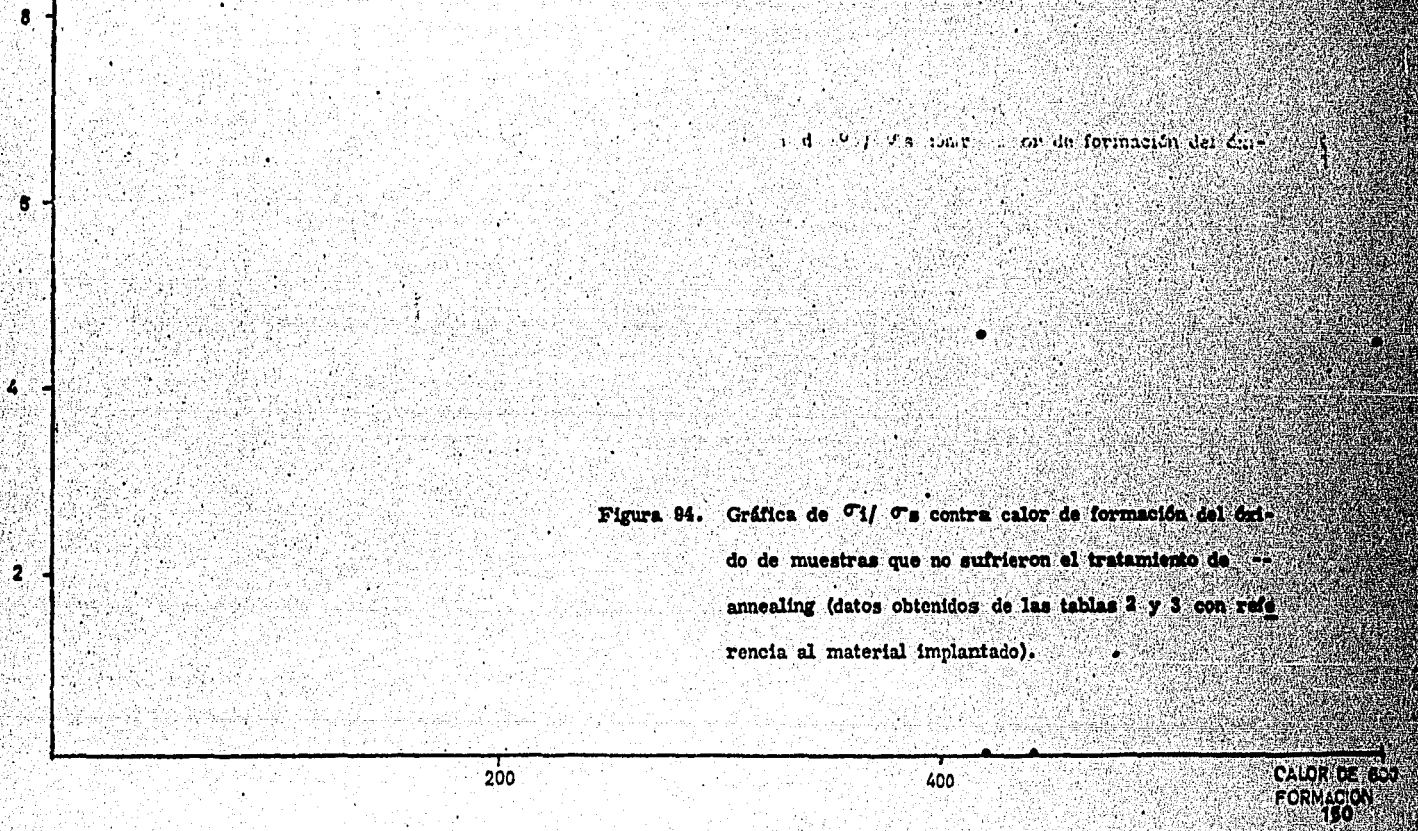
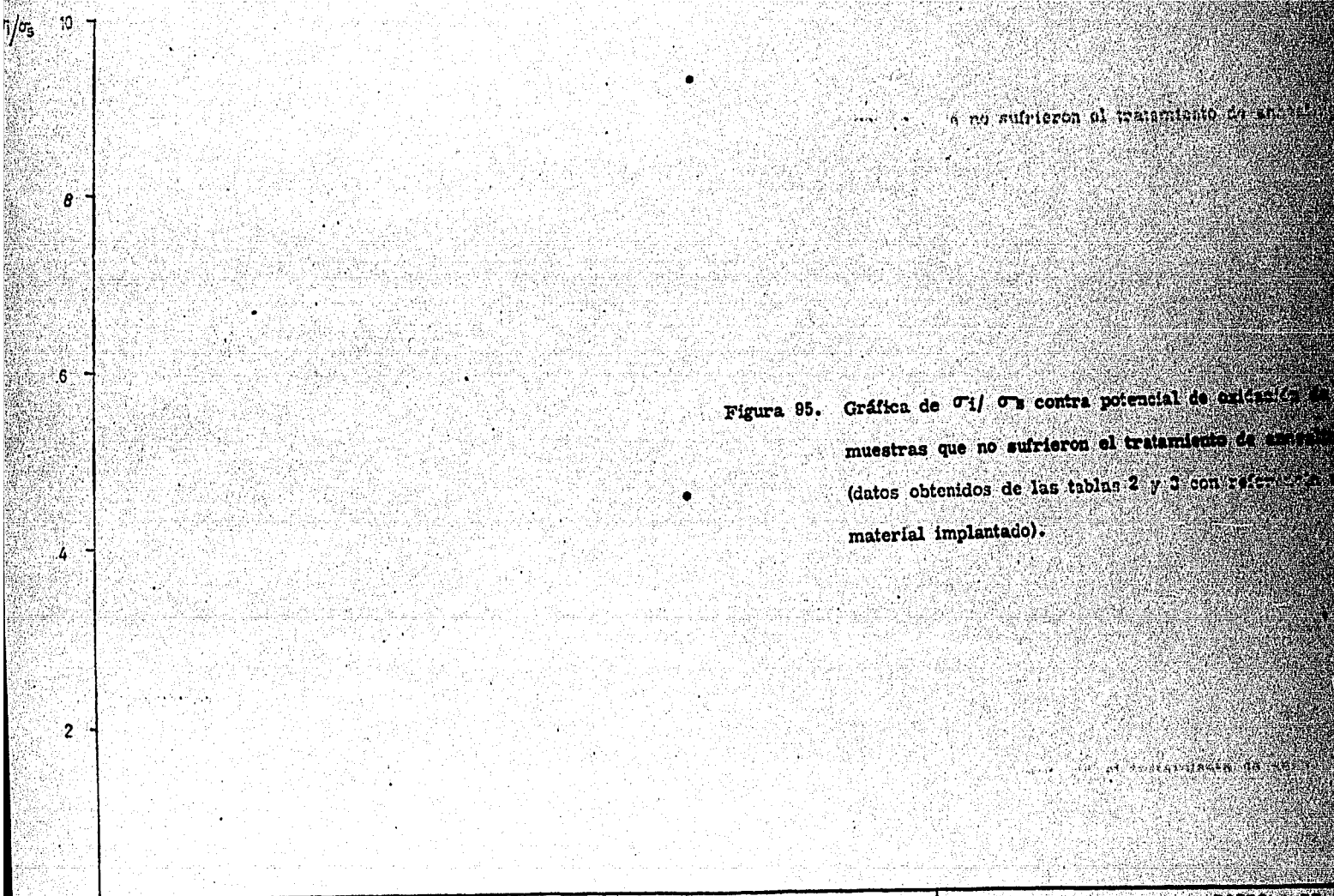


Figura 94. Gráfica de  $\sigma_1 / \sigma_2$  contra calor de formación del óxido de muestras que no sufrieron el tratamiento de annealing (datos obtenidos de las tablas 2 y 3 con referencia al material implantado).



que no sufrieron el tratamiento de anodizado.

Figura 95. Gráfica de  $\sigma_1/\sigma_2$  contra potencial de oxidación de muestras que no sufrieron el tratamiento de anodizado (datos obtenidos de las tablas 2 y 3 con referencia al material implantado).



Figura 98. Gráfica de  $\sigma_i / \sigma_s$  contra peso atómico de muestras que no sufrieron el tratamiento de annealing (datos obtenidos de las tablas 2 y 3 con referencia al material implantado).

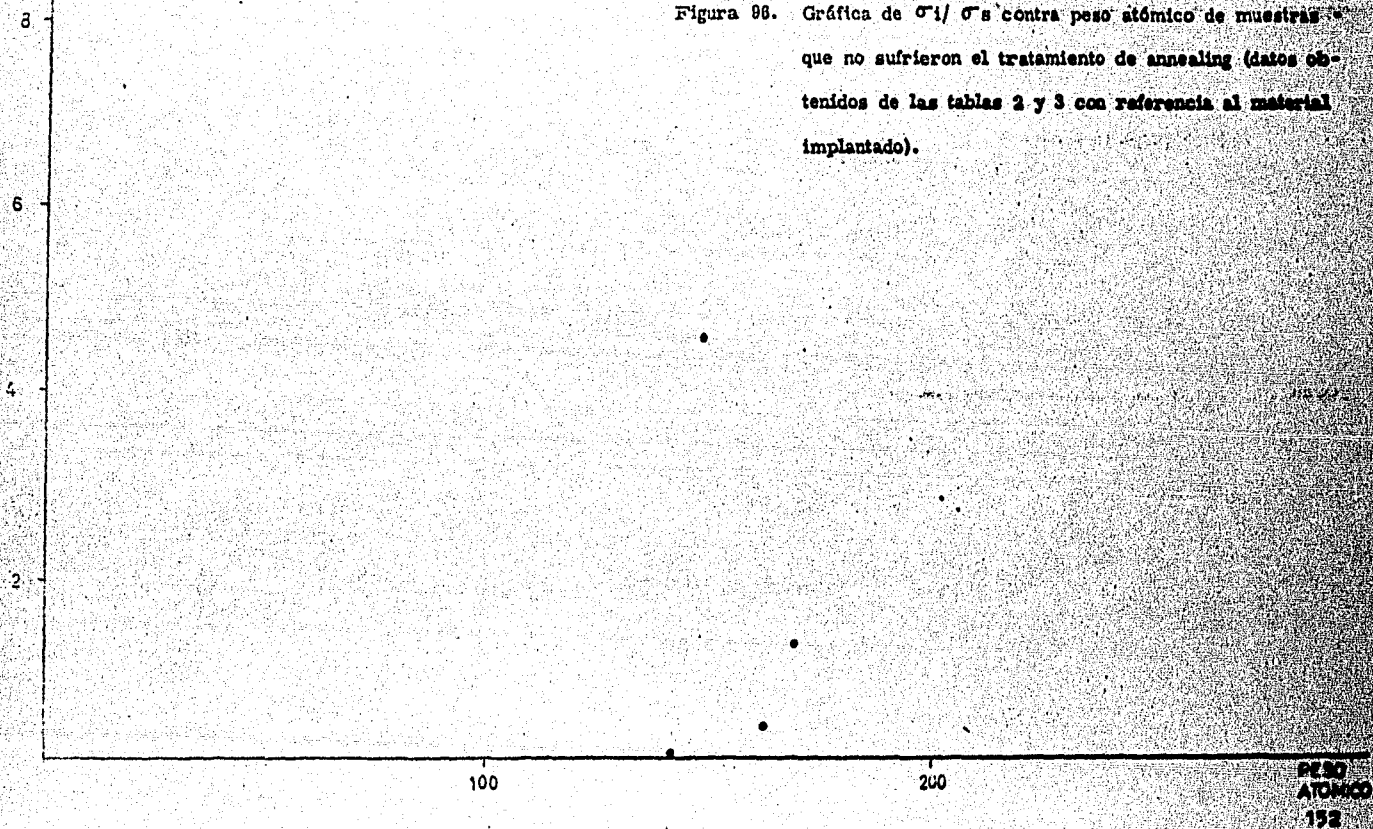
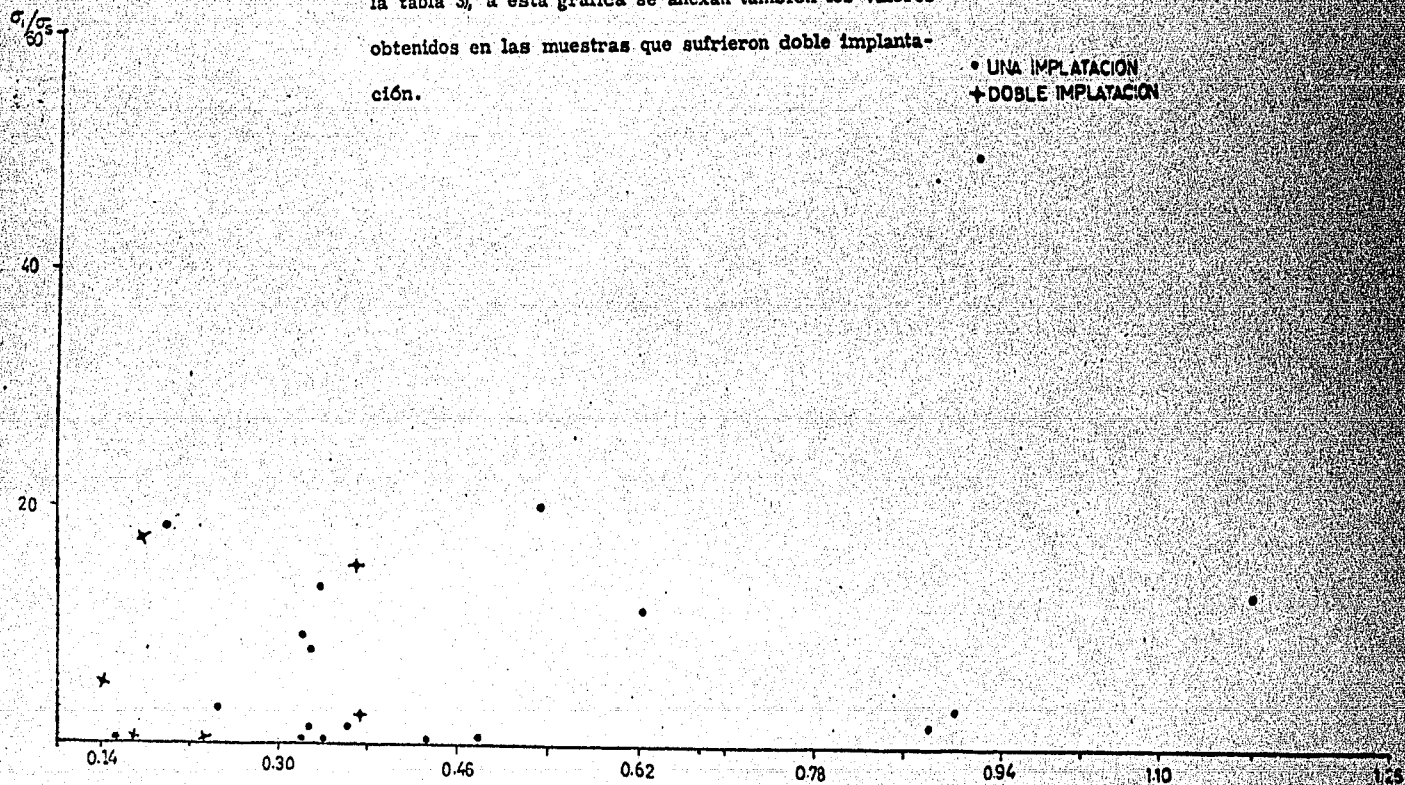


