

00347
3



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

OBTENCION DE PERFILES DE CONCENTRACION
ELEMENTAL POR PIXE Y RBS EN SISTEMAS
MULTICAPAS METALICOS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS
(CIENCIA DE MATERIALES)
P R E S E N T A :
JUAN GABRIEL MORALES MORALES

DIRECTOR DE TESIS: DR JOSE LUIS RUVALCABA SIL

CIUDAD UNIVERSITARIA,

2002

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

WOO SHEET
MEXICO NO. 11111

PARA EUNICE

Y

DANIEL

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

SECRET

SECRET

SECRET
NO FORN DISSEM

A MI FAMILIA,

A MIS AMIGOS,

A MIS ALUMNOS.

AGRADECIMIENTOS.

A mi Asesor y Director de esta Tesis, Dr. José Luis Ruvalcaba Sil, la confianza en mí durante la realización de este trabajo y, sobre todo, por recordar, mantener y acrecentar su amistad para conmigo.

A los Sinodales

Dr. Jorge Rickards Campbell
Dr. Carlos Amador Bedolla
Dr. José Antonio Barrera Godínez
Dr. Lauro Bucio Galindo
Dra. Alicia M. Oliver Gutiérrez
Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón

La revisión y sugerencias que hicieron a este trabajo.

Al Dr. Javier Miranda Martín del Campo por el desinteresado apoyo que tuvo hacia mi persona y que hizo las situaciones difíciles más llevaderas.

Al Dr. Luis Rodríguez Fernández por su valiosa orientación (*y filosofía chilazo*) durante todo el tiempo (y más) que duró la realización de este trabajo.

Al Sr. Karim Uriel López Guzmán (Graaan Karim) por sus valiosas charlas y constante colaboración en el trabajo experimental desarrollado en el Laboratorio Peletrón.

Al Sr. Francisco Javier Jaimes Berinstain por su apoyo en el manejo del acelerador e implantador Peletrón.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y sus Institutos de Física e Investigaciones en Materiales por otorgarme una formación académica y científica de clase mundial.

Al CONACyT por la Beca Nacional para Estudios de Posgrado, Maestría.

A los Proyectos CONACyT G0010-E y J32159-U, DGAPA-PAPIIT IN102500 por los apoyos para la realización de este trabajo

ÍNDICE.

Página

INTRODUCCIÓN.	1
---------------	---

CAPITULO UNO

RETRODISPERSIÓN ELÁSTICA DE IONES, RBS (RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTROMETRY).

Introducción.	4
1.1 El factor cinemático de dispersión.	5
1.2 Sección eficaz diferencial de dispersión.	7
1.2.1 Sección eficaz diferencial de dispersión Rutherford.	7
1.2.2 Sección eficaz diferencial de dispersión No Rutherford.	8
1.3 Razón estequiométrica promedio.	9
1.4 Geometría experimental.	10
1.5 Efectos de la pérdida de energía de los iones en sólidos.	11
1.5.1 Definiciones.	11
1.5.2 Escala en profundidad.	13
1.5.3 Resolución en profundidad.	14
1.5.4 Altura del espectro en superficie.	15
1.6 Análisis de películas delgadas.	16
1.6.1 El ancho de pico para películas delgadas.	17
1.6.2 Energía media en películas delgadas.	17
1.6.3 El método por integración de pico, película en monocapa.	19
1.6.4 El método por integración de pico, película en multicapa.	20
1.6.4.1 Uso de resonancias de dispersión elástica.	21
1.6.4.2 Traslapamiento de picos.	22
1.6.5 Estequiometría por altura de espectros superficiales.	25
1.6.6 El método de ancho de pico.	26
1.6.7 Perfil en profundidad.	27
1.7 Cálculos numéricos.	29
1.7.1 Cálculos de densidad superficial.	29
1.7.2 Simulación por computadora.	31

CAPÍTULO DOS

EMISIÓN DE RAYOS X INDUCIDA POR PARTÍCULAS, PIXE (PARTICLE INDUCED X-RAY EMISSION).

Introducción.	33
2.1 Ionización, producción de rayos X.	33
2.2 Sección eficaz de ionización.	36
2.2.1 Aproximación de encuentro binario (BEA).	37
2.2.2 Aproximación semiclásica (SCA).	37
2.2.3 Aproximación de onda plana de Born (PWBA).	38

2.2.4	La corrección ECPSSR a la PWBA.	38
2.3	Sección eficaz de producción de rayos X.	39
2.4	Análisis cuantitativo por PIXE.	41
2.4.1	Análisis de blanco delgado.	41
2.4.2	Análisis de blanco de espesor intermedio.	42
2.4.3	Análisis de blanco grueso.	43
2.5	Factores con influencia en PIXE.	45
2.5.1	Fluorescencia secundaria.	45
2.5.2	Radiación de fondo.	45
2.5.2.1	Contribución por frenado de partículas y radiación γ .	45
2.5.2.2	Contribución por la muestra en análisis.	46
2.5.2.3	Contribución por el sistema de detección.	47
2.5.3	Análisis por AXIL.	48

CAPÍTULO TRES

PIXE DIFERENCIAL, D-PIXE (DIFFERENTIAL PIXE).

Introducción.	49	
3.1	Variación de la energía del haz.	49
3.2	Análisis cuantitativo por D-PIXE.	51
3.3	La metodología D-PIXE utilizada.	52
3.4	Análisis por PIXBOY.	54

CAPÍTULO CUATRO

ALGUNOS ASPECTOS DE LA MODIFICACIÓN DE SUPERFICIES POR IRRADIACIÓN CON IONES

4.1	La implantación de iones.	58
4.1.1	Daños inherentes a la implantación de iones.	60
4.1.2	Función de daño.	61
4.1.3	Crecimiento del tamaño de grano inducido por iones.	62
4.2	El análisis térmico.	66
4.3	Difusión.	68

CAPÍTULO CINCO

EL SISTEMA COBRE-FIERRO SOBRE SILICIO

5.1	El sistema Cu-Fe/Si.	70
5.1.1	Introducción.	70
5.1.2	Propiedades individuales.	71
5.1.3	Compuestos y aleaciones individuales.	72
5.1.4	Diagrama de fases.	75
5.2	Películas delgadas.	77
5.2.1	Introducción.	77

5.2.2 Procesos en películas delgadas.	78
5.2.3 Aplicaciones de películas delgadas.	79

CAPÍTULO SEIS

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

6.1 Producción de películas delgadas.	82
6.1.1 El sistema de evaporación por cañón de electrones.	82
6.1.2 Depósito del sistema Cu-Fe/Si.	83
6.2 El acelerador Peletrón.	85
6.3 La cámara de análisis.	90
6.4 El sistema de detección de la radiación.	91

CAPÍTULO SIETE

RESULTADOS.

7.1 Caracterización del sistema Cu-Fe/Si.	96
7.2 Microscopía óptica.	97
7.3 Análisis por RBS.	98
7.3.1 Muestra de referencia.	98
7.3.2 Muestra no implantada bajo análisis térmico.	100
7.3.3 Muestra implantada.	101
7.3.4 Análisis térmicos completos.	103
7.3.5 Estados Finales.	106
7.4 Análisis por PIXE.	107
7.4.1 Muestra no implantada, análisis térmico completo.	107
7.4.2 Muestra implantada, análisis térmico completo	109
7.5 Análisis por PIXE Diferencial.	110
7.5.1 Muestra no implantada, análisis térmico completo.	111
7.5.2 Muestras de referencia e implantada, análisis térmico completo.	114

CAPÍTULO OCHO

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

8.1 Producción del sistema Cu-Fe/Si.	118
8.2 Análisis por RBS.	118
8.3 Análisis por PIXE y D-PIXE.	121
8.4 Discusión global.	123

CONCLUSIONES.	127
----------------------	------------

REFERENCIAS.	130
---------------------	------------

INTRODUCCIÓN.

La tecnología juega un papel fundamental en el mundo contemporáneo. Los avances tecnológicos se han dado en gran medida gracias a la aparición de nuevos materiales y su presentación en formas muy diversas.

Las estructuras construidas a partir de varias películas delgadas, denominadas estructuras en multicapa (multilayers structures), sistemas multicapa (multilayers systems) o "superlattices" son de gran interés industrial debido a que sus propiedades específicas prometen su aplicación en muchas áreas en electrónica, óptica, etc. Sin embargo, como sistemas artificiales construidos por módulos de materiales, no forman estructuras en equilibrio. En particular, poseen altos gradientes de densidad interfacial y suficiente movilidad atómica constante a temperaturas moderadas, por lo cual se espera que ocurran cambios en su perfil de composición [1].

Así, la investigación de su estabilidad térmica y el entendimiento de los factores que controlan los cambios estructurales de estos sistemas es muy importante para la interpretación de su operación y la predicción de su tiempo de vida útil.

La caracterización de materiales en película delgada por técnicas de análisis basadas en aceleradores de partículas se ha realizado desde hace varios años. Normalmente estas técnicas se utilizan en casos donde se explota su alta sensibilidad: en medidas de concentración elemental muy precisa o bien, en detección de elementos cuyas concentraciones pueden llegar a ser tan pequeñas que se consideran elementos traza. También se utilizan ampliamente en la determinación de espesores, en la obtención de perfiles de concentración elemental en profundidad, en el estudio de procesos de mezclado y difusión, en el análisis de interfases, en la modificación de superficies de materiales, etc.

En este trabajo se presenta la aplicación de las técnicas de análisis Retrodispersión Elástica de Iones, RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), Emisión de Rayos X Inducida por Partículas, PIXE (Particle Induced X-ray Emission) y PIXE Diferencial,

D-PIXE (Differential PIXE), al estudio del sistema multicapa metálico cobre-ferro sobre sustrato de silicio, Cu-Fe/Si. El principal interés es evaluar las capacidades y posibilidades de la técnica D-PIXE para un caso en el cual la técnica RBS, que es la más utilizada en el estudio de películas delgadas, no es la más apropiada o bien está en el límite de sus aplicaciones. Así se propone en este trabajo a la técnica D-PIXE como un método alternativo para la caracterización de películas delgadas..

Se propone el estudio del sistema Cu-Fe/Si en película delgada por no estar muy estudiado y ser un sistema dentro del límite de RBS. Se trata de un sistema inmiscible a prácticamente toda temperatura a nivel macroscópico. El estudio de esta propiedad a nivel microscópico bajo tratamientos térmicos revistió interés debido a la observación de movilidad de los elementos a temperaturas alrededor de 700 °C, muy por debajo de su temperatura de fusión. En particular se presentan el seguimiento de la evolución del sistema al someterlo a un análisis térmico y la obtención de los perfiles de concentración de dicho sistema mediante D-PIXE.

En los Capítulos 1, 2 y 3 se exponen los aspectos teóricos relevantes de las técnicas RBS, PIXE y D-PIXE respectivamente. Se hace hincapié en las aplicaciones correspondientes a películas delgadas, así como las influencias de los parámetros y las condiciones experimentales en el análisis a realizar.

En el Capítulo 4 se presentan algunos aspectos importantes en la modificación de superficies por irradiación de iones y en los cambios que sufren los materiales al aplicarles tratamientos térmicos, particularmente los materiales metálicos.

El Capítulo 5 se ocupa de las características principales del sistema cobre-ferro y de las propiedades individuales de estos elementos. También se presentan algunas cualidades de los materiales en película delgada.

En el Capítulo 6 se hace una descripción detallada del sistema de depósito utilizado en la producción de las muestras del sistema Cu-Fe/Si. Se explica la operación del mismo y se pone énfasis en los aspectos importantes sobre la preparación de los sustratos así como

en los parámetros bajo las cuales se depositan las películas. Asimismo se presenta el Acelerador Peletrón, su operación y sus características principales. Finalmente se muestra el sistema experimental para llevar a cabo el proceso térmico y su seguimiento.

En el Capítulo 7 se exponen los resultados encontrados en este trabajo. Se muestran los espectros típicos obtenidos por las técnicas mencionadas y se presentan los perfiles de concentración elemental para las distintas muestras del sistema en estudio.

El Capítulo 8 está dedicado a la discusión de los resultados obtenidos, en donde se presentan directrices para explicar la evolución de las distintas muestras del sistema Cu-Fe/Si.

Al final de este texto se dan las principales conclusiones que se derivan del trabajo desarrollado. Asimismo se expresan algunas perspectivas a futuro fundamentadas en los resultados obtenidos.

CAPITULO UNO

RETRODISPERSIÓN ELÁSTICA DE IONES, RBS (RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTROMETRY).

Introducción.

La espectroscopía por retrodispersión de iones utiliza haces iónicos con energías del orden de MeV y se ha usado extensivamente para determinaciones exactas en estequiometría, densidad elemental superficial y distribuciones de impurezas en películas delgadas [2,3,4]. La medida de la distribución de las energías y la cantidad de iones retrodispersados por los átomos superficiales y subsuperficiales de los materiales bajo estudio permite la identificación de las masas atómicas y la determinación de la distribución de los elementos presentes en estos materiales como una función de la profundidad.

Históricamente, la mayoría de los análisis por retrodispersión se han realizado usando iones de ^4He con energías entre los valores 1-2 MeV. Las razones para esto son: (1) muchos de los aceleradores actuales usualmente producen haces iónicos con estas energías, (2) la pérdida de energía de ^4He en distintos elementos es mejor conocida que para otros iones y se tiene una buena resolución elemental, (3) la resolución en energía de los detectores de silicio de barrera superficial es aproximadamente de 15 eV y, la más importante, (4) la sección eficaz de retrodispersión para ^4He incidiendo en todos los elementos de masa mayor que la de Be es prácticamente tipo Rutherford en este intervalo de energía.

Las principales ventajas de la retrodispersión elástica de iones, o RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) con iones de ^4He son: (1) este es un método absoluto que no requiere el uso de materiales de referencia, se pueden asociar, generalmente, incertidumbres significativas a los resultados; (2) es rápido y sencillo, el tiempo típico para la adquisición de datos es de, aproximadamente, 10 minutos; (3) el método es esencialmente no destructivo; (4) puede utilizarse para obtener perfiles elementales en profundidad (con una resolución de 10-30 nanómetros). La desventaja principal de esta

técnica es que no es recomendable para el análisis de elementos traza, ya que tiene una sensibilidad moderada ($\sim 10^{-4}$) para elementos pesados dentro o sobre matrices ligeras, y una sensibilidad muy pobre ($\sim 10^{-1}$) para elementos ligeros dentro o sobre matrices pesadas. Otra desventaja es que no permite distinguir elementos pesados y medio pesados de números atómicos similares.

En años recientes se ha incrementado el uso de iones ligeros de alta y baja energía (^1H , ^4He), iones pesados de alta energía (^{16}O , ^{35}Cl) así como los iones normalmente utilizados de baja energía (^4He , ^{12}C) para análisis de retrodispersión elástica. Los iones ligeros de alta energía se usan para mejorar la exactitud en la medición de razones estequiométricas debido a la reducción del traslapamiento en los picos o señales de retrodispersión, para mejorar también la resolución en masa y la sensibilidad a elementos ligeros. Las secciones eficaces son no-Rutherford para elementos ligeros. Los iones pesados de alta energía se utilizan para mejorar la resolución en masa y en profundidad e incrementar la sensibilidad a elementos medios y pesados. Los iones de baja energía se usan para mejorar la resolución en masa y en profundidad y la sensibilidad para todos los elementos; este uso es viable debido al desarrollo reciente de detectores de partículas.

FUNDAMENTOS [2,3,4].

1.1 El factor cinemático de dispersión.

La Figura 1.1 muestra las características básicas de la técnica RBS aplicada al caso ideal de un material de composición bielemental uniforme sobre un sustrato ligero. El haz incidente de partículas, de masa M_1 , velocidad v_1 , número atómico Z_1 y energía inicial E_0 , es dispersado con una energía final E_1 a través de un ángulo θ por una partícula blanco 2, inicialmente en reposo, de masa M_2 , número atómico Z_2 y velocidad final v_2 . La energía de enlace de la partícula 2 en el blanco es despreciada.

Los elementos del material pueden identificarse considerando la expresión

$$k_i = E_{1i}/E_0 \quad (1.1)$$

donde K_i es el factor cinemático del i -ésimo elemento. La fracción de energía transferida puede obtenerse considerando esta colisión como una colisión elástica, en la cual se

conservan el ímpetu y la energía; así, los iones son dispersados elásticamente por los núcleos de los átomos blanco con energía característica única del sistema partícula-núcleo. El factor cinemático es entonces

$$k = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \text{sen}^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (1.2)$$

puesto que los parámetros M_1 , E_0 y θ son conocidos, M_2 se determina y el elemento blanco es identificado. El factor cinemático de dispersión depende de las masas de las partículas que interactúan y es independiente de la naturaleza de las fuerzas entre éstas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

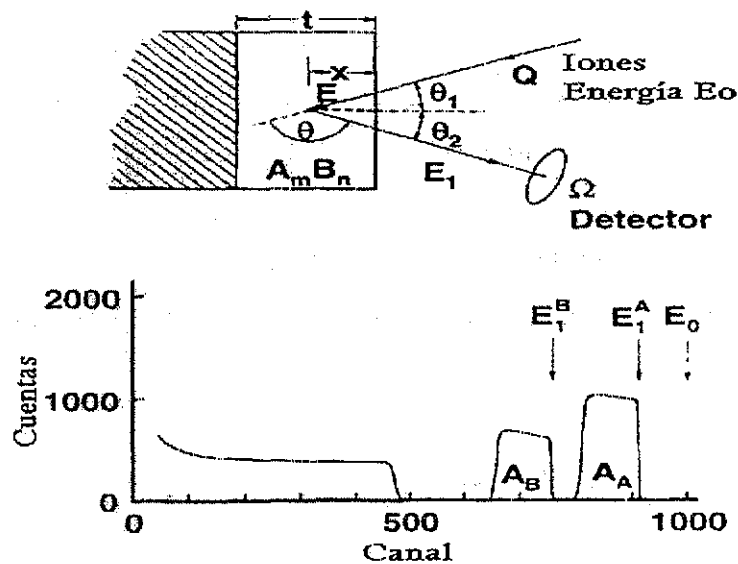


Figura 1.1 Características básicas de la técnica de retrodispersión elástica. En la parte superior, geometría experimental; en la parte inferior, espectro de partículas retrodispersadas para una película compuesta por dos elementos ($A_m B_n$) de composición uniforme sobre un sustrato ligero.

Del análisis energético realizado por el sistema de detección se obtiene un espectro de retrodispersión de partículas mostrado en la Figura 1.1 en la forma de cuentas por canal vs número de canal. El número de canal usualmente se normaliza con respecto a la energía del ión retrodispersado, E_1 . La apariencia del espectro es en forma de picos truncados, generalmente llamados solamente "escalones", para cada elemento presente en el material.

El ancho del pico se debe a la energía perdida por el ión dentro del material y está por lo tanto íntimamente relacionado con el espesor de la película y la distribución de los elementos A y B en ésta.

1.2 Sección eficaz diferencial de dispersión.

La sección eficaz diferencial de dispersión representa la probabilidad de que una partícula cargada sea dispersada a un cierto ángulo θ . La sección eficaz diferencial de dispersión promedio, $\sigma(\theta, E)$, para partículas cargadas incidentes de energía E dispersadas por partículas del blanco está definida por

$$\sigma(\theta, E) \equiv \left(\frac{1}{Nt} \right) \frac{dQ(E)}{Q} \frac{1}{\Omega(\theta)} \quad (1.3)$$

donde Nt es el número de átomos blanco por unidad de área perpendicular al haz y $dQ(E)/Q$ es la fracción de partículas incidentes dispersadas dentro de un ángulo sólido pequeño $\Omega(\theta)$ centrado en el ángulo de desviación θ .

1.2.1 Sección eficaz diferencial de dispersión Rutherford.

Si la fuerza entre la partícula incidente (M_1, Z_1e, E) y el núcleo blanco (M_2, Z_2e , inicialmente en reposo) se asume puramente coulombiana, entonces la definición 1.3 puede reescribirse como

$$\sigma_R(E, \theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \left\{ \frac{4 \left[(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_2 \cos \theta \right]^2}{M_2 \sin^4 \theta (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}} \right\} \quad (1.4)$$

que es la expresión para la sección eficaz de dispersión Rutherford en el sistema del laboratorio. Z_1 y Z_2 son los números atómicos de los iones incidente y blanco respectivamente, la ecuación está dada en unidades cgs. Una excelente aproximación para ángulos de retrodispersión grandes y $(M_1/M_2) \ll 1$ es

$$\sigma_R(E, \theta) \approx 0.02073 \left(\frac{Z_1 Z_2}{4E} \right)^2 \left[\sin^{-4} \left(\frac{\theta}{2} \right) - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \right] \quad (1.5)$$

con E en MeV y σ_R en b/sr [1b (barn) = 10^{-24} cm²].

1.2.2 Sección eficaz diferencial de dispersión No Rutherford.

Medidas experimentales actuales indican que las secciones eficaces de dispersión se alejan de las secciones Rutherford a energías bajas y altas para todos los pares proyectil-blanco. El alejamiento en baja energía se debe a un apantallamiento parcial de las cargas nucleares por las capas electrónicas que rodean ambos núcleos. Como resultado de varias investigaciones, se tiene que las correcciones a baja energía están dadas adecuadamente por

$$\sigma/\sigma_R = 1 - \frac{0.049Z_1Z_2^{A_1^3}}{E_{CM}} \quad (1.6)$$

o bien,

$$\sigma/\sigma_R = 1 - \frac{0.0326Z_1Z_2^{7/2}}{E_{CM}} \quad (1.7)$$

para análisis con haces de iones ligeros con energías de MeV. Aquí E_{CM} es el centro de masa cinético con energía de keV. En la práctica, reemplazando E_{CM} por E_{Lab} produce un error imperceptible.

El alejamiento de las secciones Rutherford para altas energías es provocado por la presencia de fuerzas nucleares de corto alcance que deben de considerarse además de la coulombiana para la descripción completa del fenómeno. Las líneas rectas de la Figura 1.2 representan aproximadamente las fronteras entre las regiones de conducta Rutherford (por debajo de la línea) y No Rutherford (por encima de la línea). Las ecuaciones ajustadas a estos puntos por mínimos cuadrados resultan:

$$\text{Para } {}^1H: E_{Lab}^{NR} \cong (0.12 \pm 0.01)Z_2 - (0.5 \pm 0.1)$$

$$\text{Para } {}^4H: E_{Lab}^{NR} \cong (0.25 \pm 0.01)Z_2 - (0.4 \pm 0.2) \quad (1.8)$$

$$\text{Para } {}^7Li: E_{Lab}^{NR} \cong (0.330 \pm 0.005)Z_2 - (1.4 \pm 0.1)$$

donde E_{Lab}^{NR} es la energía cinética del proyectil en el laboratorio (en MeV) a la cual la sección eficaz de retrodispersión (para $160^\circ < \theta_{Lab} < 180^\circ$) se desvía de la sección Rutherford en un 4% para un átomo blanco de número atómico Z_2 . Nótese que las secciones eficaces para retrodispersión de 1H a 1 MeV son no-Rutherford para $Z_2 \leq 15$, mientras que las secciones eficaces para 4He a 2 MeV son Rutherford para $Z_2 \geq 6$. Hasta la fecha, no existe un

método práctico para un cálculo preciso rápido de estas secciones eficaces no-Rutherford de altas energías, éstas se tienen que medir.

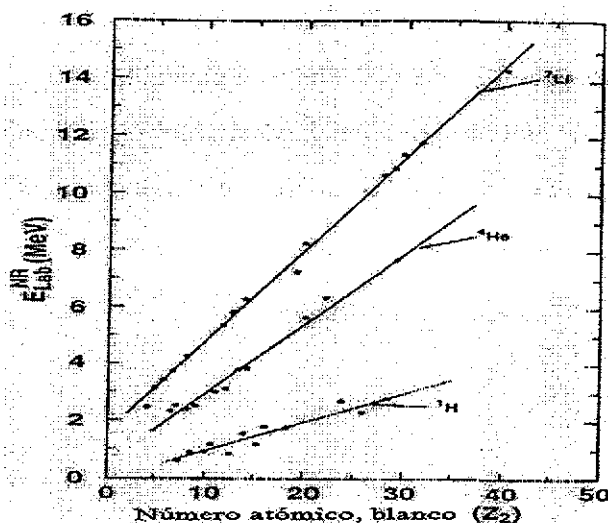


Figura 1.2 Energías de proyectiles de laboratorio, E_{Lab}^{NR} , a las cuales las secciones eficaces de retrodispersión se desvían (para $160^\circ < \theta_{Lab} < 180^\circ$) de la sección Rutherford por aproximadamente 4% vs. el número atómico del blanco Z_2 . Las líneas se obtienen a partir de las ecuaciones (1.8), los puntos para ${}^1\text{H}$ y ${}^4\text{He}$ son experimentales, para ${}^7\text{Li}$ los puntos son calculados.

1.3 Razón estequiométrica promedio.

Considerando la ecuación 1.3, si reemplazamos $dQ(E)$ por A_i , las cuentas integradas del i -ésimo pico o señal y sustituimos la sección eficaz de dispersión medida o calculada $\sigma_i(E, \theta)$ correspondiente, podemos obtener la densidad superficial, $(Nt)_i$, en átomos por unidad de área, para tal elemento utilizando

$$(Nt)_i = \frac{A_i \cos \theta_i}{Q \Omega \sigma_i(E, \theta)} \quad (1.9)$$

aquí N_i es la densidad atómica (átomos por unidad de volumen) del i -ésimo elemento y t es el espesor físico del material (película).

La razón estequiométrica promedio para el material (película) de composición $(A_m B_n)$ puede obtenerse con la ecuación anterior de la forma

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$\frac{n}{m} = \frac{N_B}{N_A} = \frac{A_B}{A_A} \cdot \frac{\sigma_A(E, \theta)}{\sigma_B(E, \theta)} \quad (1.10)$$

Nótese que esta razón depende únicamente de la razón de las medidas de las cuentas integradas en los picos A_A/A_B y de la razón σ_A/σ_B de las secciones eficaces conocidas. Las cantidades Q y Ω , más difíciles de medir, se han cancelado.

La conversión de densidad de área, $(Nt)_i$, al espesor físico del material (película), t , requiere del conocimiento de la densidad del material, ρ_{AB} . Las densidades atómicas relevantes, N_A^{AB} y N_B^{AB} , pueden ser calculadas por

$$N_A^{AB} = \frac{m\rho_{AB}N_0}{M_{AB}} ; N_B^{AB} = \frac{n\rho_{AB}N_0}{M_{AB}} \quad (1.11)$$

y entonces ser usadas en

$$t = \frac{(Nt)_A}{N_A^{AB}} = \frac{(Nt)_B}{N_B^{AB}} \quad (1.12)$$

para calcular t . Aquí, N_0 es el número de Avogadro y $M_{AB}=mM_A+nM_B$ es el peso molecular del compuesto A_mB_n .

Las incertidumbres típicas de los resultados son $\pm 3\%$ para la densidad superficial y pocas décimas del 1% para las razones estequiométricas promedio. La incertidumbre actual asociada al espesor de las películas delgadas es normalmente desconocida debido a que la densidad de las películas es, también, normalmente desconocida.

1.4 Geometría experimental.

Usualmente se utilizan dos arreglos experimentales denominados geometrías IBM y Cornell. En ambas geometrías, el haz incidente es horizontal y la superficie de la muestra es vertical, el ángulo entre la normal de la muestra y el haz incidente es θ_1 y el ángulo entre la normal de la muestra y el haz dispersado es θ_2 . En la geometría IBM el haz dispersado (dirigido hacia el detector), el haz incidente y la normal de la muestra están en el mismo plano horizontal. En la geometría Cornell el detector está directamente por debajo del haz incidente, los haces incidente y dispersado están en un plano vertical. El eje "inclinado" es un eje vertical a través de la marca del haz incidente sobre la superficie de la muestra, así que el ángulo de "inclinación" es θ_1 (ver Figura 1.1) en ambos casos. La relación entre el ángulo de dispersión θ y θ_1 y θ_2 es $\theta = \pi - |\theta_1 \pm \theta_2|$ para la geometría IBM y para la geometría

Cornell $\cos\theta_2 = \cos(\pi - \theta)\cos\theta_1$. En la geometría IBM, para un ángulo de inclinación θ_1 dado, el ángulo θ_2 depende de la dirección de θ_1 , es decir, si la normal de la muestra se aleja o se acerca a la dirección del haz dispersado. La relación entre los caminos de entrada y salida y la distancia perpendicular x al interior del material a la cual toma lugar un evento de retrodispersión está dada por

$$d_{ent} = \frac{x}{\cos\theta_1}; \quad d_{sal} = \frac{x}{\cos\theta_2} \quad (\text{IBM})$$

$$d_{ent} = \frac{x}{\cos\theta_1}; \quad d_{sal} = \frac{x}{\cos\theta_1 \cos\theta_2} \quad (\text{Cornell}) \quad (1.13)$$

1.5 Efectos de la pérdida de energía de los iones en sólidos.

1.5.1 Definiciones.

Muchas de las características de un espectro de retrodispersión están determinadas por la pérdida de energía de los iones del haz de análisis cuando éstos atraviesan el material blanco. Asimismo, los haces de partículas no son completamente monoenergéticos, sino que en realidad se tiene una distribución en torno a la energía E_0 , misma que se puede considerar gaussiana. Por tanto, la pérdida de energía está sujeta a fluctuaciones en mayor o menor grado, a este fenómeno se le llama fluctuación de energía o *straggling*.

El poder de frenado de un material para un ión particular se define normalmente como la energía perdida por distancia recorrida en el material, denotado por dE/dx . Esta cantidad depende del ión, de la energía del ión y del material atravesado. Las unidades del poder de frenado son MeV/cm, eV/Å o eV/nm.

La sección eficaz de frenado ϵ , se define como energía perdida/átomo/cm² (densidad superficial) de material atravesado. Esta cantidad es independiente de la densidad volumétrica del material. Las unidades usuales son 10⁻¹⁵ eV/cm². La relación entre estas dos cantidades está dada por

$$\frac{dE}{dx} = N\epsilon \quad (1.14)$$

donde N es la densidad atómica (átomos/cm³).

Valores de secciones eficaces de frenado para iones de todos los elementos están disponibles a partir de un extenso estudio basado en el manejo semiempírico adecuado de datos experimentales [2,3,4,5].

Una aproximación, la regla de Bragg, usualmente se utiliza para calcular secciones eficaces de frenado de iones en compuestos o mezclas de diferentes elementos. Esta aproximación simplemente asume que cada átomo blanco actúa independientemente en el proceso de pérdida de energía e ignora cualquier efecto debido a los enlaces químicos presentes en el material. Esta regla puede expresarse para un compuesto A_mB_n por

$$\varepsilon^{A_mB_n} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B \quad (1.15)$$

la cual da la sección eficaz de frenado del compuesto en términos de pérdida de energía/molécula/cm² atravesado. El poder de frenado correspondiente está dado por

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)^{AB} = N^{AB} \varepsilon^{AB} = N_A^{AB} \varepsilon^A + N_B^{AB} \varepsilon^B \quad (1.16)$$

donde N^{AB} es la densidad molecular (moléculas/cm³) y N_A^{AB} y N_B^{AB} son las densidades atómicas de A y B en el compuesto (los subíndices m y n se suprimen en esta notación). Se han reportado desviaciones de la regla de Bragg y discusiones sobre el efecto del enlace químico en el poder de frenado [6].

El cálculo de la energía perdida, ΔE , de iones atravesando un sólido requiere la integración del poder de frenado, como

$$\Delta E = \int \frac{dE}{dx} dx \quad (1.17)$$

En el caso de blancos delgados el poder de frenado puede considerarse como una constante, evaluando las cantidades necesarias a la energía incidente (aproximación de energía superficial) o a la energía media del ión en el blanco (aproximación de energía media). En el caso de blancos gruesos, se utiliza normalmente un programa computacional para calcular la energía de los iones a una profundidad bajo la superficie de la muestra por integración numérica de la ecuación (1.17), dividiendo el material blanco en rebanadas delgadas y usando una parametrización adecuada para calcular el poder de frenado a energías sucesivas del ión. Nótese que el cálculo de la energía perdida por el ión requiere del conocimiento de la composición de la mezcla, la cual quizá sea el objeto del análisis y por lo tanto desconocida. En estos casos se requiere de un procedimiento iterativo en el cual

inicialmente se usa una composición supuesta para calcular una aproximación inicial de la energía perdida, y ésta a su vez se utiliza para un mejor cálculo de la composición.

El alcance de los haces iónicos en los materiales y el fenómeno de *straggling* en la energía son de mucha importancia en la comprensión de los espectros de retrodispersión. La información del alcance puede utilizarse para estimar la máxima profundidad de análisis posible para un haz iónico particular a una energía dada. Sin embargo, recordemos que las partículas del haz deben ser dispersadas y reemerger desde la muestra para ser utilizadas en el análisis de retrodispersión. Un criterio propuesto por Chu et al.[3] para determinar profundidades es que la energía de la partícula dispersada al llegar al detector debe ser mayor que $\frac{1}{4}$ de la energía incidente.

1.5.2 Escala en profundidad.

Para utilizar adecuadamente la retrodispersión de iones en perfiles de profundidad es necesario relacionar la energía de la partícula dispersada con la profundidad en la muestra a la cual ocurre la dispersión. Esto depende de la pérdida de energía del ión de análisis atravesando la muestra, el factor cinemático para la dispersión y la orientación de la normal de la muestra con respecto al haz incidente y a la dirección de detección. Se denota como ΔE a la diferencia en energía (en el detector) de una partícula dispersada en la superficie y otra dispersada a una profundidad x , medida perpendicularmente a la superficie de la muestra. Esta cantidad está dada como una función de x por

$$\Delta E = [S]x \quad (1.18)$$

donde $[S]$ es llamado el factor de pérdida de energía y se define como

$$[S] = \left[K \left(\frac{dE}{dx} \right)_{ent} \frac{1}{\cos \theta_1} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{sal} \frac{1}{\cos \theta_2} \right] \quad (1.19)$$

el factor cinemático K y los ángulos θ_1 y θ_2 se definieron en las secciones 1.1 y 1.4, los poderes de frenamiento consideran los caminos de entrada ($_{ent}$) y salida ($_{sal}$) del ión de análisis en el material.

La relación correspondiente que involucra la densidad superficial y la sección eficaz de frenado está dada por

$$\Delta E = [\varepsilon]Nx \quad (1.20)$$

para una muestra monoelemental. La cantidad $[\varepsilon]$ es llamada el factor de sección eficaz de frenado promedio y está definido por

$$[\varepsilon] = \left[K\varepsilon_{ent} \frac{1}{\cos\theta_1} + \varepsilon_{sal} \frac{1}{\cos\theta_2} \right] \quad (1.21)$$

Para muestras multielementales, se observa que la relación profundidad-energía depende de la partícula que incide; además, se deben calcular relaciones separadas para cada elemento en la muestra. En el caso de un compuesto A_mB_n , conviene que N sea la densidad molecular N^{AB} (moléculas/cm³) y valores correspondientes de K y ε_{sal} que se aplican en la dispersión por los elementos A o B se usen en el factor de sección eficaz de frenado. Las relaciones para el elemento A serían entonces

$$\Delta E_A = [\varepsilon]_A^{AB} N^{AB} x \quad (1.22)$$

$$[\varepsilon]_A^{AB} = \left[K_A \varepsilon_{ent}^{AB} \frac{1}{\cos\theta_1} + \varepsilon_{sal}^{AB} \frac{1}{\cos\theta_2} \right] \quad (1.23)$$

relaciones similares pueden escribirse para el elemento B. El subíndice se refiere al elemento dispersado y el superíndice al material frenando. Una aproximación de energía superficial es a menudo usada para obtener factores de sección eficaz de frenado. En ésta ε_{ent} se evalúa a la energía incidente E_0 y ε_{sal} se evalúa a la energía KE_0 . El factor de sección eficaz de frenado resultante usualmente se escribe como $[\varepsilon_0]$.

Puesto que el factor de pérdida de energía y el factor de sección eficaz de frenado requieren de la evaluación de parámetros dependientes de la energía, se debe realizar una integral sobre las energías relevantes. En muchos casos el uso de la energía del haz incidente (aproximación de energía superficial) o la energía media del haz en la muestra (aproximación de energía media) son satisfactorias.

1.5.3 Resolución en profundidad.

Las consideraciones en la sección previa conducen a una expresión para la resolución en profundidad en el análisis por retrodispersión. Usando la ecuación 1.18 se observa que la mínima diferencia en profundidad detectable, δx , se relaciona con la mínima diferencia en energía detectable para una partícula dispersada, δE , por

$$\delta x = \frac{\delta E}{[S]} \quad (1.24)$$

Las fuentes de dispersión de energía incluyen la resolución del detector, la dispersión de energía en el haz incidente, el *straggling*, y los efectos cinemáticos. Puesto que el *straggling* se incrementa conforme el ión atraviesa la muestra, se pierde resolución en profundidad en relación a la profundidad en la muestra. Una práctica común es citar la resolución en profundidad en la superficie, la cual no incluye la contribución por *straggling*. Una aproximación conveniente es asumir que todas las fuentes de dispersión de energía son gaussianas.

La resolución en profundidad puede mejorarse incrementando [S]. Esto se hace inclinando la normal a la muestra en relación al haz incidente (es decir, incrementando θ_1 y/o θ_2). El efecto es el incremento de la longitud del camino requerido para alcanzar una profundidad dada (medida perpendicularmente a la superficie) en la muestra. Esto incrementa la diferencia en la energía de las partículas dispersadas para una diferencia de profundidad dada. Se debe notar que el uso de grandes ángulos de inclinación introduce fuentes adicionales de dispersión de energía y, además, se requiere que la superficie de la muestra sea razonablemente plana. Se pueden encontrar en la literatura varios estudios concernientes a la optimización de la resolución en la profundidad [6,7]

1.5.4 Altura del espectro en superficie.

Una característica importante de un espectro de retrodispersión es la altura (cuentas/canal) del borde frontal de las señal de un elemento correspondiente a la dispersión desde la superficie de la muestra. Se consideran los casos donde las muestras producen picos elementales mucho más anchos que la resolución en energía del sistema de detección. Para un blanco monoelemental, la altura en superficie está dada por

$$H_0 = \sigma(E_0) \Omega Q E / ([\epsilon_0] \cos \theta_1) \quad (1.25)$$

donde E es el ancho de energía por canal y $[\epsilon_0]$ es la aproximación de energía superficial del factor de sección eficaz de frenamiento (definido en la ecuación 1.20) evaluado a la energía incidente. Los términos restantes se definieron en la ecuación 1.9, de esta ecuación es que se obtiene la ecuación 1.24, en donde la contribución de la densidad superficial (Nt) para un canal del espectro en la superficie es $E/[\epsilon_0]$ (ecuación 1.20).

La altura de dos picos elementales en superficie de un compuesto A_mB_n están dados por

$$\begin{aligned} H_{A,0} &= \sigma_A(E_0)\Omega QmE/[\varepsilon_0]_A^{AB} \cos\theta_1 \\ H_{B,0} &= \sigma_B(E_0)\Omega QnE/[\varepsilon_0]_B^{AB} \cos\theta_1 \end{aligned} \quad (1.26)$$

donde $[\varepsilon_0]_A^{AB}$ y $[\varepsilon_0]_B^{AB}$ son los factores de las secciones eficaces de frenado del compuesto definidos en la ecuación 1.22 usando la aproximación de energía superficial.

La estequiometría de una muestra multielemental puede calcularse comparando las alturas de los picos elementales en superficie.

1.6 Análisis de películas delgadas.

Introducción.

Gran cantidad de análisis de muestras en película delgada se realizan con el dispositivo estándar de retrodispersión como el descrito en [9]. Los haces de iones se obtienen de distintos aceleradores de partículas y la energía del haz se calibra a partir de resonancias conocidas. La geometría utilizada (IBM, Cornell) es indistinta. Los pulsos en el detector debidos a los iones retrodispersados son, en su mayoría, preamplificados, rectificados y amplificados, y finalmente clasificados por un analizador de altura de pulso (pulse-height-analyzer), PHA. El resultado, en la forma de cuentas por canal contra número de canal, constituyen el espectro de retrodispersión del blanco. Estos datos se envían a una PC para su almacenamiento y su posterior tratamiento. La detección de radiación se toca más a fondo en la sección 6.4.

La conversión de número de canal PHA, n , a energía de ión retrodispersado, E_i , se obtiene por ajuste por mínimos cuadrados

$$E_i = nE + E' \quad (1.27)$$

aplicado a los datos (n_i, E_i') obtenidos del pico de retrodispersión de una película muy delgada sobre un sustrato monoelemental. Los valores de E_i' para el i -ésimo elemento de la película se calculan con la ecuación 1.1 usando valores conocidos de K_i y E_0 . El valor de n_i , el canal *pico* para el i -ésimo elemento se lee del espectro [3]. De esta forma, los valores de energía/canal, E y la energía de intercepción E' , se determinan por la ganancia del amplificador usada.

El número de iones Q incidentes sobre el blanco, se calculan a partir de la carga total, Q' , depositada sobre el blanco aislado durante el análisis. $Q = Q'/e$, donde $e=1.602 \times 10^{-19}$ Coulombs. Se asume que la magnitud de la carga del ión incidente es $+e$. Usualmente, la carga Q' se divide por el factor de corrección de tiempo muerto, (death-time-ratio) DTR, para resaltar el hecho de que el PHA no acepta pulsos durante una porción del tiempo mientras Q' esta siendo colectada. El factor DTR se toma normalmente de la razón del tiempo "real" al tiempo "vivo" (ambos suministrados por el PHA).

Algunos parámetros o cantidades medidas o calculadas que usualmente se consideran conocidas de inicio para la adquisición de datos se presentan en la Tabla 1.1. Otras cantidades asociadas al análisis de una muestra particular se muestran en la Tabla 1.2.

