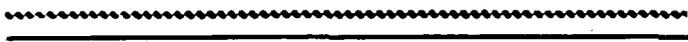


00382
10



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DE LA SUPERFICIE DE LA ALEACION
Ti- 6 IA- 4V IMPLANTADA CON IONES

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)
P R E S E N T A :
LUIS RICARDO DE LA VEGA BALLESTEROS

DIRECTOR DE TESIS; DR. JORGE RICKARDS CAMPBELL

pcf

1

2003

pcf
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

**TESIS
CON
FALLA DE
ORIGEN**

PAGINACIÓN DISCONTINUA



pcf

posgrado en ciencias físicas
u n a m

OFICIO: PCF/287/2002
ASUNTO: Autorización para presentar examen de grado

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
DIRECTOR GENERAL DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
P R E S E N T E

At'n: Biol. Francisco Javier Incera Ugalde
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado

El Comité Académico del Posgrado en Ciencias Físicas en su sesión del 5 de noviembre del presente acordó autorizar la presentación del examen de grado del M. en C. **Luis Ricardo de la Vega Ballesteros** para obtener el Grado de *Doctor en Ciencias (Física)* conforme al plan de estudios 582.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., a 8 de noviembre de 2002.
La Coordinadora del Posgrado en Ciencias Físicas


Dra. Rocío Jáuregui Renaud

c.c.p.- Interesado.
c.c.p.- Expediente.

Instituto de Física U.N.A.M. Tel. y Fax 56 22 51 34
e-mail: pcf@fenix.fisica.unam.mx

2

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



pcf

posgrado en ciencias físicas
u n a m

OFICIO: PCF/288/2002
ASUNTO: Designación de jurado

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
DIRECTOR GENERAL DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
P R E S E N T E

At'n: Biol. Francisco Javier Incera Ugalde
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado

El Comité Académico del Posgrado en Ciencias Físicas en su sesión del 5 de noviembre del presente ha designado como Jurado del M. en C Luis Ricardo de la Vega Ballesteros con número de cuenta **8506431-3** y número de expediente **3931078**, para dictaminar si el trabajo desarrollado como tesis titulado: "*Estudio de la superficie de la aleación Ti - 6 Al - 4V implantada por iones*", dirigida por el Dr. Jorge Rickards Campbell, tiene los méritos para obtener el grado de *Doctor en Ciencias (Física)* conforme al plan de estudios 582.

Presidente: Dr. Jorge Rickards Campbell

Secretario: Dr. José Manuel Saniger Blesa

Vocal: Dr. Octavio Álvarez Fregoso

Vocal: Dr. Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás

Vocal: Dr. Ciro Falcony Guajardo

Suplente: Dr. Jacques Soullard Saintrais

Suplente: Dr. Mario Farías Sánchez

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., a 8 de noviembre de 2002.
La Coordinadora del Posgrado en Ciencias Físicas

Rocio Jáuregui Renaud
Dra. Rócio Jáuregui Renaud

c.c.p.- Cada miembro del síndico
c.c.p.- Interesado.
c.c.p.- Expediente

Instituto de Física U.N.A.M. Tel. y Fax 56 22 51 34
e-mail: pcf@fenix.fisica.unam.mx

3

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A quien me ha acompañado toda la vida, y cuya mejor descripción encontré en *El Libro de Proverbios*:

"...Se procura lana y lino, y le gusta ponerse a trabajar con sus manos. Se parece a las naves mercantes, ella acarrea de lejos su comida... Se levanta oscura la mañana, da de comer a los de su casa, nunca come ociosa su pan; alarga la mano al pobre, extiende su mano al necesitado... Examina un campo, lo compra, con el fruto de sus manos plantó un viñedo... Echa de ver que sus artefactos son buenos; no se apaga su lámpara toda la noche... Cifó sus riñones de fuerza y se fortaleció los brazos. Ella anda revestida de dignidad y de fuerza, y se ríe del tiempo futuro."

A María de Lourdes Ballesteros Ramírez, mi madre; manifestación primera de la bondad de Dios, de su providencia, de su amor.

A José de la Vega Ortega, mi padre. Dicen que murió, yo no lo creo. A *Don José*, quien después de cumplir su misión, hoy descansa en verdes praderas, y vive eternamente.

A Jorge Rickards Campbell, el investigador, el maestro, el amigo.

Agradecimientos.

Deseo agradecer a los siguientes investigadores, miembros del jurado de examen de grado:

Dr. Jorge Rickards Campbell, del Instituto de Física de la UNAM. Por la valiosa dirección del presente trabajo de tesis, sus conocimientos sobre Teoría de Interacción de Radiación con Materia y la gran experiencia compartida como físico experimental. Gracias por creer en mí, por apoyarme siempre con lo mejor de su trabajo y su persona. Gracias por el amor con el que ha vivido para nuestra Universidad, por ser un ejemplo de vocación, servicio y amistad verdadera.

Dr. José Manuel Saniger Blesa, del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM. Por su interés en el presente trabajo de tesis, su análisis y discusión de los resultados obtenidos por Microscopía de Fuerza Atómica.

Dr. Octavio Álvarez Fregoso, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Por la discusión de los resultados experimentales y las sugerencias que enriquecieron este trabajo.

Dr. Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Por su seguimiento de este trabajo como miembro de mi Comité de Tutores.

Dr. Ciro Falcony Guajardo, del Departamento de Física del Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados. Por su valiosa colaboración con este proyecto de tesis, por medio de los estudios experimentales de Microscopía de Fuerza Atómica y Difracción de Rayos-x; por enriquecer la discusión del presente trabajo, y tomar como propios los problemas que se presentaron. Pero sobre todo, gracias por su amistad.

Dr. Jacques Soullard Saintrais del Instituto de Física de la UNAM, y miembro de mi Comité de Tutores. Por su interés en el desarrollo de esta tesis, su minuciosa revisión del trabajo final y sus aportaciones a la discusión. Gracias de manera especial.

Dr. Mario Farías Sánchez, del Centro de Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM. Por sus importantes comentarios en la minuciosa revisión del trabajo de tesis.

Agradezco de manera especial a un colaborador y amigo, el Dr. Matej Jergel Skultetyova:

My gratitude to Matej Jergel Skultetyova, from the Institute of Physics, Slovak Academy of Sciences. I really appreciated his valuable aid for the analyses of Glancing angle X-Ray Diffraction, the interpretation of the Williamson - Hall Method and the interesting discussion about this thesis. Gracias amigo.

Mi agradecimiento para las personas e instituciones que me apoyaron económicamente durante la realización del doctorado:

Universidad Nacional Autónoma de México. Por la beca de estudios de doctorado, otorgada por la Dirección General de Estudios de Posgrado.

Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM. Por la beca gestionada por el Dr. Luis Rodríguez Fernández, investigador del Instituto de Física de la UNAM.

Sistema Nacional de Investigadores. Por la beca de ayudante de investigador, gestionada por el Dr. Jorge Rickards Campbell.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Agradezco a las siguientes instituciones y personas que apoyaron el desarrollo de la presente tesis:

Universidad Nacional Autónoma de México, *nuestra Máxima Casa de Estudios*. Por su proyecto educativo de calidad: incluyente, público y gratuito. Gracias a quienes lo han hecho posible.

M. en C. Rebeca Trejo Luna, del Departamento de Física Experimental del IFUNAM. Por su colaboración en todas las técnicas experimentales empleadas en el presente trabajo. Por la discusión vehementemente de la teoría y los resultados. Rebeca: gracias por tu confianza y amistad.

Sr. Karim López Guzmán, del Laboratorio del Acelerador Pelletron del IFUNAM. Por su participación en los experimentos de implantación de iones y Retrodispersión de Rutherford. Karim: gracias por tu desempeño profesional y tu espíritu universitario, por las amenas horas de trabajo compartido en el Pelletron. Pero sobre todo, gracias por tu amistad.

Fís. Rosa Rodríguez Trejo. Por su colaboración en este proyecto, al desarrollar un excelente estudio sobre implantación de iones en muestras con tratamientos térmicos. Gracias, aprendí mucho.

M. en C. Jacqueline Cañetas Ortega, del Laboratorio Central de Microscopía del IFUNAM. Por sus estudios de Microscopía Electrónica de Barrido. Gracias por tu entusiasmo, atención y buen trato.

Ing. Marcela Guerrero Cruz, del departamento de Física del CINVESTAV. Por su colaboración en la técnica de Difracción de Rayos-x de Incidencia Rasante. Gracias de manera especial.

M. en C. Leticia Baños López, del IIMUNAM. Por el uso de los equipos de Difracción de Rayos-x, y los análisis de los patrones de difracción. Gracias por tu trabajo, apoyo y amistad sincera.

Fís. Roberto Hernández Reyes, del Laboratorio Central de Microscopía del IFUNAM. Por el apoyo en los estudios de Microscopía Electrónica de Transmisión.

M. en C. Rogelio Jaime Fragoso Soriano, del Departamento de Física del CINVESTAV. Por la obtención de las imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica.

M. en C. Carlos Raúl Magaña Zavala, del Instituto de Física de la UNAM. Por sus estudios de Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía por Dispersión de Energía.

Fís. José Guadalupe Bañuelos Muñetón, del Centro de Instrumentos de la UNAM. Por el análisis de las imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica. Gracias José.

Sr. Melitón Galindo González, del Laboratorio de Preparación de Muestras del IFUNAM. Por la preparación de muestras de Ti y Ti-6Al-4V. Gracias, literalmente *te puliste con tu trabajo*.

Fís. Arcadio Huerta Hernández, del Departamento de Física Experimental del IFUNAM. Por resolver, oportunamente, cualquier problema de cómputo y adquisición de datos. Gracias maestro.

Dr. Lauro Bucio Galindo, del Laboratorio de Metalurgia del IFUNAM. Por su asesoría en la utilización de los programas TREOR y LSUCRI. Gracias por tu amistad.

Aleyda Josefina de la Vega Ballesteros. Por la minuciosa revisión y corrección de estilo del presente trabajo. Aleyda: te agradezco de todo corazón.

Sr. Francisco Javier Jaimes, del Laboratorio del Acelerador Pelletron del IFUNAM.

Dr. Javier Miranda Martín del Campo, Jefe del Departamento de Física Experimental del IFUNAM. Por su liderazgo académico y su permanente apoyo. Javier: gracias por tu amistad.

Dra. Rocío Jáuregui Renaud, Coordinadora del Posgrado en Ciencias Físicas. Por el apoyo y la excelente gestión de la oficina a su cargo. Gracias a su competente equipo de trabajo.

Investigadores, técnicos, personal administrativo y compañeros estudiantes del Departamento de Física Experimental de IFUNAM. Por su colaboración, amistad y apoyo. Gracias a todos.

Personal de la Biblioteca *Juan B. de Oyarzábal* del IFUNAM. Por su apoyo profesional y vocación.

Dra. Mirna Villavicencio, Dra. Lorena Zogaib, Dr. Eduardo Roa y Dr. Víctor Romero. Por su valioso apoyo académico. Sin su ayuda, en verdad que no estaría aquí. Gracias por su amistad.

Mi más sincero agradecimiento a:

Mi madre, María de Lourdes Ballesteros Ramírez. Gracias por la vida, los genes, la fe y el ejemplar amor de madre. Gracias por ser un modelo de lucha y de trabajo. Gracias por creer en mí y apoyarme siempre mis proyectos. Gracias por tu cariño, tus preocupaciones, tus cuidados y tus bendiciones.

Mi padre, José de la Vega Ortega. Gracias por la vida, los genes, el amor de padre y la fe. Gracias por inspirar en mí el gusto por el conocimiento y el asombro por la naturaleza. Gracias porque, aunque supieras muy poco de mi persona, todo lo que hice fue siempre importante para ti.

Mis hermanos: María Acela, José Mauricio, Martha Magdalena y Aleyda Josefina. Gracias por creer en mí y ser mi ejemplo, por compartir siempre lo mejor de ustedes, por darme a valer y hacerme sentir siempre su cariño. Gracias por ser saber ser hermanos de tiempo completo. A Lucero de María, Fernando y Jesús Osvaldo. Por su cariño, respeto y amor.

Joel, José Antonio y Fidel. Por su apoyo, amistad y unidad dentro de la familia. Gracias Joel, por tu ayuda en los momentos difíciles. Gracias *Madreñas*, por tu amistad y apego a la familia.

Familia Ballesteros Ramírez. Por su amor, confianza, apoyo e interés durante mis estudios.

Padre José González Flores. Por su amistad y confianza. Por sus palabras: "*Luis, la película no se acaba, ésta película se llama: Levanta la cara y sigue caminando*".

Rosa Rodríguez Trejo. Por su ejemplo de superación, su confianza, solidaridad y apoyo, pero sobre todo, gracias por aspirar siempre a lo mejor de la esencia humana.

Familia Rodríguez Trejo, en especial a la Sra. Nicolasa Trejo Chávez. Por su amistad y respeto.

M. en C. Ricardo Martínez Galicia. Por ser el más cercano compañero y amigo desde los divertidos días de la maestría. Mi agradecimiento a toda tu familia. Gracias Ricardo.

Dra. Hilda Josefina Mercado Uribe. Por tu amistad sincera durante todos estos años de trabajo.

Mónica Gutiérrez Márquez. Por creer en este proyecto (a veces más que yo), por encontrarme un ligero parecido a *Superman*, por demostrarme que no es cierto, por convencerme que sólo hay personas, por explicarme lo que significa sonreír. Gracias.