Figura 97. Gráfica de  $\sigma_1/\sigma_s$  contra r para muestras que si sufrieron el tratamiento de annealing (datos obtenidos de la tabla 3); a esta gráfica se anexan también los valores obtenidos en las muestras que sufrieron doble implantación.



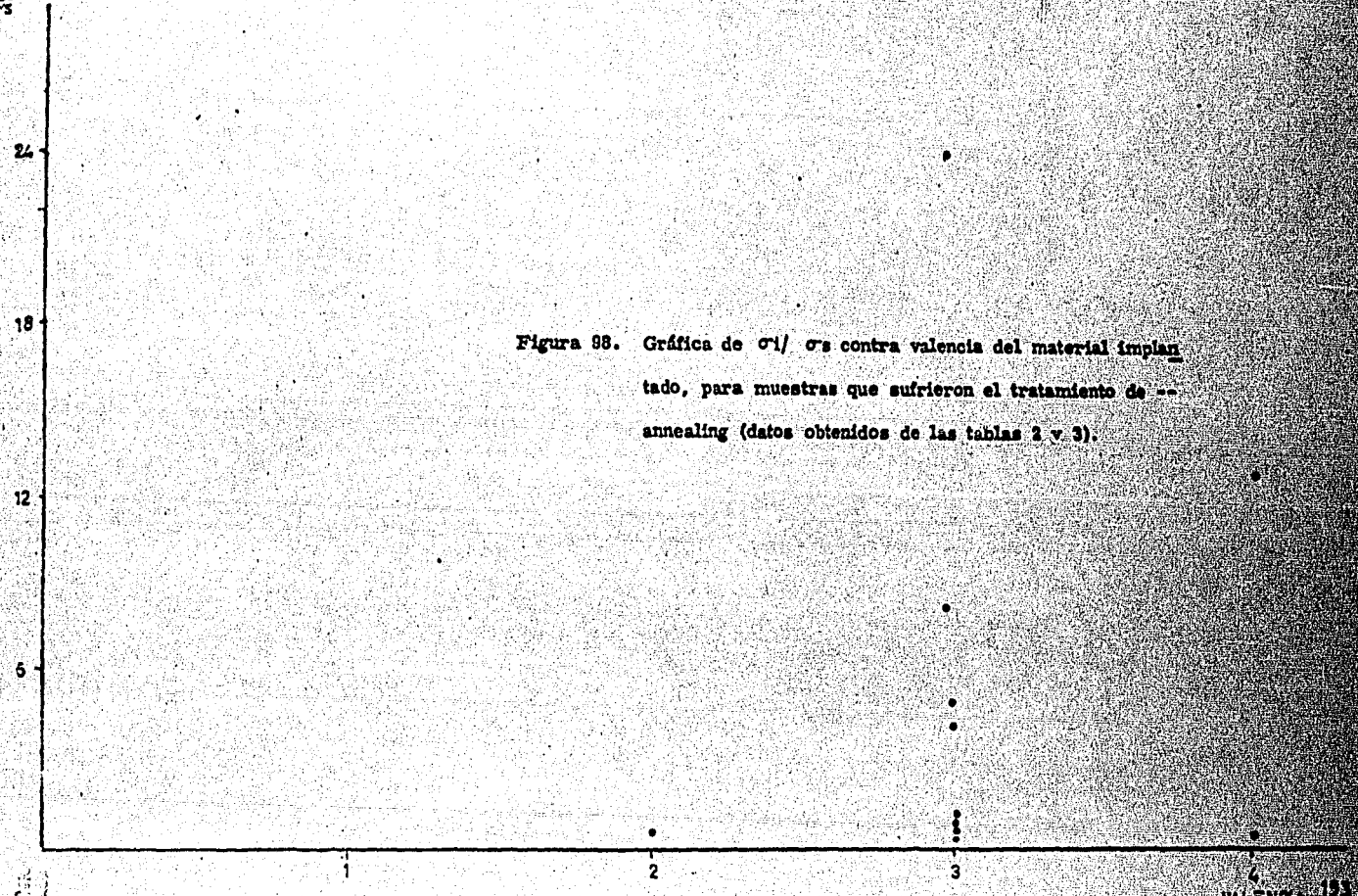
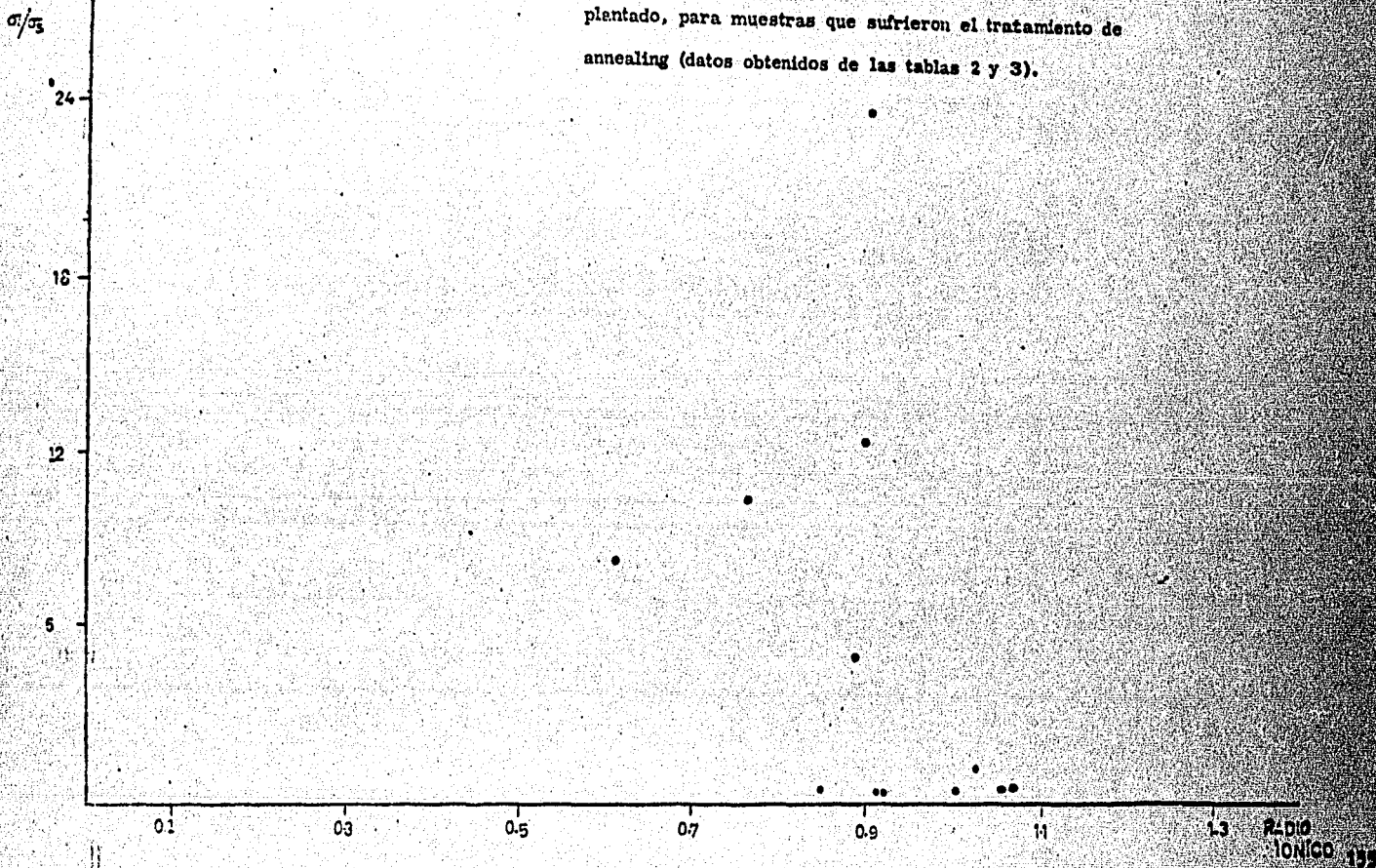


Figura 88. Gráfica de  $\sigma_1/\sigma_s$  contra valencia del material implantado, para muestras que sufrieron el tratamiento de -- annealing (datos obtenidos de las tablas 2 y 3).

Figura 99. Gráfica de  $\sigma_1/\sigma_s$  contra radio iónico del material im-  
plantado, para muestras que sufrieron el tratamiento de  
annealing (datos obtenidos de las tablas 2 y 3).



24

18

12

5

Figura 100. Gráfica de  $\sigma_1 / \sigma_s$  contra electronegatividad del material implantado, para muestras que sufrieron el tratamiento de annealing (datos obtenidos de las tablas 2 y 3).