1.6.1 El ancho de pico para películas delgadas.

El ancho de energía de picos en muestras mono o multielementales, en donde los picos están al menos parcialmente resueltos y son más anchos que la resolución del sistema de detección de energía, puede ser calculado a partir de las ecuaciones 1.20 y 1.22 reemplazando x por el espesor de la película t . Contrariamente, la densidad superficial elemental puede calcularse determinando experimentalmente el ancho del pico usando estas ecuaciones y conociendo la sección eficaz de frenamiento.

1.6.2 Energía media en películas delgadas.

Para calcular la energía media de los iones de análisis en una película delgada conteniendo r elementos, se usa la ecuación 1.9 con $E=E_0$ para calcular $(Nt)_i^{AES}$ en la aproximación de energía de superficie (AES). Para calcular la energía perdida por los iones al atravesar la película, ΔE_{ent}^{AES} , se utiliza

$$\Delta E_{ent}^{AES} = \sum_{i=1}^r \varepsilon^i(E_0) (Nt)_i^{AES} \quad (1.28)$$

La energía media de los iones $\bar{E}^{(1)}$, es entonces

$$\bar{E}^{(1)} = E_0 - \frac{\Delta E_{ent}^{AES}}{2} \quad (1.29)$$

Este resultado representa una corrección a primer orden. El procedimiento se aplica iterativamente hasta que \bar{E} cambia por un porcentaje especificado entre dos iteraciones

Tabla 1.1 Cantidades cuyos valores se conocen de inicio en la adquisición de datos por retrodispersión para una muestra particular.

Símbolo	Cantidad
M_1, Z_1	Identidad (masa y número atómico) de los iones del haz
θ	Ángulo de laboratorio a través del cual los iones de análisis son dispersados
Ω	Ángulo sólido subtendido por el detector en el blanco
θ_1, θ_2	Ángulos entre la normal a la muestra y el haz incidente y retrodispersado, repectivamente
E, E'	Energía/canal y energía de intercepción, respectivamente; parametros conectando la energía de retrodispersión, E_1 , del ión dispersado con el número de canal, n , del PHA por $E_1 = nE + E'$
C_{Bi}	Factor de corrección (relativo a la eficiencia de colección de carga y medida de ángulo sólido) que da la $(Nt)_{Bi}$ correcta para RBS de B_i estándar
$K_i(\theta)$	Factor cinemático para el i -ésimo elemento blanco y ángulo de retrodispersión θ
$\sigma_i(E, \theta)$	Sección eficaz para dispersión de iones de análisis con energía de laboratorio E , a través del ángulo θ para el i -ésimo elemento blanco
$\varepsilon_i(E)$	Sección eficaz de frenado para los iones de análisis con energía de laboratorio E en el i -ésimo elemento blanco

Tabla 1.2 Cantidades cuyos valores se determinan por el análisis particular de una muestra

Símbolo	Cantidad
Q'	Carga integrada depositada sobre la muestra durante el análisis
DTR	Razón de tiempo muerto para el PHA durante el análisis
n_i	Número de canal (a la mitad del máximo) del frente de alta energía de la señal debida a la dispersión por el i -ésimo elemento blanco en la superficie de la muestra
n_i'	Número de canal (a la mitad del máximo) del frente de baja energía del pico de retrodispersión por el i -ésimo elemento blanco
$H_{i,0}$	Altura del espectro (cuentas por canal) de la señal debida a la dispersión por el i -ésimo elemento blanco en la superficie de la muestra
A_i	Cuentas integradas en el pico debida a la dispersión por el i -ésimo elemento blanco en la superficie de la muestra (en una película delgada)
ΔE_i	Ancho de energía del pico debido a la dispersión por el i -ésimo elemento blanco (en una película delgada)

sucesivas. Para la segunda iteración, la $(Nt)_i^{(1)}$ debe calcularse usando la ecuación 1.9 con $E = \bar{E}^{(1)}$; entonces $\Delta E_{ent}^{(1)}$ y $\bar{E}^{(2)}$ se calculan usando

$$\Delta E_{ent}^{(1)} = \sum \varepsilon^i (\bar{E}^{(1)}) (Nt)_i^{(1)} \quad (1.30)$$

y

$$\bar{E}^{(2)} = E_0 - \frac{\Delta E_{ent}^{(1)}}{2} \quad (1.31)$$

Se requieren de varias iteraciones si la energía perdida en la película es una fracción apreciable de E_0 . El valor final $(Nt)_i^{(f)}$ se obtiene utilizando nuevamente la ecuación 1.9, con la energía $E = \bar{E}^{(f)}$, donde $\bar{E}^{(f)}$ es la energía media final obtenida del proceso de iteración. Si la dispersión es Rutherford y la película no es muy delgada, se tiene

$$(Nt)_i^{(f)} = \left(\frac{\bar{E}^{(f)}}{E_0} \right)^2 (Nt)_i^{AES} \quad (1.32)$$

1.6.3 El método por integración de pico, película en monocapa.

Si los picos de retrodispersión están bien separados, las cuentas integradas por pico, A_i , pueden ser exactamente determinadas del espectro. La versión levemente modificada de la ecuación 1.9,

$$(Nt)_i = \frac{A_i \cos \theta_i \cdot DTR \cdot C_{Bi} \cdot e}{Q' \cdot \Omega \cdot \sigma'_R(E, \theta) \cdot \left(\frac{\sigma}{\sigma_R} \right)_i} \quad (1.33)$$

puede utilizarse para el cálculo de $(Nt)_i$, la densidad superficial de i -ésimo elemento en la película. Los símbolos utilizados se definen en las Tablas 1.1 y 1.2. La razón $(\sigma/\sigma_R)_i$, es el factor de corrección no-Rutherford discutido en la sección 1.2.2. Nótese que en casos en que la carga integrada y el ángulo sólido no están totalmente determinados, la cantidad $C_{Bi}/(Q' \cdot \Omega)$ puede obtenerse por el sustrato (si es sólo uno), asumiendo que se conocen para éste el factor de sección eficaz de frenamiento y la sección eficaz de dispersión.

El método de integración por pico puede ser aplicado en esta manera simple y directa al análisis de cualquier película en monocapa, cuyos picos de retrodispersión no se

traslapan. No es necesario que la composición de la película sea uniforme como función de la profundidad. Las razones estequiométricas resultantes serán, efectivamente, los valores promedios para la película. Para películas muy delgadas, los picos de retrodispersión no tendrán la porción plana en su parte superior, en su lugar tendrán picos afilados; en este caso, los números de canal asociados a los centros de los picos deben usarse en las ecuaciones 1.1 y 1.27 para la identificación de los elementos.

1.6.4 El método por integración de pico, película en multicapa.

La Figura 1.3 muestra el espectro de una película en tricapa sobre un sustrato ligero. Los picos asociados a una capa particular pueden identificarse localizando y diferenciando los picos en espectros tomados a diferentes ángulos de inclinación (θ_1). Los frentes de alta energía de los picos asociados con la capa superficial tienen la misma localización en estos espectros. Los picos asociados a una capa interna cambian hacia energías bajas conforme el ángulo se incrementa, esto se debe a que el espesor de la capa se incrementa con el ángulo de inclinación como $(\cos \theta_1)^{-1}$. La posición de los picos asociados a una capa interna particular cambian casi en el mismo número de canales con respecto al cambio del ángulo. Normalmente se consideran dos espectros de retrodispersión, uno tomado a $\theta_1 \sim 0^\circ$ y otro a θ_1 entre 45° y 60° para asignar apropiadamente los picos a las distintas capas. El método por integración de pico puede aplicarse sucesivamente a las capas, empezando con la capa superficial.

El análisis energético de un ión incidente sobre una capa particular considera, como se ha definido, la energía E_0 menos la energía perdida por el ión al atravesar las capas que cubren la película analizada. La $(Nt)_i$ para una capa particular debe calcularse en la aproximación de energía media antes de proceder con la siguiente capa. En el caso del espectro de la Figura 1.3, el método de integración por pico sólo puede ser aplicado parcialmente. La película está formada por dos capas de compuestos de elementos ligeros, C y D; la capa intermedia está formada por elementos pesados ($Z > 20$) y además, próximos entre sí ($Z_A - Z_B \sim 3$). La estequiometría y la densidad superficial para las capas $C_x D_y$ (Ar) puede determinarse completamente. Pero, para la capa $A_m B_n$ la estequiometría no puede determinarse ya que los picos de A y B se traslapan. Para este espectro, los frentes de A y B están separados por menos de 10 canales y el detector no tiene suficiente resolución para

separarlos. El resultado inmediato es que la película puede ser muy delgada para analizarse utilizando este ión y tal detector. Sin embargo, pudiera ser que películas de mayor espesor den mejores resultados en sus análisis. En estos casos, se producen películas degadas “testigo” mediante el mismo proceso y condiciones incrementando su espesor, utilizándose para obtener la razón estequiométrica N_B/N_A . Las cuentas integradas por pico, A_B y A_A , pueden calcularse por (ver ecuación 1.9)

$$A_A = \frac{A_{AB}}{1 + \left(\frac{N_B}{N_A}\right)\left(\frac{\sigma_B}{\sigma_A}\right)} \quad (1.34)$$

donde las cuentas integradas A_{AB} se obtienen del espectro de la película delgada original. De esta manera se obtienen los valores A_i para utilizarse en el método de integración por pico. El análisis puede realizarse “a mano”, aunque es tedioso y se corre el riesgo de cometer distintos errores. Normalmente se trabaja con programas de cómputo adecuados.

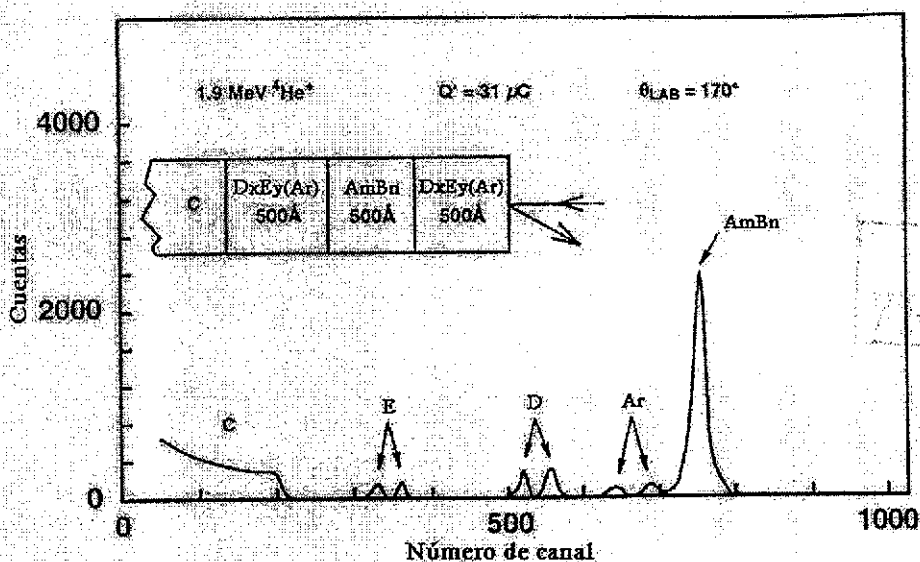
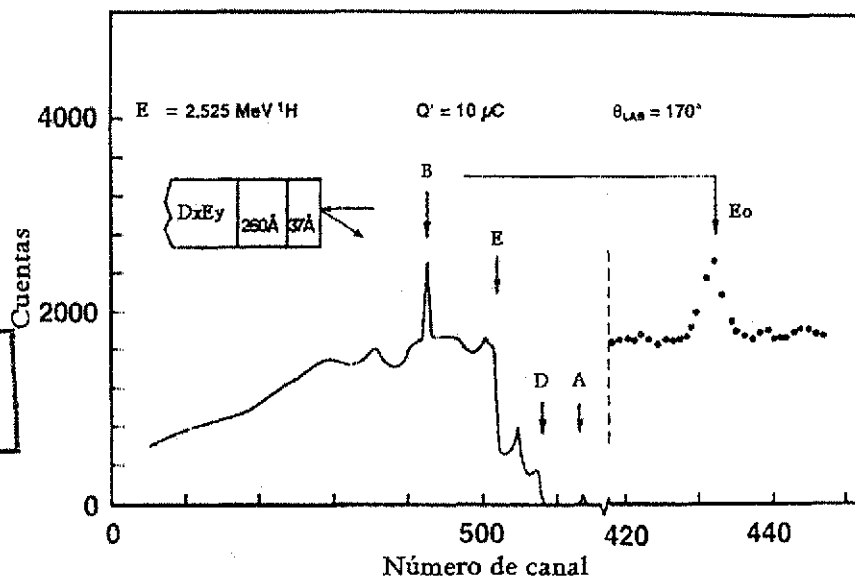


Figura 1.3 Espectro de retrodispersión de ${}^4\text{He}^+$ con energía E_0 (MeV) para una película en tricapa sobre un sustrato ligero C. Las señales de retrodispersión para las tres capas están claramente separadas. Los picos para A y B no están resueltos.

1.6.4.1 Uso de resonancias de dispersión elástica.

La Figura 1.4 muestra el espectro de una película de dos capas monoelementales sobre un sustrato de composición D_xE_y . La diferencia en los espesores de las capas es

notoria. En este caso una fuerte resonancia no-Rutherford en la sección eficaz de $^1\text{H}^{\text{p}}\text{A}$ incrementa la señal de A lo suficiente para usar el método por integración de pico para determinar la densidad superficial de esta capa. Las cuentas integradas para este pico, A_A , usualmente tienen una gran incertidumbre ($\sim 7\%$) debido a la señal del sustrato. Obviamente, la utilización de una resonancia elástica dependerá del ión de análisis, la energía del ión y de los elementos presentes en la muestra. Cuando se usa una resonancia estrecha y un blanco grueso, se debe conocer el valor medio de la sección eficaz sobre el rango de energías del ión en el blanco; ésta varía con el espesor del blanco. La principal fuente de incertidumbres en el resultado final es la incertidumbre en el valor medido de la sección eficaz no-Rutherford. Aún se trabaja ampliamente en la medida de estas secciones y sus resultados se publican en la literatura especializada[2].



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 1.4 Espectro de ^1H a la energía de resonancia E_R de una película en bicapa sobre un sustrato compuesto. Debido a que la sección eficaz de dispersión de $^1\text{H}^{\text{p}}\text{A}$ es, aproximadamente, 60 veces Rutherford a esta energía es que se puede observar la señal de retrodispersión de A.

1.6.4.2 Traslapamiento de picos.

La Figura 1.5 muestra el espectro de una película delgada cuyos picos de retrodispersión se traslapan. La película consiste en 50 bicapas A/B con un espesor total

UNIVERSIDAD DE CALDAS

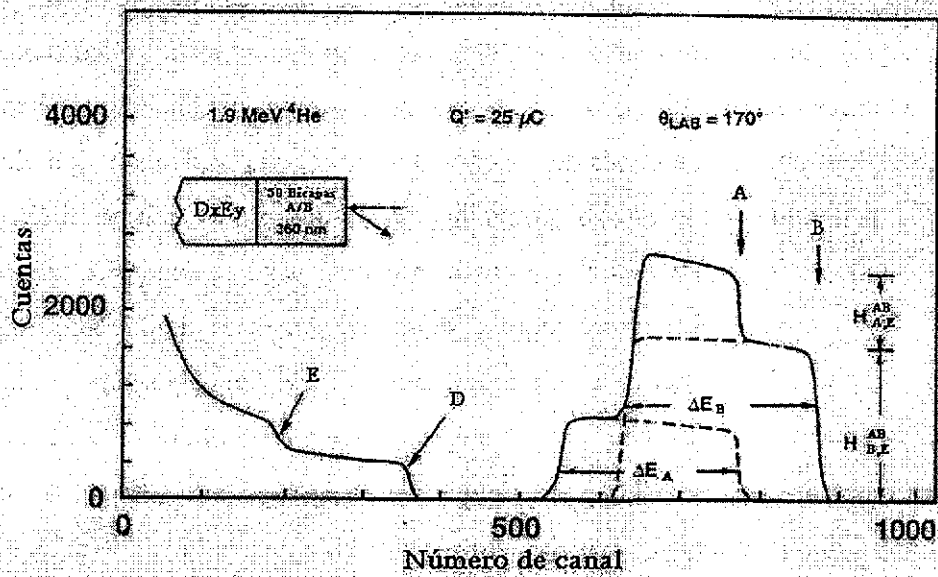


Figura 1.5 Espectro de retrodispersión de ^4He con energía 1.9 MeV de una película en multicapa de A/B (50 bicapas) de espesor 360 nm, sobre un sustrato compuesto. Los picos de retrodispersión para A y B se traslapan.

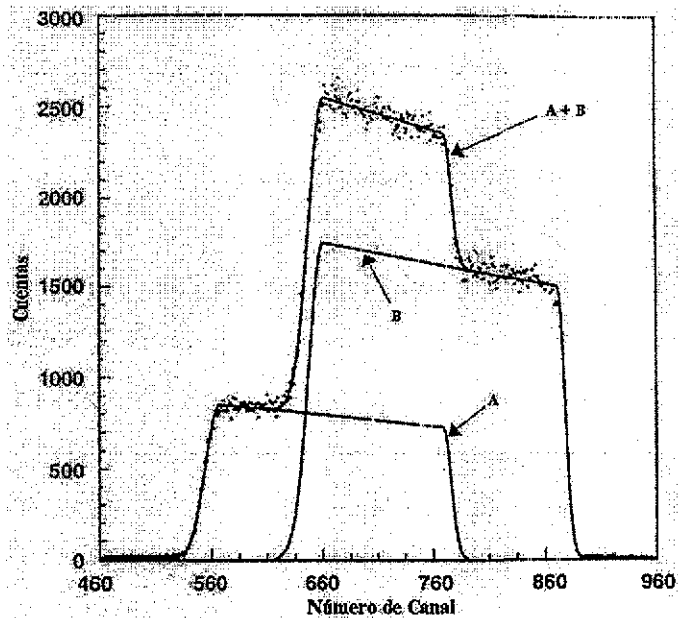
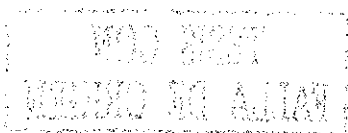


Figura 1.6 El ajuste (dos medias gaussianas y una trapezoidal) de picos específicos a los datos (puntos) de la Fig. 1.45 nos permite obtener las cuentas integradas por pico, A_A y A_B , para utilizarse dentro del análisis por integración de pico. Este procedimiento de ajuste es aplicable a películas que tienen composición uniforme.

estimado de 360 nm. Las capas individuales son tan delgadas que los picos asociados a éstas no son resueltos por el sistema de detección. En este caso la película puede tratarse como si estuviese constituida por el compuesto AB, y la apariencia del espectro indica que esta "mezcla" es uniforme a través de la película. Para el análisis de este tipo de espectros se utilizan programas de computo adecuados (ver sección 1.8) que permiten separar las contribuciones de los diferentes elementos a la cuenta total de los picos traslapados. Los picos de forma específica son ajustados adecuadamente a los datos experimentales; por ejemplo, los picos de una película uniforme que no es muy delgada se ajustan bastante bien utilizando dos medias gaussianas y una trapezoidal. Como resultado se obtienen las A_i con incertidumbres apropiadas ($<3\%$). La Figura 1.6 muestra el resultado de la aplicación de este procedimiento de ajuste a los datos de la Figura 1.4. Una vez conocidas las cuentas integradas A_{AB} , A_A , A_B y los valores de los parámetros apropiados, se utiliza entonces la ecuación 1.32 para obtener las $(Nt)_i$. Las incertidumbres asociadas a estas cantidades son del orden del 3 %.

Un procedimiento alternativo más simple (y a menudo el más rápido) para analizar los datos de la Figura 1.5 es obtener un espectro con picos separados de manera que el método por integración de picos se aplique directamente. Tal espectro, mostrado en la Figura 1.7, se obtiene simplemente incrementando la energía del haz de ^4He . Las Secciones eficaces para $^4\text{He-A}$ y $^4\text{He-B}$ se mantienen Rutherford a esta energía de análisis. La sección $^4\text{He-F}$ es no Rutherford (obsérvese la resonancia cercana al canal 130), pero el análisis del sustrato no es de interés en este caso.

Comparando los resultados obtenidos en ambos procedimientos, se observa que tanto los valores de las $(Nt)_i$ así como de sus incertidumbres, son esencialmente iguales; sin embargo, la exactitud en la razón estequiométrica se ve mejorada por el uso de la mayor energía en el haz. Esta comparación no solo evidencia la ventaja de usar haces de análisis de mayor energía en casos de este tipo, sino que también provee confianza en el procedimiento de separación de picos asistida por computadora.



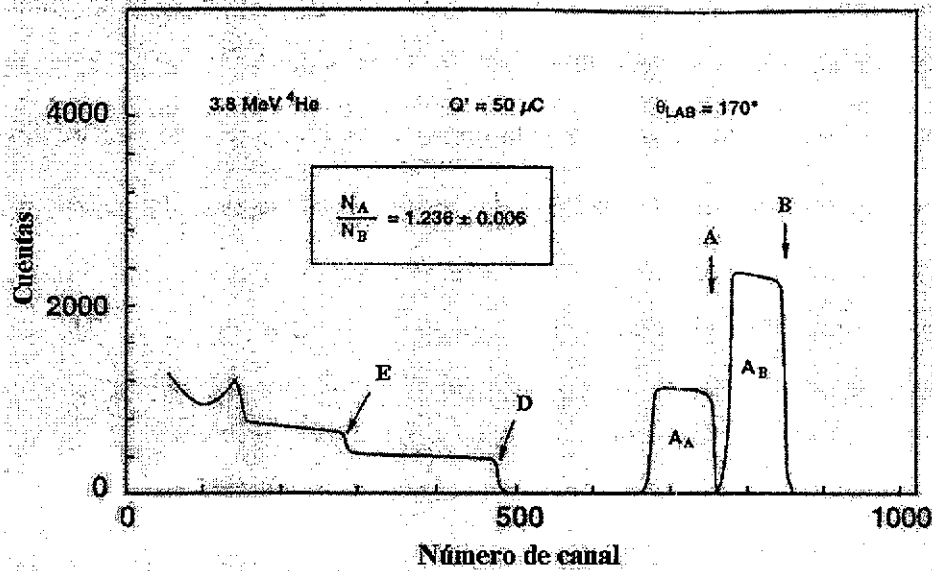


Figura 1.7 Espectro de retrodispersión de ^4He , energía 3.8 MeV, de la película cuyo espectro a 1.8 MeV se muestra en la Fig. 1.5. Los picos de retrodispersión para A y B ahora están separados.

1.6.5 Estequiometría por altura de señales superficiales.

La estequiometría de películas delgadas cuya composición como función de la profundidad es uniforme puede obtenerse de las alturas de los frentes correspondientes a la dispersión de los átomos superficiales en el espectro. La razón estequiométrica para una película de dos elementos, A_mB_n , es (de la ecuación 1.26)

$$\frac{m}{n} = \frac{N_A}{N_B} = \frac{H_{A,0}^{AB}}{H_{B,0}^{AB}} \cdot \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \cdot \frac{[\varepsilon_0]_A^{AB}}{[\varepsilon_0]_B^{AB}} \quad (1.35)$$

donde la expresión explícita para $[\varepsilon_0]_A^{AB}$ es (de las ecuaciones 1.23 y 1.15)

$$[\varepsilon_0]_A^{AB} = m \left[\frac{K_A \varepsilon^A(E_0)}{\cos \theta_1} + \frac{\varepsilon^A(K_A E_0)}{\cos \theta_2} \right] + n \left[\frac{K_A \varepsilon^B(E_0)}{\cos \theta_1} + \frac{\varepsilon^B(K_A E_0)}{\cos \theta_2} \right] \quad (1.36)$$

Los símbolos se definieron en las tablas 1.1 y 1.2. Se puede obtener una expresión similar para $[\varepsilon_0]_B^{AB}$ intercambiando A por B y m por n.

Nótese que la razón $[\varepsilon_0]_A^{AB} / [\varepsilon_0]_B^{AB}$, contiene la razón m/n, lo cual es el objeto de cálculo. Esta razón $[\varepsilon_0]$ raramente se aleja de 1.00, o lo hace por un pequeño porcentaje.

Un procedimiento iterativo puede usarse para obtener la razón m/n . Para la primera iteración, m/n se calcula a partir de valores apropiados de $H_{A,0}^{AB}$, $H_{B,0}^{AB}$, σ_A y σ_B usando la ecuación 1.35 con la razón $[\varepsilon_0]$ tomada como 1.00. Este valor de m/n es utilizado en la ecuación 1.36 para calcular la razón $[\varepsilon]$; la cual, seguidamente, es usada en la ecuación 1.35 para obtener un valor más exacto de m/n . El procedimiento se repite hasta que la razón m/n cesa de cambiar. Obsérvese que esta técnica puede utilizarse para determinar la estequiometría de un material en volumen (así como de una película delgada) siempre que su composición sea uniforme como una función de la profundidad

1.6.6 El método de ancho de pico.

Los datos del tipo de la Figura 1.4 también pueden analizarse usando el método de ancho de pico. El cálculo de la densidad superficial por este método no requiere el conocimiento de la carga colectada Q' o del ángulo sólido Ω . Este método normalmente no es tan exacto como el método de integración de pico, pero puede usarse en los casos donde la eficiencia de colección de carga es dudosa o cuando no es posible medir la carga.

Para el caso de una película bielemental (A_mB_n), la ecuación 1.22, con $x=t$, da las siguientes expresiones para las densidades superficiales

$$(Nt)_A = \frac{m\Delta E_A}{[\varepsilon]_A^{AB}}, \quad (Nt)_B = \frac{n\Delta E_B}{[\varepsilon]_B^{AB}}, \quad (1.37)$$

donde ΔE_A y ΔE_B son los anchos de energía a la mitad de los picos, FWHM (Full Width Half Maximum). Las cantidades $[\varepsilon]_A^{AB}$ y $[\varepsilon]_B^{AB}$ pueden aproximarse usando la ecuación 1.36 con E_0 reemplazado por \bar{E} , la energía media del ión de análisis en la película. Nótese que los factores $m/[\varepsilon]_A^{AB}$ dependen de la razón estequiométrica m/n . Esta razón puede evaluarse usando una combinación de datos de altura y ancho de pico. De la ecuación 1.37 o de 1.22:

$$\frac{[\varepsilon]_A^{AB}}{[\varepsilon]_B^{AB}} = \frac{\Delta E_A}{\Delta E_B} \quad (1.38)$$

Por lo tanto, de la ecuación 1.35



$$\frac{m}{n} = \frac{N_A}{N_B} = \frac{H_{A,0}^{AB}}{H_{B,0}^{AB}} \cdot \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \cdot \frac{\Delta E_A}{\Delta E_B} \quad (1.39)$$

Nótese que de la combinación de de las ecuaciones 1.34, 1.35 y 1.38 se obtiene

$$A_A = \frac{A_{AB}}{1 + \frac{H_{B,0}^{AB}}{H_{A,0}^{AB}} \cdot \frac{\Delta E_B}{\Delta E_A}} \quad (1.40)$$

la cual puede utilizarse para obtener las cuentas integradas por pico necesarias para el método de integración por pico. En esencia, una vez que la estequiometría de la película se obtiene de los datos con la ecuación 1.40, la ecuación 1.34 puede usarse para encontrar las contribuciones de los elementos individuales hacia el pico combinado para usarlas en el método de integración por pico.

1.6.7 Perfil en profundidad.

Los métodos de análisis presentados se refieren a películas o materiales cuya composición no cambia con la profundidad, sin embargo, existen muchas muestras cuya característica es, precisamente, su composición variable; por tanto, la obtención de la estequiometría de tales muestras como función de la profundidad es de gran interés. Se considera en este caso el perfil en profundidad de la impureza D en dos muestras en multicapa de elementos A y B. Para ejemplificar concretamente la obtención del perfil en profundidad de tal impureza, se consideran particularmente las muestras 1 y 2; estas muestras son películas idénticas y consisten en 11 capas de A ($\sim 60 \text{ \AA}$ c/u) y 10 capas de B ($\sim 100 \text{ \AA}$ c/u) sobre sustratos de F y B respectivamente. Los espectros de retrodispersión de Rutherford para estas muestras se presentan en las Figuras 1.8(a) y 1.9(a). Las capas individuales no son resueltas así que las películas se consideran como mezclas de A y B. En la muestra 1 (Fig. 1.8), la señal de la impureza D se separa claramente de las señales de A, B y F en el espectro, de manera que puede obtenerse un perfil en profundidad de D en fracción atómica usando una versión generalizada de la ecuación 1.26 para convertir la altura del pico D observado en razones de concentración para profundidades apropiadas. En la muestra 2 (Fig. 1.9), la señal de D prácticamente no es observable, así que no puede obtenerse un perfil en profundidad de estos datos.

Para obtener el perfil en profundidad de D se puede utilizar el método por integración de pico para analizar los datos de la Figura 1.8. Los resultados que se obtienen se muestran en la Tabla 1.3.

Nótese que el espesor total de la película es aproximadamente igual a que si asumiéramos que está formada únicamente por las capas de A y B, ignorando la presencia de D. Puesto que el promedio del porcentaje atómico de D es 15 % y la concentración aparentemente varía linealmente con la profundidad, la altura del espectro (53 cuentas) en el punto cercano al centro de la figura dibujada en el pico de D (Figura 1.8(b)) corresponde a este porcentaje. Se establece entonces la escala vertical como 3.5 cuentas por porcentaje atómico de D, ya que la altura del espectro es proporcional a la concentración para concentraciones relativamente pequeñas de impurezas. Si se asume que los dos picos cercanos a los canales 370 y 320 (Fig. 1.8(b)) son debido a D en las superficies frontal y posterior de la película, entonces la escala horizontal es 3.4 nm por canal. El porcentaje atómico de D varía casi linealmente desde el 9 %, en la interface con el sustrato, hasta el 20% aproximadamente, en la superficie de la película, como se observa en la Fig. 1.8(b).

Tabla 1.3. Resultados del análisis por integración de pico para la muestra I-B.

Elemento	Densidad superficial (x10 ¹⁵ átomos/cm ²)	Porcentaje atómico	t (espesor) (nm)
A	406 ± 19	37.0 ± 0.4	63
B	531 ± 25	48.4 ± 0.4	106
D	161 ± 12	14.7 ± 0.5	

La resonancia no-Rutherford en la sección eficaz ⁴He-D a energía de ⁴H E_R (=3.04 MeV) puede usarse para obtener el perfil en profundidad de D en la muestra 2. La resonancia es angosta (~ 10 keV de ancho), relativamente intensa ($\sigma/\sigma_R \sim 23$ en el máximo) y moderadamente aislada. Para energías ligeramente mayores que E_R, la señal de D proveniente de la película es fuertemente incrementada comparada con la señal de B. La Figura 1.9(b) muestra la fuerte señal de D procedente de la superficie de la muestra. Las cuentas netas integradas en el pico correspondiente a D se obtiene por sustracción del fondo de B. La Figura 1.10 muestra las cuentas netas del pico de D contra la energía incidente alrededor de E_R para ambas muestras.

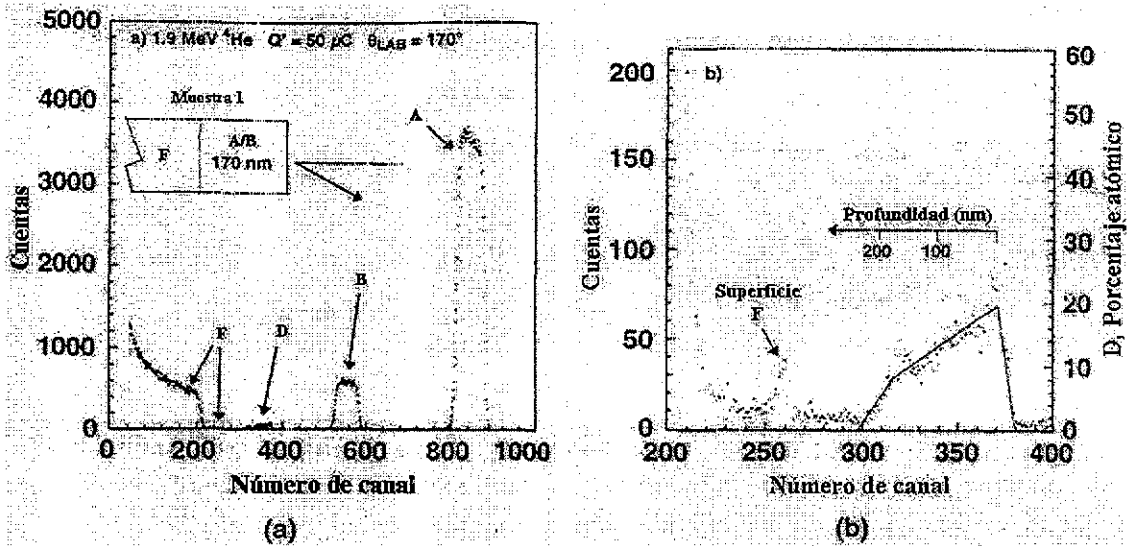


Figura 1.8 (a) Espectro de retrodispersión de ^4He , 1.9 MeV, de la muestra 1, película en multicapa A/B sobre sustrato F, de espesor 170 nm. (b) Vista expandida de la región del pico D usada para obtener su porcentaje atómico como función de la profundidad.

La escala vertical, en términos del porcentaje de D, se determina precisando que el porcentaje atómico de D en la superficie para la muestra 2 fuese del 20 % (valor determinado anteriormente para la muestra 1). La escala horizontal, en nm, se determina a partir del cálculo de la pérdida de energía en la muestra 1 (57 keV, usando secciones eficaces de frenado y densidades superficiales apropiadas) y el espesor estimado (170 nm). De esta manera, la relación entre energía y profundidad para estas muestras particulares es 3.0 nm/keV. Este resultado se muestra en la Figura 1.10, esta figura indica que hay considerablemente más D en la muestra 1 que en la 2. La mayoría de D se encuentra más cerca de la superficie en la muestra 2 por lo que la muestra 1 no sirve como una muestra "testigo" de la muestra 2 en lo que concierne a D.

1.7 Cálculos numéricos.

1.7.1 Cálculos de densidad superficial.

Un cálculo básico en el análisis de retrodispersión involucra el uso de la ecuación 1.33 para determinar la densidad superficial elemental (valores de Nt) a partir de áreas de picos y parámetros experimentales. Esto es, esencialmente, el método por integración de

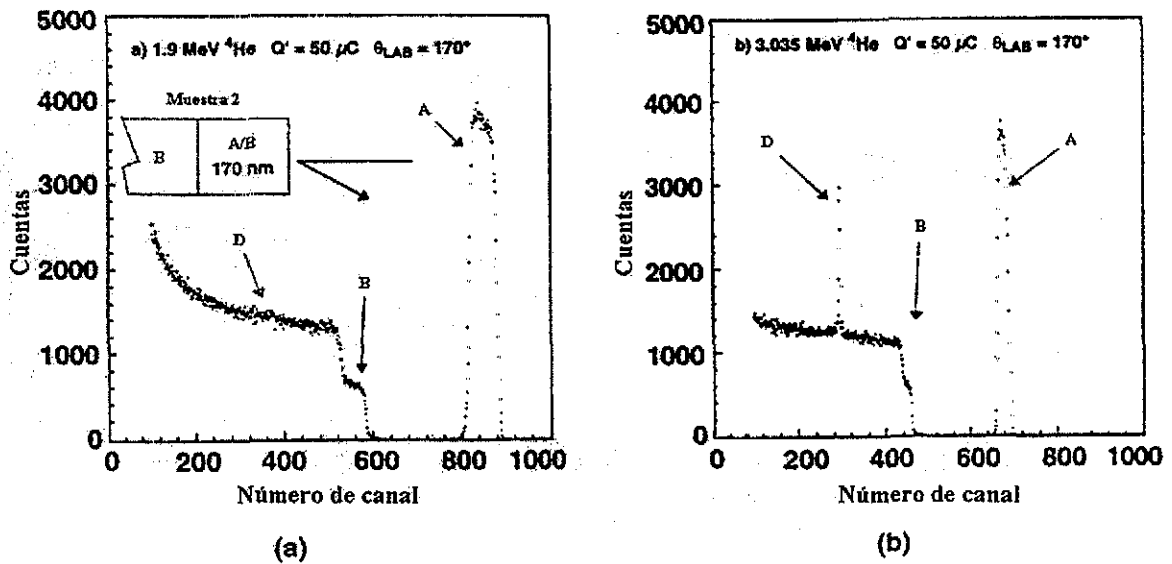


Figura 1.9 (a) Espectro de retrodispersión de ^4He , energía 1.9 MeV, de la muestra 2, película en multicapa A/B sobre sustrato B, de espesor 170 nm. (b) Espectro de retrodispersión de ^4He , 3.035 MeV, de la muestra 2. El pico D se incrementa debido a la fuerte resonancia no-Rutherford en la sección eficaz $^4\text{He-D}$, obviamente, a la energía de resonancia indicada.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

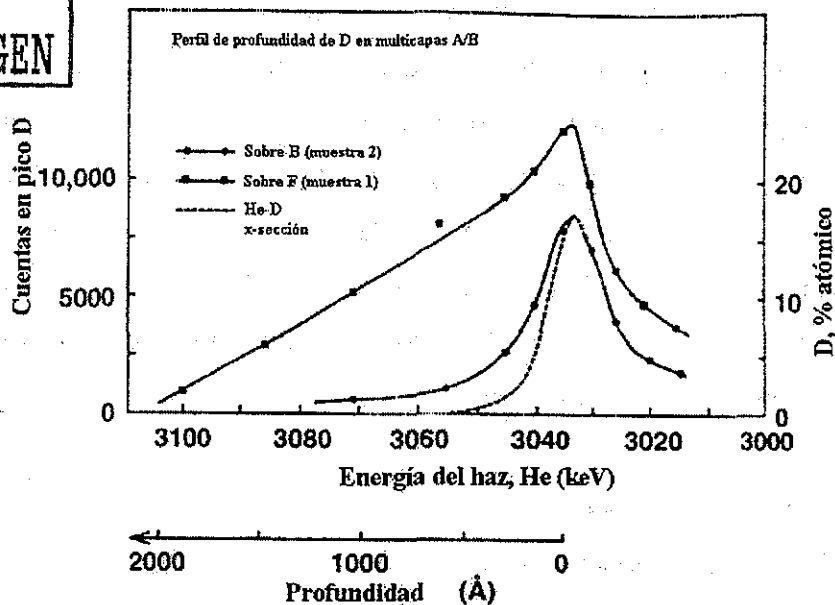


Figura 1.10 Perfil en profundidad de D para las muestras 1 y 2 obtenido a partir de los datos mostrados en las Figuras. 1.8 y 1.9.

MOD. PLANT
MAY 19 1984

pico descrito en 1.6.3 y 1.6.4. Debido a la pérdida de energía de los iones de análisis en la muestra, la dispersión toma lugar sobre un intervalo de energías. Puesto que los cálculos necesitan de la sección eficaz diferencial, y ésta a su vez es función de la energía, se deben considerar en la solución funciones integrales. La aproximación más común es dividir el blanco en películas delgadas para realizar integraciones numéricas.

En la aproximación de energía media, se describe un proceso iterativo de este tipo en la sección 1.6.2. Este procedimiento normalmente lo realiza una computadora personal. Los cálculos a menudo involucran muestras conteniendo varias capas en película, cada una de ellas compuesta de varios elementos. Los programas que realizan estos cálculos requieren de una parametrización de secciones eficaces de frenamiento, puesto que la sección eficaz de dispersión (ec. 1.33) debe evaluarse a la energía media del haz para cada película particular. Otra función importante que deben realizar estos programas es la propagación de incertidumbres en las cantidades experimentales para obtener incertidumbres razonables en los valores finales de las densidades superficiales elementales y las razones estequiométricas.

1.7.2 Simulación por computadora.

Otro enfoque para el análisis de espectros de retrodispersión con picos traslapados es el de simulación por computadora considerando el cálculo de la energía de las partículas retrodispersadas en el espectro, usando una composición del blanco específica y parámetros experimentales. El procedimiento se basa en modificar la composición del blanco calculado hasta que el espectro de la energía calculada coincida perfectamente con el espectro de la energía medida. Esto puede hacerse manualmente cambiando la composición del blanco para cada iteración o usando una regresión por mínimos cuadrados para encontrar la composición que mejor se ajusta al espectro medido. Un estudio inicial de esta aproximación está en [10]. La simulación con estos programas debe ser cuidadosa ya que la correspondencia entre la composición de la muestra y el espectro de retrodispersión puede no ser única [11].

Uno de los programas más populares y mejor conocido para el análisis de retrodispersión es el RUMP, originado en la Universidad de Cornell, EUA [12]. Muchos otros programas similares (SCATT, HYPRA, GISA,) se describen en la literatura [13, 14,

15]. La Figura 1.11 muestra un ejemplo de simulación RUMP para el espectro de la Figura 1.6. La línea suave y continua es el resultado de la simulación.

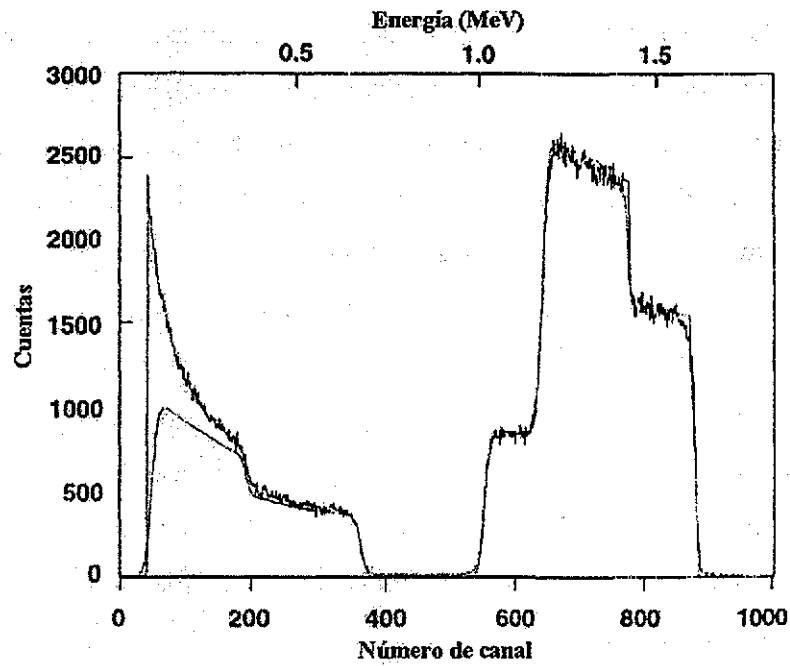


Figura 1.11 Simulación RUMP(línea suave) para el espectro de la Fig. 1.6 (línea rugosa).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO DOS

EMISIÓN DE RAYOS X INDUCIDA POR PARTÍCULAS, PIXE (PARTICLE INDUCED X-RAY EMISSION).