Contenido.	
Agradecimientos.	i
Resumen (en español).	1
Resumen (en inglés).	2
I. Introducción.	3
1. Teoría.	8
1.1. El Ti y su aleación Ti – 6Al – 4V.	8
1.2. Principios de interacción de radiación con materia.	20
1.2.1. Frenado iónico.	20
1.2.2. Daño por radiación.	30
1.2.3. El concepto de <i>spike</i> .	54
1.2.4. Simulación de la interacción de iones con el programa SRIM 2000.	71
1.3 Transformación de fases cristalinas y obtención de fases metaestables en titanio, inducidas por irradiación.	73
1.3.1. Obtención de fases metaestables.	73
1.3.2. Transformación de la fase α a la fase ω de Ti, inducida por irradiación.	76
1.3.3. Obtención de fases metaestables cristalinas por mezclado iónico.	78
2. Experimento.	80
2.1. Acelerador Pelletron.	80
2.2. Desarrollo experimental.	84
3. Resultados.	92
3.1. Resultados experimentales.	92
3.2. Resultados de la simulación en el programa SRIM 2000.	126
3.3. Cálculo de la temperatura del <i>spike</i> .	132
4. Discusión.	138
5. Conclusiones.	145
Apéndices.	
A1 Obtención de la función de daño por desplazamiento (Modelo de Kinchin – Pease).	146
A2 Artículo <i>9 MeV Ion Implantation into Ti and Ti – 6 Al – 4 V.</i>	150
Referencias.	158

Estudio de la Superficie de la Aleación Ti-6Al-4V Implantada por Iones

Resumen

La presente tesis es un estudio de las superficies del Ti y su aleación Ti-6Al-4V, al ser implantadas por iones de Au de 9MeV. Su objetivo es el estudio experimental de los cambios producidos en ambos materiales a causa de la implantación de iones, así como una interpretación teórica de dichos cambios. Las muestras en estudio corresponden a cilindros metálicos de 1 cm de diámetro. La implantación de iones se efectuó a temperatura ambiente, en el acelerador Pelletron de 3MV, del Instituto de Física de la UNAM. Las muestras fueron implantadas con distintas afluencias, hasta un valor máximo de 6.5×10^{16} iones/cm². Las técnicas analíticas empleadas en este trabajo son: Retrodispersión de Rutherford (RBS), Difracción de Rayos-X (XRD), Difracción de Rayos-X de incidencia rasante (GXR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía por Dispersión de Energía (EDS), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Ensayo de Microdureza Vickers (VHT). La técnicas RBS, GXR y VHT mostraron que la superficie modificada por la implantación corresponde a los primeros 2µm. En ambos materiales, la técnica GXR determinó la aparición de una estructura hexagonal compacta (hcp) producida por la implantación, para afluencias mayores o iguales a 2.0×10^{16} iones/cm². La nueva estructura observada es semejante a la original (hcp), con parámetros de red *a* y *c* mayores en 10.7%. El método de Williamson - Hall permitió estimar cambios en el tamaño de cristalito de las muestras implantadas. Las técnicas SEM y AFM corroboraron estos resultados y mostraron los cambios en la topografía de la superficie. La implantación de iones aumentó el número de microdureza Vickers en ambos materiales. Los resultados experimentales se interpretan con un modelo de spike térmico, que predice la creación de regiones localizadas de alta temperatura al final de la trayectoria de los iones implantados, seguido de una rápida razón de enfriamiento, capaz de producir las nuevas estructuras observadas.

Study of Surface of Alloy Ti-6Al-4V Implanted with Ions

Abstract

This thesis is a study of the surfaces of Ti and its alloy Ti-6Al-4V implanted with 9 MeV Au ions. The aim of this work is the experimental study of the changes produced in both materials when implanted, and a theoretical explanation of the changes. The studied samples are metallic cylinders of 1 cm of diameter. The ion implantation was performed at room temperature using the Instituto de Física 3MV Pelletron Accelerator. Samples were implanted with different fluences up to 6.5×10^{16} ions/cm². The analytical techniques used were Rutherford Backscattering, conventional XRD and glancing angle X-Ray Diffraction (GXR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Atomic Force Microscopy and Vickers Hardness Test (VHT). Results obtained with RBS, GXR and VHT showed that the modified surface corresponds to the first 2 μ m. In both materials, the GXR technique showed the appearance of a new hexagonal close packed structure (hcp) produced by ion implantation, for higher fluences than 2×10^{16} ions/cm². The new structure is similar to the original, with lattice parameters *a* and *c* larger by 10.7%. The Williamson - Hall method allowed the estimation of the changes in crystallite size of implanted samples. These results were verified by SEM and AFM, which showed the changes in sample topography. In both materials, ion implantation increased the Vickers microhardness number. The experimental results were interpreted using a thermal spike model, which predicts the creation of localized regions of high temperature at end of the ion trajectories, followed for by a rapid cooling rate, able to produce the new observed structures.

Introducción.

El titanio y su aleación Ti-6Al-4V son, probablemente, los mejores materiales empleados en implantes quirúrgicos con los que se cuenta en la actualidad, son especialmente utilizados en prótesis ortopédicas. Su baja densidad (sólo un 60% de la densidad del acero) les confiere excelentes propiedades mecánicas normalizadas a su peso. Ambos materiales son de fácil maquinado y manufacturado [1].

Otra ventaja importante en la aplicación de estos materiales como implantes ortopédicos es su óptimo potencial de corrosión y su baja rapidez de corrosión en medios biológicos [2]. La biocompatibilidad del Ti y su aleación son una de sus más grandes ventajas en el campo de los biomateriales; ambos tienen baja toxicidad y son muy bien tolerados por el hueso y el tejido suave [3]. Las aplicaciones conocidas del Ti-6Al-4V en el campo médico son las prótesis de cadera, rodilla y dedos. También se utilizan en tornillos, clavos y postes dentales. La figura 1.1 muestra la imagen de prótesis de cadera y rodilla, fabricadas con la aleación Ti-6Al-4V.



Figura 1.1. Prótesis de cadera y rodilla, así como tornillos quirúrgicos fabricados con la aleación Ti-6Al-4V.

Desde 1930, la interacción de iones con sólidos se ha estudiado dentro del contexto de la modificación de materiales. En un principio, los físicos nucleares se interesaron en observar los daños que producían los flujos de radiación presentes en los reactores. El desarrollo de los aceleradores electrostáticos permitió la irradiación controlada de los materiales en estudio. Por medio de un acelerador se simulaban los flujos de radiación, con la ventaja de poder controlar el tipo de proyectil, su afluencia y energía.

La irradiación de iones por medio de aceleradores no solamente sirvió en el estudio de los daños por radiación producidos en los materiales. La siguiente idea fue la modificación de las propiedades de los distintos materiales conocidos.

La técnica de implantación de iones consiste en bombardear una muestra con haces de iones energéticos provenientes de un acelerador. Los parámetros de la implantación que tienen efecto en la modificación del material son [4, 5]:

- a) **El tipo de ion**, que está relacionado con la formación de ciertos compuestos. También, influye en el daño que produce en el material, ya que la masa del proyectil es un parámetro importante.
- b) **La energía de implantación**, que está relacionada con la profundidad media a la que se depositan los iones. También, define el régimen de pérdida de energía responsable de los daños producidos en la muestra (frenado electrónico o frenado nuclear).
- c) **La fluencia**, que es el número de iones implantados por unidad de área, está vinculada con la cantidad de daño que se va a producir.
- d) **La intensidad de corriente del haz**, que está relacionada con la rapidez de producción de daño.

Una de las principales aplicaciones de la implantación de iones se encuentra en la industria de los semiconductores. Los implantadores comerciales de alta corriente son empleados en el dopaje de obleas de silicio para la producción de componentes electrónicos.

La técnica de implantación de iones se utiliza ampliamente en distintos metales y aleaciones para mejorar su resistencia al desgaste, la oxidación y la corrosión. Se ha demostrado que esta técnica mejora la microdureza, la adhesión y la fricción de los materiales. La tabla I.1 muestra las propiedades superficiales que se modifican por la implantación de iones en distintos materiales.

Propiedad superficial	Material	Elementos implantados comúnmente
Resistencia al desgaste	Aceros, cerámicos, carburos, plásticos	Ti, N, Y, Ni, Zr, O, C, B
Dureza	Metales, plásticos, cerámicos	Cr, Mo, Ti, Y, Zr, Nb, Ta
Fricción	Cerámicos, aceros, plásticos	Ti, Ni, Co, Cr, C
Duración a la fatiga	Metales	Ta, W, Re
Resistencia a la fractura	Cerámicos, carburos	Zr, Cr, Ti
Resistencia a la corrosión	Metales, cerámicos, vidrios	Cr, Mo, Ta, Y, Ce
Resistencia a la oxidación	Titanio, superaleaciones	Y, Ce
Resistencia a la fragilización por hidrógeno	Aceros	Pt, Pd
Propiedades ópticas	Vidrios, plásticos	Nb, Ti, Mo, Zr, Y

Tabla I.1. Algunas propiedades superficiales modificadas por la implantación de iones [8].

Como la implantación de iones es un proceso fuera del equilibrio, es posible la formación de fases metaestables que no se obtienen por medio de procesos metalúrgicos convencionales [6].

La implantación de iones modifica la región cercana a la superficie de un material (de unos cuantos nanómetros a algunas micras) sin cambiar sus propiedades volumétricas, además de ser un proceso que se lleva a cabo a temperatura ambiente. Estas características le dan a la técnica la ventaja de ser utilizada como un proceso terminal en la producción de piezas metálicas. La tabla 1.2 muestra las ventajas y desventajas de la técnica de implantación de iones.

Ventajas	Desventajas
Los límites de solubilidad sólida pueden ser excedidos	El proceso sólo se lleva a cabo en la dirección del haz, por lo que es difícil implantar objetos de geometrías complejas
La preparación de aleaciones es independiente de la difusión	Poca profundidad de penetración
Permite ocultar rápidamente los efectos de los cambios en la composición de aleaciones	El equipo y mantenimiento son relativamente costosos
No modifica las propiedades volumétricas del material	El proceso es poco conocido
Se realiza a bajas temperaturas	
No representa cambios dimensionales significativos	
No implica problemas de adhesión, ya que no produce interfases abruptas	
Se tiene una gran precisión en el control de la profundidad de las especies a implantar	
Es un proceso al vacío muy limpio	
Es altamente controlable y reproducible	

Tabla 1.2. Ventajas y desventajas del proceso de implantación de iones en la modificación de superficies. Tomado de Nastasi, Mayer y Hirvonen, 1996 [22].

En el campo de los biomateriales metálicos, la implantación también se utiliza ampliamente. En materiales empleados en prótesis quirúrgicas, se ha documentado un mejoramiento de propiedades útiles como la resistencia a la corrosión, la microdureza, la resistencia al desgaste, la adhesión y la fricción [7].

La implantación de no metales sobre Ti ha producido la formación de regiones superficiales de alta dureza. Durante mucho tiempo, el nitrógeno se ha utilizado en la implantación de Ti y Ti-6Al-4V, empleados en prótesis quirúrgicas [7].

La modificación de los materiales no sólo se obtiene por los compuestos y microaleaciones que llegan a formarse como producto de la implantación. De hecho, las cantidades de iones que se depositan dentro del material son muchas veces menores a 1% atómico. Esto significa que existen otros procesos más representativos que se deben considerar, como la producción de daño.

Los daños producidos dentro de la red cristalina de un metal implantado incluyen la creación de vacancias e intersticiales, la producción de defectos lineales y extendidos, la amorfización del material o la transformación de éste en una nueva estructura cristalina. Los iones incidentes también pueden ocasionar la erosión iónica de la superficie, o *sputtering*.

Debido a las características de los implantadores convencionales, la implantación de iones en metales se ha llevado a cabo con energías que van de los 50 keV a los 1000 keV. La aparición de nuevos aceleradores electrostáticos ha permitido la posibilidad de realizar esta técnica a energías superiores.

En el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México se cuenta con un acelerador *Pelletron* de 3 MV. Uno de los proyectos que se desarrolla en este acelerador es el estudio de la modificación de las propiedades superficiales del titanio y su aleación Ti-6Al-4V, cuando estos materiales son implantados por iones de distintos elementos como C, Si, Ti, Pt y Au [10].

El presente trabajo de tesis se enmarca dentro de este proyecto y estudia el comportamiento de la superficie del Ti y su aleación Ti-6Al-4V al ser implantados por iones de Au de 9 MeV.

Las técnicas analíticas empleadas en el presente trabajo son la retrodispersión de Rutherford (*Rutherford Backscattering, RBS*), la Microscopía Electrónica de Barrido (*Scanning Electron Microscopy, SEM*), la Espectroscopía por Dispersión de Energía (*Energy Dispersive Spectroscopy, EDS*), la Microscopía de Fuerza Atómica (*Atomic Force Microscopy, AFM*), la Difracción de Rayos - x (*X-Ray Diffraction, XRD*), la Difracción de Rayos - de Incidencia Rasante (*Glancing angle X-Ray Diffraction, GXRD*) y el ensayo de Microdureza de Vickers (*VHT*).

Los principales resultados del trabajo experimental se analizan a la luz de la teoría de interacción de iones con sólidos. Se introducen conceptos básicos de frenado iónico, daño por radiación y modelos de *spike*. Se hace una breve presentación de modelos para la evaluación de los cambios en la microdureza y tamaño de cristalito producidos por la implantación de iones. También se presentan los resultados de la simulación por computadora para los procesos de interacción de iones de Au con Ti, obtenidos por medio del programa SRJM 2000.

Se revisan dos fenómenos de formación de nuevas estructuras cristalinas obtenidas a partir de la irradiación de Ti: en el primero, la producción de fases metaestables cristalinas de Ti es causada por mezclado iónico. En el segundo, se produce una transformación de la fase ω del titanio a la fase α , cuando éste es irradiado con iones pesados de energías del orden de GeV.

Como principal resultado experimental de este trabajo, obtenido por medio de la técnica de difracción de rayos - x de incidencia rasante, se observa la aparición de una nueva estructura hexagonal compacta, en las regiones superficiales de Ti y Ti-6Al-4V modificadas por la implantación de iones. En ambos materiales, la nueva estructura cristalina observada tiene parámetros de red significativamente mayores a aquellos de los materiales no implantados.

Se discute el origen de la nueva estructura cristalina, así como los cambios observados en los tamaños de cristalito y valores de microdeformación, determinados por el método de Williamson - Hall. Se examinan los posibles procesos de endurecimiento responsables de los cambios en el valor de la microdureza. Se discute la validez de los modelos de spike térmico y spike de desplazamiento en la formación de regiones de daño asociadas a la aparición de las nuevas estructuras. Se sugiere que las modificaciones producidas por la implantación están relacionadas con la producción de daños y los spikes térmicos, y no por la formación de compuestos.

1. Teoría.

1.1. El titanio y su aleación Ti-6Al-4V.

Titanio.

El titanio es el elemento número 22 de la tabla periódica. Es un metal de transición. La masa promedio sus isótopos es de 47.88 g/mol. Su configuración electrónica es $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^2, 4p^2$. Sus valencias son +2, +3 y +4.

Fases y estructuras. A temperatura ambiente, el titanio tiene una estructura hexagonal compacta (*hcp*) con parámetros de red $a = (0.2950 \pm 0.0002)$ nm y $c = (0.4686 \pm 0.0005)$ nm. A esta estructura del titanio se le denomina *fase α* . La razón c/a del titanio puro es de 1.587, la cual es significativamente menor que la de otros metales con estructura hexagonal compacta, como el magnesio, el zinc y el cadmio. El grupo espacial al que pertenece la fase α es $P6_3/mmc$, el prototipo de este grupo espacial es el Mg [1]. La figura 1.1.1 es un esquema de la estructura hexagonal compacta.

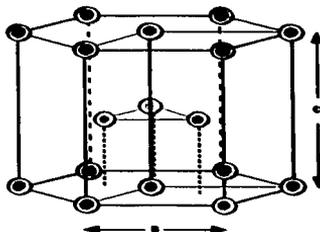


Figura 1.1.1. Representación de una estructura hexagonal compacta (*hcp*), característica de la fase α del Ti y Ti-6Al-4V. La celda unitaria se resalta en color gris.