ELECTRONEGATIVIDAD

2

5, 15

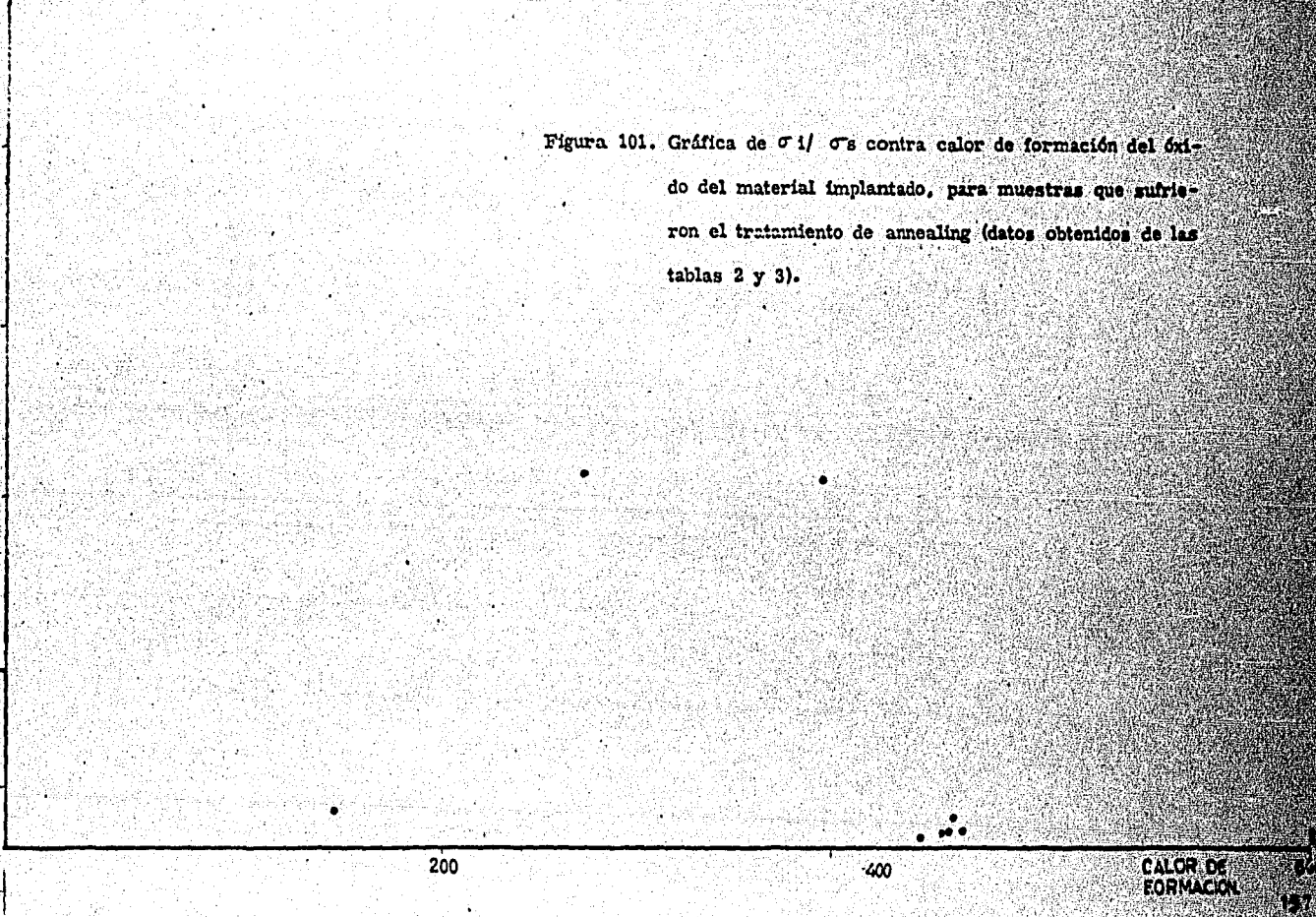
24

13

12

6

Figura 101. Gráfica de  $\sigma_1 / \sigma_s$  contra calor de formación del óxido del material implantado, para muestras que sufrieron el tratamiento de annealing (datos obtenidos de las tablas 2 y 3).



CALOR DE FORMACION

Figura 102. Gráfica de  $\sigma_1/\sigma_s$  contra potencial de oxidación del material implantado, para muestras que sufrieron el tratamiento de annealing (datos obtenidos de las tablas 2 y 3).

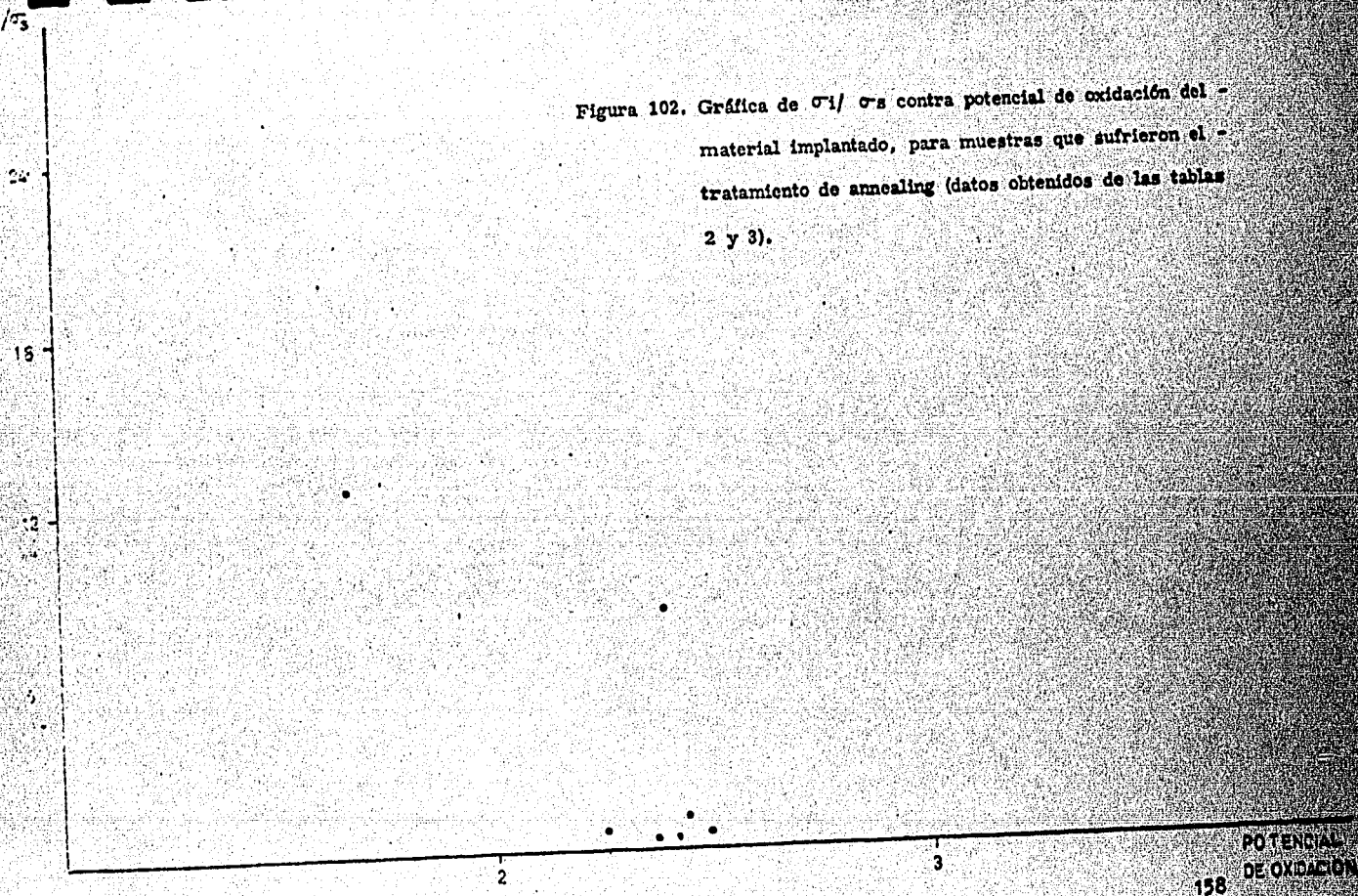
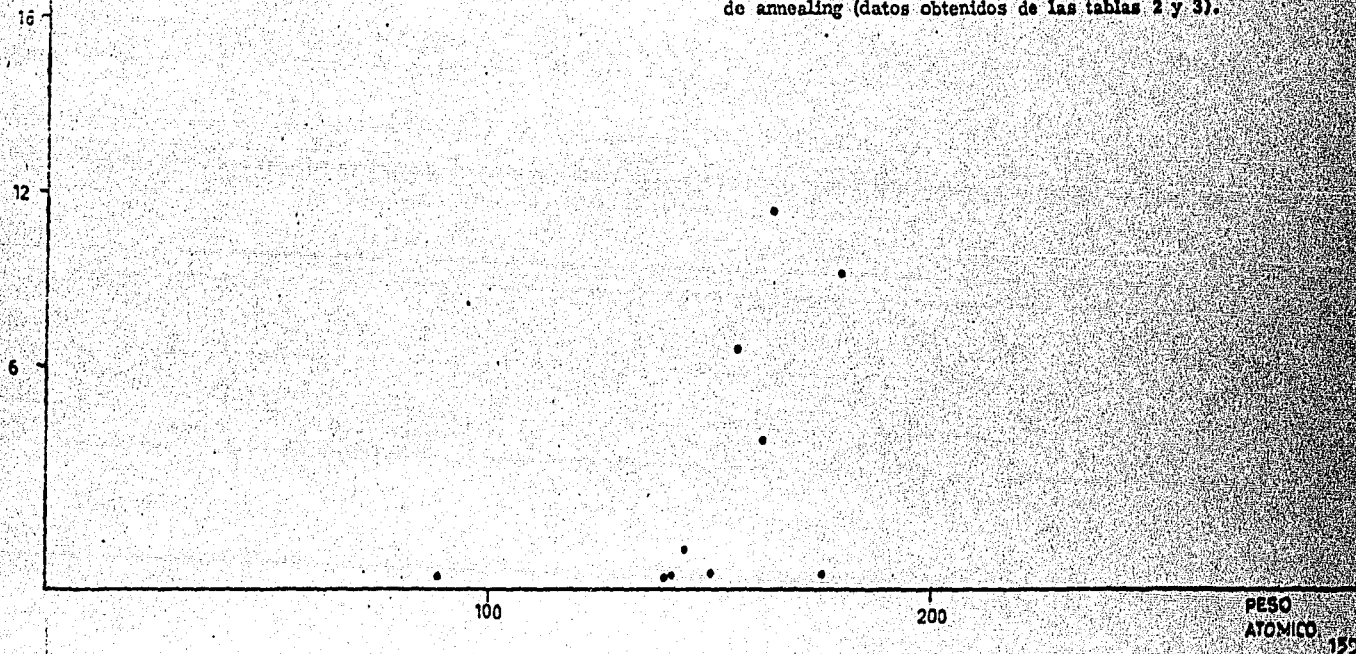


Figura 103. Gráfica de  $\sigma_1 / \sigma_2$  contra peso atómico del material -  
implantado, para muestras que sufrieron el tratamiento  
de annealing (datos obtenidos de las tablas 2 y 3).





nidos en los experimentos en que ocurrió reacción química; se ve en las figuras 72 a 78 que el efecto de la reacción química sobre las propiedades eléctricas de las muestras es complejo y no se prestó a fácil interpretación.

Esto es de esperarse, dadas las complicaciones de la situación física; en presencia de la reacción, los caminos por los cuales fluye la corriente son caminos determinados por la presencia de  $\text{CrO}_3$  en la capa, caminos que no son constantes en el tiempo; y todo se complica más por la naturaleza hidrosóptica del  $\text{CrO}_3$  que introduce líquido en la muestra.

Esta es totalmente diferente a la situación relativamente homogénea que existe en ausencia de la reacción.

Si la reacción ocurriera solamente en la superficie de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , cerca del electrodo de oro, sería poco probable que afectara en forma tan drástica las propiedades eléctricas de la muestra.