Introducción.

La espectroscopía PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) es una de las técnicas de origen nuclear de mayor éxito para el análisis elemental de materiales. Las razones principales son: i) su gran capacidad de análisis multielemental, es capaz de detectar los elementos con número atómico mayor que 11; ii) gran sensibilidad, su detección alcanza las partes por millón del elemento ($\mu\text{g/g}$); iii) muy buena resolución elemental, rara vez las superposiciones de señales dan lugar a dudas, iv) rapidez en el análisis, el tiempo de toma del espectro PIXE está entre 3-15 minutos, dependiendo de las características de la muestra de análisis.

Recientemente se han expandido los campos de aplicación de la técnica PIXE al desarrollarse dos nuevas metodologías: PIXE a la atmósfera y PIXE diferencial. Estas metodologías, aunadas a la tradicional (que al igual que RBS involucra una cámara de análisis al vacío), permite el análisis de cualquier muestra prácticamente sin importar su tamaño, forma o estado de agregación.

FUNDAMENTOS [16, 17, 18]

2.1 Ionización, producción de rayos X.

El fenómeno físico en el cual se basa la técnica PIXE es la ionización de las capas internas de un átomo blanco por la incidencia de un ión positivo y la subsecuente desexcitación del átomo por el decaimiento de un electrón desde una capa superior para cubrir la vacante, con la emisión de un fotón de rayos X para compensar el exceso de energía al efectuar la transición (Figura 2.1).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

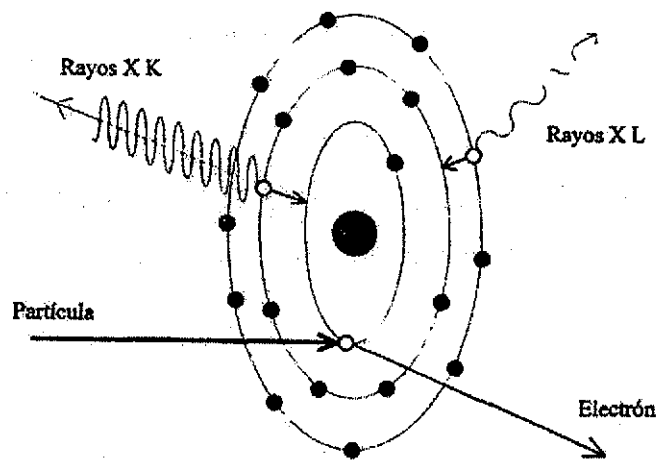


Figura 2.1 Diagrama del proceso de emisión de rayos X por la interacción con partículas.

En los átomos, los electrones se encuentran distribuidos en capas o niveles discretos de energía, denominados K, L, M, N, etc. A estos niveles de energía se ha asignado el número cuántico n , de tal manera que al nivel K le corresponde $n=1$, a L $n=2$, a M $n=3$, y así sucesivamente.

Todas las capas, a excepción del nivel K, constan a su vez de subniveles de energía. El número de subniveles del nivel n -ésimo de energía está determinado por la relación $l=2n-1$, donde l es el número cuántico orbital. De esta manera, el nivel L, con $n=2$, está dividido en $l=3$ subniveles. Los subniveles se denotan agregando subíndices al símbolo de la capa, así que los tres subniveles de la capa L se designan L_1 , L_2 y L_3 .

Además de los números cuánticos n y l se tienen el número cuántico magnético, m , y el número cuántico de spin, s . El número cuántico magnético cumple con $-l \leq m \leq l$ y existen $(2l+1)$ valores posibles para m . Los valores posibles para el número cuántico de spin son $\pm 1/2$.

En un átomo en estado base o de mínima energía, todos los electrones están distribuidos en forma tal que cumplen con el principio de exclusión de Pauli, es decir, los electrones se encuentran en estados tales que ninguno de ellos tiene sus cuatro números cuánticos iguales.

Cuando un electrón recibe energía, es posible que escape del átomo, dejándolo ionizado y excitado. Entonces, algún electrón de las capas superiores tiende a ocupar el

estado vacante, efectuando una transición y emitiendo la energía excedente en forma de un fotón (Fig. 2.1). El electrón que llena la vacante puede provenir de un gran número de subcapas, limitado únicamente por las reglas de selección en transiciones atómicas, es decir, existen transiciones prohibidas. La energía del fotón emitido depende del átomo que se trate y es precisamente igual a la diferencia de energía de los subniveles de energía del átomo entre los cuales se efectúa la transición. En realidad no se trata de un fenómeno aislado y único ya que al efectuarse la primera transición se desencadena una cascada de transiciones sucesivas como consecuencia de los huecos dejados por los electrones que las realizan. Por lo cual se lleva a cabo la emisión de un conjunto de rayos X característicos de la distribución electrónica y, por tanto, del átomo involucrado en la interacción.

En algunos casos, el fotón emitido por una transición de rayos X es absorbido por otro electrón del mismo átomo, este electrón a su vez es emitido como consecuencia de un efecto fotoeléctrico interno. Este proceso de conversión interna de rayos X en fotoelectrones se denomina efecto Auger.

Así, la emisión de un foton de rayos X, la emisión de electrones Auger y la emisión simultánea de un electrón Auger y un foton de rayos X (efecto Auger radiativo) son procesos en competencia.

Los fotones o rayos X emitidos en una transición se agrupan en relación con la capa hacia la cual se realiza la transición y el subnivel desde el cual se produce. Así, el grupo de rayos X debidos a una vacante en la capa K, se denomina rayos X K, y se pueden tener rayos X $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$ y $K\beta_2$, donde α_1 , α_2 , β_1 y β_2 corresponden a las transiciones que ocurren de L_2 a K, de L_3 a K, de M_2 a K y de M_3 a K, respectivamente. También es usual nombrar a estas transiciones de rayos X como líneas, teniendo así la línea $K\alpha$ y la línea $K\beta$. En cuanto a sus características, los rayos X K son de mayor energía que los rayos X L: Igualmente, los rayos X $K\alpha$ son de menor energía que los $K\beta$, sin embargo, los rayos X $K\alpha$ tienen mayor intensidad que los $K\beta$; esto se debe a que las transiciones $K\alpha$ son más probables de ocurrir que las transiciones $K\beta$. La Figura 2.2 muestra las principales transiciones posibles en los átomos y su nomenclatura. La emisión de los rayos X K es isotrópica, en intensidad y dirección, debido a que la capa K es esférica; mientras que para los rayos X L no lo es, debido a la simetría propia de esta capa.

Puesto que las energías de los rayos X emitidos al efectuarse un conjunto de transiciones son características de cada átomo, a partir del conjunto de energías de los rayos X que se detecten es posible obtener información de los elementos y su proporción en la composición de un material.

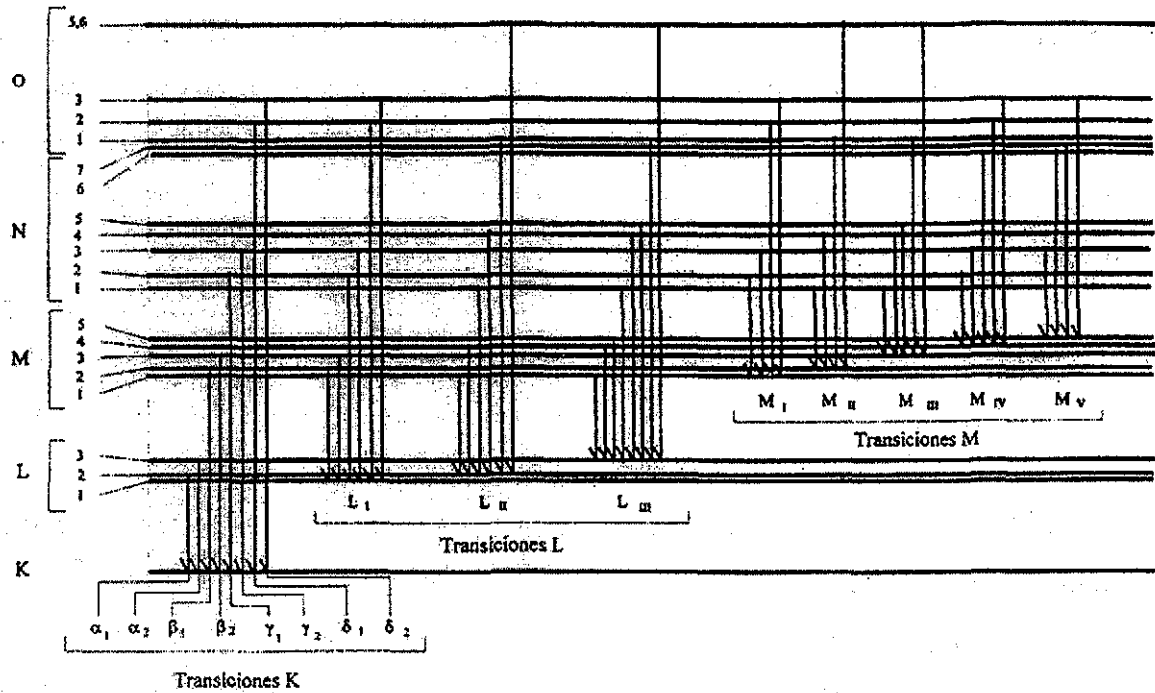


Figura 2.2 Niveles de energía atómicos y transiciones atómicas posibles que dan origen a rayos X. La nomenclatura (Siegbahn) se señala en la figura.

2.2 Sección eficaz de ionización.

La ionización y excitación de los átomos puede producirse mediante la radiación electromagnética, como luz ultravioleta, rayos X o rayos γ , o bien por la interacción con partículas, por ejemplo electrones o iones.

La sección eficaz de ionización es la probabilidad que existe de ionizar un átomo, depende del átomo que se trate y de la forma en que se produce la ionización.

El estudio de la ionización atómica inducida por partículas se ha hecho de forma clásica y cuántica. Sin embargo, ésta no es una magnitud fácil de calcular, aunque se han desarrollado varios modelos teóricos para estimarla convenientemente. Los modelos más importantes son:

- La Aproximación de Encuentro Binario (BEA),
- La Aproximación Semiclásica (SCA)
- La Aproximación de Onda Plana de Born (PWBA)
- La Aproximación de Onda Plana de Born con correcciones por pérdida de energía, efectos relativistas en la expulsión del electrón del átomo, deflexión coulombiana de la partícula y perturbación de los estados estacionarios del electrón (ECPSSR)

2.2.1 La Aproximación de Encuentro Binario (BEA).

En esta teoría, la colisión entre un proyectil y un átomo complejo se puede bosquejar como el encuentro binario entre el proyectil y un electrón situado en una capa particular del átomo blanco. El resto de dicho átomo se considera simplemente como un medio pasivo en el cual se mueve el electrón. La ionización se supone como el resultado de un cambio en la energía a causa de la interacción coulombiana entre la partícula incidente y el electrón. A partir de la sección eficaz de dispersión coulombiana se obtiene la sección eficaz diferencial de intercambio de energía entre la partícula y el electrón, y a partir de ésta se obtiene la probabilidad de expulsar del átomo al electrón en cuestión. Si se considera además la distribución de los ímpetus de los electrones en cada capa y las correcciones por la repulsión de la partícula y el núcleo del átomo, se obtiene la expresión de la sección eficaz de ionización.

La BEA está basada en el hecho de que las secciones eficaces diferenciales en el sistema centro de masa para la dispersión coulombiana son idénticas tanto en la descripción clásica como en la cuántica. Esta teoría es un modelo clásico y no es adecuada para predecir la sección de ionización de los subniveles, además de que la descripción de la ionización en esta aproximación no es apropiada para bajas energías de los proyectiles, pues resulta necesario considerar la ligadura atómica y los efectos cuánticos adquieren importancia. Por estas razones su uso no se halla muy extendido

2.2.2 La Aproximación Semiclásica (SCA).

En esta aproximación se considera un sistema de referencia fijo en el átomo blanco; la interacción coulombiana entre el proyectil y el blanco se tratan como dependientes del tiempo. La base para el cálculo de esta aproximación es la consideración de una trayectoria

rectilínea del proyectil (concepto puramente clásico) y de aquí evaluar las probabilidades de transición de los electrones del átomo blanco de un estado inicial a otro final (que sería el continuo de energías para la ionización de dicho átomo).

El uso de esta aproximación no es válido en todos los intervalos de energía del proyectil, debido a la necesidad de aproximar la trayectoria por una recta. Existen, sin embargo, mejoras que toman en cuenta trayectorias hiperbólicas que ofrecen resultados más exactos. Por otro lado, esta es la única teoría que da una dependencia de la sección eficaz de ionización con el parámetro de impacto.

2.2.3 La Aproximación de Onda Plana de Born (PWBA).

En esta aproximación se considera al ion incidente y al dispersado como ondas planas, desde el punto de vista cuántico. En este sentido, el átomo blanco con sus electrones aparece como un centro dispersor, de manera que se puede aplicar el modelo de dispersión debido a Born. Para que esta aproximación sea válida se requieren tres condiciones básicas:

- i) que el proyectil actúe como carga puntual,
- ii) que las ondas inicial y final de la partícula sean planas en todo el espacio,
- iii) que los estados de los electrones del blanco sean los del mismo sin perturbar.

Para que se cumplan estas condiciones se requiere que la carga de la partícula incidente sea pequeña y que sus velocidades sean altas. Por esto, su aplicación se ve fuertemente limitada. Además, se ha encontrado que para el cálculo de secciones eficaces de ionización totales, la SCA y la PWBA son equivalentes.

2.2.4 La Corrección ECPSSR a la PWBA.

La teoría ECPSSR es una mejora sustancial a la PWBA y la SCA. Ésta toma en cuenta los efectos de pérdida de energía del proyectil en la colisión (E), la desviación coulombiana de éste (C), el aumento en la energía de ligadura del electrón expulsado por la presencia del proyectil, estudiada con la teoría de estados estacionarios perturbados (PSS) y la descripción relativista del electrón involucrado (R). Se considera que que las trayectorias que siguen las partículas dentro del campo coulombiano del núcleo son hipérbolas, encontrándose la sección eficaz diferencial de ionización. Considera la transferencia de ímpetu al electrón y se incorporan los efectos de repulsión coulombiana entre la partícula y

el núcleo, de manera que esta contribución es despreciable cuando la velocidad de las partículas es alta. El efecto de ligadura consiste en un aumento en la energía de ligadura del electrón por la presencia de la partícula al penetrar la capa atómica en la que se halla el electrón a expulsar, se considera al proponer los estados iniciales de los electrones como la superposición de estados de la molécula partícula-átomo. Este efecto reduce la sección eficaz de ionización. En general, los electrones que son expulsados del átomo son aquellos que tienen las más altas velocidades dentro de la distribución de ímpetus de los estados ligados. Al considerar los efectos relativistas para las funciones de onda del átomo, las distribuciones se verán modificadas y, consecuentemente, la sección eficaz de ionización sufre un cambio. Puesto que la corrección relativista hace que el radio de Bohr del átomo disminuya, aumenta la velocidad de los electrones y la sección eficaz de ionización. La inclusión de este efecto no es exacta. Finalmente, la pérdida de energía interviene al suponer una colisión inelástica de la partícula y un cambio en el ímpetu que afectan a la deflexión coulombiana. Este efecto es apreciable si la velocidad de la partícula es baja.

De todos los modelos descritos, el que mejor se aproxima a los resultados experimentales es el ECPSSR, el cual se ha utilizado para calcular secciones eficaces que sirven como referencia para el análisis cuantitativo con PIXE.

Una descripción muy detallada de los modelos presentados se encuentra en [19].

2.3 Sección eficaz de producción de rayos X.

La sección eficaz de producción de rayos X es la probabilidad de producir fotones de rayos X de una línea en particular; es una magnitud física que depende de varios factores, como son la partícula incidente, su energía de incidencia y el átomo blanco en particular.

Para la emisión de rayos X por transiciones a la capa K desde la capa i, la sección eficaz de producción de rayos X, σ_{XKi} , puede escribirse a través de la ecuación

$$\sigma_{XKi}(E) = \sigma_{I,K}(E) \omega_K P_i \quad (2.1)$$

donde $\sigma_{I,K}$ es la sección eficaz de ionización, ω_K es la fluorescencia (fluorescence yield) y P_i es la intensidad relativa de todas las posibles transiciones que producen radiación en la

línea i. La fluouescencia es el cociente del número total de fotones X emitidos entre el número total de vacantes en la capa K.

Para la capa L (y capas superiores) las expresiones son más complicadas, ya que además de las transiciones radiativas de electrones procedentes de capas más altas, pueden ocurrir transiciones no radiativas entre las subcapas L₁, L₂ y L₃. De esta forma, si se crea una vacante en la subcapa L₁, ésta puede ocuparse por un electrón de la subcapa L₂, dejando a su vez una vacante que puede ocuparse con otro electrón de la subcapa L₃. En este caso, el efecto neto es una vacante en L₃. A estas transiciones no radiativas se les conoce como transiciones Coster-Kronig [20]. En estos casos es necesario conocer las secciones de ionización y las fluorescencias para cada subcapa.

Así, se tiene para la sección de producción de las líneas L más comunes en el análisis PIXE

$$\sigma_{X,L_\alpha} = (\sigma_{L_1} f_{13} + \sigma_{L_1} f_{12} f_{23} + \sigma_{L_2}) \omega_3 F_{3_\alpha} \quad (2.2)$$

$$\sigma_{X,L_\beta} = \sigma_{L_1} \omega_1 F_{1_\beta} + (\sigma_{L_1} f_{12} + \sigma_{L_2}) \omega_2 F_{2_\beta} + (\sigma_{L_1} f_{13} + \sigma_{L_1} f_{12} f_{23} + \sigma_{L_2} f_{23} + \sigma_{L_3}) \omega_3 F_{3_\beta} \quad (2.3)$$

$$\sigma_{X,L_\gamma} = \sigma_{L_1} \omega_1 F_{1_\gamma} + (\sigma_{L_1} f_{12} + \sigma_{L_2}) \omega_2 F_{2_\gamma} \quad (2.4)$$

$$\sigma_{X,L_i} = (\sigma_{L_1} f_{13} + \sigma_{L_1} f_{12} f_{23} + \sigma_{L_2} f_{23} + \sigma_{L_3}) \omega_3 F_{3_i} \quad (2.5)$$

donde las σ_{L_i} son las secciones de ionización de las subcapas i; ω_i son las fluorescencias, f_{ij} es la probabilidad de una transición Coster-Kronig de la capa j a la i; $F_{n\alpha}$ es la probabilidad de que ocurra una transición radiativa, tomada como la fracción de rayos X originados por una vacante en la subcapa L_n y que contribuya a la línea L_x.

Las ecuaciones anteriores nos indican que se requiere de un conocimiento de las secciones de ionización de cada subcapa, separadamente, para poder calcular las sección de producción de rayos X de cada una de las líneas L. No obstante, en ocasiones se puede definir una fluorescencia promedio y utilizar una intensidad relativa de la línea i, en analogía con el caso de la capa K, por lo que tenemos entonces

$$\sigma_{X,L_i} = \sigma_{L,L} \omega_L P_i \quad (2.6)$$

donde $\sigma_{i,L}$ es la sección de ionización total de la capa L, ω_L es la fluorescencia promedio y P_i es la intensidad relativa. La utilización de esta ecuación es limitada porque P_i depende de la energía de incidencia del proyectil.

2.4 Análisis cuantitativo mediante PIXE.

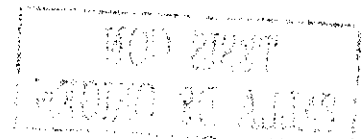
Para realizar análisis cuantitativos con PIXE se consideran, principalmente, tres tipos de blancos: el delgado, el intermedio y el grueso. La distinción entre éstos estriba en la pérdida de energía de los iones en el blanco y en la atenuación que los fotones de rayos X puedan sufrir dentro del mismo blanco. Para el blanco delgado es posible ignorar ambos fenómenos; en el blanco grueso el proyectil se detiene por completo y la atenuación de los rayos X es importante; por último, en el blanco intermedio la pérdida de energía es considerable, aunque no total y existe una atenuación de los rayos X que no puede ignorarse. En todos los casos que se describen a continuación se considera que la muestra es homogénea.

2.4.1 Análisis de blanco delgado.

Como se dijo líneas antes, la aproximación más simple es la de blanco delgado, en la cual el proyectil no pierde mucha energía (no más del 2-3 %) al atravesar la muestra. Además, la atenuación de los rayos X emitidos por el blanco en sí mismo puede ignorarse por ser muy pequeña. El número de fotones de rayos X, Y_0 para una línea determinada de un elemento con número atómico Z es, en esta aproximación,

$$Y_0(Z) = \left(\frac{N_p M(Z)}{S} \right) \frac{\sigma_Z(E_0) \omega_Z b_Z^\alpha \varepsilon_Z N_{Av}}{A_Z} \quad (2.7)$$

En donde N_p es el número de proyectiles que incidieron sobre la muestra, $M(Z)$ es la masa del elemento Z, A_Z es la masa atómica del elemento, ω_Z es la producción de fluorescencia de rayos X (K o L), b_Z es la fracción de los rayos X K ó L totales que aparecen como K_α ó L_α , ε_Z es la eficiencia absoluta del sistema de detección para la línea en cuestión, N_{Av} es el número de Avogadro, $\sigma_Z(E_0)$ es la sección eficaz de ionización a la energía de incidencia E_0 de los proyectiles, y S es la sección transversal del haz, que se supone tiene una distribución de carga uniforme.



Frecuentemente es útil definir la sensibilidad para blanco delgado, $k(Z)$, de la siguiente forma

$$k(Z) = \frac{\sigma_z(E_0) \omega_z b_z^a \epsilon_z N_{Av}}{A_z} \quad (2.8)$$

por lo cual la ecuación (2.7) se reescribe

$$Y_0(Z) = k(Z) N_p M_a(z) \quad (2.9)$$

en donde

$$M_a(Z) = \frac{M(Z)}{S} \quad (2.10)$$

es la densidad superficial de masa del elemento analizado.

2.4.2 Análisis de blanco de espesor intermedio.

En esta aproximación la pérdida de energía del proyectil y la atenuación de los rayos X en el blanco ya no pueden ignorarse, como en el caso del blanco delgado, a pesar de que el haz aún puede atravesar el blanco. Para realizar el análisis cuantitativo de este tipo de muestras se considera la Figura 2.3, la cual muestra una interacción generadora de rayos X en un blanco de espesor t pequeño pero finito.

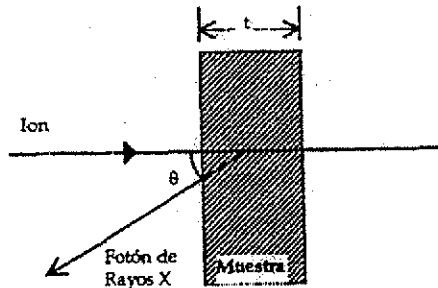


Figura 2.3 Geometría para el análisis cuantitativo de una muestra de espesor intermedio.

En el trayecto que va de la profundidad x a $x+dx$, la energía del proyectil va de E a $E-dE$, y la relación se establece con la ecuación

$$x = \int_{E_0}^E \frac{dE}{\rho S(E)} \quad (2.11)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

donde $S(E)$ es el poder de frenado de la matriz. Si se toma a ρ como la densidad de la matriz del blanco y ρ_Z como la densidad del elemento traza a analizar, entonces ρ_Z/ρ es la concentración C_Z del elemento. De esta manera, la densidad superficial de masa del elemento en la rebanada ($x, x+dx$) es

$$M_a(Z) = \rho_Z dx = \frac{C_Z dE}{S(E)} \quad (2.12)$$

y utilizando la ecuación (2.7), el número de fotones de rayos X es

$$dY(Z) = \frac{N_p C_Z \sigma_Z(E) \omega_Z b_Z^a \varepsilon_Z N_{Av} e^{-\mu x / \cos \theta} dE}{S(E) A_Z} \quad (2.13)$$

Al realizar la integración sobre el espesor total de la muestra y utilizando la expresión para el blanco delgado, se encuentra un factor de corrección

$$F(Z) = \frac{Y_0(Z)}{Y(Z)} = \frac{\rho t \sigma_Z(E_0)}{\int_{E_0}^E \frac{\sigma_Z(E) e^{-\mu x / \cos \theta}}{S(E)} dE} \quad (2.14)$$

Este factor se puede evaluar si se conoce la composición de la matriz, ya que se deben calcular tanto el poder de frenamiento como la atenuación de rayos X en ella.

En conclusión, para realizar el análisis cuantitativo con PIXE en blancos intermedios, se debe: i) obtener la sensibilidad para el blanco delgado, como se especifica en la ecuación (2.8), ii) obtener las concentraciones elementales como si el blanco en análisis fuera delgado y, por último, iii) multiplicar por el factor de corrección de la ecuación (2.14), obteniendo así las concentraciones para tal blanco.

2.4.3 Análisis de blanco grueso.

En este último caso, el proyectil deposita toda su energía en la muestra y queda finalmente detenido en ella, por esta razón es necesario el conocimiento completo del frenamiento del proyectil en la matriz y la atenuación de los rayos X en la muestra.

La Figura 2.4 muestra la situación del análisis del blanco grueso. Se puede obtener la ecuación para el número de fotones de rayos X que se producen a lo largo de la trayectoria del proyectil dentro del blanco, en forma análoga a lo obtenido para el blanco intermedio, excepto que en este caso la energía final del ion debe ser igual a cero o bien,

igual a algún valor para el cual la producción de rayos X sea ignorable o cero. De esta manera, la ecuación para blanco grueso es

$$Y(Z) = \frac{N_A \omega_Z b_Z^\alpha \epsilon_Z N_P C_Z}{A_Z} \int_{E_0}^0 \frac{\sigma_Z(E) T_Z(E)}{S(E)} dE \quad (2.15)$$

donde todas las magnitudes involucradas ya se han definido, excepto $T_Z(E)$, que describe la transmisión de los fotones desde profundidades sucesivas dentro de la muestra y que se define como

$$T_Z(E) = \exp \left\{ - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_Z \frac{\cos \alpha}{\text{sen} \theta_{T_0}} \int_{E_0}^E \frac{dE}{S(E)} \right\} \quad (2.16)$$

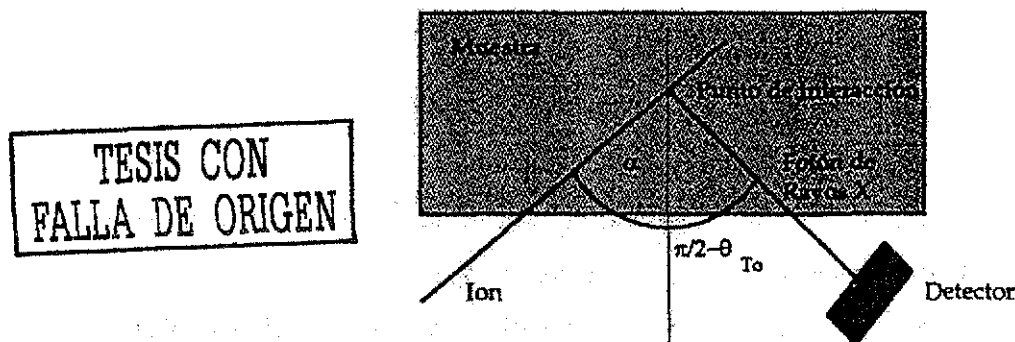


Figura 2.4 Geometría para el análisis cuantitativo de una muestra de blanco grueso.

El coeficiente de atenuación másico (μ/ρ) para los rayos X del elemento Z en la matriz de la muestra se obtienen de manera semejante a la del frenado de los iones en materiales compuestos, considerando las fracciones de masa de cada elemento en la matriz

$$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_Z = \sum_{i=1}^{N_E} C_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{Z,i} \quad (2.17)$$

en donde C_i es la concentración del elemento i, mientras que $(\mu/\rho)_{Z,i}$ es el coeficiente másico de atenuación de la línea de interés en el elemento i.

Para realizar el análisis cuantitativo en el blanco grueso por PIXE es necesario medir experimentalmente el número de fotones de rayos X de la línea de interés, y mediante evaluaciones numéricas de las ecuaciones (2.15) y (2.16), se hace una

comparación con los valores experimentales, realizando iteraciones hasta encontrar una concordancia entre éstos y los valores numéricos [21, 22].

2.5 Factores con influencia en PIXE.

En el análisis por PIXE se debe considerar, además de la pérdida de energía por los iones y la atenuación de los fotones X, otros fenómenos ligados a los primeros. Tales fenómenos contribuyen a la conformación del espectro PIXE de manera importante.

2.5.1 Fluorescencia secundaria.

En el análisis de blanco grueso (y en ocasiones, en blanco de espesor intermedio) un problema a considerar es la aparición de la fluorescencia secundaria. Este fenómeno surge cuando los rayos X de un primer elemento presente en la muestra tienen una energía ligeramente mayor que la energía de ligadura de un electrón de una capa interna de un segundo elemento de la muestra. De esta forma, es posible que un fotón de rayo X del primer elemento provoque ionización en el segundo con la posible emisión de un fotón de rayo X característico de este último. Si bien se trata de un efecto secundario, un análisis cuidadoso exige tomar en cuenta este efecto, ya que se incrementa el número de fotones del segundo elemento que puede dar lugar a resultados cuantitativos incorrectos.

2.5.2 Radiación de fondo.

2.5.2.1 Contribución por frenado de partículas y radiación γ .

En un espectro PIXE, los rayos X característicos de cada elemento se superponen a un fondo continuo de radiación. Las causas de esta radiación de fondo son, principalmente, la radiación de frenado (bremsstrahlung) emitida por electrones y protones, la dispersión de la radiación en el detector y la radiación γ .

La principal contribución a la radiación por frenado electrónico es la de los electrones secundarios. En este caso el proyectil arranca un electrón del blanco, este electrón secundario es entonces dispersado por el campo coulombiano del núcleo del blanco, produciéndose radiación de frenado. Se consideran dos contribuciones más a esta radiación, la de los electrones cuasilibres y la de electrones atómicos; la primera contribuyendo a fotones de baja energía y la segunda a altas energías del espectro.

Conforme los proyectiles atraviesan el blanco, éstos son frenados y dispersados continuamente por interacción coulombiana con los átomos del blanco, generando radiación de frenado. Este proceso contribuye al fondo de radiación en mucho menor escala que el frenado electrónico y llega a ser significativo en el caso en que se tengan fotones con energía por encima de 10 KeV.

En general, la radiación emitida por las interacciones nucleares entre los iones y el blanco o el sustrato es muy energética, alejada del intervalo normal de PIXE (0-30 KeV). Sin embargo, las interacciones Compton de estos rayos gamma con los detectores producen una dispersión de la radiación en él, conocida como dispersión Compton, generando un amplio espectro de energías que contribuyen al fondo de radiación. La importancia de esta contribución depende de la presencia de determinados elementos, incluso a nivel traza, los cuales pueden tener una sección eficaz grande de producción de radiación γ .

2.5.2.2 Contribución por la muestra en análisis.

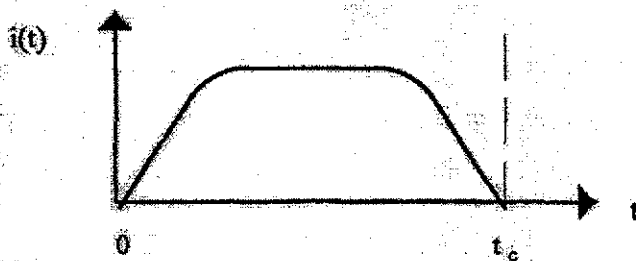
Otra contribución al fondo de radiación puede provenir de la muestra de análisis. La detección de un elemento particular a nivel traza (o concentraciones ligeramente mayores) embebido en una matriz, depende de la composición de esta matriz. Si tal matriz esta constituida por elementos con número atómico superior a $Z=11$, se observarán en el espectro PIXE picos muy intensos y los correspondientes picos de apilamiento que pueden dificultar e incluso impedir la detección de rayos X característicos con energías similares. PIXE se muestra como una técnica más adecuada para la detección de elementos traza en una matriz ligera que en una matriz pesada. En general, una manera de disminuir el apilamiento en el espectro es disminuyendo la intensidad del haz incidente; otra consiste en usar absorbedores selectivos para los rayos X de mayor intensidad, aunque esto conlleve a la detección de rayos X de los absorbedores utilizados producidos por fluorescencia secundaria.

También con respecto a la muestra se tiene la contribución al fondo debido a la acumulación de carga por muestras aislantes. Esto da lugar a deflexión de iones positivos, atracción de electrones y producción de descargas intermitentes hacia el conductor más próximo provocando la emisión de radiación de frenado, observándose un fondo muy alto

en el espectro PIXE. La solución a este problema es el recubrimiento de las muestras con un material conductor en película delgada, o bien mediante el uso de un cañon de electrones dirigido hacia la muestra para neutralizar la carga (positiva) acumulada.

2.5.2.3 Contribución por el sistema de detección.

Un detector de radiación recibe, precisamente, una cierta radiación ionizante (fotones X ó γ , electrones, átomos ionizados, etc.) y envía una cierta información de la radiación que incidió en él. Debido a esta interacción, en el detector aparece una cierta carga libre desde un tiempo $t=0$ hasta un tiempo $t=t_c$, Figura 2.5. Esta carga lleva la información de la partícula incidente, por lo que es necesario colectarla. En una situación real inciden muchos *cuantos* en el detector, por lo cual habrá una serie de pulsos de carga.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.5 Comportamiento cualitativo de la corriente producida en un detector por la incidencia de un cuanto de radiación.

La incompleta recolección de la carga en un detector provoca la aparición de colas de baja energía asociadas a los picos, las cuales se suponen contribuyen al fondo de otros elementos de posible interés. Para matrices de átomos ligeros, se tienen picos intensos y colas asociadas, contribución que se suma al crecimiento de la radiación de frenado conforme aumenta el Z de la matriz.

Por otra parte, las partículas incidentes pueden ser dispersadas elásticamente por elementos pesados en la muestra y entrar al área activa del detector, provocando señales mayores que las de los rayos X o espurias, contribuyendo a la radiación de fondo y al tiempo muerto del sistema de detección. Esto se evita colocando delante del detector un material absorbente de las partículas de análisis.

De manera similar, se puede tener un elemento particular en la muestra en una gran concentración, por lo cual sus picos serán muy intensos y posiblemente impidan la observación de picos de otros elementos presentes. Nuevamente se tiene contribución al fondo y al tiempo muerto. Es situación se resuelve colocando en el frente del detector filtros (absorbedores) selectivos, o bien los denominados "funny filters".

2.5.3 Análisis por AXIL.

Una manera común de analizar los espectros PIXE es, una vez conocidas las áreas bajo los picos de los rayos X característicos, obteniendo las razones de intensidades de rayos X, $Y\text{-}k_{\alpha}/Z\text{-}k_{\alpha}$, entre los distintos elementos detectados. De esta forma, rápidamente se visualiza el cambio en las concentraciones elementales en la muestra.

Uno de los programas de cómputo más populares utilizado para obtener la intensidad de rayos X a partir de un espectro PIXE es el programa QXAS/AXIL, desarrollado por la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA) [23].

En términos generales los espectros de rayos X por dispersión de energía consisten en picos aproximadamente gaussianos correspondientes a cada una de las líneas de emisión características de los átomos que componen a la muestra estudiada. Estos picos se encuentran superpuestos a un fondo continuo de radiación. Para obtener la cantidad o intensidad de rayos X registrados en cada una de las líneas de emisión presentes en el espectro se debe sustraer el fondo de radiación e integrar el número de cuentas en cada pico. Esto lo efectúa el programa AXIL ajustando por el método de mínimos cuadrados no lineales una función continua al fondo de radiación y funciones aproximadamente gaussianas a los picos.

AXIL utiliza procesos iterativos para obtener el área neta bajo los picos en los espectros obtenidos por PIXE; obviamente, a mayor número de iteraciones mejor calidad en el cálculo. Por lo cual, normalmente se debe mediar entre el número de iteraciones y el tiempo de máquina que se requiere para tal cálculo.

CAPÍTULO TRES

PIXE DIFERENCIAL, D-PIXE (DIFFERENTIAL PIXE).

Introducción.

De manera general, PIXE se considera como una técnica de análisis “global” de la subsuperficie de la muestra bajo análisis, dado que toda esta región es la que produce los rayos X detectados y corresponde a la composición elemental media de la profundidad analizada. La información que puede obtenerse sobre la variación de la concentración en función de la profundidad de análisis es indirecta e incompleta. Sin embargo, se han desarrollado variantes del método PIXE con éxito más o menos importante dependiendo de los elementos a analizar en la matriz de la muestra.

La idea principal para obtener un perfil de concentración por PIXE se basa en la posibilidad de modificar el alcance del haz de partículas dentro de la muestra y establecer una relación entre las variaciones en los espectros PIXE correspondientes a las energías de irradiación, la concentración media del elemento detectado y la profundidad de análisis medida. A esta variante de PIXE se le ha denominado PIXE Diferencial [24].

Existen varias formas de modificar el alcance del haz de partículas: variando las condiciones geométricas de irradiación (ángulo de incidencia del haz), utilizando diferentes tipos de iones, y la ya mencionada y más utilizada, variando la energía del haz.

3.1 Variación de la energía del haz.

Como se dijo anteriormente, la realización de las técnicas de origen nuclear requiere, necesariamente, de un acelerador de partículas. Existen varios tipos de aceleradores, pero en todos ellos la variación de energía del haz de análisis es un hecho cotidiano. Por otra parte, la técnica PIXE permite analizar muestras en vacío o bien a presión atmosférica, esta versatilidad en la atmósfera de análisis permite distintas formas de variación de la energía.

En el caso de análisis en vacío, la variación de la energía se realiza directamente desde el acelerador; es decir, se varían las condiciones de funcionamiento de la máquina para lograr la energía deseada. En este caso la experiencia del operador es muy importante, al igual que el mantenimiento que se ha dedicado al acelerador. Pequeños cambios en las condiciones normales de funcionamiento del acelerador no solo consiguen la variación de la energía, sino que también pueden alterar la intensidad del haz, haciéndola mayor, menor o bien llegar al extremo de perderle. Otro efecto también observado es el de la estabilidad del haz; al variar la energía se tiene en ocasiones un haz intermitente. Este hecho se puede resolver dando un tiempo adecuado a la máquina para su estabilización, o bien el operador modifica nuevamente las condiciones del acelerador (con las posibles consecuencias citadas). Esto es importante ya que al disminuir la energía del haz en general se requiere incrementar la intensidad del mismo para compensar la disminución en la sección eficaz de producción de rayos X, como consecuencia de disminuir la energía de las partículas del haz.

También en el caso de análisis en vacío se puede cambiar el alcance del haz variando las condiciones geométricas; esto permite un barrido diverso y más fino de la profundidad de la muestra si se suma a la variación en energía del haz. Sin embargo, las variaciones en las condiciones geométricas están limitadas por la geometría de la muestra y por un excelente posicionamiento de la misma dentro de la cámara de análisis, condiciones que en algunos casos son difíciles de cumplir.

En análisis a presión atmosférica, la energía del haz controlada desde el acelerador permanece constante. La variación de ésta, es decir, las energías de análisis, se obtienen por la interposición de láminas delgadas de un mismo material entre la ventana de salida del haz y la muestra. La energía inicial del haz decrece con cada lámina del material, obteniendo así el cambio en la profundidad de análisis. El material normalmente es un metal ligero (comúnmente aluminio) o un polímero (kapton) y el espesor de las láminas es de algunos micrómetros. Se debe cuidar la energía inicial del haz para evitar profundidades de análisis suficientemente grandes como para producir una atenuación total en la propia muestra de los rayos X menos energéticos que nos pueden llevar a conclusiones erróneas, por ejemplo, disminución en la concentración de un elemento. Se debe hacer notar que al ir introduciendo las láminas del material atenuador para reducir la energía del haz, se produce

una dispersión espacial del mismo, lo cual no es grave y puede corregirse mediante el uso de conos antidispersión y colimadores. Esto es aceptable debido a la rapidez con que se realizan los análisis, ya que si la variación de la energía del haz se realiza desde el acelerador mismo, las medidas serían en general más lentas debido a las causas mencionadas en la parte de análisis en vacío.

Sólo al vacío se pueden utilizar distintos iones como partícula de análisis. El uso de éstos depende, comúnmente, del elemento o elementos que se pretendan detectar en la muestra, la profundidad que se desea analizar así como del conocimiento de sus secciones eficaces de producción de rayos X y frenado. Bajo estas condiciones, la partícula de análisis más normalmente utilizada es el protón, siguiéndole las partículas alfa (^4He).

3.2 Análisis cuantitativo por D-PIXE.

Para la determinación del perfil de concentración a partir del cambio de energía del haz se han propuesto varios trabajos de estricta metodología y un tanto complejos.