Como se observa en la figura 1.1.1, en la estructura hexagonal compacta los átomos se encuentran localizados en los vértices y centros de un par de hexágonos básicos paralelos; otros tres átomos se ubican en los centros de los triángulos equiláteros no adyacentes que cubren al hexágono y que pertenecen a un plano intermedio paralelo a las bases. Dentro de cada celda unitaria se encuentran dos átomos. El número de coordinación de esta estructura es 12 y su factor de empaquetamiento atómico es atómico es 0.74 [11, 12]. En una red hexagonal compacta la relación ideal c/a es de 1.63. En esta estructura, las diagonales de los hexágonos son las direcciones compactas, por lo tanto, la distancia interatómica es igual al parámetro a .

El tamaño de los parámetros de red del Ti depende de la temperatura y la presencia de impurezas intersticiales (principalmente oxígeno). En la figura 1.1.2 se presentan las gráficas de la variación del tamaño de los parámetros de red del Ti, como función de su temperatura. De acuerdo a esta gráfica, la variación máxima en el parámetro de red a es de 1.0%, mientras que para c , la variación es de 0.9%. A 20 °C, la densidad de la fase α del titanio es 4.51 g/cm³.

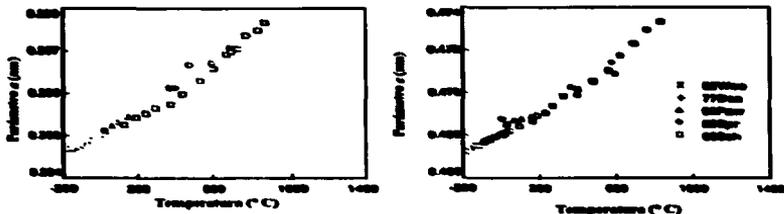


Figura 1.1.2. Efecto de la temperatura en los parámetros de red del titanio. Modificado de Murray, 1987 [13].

El Ti posee otras dos estructuras cristalinas: arriba de los 882 °C presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), conocida como *fase β* , su parámetro de red a mide 0.3320 nm. La figura 1.1.3 es la representación de una estructura cúbica centrada en el cuerpo. El grupo espacial de esta fase es $Im\bar{3}m$, cuyo prototipo es el W [1].

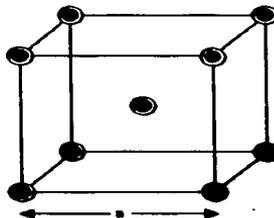


Figura 1.1.3. Representación de una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), característica de las fases β del Ti y Ti-6Al-4V.

Como se observa en la figura 1.1.3, los átomos se encuentran en los vértices y centro del cubo. El número de átomos en cada celda unitaria es de dos: cada uno de los átomos localizado en los vértices del cubo contribuye con un octavo, más el átomo situado en el centro de la celda. El número de coordinación de esta estructura es de 8 y el factor de empaquetamiento atómico es de 0.68 [11, 12].

El tamaño del parámetro de red a también depende de la temperatura. En la figura 1.1.4 se muestra una gráfica de este comportamiento. A 882 °C, la densidad de la fase β es 4.35 g/cm³.

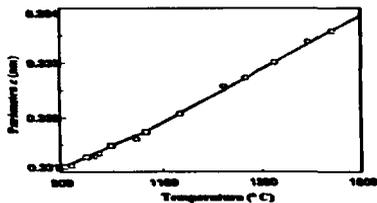


Figura 1.1.4. Variación del parámetro de red a , como función de la temperatura, para la fase β del titanio. Modificado de Murray, 1987 [13].

Al ser sometido a altas presiones, el titanio presenta una estructura hexagonal simple, llamada *fase α* , con parámetros de red $a = 0.4625$ nm y $c = 0.2813$ nm. La fase hexagonal α se describe por el grupo espacial $P6/mmm$ [1, 14]. Un diagrama de fases de equilibrio (temperatura vs presión) del titanio se muestra en la figura 1.1.5.

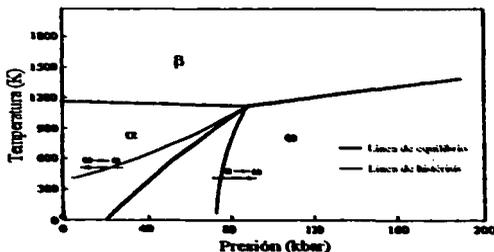


Figura 1.1.5. Diagrama de fases de equilibrio (temperatura vs presión) del titanio. Modificado de Sikka, 1982 [14].

En la figura 1.1.6 se muestra un diagrama de fases del sistema Ti – O. Como puede observarse, la presencia de óxidos de titanio estables aparece para composiciones de oxígeno mayores a 32% atómico.

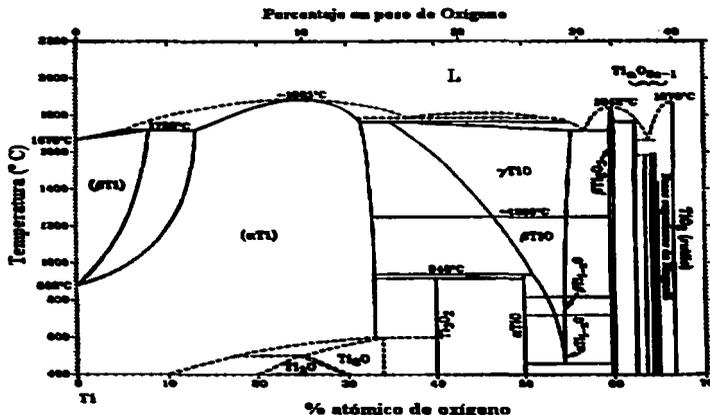


Figura 1.1.6. Diagrama de fases del sistema Ti – O. Modificado de Massalski [15].

Propiedades térmicas. A continuación se presentan algunas de las propiedades térmicas del Ti [1].

Temperatura de fusión.	1670 °C
Temperatura de evaporación (estimada).	3260 °C
Coefficiente de expansión térmica a 20 °C.	$8.41 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Calor específico a temperatura ambiente.	523 J/kg
Calor latente de fusión.	292 kJ/kg = 0.14 eV/átomo
Calor latente de transformación (estimado).	85 kJ/kg
Calor latente de vaporización (estimado).	9.83 MJ/kg = 4.89 eV/átomo
Conductividad térmica a temperatura ambiente.	~ 17 W/m.°C

Aleaciones. Se denomina *aleación* al producto que resulta de la unión de dos o más elementos químicos, uno de los cuales, al menos, es metal, y que presenta un carácter metálico. Para que dos o más elementos formen una aleación se deben cumplir dos condiciones fundamentales [16]:

- 1) Los elementos deben ser totalmente miscibles en estado líquido, para que al solidificarse formen un cuerpo homogéneo.
- 2) La segunda condición es que el producto obtenido tenga carácter metálico, es decir, que subsistan en la aleación los enlaces metálicos de los componentes después de ser mezclados.

Desde un punto de vista químico, las aleaciones se clasifican en binarias, ternarias, etc., según el número de elementos químicos que intervienen en la composición.

Atendiendo a su microestructura, las aleaciones pueden ser bifásicas, ternarias, etc. Una *fase* es una parte homogénea de un sistema que se diferencia físicamente y químicamente del resto.

Las fases que constituyen a las aleaciones se pueden clasificar en tres grandes grupos: *elementos químicos puros, soluciones sólidas y compuestos químicos.*

Las soluciones sólidas se dividen en *sustitucionales e intersticiales.*

Los compuestos químicos de mayor interés en el estudio de las aleaciones son los *intermetálicos o de valencia, los intersticiales y los electrónicos.* En la figura 1.1.7 se resume el esquema de las posibles estructuras de las aleaciones.

Si los elementos no forman un compuesto químico, se puede crear lo que se ha denominado *solución sólida*, en la que los elementos se mezclan en una misma red cristalográfica.

Existen dos clases de soluciones sólidas:

- 1) *Las soluciones sólidas por sustitución (sustitucionales)*, en las que los átomos de un elemento sustituyen a algunos de la estructura cristalina del otro elemento.
- 2) *Las soluciones sólidas por inserción (intersticiales)*, en la que los átomos de un elemento se intercalan en los espacios interatómicos del otro elemento.

En ambas clases de soluciones sólidas hay un elemento que conserva su sistema cristalino, y que se designa como *disolvente* y otro elemento que sustituye o inserta sus átomos y que se denomina *soluto*.

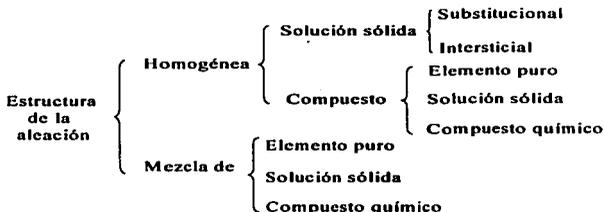


Figura 1.1.7. Esquema de las posibles estructuras que se presentan en las aleaciones metálicas. Tomado de Lasheras, 1991 [16].

Soluciones sólidas por sustitución. Las condiciones que favorecen la formación de soluciones sólidas por sustitución son conocidas como *Reglas de Hume - Rothery*, y se presentan a continuación [17]:

- 1) **Estructura cristalina de los componentes.** La primera condición que debe reunir un elemento para que sus átomos puedan sustituir a los del otro elemento, es que ambos cristalicen en el mismo sistema.
- 2) **Tamaño relativo.** Se establece la condición de que la diferencia de los radios atómicos de los elementos sea menor o igual a 15%.
- 3) **Afinidad química.** A menor afinidad química, menor será la solubilidad y la tendencia a formar soluciones sólidas, aumentando la probabilidad de formar compuestos químicos.
- 4) **Valencia relativa.** Si los tres primeros factores son favorables, la solubilidad sólida por sustitución entre dos elementos es mayor conforme más próximas sean sus valencias. Si el elemento disolvente es el de menor valencia disolverá más cantidad de elemento soluto que si fuese a la inversa.

En 1953 Darken y Gurry [18] propusieron un método para predecir la probabilidad de formación de soluciones sólidas por medio de las Reglas de Hume - Rothery. En su trabajo correlacionaban la formación de soluciones sólidas con las diferencias en los tamaños de los radios atómicos y los valores de electronegatividad de los átomos en la mezcla. Darken y Gurry mostraron que en una gráfica combinada de radio atómico (abscisa) contra

electronegatividad (ordenada), se pueden determinar los posibles elementos que formarán una solución sólida. En una gráfica de Darken - Gurry, la alta solubilidad entre dos elementos se manifiesta por los siguientes criterios: 1) la diferencia entre los radios atómicos del soluto y el solvente no debe ser mayor al 15%; 2) el valor absoluto de las diferencias en la electronegatividad de los elementos que forman la mezcla debe ser menor a 0.4.

La figura 1.1.8 es una gráfica de Darken - Gurry para el titanio y algunos elementos. El rectángulo centrado en el punto correspondiente al Ti marca el dominio de los elementos que pueden formar una solución sólida con el Ti.

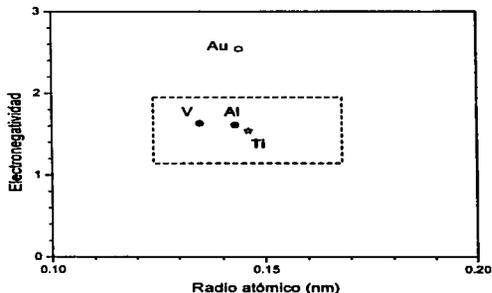


Figura 1.1.8. Diagrama de Darken - Gurry para aleaciones de titanio. El rectángulo define el dominio de formación de soluciones sólidas. Como puede observarse, de acuerdo con este criterio, el aluminio y vanadio pueden formar soluciones sólidas con el titanio.

La figura 1.1.9 muestra el diagrama de fases para el sistema Au - Ti [15]. Como puede observarse, es factible la formación del compuesto AuTi₃.

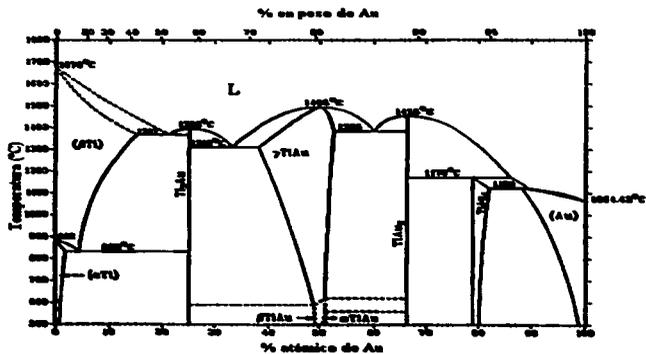


Figura 1.1.9. Diagrama de fases del sistema Au – Ti. Modificado de Massalski, 1990 [15].

Ti-6Al-4V.

Las aleaciones de titanio se separan en tres clases, que están relacionadas con la fase mayoritaria de titanio presente. Las tres clases son α , β y $\alpha + \beta$ [19].

Las aleaciones de tipo α están constituidas por titanio puro que es endurecido por pequeñas adiciones de elementos como Al, Sn, Ni y Cu. A diferencia de las aleaciones $\alpha + \beta$, éstas no pueden ser endurecidas por medio de tratamientos térmicos, aunque tienen mayor resistencia que el Ti comercialmente puro.

Las aleaciones β se producen por la adición de elementos estabilizadores como el Mo y el V, a fin de hacer que la fase β sea estable a temperatura ambiente. Las aleaciones β tienen buena ductilidad y formabilidad cuando no reciben tratamientos térmicos. Algunas aleaciones β pueden ser envejecidas por endurecimiento para causar la precipitación de la fase alfa, o la formación de compuestos intermetálicos. Este procedimiento puede producir muy alta dureza, pero reduce la ductilidad y tenacidad.

Las aleaciones $\alpha + \beta$ tienen una estructura que es parcialmente alfa y parcialmente beta. Cuando elementos como el V, Ta o Mo se adicionan al titanio, se estimula la presencia de la fase β del Ti a temperatura ambiente. El Ti-6Al-4V es una aleación bifásica del titanio. Su porcentaje en peso es de 90% de titanio, 6% de aluminio y 4% de vanadio. Como una aleación $\alpha + \beta$, el Ti-6Al-4V puede tener diferentes fracciones de volumen de las fases α y β , dependiendo del tratamiento térmico y del contenido de elementos intersticiales (principalmente oxígeno). Cuando esta aleación es llevada a una temperatura superior a los 955 °C, se transforma completamente a la fase beta. La figura 1.1.10 corresponde a un diagrama de fase para la aleación, como función del contenido de vanadio.