Mucho más probable es que la reacción se extiende dentro de la capa y que el aumento rápido en corriente mostrado en las figuras 10 a 26, corresponde a que la reacción se extiende dentro de la capa; es decir, que ya existe un filamento de  $\text{CrO}_3$  de relativamente alta conductividad que une al electrodo de oro con el cromo metálico.

La idea normal encontrada en la literatura

ra es que el cromo se mueve por difusión de iones de cromo hacia el exterior y no por la difusión de iones de oxígeno hacia el interior. En los trabajos antecedentes descritos, se encontraron indicaciones que esto no es cierto, sino que la difusión de iones de oxígeno sí ocurre durante la corrosión de cromo. (3)

Ahora los resultados obtenidos en la presente tesis se pueden interpretar como una indicación más de que la difusión de oxígeno en el cromo ocurre más fácilmente de lo que se creía; queda establecido por los experimentos efectuados con el sistema de vacío, que la reacción necesita la presencia de oxígeno en el ambiente y por el argumento del párrafo anterior, este oxígeno entre la muestra y parece llegar hasta el otro lado de la misma sin mucha dificultad.

Surge la pregunta obvia: ¿Por qué ocurre la reacción? Una posibilidad que se debió investigar, era la siguiente: al pasar corriente por  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  éste se calentaría por efecto Joule, llegando finalmente (si la corriente era suficientemente grande) a temperatura tal que reaccionaría con el oxígeno del aire. Aunque las corrientes medidas eran muy pequeñas, también era pequeña la región por la cual fluían; así la disipación de calor por unidad de volumen podría ser apreciable.

Esta posibilidad ahora se puede descartar, por el resultado negativo del experimento en que el electrodo de oro se reemplazó por un termopar cuya unión hizo contacto con la muestra.

Un aumento de la temperatura de unos 50°C habría producido un voltaje térmico del orden de un milivolt; pero el resultado del experimento fue que el voltaje "térmico" registrado fue del orden de microvolts; es decir efectivamente cero, aún en presencia de corrientes grandes que fluyeron después de que ocurrió la reacción.

Parece cierto entonces, que la reacción es inducida directamente por un campo eléctrico o voltaje aplicado a la capa de óxido.

Una posibilidad sería que la reacción se originara al llegar el campo eléctrico adentro de la capa a tal valor que provocara movimientos de iones de oxígeno presentes en la capa.

Pero esta posibilidad también se debe descartar, después de considerar los resultados experimentales.

Estos muestran que la ocurrencia o no de la reacción es cuestión del voltaje aplicado a la muestra, no del campo eléctrico.

Se nota por ejemplo, que en las muestras  $V_{11}$  y  $V_{16}$  la reacción ocurre en voltajes comparables; en estos voltajes los campos eléctricos serían muy diferentes, porque el espesor del óxido es muy diferente en las dos muestras.

Este resultado es general: el voltaje parece ser la variable significativa, independiente del espesor de la capa de óxido.

Esto se nota también en las figuras 10 a 26; se comentó en el Capítulo V que los voltajes  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_4$ ,  $V_5$ ,  $V_6$  y  $V_7$  de los picos y valles son casi iguales para todas las muestras, que por cierto no tienen espesores de óxido iguales.

Una reacción inducida más bien por voltaje que por campo eléctrico, podría ser del tipo electroquímico; en este caso sería cuestión de una celda electroquímica con una electrolita sólida.

Alternativamente, la reacción podría estar limitada por alguna barrera de potencial eléctrico en la superficie del óxido; el voltaje requerido para iniciar la reacción sería el voltaje que reduzca la altura de la barrera a cierto valor.

En los resultados obtenidos en este trabajo no existen bases para distinguir entre estas dos posibilidades.

Se nota que la reacción ocurre solamente si el electrodo de oro tiene un voltaje de signo negativo; este es el signo requerido para mover los iones de oxígeno hacia el interior de la capa desde el electrodo de oro o desde la interfase aire-óxido.

En cambio un voltaje positivo tenderá a extraer iones de oxígeno desde el interior de la capa hacia el electrodo de oro.

Con voltajes positivos no se encontró indicación de la reacción química. (Al aumentar el voltaje en sentido positivo hasta un valor típicamente - de 10 volts, ocurrió otro tipo de ruptura eléctrica: la muestra se puso de repente en corto circuito y no apareció ni mancha ni líquido, típicos de la reacción considerada; la ruptura que ocurrió es típica de la conducta de un dieléctrico en alto campo eléctrico).

La mera ocurrencia de la reacción química - no es suficiente para explicar la ocurrencia de los fenómenos de - - - switcheo mostrados en las figuras 10 a 26 . Es necesario considerar a qué se deben las regiones de las características con resistencia negativa. (Es decir, las regiones en que al aumentar el voltaje disminuye la corriente). La única idea que se tiene, (imprecisa), es la siguiente: después de iniciarse la reacción, la conducción es por filamentos algo inestables de  $\text{CrO}_3$ , que se extienden entre el oro y el cromo; al llegar a cierto valor de voltaje, unos de estos filamentos se rompen, quizá por sobrecalentarse, así reduciendo la corriente; al llegar a un voltaje aún mayor, se forman filamentos - otra vez porque mayor voltaje favorece la reacción y porque quizá - la capa ya se enfrió en las condiciones de reducida corriente. Al llegar a un mayor voltaje los filamentos se rompen otra vez y así - continuamente.

Pero la idea no coincide bien con los hechos de que no se detectó - ningún aumento de temperatura durante la reacción y que los voltajes

de los picos y valles de las características son reproducibles.

Así, los fenómenos de switcheo observados se quedan sin explicación.

Una teoría completa deberá centrarse en el significado obviamente importante de estos voltajes.

### 6.3 SUMARIO DE LAS CONCLUSIONES.

1. El comportamiento eléctrico de las capas de óxido no muestra efectos de switcheo para voltajes aplicados entre  $-2V$  y  $+3V$  (con la convención de signo establecido en el Capítulo IV).
2. Las características I-V (figuras 33 a 65) no son lineales, y muestran asimetría entre voltajes positivos y negativos, indicando la presencia de carga espacial en las capas de óxido.
3. En cambio, las características parecen ser estables, indicando que el perfil de concentración de carga espacial es constante en el tiempo.
4. La conductividad del óxido (en el sentido definido en este Capítulo), es mayor en la región implantada que en la región no implantada.
5. La conductividad del óxido es pequeña en regiones implantadas que se oxidaron poco ( $x < 0.25$ ).

En regiones que se oxidaron más, la conductividad del óxido puede ser mayor por un factor del orden de 10; pero también puede ser igualmente pequeña. (De esto se deduce que la con-

ductividad es probablemente una variable importante en una teoría correcta de corrosión, pero que no es la única variable importante).

6. Al aplicar un voltaje mayor de 3 volts en sentido negativo a las capas de óxido, ocurre una reacción química que parece ser una oxidación de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a  $\text{CrO}_3$ . La reacción se muestra inicialmente por aumento rápido de corriente.  
La reacción no ocurre para voltajes aplicados en el sentido positivo.
7. La reacción ocurre cuando el voltaje aplicado llega a determinado valor, independiente del valor del campo eléctrico.
8. La reacción no ocurre si se reduce suficientemente la presión de aire (Ver figuras 73 a 88).
9. Se deduce que iones de oxígeno pueden entrar y difundirse en óxido de cromo, con mayor facilidad que la que sugiere la literatura.
10. Las características de las capas de óxido en condiciones en que ocurre la reacción química, muestran efectos de switcheo, todavía no entendidos.

## "CAPITULO VII"

### FUTUROS TRABAJOS

La presente tesis ha mostrado un bosquejo inicial de las propiedades eléctricas de las muestras estudiadas. Para llegar a un entendimiento completo de estas muestras a nivel microscópico, se requiere de varios años de investigación en forma sistemática y se requerirá del uso de equipos todavía no disponibles en la ENEP.C.

Ahora se sugieren trabajos que representarían la continuación de los trabajos efectuados.

Un mejoramiento obvio de los resultados de los presentes trabajos, podría obtenerse con el uso de equipo para la medición de espesor de capas.

Los resultados actuales, están limitados por conocerse únicamente, el "oxide ratio" de cada muestra, que es una medida relativa de espesor y promediado sobre la muestra.

Se debe conocer el espesor en términos absolutos y en el punto de contacto eléctrico con la muestra.

Existe equipo para la medición de espesores de capas en el Instituto de Física de la UNAM (que funciona a base de retrodispersión de Rutherford de un haz de protones o partículas alfa).



Sería de gran importancia obtener las características I-V como función de la temperatura en la muestra entre - 100 y 800°C.

Al aumentarse la temperatura, los procesos de conducción en un óxido ocurren con más facilidad.

Se podría esperar que la corriente en un voltaje dado sería proporcional a un factor de tipo  $\exp(-E_a/kT)$  donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura en grados absolutos y  $E_a$  es la energía de activación del proceso, por ejemplo: en el caso de la conducción electrónica,  $E_a$  sería la energía de la banda prohibida del óxido; en el caso de la conducción iónica,  $E_a$  sería la energía de activación para el movimiento de un ión.

Por graficar el logaritmo de la corriente contra  $1/T$ , uno podría obtener  $E_a$ , de la pendiente de la línea recta que debe resultar, así obteniendo la información sobre los procesos de conducción a nivel microscópico.

Este experimento clásico de la física del estado sólido no ha sido posible en general en los presentes trabajos (a) por falta de equipo para enfriar la muestra y (b) por problemas de oxidación al calentar las muestras (para poder calentar las muestras sin causar que se oxide más, se requiere de un sistema de más alto vacío que el que se construyó en el caso del pre

sente trabajo).

Se atrevió a calentarse sólo una muestra que tenía un espesor gran de de óxido, en todo caso, los resultados se muestran en las figuras 104 a 107.

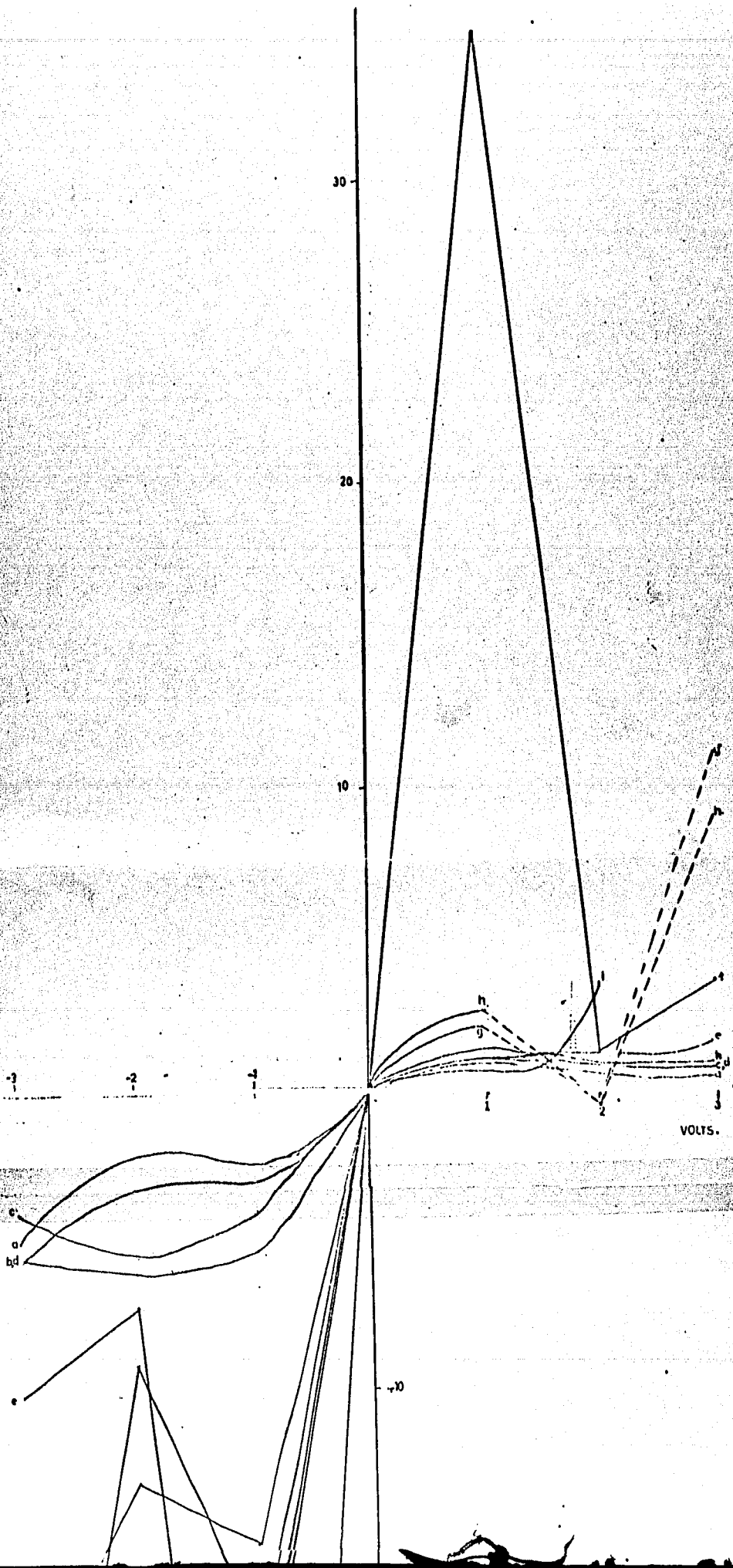
Se nota que a causa del gran espesor de óxido, las corrientes son más pequeñas que las normales y por lo tanto menos estables y menos confiables; además el rango de temperatura no es amplio.