En un primer método la intensidad de los rayos X producidos depende de tres parámetros: la concentración media relativa del elemento, la profundidad media que alcanza el haz y el espesor de la capa de interés. El número de fotones es medido para mayores energías y el sistema de ecuaciones que resulta se resuelve numéricamente. La solución, es decir, el perfil de concentración, depende de la medida absoluta del número de fotones y de las incertidumbres sobre los valores absolutos del poder de frenamiento y de las secciones eficaces de ionización utilizadas. Este método no es muy preciso y podría tener más de una solución [25, 26].

Otros métodos consideran las variaciones de intensidad de los rayos X en función del ángulo de incidencia del haz. Uno puede determinar el perfil de concentración, pero los resultados presentan igualmente fuertes variaciones debidas a los errores en las medidas absolutas del número de fotones (área de pico) y de los ángulos de incidencia y detección [27].

En otros trabajos, las medidas de perfiles de concentración se obtienen considerando tres energías base de protones. Sin embargo, el perfil que se obtiene concierne solamente al primer micrómetro superficial [28].

Otros métodos consisten en irradiar las muestras a diferentes energías para obtener una serie de espectros. Se propone entonces una función que represente el perfil de concentración. Los valores de la intensidad de los rayos X en función de la energía se utilizan para ajustar, por métodos numéricos, la función propuesta, con el objetivo de realizar la deconvolución de los espectros y determinar el perfil de concentración. Este método está limitado a los primeros micrómetros (3-6 μm) y el error en la solución depende del tipo de función utilizada para ajustar el perfil, el número de iteraciones y del número de intervalos de energía [29-33].

Por otra parte, en uno de los primeros trabajos que darían después pie a la D-PIXE, Alhberg propone un método analítico sencillo para determinar la concentración de un elemento superficial y en profundidad a partir de las razones de las líneas K_α y K_β de un mismo elemento [34]. La razón K_β/K_α es más grande para un elemento cuando está en profundidad que cuando está en superficie, en razón de la variación del coeficiente de absorción másico de rayos X en función de la energía de los rayos X.

3.3 La metodología D-PIXE utilizada.

El método D-PIXE que se utiliza en este trabajo se presenta en detalle en [24, 35] y fue desarrollado inicialmente para estudiar perfiles de concentración de matrices compuestas de elementos pesados. Este es uno de los casos menos favorables para RBS por la dependencia en sección eficaz de dispersión de partículas del número atómico del núcleo dispersor (Z_2^2).

Se basa en la variación de la energía para alcanzar diferentes profundidades de análisis en la cual pueden utilizarse distintos tipos de iones, en particular protones y partículas alfa; esto permite analizar diversos intervalos de profundidad según se requiera. Se consideran las razones de rayos X de tal manera que de una misma región de una superficie se tiene un conjunto de éstos para cada energía. Las intensidades de rayos X se obtienen de los espectros PIXE mediante programas adecuados.

Al considerar razones de rayos X no es necesario tomar en cuenta pequeñas variaciones en la geometría de irradiación; tampoco es necesario medir la carga integrada, el ángulo sólido o la intensidad del haz. Sólo debe de cuidarse tener una estadística en el pico de rayos X tal que la incertidumbre sea menor al 1%.

El conjunto de razones de rayos X de dos elementos puede graficarse contra la energía de la partícula incidente o bien contra otra razón de rayos X, lo cual da lugar a una curva o función característica del perfil de concentraciones. De hecho, las intensidades de los rayos X en los espectros PIXE cambiarán con respecto a la energía como una función del perfil de composición, de las atenuaciones en el material y, según la composición del material, de efectos de fluorescencia secundaria.

Las razones de rayos X experimentales obtenidas de los espectros se comparan con razones de rayos X calculadas obtenidas al considerar una matriz de capas superpuestas con espesores y composiciones determinadas. La composición y estructura de la matriz de capas se modifica de tal manera que los conjuntos de rayos X calculados sean lo más semejante posible a las razones de rayos X experimentales. El contar con un espectro RBS de la región analizada puede ser de gran utilidad ya que puede facilitar en el proceso iterativo la elección de la matriz de capas propuesta. Existen varias formas de realizar el cálculo de las razones de rayos X teóricas.

La metodología D-PIXE propuesta es muy versátil ya que cuenta con las mismas cualidades que un análisis PIXE normal en cuanto a los elementos detectados, sensibilidad y rapidez de análisis en el material. No hay limitaciones como en el caso de RBS por resolución elemental ya que el traslapamiento de picos en PIXE no representa un problema real al poder elegirse picos $k\alpha$, $k\beta$ ó $L\alpha$ y $L\beta$ para obtener las razones de rayos X. La máxima profundidad de análisis es semejante a la de PIXE a altas energías y, dependiendo de la muestra analizada, puede ser de 30 μm para matrices compuestas de elementos pesados o de hasta 100 μm para matrices ligeras. RBS no presenta tal capacidad pues para alcanzar tales profundidades se requieren energías que darían lugar a reacciones nucleares y señales de secciones eficaces no Rutherford en general no conocidas y de intensidades tales que dan como resultado un espectro muy complejo. La metodología puede aplicarse al estudio de capas de óxidos pues la atenuación de los rayos X cambian significativamente cuando se presentan éstos. Estudios de tal naturaleza han sido realizados a bajas energías con haces de protones [36, 37].

El análisis D-PIXE puede realizarse de manera simultánea a RBS y otras técnicas como Emisión de Rayos Gamma Inducida por Partículas (PIGE). En este último caso se produce la emisión de rayos gamma de elementos particulares y pueden obtenerse perfiles

de composición cuando existe un fuerte contraste en la composición de una capa de espesor considerable y el material que la soporta, es decir, el sustrato. La condición para ser aplicado es la existencia de reacciones (p,γ) . Así, en principio D-PIXE podría utilizarse para estudiar las interfases dentro de la muestra y PIGE la interfase de la muestra con el sustrato.

La resolución de la técnica D-PIXE será siempre menor a RBS; ésta depende de los elementos que se encuentran en el material y que conforman el perfil de concentraciones, de la composición de las capas de la matriz y de las absorciones de los rayos X. Así, los mejores resultados se obtienen cuando los perfiles de concentración son agudos y cuando las capas están compuestas de elementos muy diferentes.

Finalmente es necesario establecer una condición de frontera para la aplicación de la D-PIXE y obtener una concentración única para el perfil de concentraciones que se determina al conocer o medir la composición media global en la superficie extrema, o bien, conociendo la composición en profundidad o del sustrato de un sistema de multicapas.

Cabe señalar que el desarrollo de metodologías D-PIXE desde este punto de vista ha retomado en los últimos años un nuevo auge por la posibilidad de estudiar materiales no homogéneos o formados de capas de manera esencialmente no destructiva; es decir, sin tomar muestra alguna del material. En general los resultados son satisfactorios y las aplicaciones múltiples en campos muy distintos. Pueden citarse como ejemplo las obras de arte y pinturas, los sistemas biológicos además de la Ciencia de Materiales.

3.4 Análisis por PIXBOY.

Otro programa utilizado para el análisis de espectros PIXE es el programa PIXBOY [38]. Este programa considera para relizar un análisis D-PIXE a la muestra dividida en varias capas de distinta concentración elemental, similarmente al programa RUMP. La Figura 3.1 representa esta situación. La partícula acelerada de energía E_0 incide sobre la superficie de la primer capa, induciendo la producción de rayos X característicos por ésta. La energía E_1 con la cual emerge de la capa 1 será la energía incidente para la capa 2, procediendo de igual forma para las capas subsecuentes. Los rayos X emitidos por cada una de las capas interiores son absorbidos en las capas más superficiales antes de ser detectados. Asimismo, dependiendo de los elementos presentes en la muestra, los rayos X

de capas interiores pueden producir fluorescencia secundaria,. Las energías posteriores a E_0 se calculan mediante el poder de frenado de la capa correspondiente (ecuación 1.14), que depende de su concentración elemental y además permite obtener el espesor de la capa.

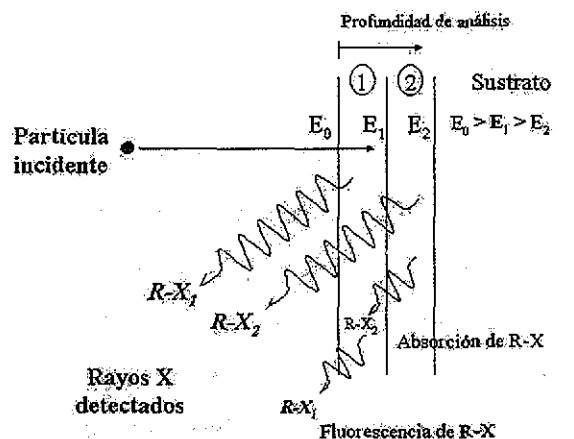


Figura 3.1 Condiciones para el análisis por PIXBOY.

La partícula acelerada de energía E_0 que incide sobre la superficie de la muestra, induce la producción de rayos X característicos para los elementos presentes en ésta. Tal y como se mencionó, dependiendo de tales elementos, los rayos X de capas interiores pueden producir fluorescencia secundaria. Tenemos entonces que la cantidad total de rayos X producidos por el elemento i es

$$N_{Ti} = N_{xi} + N_{ifj} \quad (3.1)$$

donde N_{xi} son los rayos X del elemento i producidos por el ión incidente de energía E_0 que son detectados y que podemos escribir en forma simplificada

$$N_{xi} = Kc_i \int_{E_0}^0 \frac{\sigma_{xi}(E)T(E)}{S(E)} dE \quad (3.2)$$

y N_{ifj} es la cantidad de rayos X del elemento i producidos por fluorescencia secundaria inducidas por los rayos X carecterísticos del elemento j , definida como [38]

$$N_{ifj} = \frac{1}{2A_j} R_i R_j \omega_i \omega_j \frac{\mu_j r_i - 1}{\mu_j r_i} \left[\frac{\sigma_j(E_0)}{\sigma_i(E_0)} \right] \quad (3.3)$$

donde A_j es el peso atómico del elemento j ; R_i, R_j son ; ω_i, ω_j son las probabilidades de fluorescencia para la capa ionizada; r_i, r_j las alturas del frente de absorción en el coeficiente másico de atenuación y μ_i, μ_j son los coeficientes másicos de atenuación.

Entonces, la razón de rayos X del elemento i con respecto de los rayos X del elemento k es

$$\frac{N_{T_i}}{N_{T_k}} = N_{RX_{ik}} \quad (3.4)$$

que se denomina comúnmente como la razón de rayos X calculada. Dependiendo de la línea de rayos X que se consideran, podemos tener razones de rayos X K, L o M. Trabajar con las razones de rayos X ofrece algunas ventajas, por ejemplo: eliminar constantes presentes en la misma corrida experimental, como el ángulo sólido o la carga colectada. Dado que la cantidad de rayos X detectados es proporcional a la concentración del elemento correspondiente en la muestra, de esta forma rápidamente se visualiza el cambio en las concentraciones elementales en la muestra o bien, la medición de los ángulos de incidencia y detección.

Experimentalmente se deben considerar la eficiencia del detector para los elementos k e i , ε_i y ε_k ; así como las atenuaciones sufridas por los rayos X característicos de estos elementos en su trayectoria hacia el detector de partículas si el análisis se realiza con un haz externo a la atmósfera, T_i' y T_j' ; por lo que podemos escribir

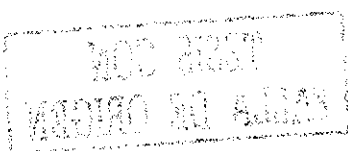
$$\frac{(N_{T_i})'}{(N_{T_k})'} = \frac{\varepsilon_i T_i'}{\varepsilon_j T_j'} (N_{RX_{ik}})' \quad (3.5)$$

las cantidades primadas hacen referencia a que se obtienen a partir del experimento, es decir, a partir de un espectro PIXE. Obviamente, a esta cantidad se le denomina razón de rayos X experimental. En principio, las razones de rayos X calculada y experimental deberían ser iguales, salvo por una constante, es decir

$$N_{RX_{ik}} = K (N_{RX_{ik}})' \quad (3.6)$$

donde $K = \varepsilon_i T_i' / \varepsilon_j T_j'$.

Por lo tanto, se normalizan los cocientes de rayos X experimentales considerando una condición de frontera que puede ser la razón de rayos X obtenida para la mayor energía si se conoce la composición de la profundidad, o bien la razón de rayos X obtenida para la



menor energía si se conoce la composición de la superficie extrema o de la región analizada a la menor energía de incidencia. Con base en esto se va ajustando de manera iterativa la composición del material hasta obtener el acercamiento más próximo a las razones de rayos X experimentales dentro de los límites de la estadística, tal y como se ha explicado previamente.

CAPÍTULO CUATRO

ALGUNOS ASPECTOS DE LA MODIFICACIÓN DE SUPERFICIES POR IRRADIACIÓN CON IONES.

4.1 La implantación de iones [39, 40].

La implantación de iones es conceptualmente uno de los métodos más simples para construir una superficie con propiedades particulares en regiones selectas. En esencia, el problema es decidir cuales propiedades químicas, eléctricas, mecánicas u ópticas se requiere en la región de la superficie, entonces se escoge el tipo de ion a implantar y la composición química de la muestra con la cual se alcanzarán tales propiedades. Una elección juiciosa de energías de inyección y máscaras de implantación permitirán entonces la eficiente implantación de iones o impurezas y determinar la profundidad y forma espacial de las capas modificadas.

La inyección de iones desde un acelerador implica que el nuevo material no es formado en equilibrio termodinámico. Esto es extremadamente valioso porque las reglas de solubilidad química normales pueden no cumplirse y así obtener niveles de impureza que serían inaccesibles por tratamientos convencionales. Además, se puede controlar la temperatura de la muestra durante la implantación de manera que se puede implantar en fases cristalinas que no posean los iones recién implantados, inclusive llegando hasta unos grados apenas por debajo de la temperatura de fusión de la muestra, modificando el reordenamiento cristalino. El intervalo natural de la dispersión y pérdida de energía que los iones sufren dentro de la muestra da como resultado un sistema atómicamente disperso de altos niveles de átomos-impureza. Nuevamente, debido al control que se tiene de la temperatura de la muestra durante y después de la implantación podemos propiciar agregación o difusión de las impurezas y proceder en el camino que se desee.

En principio, la implantación de iones ofrecería un método simple para el estudio de dinámica de difusión, pero en la práctica la medida de los coeficientes de difusión para sistemas clásicos y de iones implantados difieren porque la tasa de difusión en el segundo

caso es incrementada por la presencia de defectos producidos por la radiación, además de que la implantación de iones es insensible a fronteras de grano y dislocaciones en la muestra. Las medidas clásicas de difusión pueden distorsionarse por precipitación o migración preferencial a lo largo de estas regiones de imperfección y los coeficientes de difusión citados serían entonces inapropiados para su uso en estudios de implantación.

El uso combinado de técnicas de difusión con la implantación de iones permite el incremento de difusión en ciertas regiones de una muestra. La producción de un patrón de daño por radiación por un primer ión incrementaría la difusión de un segundo tipo de ion, transportándolo a lo largo del patrón de daño anteriormente definido.

Más allá de la modificación superficial de materiales y de estudios de difusión, la implantación de iones empieza a aplicarse ampliamente en áreas como semiconductores, materiales luminiscentes o catalisis. La principal ventaja que ofrece la implantación de iones para estas áreas es que la impurificación de materiales de interés por un haz iónico es uno de los métodos actuales más "limpios". Si se cuenta con aceleradores y separadores de masa de alta resolución, es posible implantar isótopos estables, con la posibilidad de poder etiquetar substancias radiactivamente, al tiempo de apoyar a técnicas basadas en los patrones producidos por interacciones de espín electrónico y nuclear, dado que los isótopos frecuentemente simplifican estos patrones. La simplicidad con la cual los átomos pueden incorporarse a la muestra implica que una segunda o tercer impureza puede incorporarse bajo condiciones controladas sin problemas de descomposición del material o la incorporación accidental de impurezas desconocidas. Los daños o defectos estructurales que provoca el ion incidente en la muestra se han estudiado profusamente de manera que la implantación actual los toma en cuenta y se sirve de ellos para un mejor diseño y producción del material que se desea. Sin embargo aún se tienen algunos casos en los cuales constituyen un problema mayor.

Una de las principales limitantes en cuanto a la implantación de iones en la modificación de propiedades está relacionada con la cantidad de átomos que puedan depositarse en un tiempo razonable para obtener las propiedades deseadas. Cantidades mayores a una monocapa (10^5 átomos/cm²) pueden resultar difíciles de obtenerse para ciertos iones para los cuales las intensidades del haz obtenidas pueden ser bajas, por lo cual los tiempos necesarios para la implantación alcanzan varias decenas de horas. A pesar de

ello, la implantación de iones es utilizada en particular en estudios de nanocúmulos y nanoestructuras [41], ya que ningún otro método de depósito o modificación de superficies es equiparable para dicho fin.

4.1.1 Daños inherentes a la implantación de iones.

Los daños puntuales producidos por el ión incidente, denominado PKA (Primary Knock-on Atom), de energía E en la red cristalina del material pueden ser de varios tipos, los más frecuentes se esquematizan en dos dimensiones en la Figura 4.1.

La vacancia (también llamada defecto de Schottky) es una posición de la red en la cual falta un átomo, ésta se produce cuando $E > E_d$ donde E_d es la energía de desplazamiento, normalmente dependiente del tipo de enlace presente en el material. El átomo de la red golpeado con esta energía es capaz de moverse de su pozo de potencial que representa su estabilidad en la red, dejando así una vacancia.

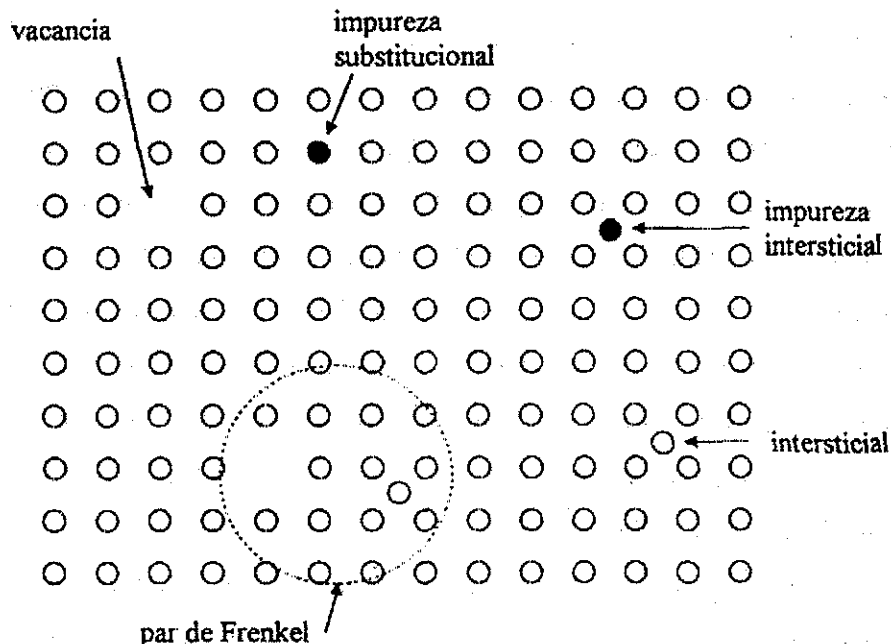


Figura 4.1 Esquema de los daños producidos por la partícula incidente o PKA en un átomo de la red del material (blanco). Los círculos blancos representan átomos del material y los átomos negros son impurezas, uno intersticial y el otro un átomo de remplazamiento.

El intersticial es un átomo que puede ser del propio material o bien una impureza que, en lugar de estar en una posición regular en la red, se encuentra en una posición intermedia. Los parámetros importantes en este tipo de defecto son las distancias interatómicas en la red del material y el radio atómico del intersticial. En un caso simple cuando $E > E_d$, el átomo desplazado de la red deja una vacancia y ocupa un lugar intersticial en la red.

El par de Frenkel o defecto Frenkel se refiere a un defecto constituido por la combinación vacancia-intersticial. En su explicación más sencilla el defecto Frenkel se define como una vacancia de la red creada al remover un átomo desde su lugar y colocando a éste en una posición intersticial con la red.

4.1.2 Función de daño.

Una cantidad de interés en el estudio de daños producidos en los materiales por la radiación es el número de átomos desplazados, denotado por $n_d(E)$, en una cascada producido por un PKA de energía E ; $n_d(E)$ también es conocido como la función de daño.

El cálculo más simple de la función de daño se basa sobre el modelo de esfera rígida de Kinchin y Pease en 1955. En este modelo hacen varias suposiciones, entre las más importantes están las siguientes:

- a) Las colisiones son entre átomos parecidos.
- b) Existe una probabilidad de transferir energía durante el proceso de colisión.
- c) La cascada es creada por una secuencia de colisiones de dos cuerpos.
- d) Todas las colisiones son elásticas, es decir únicamente procesos nucleares, ignorando frenamiento electrónico.
- e) La energía necesaria para desplazar un átomo es despreciable con respecto a la energía de la colisión binaria que transfiere energía cinética al átomo golpeado.
- f) El arreglo de los átomos es al azar, los efectos producidos debido a la estructura del cristal son despreciables.
- g) Un átomo de la red que recibe menor energía E_d no es desplazado. Similarmente si un átomo impactado emerge de una colisión con $E < E_d$, éste no contribuye más a la cascada. También átomos recibiendo energía entre E_d y $2E_d$ son desplazados pero no pueden por sí mismos incrementar el número total de desplazamientos.

La función de daño total PKA de Kinchin-Pease puede resumirse de la siguiente manera:

$$\text{Si } E < E_d, \quad n_d(E) = 0 \quad (4.1)$$

$$\text{Si } E_d \leq E \leq 2E_d, \quad n_d(E) = 1 \quad (4.2)$$

$$\text{Si } 2E_d \leq E \leq E_c, \quad n_d(E) = \frac{E}{2E_d} \quad (4.3)$$

$$\text{Si } E > E_c, \quad n_d(E) = \frac{E_c}{2E_d} \quad (4.4)$$

La ecuación 4.1 corresponde al caso en que no hay suficiente energía inicial para producir desplazamientos. La ecuación 4.2 se refiere a cuando la energía alcanza para producir un desplazamiento. De ahí en adelante, se supone que $n_d(E)$ es lineal con E , e igual al promedio de la energía transferida $E/2$ dividido entre la energía de desplazamiento. Finalmente, a partir de cierta energía crítica E_c , se ha observado que es constante, Figura 4.2.

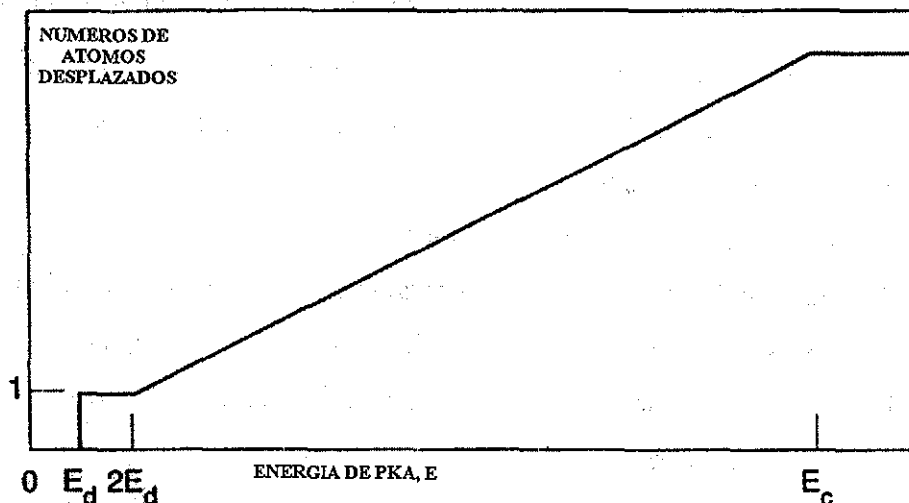


Figura 4.2 Gráfica del número de átomos desplazados en la cascada como una función de la energía E del PKA, según el modelo de Kinchin y Pease.

4.1.3 Crecimiento del tamaño de grano inducido por iones

Desde hace tiempo, se han irradiado diferentes materiales observándose efectos superficiales como erosión iónica, aspereza de superficies y crecimiento de grano. Se sabe

que el diámetro medio del grano, L , varía con la afluencia iónica ϕ mostrando una dependencia típica potencial de la forma $L \propto \phi^n$, donde n es muy cercano a 2, similar al crecimiento de grano por proceso térmico. Por esta razón, el crecimiento de grano inducido por iones se ha descrito simplemente como un resultado de migración de defectos, en donde la principal contribución de la irradiación de iones es la producción de éstos. Una vez que los defectos se han producido, éstos “brincan” dependiendo de la temperatura de la muestra y del potencial químico producido por la curvatura de los granos vecinos siguiendo la ecuación

$$\frac{dL}{dt} = -M \frac{du}{dx} \quad (4.5)$$

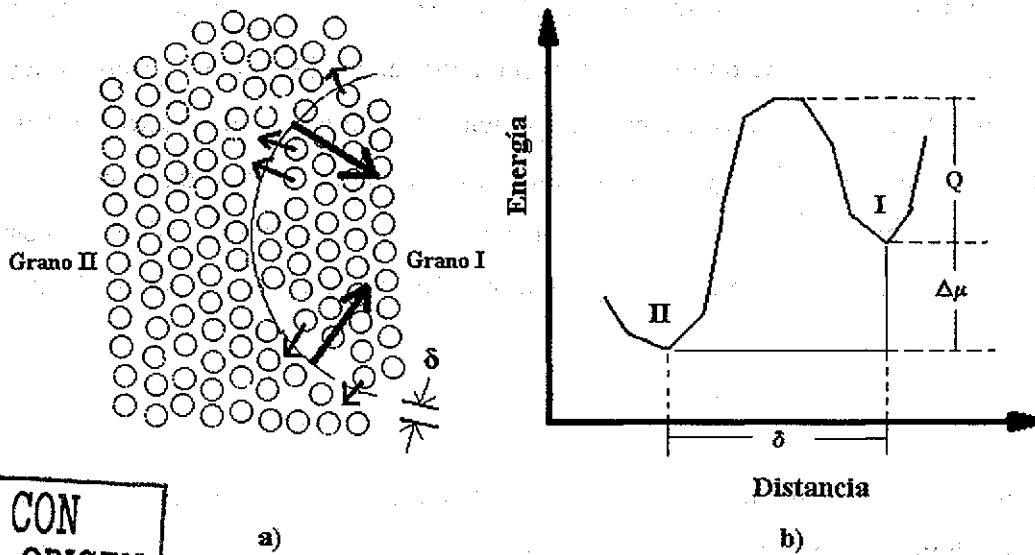
donde dL/dt es la tasa de crecimiento, M es la movilidad de la frontera de grano y du/dx es el potencial químico que depende de la curvatura del grano por

$$\frac{du}{dx} = -\frac{4\gamma\Omega}{l\delta} \quad (4.6)$$

aquí, γ es la energía de superficie, Ω el volumen atómico y δ el ancho de la frontera de grano, Figura 4.3.

Para el crecimiento de grano normal, la migración se supone ocurre por la actividad térmica de los átomos que saltan y cruzan la frontera de grano. En la Figura 4.13a se ilustra, que debido a la curvatura del radio en la frontera, una diferencia de energía libre existe cruzando la frontera. Bajo condiciones de agitación normal, los átomos del grano I deberán ser activados para saltar y cruzar la frontera a un lugar vacante disponible en la frontera del grano II. Siendo esto así, se obtiene una energía libre finita que disminuye, $\Delta\mu$, donde $\Delta\mu$ es la diferencia del potencial químico que cruza la frontera de grano. Conforme los átomos saltan desde el grano I al grano II, la frontera se mueve en dirección hacia su centro de curvatura.

Se han desarrollado varios modelos que tratan de calcular apropiadamente los defectos creados por el ión incidente y sus mecanismos de movimiento. Estas áreas se consideran como problemas básicos en las interacciones ión-materia que no se han resuelto completamente aún.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.3 (a) Esquema del crecimiento de grano a nivel atómico. (b) La energía libre para cruzar la frontera de grano dibujado en (a), δ , es el ancho de la frontera de grano, Q , es la energía de activación para crecer el grano, y $\Delta\mu$, la diferencia del potencial químico para cruzar la frontera.

Atwater y colaboradores [42] crearon un modelo balístico para explicar el crecimiento del tamaño del grano, este modelo es colisional y propone un estado de transición en donde los defectos producidos en o cerca de las fronteras de grano contribuyen a la migración de la frontera de grano. Este crecimiento de grano se modela como un proceso bimolecular, el cual consiste en la formación de una vacancia por un lado de la frontera de grano seguido por la migración atómica cruzando la frontera hacia el lugar vacante, Figura 4.4. Pueden suceder dos posibilidades, la primera involucra la formación de un lugar vacante por la radiación de un ion seguido por la migración atómica inducido térmicamente al lugar vacante. La segunda involucra una migración intersticial inducida colisionalmente a un lugar vacante también inducido colisionalmente.

Alexander y Was [43] desarrollaron un detallado tratamiento teórico en el cual muestran que la producción de defectos y su movimiento puede entenderse en términos de "estacas" o "spikes" térmicas, y no solamente por las colisiones que propone el modelo

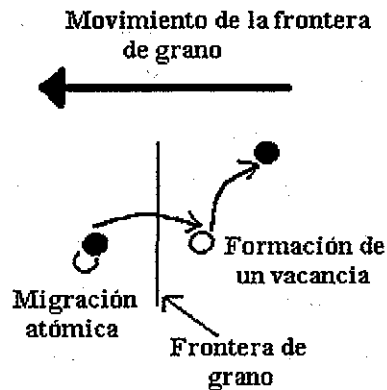


Figura 4.4 Modelo bimolecular para el movimiento de la frontera de grano durante el bombardeo de iones; éste consiste de la formación de una vacancia y la migración atómica.

balístico. Este modelo propone que el calor del spike cilíndrico producido durante la irradiación por iones pesados, inducen a los átomos saltar y cruzar las fronteras de grano. Se observan variaciones en la tasa de crecimiento del grano que aumentan con la energía de cohesión ΔH_{coh} , de los blancos, indicando con esto que los parámetros de los materiales son importantes. Encuentran que el crecimiento del grano es inversamente proporcional al cubo de la energía de cohesión.

Varios trabajos toman como base estos dos modelos presentados, logrando mejorar la descripción del fenómeno en direcciones particulares, pero en algunos casos en detrimento de otras. Otros trabajos consideran el mezclado atómico por iones o la segregación de fases metaestables [44], donde las concentraciones de los distintos elementos presentes en la muestra se utilizan para describir la difusión que éstos sufren. Los siguientes aspectos afectan fuertemente a estos modelos: como se dijo anteriormente, esta es una situación fuera de equilibrio termodinámico, por lo cual no es seguro tener “constantes” de difusión; el mezclado atómico y la segregación de fases dependen del cumplimiento de ciertas condiciones entre el ión y los elementos presentes, así como entre

los elementos mismos, condiciones que se dan en una situación fuera de equilibrio; la homogeneidad de la muestra. Por tales razones, normalmente estos modelos tienen la necesidad de establecer condiciones a la frontera en sus teorías que restringen mucho su aplicación directa a los sistemas experimentales.

La contribución de otros posibles mecanismos ha sido ignorada. Uno de estos mecanismos se refiere a la naturaleza fractal de la irradiación de iones. Cheng [45] ha mostrado que aspectos de la geometría fractal de la irradiación son muy importante para entender aspectos fundamentales de las cascadas por colisión. Desgraciadamente, las limitaciones experimentales han afectado las descripciones del fenómeno en este sentido.

4.2 El análisis térmico [46, 47, 48].

Mucha de la información con respecto a la naturaleza del enlace de los átomos, así como de los átomos mismos, puede obtenerse observando los cambios en temperatura que acompañan al calentamiento o enfriamiento de una muestra de material. Estos experimentos se denominan análisis térmicos, diferenciándose de los procesos o tratamientos térmicos en los cuales se busca mejorar propiedades, generalmente mecánicas en metales, a partir del trabajo en frío o en caliente del material basándose en los cambios de fase de equilibrio y desequilibrio. Las curvas de calentamiento y enfriamiento han probado ser muy útiles, especialmente cuando este análisis se ha complementado por otras técnicas. El análisis térmico constituye el punto de partida en la consideración de las propiedades de materiales.

El calor se transfiere mediante convección, radiación o conducción. Aunque estos tres procesos pueden tener lugar simultáneamente, puede ocurrir que uno de los mecanismos predomine sobre los otros dos. En los materiales sólidos predomina el mecanismo por conducción, en los líquidos por convección y en los gases pueden darse combinaciones de los distintos mecanismos.

La elevación de la temperatura de los materiales metálicos da como resultado un trastorno de la mayor parte de las propiedades mecánicas y eléctricas importantes. Además se acelera la actividad química y pueden producirse cambios cristalográficos.

Muchos materiales metálicos se usan en un estado termodinámico de no-equilibrio, por ejemplo aleaciones de aluminio con dureza incrementada o algunos aceros templados. Cuando estos materiales se usan por largos periodos a temperatura elevada, tienden a

revertirse a su estados de equilibrio dando pie a deformaciones que se incrementan si tales materiales tienen esfuerzos aplicados. A esta deformación se le denomina fluencia y los esfuerzos aplicados están por debajo del esfuerzo de cedencia, si se sobrepasa este esfuerzo entonces se tendrá la ruptura del material.

La fluencia y la ruptura por esfuerzo son procesos activados térmicamente. En ambos procesos se producen deslizamientos, aunque son más importantes con cargas elevadas en los intervalos de temperaturas bajas. Las temperaturas elevadas permiten que se produzcan dislocaciones en los límites granulares, con la formación de etapas de deslizamiento que producen agrietamiento en los límites de grano. En general, cuanto más elevada sea la temperatura de fusión del metal o aleación, tanto mayor será la resistencia a la fluencia o la ruptura por esfuerzo. Los procesos térmicos constituyen un medio para mejorar las propiedades a temperaturas elevadas; igualmente la incorporación en estos materiales de partículas finas e insolubles permite el bloqueo de las dislocaciones, mejorando notablemente la resistencia a altas temperaturas.

El incremento de la temperatura también puede incrementar la velocidad de reacción del material con el medio en que se encuentra. Así, aunque la mayoría de los materiales metálicos se oxidan lentamente a temperatura ambiente, a altas temperaturas los mecanismos de oxidación pueden cambiar por lo que el fenómeno puede volverse importante. La oxidación implica la remoción de material en superficie inicialmente, el caso extremo sería la exfoliación del material metálico que significaría una reducción considerable en el espesor del material. En algunos casos la oxidación puede localizarse en fronteras de grano, o bien un constituyente particular de la microestructura puede ser atacado selectivamente; este tipo de ataque permite la creación de puntos de esfuerzo (stress) concentrado en el material. En todos los casos, la oxidación puede provocar la falla prematura del material, particularmente si se encuentra bajo condiciones de fatiga.

Los materiales que incrementan su temperatura experimentan cambios microestructurales y de volumen atómico, causando cambios dimensionales macroscópicos. Si los materiales están sujetos a ciclos de temperatura, sin que ésta alcance a provocar el cambio de fase, sufrirán entonces de expansión térmica y contracción periódicamente. Los cambios causados por la expansión térmica pueden ser no reversibles en su totalidad, o bien el tiempo de cambio de temperatura no permite su reconstitución total, por lo que se tiene

un esfuerzo interno en el sistema. Este esfuerzo interno tendrá el mismo efecto que un esfuerzo aplicado externamente, lo que puede llevar a la falla del material, entendiéndose ésta como cambios microestructurales, degradación de propiedades, fluencia o ruptura. Este fenómeno es conocido como fatiga térmica.

4.3 Difusión [49, 50].

La migración de átomos dependiente de la temperatura es conocida como difusión, entendiéndose ésta como la tendencia del sistema a nivelar la concentración. La tendencia de las partícula a mezclarse se realiza gracias a la agitación térmica. La transferencia del material se efectúa mediante el movimiento desordenado de las partículas (átomos, iones, moléculas). Este movimiento tiene lugar igualmente en ausencia de la diferencia de concentración, pero en este caso no tiene carácter orientado y no origina un flujo de difusión. Es importante señalar que el mecanismo de difusión en los cuerpos sólidos no coincide con el tipo principal de movimiento térmico de las partículas: las pequeñas oscilaciones de los átomos cerca del estado de equilibrio en el cristal no conllevan a la difusión. Por esta razón, la difusión en los cuerpos sólidos transcurre mucho más despacio que en los líquidos y más aún que en los gases.

Las ecuaciones básicas de difusión fueron escritas por Fick, cuya idea principal consistió en que el “movimiento difusivo”, considerado como penetración de la sustancia disuelta en el disolvente es totalmente análoga a la penetración del calor al conducto del calor, por lo que utilizó las mismas ecuaciones que utilizaba Fourier en los problemas de conducción calorífica.

De acuerdo con esta analogía, si se supone que la difusión transcurre en la dirección del eje x , y que la concentración, c , de soluto no depende de y y z , se puede escribir que la cantidad de soluto que pasa durante el tiempo dt por la superficie S , siendo la concentración $c(x)$, es igual a

$$dq = -DS \frac{\partial c}{\partial x} dt \quad (4.7)$$

donde el coeficiente de difusión D es una constante que depende de la naturaleza del disolvente y del soluto.

Introduciendo la densidad del flujo de la sustancia $j = dq/Sdt$, obtendremos la primera ecuación de Fick (para la difusión unidimensional en dirección del eje x):

$$j_x = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (4.8)$$

el signo menos significa que el flujo está dirigido desde la región con mayor concentración hacia la de menor concentración.

Para el problema tridimensional la primera ecuación de Fick tiene la forma

$$j = -D \nabla c \quad (4.9)$$

La segunda ecuación de Fick describe la variación de la concentración de la sustancia que difunde en el espacio y en el tiempo. Esta ecuación se deduce directamente del balance de masa durante la difusión y de la expresión para el flujo. En el caso unidimensional, la concentración depende sólo de x, se tiene

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4.10)$$

Para el caso tridimensional, cuando la concentración es función de las tres coordenadas, la segunda ecuación de difusión toma la forma

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right)$$

o bien

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (4.11)$$

donde ∇^2 es el operador de Laplace.

La segunda ecuación de difusión representa una ecuación diferencial en derivadas parciales, para resolverla hay que formular las condiciones iniciales y de frontera que debe satisfacer la concentración de la sustancia que difunde. Estas condiciones se determinan basándose en un análisis de la situación en la que ocurre la difusión.

CAPÍTULO CINCO

EL SISTEMA COBRE-FIERRO SOBRE SILICIO.

5.1 El sistema cobre-fierro sobre silicio, Cu-Fe/Si.

5.1.1 Introducción.

El sistema cobre-fierro es un sistema poco estudiado y macroscópicamente difícil de mezclar. El sistema Cu-Fe/Si se construye a partir del depósito de películas delgadas de fierro y cobre sobre un sustrato de silicio cristalino, por lo cual la posibilidad de estudiar un mezclado a nivel microscópico reviste un interés particular. Además, y quizá por ello de su falta de estudio, se presenta como un caso menos favorable para ser analizado empleando métodos y técnicas bien establecidas, como RBS. Así, el sistema Cu-Fe/Si pone en competencia a otras técnicas como la D-PIXE para evaluar sus posibilidades analíticas e impulsar su desarrollo tanto a nivel metodología como infraestructura. En este sentido sobre todo radica lo innovador de este trabajo.

Tanto el fierro como el cobre pertenecen a los elementos de transición localizados en los grupos VIII B y I B, respectivamente; es decir, comparten estructuras orbitales electrónicas similares y por tanto tienen las mismas propiedades químicas. Los elementos de transición presentan múltiples valencias o estados de oxidación que varían desde +1 hasta +8 según los compuestos. En los compuestos organometálicos, consistentes en metales unidos a especies orgánicas, estos metales presentan a veces estados de oxidación negativos. Los elementos de transición tienen las propiedades típicas de los metales: son maleables, dúctiles, conducen el calor y la electricidad, y tienen un brillo metálico. Tienden a actuar como agentes reductores (donantes de electrones), pero son menos activos en este sentido que los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos, que tienen valencias +1 y +2 respectivamente. Los elementos de transición tienen por lo general densidades y puntos de fusión elevados y presentan propiedades magnéticas. Forman enlaces iónicos y covalentes con los aniones (iones cargados negativamente) y sus compuestos suelen tener colores brillantes.

Algunos elementos de transición y sus compuestos son catalizadores importantes de numerosos procesos industriales, especialmente para la fabricación de productos derivados del petróleo y de los plásticos, donde las moléculas orgánicas se hidrogenan, se oxidan y se polimerizan. Algunos catalizadores que contienen hierro se utilizan para preparar amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno. Ciertas moléculas que contienen elementos de transición son importantes en los procesos bioquímicos de muchos sistemas vivos.

5.1.2 Propiedades individuales [51, 52].

El fierro, Fe, fue descubierto en la prehistoria y era utilizado como adorno y para fabricar armas; el objeto más antiguo, aún existente, es un grupo de cuentas oxidadas encontrado en Egipto, y data del 4000 a.C. El fierro puro es blando, maleable y dúctil. Se magnetiza fácilmente a temperatura ordinaria; es difícil magnetizarlo en caliente, y a unos 790 °C desaparecen las propiedades magnéticas. Tiene un punto de fusión de 1536 °C, un punto de ebullición de 3000 °C y una densidad relativa de 7,86 g/cm³; su peso atómico es 55,847 g/mol. El fierro existe en tres formas alotrópicas distintas: hierro ordinario o hierro- α , hierro- γ e hierro- δ , Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Formas alotrópicas de Fe.