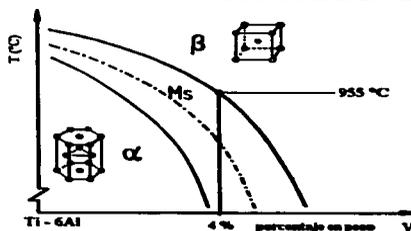


Figura 1.1.10. Diagrama de fase de la aleación, como función del su contenido de vanadio. Modificado de Boyer, 1994 [1].

La fase β es estable a temperatura ambiente sólo si es enriquecida con más de 15% atómico de vanadio. Tal enriquecimiento se obtiene cuando la aleación es enfriada lentamente o recocida por debajo de los 750 °C. La aleación enfriada lentamente contiene hasta 90% en volumen de la fase alfa.

El Ti-6Al-4V puede adquirir una gran variedad de microestructuras con diferentes arreglos geométricos de las fases alfa y beta, dependiendo de los tratamientos termomecánicos particulares. Estas diferentes morfologías y microestructuras pueden ser clasificadas en tres diferentes grupos: *lamelar*, *equiaxial* y *bimodal* (una mezcla de ambas) [1].

Las estructuras lamelares pueden ser fácilmente controladas por tratamientos térmicos. Un enfriado lento dentro de la región bifásica arriba de *beta transus* lleva a la nucleación y crecimiento de la fase α en lámina, que se inicia a partir de las fronteras de grano de la fase β . La estructura lamelar resultante es moderadamente gruesa y es referida como α -laminar. El enfriamiento en aire produce una fase semejante a agujas, que se conoce como fase acicular alfa. Ciertas razones de enfriamiento intermedias desarrollan estructuras *Widmånstatten*. El enfriamiento en agua, seguido por un recocido en la región de las fases $\alpha + \beta$, lleva a una estructura lamelar más fina. El templeado a temperaturas mayores a los 900 °C resulta en una estructura hep (α') martensita en forma de aguja, mientras que un templeado realizado entre los 900 y los 750 °C produce una estructura martensita ortorrómbica (α'').

Las *microestructuras equiaxiales* se obtienen por un extensivo trabajado mecánico del material en el campo de las fases $\alpha + \beta$, donde la separación de la fase lamelar - alfa en equiaxial - alfa depende del procedimiento particular de deformación.

Las *microestructuras bimodales* consisten de granos aislados alfa, dentro de una matriz beta. Estas estructuras se obtienen por un recocido durante una hora a temperatura de 955 °C. El tamaño resultante de los granos de la fase α es de 15 a 20 μm .

A temperatura ambiente, esta aleación se presenta en las siguientes fases: una fase hexagonal compacta, α , con parámetros de red $a = (0.2925 \pm 0.0002) \text{ nm}$ y $c = (0.4670 \pm 0.0005) \text{ nm}$; una fase cúbica centrada en el cuerpo, β , con un parámetro de red $a = (0.319 \pm 0.001) \text{ nm}$ [1].

Estructuras de transformación. La estructura *martensita hexagonal compacta* (α') se obtiene por un templeado realizado arriba de los 900 °C. Tiene una estructura acicular, o en ocasiones una microestructura lamelar fina. Está relacionada cristalográficamente con la fase α , con parámetros de red semejantes.

La estructura *martensita ortorrómbica* (α'') es una martensita bastante suave que se forma durante el templeado de la fase beta, con $(10 \pm 2) \%$ en peso de vanadio. Esto ocurre cuando el Ti-6Al-4V es templeado desde temperaturas que van de los 750 °C a los 900 °C.

La figura 1.1.11 es una imagen de Ti-6Al-4V obtenida por microscopía electrónica de barrido. Se puede distinguir la presencia de ambas fases del material. La fase α , que en la imagen tiene un color gris oscuro, constituye el interior de los granos. La fase β corresponde a la región clara que rodea los granos. La fase alfa tiene una mayor presencia de aluminio, mientras que la fase beta está enriquecida de vanadio [20].



Figura 1.1.11. Imagen de la superficie de la aleación Ti-6Al-4V, obtenida por microscopía electrónica de barrido. Las regiones oscuras que se encuentran dentro de los granos constituyen la fase α , mientras que las regiones claras que rodean los granos conforman la fase β .

Estructuras microscópicas en Ti y Ti-6Al-4V. En el presente trabajo se distinguirán tres niveles de estructura microscópica para ambos materiales. El primero, revelado por las técnicas de difracción de rayos x , corresponde a la *estructura cristalina* del Ti y su aleación. Las dimensiones de los parámetros de red de las celdas unitarias en estos materiales varían entre 3 y 5 Å. El volumen máximo de las celdas unitarias de las estructuras del Ti y Ti-6Al-4V, es de 35 Å³.

El segundo nivel de estructura se constituye con agregados de celdas unitarias que forman pequeños monocristales llamados *crystalitos*. Basado en la difracción de rayos x , el Método de Williamson - Hall, que considera el ensanchamiento de los máximos de difracción de los materiales en estudio, permite estimar el tamaño promedio de los crystalitos. El tamaño de crystalito de las muestras de titanio testigo fue aproximadamente de 60 nm, mientras que para el Ti-6Al-4V fue de 70 nm.

Como un tercer nivel en el orden de estructura, conformado por conjuntos de crystalitos, se encuentra la *estructura de grano* de los materiales. Esta estructura, revelada por medio de una metalografía, se observa empleando la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido. El tamaño de grano característico del Ti varía entre los 50 y los 100 μm . Para la aleación bifásica de Ti-6Al-4V, el tamaño de grano de la fase alfa varía entre 10 y 20 μm . La figura 1.1.12 muestra un esquema de los tres niveles de estructura referidos.

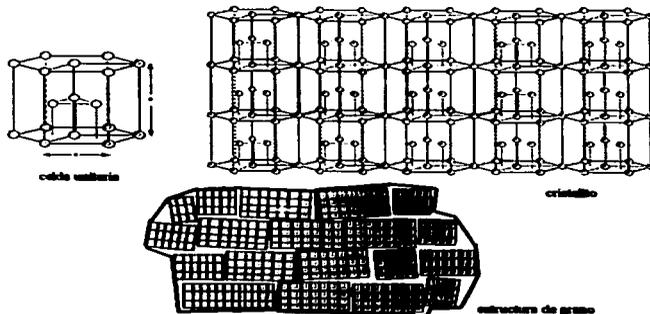


Figura 1.1.12. Esquema de los niveles de estructura microscópica de Ti y Ti-6Al-4V.

1.2. Principios de interacción de radiación con materia.

1.2.1. Frenado iónico.

Cuando un ion energético penetra en un material sufre una serie de colisiones con los átomos y electrones del blanco. En estas colisiones, la partícula incidente cede energía a lo largo de su trayectoria con una razón de pérdida dE/dx . Los parámetros físicos que dominan este fenómeno son la energía de la partícula incidente E_0 , las cargas del proyectil, y del blanco, Z_1 y Z_2 , respectivamente, así como la masa ambos, M_1 y M_2 .

En el proceso de frenado de los iones incidentes se distinguen dos mecanismos de pérdida de energía: cuando las colisiones son tales que no se producen cambios en la energía interna tanto del blanco como del ion, la pérdida de energía será elástica, y generalmente corresponde a la energía empleada por el proyectil en cambiar el estado de movimiento de los átomos del blanco, como un todo. Este fenómeno es referido como el *poder de frenado nuclear*. Por el contrario, en aquellas colisiones donde la estructura electrónica juega un papel importante (es decir, donde la energía es transferida a los electrones), la pérdida de energía es inelástica. Se denomina a este proceso *poder de frenado electrónico* [21]. Para muchos propósitos, la separación entre colisiones elásticas e inelásticas es conveniente, y aunque no sea estrictamente verdadera, es una buena aproximación.

La razón de pérdida de energía dE/dx puede expresarse como:

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_n + \left(\frac{dE}{dx} \right)_e \quad (1.2.1.1)$$

donde los subíndices n y e denotan frenado nuclear y electrónico, respectivamente.

Las colisiones nucleares involucran grandes pérdidas discretas de energía y considerables deflexiones angulares de la trayectoria del ion. Este proceso es responsable de la producción de desorden en la red, por el desplazamiento de los átomos de sus posiciones dentro del sistema cristalino. Las colisiones electrónicas involucran mucho menor pérdida de energía por colisión, producen ligeras deflexiones de las trayectorias de los iones y generalmente producen un mínimo desorden en la red. Los parámetros determinantes de los mecanismos de frenado nuclear y electrónico son la energía E y el número atómico del proyectil, Z_1 : el frenado nuclear predomina para bajas energías y números atómicos grandes, mientras que el frenado electrónico predomina para valores grandes de E , y números atómicos pequeños.

Frenado nuclear. Conforme la velocidad de un proyectil decrece, la carga de éste tiende a neutralizarse, de tal manera que la interacción coulombiana disminuye rápidamente. El ion pierde entonces su energía principalmente a través de colisiones nucleares. La interacción con el material se puede describir como una secuencia de colisiones binarias entre átomos individuales, donde se pueden considerar distintos potenciales interatómicos. La

trayectoria del proyectil se regirá por los choques elásticos con los átomos del blanco y finalmente el átomo se alojará dentro del material.

Sección de frenado nuclear. Supongamos que un proyectil de masa M_1 , carga Z_1 y energía E_0 (en keV), incide sobre un blanco de masa M_2 , carga Z_2 y densidad atómica N .

En el frenado nuclear, consideramos el promedio de pérdida de energía resultante de las colisiones elásticas del ion incidente con los átomos del blanco. La probabilidad de que una partícula incidente con energía E sufra una colisión mientras recorre una distancia dx y esto resulte en una pérdida de energía entre T y $T + dT$, está dada por [22]

$$\frac{dP(E)}{dT} dT = N dx \frac{d\sigma(E)}{dT} dT, \quad (1.2.1.1)$$

donde E es la energía de la partícula en movimiento y T es la energía transferida al átomo reculante. La pérdida promedio de energía de la partícula en movimiento en un intervalo dx se obtiene multiplicando la ecuación anterior por la energía transferida, e integrando respecto a todos los posibles valores de T :

$$\langle dE \rangle = \int_T \frac{dP(E)}{dT} dT = N \int_{T_{min}}^{T_{max}} T \frac{d\sigma(E)}{dT} dT dx. \quad (1.2.1.2)$$

Para un elemento infinitesimal dx , si omitimos el símbolo de promedio en dE , tenemos

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_n = N \int_{T_{min}}^{T_{max}} T \frac{d\sigma(E)}{dT} dT \quad (1.2.1.3)$$

donde $dE/dx|_n$ es el poder de frenado nuclear.

El límite inferior de integración, T_{min} , es la mínima energía transferida y se puede considerar como la energía necesaria para desplazar a un átomo de su sitio en la red. El límite superior es la máxima energía transferida y está dado por

$$T_M = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_0 \quad (1.2.1.4)$$

Así, la sección de frenado nuclear para un ion de energía, E , es

$$S_n(E) = \frac{1}{N} \left. \frac{dE}{dx} \right|_n = \int_{T_{min}}^{T_{max}} T \frac{d\sigma(E)}{dT} dT \quad (1.2.1.5)$$

donde $\sigma(E)/dT$ es la sección diferencial de transferencia de energía.

Sección de frenado nuclear de Ziegler, Biersack y Littmark (ZBL). La introducción de una sección de frenado reducida $S_n(\epsilon)$ basada en el potencial interatómico universal propuesto por Ziegler, [23] requiere de técnicas numéricas para su obtención.

Lindhard define una sección de frenado nuclear reducida $S_n(\epsilon)$, como:

$$S_n(\epsilon) = \frac{d\epsilon}{d\rho}, \quad (1.2.1.6)$$

donde la longitud reducida ρ está dada por:

$$\rho = 4\pi R N M_2 (a_U)^2 \frac{M_1}{M_1 + M_2}, \quad (1.2.1.7)$$

a_U es la longitud de apantallamiento, R es el rango proyectado y N es la densidad atómica del material. El modelo ZBL propone la siguiente longitud de apantallamiento universal:

$$a_U = \frac{0.8854 a_0}{(Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})^{1/2}}, \quad (1.2.1.8)$$

donde $a_0 = \frac{h^2}{m_e e^2} = 0.05292$ nm es el radio de Bohr.

En este mismo modelo, Ziegler define la energía reducida ϵ como:

$$\epsilon = \frac{32.53 M_2 E_0}{Z_1 Z_2 (M_1 + M_2) (Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})} \quad (1.2.1.9)$$

La definición de los parámetros adimensionales ρ y ϵ permite establecer la relación de la sección de frenado $S_n(E)$, con la sección adimensional $S_n(\epsilon)$:

$$S_n(\epsilon) = \frac{\epsilon}{\pi a_U^2 \gamma E_0} S_n(E), \quad (1.2.1.10)$$

donde γ está definida como

$$\gamma = \frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} = \frac{T_M}{E_0}. \quad (1.2.1.11)$$

La integral requerida en la ecuación 1.2.1.5, se puede expresar en términos del parámetro adimensional ϵ .

Si se considera que la sección de energía que aparece en la integral

$$\sigma(E_1) = \int \frac{d\sigma(E_1, T)}{dT} dT \quad (1.2.1.12)$$

también puede evaluarse en términos del parámetro de impacto b , como

$$\sigma(E_1) = \int \frac{d\sigma(\theta)}{db} db. \quad (1.2.1.13)$$

entonces $S_n(\varepsilon)$ se puede expresar de la siguiente manera:

$$S_n(\varepsilon) = \frac{\varepsilon}{\gamma E_0 \pi a_l^2} \int_0^{\theta_m} 2\pi b db. \quad (1.2.1.14)$$

Es posible cambiar las variables de integración, al ángulo de dispersión θ y expresar la integral anterior, como:

$$S_n(\varepsilon) = \frac{\varepsilon}{a_l^2} \int_0^{\theta_m} \int_0^{\infty} \text{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) d(b^2) \quad (1.2.1.15)$$

El ángulo de dispersión en el sistema relativo se determina a partir de la integral

$$\theta = \pi - 2b \int_0^{\infty} \frac{dx}{a_l \sqrt{1 - \frac{\Phi(x)}{x\varepsilon} - \left(\frac{bx}{a_l}\right)^2}}. \quad (1.2.1.16)$$

donde $\Phi(x)$ es la función de apantallamiento para el potencial propuesto por Ziegler:

$$\Phi(x) = 0.1818 e^{-3.2x} + 0.5099 e^{-0.9423x} + 0.2802 e^{-0.4028x} + 0.02817 e^{-0.2016x} \quad (1.2.1.17)$$

y la distancia reducida x , se define como $x = \frac{r}{a_l}$.