Correspondientemente, las gráficas de logaritmo de la corriente - contra  $1/T$  (se muestran en las figuras 104 a 107), muestran gran-des errores si se intentan interpretar como líneas rectas.

Sin embargo, si se dibuja la mejor línea recta, se llega a valores de la energía de activación de  $\sim 1\text{eV}$ , que son razonables.

Así se ha establecido en el presente trabajo, que futuros trabajos de este tipo, serían de provecho, una vez conseguido el equipo ade-cuado.

Otro experimento clásico sería investigar las corrientes que fluyen en las capas bajo aplicación de pulsos de voltaje preferiblemente de unos nano segundos de duración y separados uno del otro por tiempos del orden de milisegundos. Así puede uno aplicar mayor voltaje a la muestra sin riesgo de -producir ruptura eléctrica, por calentarla, puesto que las corrientes fluyen en tiempos muy cortos.



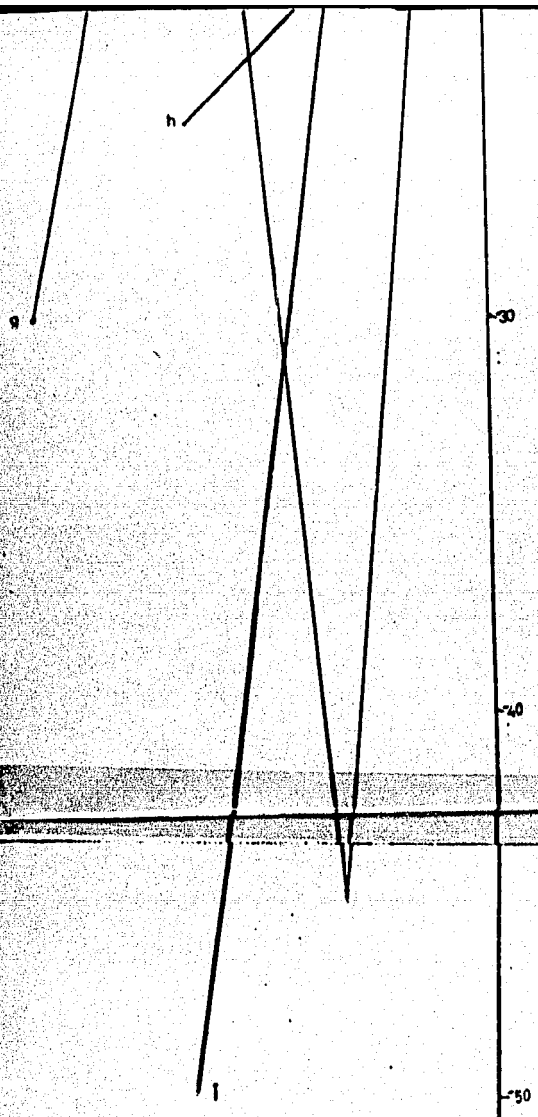


Figura 104. Características I-V obtenidas con electrómetro en un punto de la muestra  $V_{16}$  para diferentes temperaturas T de la muestra: (a) T = 316°K, (b) T = 335°K, (c) T = 353°K, (d) T = 372°K, (e) T = 390°K, (f) T = 408°K, (g) T = 427°K, (h) T = 444°K y (i) T = 463°K.

Figura 105. Gráfica del logaritmo de la corriente contra  $1/T$  para voltaje de  $-1$  volt aplicado a la muestra  $V_{16}$  (datos obtenidos de la figura 104). De la pendiente de la línea recta dibujada se obtiene un valor de la energía de activación  $E_a$  de  $1,10$  eV.

$V_{16}$   
 $V_{a-1}$

-23

-22

-21

-20

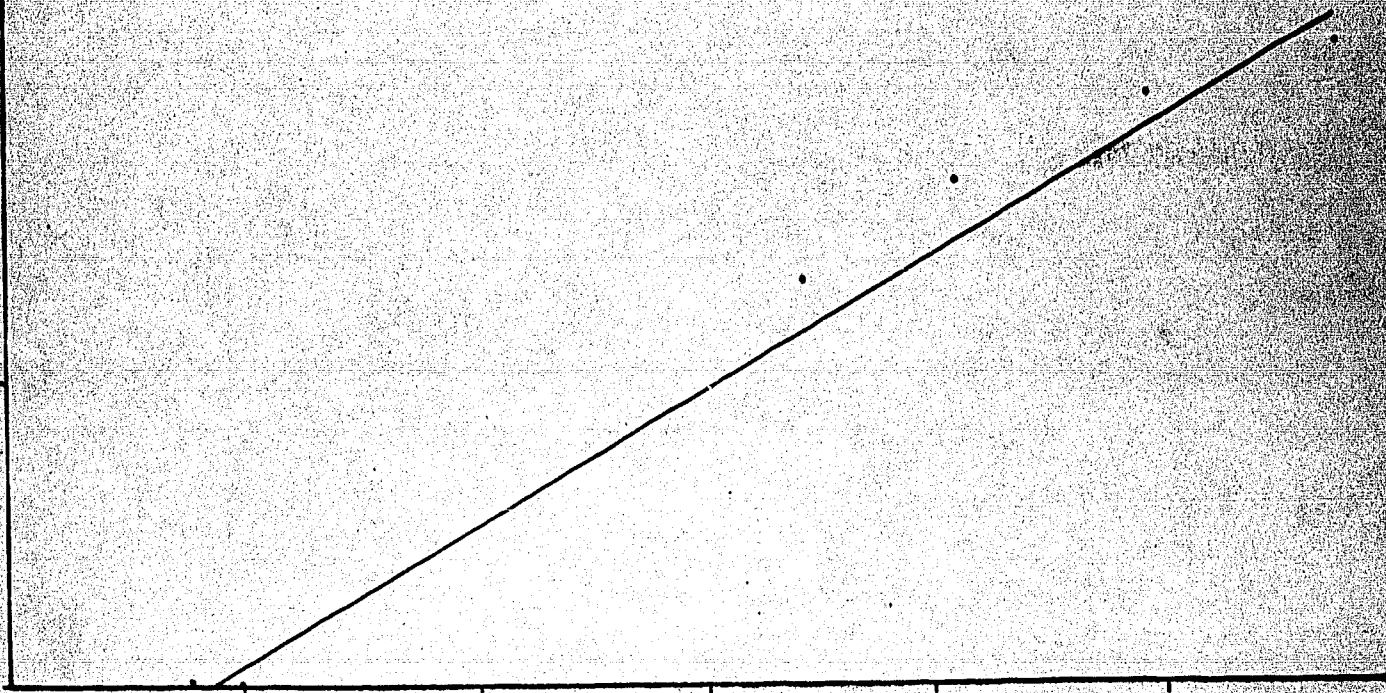


Figura 106. Gráfica del logaritmo de la corriente contra  $1/T$  para voltaje de +1 volt aplicado a la muestra  $V_{16}$  (datos obtenidos de la figura 104). De la pendiente de la línea recta dibujada se obtiene un valor de la energía de activación  $E_a$  de 0,21 eV.

$V_{16}$   
 $V = +1V$

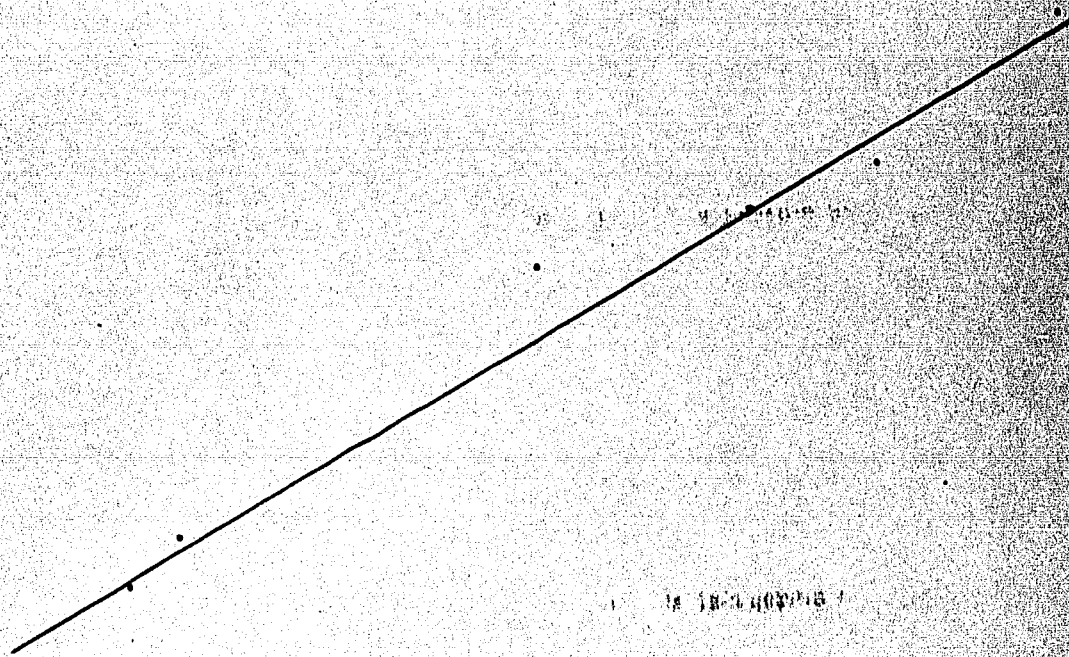


Figura 107. Gráfica del logaritmo de la corriente contra  $1/T$  para voltaje de +2 V aplicado a la muestra  $V_{16}$  (datos obtenidos de la figura 104). Se nota que los puntos no siempre caen en una línea recta.

$V_{16}$

$V = +2V$

-25.5

-25

-24

-23

20 20 00

También se espera poder separar las dos contribuciones, electrónica e iónica, a la conducción, puesto que los iones son mucho más pesados que los electrones y no tendrían tiempo de moverse si la duración del pulso fuera muy pequeña.

Obviamente, para poder llevar a cabo estos experimentos, se requiere de un generador de pulsos de adecuada precisión.

La detección de las corrientes y voltajes sería por medio de un osciloscopio ya disponible.

Es quizá sorprendente que las características I-V encontradas en este trabajo eran tan estables en situaciones de conducción iónica.

No es raro encontrar que las propiedades eléctricas cambien lentamente con el tiempo, debido a un movimiento de iones que cambie el perfil de concentración de carga en la muestra.

La "estabilidad" encontrada en el presente trabajo, se refiere a un tiempo de unas horas de someter a la muestra a un voltaje constante de 2.5 volts.