Intervalo de temperatura, Fe puro.	Fase	Red de Bravais	a, Å
Temperatura ambiente a 912 °C	α , ferrita	BCC	2.86
912 a 1394 °C	γ , austenita	FCC	3.6
1394 a 1538 °C	δ , delta ferrita	BCC	2.89

Químicamente el hierro es un metal activo. Se combina con los halógenos (flúor, cloro, bromo, yodo y astato) y con el azufre, fósforo, carbono y silicio. Desplaza al hidrógeno de la mayoría de los ácidos débiles. Expuesto al aire húmedo, se corroe formando óxido de hierro hidratado, una sustancia pardo-rojiza, escamosa, conocida comúnmente como orín o herrumbre. Al sumergir hierro en ácido nítrico concentrado, se formó una capa de óxido que lo hace pasivo, es decir, no reactivo químicamente con ácidos

u otras sustancias. La capa de óxido protectora se rompe fácilmente golpeando o sacudiendo el metal, que vuelve así a ser activo.

El cobre, Cu, es uno de los metales de mayor uso, de apariencia metálica y color pardo rojizo. Ya era conocido en épocas prehistóricas, las primeras herramientas y enseres fabricados probablemente fueran de cobre. Se han encontrado objetos de este metal en las ruinas de muchas civilizaciones antiguas. El cobre puede encontrarse en estado puro, su punto de fusión es de 1083 °C, mientras que su punto de ebullición es de unos 2300 °C y tiene una densidad de 8,96 g/cm³, su peso atómico es 63.57 g/mol. Debido a su estructura electrónica, el cobre se considera un elemento noble, es decir, no activo como el Fe. El cobre tiene una gran variedad de aplicaciones a causa de sus ventajosas propiedades, como son su elevada conductividad térmica y eléctrica, la resistencia a la corrosión, así como su maleabilidad y ductilidad, además de su belleza. Debido a su extraordinaria conductividad eléctrica, sólo superada por la plata, el uso más extendido del cobre se da en la industria eléctrica. Su ductilidad permite transformarlo en cables de prácticamente cualquier diámetro. A lo largo de la historia, el cobre se ha utilizado para acuñar monedas y confeccionar utensilios de cocina, tinajas y objetos ornamentales. El cobre se puede galvanizar fácilmente como tal o como base para otros metales. Con este fin se emplean grandes cantidades en la producción de electrotipos (reproducción de caracteres de impresión).

5.1.3 Compuestos y aleaciones individuales.

5.1.3.1 Compuestos [51].

El hierro forma compuestos en los que tiene valencia +2 (antiguamente compuestos ferrosos) y compuestos en los que tiene valencia +3 (antiguamente compuestos férricos). Los compuestos de hierro (II) se oxidan fácilmente a compuestos de hierro (III). Los iones de hierro (II) y hierro (III) se combinan con los cianuros para formar compuestos de coordinación. Los principales usos de estos compuestos son como mordiente en el teñido, para obtener tónicos medicinales y para fabricar tinta y pigmentos.

El cobre forma dos series de compuestos químicos: de cobre (I), en la que el cobre tiene una valencia de 1, y de cobre (II), en la que su valencia es 2. Los compuestos de cobre (I) apenas tienen importancia en la industria y se convierten fácilmente en compuestos de

cobre (II) al oxidarse por la simple exposición al aire. Los compuestos de cobre (II) son estables. Algunas disoluciones de cobre tienen la propiedad de disolver la celulosa, por lo que se usan grandes cantidades de cobre en la fabricación de rayón. También se emplea el cobre en muchos pigmentos, en insecticidas o en fungicidas, aunque en este último caso, está siendo sustituido ampliamente por productos orgánicos sintéticos.

5.1.3.2 Aleaciones [52, 53].

De manera general, una aleación es una sustancia compuesta por dos o más metales. Las aleaciones, al igual que los metales puros, poseen brillo metálico y conducen bien el calor y la electricidad, aunque por lo general no tan bien como los metales por los que están formadas. Las sustancias que contienen un metal y ciertos no metales, particularmente las que contienen carbono, también se llaman aleaciones. Una aleación puede ser un compuesto intermetálico, una disolución sólida, una mezcla íntima de cristales diminutos de los elementos metálicos constituyentes o cualquier combinación de disoluciones o mezclas de los mismos.

Con frecuencia las propiedades de las aleaciones son muy distintas de las de sus elementos constituyentes, y algunas de ellas, como la fuerza y la resistencia a la corrosión, pueden ser considerablemente mayores en una aleación que en los metales por separado. Por esta razón, se suelen utilizar más las aleaciones que los metales puros. Las aleaciones pueden fabricarse con el fin de que cumplan un grupo determinado de características, como pueden ser pesar poco y ser muy resistentes, o bien, ser capaces de soportar temperaturas muy elevadas, etc.

Históricamente, la mayoría de las aleaciones se preparaban mezclando los materiales fundidos. Más recientemente, la pulvimetalurgia ha alcanzado gran importancia en la preparación de aleaciones con características especiales. En este proceso, se preparan las aleaciones mezclando los materiales secos en polvo, prensándolos a alta presión y calentándolos después a temperaturas justo por debajo de sus puntos de fusión. El resultado es una aleación sólida y homogénea. Otra técnica de aleación es la implantación de iones, que ha sido adaptada de los procesos utilizados para fabricar chips de computadoras. Sobre los metales colocados en una cámara de vacío, se disparan haces de iones de carbono, nitrógeno u otros elementos para producir una capa de aleación fina y resistente sobre la

superficie del metal. Irradiando titanio con nitrógeno, por ejemplo, se puede producir una aleación idónea de Ti_xN_y para los implantes de prótesis.

Tradicionalmente, las aleaciones se dividen en aleaciones no ferrosas y ferrosas. Un enfoque más sistemático es clasificar las aleaciones en familias, con base en los principales elementos que se encuentran en ellas. De esta manera, las aleaciones más utilizadas son las aleaciones basadas en aluminio, magnesio, cobre, hierro y níquel; de hecho, más del 85 % son de la familia basada en el hierro. Las principales razones de esto es la longevidad del conocimiento del hierro y que, aún en nuestros días, tiene un bajo costo.

La aleación basada en el hierro por excelencia es el acero. La gama más amplia de microestructuras y propiedades se encuentra en la familia de las aleaciones de hierro, que comprende desde los aceros de alta resistencia hasta los de menor resistencia, pero que son muy útiles como la fundición de hierro gris. En la familia de las aleaciones basadas en hierro, la principal diferencia es el contenido de carbono que tienen. Por ejemplo, el acero de carbono simple contiene aproximadamente un 0,5% de manganeso, hasta un 0,8% de carbono, y el resto de hierro. Los usos de estas aleaciones son múltiples; sin embargo, en general, la mayoría de las partes que soportan carga o transmiten potencia son aleaciones de hierro.

Los aceros aleados, que son mezclas de acero con metales como cromo, manganeso, molibdeno, níquel, wolframio y vanadio, son más resistentes y duros que el acero en sí, y muchos de ellos son también más resistentes a la corrosión. Los aceros de alta aleación y superaleaciones incrementan el porcentaje de los elementos mencionados en más del 5 % en su composición química. Los aceros inoxidable se dividen en tres grupos principales: ferríticos, martensíticos y austeníticos, de acuerdo con la estructura predominante.

Las aleaciones de cobre, mucho más duras que el metal puro, presentan una mayor resistencia y por ello no pueden utilizarse en aplicaciones eléctricas. No obstante, su resistencia a la corrosión es casi tan buena como la del cobre puro y son de fácil manejo, por lo cual se utilizan en la construcción de tuberías, herramientas, válvulas, engranajes etc. También presentan colores llamativos que las hacen de amplio uso en la arquitectura. Las dos aleaciones más importantes son el latón, una aleación con zinc, y el bronce, una aleación con estaño. A menudo, tanto el zinc como el estaño se funden en una misma aleación, haciendo difícil una diferenciación precisa entre el latón y el bronce. Esta

confusión se ve aumentada con el uso de nombres tales como monel, bronce de cañón, latón de almirantazgo, latón de dorar, bronce al manganeso, metal onza, etc. Ambas aleaciones se emplean en grandes cantidades. También se usa el cobre en aleaciones con oro, plata y níquel, cuyo principal uso es en la acuñación de monedas.

5.1.4 Diagrama de fases [54].

La Figura 5.1 muestra el diagrama de fases del sistema Cu-Fe. Este diagrama se basa primeramente en datos experimentales, así como en cálculos y modelos termodinámicos. Las fases en equilibrio son (1) la líquida, L; (2) la solución sólida rica en cobre fcc (Cu) (a menudo llamada la fase ϵ); (3) una solución sólida de alta temperatura rica en hierro bcc, (δ Fe); (4) una solución sólida de temperatura intermedia rica en hierro fcc, (γ Fe); y (5) una solución sólida de baja temperatura rica en hierro bcc, (α Fe).

Las primeras medidas de Fe-Cu fase líquida reportaban la presencia de una banda de miscibilidad. Sin embargo, subsecuentes investigaciones indicaron que la solubilidad mutua posiblemente dependía de la presencia de impurezas, especialmente carbón. Finalmente se encontró que no ocurre separación de fase líquida si las aleaciones contienen menos de 0.02 a 0.03 % en peso, (%peso), de C. La adición de 1 %peso de Al, Ni, Pb, Sr o Zn no causa segregación líquida en aleaciones con 50 %peso de Cu, encontrándose también segregación insignificante para aleaciones conteniendo 0.1 o menos %peso de C y clara segregación para 0.2 o más %peso de C contenido en un líquido rico en Fe.

La adición de Cu a Fe tiende a estabilizar la estructura fcc y a bajar la temperatura de fusión, restringiendo el dominio de estabilidad (δ Fe). En el punto de referencia de 1538 °C para la temperatura de fusión de Fe puro, se tiene una máxima solubilidad de Cu en (δ Fe) de 6.7 ± 1 % atómico, (%at.), de Cu en el punto peritético (δ Fe)+L \rightarrow (γ Fe) 1485 ± 10 °C. En este punto peritético, (δ Fe) está en equilibrio con (γ Fe), conteniendo 11.5 ± 1 %at. de Cu.

El cobre exhibe un retrogrado de solubilidad de (γ Fe), alcanzando una solubilidad máxima de 12 ± 2 %at. de Cu a aproximadamente 1410 °C. La máxima solubilidad de Cu en α Fe es 1.88 ± 0.5 %at. de Cu a la temperatura eutécticoide de 850 ± 5 °C. La máxima solubilidad de Fe en (Cu) es 3.5 ± 0.5 %at. de Fe a la temperatura peritética de 1096 ± 5 °C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

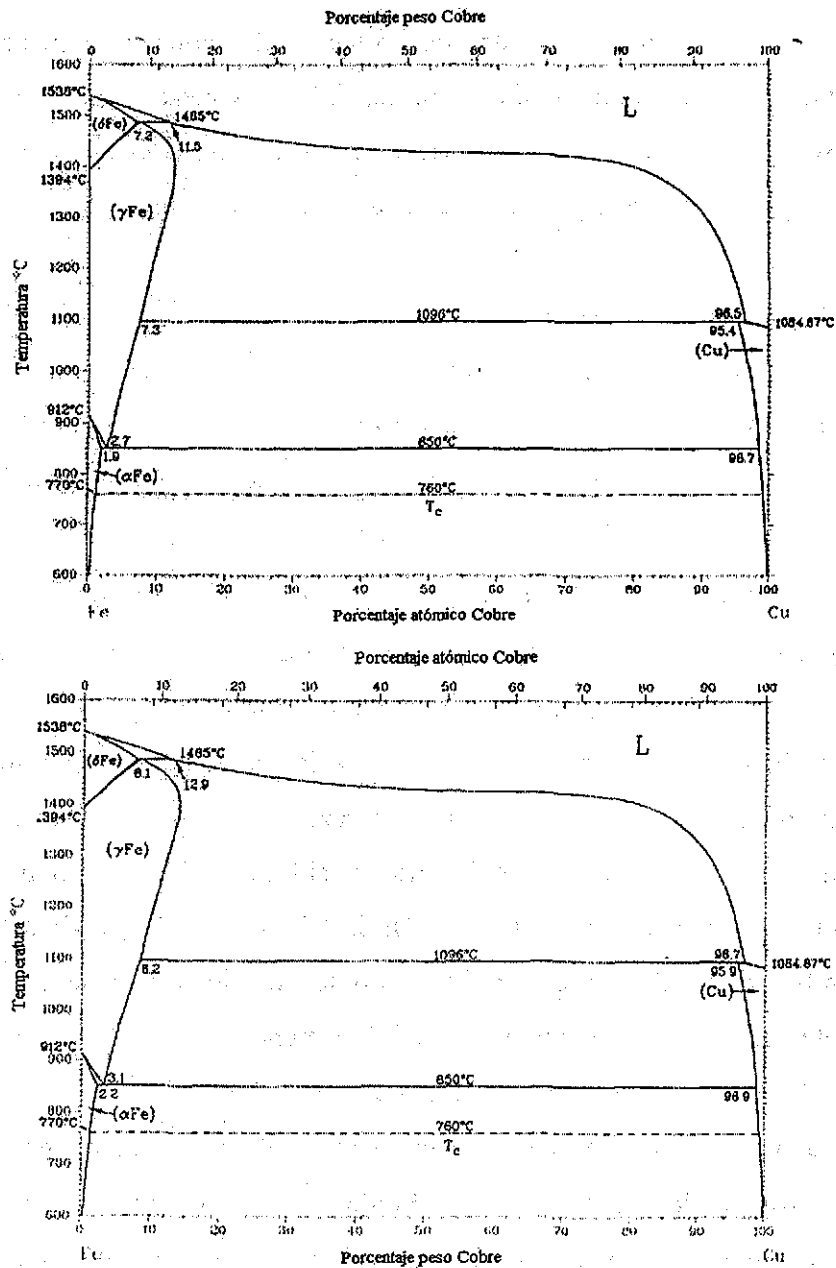


Figura 5.1 Diagrama de fases del sistema Cu-Fe.

Debajo de la temperatura eutectoide (850 °C), el Fe forma agregados grandes coherentes en la matriz de Cu fcc. En una aleación conteniendo 2.7 %at. de Fe, se encuentra que precipitados coherentes de Fe no serían fácilmente transformados a la forma estable bcc por tratamiento térmico solamente, pero la transformación se realiza con facilidad por deformación plástica. También se encuentra evidencia de que la primer forma precipitada coherente del Fe son placas paralelas a los planos [111] de la estructura de la matriz. La

pérdida de coherencia puede obtenerse por trabajado en frío o por irradiación de partículas cargadas. Por medidas de efectos magnéticos y Mossbauer se muestra que antes de la formación de precipitados coherentes se forman muy pequeños agregados superparamagnéticos (el llamado $\gamma_2\text{Fe}$). Se ha demostrado que enfriando rápidamente pueden producirse soluciones sólidas conteniendo aproximadamente hasta 7 %at. de Fe. Otros estudios indican que agregados ricos en Cu bcc preceden la precipitación de (Cu) fcc en (δFe).

5.2 Películas delgadas.

5.2.1 Introducción.

La reconocida innovación en los productos provistos por las nanotecnologías de producción de películas delgadas la enfatizan como un área donde la investigación y desarrollo tiene un impacto significativo. En años recientes se han hecho notables avances en ciencia y tecnología de procesos de formación de películas delgadas por depósito. Hasta el presente, las películas delgadas se han estudiado extensivamente desde el punto de vista de las relaciones entre sus nanoestructuras y propiedades.

Por otro parte, el uso comercial de películas delgadas ha ido creciendo a una tasa sorprendentemente rápida en las dos últimas décadas en casi todos los campos industriales, particularmente en óptica, electrónica, mecánica y biotecnología plana. Estas películas se forman prácticamente por depósito de materiales sobre un sustrato como soporte, se construyen a través de complicados procesos inherentes a películas delgadas más que por adelgazamiento de materiales en volumen por métodos simples como pulido mecánico o erosión iónica.

Actualmente la tecnología de películas delgadas ha sido clasificada por el método de producción, los más populares son depósito físico de vapores (physical vapor deposition, PVD) y depósito químico de vapores (chemical vapor deposition, CVD); asimismo, las películas resultantes son también caracterizadas por sus enlaces químicos. Más aún, el enlace químico es esencial para entender los estados elementales de los procesos de formación de la película delgada en los cuales los materiales considerados materia prima son alterados desde el material en volumen a la película [55].

5.2.2 Procesos en películas delgadas.

Independientes de los métodos de preparación, los procesos en películas delgadas están comprendidos de tres estados elementales: descomposición, transporte y nucleación y mecanismos de crecimiento. La Figura 5.2 [56] muestra el diagrama de flujo de tales procesos, en donde los materiales fuente son sucesivamente modificados hasta resultar las películas. En el primer estado, los materiales fuente en forma de gas, líquido o sólido son descompuestos por la potencia externa del plasma, laser, ión, microonda o energías térmicas en varios fragmentos químicamente neutros o iones en la forma de átomos, moléculas, agregados (clusters) o polvos. Los fragmentos así formados viajarán a través del medio de gas o líquido y se aproximarán al sustrato. Esta fase es referida como el estado de transporte en los procesos en películas delgadas. La reacción química entre el medio de transporte y los fragmentos descompuestos es también importante en los procesos reactivos de la formación de las películas delgadas. Los fragmentos descompuestos aterrizan sobre el sustrato para su nucleación y crecimiento, el cual resulta en la formación de películas funcionales. Las propiedades de la película delgada son fuertemente influenciadas por este estado final porque la energía de los fragmentos descompuestos es disipada en una región superficial muy poco profunda del sustrato. Esta disipación de la energía de los fragmentos descompuestos puede incrementar: la migración superficial de las especies mencionadas, las reacciones químicas entre los fragmentos aterrizando y moléculas adsorbidas, y finalmente, reconstruir las estructuras de las películas resultantes. Consecuentemente, tenemos posibilidades de obtener propiedades superiores de materiales en la forma de películas delgadas comparadas con el material en volumen, a través de los procesos citados.

Por otro lado, la influencia de la energía cinética de partículas en los procesos de película delgada sobre su formación comprende desde la simple limpieza del sustrato para incrementar la adhesión hasta los cambios morfológicos y el crecimiento epitaxial. Las características generales de las técnicas de depósito son generalmente explicadas en términos de la energía de las partículas. Una compleja variedad de procesos ocurren simultáneamente cada vez que las partículas energéticas interactúan con el sustrato durante el depósito y el crecimiento de las películas.

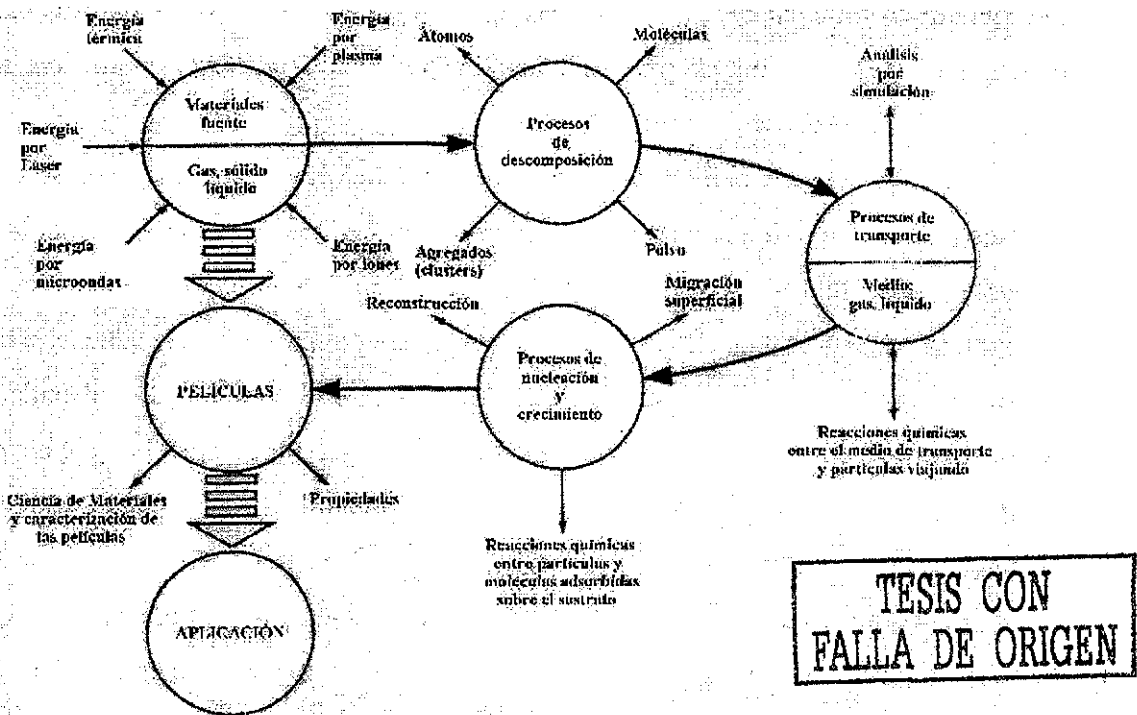


Figura 5.2 Diagrama de flujo de procesos en películas delgadas.

5.2.3 Aplicaciones de películas delgadas.

Las películas delgadas normalmente se aplican de dos diferentes maneras, mostradas en la Figura 5.3 [57], una es un uso activo y la otra es un uso pasivo. Como se muestra en la figura, la investigación y desarrollo de usos activos es muy extrema y claramente enfocados en la obtención de excelentes propiedades de películas delgadas (tales como eléctricas, magnéticas, mecánicas, ópticas y de semiconductores).

Además, existen dos diferentes géneros en el uso activo de películas delgadas. En el primero, la mayoría de las aplicaciones están dedicadas a la obtención y utilización de propiedades de volumen en la forma de películas delgadas. Estas aplicaciones son muy populares y también contienen una cantidad de valor agregado. En el segundo, considerado el nivel más avanzado de aplicaciones de películas delgadas, es para obtener y utilizar propiedades superiores de película delgada que en volumen. Estas aplicaciones incluyen procesos de crecimiento de estructuras cristalinas y morfologías especiales las cuales parecieran reservarse únicamente a películas delgadas.

Por otro lado, los usos pasivos de las películas delgadas, aplicados principalmente en superficies e interfases, son primariamente moderados pero realmente esenciales para la

industrialización de las películas delgadas en circunstancias prácticas. Los usos pasivos de películas delgadas se diseñan para pasivación o protección, barreras de difusión, aplanado de superficies y adhesión.

En el diseño de películas delgadas para aplicaciones en dispositivos se considera, además de las propiedades de particular interés, las propiedades mecánicas que la película presenta como bloque final; asimismo se considera el ambiente en que la película descansará una vez en funcionamiento. Bajo tales circunstancias puede elegirse la construcción de dispositivos que involucren la utilización de más de una película delgada. A tales construcciones se les conoce como dispositivos en multicapa (multilayers devices). La estructura metal-aislante-semiconductor, MIS (metal-insulator-semiconductor), es un ejemplo de estos dispositivos.

La complejidad de los sistemas multicapa dependerá de la función que se pretenda realicen. En principio, no hay límite para el número de películas a considerar, sin embargo, factores como esfuerzos internos (internal stress), migración, autosustentabilidad, difusión, adhesión, etc., que además afectan directamente las propiedades de la película, son los que determinan este número.

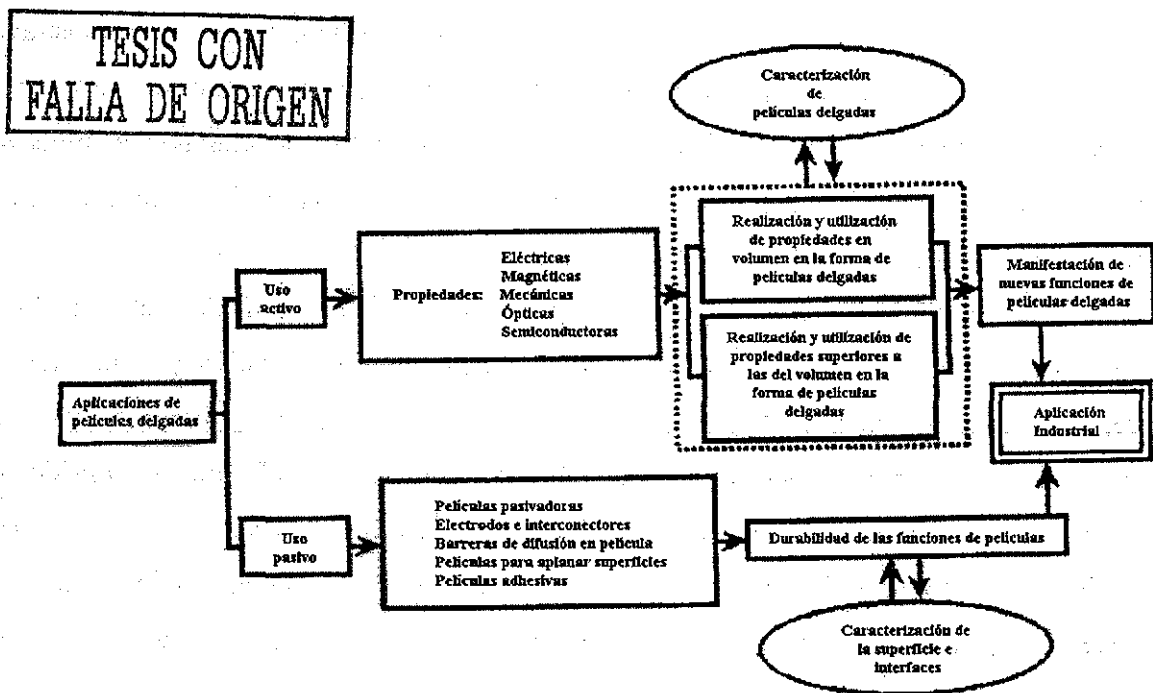


Figura 5.3 Diagrama de flujo para aplicaciones de películas delgadas.

La investigación básica de materiales en película delgada tiene en el futuro obtener propiedades de interés superiores a las de los materiales en volumen. Estas propiedades pueden obtenerse controlando las finas estructuras de las películas delgadas por nanotecnologías sofisticadas que pueden llegar incluso a estar basadas en diseños autoensamblables, películas delgadas creadas por películas delgadas, es decir, máquinas de producción de películas de dimensiones nanométricas.

CAPÍTULO SEIS

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

6.1 Producción de películas delgadas.

6.1.1 El sistema de evaporación por cañón de electrones.

Esta técnica de depósito forma parte de los métodos PVD. En la Figura 6.1 se muestran los componentes del sistema de evaporación. Éste consta de: una cámara de vacío de 26 litros de volumen, fabricada en el Instituto de Física de la UNAM; sujeta a una mesa metálica fija, una fuente de alto voltaje (Telemark HV TT3); un controlador de depósito por oscilación de cristal de cuarzo (Telemark DC 860); conexión de tierra física de seguridad e instalación hidráulica adecuada para sistema de enfriamiento. Los equipos asociados a la cámara, Figura 6.2, son: una bomba turbomolecular y una mecánica (Alcatel), medidores de alto y bajo vacío (MDC y Varian), atravesadores eléctricos que conectan a la fuente de alto voltaje con el cañón de electrones, el cañón de electrones de tres crisoles (Telemark EBG 528), un portasustrato rotativo para cuatro muestras (Varian), un medidor de espesores de cristal de cuarzo (Telemark), una compuerta (shotter) que cubre tanto al cristal como a los sustratos, válvulas de paso y de venteo. Como medida de seguridad debido a la movilidad y acumulación de carga, una tierra física se conecta al cañón de electrones, a la mesa rígida metálica, y a la cámara de vacío. A su vez tanto el medidor de espesores como el cañón de electrones tienen un sistema de enfriamiento por medio de agua circulante.

El proceso de depósito de películas mediante este sistema es el siguiente: una vez que se tienen dentro de la cámara de evaporación los sustratos y el material o materiales a evaporar se procede a cerrar la cámara e iniciar el vacío. Cuando se alcanza una presión (vacío) de al menos 1×10^{-4} Torr, se enciende la fuente de alto voltaje, fijándose un voltaje de 4000 V. La corriente de la fuente se aumenta gradualmente hasta obtener el haz de electrones para comenzar a evaporar el material deseado y ser depositado en el sustrato con el espesor requerido mediante el cristal de cuarzo que se encuentra dentro de la cámara de

depósito. Después de evaporar el material se baja la corriente y el voltaje hasta el valor mínimo, estrictamente en este orden, se sigue bombeando al menos 6 horas o de preferencia hasta que se enfríe el filamento del cañón de electrones. Por último se rompe el vacío y se abre la cámara para sacar los sustratos, es decir las muestras.

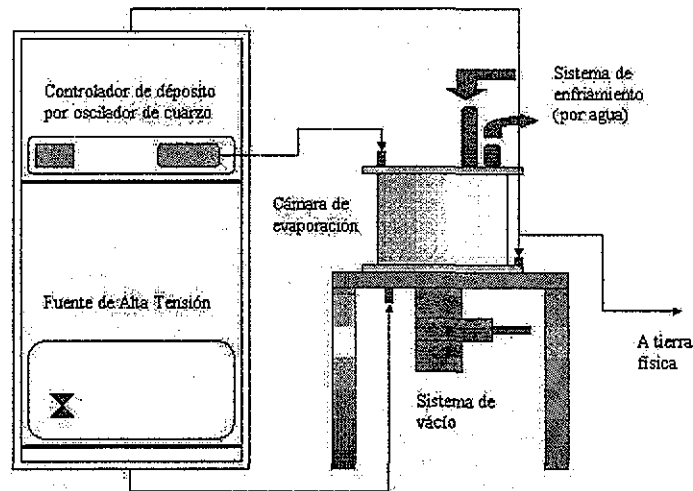
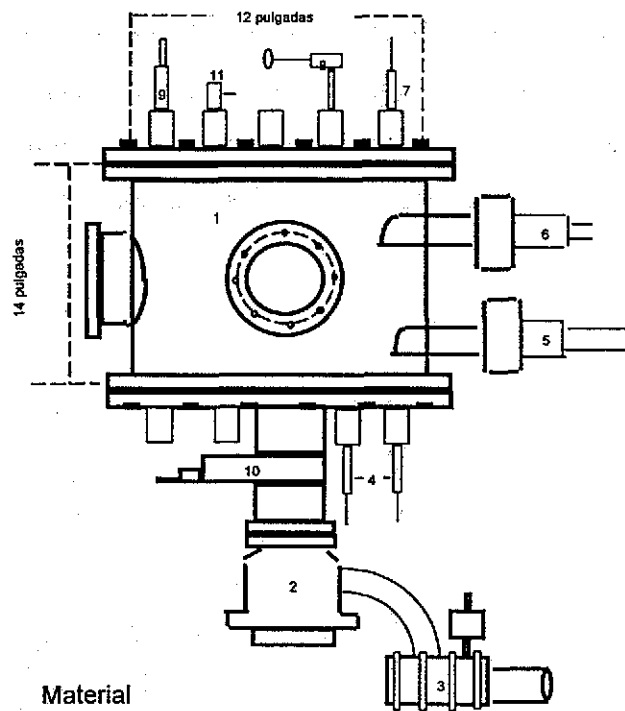


Figura 6.1 Sistema de evaporación por cañón de electrones del IFUNAM.

6.1.2 Depósito del sistema Cu-Fe/Si.

La disposición del sistema Fe-Cu se muestra en la Figura 6.3. La razón de depositar primeramente la película de fierro es la de evitar de manera natural la oxidación de ésta, protegiéndola por la subsecuente película de cobre. Los materiales fuente, fierro y cobre, son de gran pureza (99.9 %) de la compañía Balzers en forma de alambre (ϕ 2 mm). Las películas se evaporan a temperatura ambiente sobre sustratos de silicio cristalino [100], calidad electrónica, en la cara con pulido espejo. Los espesores de las películas fueron de 180-350 nm monitoreados in situ por el oscilador de cuarzo y medidos posteriormente por la técnica RBS. La tasa de depósito se mantuvo en el intervalo 2 – 7 de Å/s.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Material

- | | |
|-----------------------------|-----------------------|
| 1.-Cámara de vacío | 6.-Porta sustrato |
| 2.-Bomba turbomolecular | 7.-Medidor bajo vacío |
| 3.-Bomba mecánica | 8.-Válvula alto vacío |
| 4.-Atravesadores eléctricos | 9.-Medidor alto vacío |
| 5.-Cañón de electrones | 10.-Válvula de paso |
| | 11.-Medidor espesores |

Volumen de la cámara 26 litros

Figura 5.1 Esquema del sistema de evaporación

Figura 6.2 Cámara de depósito para evaporación por cañón de electrones.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

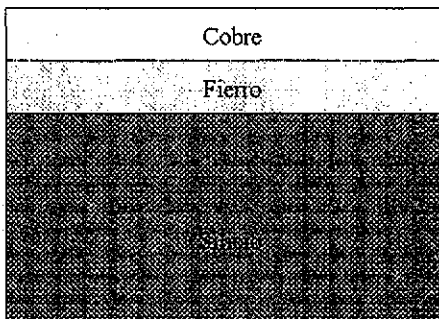


Figura 6.3 Sistema Fe-Cu en película delgada sobre sustrato de silicio.

La metodología de los depósitos es la siguiente:

i)- primeramente, se cortan piezas de silicio, que constituyen nuestros sustratos, de 1 cm^2 aproximadamente, sometiéndolas a un régimen de limpieza derivado de las referencias [58, 59], consistente en:

- lavado mecánico con jabón suave en solución,
- enjuagado en agua destilada,
- limpieza ultrasónica en alcohol etílico por 10 minutos,
- secado a temperatura ambiente sobre papel filtro.

El manejo de la pieza de silicio posterior al lavado se realiza con pinzas y guantes limpios.

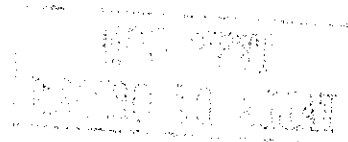
ii)- con las piezas de silicio montadas en el portasustratos dentro de la cámara de evaporación y las condiciones adecuadas, se procede a evaporar la película de Fe sobre la primera pieza. Una vez alcanzado el espesor deseado, se cierra la compuerta para impedir el aumento del depósito de material y se procede al cambio de muestra rotando el portasustrato. Al terminar de depositar la cuarta película de Fe, se realiza el cambio de crisol.

iii)- con las condiciones idóneas, se deposita la primer película de Cu sobre la cuarta muestra. Ya con el espesor requerido, se cierra la compuerta y se pasa al siguiente sustrato de silicio, y así sucesivamente hasta terminar con el primero. Las muestras se retiran de la cámara de depósito, se resguardan adecuadamente y se etiquetan.

Cabe señalar que desde el momento en que se cierra la compuerta hasta que empieza a depositarse la segunda película en la cuarta muestra, transcurren entre 15 y 20 minutos; mientras que el tiempo entre la primer película y la subsecuente de Cu es de 140 a 150 minutos. El tiempo total de preparación de las cuatro muestras, a partir del depósito de la primer película de Fe y hasta la última película de Cu, es de aproximadamente 180 minutos. Esta combinación de tiempos con respecto al depósito de las películas de Cu sobre las de Fe está determinada por el diseño y funcionamiento de la cámara de evaporación.

6.2 El acelerador Peletron.

Los primeros experimentos en la Física Nuclear, alrededor de 1907, se efectuaron por medio de dos fuentes productoras de partículas energéticas: fuentes emisoras de partículas alfa (como el radio, el polonio y el torio) y los rayos cósmicos.



Al principio de los años 30 se comenzaron a construir dispositivos que permitieran mejorar las condiciones para la investigación en este campo. De esta manera aparecieron el acelerador lineal de Sloan y Lawrence (1931), el ciclotrón (1931), el acelerador de Cockroft-Walton (1932), y el acelerador electrostático Van de Graaff (1935).

El acelerador e implantador de iones Peletrón (9SDH-2, National Electrostatics Corp., Middleton, WI, USA) del Instituto de Física de la UNAM [60], esquematizado en la Figura 6.4, fué instalado en marzo de 1995 con fines de investigación y enseñanza.

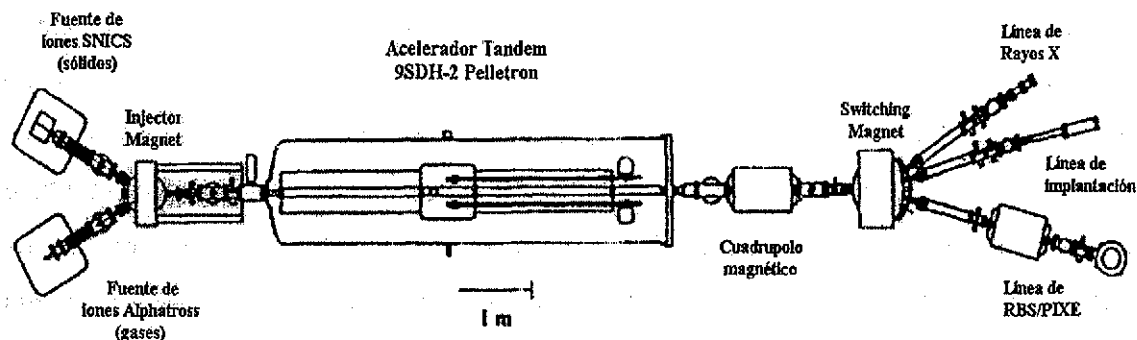


Figura 6.4 El Acelerador e implantador Peletrón del Instituto de Física de la UNAM.

El acelerador Peletrón es un caso especial de los Tándem [61, 62], cuya característica es que funciona con un proceso de doble aceleración de los iones. Está constituido por dos fuentes de iones externas. En la primera de ellas el material del cual se obtendrán los iones se encuentra en estado gaseoso y se conoce como Alphatross [63]. La Figura 6.5 esquematiza esta fuente. En ésta se aprecia un cilindro de cuarzo al cual se inyecta el gas a ionizar, comúnmente He, aunque también pueden utilizarse N, H, Ar e incluso una mezcla de ellos. Una fuente de radiofrecuencia de 100 MHz está acoplada al cilindro para lograr la ionización del gas al tiempo de establecer un plasma. Se aplica una diferencia de potencial en los extremos del cilindro de hasta 6 KV, denominada Probe; dicha Probe se aplica de tal manera que recolecta los electrones libres por la ionización y empuja los iones hacia la salida del cilindro. En esta salida se encuentra una cámara con vapores de rubidio, aquí los iones producidos atrapan electrones, convirtiéndose en iones negativos. Al terminar esta cámara se encuentra el tubo que conecta a la fuente de iones en

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

su conjunto con el imán desviador que lo introduce al tanque dentro del cual se encuentra el acelerador. En los extremos de este tubo de conexión se aplica una diferencia de potencial de hasta 50 kV, denominada Bias; dicha Bias acelera los iones provenientes de la fuente y es el que, propiamente, inyecta a los iones negativos al acelerador.

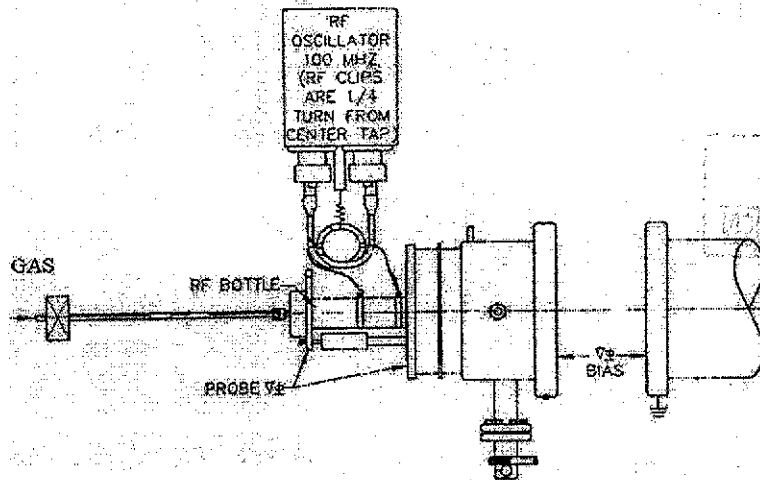


Figura 6.5 Fuente de iones Alphasross.

En la segunda fuente el material del cual se obtendrán los iones se tiene en estado sólido. En la Figura 6.6 se representa esta fuente, conocida como SNICS [64]. El material puede estar en estado puro o bien formando parte de un compuesto, contenido dentro de un cátodo de una aleación de cobre. Frente al cátodo y por debajo de él se encuentra un horno de cesio, con el fin de producir vapores de este elemento dentro de una cámara. Globalmente se tiene un arreglo electrotérmico que lleva a cabo varias funciones: permite que los iones de cesio bombardeen el material contenido dentro del cátodo, proceso denominado erosión iónica (o sputtering), lo cual produce los iones requeridos; se aplica una diferencia de potencial, denominada Bias, de hasta 6 kV que empujan a estos iones en dirección opuesta al cátodo; al pasar por los vapores de cesio los iones tienden a convertirse en iones negativos (calidad del sistema erosión iónica-vapores de cesio), con lo cual hay una mayor producción de éstos; por último se tiene una salida selectiva de únicamente iones negativos. Al tubo de conexión de la fuente con el imán desviador también se le aplica un Bias de hasta 50 kV para inyectar los iones al acelerador. Debe señalarse que el

imán no solo desvía el haz de iones primigenio, sino que también funciona como un espectrómetro de masas además de ser el iniciador del perfil del haz.

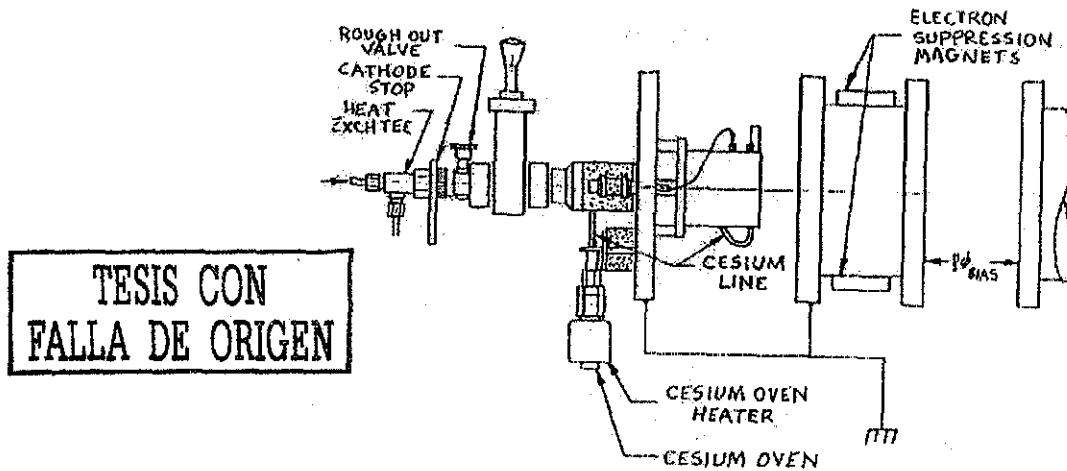


Figura 6.9 Fuente de iones SNICS.