La realización de las integrales numéricas anteriores permite obtener la sección de frenado nuclear reducida. El modelo ZBL propone un ajuste de los valores de la sección de frenado, como una función de la energía reducida ε . Ziegler divide sus resultados en dos dominios de energía reducida diferentes:

$$S_n(\epsilon) = \frac{\ln(1 + 1.1383\epsilon)}{2(\epsilon + 0.01321\epsilon^{0.21226} + 0.19593\epsilon^{0.5})} \quad \epsilon \leq 30 \quad (1.2.1.18)$$

$$S_n(\epsilon) = \frac{\ln \epsilon}{2\epsilon} \quad \epsilon > 30$$

La figura 1.2.1.1 muestra el comportamiento de la sección de frenado reducida $S_n(\epsilon)$, para valores de $\epsilon \leq 30$.

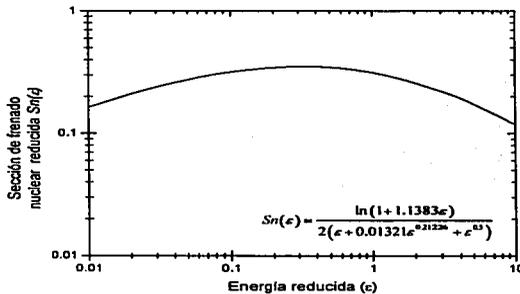


Figura 1.2.1.1. Sección de frenado reducida $S_n(\epsilon)$, de acuerdo al modelo ZBL.

Frenado Electrónico. El segundo mecanismo de transferencia de energía de los iones incidentes sobre el material es aquél en el cual el ion transfiere energía a los electrones del blanco; este fenómeno se denomina *frenado electrónico*. Los posibles orígenes del complejo mecanismo de pérdida de energía por frenado electrónico son [23]:

- La transferencia directa de energía cinética a los electrones del blanco, principalmente debida a las colisiones electrón – electrón.
- La excitación o ionización de los átomos del blanco fuertemente amarrados.
- La excitación de los electrones de la banda de conducción, débilmente amarrados.
- La excitación, ionización o captura electrónica que sucede en el mismo proyectil.

La importancia relativa de los diferentes procesos de interacción depende principalmente de la velocidad del proyectil y de su carga.

Para describir el comportamiento del proceso de frenado electrónico se han identificado cuatro regiones, definidas por la energía del proyectil. En cada región se emplean distintos modelos para explicar el frenado. La figura 1.2.1.2 muestra un esquema del comportamiento del frenado electrónico en las distintas regiones.

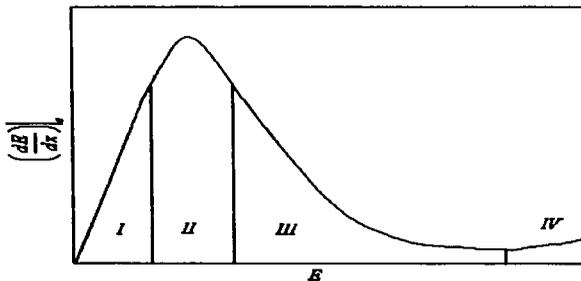


Figura 1.2.1.2. Las cuatro regiones de frenado electrónico. Tomado de J. Rickards, 2001 [4].

Modelo de Firsov. En 1959, Firsov propuso un modelo de frenado electrónico para iones cuyas velocidades son pequeñas comparadas con las de los electrones en el blanco ($v_1 \ll Z_2 v_2$). En este modelo, el frenado electrónico tiene su origen en el trabajo asociado con la transferencia de momento que ocurre cuando los electrones del blanco son recogidos o capturados por el proyectil. Ya que los electrones capturados tienen que ser acelerados hasta la velocidad del ion v_1 , los iones pierden una pequeña cantidad de momento $m_e v_1$.

El modelo de Firsov supone que las colisiones entre proyectiles y átomos del blanco son representadas por dos átomos de Thomas-Fermi. Supone también que la baja velocidad del ion genera un número bastante grande de colisiones con los átomos del blanco, de tal manera que se produce una fusión entre el proyectil y el blanco, dando lugar a una *cuasimolécula*. Durante el periodo de colisión y formación de la cuasimolécula, los electrones del proyectil y el blanco están en posibilidad de intercambiarse. Un electrón que pase de un átomo del blanco a un ion incidente, necesita ser acelerado a la velocidad del ion v_1 ; el electrón transferido gana una cantidad de momento $m_e v_1$ del proyectil y contribuye al frenado de éste.

Para describir la transferencia de energía en el proceso de frenado electrónico, Firsov introduce el concepto de un plano que divide la cuasimolécula formada durante la colisión. El plano bisecta la línea que une al proyectil y al blanco, y divide los electrones de la cuasimolécula en conjuntos correspondientes al proyectil (región P) y al blanco (región B). Los electrones que pasan a través de la superficie definida por el *plano de Firsov* S_F , interactúan con el campo de fuerza del átomo correspondiente (ver figura 1.2.1.3). El modelo considera la densidad de flujo de los electrones a través de la superficie S_F y calcula la fuerza sobre el proyectil, que se asocia por la transferencia de momento [22].

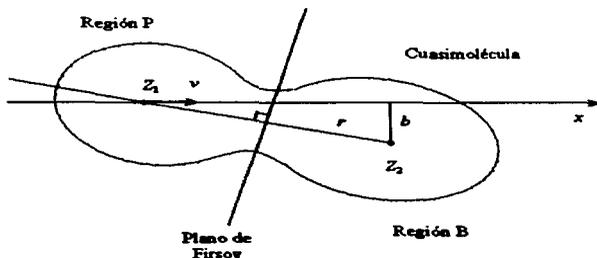


Figura 1.2.1.3. Cuasimolécula formada durante la colisión del ion incidente y el átomo del blanco. El *Plano de Firsov* la divide en dos regiones.

Al considerar un modelo de átomo de Thomas-Fermi, Firsov evalúa la densidad electrónica del blanco por medio del potencial interatómico

$$V(r) = \frac{(Z_1 + Z_2)e^2}{r'} \chi_{TF} \left[1.13(Z_1 + Z_2)^{1/3} \frac{r'}{a_0} \right] \quad (1.2.1.19)$$

donde r' es la distancia entre el plano de Firsov y cualquiera de los átomos en colisión, y χ_{TF} es la función de apantallamiento de Thomas-Fermi.

Finalmente, en el modelo de Firsov, la pérdida de energía por unidad de distancia recorrida por el proyectil está dada por

$$S_e(E) = 2\pi K_F e^2 a_0 (Z_1 + Z_2) \frac{v}{v_0}, \quad (1.2.1.20)$$

donde la constante $K_F = 1.08$ y v_0 es la velocidad de Bohr. Para fines de cálculo, la sección de frenado electrónico se evalúa como

$$S_e(E) = 2.34(Z_1 + Z_2) v \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{átomo}, \quad (1.2.1.21)$$

donde v se expresa en 10^8 cm/s.

Modelo de Lindhard-Scharff. Un segundo modelo de frenado electrónico, proporcional a la velocidad del ion, se debe a Lindhard y Scharff. Los resultados se pueden obtener con un procedimiento análogo al de Firsov. La primera diferencia entre ambos modelos se encuentra en la elección del potencial interatómico considerado.

En el modelo de Lindhard-Scharff se hace la suposición de que el campo coulombiano promedio para la cuasimolécula formada por la combinación proyectil - blanco, se puede representar por el doble de la media geométrica de cada uno de los campos coulombianos individuales. De esta hipótesis, el potencial interatómico que se considera es

$$V(r) = \frac{2(Z_1 Z_2)^{1/2} e^2}{r} \chi_{TF} \left[1.13 \left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{1/2} \frac{r}{a_0} \right] \quad (1.2.1.22)$$

Siguiendo el mismo procedimiento que Firsov, Sugiyama [24, 25] pudo concluir en el poder de frenado electrónico

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_r = 8\pi e^2 a_0 N \frac{Z_1^{7/6} Z_2}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{3/2}} \left(\frac{v}{v_0} \right) \quad (1.2.1.23)$$

Para realizar cálculos prácticos, la sección de frenado electrónico de Lindhard-Scharff se expresa como

$$S_e(E) = 3.83 \frac{Z_1^{7/6} Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \left(\frac{E}{M_1} \right)^{1/2} = K_L E^{1/2}, \quad (1.2.1.24)$$

donde

$$K_L = 3.83 \frac{Z_1^{7/6} Z_2}{M_1^{1/2} (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \quad (1.2.1.25)$$

y $S_e(E)$ está dado en unidades de 10^{-15} eV cm²/átomo, para energías E dadas en kilo electrón volts y M_1 en unidades de masa atómica.

La sección de frenado de Lindhard-Scharff se puede expresar en notación reducida como:

$$S_e(\varepsilon) = \left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_e = k\varepsilon^{1/2} \quad (1.2.1.26)$$

donde la energía reducida en este modelo, ε , está dada por

$$\varepsilon = \frac{0.8853 a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \frac{M_2}{M_1 + M_2} E \quad (1.2.1.27)$$

y k , es el factor de Lindhard de pérdida de energía electrónica reducida, que está dado por

$$k = \frac{Z_1^{2/3} Z_2^{1/2} \left(1 + \frac{M_2}{M_1} \right)^{3/2}}{12.6 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2} M_2^{1/2}} \quad (1.2.1.28)$$

Aquí, el alcance reducido ρ está relacionado con el alcance R a través de la siguiente ecuación que involucra el radio de apantallamiento a_U y la densidad atómica del blanco N :

$$\rho = RN\pi a_U^2 \gamma$$

Las curvas de poder de frenado nuclear y electrónico para el sistema Au - Ti, calculadas por la aproximación ZBL, se encuentran en la figura 1.2.1.4. Como puede observarse en la gráfica, para la energía de implantación seleccionada, la región de frenado electrónico correspondiente es la I, caracterizada por incremento lineal de S_e con la energía E .

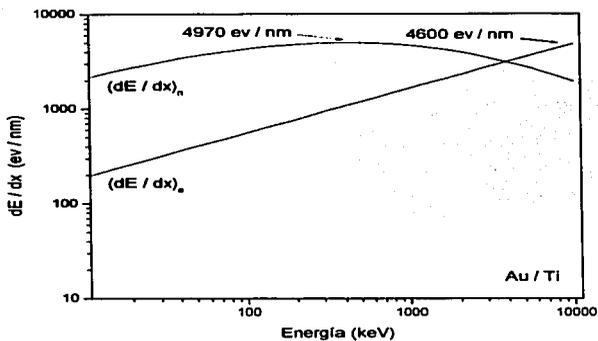


Figura 1.2.1.4 Poderes de frenado nuclear y electrónico para iones de Au incidiendo sobre blancos de Ti, calculadas con el programa SRIM 2000. Se observan valores máximos de dE/dx del orden de 5 keV/nm .

1.2.2. Daño por radiación.

Antes de presentar la teoría básica relacionada con los daños producidos por la radiación en los sólidos, se definen los principales conceptos relacionados con los defectos presentes en la estructura cristalina de sólidos.

Defectos puntuales, imperfecciones de orden cero. Los defectos puntuales existen en la escala atómica y pueden tener un diámetro aproximado de 10^{-10} m (1Å). Aunque son relativamente pequeños comparados con otras imperfecciones, los defectos atómicos generan campos de esfuerzos en la red cristalina y afectan las propiedades del material. La figura 1.2.2.1 es una representación de los tres tipos de defectos puntuales atómicos [26]:

- 1) *Vacancia.* Cuando una posición atómica de la red de Bravais queda vacante.
- 2) *Defecto puntual intersticial.* Cuando un átomo ocupa una posición intersticial. Esta posición intersticial puede ser ocupada por un átomo del mismo material (auto - intersticial), o por un átomo externo (impureza intersticial).
- 3) *Defecto puntual sustitucional.* Cuando una posición atómica regular es ocupada por un átomo externo.

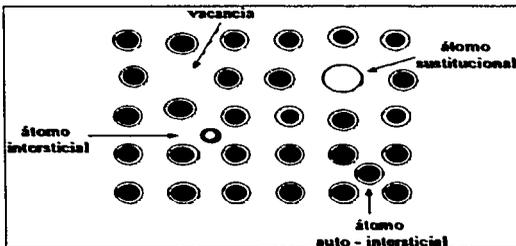


Figura 1.2.2.1. Esquema de los distintos defectos puntuales presentes en una red cristalina.

Un *par de Frenkel* está definido como una vacancia creada por la remoción de un átomo de su sitio y la colocación de este átomo como una posición intersticial dentro de la red.

Defectos lineales, imperfecciones de orden uno. Los defectos lineales están asociados, en principio, con deformaciones mecánicas. Los defectos lineales también son conocidos como *dislocaciones*. La figura 1.2.2.2 muestra el ejemplo de una *dislocación de borde*. Este defecto lineal es comúnmente designado por una *T* invertida (\perp), la cual representa el borde de un semiplano adicional de átomos.

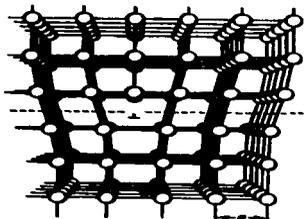


Figura 1.2.2.2. Dislocación de borde. El defecto lineal está representado por un semiplano adicional de átomos. Tomado de Shackelford, 2000 [11].

Esta configuración nos permite definir una cantidad: el *vector de Burgers*, b . Este parámetro es simplemente el vector de desplazamiento necesario para cerrar un circuito alrededor del defecto. En un cristal perfecto, un circuito de $m \times n$ átomos se cierra en el punto de inicio. En la región de dislocación, el circuito falla al cerrarse. El vector que realiza el cierre, b , representa la magnitud del defecto estructural. La figura 1.2.2.3 muestra esquemáticamente esta definición.

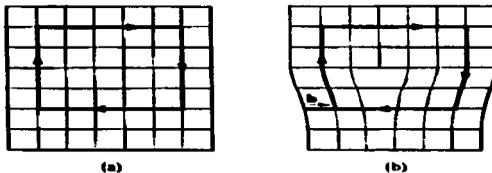


Figura 1.2.2.3. Definición del vector de Burgers, relativo a una dislocación de borde. (a) En un cristal perfecto, un circuito de $m \times n$ átomos se cierra en el punto de inicio. (b) En la región de una dislocación de borde, el mismo circuito no es cerrado, y el vector que realiza el cierre, b , representa la magnitud del defecto estructural. Para una dislocación de tornillo, el vector de Burgers es perpendicular a la línea de dislocación. Tomado de Shackelford, 2000 [11].

La figura 1.2.2.4 representa otro defecto lineal, la *dislocación de tornillo*, el cual deriva su nombre del apilamiento espiral de los planos cristalinos a lo largo de la línea de dislocación. Para las dislocaciones de tornillo, el vector de Burgers es paralelo a la línea de dislocación.