Sería interesante dejar consecuada una muestra (por ejemplo a una pila) durante el período de unos meses, monitoreando las corrientes en búsqueda de cambios más lentos en sus propiedades eléctricas.



Se encontró al iniciarse el trabajo que los resultados varían según el metal usado como electrodo de contacto con la capa de óxido.

El procedimiento seguido fue el de usar oro, por su mayor estabilidad química.

Pero se pueden llevar a cabo experimentos con otros electrodos e intentar explicar porqué los resultados varían de un metal a otro.

Sería necesario acceso a equipos sofisticados de análisis que pudieran detectar pequeñas cantidades de metal de electrodo que se haya difundido hacia dentro de la muestra.

Quedó mucho que hacer en investigar la reacción química encontrada en el presente trabajo.

Un problema general con este tipo de investigación, es que cualquier resultado eléctrico depende de toda la historia previa de la muestra, puesto que cada aplicación de voltaje, crea una cantidad más de  $\text{CrO}_3$  en la muestra, lo que complica el diseño de cualquier experimento.

Si se interpreta la reacción química como un fenómeno electroquímico o no será necesario tener algún sistema para medir la cantidad de material reaccionado, preferiblemente en forma no destructiva de la muestra.

En términos de experimentos puramente eléctricos, los parámetros más significativos encontrados hasta ahora, parecen ser los voltajes de los picos y de los valles de las figuras 10 a 26 y los voltajes mínimos en que se inicia la reacción. Sería interesante investigar si estos voltajes varían en forma sistemática como función de otras variables como es la temperatura.

Otro camino complementario para estudiar los efectos de la reacción química, sería estudiar las propiedades eléctricas de capas de  $\text{CrO}_3$  hechas a partir de reactivo analítico de  $\text{CrO}_3$ .

Esto se podría hacer por disolver  $\text{CrO}_3$  y posteriormente pintar un portaobjetos con la solución y evaporar el solvente.

Trabajos a más largo plazo, obviamente incluirán estudios sobre muestras preparadas, a base de otros metales que el cromo.

## "APENDICE A"

### IMPLANTACION IONICA.

1. Se describe esta técnica en forma general, con referencia a la figura 108.
  - a) Se producen iones del elemento que se quiere implantar en la fuente de iones (1). Esta fuente funciona en base a un plasma en forma complicada.
  - b) Abajo de la fuente de iones (1), se extiende una columna (2) de unos 3 m. cuya parte superior se mantiene en un potencial eléctrico positivo de 250,000 V con respecto a la parte interior. Este potencial eléctrico es producido por un generador de voltaje conocido como "doblador de voltaje", que es capaz de producir hasta 3,000,000 de volts.  
  
Como resultado, los iones positivos producidos en la fuente se acelera hacia abajo, saliendo de la columna con energías del orden de 250,000 (q/e) electron-volts, en donde q es la carga del ión y e es la carga electrónica.
  - c) Un electroimán (3) produce un alto campo magnético que desvía el haz de iones por un ángulo de 90° para que el haz - salga en dirección horizontal.

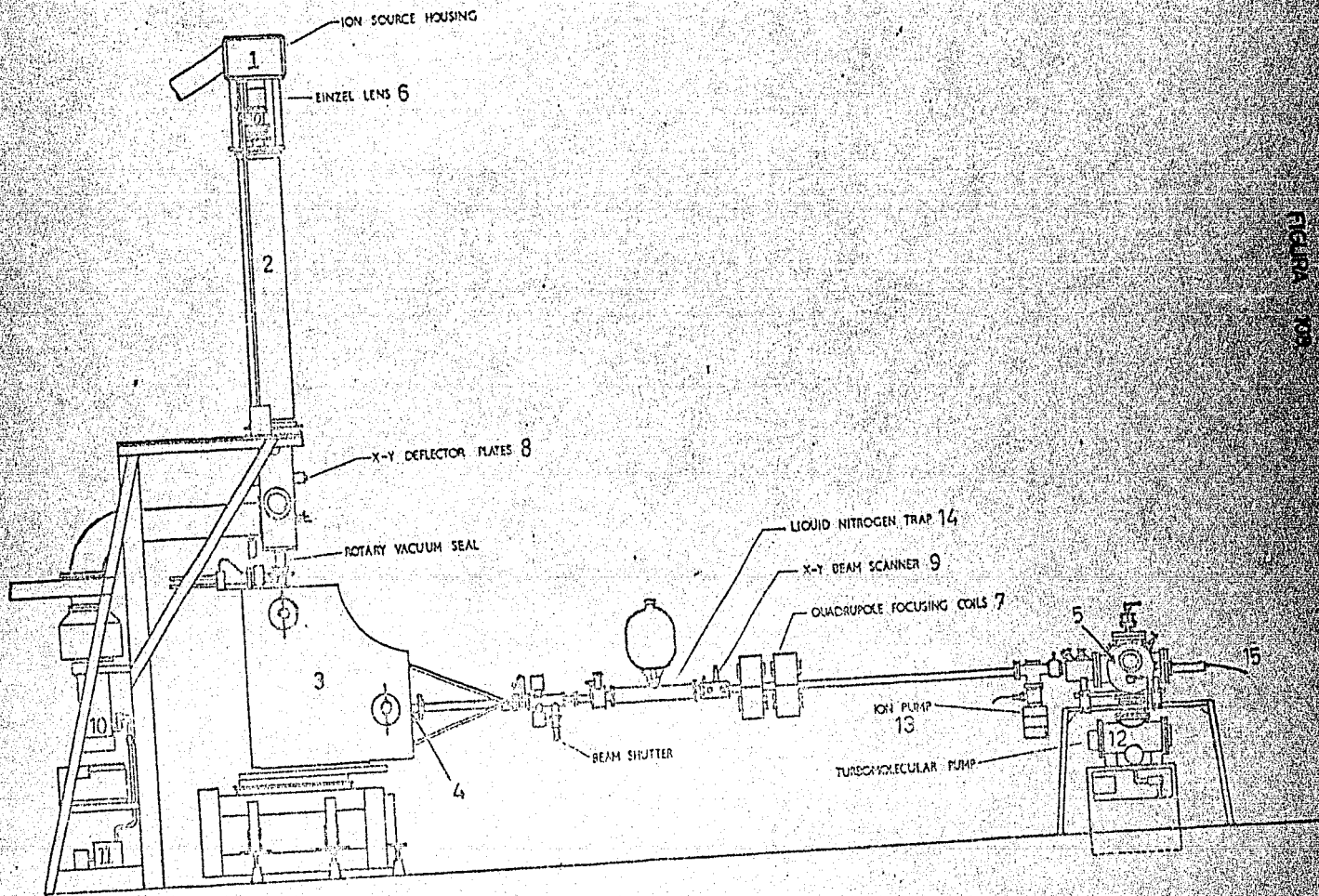


FIGURA 03

Puesto que la desviación angular de un ión al atravesar el campo magnético depende de la energía del ión y del valor del campo magnético y puesto que el orificio (4) por el cual sale el haz es pequeño, el imán (3) sirve como filtro permitiendo salir por el orificio (4) únicamente iones con la energía deseada; se puede ajustar este valor de energía por ajustar la intensidad del campo magnético (por ajustar la corriente que fluye en sus bobinas).

- d) Finalmente el haz de iones entra en la cámara (5) en donde está dispuesta la muestra que recibirá la implantación.
2. Obviamente es necesario que el haz de iones esté bien enfocado y controlado durante su viaje desde la fuente de iones (1) hasta la cámara (5); (a) el proceso de enfocar se logra por una lente Einzel (6) y otra lente (7), de función magnética cuadrípolar; (b) el control de la posición del haz se logra por dos conjuntos (8) y (9) de placas de deflexión X-Y electrostáticas, (semejantes a las placas usadas en tubos de rayos catódicos).

Las placas (8) y (9) constituyen un sistema de barrido, como en un televisor; así el área de la muestra sujeta a la implantación puede ser mucho más grande que el tamaño del haz de iones.

3. También es obvio el hecho de que todos los procesos tienen que ocurrir en alto vacío.

El vacío es producido en su mayoría por una enorme bomba (10) de difusión de aceite (de 20,000 litros/seg.) respaldada por una bomba mecánica rotatoria (11); cerca de la cámara trabaja una bomba turbomolecular (12) y una bomba iónica (13). Una trampa de nitrógeno líquido (14) capta átomos de impurezas como hidrocarburos (que vienen del aceite de la bomba de difusión).

El grado de vacío alcanzado es de  $10^{-7}$  Torr (un Torr = 1 mm. Hg).

4. La cámara (5) está equipada con un sistema automático que almacena las muestras y las saca una por una, para presentación al haz de iones.

La posición exacta de una muestra puede ajustarse desde el exterior de la cámara.

Encima de la muestra se coloca una máscara de aluminio cuya apertura define exactamente el área de la muestra que se quiere sujetar a la implantación.

La cámara tiene ventanas que permiten la observación desde el exterior.

5. Para poder conocer la dosis de iones que recibe la muestra es necesario poder medir la corriente I de iones en el haz.

Esto se logra en forma sencilla por conectar la muestra a tierra (através de la cámara) y medir con un electrómetro la corriente electrónica (del orden de microamperes) que fluye en el alambre (15) de la conexión.

Puesto que la muestra no adquiere carga electrostática (si la adquiere, repelería el haz de iones) la corriente de los iones que entra en la muestra, es igual a la corriente electrónica que sale de la muestra a la tierra.

6. Un ión, por ejemplo de Lantano, incidente sobre la muestra con energía de 250 KeV, se para después de haber entrado a una distancia de  $400 \text{ \AA}$  (en promedio) adentro de la muestra.

a) Puesto que el proceso por el cual se para un ión tiene una naturaleza estadística, en una haz de iones de Lantano, unos iones se pararán en distancias menores de  $400 \text{ \AA}$  y otros en distancias mayores.

El efecto neto del proceso de implantación es producir una distribución gaussiana de Lantano en la muestra, cuyo pico se centra en una distancia de  $400 \text{ \AA}$  adentro de la muestra y cuyo ancho es del orden de  $50 \text{ \AA}$ .

b) La profundidad de la implantación depende de la energía de los iones al incidir sobre la muestra, por ejemplo, en el caso de los iones de Lantano de energía de 200 KeV, el pico de la gaussiana se encuentra a aproximadamente  $300 \text{ \AA}$  a-

deo por iones de argón).

El fenómeno llamado "self-sputtering" ocurre cuando el ión que sale disparado de la muestra no es un ión original de la muestra, sino uno de los iones implantados.

8. La cantidad de material implantado, depende de la corriente en el haz y el tiempo del experimento, en la forma

$$N_i = It/q$$

En donde  $N_i$  es el número total de iones implantados y  $I$  es la corriente del haz,  $t$  es el tiempo durante el cual el haz está incidiendo sobre la muestra y  $q$  es la carga de cada ión.

Esta fórmula desprecia los efectos de self-sputtering.

- a) Existe un límite a la cantidad de material que puede ser implantada en la muestra, que es del orden de 20-30% (atómico) de la concentración de átomos de la muestra en la región de su superficie.

La cantidad de self-sputtering empieza a aumentarse, hasta que en el límite la llegada de más iones de la muestra, resulta en nada más que la pérdida de más iones implantados, por el proceso de self-sputtering.

- b) En el caso de las muestras estudiadas en la presente tesis, la cantidad de iones implantados fue por mucho abajo de este límite, del orden de 0.1% atómico ( $2 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>).



dentro de la muestra; una energía incidente de 325 KeV produce el pico en  $500 \text{ \AA}$ .

7. Al pararse dentro de la muestra un ión ha perdido toda su energía cinética que tenía al incidir en la muestra.

Por principio de la Conservación de la Energía, es obvio que la muestra gana una cantidad igual de energía.

Una parte de esta energía aparece en forma de calor; otra parte se gasta en la creación de defectos en la muestra.

a) Los defectos producidos se encuentran hasta una profundidad mayor que el alcance de los iones mismos, puesto que muchos de los defectos son producidos por átomos de la muestra que han adquirido energía cinética como resultado de choques sufridos con los iones del haz.

b) Una excepción a la regla, que la energía perdida por un ión es ganada por la muestra, ocurre en el caso de que el ión transfiera su energía a un ión (o átomo) en la superficie de la muestra, que entonces sale disparado de la muestra hacia los alrededores.