El tanque, dentro del cual se encuentra el tubo acelerador, contiene hexafluoruro de azufre (SF_6) como gas aislante para prevenir descargas, además de estar recubierto en su interior con plomo para proteger al exterior de las radiaciones emitidas. El tubo acelerador está formado por dos series de anillos equipotenciales conectados entre sí a un divisor de voltaje. Al centro de estas dos series de anillos se encuentra la terminal de alto voltaje que alimenta a estos anillos. A su vez, la terminal es alimentada por dos cadenas de barrilitos o pellets (de aquí el nombre Pellet-ron) de acero inoxidable y aisladas entre sí, que le transfieren carga tomándola de una primer terminal de menor voltaje, localizada fuera del tanque, llamada fuente de carga. La toma y depósito de carga en el trayecto fuente-cadenas-terminal de alto voltaje se da a través de circuitos inductores localizados alrededor de las poleas sobre las cuales se mueven las cadenas. Las poleas son de un material aislante recubiertas de un conductor sobre la superficie del canal o garganta. En la unión de las series de anillos se localiza un convertidor de iones negativos en iones positivos, llamado Stripper; éste puede constituirse por una cámara de nitrógeno o bien, por hojas de carbono, los cuales atrapan electrones de las partículas del haz, inicialmente negativas, por lo cual se generan una serie de partículas positivas de diversos estados de carga. Los diversos estados de carga producidos dependen de factores como el átomo que forma el haz, la energía

RECIBIDO EN ALIANZA

inicial, la densidad del gas, etc. En este punto se completa el proceso Tandem, ya que los iones que ingresan al acelerador son inicialmente negativos y son acelerados por la primer serie de anillos equipotenciales, al término de la cual cambian a iones positivos y son ahora acelerados por la segunda serie, completándose el proceso de doble aceleración. A la salida del tanque se tiene un cuadrupolo magnético que conforma al haz y posteriormente un imán que permite desviar al haz hacia las cámaras de análisis o a la línea de implantación. Nuevamente, este segundo imán funciona además como un espectrómetro de masas al permitir seleccionar no sólo la partícula, sino además su estado de carga.

Los iones negativos inyectados al tanque a través del Bias son atraídos por la terminal, proporcionándoles una energía eV , donde e es la carga del electrón y V el potencial en la terminal. Al pasar por el Stripper los ahora iones positivos son empujados por la terminal, por lo cual se suma una energía neV al haz de iones, donde n es el estado de carga del ión, es decir, el número de electrones que perdió. De esta forma, la energía final E de los iones es

$$E = (n+1)eV \quad (6.1)$$

Debe notarse que aunque a primera vista la energía final de los iones depende del potencial en la terminal, dentro del diseño del acelerador ésta depende de la cantidad de carga que le es transportada por las cadenas y que es suministrada por la fuente de carga. De manera que, en forma práctica, la variación de la energía del haz se da mediante el fino control de la fuente de carga; la estabilidad del haz depende del control de otros factores (la mayoría ya mencionados), lo que hace evidente la importancia de la experiencia del técnico operador del Peletrón.

En todo el sistema del acelerador, con una longitud aproximada de 20 m, se trabaja bajo vacío a presiones medias de 10^{-7} Torr en las fuentes y en el tanque y de 10^{-6} Torr en las líneas que conducen a las cámaras de análisis y al implantador. Esto se logra con varios sistemas de bombeo de bombas mecánicas y bombas turbomoleculares, válvulas, sistemas de enfriamiento etc., además de los medidores respectivos. El bombeo se mantiene permanentemente para reducir los tiempos de preparación y operación. A lo largo de las líneas se cuenta con varios accesorios para observar y controlar el haz, estos incluyen: lentes electrostáticas y magnéticas, alineadores del haz, cajas de Faraday en distintos puntos

para medir la corriente del haz (que es una medida indirecta de la cantidad de iones producidos), monitores de perfil con los cuales se localiza y se mide la forma del haz.

6.3 La cámara de análisis.

La Figura 6.7 esquematiza la cámara empleada en el presente trabajo. La presión base de la cámara es de 10^{-6} Torr. Aunque el haz es ajustado por diversos sistemas de convergencia como ya se mencionó anteriormente, se requiere de un diámetro específico de éste dependiendo de la muestra a irradiar. Para esto se colocan colimadores de distintos diámetros justo a la entrada a la cámara de irradiación. Prácticamente, no hay dispersión del haz dentro de la cámara después de pasar por el colimador.

El portamuestras está constituido por un goniómetro al cual se le puede ajustar un horno de resistencia (Vacuum Generators, resistencia de tungsteno) de 3 cm^2 de área neta de calentamiento. Asociados al horno se tiene un controlador de temperatura diferencial de dos puntos y la fuente de poder correspondiente.

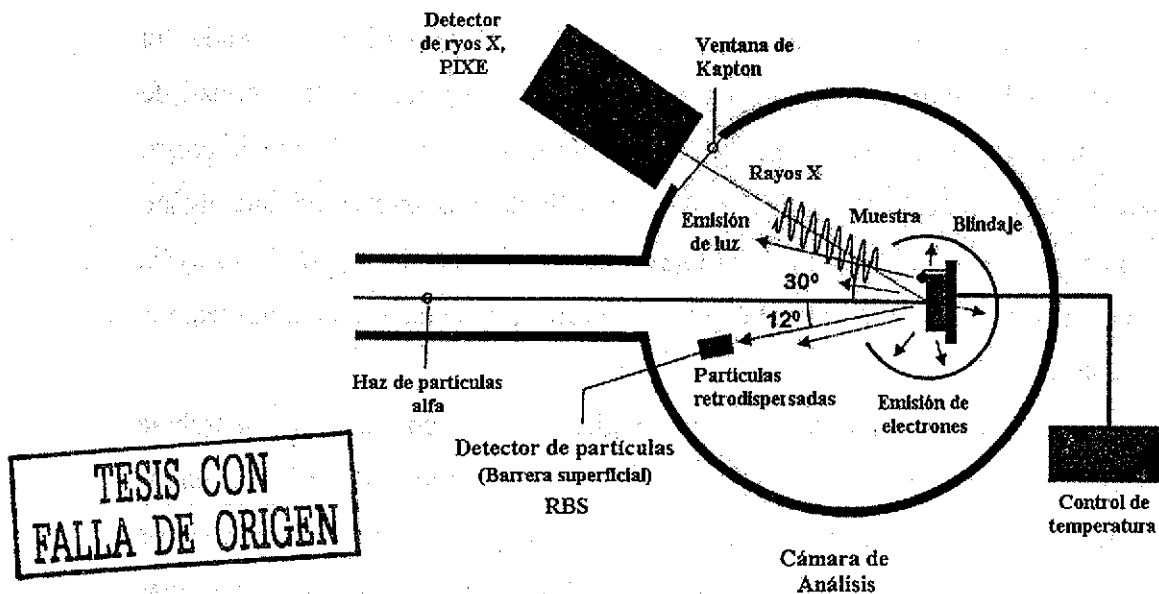


Figura 6.7 Esquema de la cámara de análisis.

Cubriendo prácticamente a la muestra se tiene un caparazón de aluminio (2 mm espesor) en forma cilíndrica y con una ventana dirigida hacia los detectores de radiación. Los detectores normalmente utilizados son: para Rayos-X un detector de germanio de baja

energía Canberra (modelo GL005P, cristal de germanio en forma cilíndrica dimensiones: 8.0 mm diámetro activo, 50 mm² área activa y 5 mm espesor, 5 mm distancia ventana de Be a cristal, 0.05 mm espesor ventana de Be, -500 V potencial de polarización). Para partículas retrodispersadas un detector de partículas de uso rudo (ciego) EG y G Ortec, área activa 50 mm², potencial Bias -100 V, 16 keV FWHM, ruggedized, blindado a fotones. Los Rayos X son detectados después de atravesar una ventana de Mylar o Kapton (18 μm de espesor) en la cámara. El Mylar es un polímero que puede producirse en espesores delgados, lo que implica una baja atenuación de Rayos X; además, es capaz de resistir distintas presiones de vacío, dependiendo de su espesor. En el horno, la resistencia no está completamente sellada, por lo cual al incrementar la temperatura se tiene una alta emisión de luz y electrones debido a la incandescencia evidente. El caparazón de aluminio funciona como un blindaje para los detectores evitando su saturación debido a la gran cantidad de fotones emitidos; la saturación de los detectores da como resultado espectros de nula utilidad.

6.4 El sistema de detección de la radiación [65].

Las señales de los detectores son procesadas electrónicamente para obtener los espectros correspondientes. En general los detectores de radiación son dispositivos que consisten, entre otras cosas de una región o volumen activo en medio de dos electrodos o contactos eléctricos. La radiación al interactuar con esta área activa le transfiere parte o toda su energía, produciendo ionización hacia su interior. La carga generada puede ser colectada por medio de los dos electrodos al ser conectados a una diferencia de potencial para producir un campo eléctrico que permita el movimiento de los iones y los electrones en direcciones opuestas.

Existen dos modos principales de operación de los detectores: modo de corriente y modo de pulso. El primero se emplea cuando solamente se está interesado en determinar el conteo de eventos producidos en el detector. En el segundo, la instrumentación asociada al detector se encuentra diseñada para registrar partículas o cuantos de radiación en forma individual. Dado que es el modo de uso más frecuente, se explica enseguida con un poco de detalle.

En el modo de pulso la colección de carga efectuada por los electrodos del detector produce una señal eléctrica de voltaje $V(t)$ dependiente del tiempo, esta señal se asocia

como el resultado de la interacción con una partícula o cuanto de radiación de manera individual. Esta señal producida requiere de un procesamiento posterior para poder extraerle información sobre la radiación que generó el pulso.

El tratamiento de señales producidas se efectúa por medio de equipos electrónicos que realizan diferentes funciones, los cuales pueden clasificarse en módulos independientes o unidades individuales de procesamiento de pulsos. En la actualidad estos módulos electrónicos son fabricados de acuerdo con dos tipos de norma o estándar internacional: NIM (Nuclear Instrument Module) y CAMAC (Computed Automated Measurement and Control). El primero es utilizado ampliamente en las aplicaciones rutinarias de los detectores que requieren del tratamiento de pulsos a pequeña escala; el segundo es empleado en sistemas donde se efectúa el procesamiento de señales a gran escala y que involucran muchos detectores asociados a sistemas digitales e interfaces de computadoras que requieren de operaciones lógicas. De esta forma, los módulos hechos por diferentes fabricantes pueden conectarse entre sí por medio de bases con conectores conocidas como bin.

El tratamiento de las señales por el modo de pulso puede considerarse como un proceso de varias etapas. Estas etapas serían:

- **Preamplificación.** Debido a lo pequeño de las cantidades de carga generadas, los voltajes producidos lo son también. Esto es un inconveniente porque el ruido electrónico, consistente en corrientes y voltajes indeseados debido a procesos físicos del propio circuito eléctrico y a factores externos, interfiere con la señal. Esto provoca una disminución en la razón señal/ruido y por consiguiente la pérdida de información. Por esta razón se requiere de una amplificación inicial de la señal antes de poder procesarla. Esto se consigue por medio de un preamplificador, cuya función primaria será extraer las señales del detector sin una degradación significativa de la razón señal/ruido, sirviendo como interfase entre el detector y los módulos electrónicos de procesamiento de pulsos y análisis. Otra de sus funciones es la de proveer los medios para aplicar el voltaje de los electrodos del detector. Algunos de éstos también están provistos de una entrada señalada como test pulse, la cual sirve para conectarse a un generador de pulsos que permita examinar el sistema electrónico de tratamiento de pulsos; así como aplicarla en la determinación de tiempos muertos de detección.

- **Amplificación.** Con la finalidad de optimizar el tratamiento de la señal analógica dada por el preamplificador se utilizan los amplificadores, su función principal es proporcionar una amplificación y forma a la señal. De esta manera se optimizan la resolución en la energía de la radiación detectada y se disminuye el riesgo de sobreponer dos pulsos sucesivos. Los amplificadores tienen ganancias ajustables, es decir, se pueden seleccionar factores de amplificación para la señal de entrada, transformando pulsos del orden de milivolts a señales de 0.1 a 10 volts. Un parámetro importante en el proceso de amplificación es el tiempo de formación de pulso (shaping time), que se define como el tiempo necesario para que la señal producida ascienda del 10 al 90 % de la amplitud máxima, antes de que el siguiente pulso llegue al amplificador. Esto facilitará la conversión de la señal analógica a digital permitiendo la determinación de la energía de la radiación de una manera más precisa. Por lo general este tiempo puede ser ajustado a un valor deseado. En este proceso se suelen tener dos factores en conflicto: la conveniencia de una resolución óptima en energía y la necesidad de manejar el registro de altas razones de conteo en el detector. Una buena resolución en energía se logra con anchos de pulso y tiempos de formación grandes, mientras que para altas razones de conteo los anchos de pulso pequeños son mejores. Se debe buscar la combinación de parámetros más conveniente para que el compromiso entre estos dos factores permita una buena calidad en la información obtenida durante la detección de la radiación.

- **Discriminación de pulsos y contadores.** En muchas aplicaciones suele requerirse del análisis de radiación cuya energía es mayor a un cierto valor determinado. Para hacer esto se recurre a los discriminadores. Éstos son circuitos cuya función es permitir el paso de las señales que tengan una amplitud mayor a un límite determinado y evitar su paso si la amplitud es menor. Esto puede hacerse debido al hecho de que típicamente la señal generada por el amplificador es proporcional a la energía de la radiación. Usualmente, el nivel de discriminación se escoge por arriba del nivel de ruido del sistema de detección. Para poder ir llevando el registro del número de eventos seleccionados que han ocurrido en el detector durante un tiempo dado se recurre a los contadores. Éstos son dispositivos que reciben los pulsos emitidos por los discriminadores y los van contando durante el tiempo que estén en operación. El tiempo que dura el conteo puede seleccionarse de varios modos, ya sea fijando un tiempo determinado o que el sistema cuente hasta que se haya concluido

una condición particular. Después de un periodo de conteo la cuenta final expresada por el contador puede ser impresa, almacenada o borrada para comenzar a contar de nuevo.

- **Conversión de pulsos analógicos a digital.** La conversión de señales o pulsos analógicos a digital se lleva a cabo por medio de dispositivos comúnmente llamados ADC (Analog-Digital Converter). El modo de operación de los ADC consiste en medir la amplitud máxima de un pulso análogo y dependiendo del intervalo de valores en que se encuentre está medida, será convertida a un número digital. Así la salida de este valor digital es proporcional a la amplitud de la señal analógica. De esta manera los resultados del ADC pueden ser enviados para alimentar dispositivos electrónicos de memoria o computadoras. Finalmente a cada uno de estos intervalos de amplitudes a los que se les asocia una señal digital se les llama canales. Mientras un ADC está procesando una señal, las señales que vayan llegando se pierden, pues éstas no serán procesadas. Para evitar que el ADC desperdicie tiempo analizando señales debido a ruido electrónico, las señales antes de llegar a él pasan por un discriminador cuyo nivel de discriminación se ajusta a un nivel mayor que el del ruido. La ganancia de conversión de un ADC es el parámetro que especifica el número de canales sobre los cuales se van a repartir las diferentes amplitudes de voltaje de las señales análogas.

- **Analizador multicanal.** El analizador multicanal o MCA (Multichannel Analyzer) es el instrumento empleado para la clasificación y conteo de la información digital producida en el ADC. De una manera sencilla, el MCA puede describirse como un dispositivo que consiste en una pantalla donde se muestra un histograma del proceso de conteo. Esto es, en el eje x de un espacio cartesiano se grafican las energías posibles de la radiación contra el número de veces que la energía es registrada por el detector en el eje y. No debe olvidarse la proporcionalidad entre energía de radiación y amplitud de la señal, por lo que en algunas ocasiones en el eje x se grafica el número de canal y en el eje y el número de cuentas. En la actualidad, prácticamente todos los MCA's consisten en tarjetas electrónicas que se conectan en los puertos de una computadora. La comunicación entre la tarjeta y la computadora se realiza por medio de programas que emulan un MCA.

- **Estadística de conteo.** Es conveniente hacer mención al aspecto estadístico de la generación de carga en la región activa del detector y su colección por los electrodos. Consideremos que se tiene una radiación monoenergética, es decir, un tipo de radiación con

energía E únicamente. En todos los detectores la formación de electrones e iones por esta radiación es un proceso aleatorio, debido a que su interacción con la región activa del material dado es con base en las secciones eficaces de dispersión, las cuales, como se ha mencionado, son de carácter probabilístico. También la colección de la carga generada resulta ser un proceso aleatorio debido a los efectos de recombinación de carga plausibles. Éstos consisten en que algunos de los electrones libres formados sean atrapados por otro ión, dando como resultado un átomo neutro que no contribuirá en la formación del pulso eléctrico. Todo lo anterior da como resultado que existan fluctuaciones en el número de portadores de carga libre generados y que sean colectados por los electrodos del detector. Entonces la generación y colección de carga se debe de describir en términos de una función de distribución. Esta función vendría a indicar la frecuencia relativa o probabilidad de generar y coleccionar una cantidad determinada de carga en la región activa del detector y de la clase de radiación que se esté registrando. Finalmente, estas fluctuaciones en la carga generada y colectada producirán pulsos de diferentes tamaños para un mismo tipo de radiación monoenergética. Después del procesamiento electrónico de la señal las fluctuaciones en la altura de los pulsos se verán entonces reflejadas en la forma de los espectros de radiación que se obtengan en un MCA.

El analizador de alturas de picos utilizado en el Peletrón del Instituto de Física es de la compañía Oxford.

CAPÍTULO SIETE

RESULTADOS

7.1 Caracterización del sistema Cu-Fe/Si.

El sistema Cu-Fe/Si. está constituido por un arreglo de películas delgadas en bicapa, consistente en el sustrato de Si, película de Fe y por último la película de Cu. Algunas muestras de este sistema se sometieron a implantación de iones Cu^{2+} , y posteriormente a un análisis térmico durante el cual se tomaban, simultáneamente, los espectros RBS y PIXE. Posterior al análisis térmico se analizaron las muestras por PIXE Diferencial, es decir, PIXE a diferentes energías de la partícula incidente.

La Tabla 7.1 presenta los valores de las condiciones de depósito para la producción de las muestras. Los datos relevantes concernientes a la implantación y al análisis térmico se presentan en la Tabla 7.2.

Tabla 7.1 Condiciones de depósito en la preparación del sistema Cu-Fe/Si.

Parámetro		Película Fe	Película Cu
Presión base [Torr]		$1 \rightarrow 2 \times 10^{-5}$	
Presión de evaporación [Torr]		$2 \rightarrow 5 \times 10^{-6}$	
Cañón de electrones	Voltaje [Volt]	$3900 \rightarrow 4000$	
	Corriente [Ampere]	$0.74 \rightarrow 0.89$	$0.22 \rightarrow 0.35$
Tasa de depósito [Å/s]		$2 \rightarrow 4$	$2 \rightarrow 7$
Espesor [Å]		$2000 \rightarrow 8000$	

Tabla 7.2 Parámetros relevantes de la implantación y el análisis térmico.

Implantación Cu^{2+}	
Energía [MeV]	2
	5
Afluencia [átomos/ cm^2]	1.5×10^{16}
	7.5×10^{17}
	1.75×10^{19}
Análisis Térmico	
Rampa de temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	$T_{\text{ambiente}} \rightarrow 700 \rightarrow T_{\text{ambiente}}$
Tiempo de rampa [minutos]	$200 \rightarrow 400$
Presión [Torr]	$1 \rightarrow 5 \times 10^{-6}$

7.2 Microscopía óptica.

Las películas del sistema Cu-Fe/Si se observan con superficies generalmente poco rugosas y uniformes, con pocos agujerillos muy dispersos, como puede verse en la Figura 7.1(a).

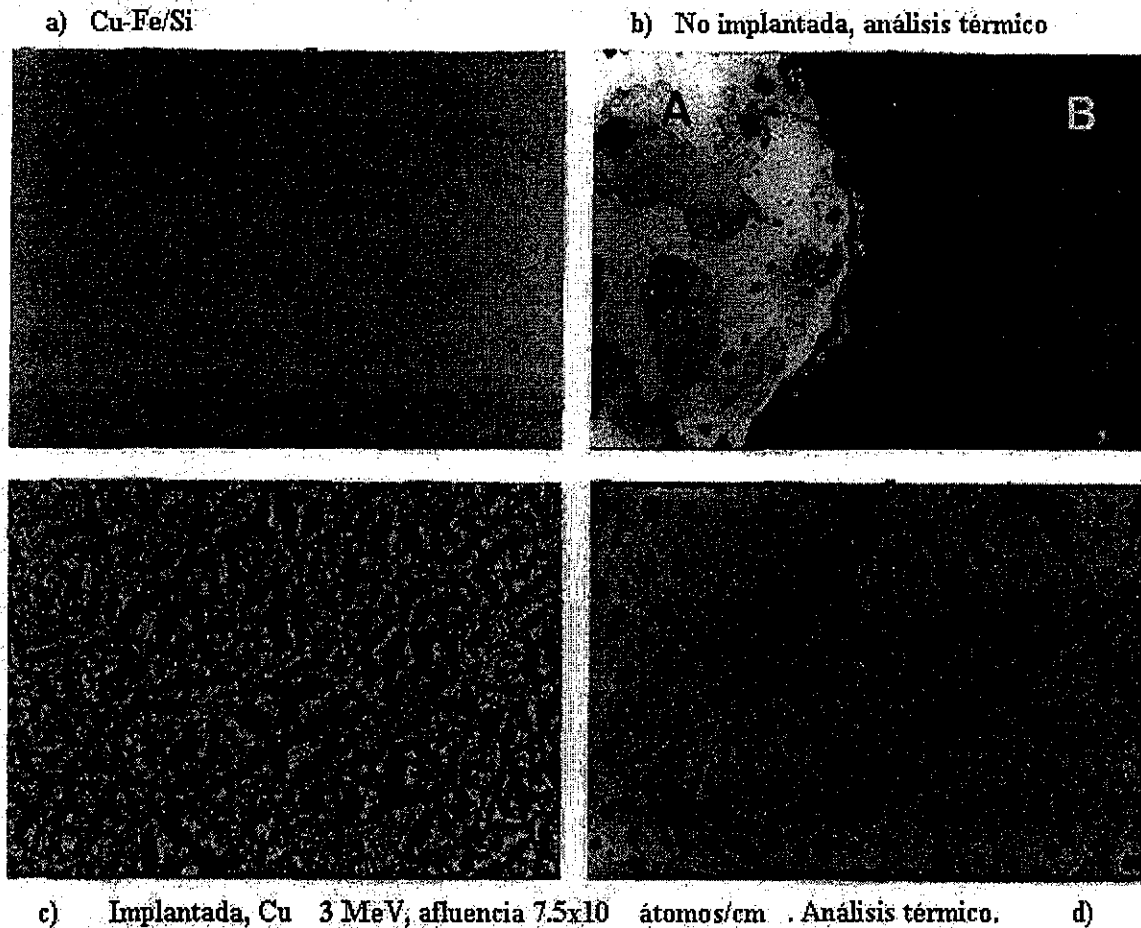


Figura 7.1 Microscopía óptica de algunas muestras del sistema Cu-Fe/Si.

Posterior al tratamiento térmico, algunas muestras desarrollaron áreas que presentaron diferencias muy marcadas, apreciables a simple vista. La Figura 7.1(b) muestra un ejemplo de éstas, el área A se observa como una superficie en fondo uniforme y brillante, con manchas y defectos en forma de islas, algunas coalesciendo; el área B es de un color oscuro, uniforme y de ligera rugosidad uniforme. La frontera entre estas áreas es sinuosa, muy delgada y presenta características de ambas.

Las muestras implantadas y sometidas al análisis térmico sufren un cambio drástico en su superficie, como se observa en las Figuras 7.1(c) y (d). La superficie cambia a un color opaco y presenta canales de distinta profundidad que en algunos casos parecen fracturar las películas y exponer al sustrato, pero sin llegar al desprendimiento de éstas. Estos canales se entrecruzan dando origen a la rugosidad de la superficie, estos “elementos de rugosidad” así creados son de formas geométricas irregulares y de tamaño del orden de 10^{-4} m. Sobre estos elementos se observan pequeños puntos que en algunos casos asemejan a burbujas de color oscuro, igualmente se observan canales menores del tipo de flujo de masa pirolástica.

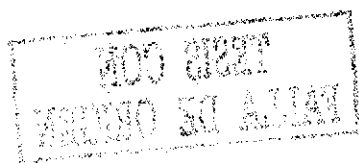
7.3 Análisis por RBS

7.3.1 Muestra de referencia.

En la Figura 7.2 se presenta el espectro RBS del sistema Cu-Fe/Si correspondiente a una muestra de referencia, es decir no implantada y sin tratamiento térmico. El espectro RBS es un espectro típico de películas delgadas metálicas, con perfiles perfectamente separados y las regiones correspondientes a las interfases Fe/Cu y Si-Fe prácticamente al nivel de la línea base, lo que indica que no existe difusión en dirección alguna. Los espesores para esta muestra así como las concentraciones obtenidas por simulación RUMP, se presentan en la Tabla 7.3. Las “capas” que se utilizan en la simulación se identifican con las películas depositadas y el sustrato.

Las incertidumbres comúnmente aceptadas para el espesor y las concentraciones se asocian por dos fuentes: la primera, de acuerdo a la teoría de la técnica, es de entre el 3 y el 6 % del valor; la segunda, determinada estadísticamente por la simulación RUMP y en la cual se considera la variación de las concentraciones y espesores en forma tal que no se pierda el perfil del espectro, se establece de entre el 6 y el 12 % del valor obtenido. De esta manera, el intervalo de incertidumbre para los espesores y las concentraciones es de 6 – 9 % del valor determinado.

El monitoreo del espesor de las películas por cristal de cuarzo nos determina un espesor para ambas de 2000 Å. Como puede notarse, la diferencia en el valor de los espesores obtenidos por este método y por simulación RUMP son del 5 y el 12% para las películas de Fe y Cu, respectivamente.



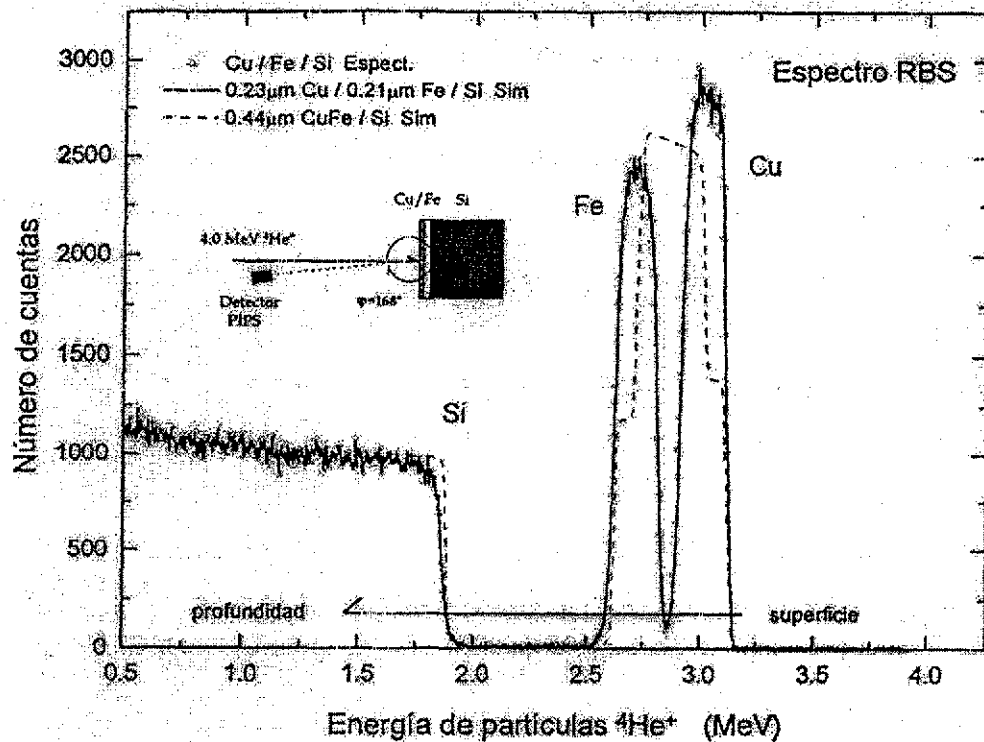


Figura 7.2 Espectro RBS del sistema Cu-Fe/Si, muestra de referencia.

Tabla 7.3 Espesores y concentraciones para las muestras de la Figura 7.2, obtenidas por simulación RUMP.

Muestra de Referencia				
No implantada		Concentraciones [% masa]		
No análisis térmico				
Capa	Espesor [Å]	Cu	Fe	Si
1	2300	100	0	0
2	2100	0	100	0
3	26000	0	0	100

Una explicación plausible para estas diferencias entre espesores es que, en el sistema de depósito, el intervalo de corriente en el cañón de electrones para lograr la evaporación de las películas es bastante amplio, implicando que en algunos casos la tasa de depósito presente pequeñas variaciones. El sistema de medida de espesores por cristal de cuarzo funciona a partir de la estadística de oscilaciones, utilizando en gran medida la oscilación media, por lo cual esta falta de uniformidad en el depósito se refleja en la determinación del espesor. A menos que se indique, los espesores utilizados en resultados

posteriores se obtendrán por RBS o PIXE, dado que estas técnicas presentan mayor confiabilidad para este trabajo en particular.

7.3.2 Muestra no implantada bajo análisis térmico.

La Figura 7.3 presenta el espectro RBS de una muestra sin implantar y a la que se le ha aplicado un incremento en su temperatura, para obtenerlo se irradió la muestra con un haz de partículas alfa de 3 MeV. La temperatura inicial de la muestra es la temperatura ambiente, T_A , la temperatura máxima de análisis es de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el tiempo de rampa es de 10 minutos. Este espectro es tomado a los 63 minutos de análisis, el tiempo total del análisis térmico es de 200 minutos terminando nuevamente a temperatura ambiente. Se observa que los perfiles prácticamente permanecen iguales en su forma y las regiones correspondientes a las interfases Cu-Fe y Fe-Si han incrementado ligeramente su altura, esto puede significar dos cosas: que ambas interfases han sido dañadas o bien que se ha inducido una ligera difusión o mezclado.

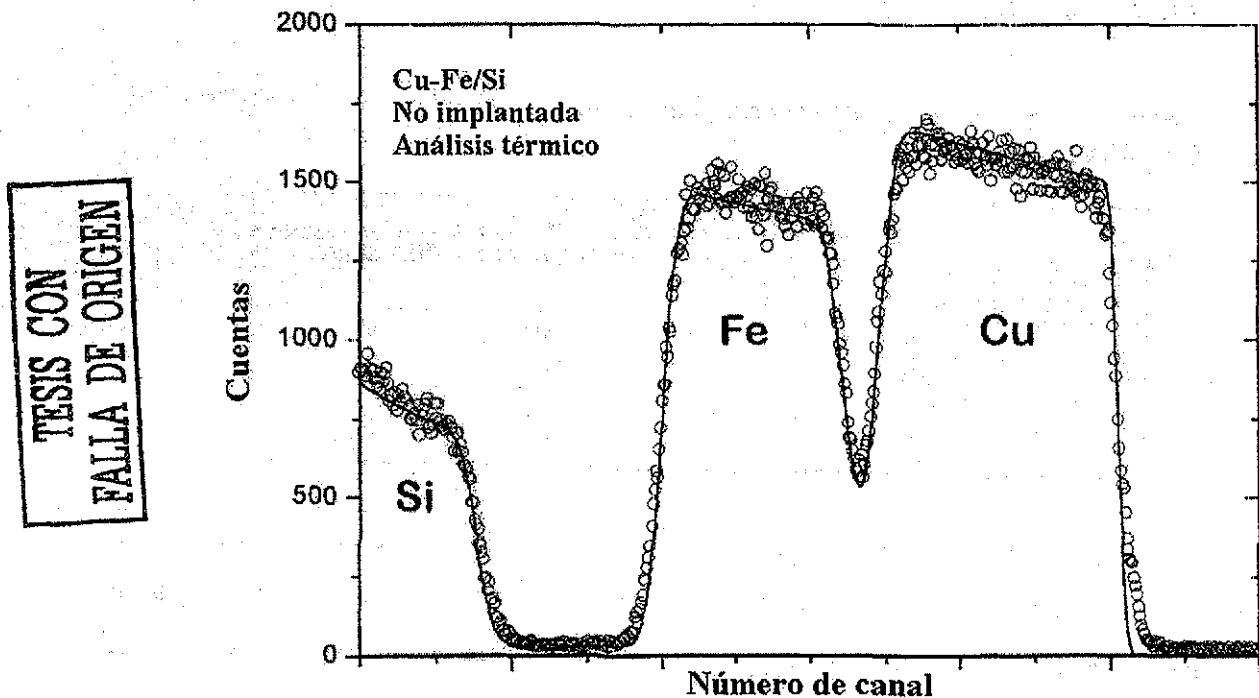


Figura 7.3 Espectro RBS de una muestra del sistema Fe-Cu no implantada bajo análisis térmico: $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 53 minutos. Presión 3×10^{-6} T.

MOD. DATE
ANEXO DE ALIAT

Los resultados obtenidos por simulación RUMP de este espectro se presentan en la Tabla 7.4. En este caso las películas o capas inicialmente depositadas se ven modificadas en su concentración como función de la profundidad. La simulación RUMP del sistema se realiza subdividiendo estas capas originales en nuevas capas (también denominadas subcapas), a las cuales se les varía el espesor y la concentración. La suma de los espesores de las distintas capas, iniciando con la capa superficial, determina la profundidad de análisis. El número de capas utilizadas en la simulación es fiel reflejo de la complejidad del perfil de concentraciones elementales en el sistema; de esta forma, RUMP simula este sistema como un sistema multicapa, el cual puede considerarse como constituido por “películas” de distinta composición y espesor que conforman al sistema Cu-Fe/Si en su totalidad. Aunque el sustrato de silicio es de un espesor mayor, para la simulación RUMP basta con proponer un espesor de “película” de silicio de entre uno o dos órdenes de magnitud mayor que el espesor medio de las películas que se simulan.

Tabla 7.4 Espesores y concentraciones para la muestra de la Figura 7.3, obtenidas por simulación RUMP.

Muestra bajo análisis térmico				
No implantada		Concentraciones [% masa]		
700 °C por 53 minutos				
Capa	Espesor [Å]	Cu	Fe	Si
1	5500	87	0	13
2	760	83	4	13
3	589	47	34	19
4	3630	0	80	20
5	715	0	67	33
6	200000	0	0	100

7.3.3 Muestra implantada.

La Figura 7.4 presenta el espectro RBS, partículas alfa 3 MeV, de una muestra del sistema Cu-Fe/Si implantada con iones de Cu²⁺, de energía 5 MeV y con una afluencia de 7.5×10^{17} átomos/cm². Los espesores iniciales de las películas son de 7000 Å para la de Cu y 4500 Å para la de Fe. Se observa un cambio en las formas de los perfiles, principalmente en el de Cu, y un fuerte incremento en la altura de las regiones asociadas a las interfaces, claro indicio de daño y difusión o mezclado. La tabla 7.5 presenta los resultados obtenidos por simulación RUMP.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

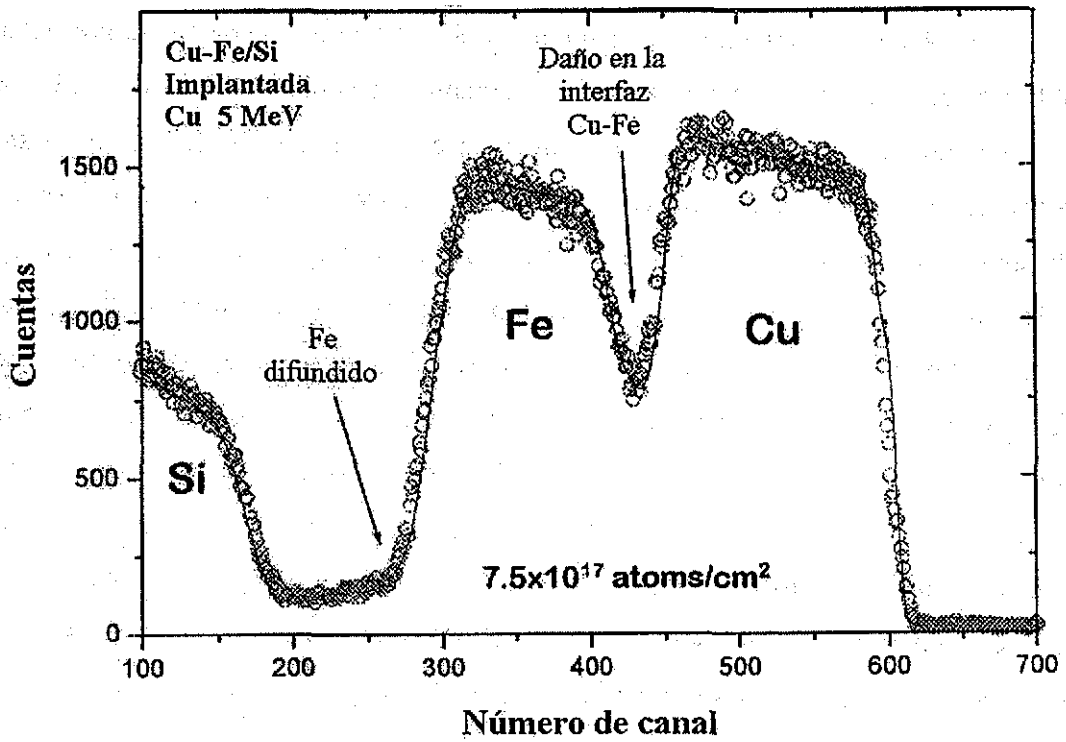


Figura 7.4 Espectro RBS para una muestra del sistema Cu-Fe/Si implantada: ión Cu^{2+} , energía 5 MeV, fluencia 7.5×10^{17} átomos/cm².

Tabla 7.5 Espesores y concentraciones para la muestra de la Figura 7.4, obtenidos por simulación RUMP.

Muestra implantada					
Cu^{2+} , 7.5×10^{17} atom/cm ² , 5 Mev		Concentraciones [% masa]			
No análisis térmico					
Capa	Espesor [Å]	Cu	Fe	Si	O
1	200	79.9	0	0	20.1
2	6050	100	0	0	0
3	350	58.7	41.3	0	0
4	500	31.3	68.7	0	0
5	3650	0	100	0	0
6	600	0	71.4	28.6	0
7	450	0	58.2	41.8	0
8	3600	10.2	0	89.8	0
9	3500	9.3	0	90.7	0
10	1000	6.4	0	93.6	0
11	2000	3.3	0	96.7	0
12	100000	0	0	100	0

De acuerdo a la simulación, puede observarse la formación de una película superficial de óxido de cobre de 200 Å de espesor; esta película, por comparación con otras muestras, es propiciada por la implantación de iones. Igualmente, se nota la creación de tres zonas de interfase, de superficie a profundidad se tienen: Cu-Fe de 6600 a 7000 Å, Fe-Si de 11350 a 11800 Å y finalmente, Cu-Si de 15400 a 21900 Å. Precisamente, el alcance final de los iones de Cu^{2+} es de 21900 Å (2.19 μm), pasando prácticamente de largo a través de las películas y frenándose (es decir, depositándose) principalmente en el sustrato de silicio.

Es necesario destacar que la simulación por el programa RUMP de este tipo de espectros puede ser compleja pues se deben considerar una gran cantidad de subcapas para la simulación correcta de un perfil.

7.3.4 Análisis térmicos completos.

El flujo de calor hacia un sistema y el correspondiente incremento de su temperatura son los parámetros normalmente citados en los estudios de difusión. Las temperaturas de fusión “macroscópicas” para el Fe y el Cu son 1536 y 1083 °C respectivamente. Bajo este parámetro y apoyados en el diagrama de fases del sistema Cu-Fe es poco probable tener difusión entre ambos elementos a temperaturas menores que las indicadas. Sin embargo, se ha mostrado que a una temperatura de 700 °C, aplicada por 53 minutos sobre un sistema Cu-Fe/Si en bicapa delgada de espesores entre 4000 y 6000 Å, se tiene una ligera difusión o mezclado. Es decir, detectamos un movimiento de masa en este sistema y el principal interés es caracterizar este movimiento.

La Figura 7.5 muestra la secuencia de espectros RBS, asociados al análisis térmico de la muestra no implantada, en la región B, presentada en la Fig. 7.1(b). Los espectros RBS se obtuvieron al irradiar la muestra con un haz de 3 MeV de partículas alfa en la misma región y durante todo el tratamiento térmico. Los espesores iniciales para las películas, por oscilación de cristal de cuarzo, son: Fe 4000 Å, Cu 6000 Å. El análisis térmico consta de dos etapas: la primera en la cual la temperatura se incrementa, denominada de calentamiento, constituida por dos rampas de temperatura, de T_A a 600 °C y de 600 a 700 °C, ambas con tiempo de rampa de 5 minutos. La muestra permanece a 600 °C durante 50 minutos, en este intervalo de tiempo los perfiles de los espectros permanecen prácticamente constantes. A 700 °C la muestra permanece por un intervalo de 155 minutos,

observándose un fuerte cambio en los perfiles de los espectros, señal inequívoca de movimiento de materia. La segunda etapa corresponde al enfriado de la muestra. La rampa de temperatura es de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ a T_A , con un tiempo de rampa de 190 minutos. No se observan cambios de importancia en los espectros. Tratando de analizar a mayor profundidad, se incrementa la energía del haz a 3.7 MeV . Los espectros permanecen invariables. El tiempo entre la toma de espectros es de aproximadamente 10 minutos. Al inicio y al final del análisis se observa que a ciertos intervalos de temperaturas (calentamiento $T_A - < 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, enfriado $650\text{ }^{\circ}\text{C} - T_A$), los espectros prácticamente no cambian, por lo que no se representan el total de espectros tomados en la figura.