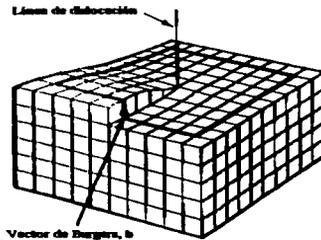


Figura 1.2.2.4 Dislocación de tornillo. El apilamiento en espiral de los planos cristalinos lleva al vector de Burgers, b , a ser paralelo a la línea de dislocación.

Existen defectos lineales combinados, llamados dislocaciones mixtas, que tienen el carácter de las dislocaciones simples anteriores.

Defectos superficiales, imperfecciones bidimensionales. Una superficie es, en sí misma, una interrupción del arreglo de apilamientos atómicos de un cristal. Existen varias formas de defectos superficiales.

La figura 1.2.2.5 ilustra una *frontera de gemelación*, la cual separa dos regiones cristalinas que son, estructuralmente, una imagen a espejo de la otra. Esta discontinuidad en la estructura, altamente simétrica, puede ser producida por deformación en metales con estructuras hcp y bcc.

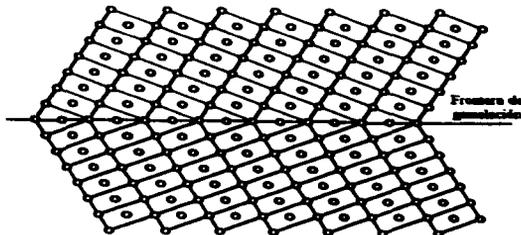


Figura 1.2.2.5. Una frontera de gemelación separa dos regiones cristalinas que son, estructuralmente, una imagen a espejo de la otra.

El más importante de los defectos superficiales ocurre en las *fronteras de grano*, la región entre dos cristales adyacentes simples, o *granos*. En este tipo de defecto superficial, los granos que se encuentran en la frontera tienen diferentes orientaciones. A escala atómica, la estructura de grano depende de manera importante de las orientaciones relativas de los granos adyacentes.

La figura 1.2.2.6 esquematiza, de manera muy simplificada, la formación de una frontera de grano que se produce a partir de dos granos adyacentes con una ligera inclinación relativa. Esta *frontera de ángulo pequeño* es acomodada por unas cuantas dislocaciones de borde. Muchas fronteras de grano implican granos adyacentes con distintos ángulos arbitrarios entre ellos.

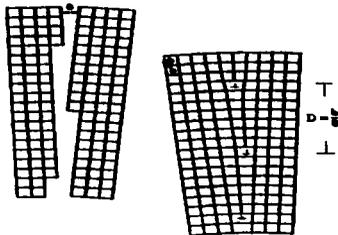


Figura 1.2.2.6. Estructura simple de una frontera de grano. Esta es una representación de una *frontera de ángulo pequeño* formada cuando dos granos adyacentes cristalinos tienen una inclinación relativa, θ , de unos cuantos grados. La estructura resultante es equivalente a una dislocación de borde aislada, separada una distancia b/θ , donde b es la magnitud del vector de Burgers, b .

Diferentes propiedades de los materiales, como la microdureza, son altamente sensibles a la estructura de grano.

Sólidos no cristalinos, imperfecciones tridimensionales. Se dice que los *sólidos no cristalinos* o *sólidos amorfos* constituyen imperfecciones tridimensionales. Aunque estos sólidos preservan una estructura de orden en el corto alcance, pierden su orden a largo alcance, o *cristalinidad*. La figura 1.2.2.7 muestra un modelo bidimensional de un sólido no cristalino. Un ejemplo conocido de esta clase de sólidos lo constituyen los óxidos de silicio que forman los vidrios.

Los metales amorfos son sólidos que han captado la atención reciente en el campo de la ciencia de materiales. La obtención de metales amorfos se logra con razones de enfriamiento extremadamente altas de metales en fase líquida. En la sección 1.3 se describirán algunas técnicas que han permitido la obtención de metales amorfos.

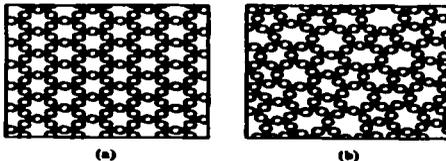


Figura 1.2.2.7. Esquema bidimensional comparativo de (a) un óxido cristalino y (b) un óxido no cristalino. El material no cristalino mantiene un orden de corto alcance, pero pierde su orden de largo alcance (cristalinidad). Tomado de Shackelford, 2000 [11].

Daños producidos por iones energéticos. El bombardeo de un cristal con iones energéticos (10^5 eV - 10^6 eV) produce regiones de desorden en la red. El desorden producido puede observarse directamente por técnicas sensibles a la estructura de la red cristalina como Microscopía Electrónica de Transmisión, Difracción de Rayos - x y Canalización (*Channeling*). Esta última técnica se emplea en el caso de monocristales. El uso de estas y otras técnicas, junto con el tratamiento teórico de los procesos de interacción de iones con sólidos, han proporcionado las bases para la evaluación del proceso de implantación de iones.

Conforme un ion se frena dentro de un sólido hasta llegar al reposo, sufre una serie de colisiones con los átomos de la red. En esas colisiones el ion puede transferir a la red suficiente energía para desplazar muchos átomos de sus sitios originales. Los átomos de la red que son desplazados por el ion incidente reciben el nombre de *átomos primarios golpeados*. Los átomos primarios pueden a su vez desplazar otros átomos, los *átomos secundarios golpeados*, luego a los *terciarios*, etcétera, a fin de generar una *cascaída de colisiones* [27]. Como se discutirá posteriormente, este proceso lleva a una distribución de vacancias, átomos intersticiales y otros tipos de desorden en la red, a lo largo del trayecto del ion. Conforme el número de iones incidentes aumenta, las regiones individuales de desorden se van traslapando. En algún momento se llegan a formar capas de material con una gran cantidad de daño. El desorden producido en la red depende de las especies atómicas a implantar, de su energía, de la temperatura de la muestra y de la afluencia total de iones. En el caso de materiales monocristalinos, un factor importante es la dirección en la que los iones son implantados, respecto de su orientación cristalina [4].

Energía de desplazamiento. Las teorías de daño por radiación con partículas cargadas, suponen que existe una energía mínima para que un ion incidente, o en su caso algún átomo reculante, desplace de su sitio a un átomo perteneciente a la red cristalina. La energía umbral requerida para desplazar a un átomo de la red es llamada *energía de desplazamiento*, E_d . Si en un proceso de colisión, la energía transmitida a un átomo de la red, T , es menor que E_d , el átomo golpeado sufre vibraciones que no lo hacen dejar su posición. La energía vibracional del átomo golpeado será rápidamente distribuida a sus vecinos y aparecerá en forma de calor. Si por el contrario, $T > E_d$, el átomo golpeado es capaz de saltar la barrera de potencial que representa su posición estable en la red, y se moverá dentro del material como un átomo desplazado. En el caso más simple, el átomo desplazado deja una vacancia y ocupa una posición intersticial en la red, es decir, se genera un *par de Frenkel*.

En otras palabras, la energía de desplazamiento E_d , es la energía que un átomo del blanco debe recibir a fin de dejar su posición en la red y formar un intersticial estable [22].

Debido a la estructura cristalográfica de un sólido, la energía de desplazamiento de un átomo de la red no es uniforme en todas direcciones. Existe una energía de desplazamiento mínima para cada elemento respecto a cierta dirección cristalográfica. En los cálculos de interacción de radiación con materia, se consideran valores promedio de E_d , en los cuales se promedian los valores sobre todas las direcciones cristalográficas. La energía de desplazamiento mínima del titanio es de 19 eV y tiene un valor promedio de 30 eV [22].

Desplazamientos producidos por un átomo golpeado primario. Como se muestra en la figura 1.2.2.8, un átomo primario reculante se produce cuando una partícula energética incidente (ion) sufre una colisión con un átomo de la red. Si la energía transferida al átomo golpeado primario es suficientemente grande, $E \gg E_d$, éste podrá continuar el proceso de desplazamiento produciendo átomos secundarios reculantes, los cuales a la vez, producirán otros desplazamientos. Tal evento resultará en una colisión múltiple y los desplazamientos sucederán en sitios cercanos de la red. La secuencia de múltiples eventos de colisión se conoce comúnmente como *cascada de desplazamiento*. El número promedio de átomos desplazados en una cascada producida por un átomo primario de energía E , también llamada *función de daño por desplazamiento*, será denotado por $\langle N_d(E) \rangle$.

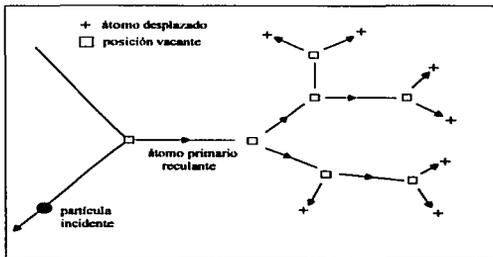


Figura 1.2.2.8. Esquema de la formación de una cascada de colisión de un átomo golpeado primario.

El cálculo más simple de la función de daño, $N_d(E)$, se basa en el modelo de esferas duras, y fue propuesto por Kinchin y Pease en 1955 [28]. El modelo se basa en las siguientes suposiciones [29]:

1. Las colisiones se dan entre átomos iguales.
2. La probabilidad de transferencia de energía durante el proceso de colisión, $P(E, T) dT$, está determinada por la sección de esferas duras, es decir:

$$P(E, T) dT \equiv \frac{dT}{\gamma E} = \frac{dT}{E},$$

donde $\gamma = 1$ para $M_1 = M_2$.

3. Las cascadas son creadas por una secuencia de colisiones de dos cuerpos.
4. Todas las colisiones son elásticas, es decir, sólo se consideran los procesos nucleares, ignorando el frenado electrónico.
5. La energía E_d consumida en el átomo desplazado es despreciable en el balance de energía de la colisión binaria, que transfiere energía cinética al átomo golpeado.

6. El arreglo de los átomos en el sólido es aleatorio y los efectos debidos a la estructura cristalina son despreciables.
7. Un átomo de la red que reciba menos energía que el valor de E_d no será desplazado. De manera análoga, si un átomo golpeado sale de una colisión con una energía $E < E_d$ no contribuirá más en la cascada. Asimismo, los átomos que reciban una energía entre E_d y $2E_d$ serán desplazados, pero no podrán incrementar el número total de átomos desplazados.

A partir de las hipótesis de este modelo, y después de algunas operaciones de cálculo, contenidas en el Apéndice 1, se obtiene la función de daño de Kinchin – Pease [22]:

$$\langle N_d(E) \rangle = \begin{cases} 0 & (\text{si } E < E_d) \\ 1 & (\text{si } E_d < E < 2E_d) \\ \frac{E}{2E_d} & (\text{si } 2E_d < E < E_c) \\ \frac{E_c}{2E_d} & (\text{si } E_c < E) \end{cases} \quad (1.2.2.1)$$

donde E_c es una energía impuesta por Kinchin y Pease para ajustar la pérdida de energía por frenado electrónico para átomos primarios de energías superiores (ver apéndice A1).

La figura 1.2.2.9 muestra la forma de la función de daño de Kinchin – Pease.

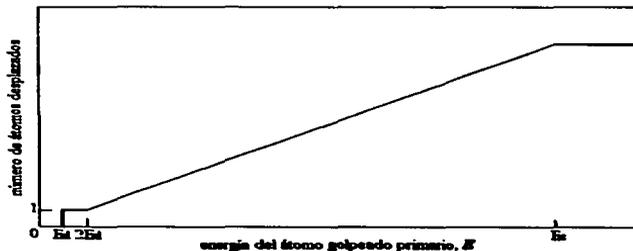


Figura 1.2.2.9. Representación del número de átomos desplazados en una cascada como función de la energía del átomo golpeado primario, de acuerdo al modelo de Kinchin – Pease.

Función de daño modificada de Kinchin – Pease. Las suposiciones 2 y 4 de este modelo, las cuales tratan a las partículas en colisión como esferas duras, e ignoran el proceso de frenado electrónico, respectivamente, resultan en una sobreestimación del valor de $\langle N_d(E) \rangle$ establecido en la ecuación 1.2.2.1. Si se considera la contribución del frenado electrónico y se utiliza un potencial interatómico realista, la función de daño propuesta por Kinchin y Pease se modifica para obtener [30-32]

$$\langle N_d(E) \rangle = \frac{\xi v(E)}{2E_d}, \quad (1.2.2.2)$$

donde $\xi < 1$, y depende de las interacciones atómicas, es decir, del potencial de interacción, y $v(E)$ es la cantidad de energía del átomo primario no perdida en excitación electrónica, comúnmente referida como *energía de daño*. Tanto cálculos analíticos como simulaciones por computadora sugieren que $\xi \cong 0.8$. La función de daño modificada de Kinchin – Pease está dada entonces por

$$\langle N_d(E) \rangle = \begin{cases} 0 & \left(\text{para } 0 < E < E_d \right) \\ 1 & \left(\text{para } E_d \leq E < \frac{2E_d}{\xi} \right) \\ \frac{\xi v(E)}{2E_d} & \left(\text{para } \frac{2E_d}{\xi} \leq E < \infty \right) \end{cases} \quad (1.2.2.3)$$

La energía de daño del átomo golpeado primario. Un átomo primario pierde energía en colisiones electrónicas y nucleares conforme se va frenando dentro del material, hasta quedar en reposo. En los rangos de energías de implantación empleados tradicionalmente, sólo el frenado nuclear produce desorden en la red a lo largo de su trayectoria, y es responsable de los daños producidos. Por lo tanto, en la consideración del desorden creado por un ion primario, es necesario determinar la partición de la energía entre los procesos electrónico y nuclear.

Lindhard y colaboradores [33] derivaron un tratamiento teórico para la distribución de energía entre los procesos electrónico y nuclear para las partículas golpeadas primarias y secundarias. Denotaron por η la suma de la energía total cedida a los electrones, y por ν la energía total relacionada al movimiento atómico, de tal manera que $\eta + \nu = E$, la energía de la partícula incidente.

Robinson empleó la teoría usada por Lindhard para calcular la *eficiencia de daño* del ion primario, ν/E , para el caso de $M_1 = M_2$. La figura 1.2.2.10 muestra la fracción de energía del átomo primario depositada en el sólido en forma de colisiones atómicas, como función de la energía del átomo primario, para distintos materiales monoatómicos [34].

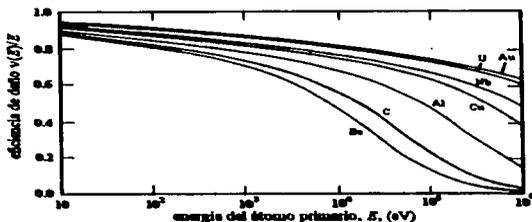


Figura 1.2.2.10. Fracción de la energía depositada en forma de colisiones atómicas (eficiencia de daño $v(E)/E$), como función de la energía del átomo primario, para bombardeos con iones del mismo tipo. Modificado de Robinson, 1965 [34].