Este fenómeno, que se llama "Sputtering" de la muestra - por los iones, representa una ocurrencia no deseada en el proceso de implantación iónica (se aprovecha en sistemas para la producción de películas delgadas de un metal por "Sputtering" de un blanco del mismo material bajo bombar

La cantidad de sputtering fue correspondientemente pequeña.

9. Obviamente, por simple medición de la corriente del haz y del tiempo, es posible controlar en forma muy precisa el número de iones implantados.

Por controlar bien las lentes que enfocan el haz y el sistema de barrido, es posible controlar con precisión la uniformidad de la implantación.

Por controlar la energía del haz, se controla la profundidad de implantación de los iones.

En suario la técnica es la más precisa hasta ahora conocida para la introducción de átomos de impurezas adentro de una muestra.

10. Inicialmente (1957) se desarrolló la técnica de implantación iónica para la introducción de cantidades controladas de impurezas en materiales semiconductores durante la fabricación de dispositivos semiconductores.

Su uso se la extendió al estudio de los metales superconductores, a la producción de nuevos catalizadores y a la modificación de materiales magnéticos, además que al problema de corrosión.

11. En el área de la corrosión se aprovecha la técnica para la formación de "aleaciones" de metales cuya composición puede ser controlada con precisión y que en unos casos sobre-

pasan los límites naturales de solubilidad de un metal en otro.

Este aprovechamiento tiene dos aspectos, una es a nivel investigación, como en el caso de las muestras estudiadas en el presente trabajo.

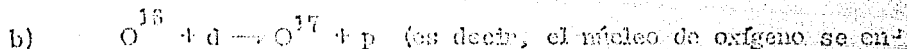
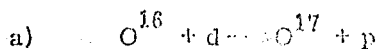
Otra es a nivel producción, en donde la técnica se ha usado para la protección de aceros especiales contra la corrosión; la ventaja del método es que evita los problemas interfaciales asociados con pintura, electrodepósitos, etc.; también afecta únicamente a la superficie del acero dejando sin afectar las propiedades del interior del acero que normalmente son optimas desde el punto de vista del ingeniero.

## "APENDICE B"

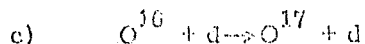
### MEDICION DE ESPESOR DE CAPA DE OXIDO POR REACCION NUCLEAR INDUCIDA.

1. El equipo usado en esta técnica, es en gran parte idéntica al equipo usado en la técnica de implantación iónica descrita en Apéndice "A", con modificaciones al contenido de la cámara (5) de la figura 108 y la eliminación del sistema de barrido. Los experimentos hechos sobre las muestras de la presente tesis se efectuaron con un sistema para reacción nuclear en donde el generador de alto voltaje era un generador Van der Graaff.

2. Un haz de 1.5 mm. de diámetro de iones de deuterio ( $D_2^+$ ) de 1.76 MeV se incide sobre la muestra. Los deuterones (de 0.88 MeV) en el deuterio provocan las siguientes reacciones nucleares con los núcleos del oxígeno presente en la capa de óxido:



las energías de los protones emitidos serán menores que en el caso de la reacción (a) ).

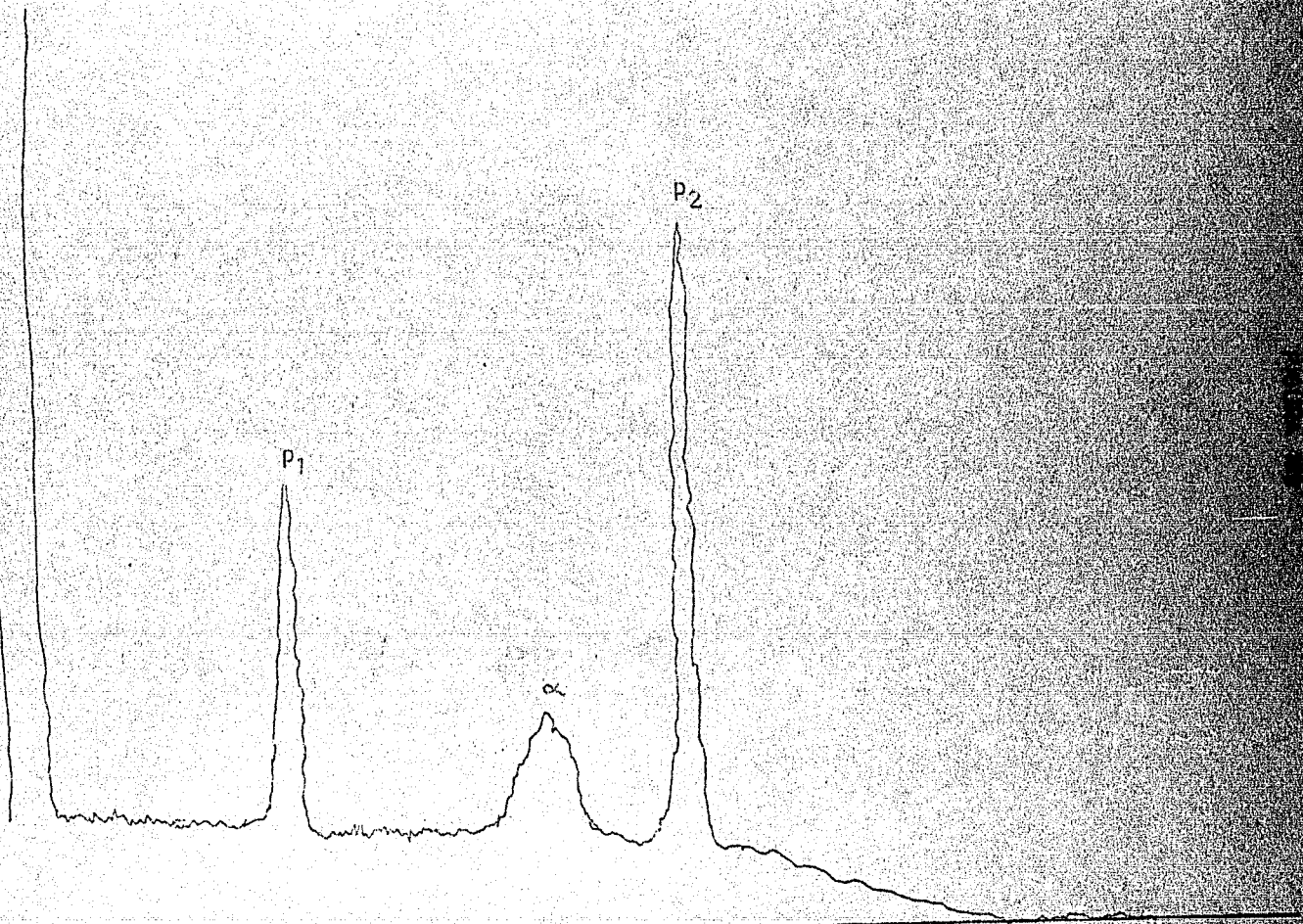


Para deuterones de una determinada energía al inicio de la reacción, las energías de los protones y partículas que se producen en estas reacciones están determinadas por el principio de conservación de energía.

3. Dispuesto en la cámara se encuentra un detector de partículas energéticas, sensitivo a las energías de las partículas. Los pulsos eléctricos producidos por los protones y partículas alfa incidentes sobre este detector son amplificados y analizados por un analizador multicanal en un sistema electrónico complejo, haciendo la salida del sistema el número de partículas contadas en función de su energía (es decir un espectro de las partículas emitidas). Para impedir la llegada al detector de electrones secundarios emitidos de la muestra bombardeada (que causarían problemas en la interpretación de los pulsos) se coloca entre muestra y detector un anillo cargado a alto voltaje negativo; este anillo repele los electrones e impide que lleguen al detector.

4. Un espectro típico se muestra en la Fig. 109. Los picos "P1", "P2" y " $\alpha$ " corresponden respectivamente a los protones emitidos en la reacción (b), los protones emitidos en la reacción (c), y las partículas  $\alpha$  emitidas en la reacción (c). Para las muestras examinadas en las mismas condiciones experimentales --

Nº DE CIENTAS



Nº DE SURCOS

(corriente total y energía del haz etc.) el área bajo cualquiera de estos picos es proporcional (con una reservación que se discute - después) al número de núcleos de oxígeno encontrados por el haz de deuterio en su viaje através de la capa de óxido y por lo tanto al espesor de la capa de óxido en la región de incidencia del haz. (Las dos "muestras" a que se refiere podrían ser, obviamente, dos regiones de la misma muestra).

5. La reservación mencionada es la siguiente:

La probabilidad de ocurrencia de una reacción nuclear dada depende de la energía del deuterio al inicio de la reacción. Esta energía no es necesariamente la misma que la energía de incidencia de los deuterones, porque los deuterones pierden energía en atravesar la capa de óxido. Una dependencia fuerte de este tipo destruiría la base teórica del experimento y la proporcionalidad entre área bajo el pico y espesor de la capa de óxido. En efecto, la reacción (a) no sufre una tal dependencia para deuterones de energía entre 0.75 MeV y 0.94 MeV (lo que explica la selección -- no aleatoria -- de la energía del haz para proporcionar deuterones de 0.89 MeV).

Por lo tanto el pico P2 se puede usar con confianza como medida del espesor del óxido. (Los otros picos pierden su interés; en el caso del pico "c" hasta se tomaron medidas para reducir su ta-

maño, por interponer un filtro de partículas  $\alpha$  entre la muestra -  
y el detector, para reducir complicaciones en el sistema de detec-  
ción debidas a un gran número de partículas  $\alpha$  omitidas).



## "APENDICE C"

### ELECTROMETRO KEITHLEY 602.

1. Se presenta una explicación de cómo el electrómetro marca Keithley, Modelo 602, logra ser capaz de medir corrientes tan pequeñas como de  $10^{-15}$  ampers.

La información viene del instructivo del equipo, pero es típica para electrómetros de este tipo.

2. En la figura 110 se nota que montadas en la línea central del equipo están dos perillas que ajustan el rango de medición.

La perilla inferior lleva posiciones de  $10^{-1}$  ampers a  $10^{-11}$  ampers (en pasos de un factor de  $10^{-1}$ ); la perilla superior lleva posiciones denotadas "10" hasta "0.001".

La lectura de la escala completa del equipo corresponde al producto de las posiciones de las perillas, siendo entonces  $10^{-11}$  ampers X 0.001 =  $10^{-14}$  ampers en el rango más sensible.

3. El equipo funciona en esencia por introducir en el circuito (en el cual fluye una corriente que se desea medir) una resistencia R de valor conocido y por medir el voltaje V producido a través de esta resistencia.

La corriente  $i$  se calcula por la ley de Ohm..  $i = V/R$ .

4. La perilla inferior seleccionará cual resistencia se introduce en el circuito.

Con la perilla puesta en  $10^{-n}$  ampers se introduce en el circuito una resistencia de  $10^n$  ohms.

5. La carátula del equipo es simple y sencillamente la de un voltímetro que mide el voltaje generado através de la resistencia mencionada.

Este voltímetro tiene rangos de 10 volts hasta 0.001 volts (escala completa).

La perilla superior selecciona el rango de este voltímetro.

(Se nota que los números corresponden a los antes mencionados).

6. La operación del equipo puede ser aclarada ahora por medio de un ejemplo; supongamos que el valor de la corriente que se desea medir es de  $3.6 \times 10^{-9}$  ampers; la perilla inferior está en " $10^{-5}$  ampers" y la perilla superior en "0.001".

El equipo entonces está mostrando el voltaje generado através de una resistencia de  $10^5$  ohms, siendo la lectura de la escala completa igual con 0.001 volts.

Por la ley de Ohm la lectura es  $3.6 \times 10^{-9} \times 10^5 = 0.36$  X 0.001 volt, es decir 0.36 de la escala completa.

Pero desde el punto de vista del operador esta lectura de -

"0.36" significa  $0.36 \times 10^{-5} \times 0.001 = 3.6 \times 10^{-9}$  ampers, lo que es el valor correcto de la corriente.