La Figura 7.6 muestra la secuencia de espectros RBS, partículas alfa 3 MeV misma región, asociados al análisis térmico de la muestra implantada presentada en las Figs. 7.1(c) y (d) y en la sección 7.3.3. El análisis térmico consta nuevamente de un calentamiento y un enfriado. La primer parte se realizó en dos etapas: la primera, con una rampa de temperatura ambiente a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 80 minutos, con un tiempo de rampa de 5 minutos; la segunda, con una rampa de 600 a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 100 minutos. Esta segunda etapa tuvo a su vez 4 subrampas: $600 - 620$, $620 - 650$, $650 - 670$ y $670 - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, con tiempos de rampa de 2 minutos y subtiempos de análisis de 20, 20, 30 y 30 minutos respectivamente.

El enfriado se realiza sin ningún aditamento hasta alcanzar $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un tiempo total de análisis térmico de 300 minutos. El tiempo entre la toma de espectros es de entre 5 y 7 minutos. Durante el enfriamiento se observa que al rebasar la muestra los $660\text{ }^{\circ}\text{C}$, los espectros prácticamente no cambian, por lo que no se presentan el total de éstos.

De manera general, en la primera etapa de ambos análisis y hasta una temperatura de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, los espectros son muy semejantes a los presentados en las secciones 7.3.2 y 7.3.3, respectivamente; sin embargo, los espectros cambian drásticamente en la segunda rampa de esta etapa. Estos últimos espectros son casi imposibles de simular por el programa RUMP, de manera que en esta parte del análisis térmico RBS deja de ser una técnica apropiada para la obtención de perfiles de concentración para este sistema particular y por la evolución observada.

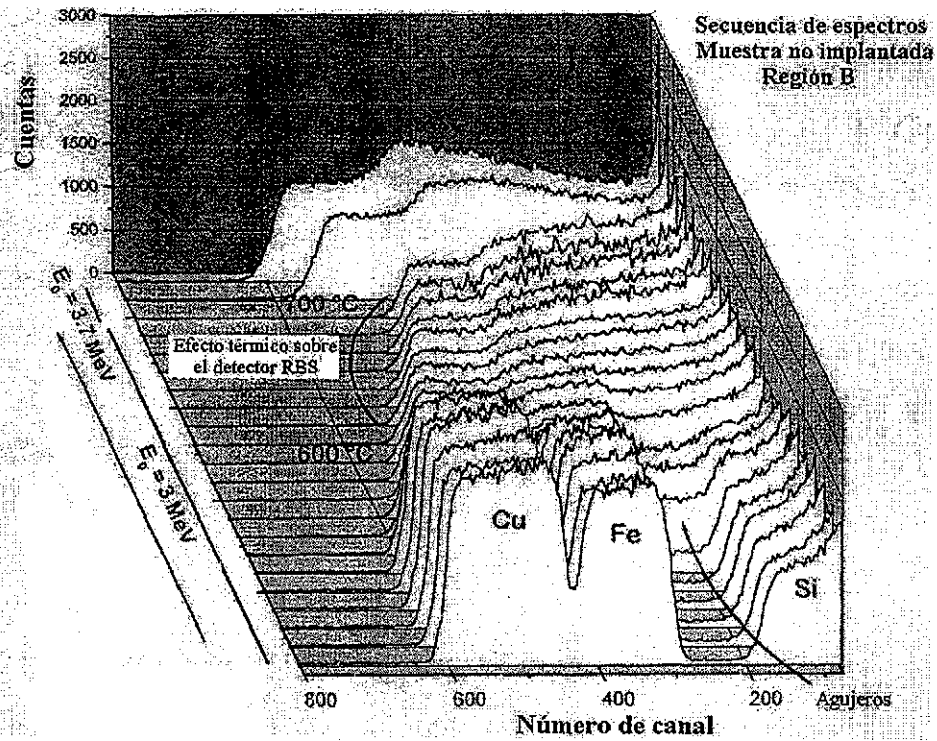


Figura 7.5 Secuencia de espectros RBS asociados al análisis térmico de la muestra no implantada, región B, de la Fig. 7.1(b).

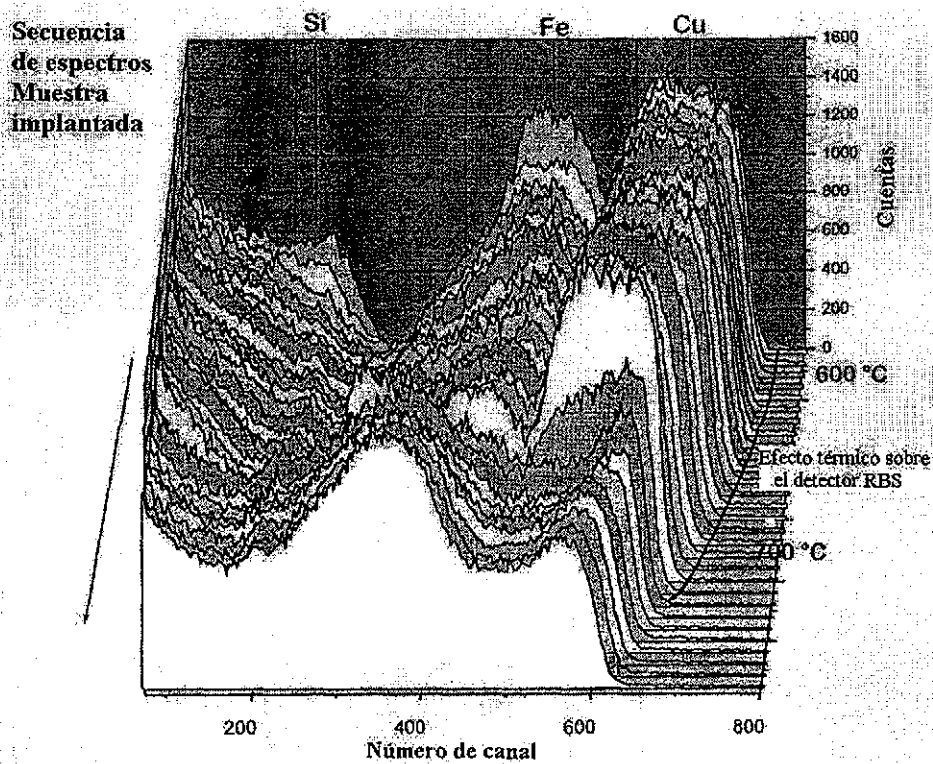


Figura 7.6 Secuencia de espectros RBS asociados al análisis térmico de la muestra implantada de las Figs. 7.1(c) y (d).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

7.3.5 Estados finales.

La figura 7.7 muestra los espectros RBS, 3 MeV partículas alfa, correspondientes al estado final de las distintas muestras después de ser sometidas al análisis térmico; para una mejor comparación, se incorpora el espectro de una muestra de referencia.

Con respecto a la muestra de referencia, la región A de la muestra no implantada (Fig. 7.1b) presenta una ligera difusión en la interfase Fe-Cu, en congruencia con la sección 7.3.2. Para la región B de la misma muestra, existe una gran coherencia entre lo observado y los espectros obtenidos, el espectro correspondiente es totalmente disímil al anterior. Nuevamente la simulación RUMP es difícil y compleja, situación que se repite en el caso del último espectro correspondiente a la muestra implantada. RBS no permite distinguir entre el Fe y el Cu para establecer el perfil de concentraciones.

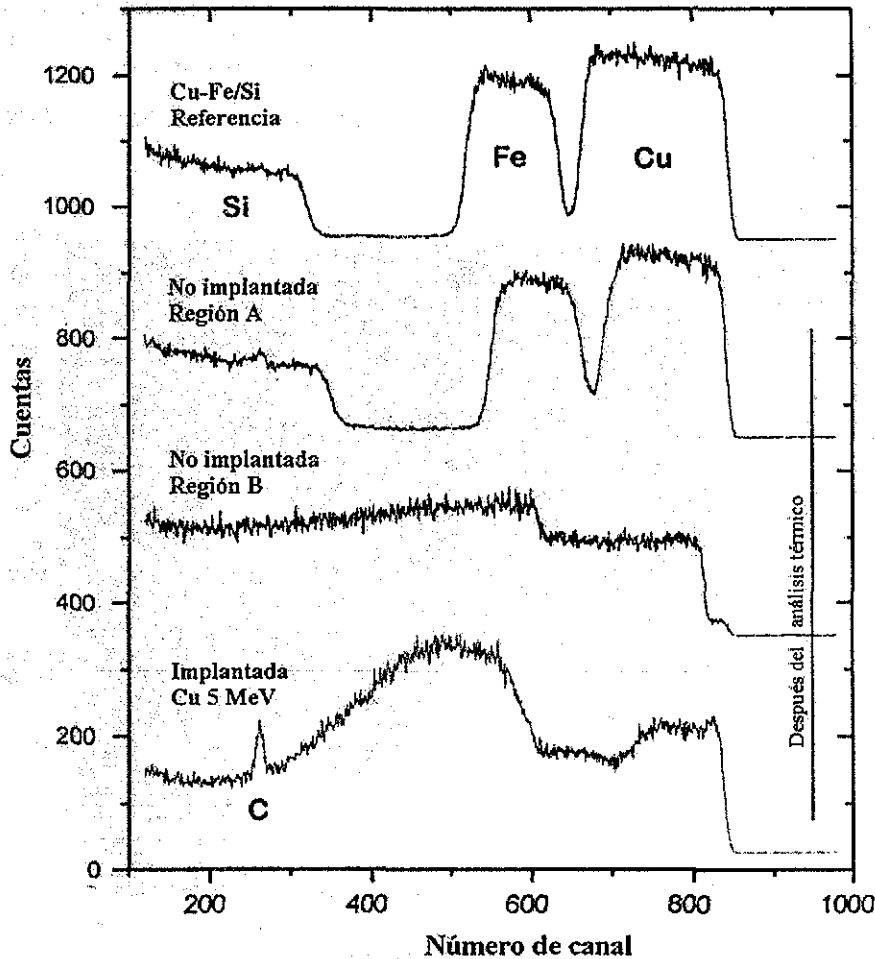
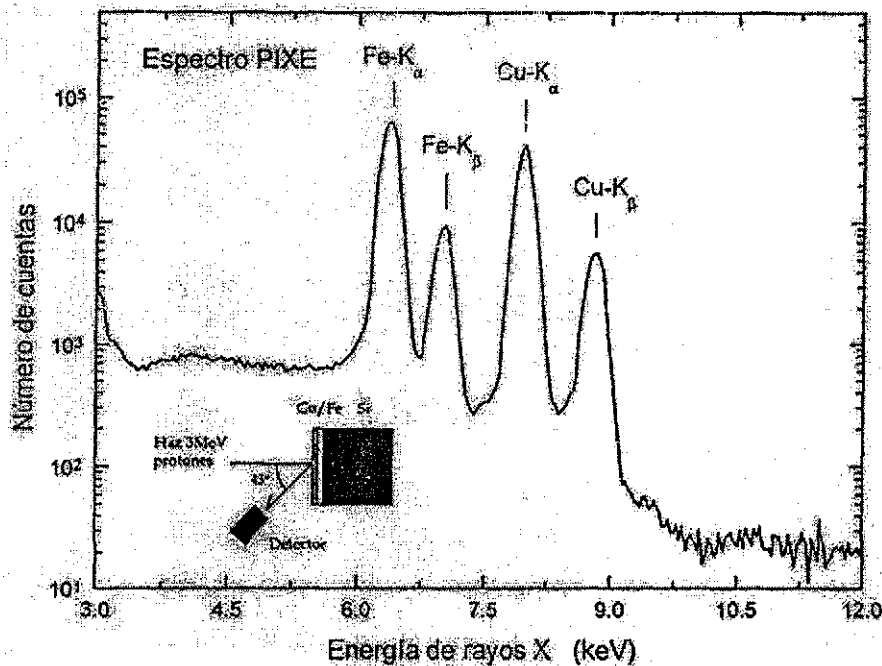


Figura 7.7 Espectros RBS para estados finales de las muestras del sistema Fe-Cu.

7.4 Análisis por PIXE.

La figura 7.8 muestra el espectro PIXE típico para el sistema Cu-Fe/Si, en este caso el espectro se obtuvo con un haz de protones de 3 MeV en vacío. Se observan las líneas de rayos X k_{α} y k_{β} características de ambos elementos. El área bajo estos picos es la cantidad o intensidad de rayos X registrados en cada una de las líneas de emisión y puede calcularse con ayuda de distintos programas de cómputo realizados para tal fin; esta cantidad de rayos X es proporcional a la concentración del elemento en la muestra. El cambio en la altura y, por consiguiente, en el área de los picos nos permite obtener el cambio en la concentración elemental en la muestra. El cambio en la energía del haz del acelerador nos permite modificar la profundidad de análisis en la muestra, y realizar el análisis D-PIXE.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 7.8 Espectro PIXE del sistema Fe-Cu sobre Si, muestra de referencia.

7.4.1 Muestra no implantada, análisis térmico completo.

La Figura 7.9 presenta la gráfica de las razones de intensidades de rayos X contra el tiempo de análisis térmico para la región B de la muestra no implantada de las Figs. 7.1b, 7.5 y 7.7. Éstas se obtuvieron de espectros PIXE adquiridos de manera simultánea a los espectros RBS de la misma región y secuencia del proceso térmico correspondiente. Cabe señalar que se trata de espectros PIXE obtenidos con haces de partículas alfa de 3 MeV.

Las condiciones del análisis térmico se presentaron en la sección 7.3.4. En la primera etapa, en la rampa de $T_A = 600\text{ }^\circ\text{C}$ las concentraciones de Cu y Fe permanecen prácticamente constantes. A $700\text{ }^\circ\text{C}$ las razones de Fe y Cu decrecen en un intervalo de 155 minutos, observándose un mayor decrecimiento en la intensidad de Cu, llegando a un valor casi constante. En la segunda etapa, que corresponde al enfriado de la muestra, las razones tienden a incrementarse, pero quedan muy por debajo de su valor inicial. Después de alcanzar un valor máximo, aproximadamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$, éstas varían ligeramente hasta llegar a la temperatura ambiente. De hecho, no se observa cambio significativo en las razones para temperaturas menores a $50\text{ }^\circ\text{C}$.

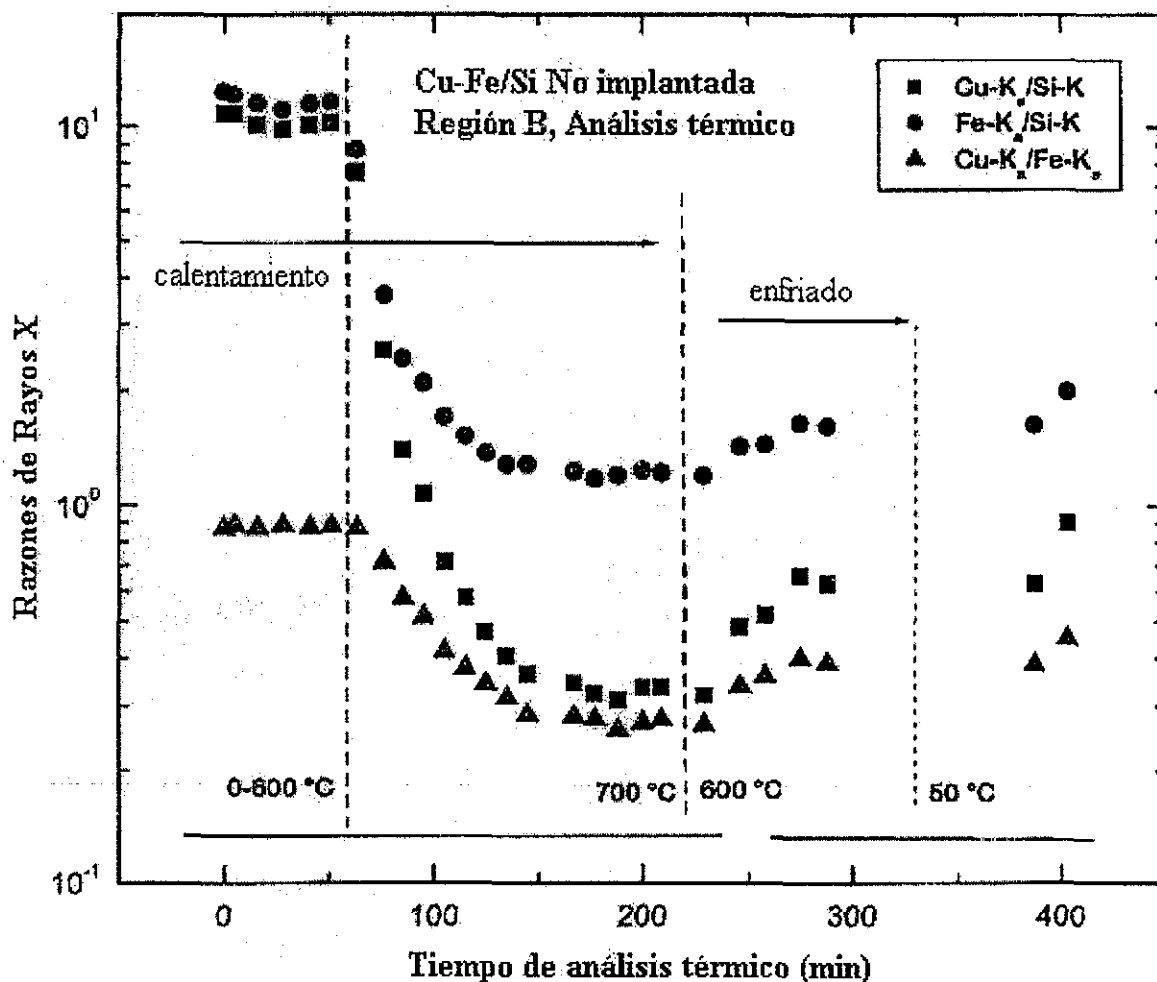


Figura 7.9 Razones de intensidades de rayos X vs tiempo de análisis térmico, muestra no implantada.

7.4.2 Muestra implantada, análisis térmico completo.

La Figura 7.10 presenta la gráfica de las razones de intensidades de rayos X contra el tiempo de análisis térmico de una muestra del sistema Fe-Cu implantada con iones de Cu^{2+} , de energía 5 MeV y con una fluencia de 1.75×10^{19} átomos/cm². Los espesores iniciales de las películas son de 6000 Å para la de Cu y 4500 Å para la de Fe, obtenidos por oscilación de cristal de cuarzo. Al igual que en la secuencia descrita en la sección 7.4.1, las razones de rayos X se obtuvieron de los espectros adquiridos con partículas alfa de 3 MeV de la misma región que la secuencia RBS. Las condiciones del análisis térmico se presentaron en la sección 7.3.4.

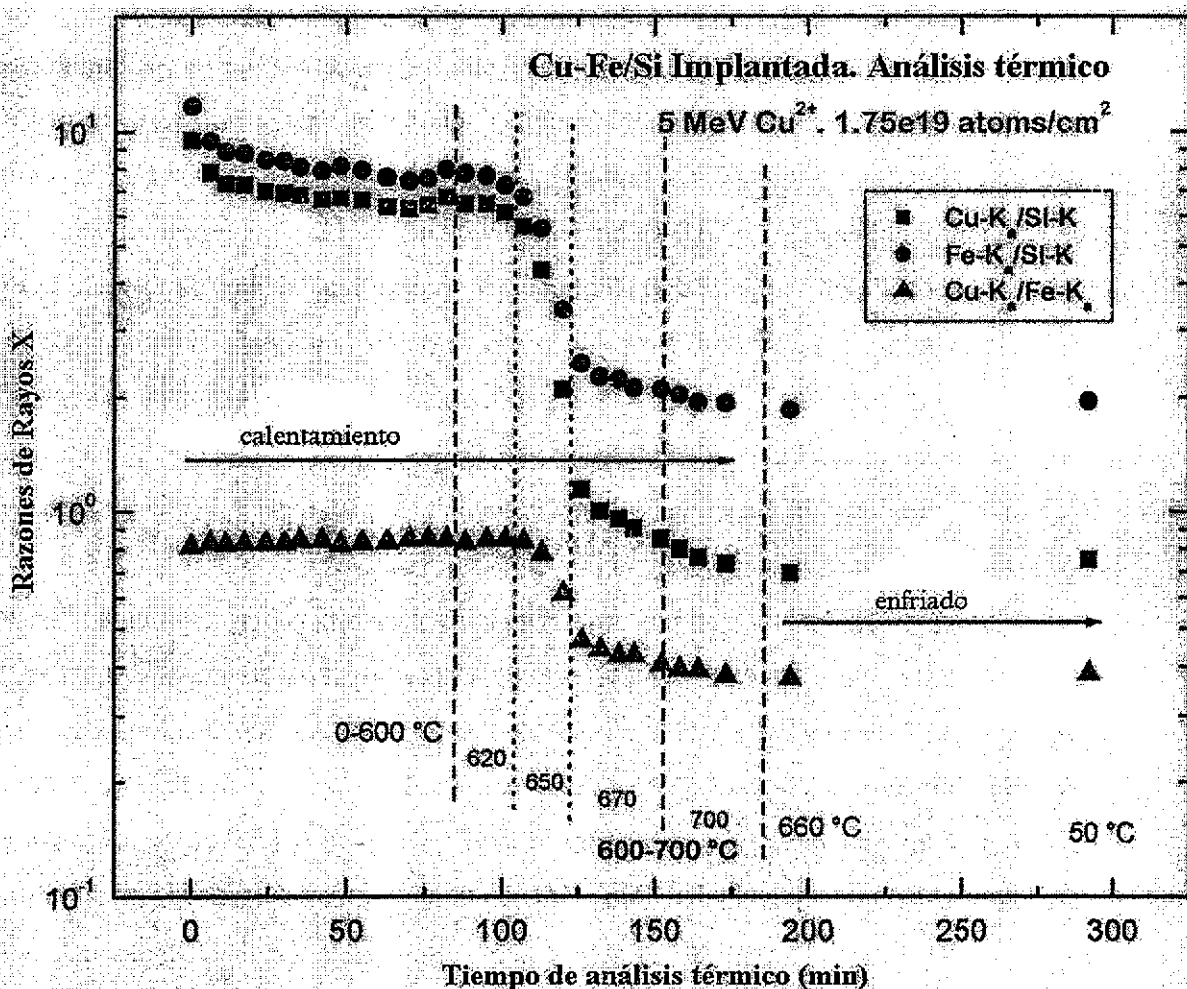


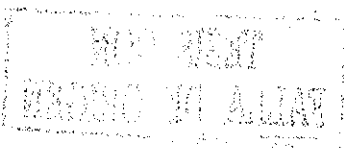
Figura 7.10 Razones de intensidades de rayos X vs tiempo de análisis térmico, muestra implantada: Cu^{2+} , energía 5 MeV, fluencia 1.75×10^{19} átomos/cm²

Se observa que las razones de Cu y Fe decrecen con respecto al Si, podemos decir entonces que ocurre cualquiera de estas dos situaciones: tanto el Cu como el Fe disminuyen su concentración, o bien el Si aumenta la suya, ambas en función del tiempo y la temperatura. Por otro lado, la razón Cu/Fe indica que las concentraciones individuales permanecen prácticamente constantes desde la T_A hasta $620\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura a partir de la cual esta razón decrece hasta alcanzar un nuevo estadio de constancia a partir de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un tiempo de análisis de 180 minutos. En este caso, al finalizar el análisis térmico el sistema no tiende a recuperar las concentraciones iniciales.

7.5 Análisis por PIXE Diferencial.

Cuando se analiza un material no homogéneo, los picos del espectro PIXE cambiarán como una función de la energía del haz dependiendo, principalmente, de la composición elemental de la muestra y la absorción de los rayos X. Además, se deben considerar efectos secundarios, en este caso, fluorescencia de rayos X. Ya que el perfil de concentraciones elementales se determina por razones de rayos X como función de la energía del haz incidente, en general, el perfil de profundidad determinado por D-PIXE podría tener más de una solución. Se garantiza la solución única para al menos una de las siguientes condiciones de frontera: i) la composición media elemental de la superficie extrema, ii) la composición media elemental de la muestra en volumen. En nuestro caso está garantizada ya que la composición del sustrato es de Si en una profundidad mayor al alcance de protones y partículas alfa en el sistema Cu-Fe /Si [66].

Para todos los análisis PIXE presentados en esta sección se emplearon haces de partículas alfa de entre 1 y 4 MeV, las muestras fueron irradiadas en vacío cambiando de manera directa la energía del haz. Esto dado que el alcance de protones de energías similares supera por mucho la región de interés para el análisis en este tipo de materiales. Para lograr disminuir el alcance de protones a una profundidad de análisis similar al de partículas alfa de 1 a 4 MeV se requieren haces de protones menores a 1 MeV. Por otra parte, la resolución en profundidad es menor para protones que para partículas alfa. Ambos factores determinaron el uso de partículas alfa. Para el caso de estudios en los que se requieren análisis de profundidades mayores a varios micrómetros es más conveniente el uso de protones.



7.5.1 Muestra no implantada, análisis térmico completo.

La Figura 7.11 presenta las gráficas de razones de rayos X en función de la energía del haz incidente. Corresponden a las regiones A y B de la muestra no implantada presentada en la Figura 7.1b, una vez que ha finalizado el análisis térmico. Los espectros RBS correspondientes a la región B se mostraron en la Figura 7.5, y para el estado final de ambas regiones en la Figura 7.7.

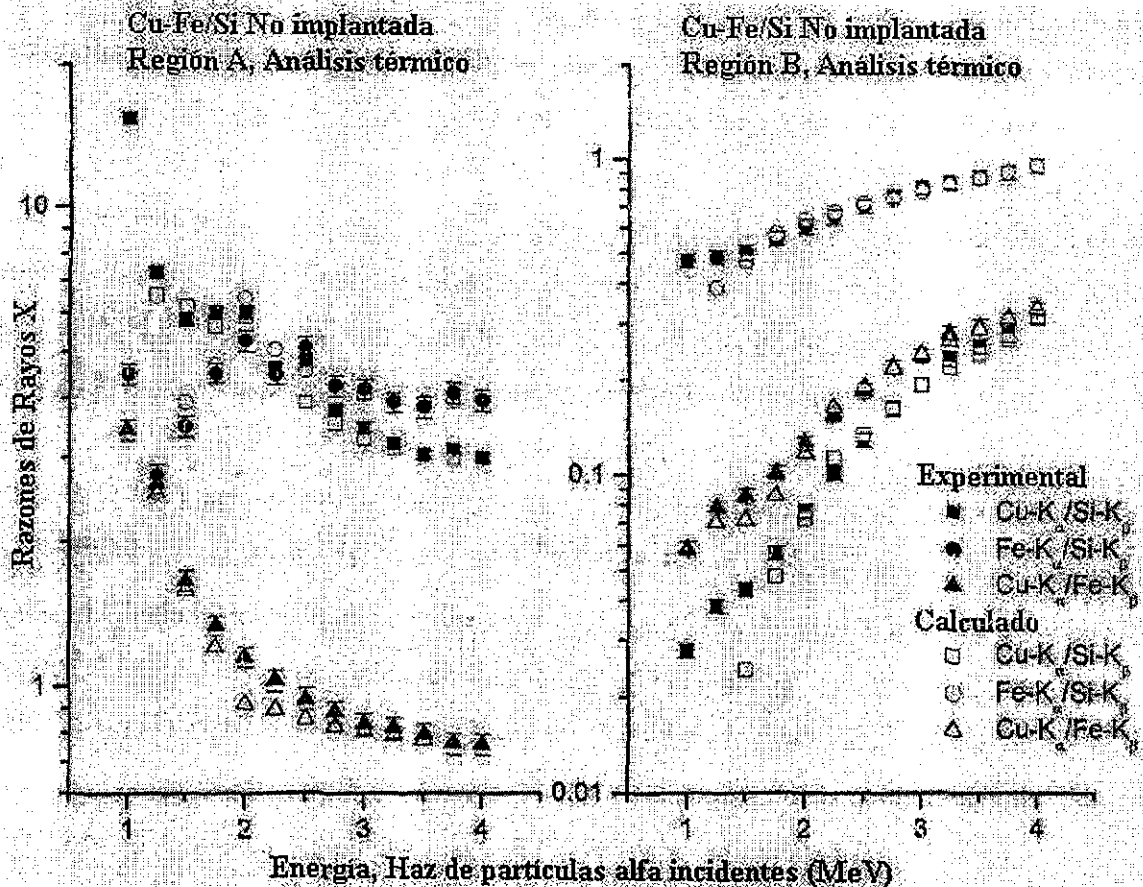


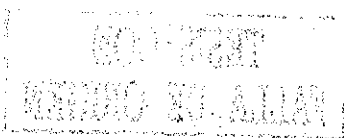
Figura 7.11 Razones de rayos X vs Energía del haz incidente. Muestra no implantada, regiones A y B, análisis térmico aplicado.

Se presentan las razones de intensidades de rayos X experimentales y calculadas. Las experimentales se obtienen del espectro PIXE mediante el cálculo de las áreas bajo los picos correspondientes a las líneas características de los rayos X del Fe, Cu y Si, determinadas mediante el programa AXIL. Las calculadas se obtienen mediante el programa PIXBOY, el cual fue modificado para relizar los cálculos con partículas alfa. La

metodología de análisis de datos consiste en que, una vez obtenidas las razones experimentales, se procede a simular éstas por PIXBOY partiendo de la energía incidente del haz. La cantidad de rayos X detectados depende de la concentración de los elementos en la muestra, de manera que modificando las concentraciones elementales en la muestra se reproduce el valor de la razón experimental. Al igual que con la simulación RUMP, la simulación por PIXBOY puede ser compleja, por lo que en algunos casos la simulación termina cuando se tiene la mejor aproximación de las razones experimentales.

De esta manera, se obtienen las gráficas de la Figura 7.12, en la cual se tiene la concentración elemental como función de la profundidad en la muestra. La profundidad la determina PIXBOY a partir del poder de frenado (ecuación 1.14) de la muestra. Para la región A, se observa que la concentración de Cu disminuye conforme la profundidad aumenta, mientras que la concentración de Fe aumenta hasta una profundidad de 1200 Å, a partir de la cual disminuye drásticamente. La concentración de Si permanece prácticamente en cero hasta la profundidad señalada, en la cual aumenta. Entre 200 y 800 Å se observa una zona de gran movilidad; particularmente de 500 a 800 Å la concentración de Fe rebasa a la de Cu y la de Si aumenta ligeramente. Estos resultados confirman que el análisis térmico induce una difusión o mezclado de material en la muestra. Se tiene la concentración superficial Cu 73, Fe 27, Si 0 de % en masa; para la interfase (~6000 Å) tenemos Cu 41, Fe 45 y Si 4 % masa. Una vez que se rebasan las películas (~10000 Å) se tiene el cambio de concentraciones Cu 18, Fe 80, Si 2, a Cu 1, Fe 2, Si 97 % masa. Las concentraciones son coherentes con respecto de los espesores iniciales de las películas, Cu 6000 Å, Fe 4000 Å.

La región B muestra un perfil de concentraciones consistente con lo observado por microscopía óptica y por RBS. En este caso, la concentración de Si crece conforme aumenta la profundidad, mientras que la concentración de Fe disminuye. La concentración de Cu permanece prácticamente constante y casi igual a cero. La concentración superficial es Cu 1, Fe 39 y Si 60 % masa. Para el final de las películas tenemos Cu 2, Fe 33 y Si 65 % masa. Curiosamente, se detecta Cu y Fe a profundidades mayores que la suma de los espesores de las películas iniciales, a 17500 Å tenemos Cu 3, Fe 21, Si 76; a 25000 Å Cu 4, Fe 5, Si 91 y a 28000 Å Cu 0, Fe 0, Si 100 % masa.



Los perfiles de concentración para estas muestras se presentan en las Tablas 7.6 y 7.7, respectivamente.

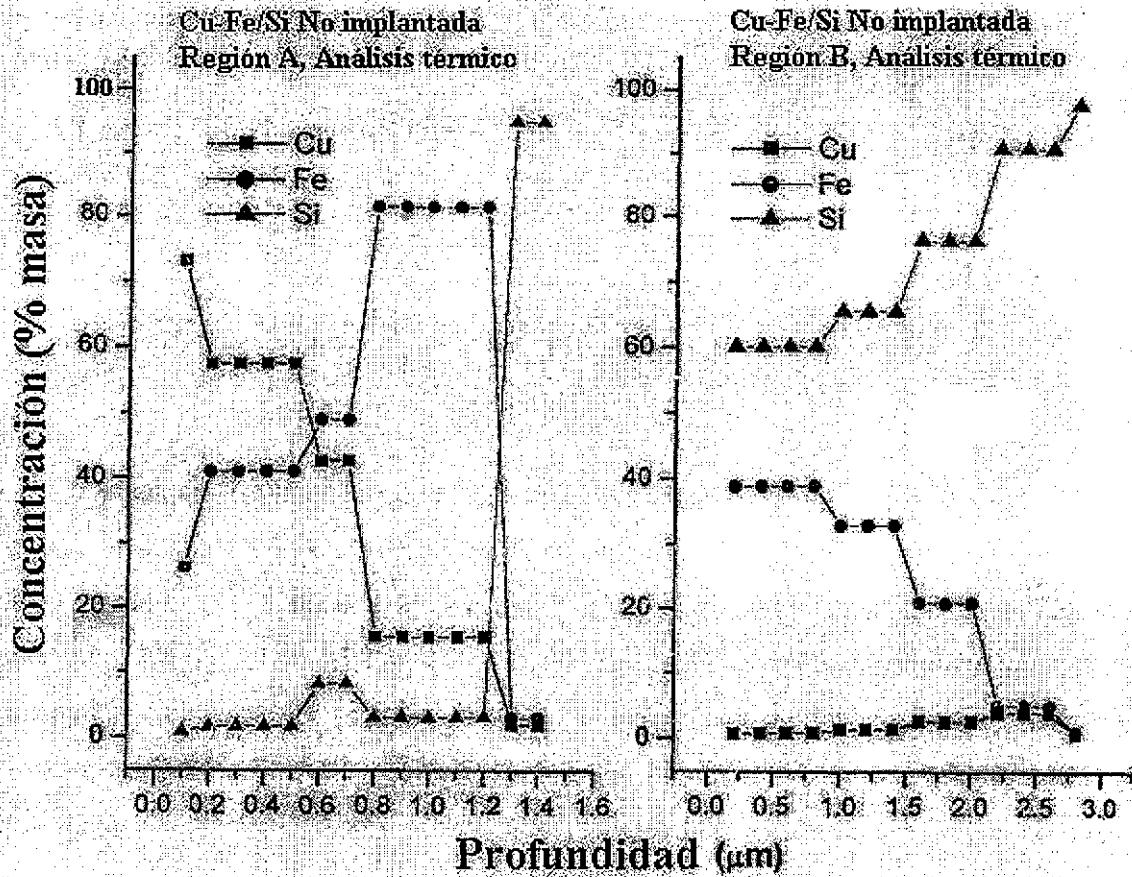


Figura 7.12 Concentración elemental vs Profundidad. Muestra no implantada, regiones A y B, análisis térmico aplicado.

Tabla 7.6 Perfil de concentraciones para muestra no implantada, Región A, obtenido por simulación PIXBOY.

Región A				
Muestra no implantada		Concentraciones [% masa]		
Sí análisis térmico				
Capa*	Espesor [Å]	Cu	Fe	Si
1(1)	1000	73	26	1
2(4)	4000	58	41	1
3(2)	2000	49	42	9
4(4)	5000	15	82	3
5(2)	2000	1	1	98

*El número entre paréntesis indica el número de energías utilizadas en la técnica PIXE diferencial para la obtención de la concentración en la "Capa" Correspondiente.

Tabla 7.7 Perfil de concentraciones para muestra no implantada, Región B, obtenido por simulación PIXBOY.

Región B				
Muestra no implantada		Concentraciones [% masa]		
Si análisis térmico				
Capa*	Espesor [Å]	Cu	Fe	Si
1(4)	8000	1	39	60
2(3)	6000	2	33	65
3(3)	6000	3	21	76
4(3)	6000	4	5	91
5(1)	2000	0	0	100

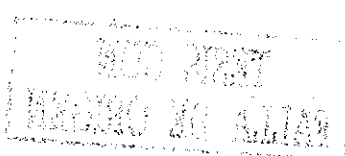
*El número entre paréntesis indica el número de energías utilizadas en la técnica PIXE diferencial para la obtención de la concentración en la "Capa" Correspondiente.

7.5.2 Muestras de referencia e implantada, análisis térmico completo.

Las Figuras 7.13 y 7.14 presentan un análisis similar al presentado. Se consideran los casos de una muestra no implantada y una muestra implantada, ambas después de aplicarles el análisis térmico y con espesores de las películas de Cu y Fe de 6000 Å, obtenidos por oscilación de cristal de cuarzo. La muestra no implantada es semejante a la presentada en la sección 7.3.2; y la muestra implantada similar a la de la sección 7.3.3, excepto en la afluencia de la implantación; asimismo, los análisis térmicos son similares al correspondiente a la Figura 7.6.

En la Figura 7.13 se dan las razones de rayos X de ambas muestras utilizando, nuevamente, el programa AXIL.

En la Figura 7.14, para la muestra no implantada se observa un perfil de concentraciones consistente con el perfil obtenido por RBS, para la muestra correspondiente presentada en la sección 7.3.2. Subsuperficialmente se tiene una concentración de Cu 88, Fe 12, Si 0 % masa, la concentración de Cu disminuye conforme se alcanza mayor profundidad y simultáneamente la de Fe aumenta. Para la interfase se tiene Cu 56, Fe 41, Si 3 % masa, en la profundidad correspondiente a la finalización de las películas se tiene Cu 1, Fe 75, Si 24 % masa, a partir de una profundidad de 14000 Å la concentración final es Cu 2, Fe 6 y Si 92 % masa. Para una mejor comparación con lo obtenido por RBS, se presentan estos resultados en la Tabla 7.8.



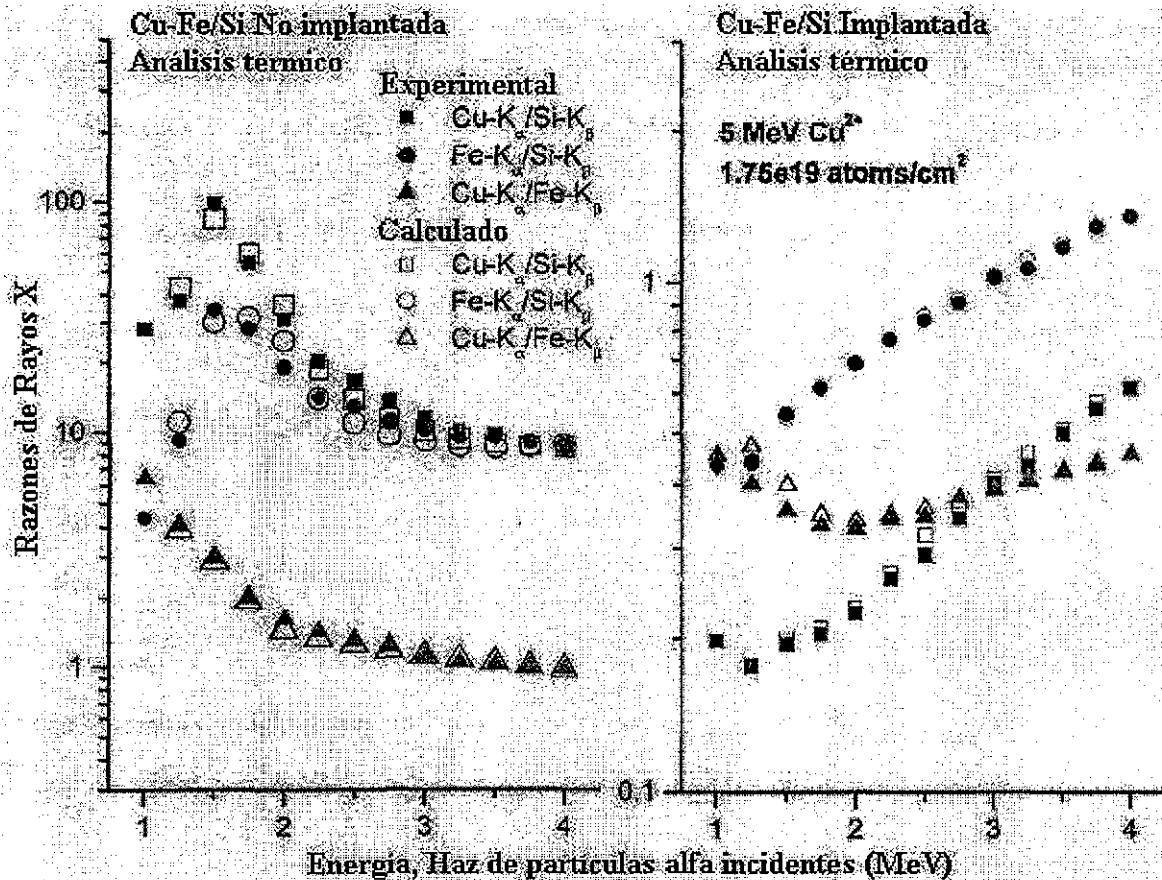


Figura 7.13 Razones de rayos X vs Energía del haz incidente. Muestras no implantada e implantada, 5 MeV Cu²⁺, 1.75 x 10¹⁹ átomos/cm². Análisis térmico aplicado.