Modelo de Norgett, Robinson y Torrens (NRT) para la energía de daño. Un modelo analítico detallado para el cálculo de la energía de daño, en el caso de bombardeo de iones del mismo tipo, fue desarrollado por Norgett, Robinson y Torrens en 1975 [35], empleando la teoría de Lindhard para pérdida de energía por colisiones inelásticas [33]. De acuerdo con el modelo NRT, la energía de daño del átomo primario está dada por

$$v(T) = T - \eta(T) = \frac{T}{1 + kg(\epsilon)} \quad (1.2.2.4)$$

donde T es la energía del átomo primario, $\eta(T)$ es la energía perdida en procesos inelásticos, k es el factor de Lindhard de pérdida de energía electrónica reducida, dado por la ecuación 1.2.1.26, y $g(\epsilon)$ es un parámetro en la teoría de Lindhard. La condición de frontera sobre $v(T)$ es que $v(T) \rightarrow T$ conforme $T \rightarrow 0$. De la ecuación 1.2.2.4 se puede observar que la pérdida de energía inelástica tiene la siguiente expresión

$$\eta(T) = v(T)kg(\epsilon), \quad (1.2.2.5)$$

mientras que el factor de pérdida de energía electrónica reducida, k , se simplifica al considerar $M_1 = M_2 = M$, y $Z_1 = Z_2 = Z$:

$$k = \frac{Z_1^{2/3} Z_2^{1/2} \left(1 + \frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2}}{12.6 (Z_1^{2/3} + Z_1^{2/3})^{3/2} M_2^{1/2}} = \left(0.1337 \text{ uma}^{1/2}\right) \frac{Z^{2/3}}{M^{1/2}}. \quad (1.2.2.6)$$

La función de Lindhard, $g(\epsilon)$, fue expresada en forma analítica por Robinson, como

$$g(\epsilon) = \epsilon + 0.40244\epsilon^{3/4} + 3.4008\epsilon^{5/6}, \quad (1.2.2.7)$$

donde ϵ es la energía reducida en la teoría de Lindhard (ecuación 1.2.1.27), que puede expresarse como

$$\epsilon = \frac{T}{(86.93 \text{ eV}) Z^{2/3}} \quad (1.2.2.8)$$

En el caso particular de iones de Ti incidiendo sobre un blanco de Ti, con una energía de 20 keV, la fracción $v(T)/T$ es de 0.70.

Para iones que tienen la misma masa que el blanco, la energía de daño puede calcularse usando el modelo NRT (ecuación 1.2.2.4). Sin embargo, cuando la irradiación se lleva a cabo con iones de un elemento diferente al del blanco ($M_1 \neq M_2$), la aplicación de la ecuación 1.2.2.4 para determinar la cantidad de energía de daño depositada por un ion a lo largo de su trayectoria, no es estrictamente válida.

Una derivación sencilla para el cálculo de la cantidad de energía de daño para un sistema con $M_1 \neq M_2$, considera la interacción entre un haz de iones y un blanco delgado [22]. Si el espesor del blanco es pequeño comparado con el rango del ion, la pérdida de energía en el blanco será pequeña, y la probabilidad de que un ion de energía E_0 produzca un átomo reculante con energía entre T y $T + dT$ está dada por

$$P(E_0, T) dT = N dx \frac{d\sigma(E_0)}{dT} dT \quad (1.2.2.9)$$

Cuando el blanco es grueso, comparado con el alcance del ion, el proyectil se frenará y llegará al reposo dentro del blanco. En este caso, la función de probabilidad debe considerar el rango del ion, R , y el decremento de la energía del ion, E' , al viajar a través del blanco:

$$P(E', T) dT = N dT \int_0^R \frac{d\sigma(E', T)}{dT} dx \quad (1.2.2.10)$$

Reemplazando $N dx$ por $N \cdot dE'/(dE'/dx) = N \cdot dE'/S(E')$, donde $S(E')$ es la sección total de frenado para el ion a una energía E' , se puede reescribir la ecuación 1.2.2.10 como

$$P(E', T) dT = N dT \int_{E_{min}}^{E_0} \frac{d\sigma(E', T)}{dT} \frac{dE'}{S(E')} \quad (1.2.2.11)$$

El límite inferior de la integral, E_{min} , puede tomarse como la energía de desplazamiento, E_d .

A partir de la definición de valor promedio, la energía de daño promedio depositada por un proyectil incidente de energía E_0 , $v_p(E_0)$, en un blanco grueso está dada por

$$v_r(E_0) = \int_0^{i_0} \frac{dE'}{S(E')} \int_{E'}^{i_0} v(T) \frac{d\sigma(E', T)}{dT} dT \quad (1.2.2.12)$$

donde $v(T)$ es la energía de daño dada por la expresión de Norgett – Robinson – Torrens (ecuación 1.2.2.4).

Haines y Withead [36] calcularon la energía de daño reducida $v_p(\epsilon)$, para iones energéticos de Ge y Si, usando una expresión semejante a la ecuación 1.2.2.12. Una comparación de sus resultados y los cálculos obtenidos por la teoría de Lindhard, muestran que la obtención de $v_p(\epsilon)$ derivada para $M_1 = M_2$ es válida aproximadamente para $M_1 \neq M_2$. La energía de daño reducida puede aproximarse por

$$v_p(\epsilon) \cong 0.8\epsilon \quad (\text{para } \epsilon < 1 \text{ y } Z_1 > 5) \quad (1.2.2.13)$$

Para convertir los valores de $v_p(\epsilon)$ en valores de la energía de laboratorio, $v_p(E)$, se hace uso de la relación [22]

$$\frac{v_p(\epsilon)}{\epsilon} = \frac{v_r(E)}{E} \quad (1.2.2.14)$$

Tasa de producción de daño. Conforme un átomo se frena en un sólido, continuamente transfiere su energía a los átomos de la red, los cuales, a su vez, producen posteriores desplazamientos. El número de átomos golpeados primarios producidos por un ion de energía E' en un bloque del blanco, de espesor dx , a profundidad x , y con una energía transferida en el intervalo entre T y $T + dT$, está dado por [22]

$$N dx \left(\frac{d\sigma(E')}{dT} \right) dT, \quad (1.2.2.15)$$

donde N es la densidad atómica del blanco. Para un flujo de I_0 iones/(s·cm²), el número de átomos golpeados primarios producido, por unidad de tiempo, por unidad de volumen, con un intervalo de energía entre T y $T + dT$, es

$$NI_0 \left(\frac{d\sigma(E')}{dT} \right) dT. \quad (1.2.2.16)$$

El número de átomos desplazados que resulta por cada átomo golpeado primario con energía T es $N_d(T)$, y la tasa o razón de producción de daño por unidad de volumen, r_d , a una profundidad x , está dada por

$$r_d(x) = NI_0 \int_{E_d}^{T_M} N_d(T) \frac{d\sigma(E')}{dT} dT = NI_0 \sigma_d(E') \quad (1.2.2.17)$$

El límite superior de la integral, $T_M = \gamma E'$, es la energía máxima que un ion con energía E' puede transferir a un átomo del blanco. La expresión integral no es más que la *sección de desplazamiento* $\sigma(E')$. La energía $E' = E'(x)$ y su dependencia tiene la forma explícita

$$E'(x) = E_0 - \int_0^x \frac{dE}{dx} dx \equiv E_0 - \left\langle \frac{dE}{dx} \right\rangle x \quad (1.2.2.18)$$

donde E_0 es la energía incidente del ion, $dE/dx = (dE/dx)_n + (dE/dx)_e$ es razón de frenado total y $\langle dE/dx \rangle$ es la razón promedio de pérdida de energía sobre la distancia x .

Número de desplazamientos por átomo. Una medida del daño por irradiación empleada usualmente es el número de desplazamientos por átomo, o *dpa* [4, 22]. Un *dpa* significa que, en promedio, cada átomo dentro del volumen irradiado ha sido desplazado una vez de su posición de equilibrio. El número de desplazamientos por átomo, como función de la profundidad x , para un tiempo de irradiación t , está dado por

$$dpa(x) = \frac{r_d(x)}{N} = \phi \int_{E_d}^{T_M} N_d(T) \frac{d\sigma(E')}{dT} dT = \phi \sigma_d(E'). \quad (1.2.2.19)$$

donde N es la densidad atómica y $\phi = I_0 t$ es la afluencia (iones / cm^2).

Una aproximación simple para el cálculo de *dpa*(x) por unidad de afluencia se lleva a cabo suponiendo que el número de desplazamientos por unidad de longitud, para una profundidad x , $N_d(x)$, se puede expresar de manera semejante a la función modificada de Kinchin - Pease, en la forma

$$\frac{N_d}{\phi} = \frac{0.8F_D(x)}{2E_d}, \quad (1.2.2.20)$$

donde $F_D(x)$ es la *función de distribución espacial de energía depositada*¹.

La dependencia del número de desplazamientos por átomo con la profundidad del ion puede estimarse por medio de la expresión

$$dpa(x) = \frac{N_d(x)}{N} \equiv \frac{0.4F_D(x)}{NE_d} \quad (1.2.2.21)$$

¹ Para frenado puramente elástico, la cantidad de energía depositada por el ion sobre el intervalo dx , en una colisión primaria, está dada por $dE = NS_n(E(x)) dx = F_D(x) dx$, donde $S_n(E(x))$ es la sección de frenado nuclear. Esta ecuación define la *función de distribución espacial de energía depositada*.

En muchos casos, es útil calcular el número total de desplazamientos por átomo producidos a lo largo de todo el alcance del ion. El cálculo exacto requiere la integración de la ecuación 1.2.2.21 sobre la energía del ion (desde E_0 hasta E_d). Una estimación del número de dpa puede hacerse en el caso de que $\epsilon < 1$ y $Z_1 > 5$, calculando $N_d(v_p(\epsilon))$, suponiendo que $v_p(\epsilon) \cong 0.8\epsilon$. Para una afluencia ϕ (iones / cm^2) y un rango R , la cantidad aproximada de dpa en la región implantada está dada por [22]

$$dpa \cong \frac{\phi N_d(v_p(\epsilon))}{NR} \cong \frac{0.4\phi v(0.8\epsilon)}{NRE_d} \quad (1.2.2.22)$$

donde $N_d(v_p(\epsilon))$ es la función modificada de Kinchin - Pease dada por la ecuación 1.2.2.2, calculada para una energía de daño dada por 0.8ϵ .

Sputtering. La implantación de iones es un proceso mediante el cual un elemento puede ser introducido en una región cercana a la superficie de un sólido. Tradicionalmente, este proceso se lleva a cabo con iones cuyas energías van de los 10 a los 400 keV. El perfil de la concentración de los átomos implantados en el sólido se calcula teóricamente. Para afluencias pequeñas, los perfiles de concentración se pueden caracterizar por una curva de distribución gaussiana, centrada en el alcance proyectado de los iones, R_p . Para afluencias mayores o iguales a 10^{17} iones/cm², es decir, para concentraciones del orden de 10% atómico, efectos como el sputtering pueden alterar o limitar la cantidad de iones a implantar [22].

Durante el *sputtering* o *espurreo*, los átomos de las capas superficiales de un material implantado son removidos por las colisiones causadas por las partículas incidentes. El sputtering de una muestra, ocasionado por el bombardeo de iones sobre ella, se cuantifica por la producción de sputtering, Y , la cual se define como [4,22]:

$$Y = \text{producción de sputtering} = \frac{\text{número medio de átomos emitidos}}{\text{número de partículas incidentes}}$$

La producción de sputtering depende de la estructura y composición del blanco, de los parámetros del haz incidente y de la geometría experimental. Normalmente, los valores de Y , se encuentran en un rango que va de 0.5 a 20.

En el proceso de sputtering, los iones incidentes transfieren energía a los átomos del blanco por medio de colisiones. Cuando los átomos reculantes tienen suficiente energía, la pueden transferir a otros átomos del blanco. Algunos de esos átomos desplazados en retroceso pueden tener la energía necesaria para escapar del sólido. Los iones secundarios son los que contribuyen principalmente a la producción de sputtering. La figura 1.2.2.11 muestra un esquema del proceso.

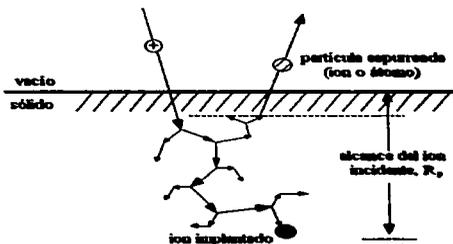


Figura 1.2.2.11 Esquema del proceso de sputtering o espurreo producido durante la implantación de iones.

Modelo de Sigmund para el sputtering. La producción de sputtering puede estimarse teóricamente en el caso de blancos constituidos por un solo elemento. Sigmund [37] propuso un modelo para el cálculo de la producción de sputtering basado en los mecanismos de pérdida de energía por colisiones nucleares y en la distribución de dicha energía entre el gran número de átomos que conforman una *cascada*. El régimen considerado por Sigmund se denomina *sputtering por cascadas lineales*.

El proceso de sputtering implica un conjunto de complejas colisiones en las que se suceden diferentes deflexiones angulares de los átomos en colisión y se producen distintas transferencias de energía. El parámetro más importante en este proceso es la densidad de energía depositada en la superficie.

La producción de sputtering debe ser proporcional al número de átomos desplazados. En el régimen de cascadas lineales, que es aplicable en iones de masas intermedias, el número de átomos desplazados es proporcional a la energía depositada por unidad de longitud (sólo se considera la pérdida por colisiones nucleares). Así, se puede expresar la producción de sputtering, Y , como

$$Y = \Lambda F_D(E_0), \quad (1.2.2.23)$$

donde Λ es un factor que depende de las propiedades del blanco y $F_D(E_0)$ es la energía depositada por unidad de longitud, perdida mediante el proceso de frenado nuclear. El parámetro $F_D(E_0)$ depende del tipo de ion, de su energía y dirección, así como de la composición del blanco (Z_2 , M_2 y N).

La energía por colisiones nucleares depositada en la superficie se puede expresar como

$$F_D(E_0) = \alpha NS_n(E_0), \quad (1.2.2.24)$$

donde N es la densidad atómica del blanco, $S_n(E_0)$ es la sección de frenado nuclear a la energía E_0 . En la ecuación anterior α es un factor de corrección, el cual es función del cociente M_2/M_1 , y considera el ángulo de incidencia del haz a la superficie.

El factor Λ incluye propiedades del material y es una medida del número de átomos que pueden escapar del sólido. De acuerdo al modelo de Sigmund,

$$\Lambda \cong \frac{4.2}{NU_0} \frac{\text{nm}}{\text{eV}}, \quad (1.2.2.25)$$

donde la densidad atómica del material, N , está dada en $(\text{nm})^{-3}$, U_0 es la energía de amarre superficial, medida en eV.