7. Antes de detallar los aspectos del equipo que hacen posibles estas mediciones, cabe indicar una precaución necesaria en su uso.

Es obvio, que la medición de la corriente no será la correcta a menos de que la resistencia interna del equipo sea mucho menor que la resistencia del circuito en que fluye la corriente; es decir, la resistencia  $R$  de  $10^n$  ohms que el equipo introduce en el circuito debe ser mucho menor que la resistencia  $S$  del circuito exterior al equipo.

Consideremos como ejemplo, un caso en que el voltaje aplicado al circuito exterior es del orden de 1 volt y su resistencia ( $S$ ) es del orden de  $10^m$  ohms; entonces la corriente que se desea medir será del orden de  $10^{-m}$  ampers.

Si la perilla superior está en "0.001" la perilla superior estará en  $10^{-(m-2)}$  ampers, para que la escala completa sea  $10 \times 10^{-m}$  ampers.

En este caso la resistencia  $R$  introducida en el circuito por el equipo es de  $10^{m-2}$  ohms, menor por un factor de 100 que la resistencia  $S$  y por lo tanto despreciable.

Pero hay que notar que si la perilla superior fuera puesta en "10" entonces la resistencia  $R$  sería de  $10^{m+2}$  ohms, -

cien veces mayor que la resistencia  $S$ , siendo el resultado totalmente erróneo.

Pero si el voltaje aplicado al circuito exterior es mayor de 1 volt, este problema de resistencia interna es menor; por ejemplo, con 10 volts en el circuito exterior sería aceptable tener la perilla superior puesta en 0.01.

Correspondientemente si el voltaje en el circuito interior fuera de 0.1 volt la resistencia  $R$  sería del orden de  $10^{-1} S$  aún con la perilla superior puesta en "0.001".

De ésto se obtienen dos conclusiones (1) la perilla superior debe estar puesta en "0.001" para mediciones de corriente (se incluye esta perilla porque el mismo equipo puede ser usado para medir voltaje), (2) la medición correcta de corriente necesita que el voltaje aplicado al circuito exterior sea de por lo menos 0.1 volt (en cuyo caso el efecto de resistencia interna es de un 10%) o mejor, de por lo menos 1 volt (con efecto de resistencia interna menor que 1%).

8. Finalmente llegamos al grano ¿Cómo se puede construir un voltímetro con resistencia interna mayor de  $10^{13}$  ohms ?.

Un voltímetro con tanta resistencia interna se logra gracias a la técnica de los transistores MOSFET (de efecto de campo).

En la figura 111 se muestra en forma diagramática un tran-

sistor de este tipo.

El semiconductor es normalmente de poca conductividad; pero al aplicar un voltaje al contacto de la compuerta G, se produce un campo eléctrico en el óxido que atrae electrones desde el interior del semiconductor; estos forman un canal conductivo en la superficie del semiconductor.

Por lo tanto el voltaje en G modula la corriente que fluye entre las otras dos terminales (S y D).

El único aspecto importante de este transistor, para fines de nuestra explicación, es el hecho de que la compuerta G está aislada del resto del transistor; una capa de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ); el transistor funciona con corriente esencialmente cero en la compuerta.

Aunque la capa de óxido es delgada (del orden de 1 micra de espesor) el óxido de silicio es un aislante tan bueno que la resistencia de la capa puede alcanzar valores de  $10^{14}$  ohms.

Para la entrada del voltímetro se elige entonces la compuerta de un tal transistor, solucionando así el problema de la resistencia interna.

El transistor sirve como la primera etapa de un amplificador que amplifique el voltaje hasta un punto en donde puede ser desplegado por un medidor convencional de hierro móvil.

9. Cabe mencionar que las resistencias del electrómetro controladas por la perilla inferior tiene que ser de suma precisión, puesto que cualquier error en su valor se refleja por definición en el valor de la corriente medida.

La fabricación de resistores de tanta precisión es difícil, sobre todo en el caso de resistores de  $10^8 - 10^{11}$  ohms.

Para mejorar la estabilidad, estos resistores de altos valores vienen en el electrómetro sellados en vidrio.

Pero aún así están sujetos a variación de su valor con el tiempo (desplazamiento) y deben ser reemplazados en intervalos menores de un año.

FIGURA 110

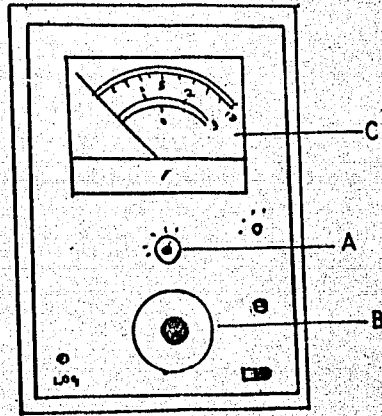
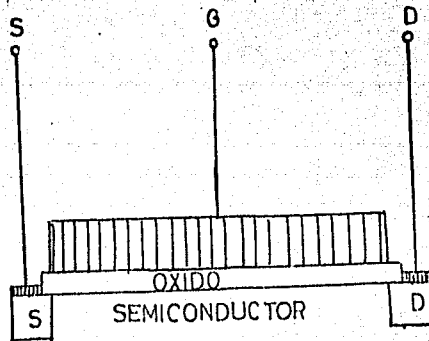


FIGURA 111



## "TABLAS"

### TABLA 1.

En la presente tabla, se muestran algunas de las propiedades de los óxidos con los que se trabajaron. ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{CrO}_3$ ).

### TABLA 2.

Las muestras estudiadas en el presente trabajo, con datos sobre el elemento implantado <sup>(3)</sup>.

### TABLA 3. -

La proporción entre las "resistividades" de las capas de óxido, fuera y dentro de la región implantada para cada muestra estudiada en el presente trabajo; la forma de calcular estas "resistividades" se describió en el Capítulo VI.



COMPUESTO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>
* PESO MOL	151.99	99.99
* COLOR	verde	café rojizo
* ESTRUCTURA	hexagonal	rómbico
* INDICE DE REFRACCION	2.551	
* DENSIDAD ESPECIFICA	5.21	2.70
• PUNTO DE FUSION	2,573°C	460°C
• PUNTO DE EBULLICION	4,000°C	delicua
• BANDA PROHIBIDA E 10 <sup>19</sup> J <sup>-1</sup>	7.68	
• CONSTANTE DIELECTRICA	9.2	
* HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS	CRC PRESS.	(1975-1976)
• SAMSONOV,	THE OXIDE HANDBOOK,	PLENUM PRESS, (1973)

IMPLANTACION.	VALENCIA.	RADIO IONICO.	ELECTRONEGATIVIDAD.	CALOR DE FORMACION DEL OXIDO.	POTENCIAL DE OXIDACION	PESO ATOMICO.
Cd X <sub>15</sub>	2	1.14	1.5	-630,000	0.40	112.40
Al X <sub>6</sub> X <sub>11</sub> X <sub>10</sub>	3	0.51	1.5	-404,100	1.66	26.98
Si X <sub>6</sub>	4	0.42	1.8	-209,000		28.08
La X <sub>10</sub>	2	1.14	1.1		2.52	138.91
Hf V <sub>12</sub>	4	0.78	1.4	-268,380	1.7	178.50
Ce L <sub>5</sub>	3, 4	1.07, 0.94	1.1	-435,600	2.48	140.12
Pr L <sub>6</sub> L <sub>7</sub>	3, 4	1.06, 0.92	1.1	-440,600		140.91
Nd V <sub>2</sub> V <sub>4</sub>	3		1.2	-435,150	2.44	144.24
Sm V <sub>6</sub> V <sub>8</sub>	2, 3	1.00	1.2	-430,600	2.41	150.36
Eu X <sub>11</sub>	2, 3	0.98	1.1			151.96
Gd V <sub>3</sub>	3	0.62	1.2		2.40	157.25
Dr V <sub>11</sub>	3	0.92	1.2			162.5
Ho V <sub>7</sub>	3	0.91	1.2			164.93
Er V <sub>5</sub>	3	0.89	1.2			167.26
Tm L <sub>15</sub>	3	0.86	1.2			168.93
Lu V <sub>1</sub>	3	0.85	1.2		2.25	174.97
Ba V <sub>16</sub>	2	1.53	0.9	-134,600	2.90	137.30

CONTINUACION

"TABLA 2."

UNIDADES.

Radio Iónico

°  
Å

Electronegatividad

PAULING

Calor de Formación  
del óxido

Kcal/mol

Potencial de oxida-  
ción

Volts

"TABLA 3."

MUESTRA	$\sigma_i / \sigma^2$	r	$r^2$
	0.83	0.36	
* V <sub>1</sub>	9.12	0.26	
V <sub>2</sub>	10.63	0.34	
V <sub>3</sub>	1.43	0.33	
V <sub>4</sub>	6.32	0.32	
* V <sub>5</sub>	4.46	0.25	
V <sub>6</sub>	5.55	0.33	
V <sub>7</sub>	0.58	0.34	
* V <sub>8</sub>	0.30	0.22	
V <sub>9</sub>	22.00	0.49	
V <sub>11</sub>	13.35	0.62	
* V <sub>12</sub>	2.5	0.36	
V <sub>16</sub>	0.77	0.41	
L <sub>5</sub>	0.076	0.07	
L <sub>6</sub>	0.89	0.46	
L <sub>7</sub>	0.56	0.32	
* L <sub>9</sub>	1.03	0.10	
L <sub>15</sub>	0.51	0.97	
X <sub>6</sub>	2.8		0.37
	3.87	8.24	
	92.81	0.88	
X <sub>10</sub>	38.3		0.14
	0.48	0.15	
	13.7	1.18	
X <sub>11</sub>	1.7		0.18
	0.036	0.17	
	3.02	0.90	
X <sub>15</sub>	42.76		0.37
	21.54	0.23	

\* NOTA: Muestras que no sufrieron el proceso "annealing".

## "REFERENCIAS"

- (1) Z. M. Jarzebski; Oxide Semiconductors, (Pergamon Press, -  
1972).
- (2) E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, J. of Electrochem, Soc 99  
No. 10, 1952, P 402
- (3) G. Dearnaley J. H. Freeman, R. S. Nelson and J. K. Stephens  
Ion Implantation (North-Holland, Co.).
- (4) S. Muhl. R. A. Collins and G. Dearnaley, Inst. Phys. Conf. -  
Ser. No. 28 Cop. 4 (1976).
- (5) S. Muhl. Msc. Thesis, University of Lancaster.
- (6) S. Muhl. PhD. Thesis, University of Lancaster.
- (7) K. R. Lowless. Rep. on Prog. in Phys. 37 No. 2, 1974.
- (8) D. N. Butcher, Msc. Thesis (1974) Brighton Polytechnic.
- (9) S. Brunaver. The Adsorption of Gases and Vapors. Vol. I --  
(Princeton University Press, Princeton N.d 1943).
- (10) P. Kofstad, High-Temperature of Metals. (J. Wilfy, y Sons).
- (11) Charles Kittel. Introducción a la Física del Estado Sólido. Cap.  
19, (Reverte. 1975 2a. Ed.).
- (12) Vaan Gool. Principles of Defect Chemistry. (Academic Press  
1976).
- (13) Hermann Schmalzried. Solid State Reactions. (Academic Press  
1974).
- (14) Charles Kittel. Introducción a la Física del Estado Sólido. Cap.  
20, (Reverte. 1975 2a. Ed.).
- (15) G. Dearnaley and N. E. W. Hartley. AERE Harwel. Rep. --  
(1976) R 8562.

- (16) D. J. Young, and M. Cohen, J. of Electrochem. Soc. 124 --  
No. 5 (1977) P. 769
- (17) J. G. Simmons and R. R. Verderber, Proc. Roy. Soc. A 301  
(1976 a) 77 - 102.
- (18) N. F. Mott, Phil. Mag. 17 (1968 a) 1259 - 68).
- (19) G. G. Winner J. C. Reruchetti, A. Jaegle and A. Karl, Surfaces.  
Science 78 (1978) 439 - 458.
- (20) Comunicación Privada, con Dr. G. Jones.