Se observa una perfil "general" de concentraciones en las tablas 7.4 y 7.8. Es decir, se tiene gran concentración de Cu en superficie, una zona de intercambio en los valores de las concentraciones en la cual el Fe aumenta y el Cu disminuye, y otra zona donde el Fe desaparece y el Si crece.

La diferencia en espesores y número de capas consideradas radica en la sensibilidad y el poder de resolución de ambas técnicas.

El perfil de concentraciones por PIXBOY para la muestra implantada también se presenta en la Figura 7.14. En este caso el Cu presenta un concentración prácticamente constante y casi igual a cero. La concentración subsuperficial es Cu 2, Fe 23, Si 75 %masa, a partir de la cual la concentración de Si crece y la de Fe disminuye, la de Cu disminuye a cero. La Tabla 7.9 presenta el perfil correspondiente.

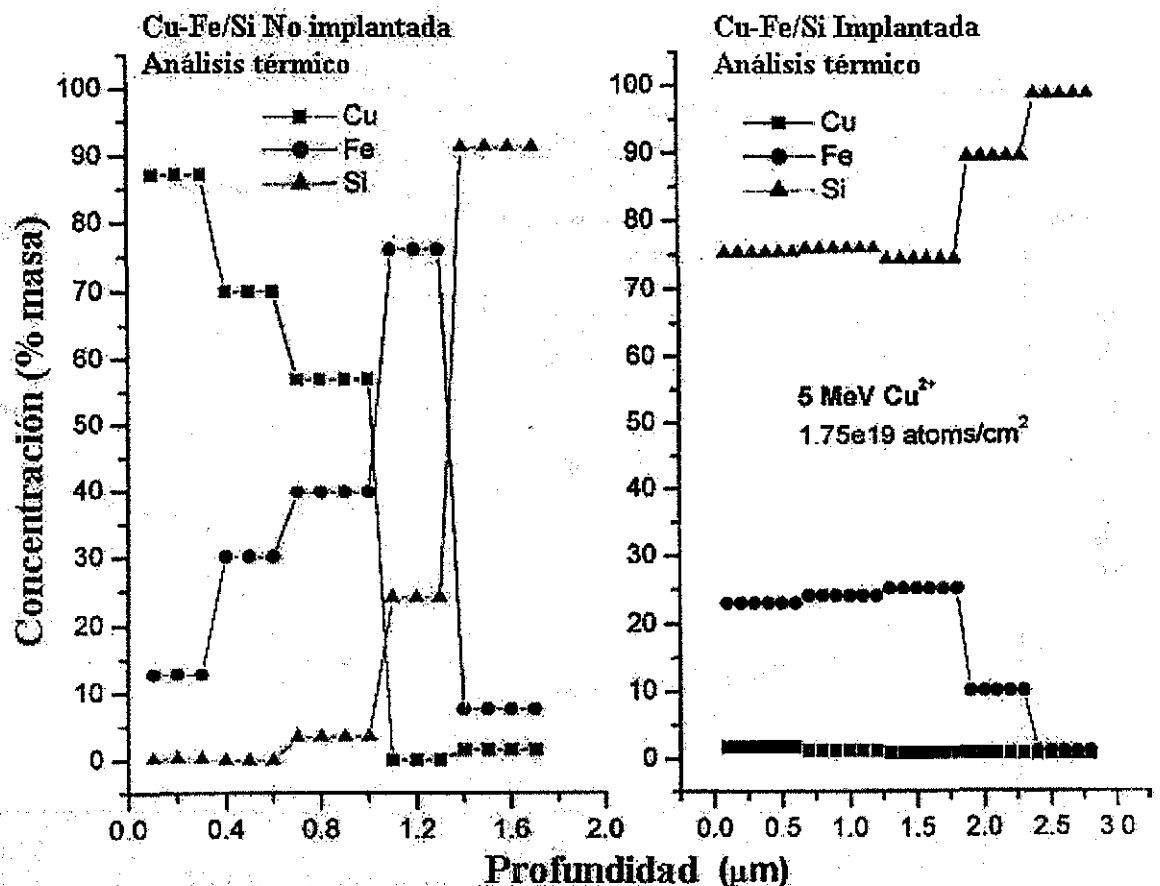


Figura 7.14 Concentración elemental vs Profundidad. Muestras no implantada e implantada, 5 MeV Cu²⁺, 1.75x10¹⁹ átomos/cm². Análisis térmico aplicado

Tabla 7.8 Perfil de concentraciones para muestra no implantada por simulación PIXBOY.

Muestra no implantada				
No implantada		Concentraciones [% masa]		
Sí análisis térmico				
Capa*	Espesor [Å]	Cu	Fe	Si
1(3)	3000	88	12	0
2(3)	3000	70	30	0
3(4)	3000	56	41	3
4(3)	4000	1	75	24
5(4)	4500	2	6	92

*El número entre paréntesis indica el número de energías utilizadas en la técnica PIXE diferencial para la obtención de la concentración en la "Capa" Correspondiente.

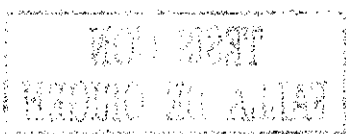


Tabla 7.9 Perfil de concentraciones para muestra implantada obtenido por simulación PIXBOY.

Muestra implantada				
Cu^{2+} , 7.5×10^{17} atom/cm ² , 5 Mev		Concentraciones [% masa]		
Si análisis térmico				
Capa*	Espesor [Å]	Cu	Fe	Si
1(6)	6000	3	22	75
2(6)	6500	1	23	76
3(6)	5500	0	26	74
4(5)	5000	0	10	90
5(5)	5000	0	0	100

*El número entre paréntesis indica el número de energías utilizadas en la técnica PIXE diferencial para la obtención de la concentración en la "Capa" Correspondiente.

CAPÍTULO OCHO

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

8.1 Producción del sistema Cu-Fe/Si.

La presencia de agujerillos en las muestras del sistema bajo estudio observadas por microscopía óptica se han reportado y estudiado de manera consistente [67]. Este hecho está asociado más al diseño de la cámara de evaporación y a la limpieza del sustrato que a los parámetros propios de la técnica de evaporación por cañón de electrones. Se tiene también una diferencia en los espesores de las películas determinados por las técnicas de oscilador de cuarzo y RBS. Dado que tanto la medición de espesores por RBS y el proceso de limpieza de los sustratos están bastante establecidos, además de que el proveedor mismo del sistema de medidor de espesores por oscilación de cuarzo recomienda varias alternativas en la posición del cristal dentro de la cámara, entonces se considera el diseño de la cámara como causa mayormente probable de tales aspectos. Cabe decir que en la decisión de depositar películas de espesores 2000 – 8000 Å influyó el hecho de que espesores menores o mayores a este intervalo presentaban problemas de tensiones internas (internal stress) y adherencia en las películas.

8.2 Análisis por RBS.

Los resultados obtenidos por RBS para las muestras de referencia, implantadas y no implantadas bajo análisis térmico son satisfactorios; es decir, los espectros pueden ser simulados y obtener así el perfil de concentraciones de tales muestras. Es importante destacar que para las muestras implantadas y algunas no implantadas que se han sometido al análisis térmico, los resultados obtenidos son bastante disímiles entre muestras semejantes. Un ejemplo es la muestra no implantada de la Figura 7.1, en sus regiones A y B. Para estas muestras particulares RBS no puede usarse para determinar los perfiles de concentración correspondientes. La simulación de tales espectros por RUMP es sumamente

compleja y extremosa para determinados parámetros, lo que en la mayoría de los casos la hace prácticamente imposible.

Aunado a lo anterior debemos considerar el efecto que el sistema térmico induce sobre los detectores de RBS. Como se dijo en el desarrollo experimental, el horno empleado en calentar las muestras es eléctrico, por lo cual utiliza una resistencia como medio calefactor. Esta resistencia incandesce y aumenta su intensidad conforme se exige una mayor temperatura. La emisión de radiación se vuelve significativa para una temperatura alrededor de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figs. 7.5 y 7.6) aproximadamente, modificando el espectro RBS inherente. De manera práctica, se trata de un cuerpo negro que interfiere en la detección de las partículas dispersadas. El estudio detallado de tales fenómenos no se ha llevado a cabo, aunque efectos similares se han observado anteriormente [65].

Sin embargo, RBS da información cualitativa sobre las muestras del sistema en estudio, aún cuando pierde su capacidad cuantitativa. La Fig. 7.2 presenta el espectro RBS de una muestra de referencia. La región asociada a la interfase Fe-Cu está apenas por encima de la línea base de los espectros. Se ha reportado que, sin importar el método de depósito, todo sistema en multicapas presenta una pequeña región de difusión o mezclado en las interfases [68]. Aunque la simulación RUMP (Tabla 7.3) del espectro es satisfactoria sin considerar tal mezclado (lo que garantiza una interfaz delgada), el espectro nos permite visualizarla. Al espectro se le ha sobrepuesto una simulación de una película uniforme de concentración 50% Cu, 50% Fe, con espesor igual a la suma de los espesores individuales de las películas. La simulación predice una disminución, que debería darse gradualmente, de las alturas de los picos de Cu y Fe al tiempo del crecimiento de un pico intermedio a éstos con una altura de similar tendencia; de particular interés es observar que los perfiles de Cu, Fe y Si no cambian de posición, así como el perfil de Si apenas si es modificado. Bajo estas premisas, el monitoreo del mezclado de las películas de Fe y Cu es factible, las inconveniencias a resolver serían por parte del sistema térmico asociado para inducir este mezclado, o bien la difusión de las películas entre sí, o probablemente hacia el sustrato.

El punto asociado a la interfase Cu-Fe está por encima de la línea base de los espectros de las Figuras 7.3 y 7.4. Puesto que no se tiene un decremento significativo en las alturas de los picos de Cu y Fe, los espectros RBS presentan dos procesos distintos para una misma región. Para la primer figura esto se debe principalmente a que se ha inducido una

ligera difusión mediante el incremento de temperatura a valores menores que las temperaturas de fusión, con el consecuente incremento en la magnitud de la región de mezclado. En la Figura 7.4, que corresponde a una muestra implantada, además del punto indicado, se tienen deformaciones en los perfiles y un incremento en la altura del espectro en la región asociada a la interfase Si-Fe. La Figura 8.1 presenta la simulación de las trayectorias de los iones de Cu por el programa SRIM2000, al incidir sobre el sistema Fe-Cu. Se observa que los iones de Cu atraviesan la película de Cu, depositándose algunos en la película de Fe, pero la gran mayoría en la subsuperficie del sustrato. El espectro RBS nos indica entonces preferencialmente un daño en la interfase Cu-Fe, así como una posible difusión de Fe hacia el sustrato inducida por las colisiones de los iones de Cu.

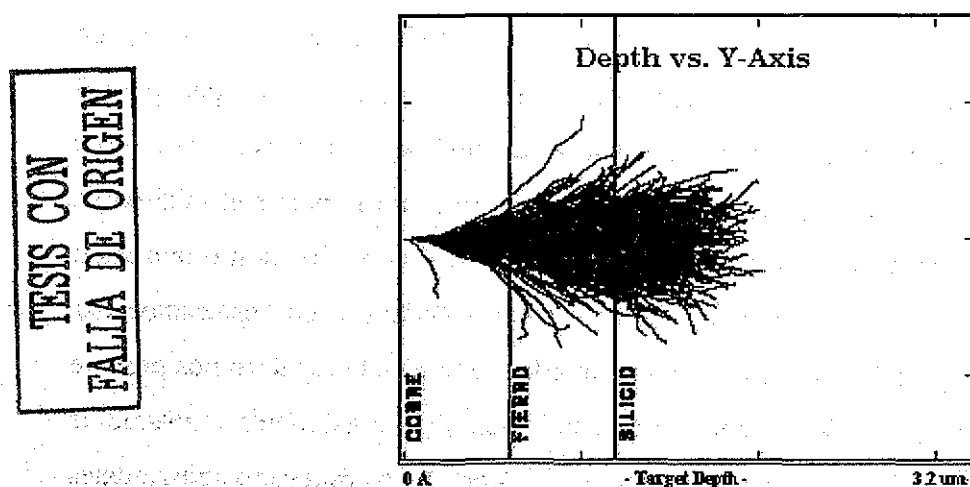


Figura 8.1 Trayectorias de iones de Cu^{2+} , 5 MeV, implantándose sobre una muestra del sistema Cu-Fe, espesor de las películas, 6000 Å cada una. Obtenidas por el programa SRIM2000.

La secuencia de espectros RBS mostradas en las Figuras 7.5 y 7.6 nos presenta una evolución del sistema Cu-Fe muy distinta a la de una mezcla uniforme de Cu y Fe, según la simulación presentada en la Figura 7.2. En ambas figuras se distinguen dos efectos importantes: el primero es la pérdida del perfil de Si a una temperatura de 600 °C con un tiempo de análisis térmico de 60 minutos; esto implica, además, la incapacidad de monitorear la interfase Fe-Si mediante RBS. En primera instancia asumimos este hecho al aumento de la cantidad de agujerillos en el sistema o bien, al incremento en el diámetro de

los agujerillos iniciales. El segundo efecto se observa en los primeros minutos posteriores al incremento de la temperatura a 700 °C; ahora los espectros cambian rápidamente, perdiéndose la interfase Cu-Si y obteniendo los espectros finales mostrados. En este caso tenemos una rápida recombinación de las concentraciones de los elementos presentes, este proceso de recombinación después de cierto tiempo se vuelve lento terminando por alcanzar un estado de concentraciones casi constante. Se debe considerar además, que a esta temperatura se empiezan a tener efectos térmicos sobre el detector de RBS, concretamente en la cantidad de fotones emitidos por la resistencia del horno que pueden llevar a una saturación del detector. En la Figura 7.5 se muestra el intento de salvar este aspecto incrementando la energía del haz incidente, con resultados, desafortunadamente, no satisfactorios.

8.3 Análisis por PIXE y PIXE Diferencial.

El monitoreo por PIXE de la evolución del sistema Fe-Cu bajo análisis térmico se presenta en las Figuras 7.9 y 7.10 para las muestras indicadas. Estas gráficas nos muestran una baja en las concentraciones de los elementos Fe y Cu conforme aumenta el tiempo de análisis térmico; observándose que la disminución de la concentración de Cu es mayor a la de Fe. Esta situación es, sin duda, indicativa de la ocurrencia de una remoción de material que puede estar ligada a un proceso de difusión, o bien, a un proceso de mezclado. El decremento de las concentraciones implicaría que existe material que se está perdiendo, para tal caso, se pierde mayor cantidad de Cu que de Fe. Sin embargo, cabe mencionar que el área de análisis es igual al área del haz incidente, que en este caso tiene un diámetro de 1 mm. Por tal razón, la pérdida de material puede estar asociada a un reacomodo, bastante extremo, del mismo. De esta manera, las características de los mecanismos de remoción de material se vuelven importantes, ya que determinarían si se tienen procesos de difusión o de mezclado de material.

La Figura 7.11 presenta los resultados de PIXE Diferencial y la simulación PIXBOY de las razones experimentales obtenidas para las regiones de la muestra de la Figura 7.1b. A partir de esta simulación se obtienen los perfiles de concentración presentados en la Figura 5.12. Cabe destacar que se trata de una misma muestra con

regiones separadas por algunos milímetros y el análisis D PIXE se realiza al final del análisis térmico.

El perfil para la región A nos presenta un porcentaje considerable de Fe en subsuperficie, que puede explicarse por migración de Fe hacia la superficie o bien, por adelgazamiento de la película de Cu, con la consecuente pérdida de material. El ancho de la "interfase media" Fe-Cu es de 5000 Å, para la interfase Fe-Si se encuentra en el intervalo $100 < x \leq 1000$ Å, ya que el cambio en las concentraciones es muy brusco y es difícil delimitar un solo valor por la resolución espacial de la técnica. Se denomina interfase a aquellas regiones en la muestra que presentan concentraciones distintas de cero de al menos dos elementos presentes.

En la región B se observa que el Cu se ha perdido casi en la totalidad en el área correspondiente al análisis por D PIXE, presentando una ligera concentración a mayor profundidad. Las concentraciones de la subsuperficie de esta región indican una mayor cantidad de Si que de Fe, que puede estar asociada aun adelgazamiento de la película de Fe, o al incremento en el número o en el diámetro de los agujerillos nativos de las muestras. En esta muestra los espesores para las películas de Cu y Fe son, inicialmente, de 6000 y 4000 Å respectivamente. No se puede hablar de interfases o "interfases medias", ya que la muestra se observa con una composición de Fe y Si siempre. Al perder casi la totalidad del Cu, se debería entender que la película de Fe terminaría a los 4000 Å de profundidad, dejando de ser detectado, pero esto no sucede. Por tal razón podemos considerar la difusión/mezclado del Fe en/con el Si hasta una profundidad de superior a 25000 Å, esto dentro de la resolución de la metodología empleada.

Las Figuras 7.13 y 7.14 presentan situaciones similares a las recién discutidas. Para el caso de una muestra no implantada y con análisis térmico se detecta Fe en la subsuperficie. Dado el perfil de concentraciones, tenemos que desde la superficie de la muestra y hasta 10000 Å de profundidad se debe considerar una "interfase media" de Cu-Fe, en la cual la concentración de Cu disminuye al tiempo de que la de Fe aumenta. De 10000 a 13000 Å se observa una "interfase media" de Fe-Si, con un rápido incremento en la concentración de Si y disminución de Fe. A partir de esta última profundidad se tiene una tercer "interfase media" de Fe-Si-Cu en la cual la concentración de Cu es ligeramente mayor a cero y la de Fe es del 7 % (Tabla 7.6), el resto es Si.

Para la muestra implantada y con análisis térmico, nuevamente se presenta la pérdida del Cu, pero ahora en su totalidad. Se tiene también una difusión/mezcla de Fe hacia el Si, detectándose una mayor cantidad de Si en la subsuperficie que en el caso de la región B, seguramente inducido por la implantación o por el cambio en el espesor de la película de Fe por acción del haz de análisis [44]. El perfil completo de concentraciones permite observar un comportamiento peculiar, el Fe incrementa su concentración de la superficie a 17000 Å y a partir de esta profundidad disminuye hasta cero. El Si aumenta y disminuye su concentración de superficie a 17000 Å y posteriormente vuelve a aumentar, alcanzando el 100 % de concentración a una profundidad de 25000 Å (Tabla 7.9), según la metodología empleada. Esto indica que se tiene remoción de material en forma de flujos, de manera que en ocasiones queda expuesta al haz mayor cantidad de Fe, y en otras, de Si.

8.4 Discusión global.

Los resultados obtenidos por las técnicas RBS, PIXE y PIXE Diferencial indican que efectivamente se tiene remoción de material en el sistema Cu-Fe sobre Si. Este movimiento de material no se realiza de manera homogénea y depende fuertemente de las condiciones particulares de cada una de las muestras.

Los sustratos de Si empleados no son de alta pureza sino de calidad electrónica y, por información del fabricante, pueden tener defectos por regiones cuyo efecto global puede visualizarse como una baja densidad cristalina en algunas secciones de la oblea. Este defecto regional es de menor importancia en los crecimientos por depósito de las películas de Fe y Cu, pero al incrementar la temperatura puede darse un gradiente local que puede inducir recristalización o amorfización del Si [69]. Además, las conductividades térmicas son 4.20, 0.94 y 1.98 W/cmK para el Cu, Fe y Si respectivamente. Por lo cual, se tiene un sistema capaz de inducir gran cantidad de esfuerzos (stress), principalmente cuando la muestra se encuentra bajo análisis térmico.

Para las muestras de referencia y muestras no implantadas, incluyendo el caso en que son sometidas al análisis térmico, los perfiles de concentración obtenidos por RBS y D-PIXE son congruentes entre sí, resultados que confirman la validez de las metodologías empleadas. El incremento en la altura de las regiones asociadas a las interfases, la reducción de las pendientes en los picos, principalmente en el de Fe, y el movimiento de los

perfiles en los espectros RBS hacia números de canal menores confirman que se trata de un proceso de intermezclado [70]; el cual, para estas muestras, es pequeño. La diferencia entre los perfiles de concentraciones obtenidos por ambas técnicas se debe a las distintas resoluciones y sensibilidades que cada una posee.

La muestra de la Figura 7.1b, no implantada y con análisis térmico, hace patente la fuerte variación que puede presentar el sistema bajo estudio, particularmente la pérdida de Cu. RBS proporciona información únicamente cualitativa para este caso. Las magnitudes de los perfiles de concentración obtenidos por D PIXE quedan dentro de los rangos de detección de RBS y, considerando algunas muestras correspondientes al análisis térmico y a la implantación, RBS proporciona resultados cuantitativos. De manera que aunque RBS pierde resolución cuando se trata del análisis de muestras con elementos de número atómico cercano, podemos observar que las interferencias en el sistema de detección de RBS son importantes.

La pérdida de material en sistemas semejantes se ha reportado antes [71]. En estos casos el incremento de temperatura provoca migración de material desde el interior del sistema; esta migración va acompañada de remoción lateral de material, esto es, movimiento de material hacia las fronteras de la muestra. En la región A el Fe migra hacia la superficie ensanchando la región de intermezclado nativa Cu-Fe, pero no ingresa al Si, por lo cual no hay interfase en esta zona. En la región B se tiene una gran cantidad de Fe en superficie y una pérdida casi total del Cu en la muestra. Esta pérdida puede deberse a la remoción total de Cu en la muestra, es decir, desprendimiento parcial de la película; o bien, a una migración lateral extrema en el área de análisis, con lo cual se detectarían únicamente el Fe y el Si, sin desprendimiento de película de Cu. Se observa que el Fe ha ingresado al Si a una profundidad considerable, tal vez derivado de la restricción de este movimiento ante la pérdida de Cu. Por estas razones, el Fe es el elemento que presenta mayor movilidad en este sistema.

La calidad de las obleas de Si utilizadas como sustrato puede influir también en la marcada diferencia de las regiones A y B. El incremento en la temperatura provocaría recristalización en las zonas de menor densidad cristalina, pero simultáneamente habría un movimiento de Fe inicialmente hacia Cu y, ante la pérdida de éste, hacia Si, ambos procesos competirían entre sí. Los procesos de intermezclado pueden ser influenciados por

efectos de esfuerzos (stress) en películas de espesores de algunos nanómetros [1], por lo que se recomiendan espesores mayores para evitar este hecho. Las distintas conductividades térmicas podrían, aunadas a los efectos anteriores, provocar choques térmicos de importancia local que desembocarían en el desprendimiento de las películas de Cu y Fe. Debido a que el Fe se mueve hacia el Si, esta película tiene un mejor anclaje o adherencia al sustrato, y dada la inmiscibilidad del sistema a estas temperaturas, la película de Cu terminaría por caer. De esta manera, la región B de esta muestra nos indicaría la presencia de una zona de baja densidad cristalina, equivalente a una zona de defectos, en el sustrato de Si.

La irradiación de monocristales de Si con capas amorfas bajo ciertas condiciones de implantación puede inducir cristalización epitaxial de estas capas, acompañado de un recocido de baja temperatura. De esta forma, la implantación de iones puede reducir la difusión de elementos en estructuras de uso electrónico, o bien permite la formación de nanoestructuras cristalinas con una matriz amorfa. Otro efecto observable del implante de iones es que éste induce amorfización de las interfases, con condiciones de implantación más generales que en el caso anterior, siendo esta generación de daño una función de la profundidad.[69].

En las muestras implantadas se tiene, más que cristalización por iones, amorfización de las interfases Cu-Fe y Fe-Si, así como daño de la subsuperficie del sustrato de Si e incorporación de iones de Cu. Posterior al análisis térmico, las muestras pierden el Cu en su totalidad, el Fe se mueve hacia el interior del Si adelgazándose en superficie, por lo cual se forman microcanales que llegan a la fractura, pero sin desprendimiento de la adelgazada película de Fe, exponiendo el sustrato de Si. El desprendimiento de la película de Fe no se da debido al incremento de la región de intermezclado Fe-Si. La exposición del Si hace parecer para las técnicas de análisis (ya sea RBS o PIXE) que el Si se presenta en superficie, lo cual no es un efecto real de movilidad del Si. La amorfización de las interfases permite explicar la pérdida del Cu en el sistema por las razones dadas para la región B de la muestra no implantada bajo análisis térmico. En este caso, podemos tener también pérdida de material localmente debido a la interacción del haz de análisis con la muestra [72], fenómeno conocido como erosión iónica. Un resultado no esperado es la

migración de los iones de Cu implantados dentro del Si, rebasando éste y la película de Fe, hasta perderse totalmente.

La forma escalonada de los perfiles de concentraciones del sistema Cu-Fe/Si obtenidos por D-PIXE nos indica que las concentraciones elementales cambian entre pares de elementos, exhibiendo una proporcionalidad inversa entre éstos y manteniéndose siempre un elemento con concentración casi igual a cero. Cada par de escalones corresponden a concentraciones que se mantienen por intervalos de tiempo más o menos cortos, lo cual implica que el movimiento de material no es continuo y es poco uniforme. La posibilidad de que estos escalones indiquen un cambio de fase en los elementos existe, aunque es pequeña [73].

Por tanto, los resultados obtenidos indican que el movimiento de material caracterizado en el sistema Cu-Fe sobre Si por las técnicas RBS, PIXE y D-PIXE es más del tipo de mezclado que de difusión. Las concentraciones, aunque podrían ajustarse por una función representativa de difusión de materia, no serían solución a la segunda Ley de Fick, dado que se tiene un problema de fuente de material no infinita, dependiente de la concentración y de la profundidad, lo que implica coeficientes de difusión no constantes.

La obtención de los perfiles de concentración para este sistema muestra la aplicabilidad de las técnicas mencionadas como un método para cuantificar la dinámica que se desencadena incrementando la temperatura [66]. Tanto la preparación de la muestra como el dispositivo experimental inciden de manera importante en los resultados que se generan. Sin duda alguna la difusión de material forma parte del proceso de mezclado [74, 75], pero aún se debe trabajar en las condiciones experimentales que permitan la observación de la difusión sobre el mezclado.

CONCLUSIONES.

Se ha estudiado el movimiento de materia en el sistema Cu-Fe sobre Si por las técnicas de origen nuclear RBS, PIXE y PIXE Diferencial. Se analizaron muestras para este sistema como fueron producidas, implantadas con iones de Cu y ambos tipos bajo análisis térmico.

Para espesores de películas de Cu y Fe en el intervalo 2000 – 6000 Å, las muestras presentan alta movilidad a partir de una temperatura de 600 °C, evolucionando más rápidamente las muestras implantadas con Cu.

Los resultados obtenidos por estas técnicas, es decir, los perfiles de concentración elemental, son congruentes entre sí para los casos de muestras no implantadas, implantadas y no implantadas bajo análisis térmico. Las diferencias en los perfiles obtenidos se deben a la diferencia en la resolución y sensibilidad que cada una de las técnicas posee.

Para algunas muestras no implantadas y la totalidad de las muestras implantadas bajo análisis térmico RBS no puede utilizarse para determinar los perfiles de concentración de Cu, Fe y Si. Además de la disminución en su resolución para elementos de número atómico cercano, el dispositivo experimental incide en forma inconveniente sobre los detectores asociados a RBS, disminuyendo la aplicabilidad de esta técnica en este caso particular y en este tipo de experimentos. Se requieren detectores con un mayor blindaje a las radiaciones emitidas por los sistemas de calentamiento así como el enfriamiento de los detectores de partículas. Por otra parte se hace evidente la necesidad de programas de cálculo y simulación de espectros RBS que consideren fenómenos como superficies con densidades variables de agujeros y permitan especificar perfiles de concentración en toda la superficie (el plano y la profundidad)

Por PIXE Diferencial se obtienen los perfiles de concentración para los casos en que RBS no puede usarse. La técnica nos permite identificar:

- Defectos en la producción de muestras, con resultados coherentes con los obtenidos por RBS y microscopía óptica.
- Daño en las interfases generado por implantación de iones.

· Al Fe como elemento de mayor movilidad en este sistema.

La pérdida de Cu en algunas muestras como resultado final de la posible interacción simultánea de varios procesos: defectos en la producción de las muestras, generación de choques térmicos, migración hacia superficie de materia interior, remoción lateral de materia, inmiscibilidad Cu-Fe, intermezclado Fe-Si.

El proceso dominante en este sistema es el de mezclado por sobre el de difusión.

PIXE Diferencial se constituye como una técnica de buena resolución y alta sensibilidad para estudios de sistemas en multicapa. Este método es una buena alternativa cuando la aplicación de RBS no es posible por limitaciones en resolución elemental o en profundidad analizable, o por la existencia de fenómenos complejos que no pueden ser descritos por los programas y métodos establecidos. No obstante, en este caso particular se muestran como métodos complementarios pues la información que proporcionan, incluso a nivel cualitativo, es importante para entender los procesos que tuvieron lugar en el sistema estudiado. El análisis de este sistema con un microhaz de partículas realizando el proceso térmico in situ y combinando RBS y PIXE podría arrojar nuevos datos y permitiría un seguimiento más completo del proceso con base en mapas elementales, pero aún habría que resolver el problema de los efectos sobre los detectores de partículas.

Perspectivas a futuro.

La producción de muestras es importante en cualquier tipo de estudio. Los resultados del presente trabajo evidencian deficiencias importantes en el diseño de la cámara utilizada en la evaporación de películas por cañón de electrones. Igualmente se debe reparar en la calidad de las obleas de silicio que se adquieren, considerando la futura producción de muestras que utilicen como sustrato este material.

PIXE Diferencial se muestra como una técnica de gran aplicabilidad para estos sistemas, pero existe argumentación suficiente para considerar que RBS puede también utilizarse de manera complementaria. La D-PIXE aún debe desarrollarse y perfeccionarse como técnica analítica. Los trabajos presentados en la Conferencia Internacional PIXE 2001 que más llamaron la atención se refieren a dispositivos experimentales y análisis empleando esta técnica [75, 76, 77].

Por otra parte se da pie al estudio de efectos térmicos y de las radiaciones emitidas por calentadores de resistencia a medias temperaturas ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$) en detectores de partículas. Esto se presenta como algo importante para poder realizar estudios in situ de procesos térmicos en materiales por RBS o técnicas como análisis mediante reacciones nucleares (NRA).

Los sistemas en multicapa se desarrollan cada vez en mayor cantidad y su caracterización requiere de resultados confiables. El incremento de la movilidad de los distintos elementos presentes en estos sistemas generado por el aumento en su temperatura trata de acelerar su evolución, logrando así una propuesta o modelo de su conducta. El estudio de sistemas con un comportamiento menos complejo permitirá confirmar la metodología empleada y corroborar los resultados obtenidos.

Se han presentado los resultados de mayor frecuencia y aquellos de marcada diferencia. Se requiere de la aplicación de estas técnicas a mayor cantidad de sistemas para optimizar los dispositivos experimentales; así como la metodología inherente.

Este trabajo pone en evidencia la necesidad de estudiar sistemas de multicapas no necesariamente sencillos de analizar por las técnicas establecidas, esto con el fin de impulsar el desarrollo de nuevas infraestructuras y metodologías de análisis novedosas e innovadoras.

REFERENCIAS.

- [1] A. Simon, A. Csik, F. Pástazi, A. Z. Kiss, D. L. Beke, L. Daróczi, B. Erdélyi and G. A. Langer, *Nucl. Instr. and Meth. B161-163* (2000) 471-475.
- [2] J. R. Tesmer and M. Nastassi, Eds., *Handbook of modern ion beam materials analysis*, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, USA (1995).
- [3] W. K. Chu, *Backscattering spectrometry*, Academic Press, New York (1978).
- [4] L. C. Feldman and J. W. Mayer, *Fundamentals of surface and thin film analysis*, North-Holland (1986).
- [5] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, *The stopping and ranges of ion in matter*, Volume 1, Pergamon Press, New York (1985).
- [6] J. F. Ziegler and J. M. Manoyan, *Nucl. Instr. and Meth. B35* (1988) 215.
- [7] J. S. Williams and W. Möller, *Nucl. Instr. and Meth. 157* 213.
- [8] D. O. Boerma, F. Labohm and J. A. Reinders, *Nucl. Instr. and Meth. B50* (1990) 291.
- [9] J. A. Leavitt, *Nucl. Instr. and Meth. B24/25* (1987) 717.
- [10] J. F. Ziegler, R. F. Lever and J. K. Hirvonen, *Ion beam surface layer analysis* (O. Meyer, G. Linker and K. Kappler Eds.), Plenum Press, New York (1976) 457.
- [11] E. Rauhala, *J. Appl. Phys. 62* (1987) 2140.
- [12] L. R. Doolittle, *Nucl. Instr. and Meth. B15* (1986) 227.
- [13] Software Package SCATT an HYPRA, Charles Evans and Associates, 301 Chesapeake Drive, Redwood City, CA 94063, (415)369-4567.
- [14] GISA Program, J. Saarilahti, Semiconductor Laboratory VTT, Technical Research Centre of Finland, P.O.B. 34 SF-02151 Espoo (1992).
- [15] J. W. Butler, *Nucl. Instr. and Meth. B45* (1990) 160.
- [16] S. A. E. Johanson and J. L. Campbell, *PIXE: a novel technique for elemental analysis*, John Wiley and Sons (1988).
- [17] S. A. E. Johanson, J. L. Campbell and K. G. Malmqvist, *Particle-Induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE)*, John Wiley and Sons Inc. (1995).
- [18] J. Miranda, *Técnicas analíticas de origen nuclear. un curso introductorio*, 2ª Edición, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México (2000).
- [19] J. Miranda, Tesis Doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México (1988).

- [20] W. Bambynek et al., Rev. Mod. Phys. 44 (1972) 716.
- [21] Dr. Javier Miranda Martín del Campo, Comunicación Personal, Instituto de Física, UNAM, Edificio de Colisiones.
- [22] J. A. Maxwell, W. J. Teesdale, J. L. Campbell, Nucl. Instr. and Meth. B95 (1995) 407.
- [23] P. Van Epen, H. Nullens, W. Maenhaut, Microbeam Analysis, D. E. Newbury, San Francisco Press, San Francisco, 1979, p.265.
- [24] G. Demortier and J. L. Ruvalcaba-Sil, Nucl. Instr. and Meth. B118 (1996) 352.
- [25] O. Benka, M. Geretschläger and A. Kropf, Nucl. Instr. and Meth. 149 (1978) 441.
- [26] M Geretschläger, Nucl. Instr. and Meth. 200 (1982) 505.
- [27] W. Pabst, Nucl. Instr. and Meth. 120 (1974) 543.
- [28] V. Rössiger, Nucl. Instr. and Meth. 196 (1982) 483.
- [29] J. Végh, D. Berenyi, E. Koltay, I. Kiss, S. Seif El-Nasr and L. Sarkadi, Nucl. Instr. and Meth. 153 (1978) 553.
- [30] I. Brissaud, J. P. Frontier and P. Regnier, Nucl. Instr. and Meth. B12 (1985) 235.
- [31] J. P. Frontier, P. Regnier, L. Brilliard and I. Brissaud, Nucl. Instr. and Meth. B14 (1986) 348.
- [32] P. Regnier and I. Brissaud, J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters 117 2(1987) 111.
- [33] M. Jarsic, M Vajic, S Fazinic, D Rendic, T. Tadic and V. Valkovic, Nucl. Instr. and Meth. B40/41 (1989) 643.
- [34] M. Alhberg, Nucl. Instr. and Meth. 131 (1975) 381.
- [35] J. L. Ruvalcaba-Sil and G. Demortier, Nucl. Instr. and Meth. B113 (1996) 275.
- [36] J. Rickards and E. P. Zironi, Nucl. Instr. and Meth. B29 (1987) 527-530.
- [37] J. Miranda, Nucl. Instr. and Meth. B118 (1996) 346-351.
- [38] B. Van Oystaeyen and G. Demortier, Nucl. Instr. and Meth. 215 (1983) 29.
- [39] J. S. Williams, J. M. Poate Eds., *Ion implantation and beam processing*, Academic Press, Australia (1984).
- [40] P. D. Townsend, J. C. Kelly and N. E. W. Hartley, *Ion implantation, sputtering and their applications*, Academic Press, London (1976).
- [41] J. C. Cheang-Wong, A. Oliver, J. Roiz, J. M. Hernández, L. Rodríguez-Fernández, J. G. Morales, A. Crespo-Sosa, Nucl. Instr. and Meth. B175-177 (2001) 490-494.
- [42] H. A. Atwatter, C. V. Thompson and H. I. Smith, Phys. Rev. Lett. 60, 112 (1988).

- [43] P. A. Alexander and G. S. Was, *Phys. Rev.* B47 (1993) 2983.
- [44] R.S Averback, D. Peak and L. J. Thompson, *Appl. Phys. A* 39 (1986) 59-64.
- [45] Y. T. Cheng, *Mater. Sci. Rep.* 5 (1990) 45.
- [46] J. P. Frankel, *Principles of the properties of materials*, Mc Graw-Hill Book Company Inc. (1957).
- [47] H. W. Pollack, *Materials science and metallurgy*, Reston Publishing Company Inc., Reston Virginia, a Prentice Hall Company (1973).
- [48] J. D. Gilchrist, *Fuel, furnaces and refractories*, Pergamon International Library, International Series on Materials, Science and Technology, Volume 21 (1997).
- [49] B. S. Bokstein, *Difusión en metales*, Edityorial MIR, Moscú (1980).
- [50] B.G. Lívshits, V. S. Kraposhin y Va-L. Linetski, *Propiedades físicas de metales y aleaciones*, Editorial MIR, Moscú (1982).
- [51] R. Chang, *Química*, 6ª Edición, Mc Graw-Hill, México (1991).
- [52] R. A. Flinn y P. K. Trojan, *Materiales de ingeniería y sus aplicaciones*, 3ª Edición, Mc Graw-Hill, México (1991).
- [53] C. A. Keyser, *Ciencia de materiales para ingeniería*, Limusa-Wiley S.A., México (1972).
- [54] L. J. Swartzendruber, *Act. Metall.*, 36, (1988) 1408.
- [55] Y. Taga, *Surf. Coat. Technol.* 112 (1999) 339.
- [56] S. Motufoni, S. Tokito and Y. Taga, *Materials Science and Engineering B51* (1998) 66-71.
- [57] Y. Taga, *Materials Science and Engineering C15* (2001) 231-235.
- [58] E. A. Irene, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 1613.
- [59] G. G. Fountain, R. A. Rudder, S. V. Hattangady and R.S. Markunas, *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 4744.
- [60] J. Rickards, *Una ventana hacia la investigación* (E. Adem, coordinadora), Fondo de Cultura Económica-Universidad Nacional Autónoma de México, México (2000).
- [61] www.pelletron.com
- [62] Tec. Acad. Karim López, *Manuales de operación y servicio del Acelerador Peletrón del IFUNAM*, En producción.

- [63] National Electrostatics Corp., Instruction manual for operation and service of Charge Exchange Rf Source (Alphatross), Model 2JA002110.
- [64] National Electrostatics Corp., Instruction manual for operation and service of SNICS II Ion Source, Model 2JA001110.
- [65] L. Rodríguez Fernández, *Detectores de radiación: notas para el uso de los sistemas de detección asociados a los aceleradores de partículas del IFUNAM*, En producción.
- [66] J. L. Ruvalcaba-Sil, J. G. Morales, M. Muñoz, L. Rodríguez-Fernández, J. Miranda y G. Demortier, *Avances en Análisis por Técnicas de Rayos X*, Vol. X (2000) 274-279.
- [67] J. L. Vossen and K. Werner Eds., *Thin film processes*, Academic Pres Inc., London (1978).
- [68] A. Crespo-Sosa, P. Schaaf, W. Bolse, K-P. Lieb, M. Gymbel, U. Geyer and C. Tosello, *Phys. Rev. B* 53 Number 22 (1996) 14795.
- [69] A. I. Titov, S. O. Kucheyev, *Nucl. Instr. and Meth. B168* (2000) 375-388.
- [70] D. K. Sarkar, S. Dhara, K. G. M. Nair and S. Chowdury, *Nucl. Instr. and Meth. B168* (2000) 215-222.
- [71] A. Rodríguez, C. González, T. Rodríguez, A. Kling, M. F. Da Silva and J. C. Soares, *Nucl. Instr. and Meth. B161-163* (2000) 663-667.
- [72] A. Oliver, A. Crespo, J. Miranda and E. Andrade, *Rev. Mex. De Física* 38, No. 6 (1992) 938-945.
- [73] C. Rottman, *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 122* (1988).
- [74] J. G. Morales, J. L. Ruvalcaba-Sil, L. Rodríguez –Fernández, K. López and A. Oliver, *In situ study of difusión processes induced by thermal treatments on implanted and non-implanted Cu-Fe thin layers*, 12 th International on Ion Beam Modification of Materials, Canela-Rio Grande do Sul, Brazil, september 3-8, 2000.
- [75] J. G. Morales, J. L. Ruvalcaba-Sil, M. Monroy and L. Rodríguez-Fernández, *Diferential PIXE analysis on the Cu-Fe thin layer system on Si*, IX International Conference on Particle-Induced X-ray Emission and its Analytical Applications, Guelph, Canada, june 8-12, 2001.

- [76] M. E. Fedi, M. Chiari, L. Giuntini, F. Lucarelli, P. Andrea, *The differential PIXE set-up at the Van de Graaff laboratory in Florence*, IX International Conference on Particle-Induced X-ray Emission and its Analytical Applications, Guelph, Canada, June 8-12, 2001.
- [77] O. Enguita, A. Climent-Font, G. García, I. Montero, M. E. Fedi, L. Giuntini, F. Lucarelli, *Characterization of metal threads using differential PIXE analysis*, IX International Conference on Particle-Induced X-ray Emission and its Analytical Applications, Guelph, Canada, June 8-12, 2001.