La ecuación 1.2.2.23 se puede reescribir como

$$Y \cong \frac{4.2\alpha S_n(E_0)}{U_0} = 4.2 \frac{\alpha}{NU_0} \left(\frac{dE}{dx} \right)_n \quad (1.2.2.26)$$

donde $(dE/dx)_n$ debe expresarse en eV/nm.

Fórmula semiempírica para blancos monoelementales. Matsunami, Yamamura e Itoh [38, 39] desarrollaron una fórmula semiempírica para la producción de sputtering en blancos de un solo elemento. Su modelo emplea una combinación de las teorías de frenado electrónico y nuclear de Lindhard, así como el ajuste de datos experimentales anteriores.

La fórmula semiempírica obtenida para la producción de sputtering considera los casos de iones ligeros y pesados, y está dada por:

$$Y_E = 0.42 \frac{\alpha_s Q_s S_n(E)}{U_0 [1 + 0.35 U_0 S_s(\varepsilon)]} \left[1 - \left(\frac{E_{th}}{E} \right)^{0.5} \right]^{2.8} \quad (1.2.2.27)$$

Donde $Y_E(E)$ es la producción de sputtering para iones con energía E que inciden perpendicularmente sobre la superficie, α_s y Q_s son parámetros empíricos determinados a partir de datos experimentales, E_{th} es la energía umbral de producción de sputtering, $S_s(\varepsilon)$ es la sección de Lindhard para el frenado electrónico; $S_n(\varepsilon)$ es la sección de frenado nuclear, expresada en unidades de 10^{-15} eV cm², y U_0 es la energía de amarre superficial.

De acuerdo con este modelo, la energía umbral para la producción de sputtering E_{th} , se calcula con la expresión

$$E_{th} = \begin{cases} \left(\frac{4}{3} \right)^6 \frac{U_0}{\gamma} & M_1 \geq M_2 \\ \left(\frac{2(M_1 + M_2)}{M_1 + 2M_2} \right)^6 \frac{U_0}{\gamma} & M_1 < M_2 \end{cases} \quad (1.2.2.28)$$

donde γ es el factor de energía transferida durante colisiones elásticas, definido por

$$\gamma = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (1.2.2.29)$$

Los valores para α_s dependen del cociente de las masas del sistema y se obtienen a partir de la expresión semiempírica

$$\alpha_s = 0.10 + 0.155(M_2 / M_1)^{0.73} + 0.001(M_2 / M_1)^{1.5} \quad (1.2.2.23)$$

El valor de Q_s , también ajustado experimentalmente, se encuentra en el trabajo de Yamamura e Itoh. En el caso del Ti, Q_s tiene un valor de 0.58 y su energía de amarre superficial, U_0 , vale 4.85 eV [40].

La sección de frenado nuclear de Lindhard se puede expresar a partir de la sección adimensional de energía reducida como:

$$S_n(E) = K_n S_n(\varepsilon), \quad (1.2.2.24)$$

donde

$$K_n = \frac{8.478 Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \frac{M_1}{M_1 + M_2} \quad (10^{-15} \text{eV cm}^2/\text{átomo}) \quad (1.2.2.25)$$

y $S_n(\varepsilon)$ se ajusta de acuerdo con la siguiente expresión analítica:

$$S_n(\varepsilon) = \frac{3.441 \varepsilon^{1/2} \ln(\varepsilon + 2.718)}{1 + 6.355 \varepsilon^{1/2} + \varepsilon(6.882 \varepsilon^{1/2} - 1.708)}. \quad (1.2.2.26)$$

La energía reducida de la ecuación anterior está dada por

$$\varepsilon = \frac{0.03255}{Z_1 Z_2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \frac{M_1}{M_1 + M_2} E(\text{eV}) \quad (1.2.2.27)$$

La figura 1.2.2.12 corresponde a la gráfica de producción de sputtering en el sistema Au - Ti, de acuerdo con el modelo semiempírico de Matsunami, Yamamura e Itoh.

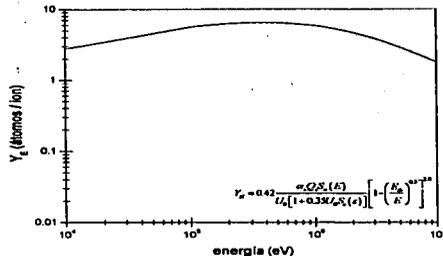


Figura 1.2.2.12 Producción de sputtering en el sistema Au – Ti, de acuerdo al modelo semiempírico de Matsunami, Yamamura e Itoh. Para una energía de 9 MeV la producción de sputtering es de 1.92 átomos/ion.

El sputtering establece los límites de las máximas concentraciones de átomos que pueden ser implantados y mantenidos dentro de un material. Para implantaciones directas de iones en un material, la máxima concentración de especies implantadas es inversamente proporcional a la producción de sputtering. Esto implica que para combinaciones ion – blanco con alta producción de sputtering, la máxima concentración de átomos implantados puede ser muy baja.

De acuerdo a la figura 1.2.2.12, para el sistema Au – Ti, con una energía de bombardeo de 9 MeV, la producción de sputtering calculada fue de 1.92 átomos/ion. Esta baja producción de sputtering permitió la implantación de Au en porcentajes de atómicos aproximados al 3%, para la más alta afluencia alcanzada (6.5×10^{16} iones/cm²).

Mecanismos de endurecimiento de metales, inducidos por irradiación. A pesar de que se ha llevado a cabo un gran número de investigaciones en el campo de la modificación de materiales por irradiación, no se han desarrollado modelos cuantitativos que describan los mecanismos de endurecimiento producidos por irradiación. Este hecho está relacionado con la complejidad de las transformaciones de fase producidas por la implantación de iones y su influencia en el endurecimiento de los materiales. Sharkeev y colaboradores [98] presentaron un modelo para la evaluación de la microdureza de metales implantados por iones. En ese modelo consideran la medida del ensayo de microdureza de Vickers, que consiste en la introducción de una punta de diamante de forma piramidal, con base cuadrangular, que forma un ángulo de 136° entre las caras opuestas de la pirámide. En el ensayo de Vickers, la microdureza H está determinada por la razón de la carga aplicada, P , respecto a la superficie del indentador:

$$H = \frac{1.854P}{d^2} \quad (1.2.2.28)$$

Sharkeev y colaboradores [98] emplearon la siguiente relación empírica, que es válida para metales:

$$H = K\sigma_y, \quad (1.2.2.29)$$

donde σ_y es el esfuerzo de cedencia y K es una constante con un valor ~ 3 . La ecuación (1.2.2.36) es válida en la suposición de que el esfuerzo de cedencia permanece constante en la región completa de deformación plástica formada por la indentación.

En el modelo de Sharkeev se propone que sólo los siguientes cuatro mecanismos de endurecimiento pueden ser observados durante la implantación de iones:

- Alcación de los iones implantados con los átomos de las capas superficiales, formando una solución sólida (*endurecimiento por solución sólida*).
- Disociación de la solución sólida con la formación de precipitación de fases (*endurecimiento por dispersión*).
- Endurecimiento del material debido al cambio en la estructura de defectos y al incremento de la densidad de dislocaciones (*endurecimiento subestructural*).
- Cambio del tamaño de cristalito de policristales (*endurecimiento por fronteras de grano*).

Cada mecanismo de endurecimiento tiene su propia región de consideración con respecto al alcance de los iones implantados. Establecidos los mecanismos anteriores, se puede evaluar la contribución promedio al endurecimiento hecha por cada mecanismo, $\Delta\sigma_i$. El incremento en la microdureza es igual a la suma de los productos $\Delta\sigma_i \cdot k_i$, donde k_i es el coeficiente de peso para el i -ésimo mecanismo de endurecimiento, cuyos valores dependen de la profundidad de la capa donde cada proceso se inicia y de la profundidad de la punta

de prueba después de la indentación. El coeficiente k_i puede determinarse por comparación de los cálculos con los datos experimentales.

Así, la microdureza después de la implantación está determinada por

$$H = H_0 + \Delta H \quad (1.2.2.30)$$

donde H_0 es la microdureza de la muestra sin implantar. El incremento de la microdureza ΔH está dado por

$$\Delta H = K (k_1 \Delta \sigma_1 + k_2 \Delta \sigma_2 + k_3 \Delta \sigma_3 + k_4 \Delta \sigma_4), \quad (1.2.2.31)$$

donde $\Delta \sigma_1$ está determinado por el endurecimiento por solución sólida, $\Delta \sigma_2$, es la contribución al endurecimiento por dispersión, $\Delta \sigma_3$ es la contribución del endurecimiento como resultado del incremento de la densidad de dislocaciones y $\Delta \sigma_4$ corresponde al endurecimiento causado por el cambio en el tamaño de cristalito, mientras que los k_i son sus correspondientes factores de peso.

Las contribuciones de cada mecanismo considerado en el modelo se presentan a continuación.

Endurecimiento por solución sólida. Los átomos implantados forman una capa cercana a la superficie del blanco. La capa de impurezas atómicas está centrada alrededor del alcance medio de los iones y tiene una cierta distribución. El espesor de la capa está determinada por la dispersión de los átomos y la producción de sputtering durante el proceso de implantación, así como de la intensidad del fenómeno de difusión. La aparición en el metal de átomos aleados (que forman una solución sólida con los átomos de la matriz) lleva al bloqueo de dislocaciones y por lo tanto, al endurecimiento del material.

De acuerdo con la teoría de Mott - Nabarro, los átomos de la sustancia disuelta inician campos de tensión locales, cuyos valores dependen sólo de la diferencia entre el tamaño de los átomos de la matriz y los átomos de la especie disuelta. La expresión para el incremento del esfuerzo de cedencia de la solución sólida tiene la forma

$$\Delta \sigma_1 = 2.5mG_M |\delta_a|^{1/2} c \quad (1.2.2.32)$$

donde m es el factor de orientación, G_M es el módulo de corte de la matriz, $\delta_a = (1/a)(\partial a/\partial c)$ es un parámetro de la diferencia entre los tamaños atómicos, a es el parámetro de red y c es la concentración de impurezas en la solución.

La teoría de Fleisher, además de considerar el factor de tamaño, también toma en cuenta el parámetro de diferencia entre las constantes elásticas de la sustancia disuelta y la matriz. De acuerdo con la teoría de Fleisher el incremento en el esfuerzo de cedencia está dado por:

$$\Delta \sigma_1 = \frac{1}{760} mG_M |\delta_{ci} + \alpha \delta_a|^{1/2} c^{1/2} \quad (1.2.2.33)$$

donde $\delta G = \left(\frac{1}{G_M} \right) \left(\frac{\partial G}{\partial c} \right)$, $\alpha = 3$ para dislocaciones de borde, y $\alpha = 16$ para dislocaciones de tornillo.

Endurecimiento por dispersión. En algunos casos, la solución sólida formada en una capa debajo de la superficie se descompone y esto resulta en la formación de nuevas fases. Estas precipitaciones pueden consistir sólo de átomos implantados, o de compuestos (nitruros, carburos, etcétera). El mecanismo fue presentado por Orova y tiene la siguiente expresión final para el incremento en el esfuerzo de cedencia:

$$\Delta\sigma_2 = \frac{0.85}{2\pi} m G_M F \frac{b}{L-D} \ln \left(\frac{L-D}{2b} \right) \quad (1.2.2.34)$$

donde L es la distancia promedio entre precipitados, D es el diámetro de los precipitados, b es el vector de Burger de dislocación y F es un coeficiente característico del tipo de dislocación que interactúa con los precipitados.

Endurecimiento subestructural causado por un incremento en la densidad de dislocaciones.

La tensión mecánica en la capa de la superficie aleada lleva a la formación de estructuras de dislocación en las capas que se encuentran por arriba y por debajo de esta capa. La densidad de dislocaciones puede alcanzar valores mayores a $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ y el espesor de tales capas modificadas puede llegar a algunas decenas de micrómetros. El incremento en la densidad de dislocaciones resulta en la interacción entre dislocaciones, y su disminución, por lo tanto, en un incremento de la dureza del material. El cálculo del aumento del esfuerzo de cedencia se reduce a la siguiente expresión:

$$\Delta\sigma_3 = \alpha m G b_M \rho^{1/2} \quad (1.2.2.35)$$

Donde ρ es la densidad de dislocaciones escalar y α es un valor entre 0.1 y 0.2; usualmente se toma a αm como 0.5.

Endurecimiento por fronteras de grano. Las fronteras de grano presentes en metales y aleaciones son barreras al movimiento de dislocaciones. A menor tamaño de grano, mayor endurecimiento del material. Los resultados experimentales, así como distintas teorías, demuestran que existe una dependencia del esfuerzo de cedencia con el tamaño de grano, d (relación de Hall - Petch):

$$\Delta\sigma_4 = \sigma_0 + K' d^{-1/2}, \quad (1.2.2.36)$$

donde σ_0 y K' son constantes características del material.

Después de calcular cada una de las contribuciones propuestas en la teoría y ponderar la presencia de cada mecanismo en el proceso de implantación, Sharkeev y colaboradores

comparan los resultados experimentales obtenidos al irradiar Fe- α . La figura 1.2.2.13 muestra la dependencia del valor de microdureza con la afluencia de iones implantados. La diferencia entre los valores medidos y los calculados no excedió el 30%.

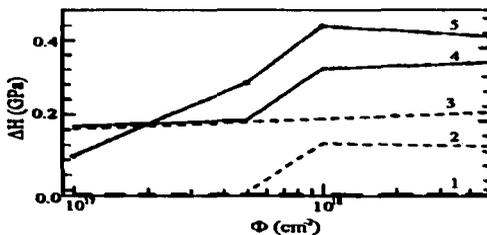


Figura 1.2.2.13. Dependencia de la microdureza de Fe- α con la afluencia de iones implantados. Las curvas representan las contribuciones a la microdureza debidas a los siguientes procesos: 1 solución sólida, 2 fronteras de grano, 3 dislocaciones. La curva 4 corresponde a la microdureza total calculada y la curva 5 a la microdureza experimental medida. Tomado de Sharkeev, 1997 [98].

Aumento del tamaño de cristalito inducido por irradiación. El aumento del tamaño de cristalito, inducido por irradiación en metales, ha sido observado por distintos investigadores [80]. Liu y Mayer [99] observaron el crecimiento del tamaño de cristalito de películas de Ni irradiadas con iones de Ar, Kr y Xe con energías entre 150 y 580 keV. En sus experimentos el tamaño de cristalito se incrementó con la afluencia, hasta llegar a una saturación en 1×10^{16} iones/cm². Liu y Mayer encontraron una distribución de cristalitos más homogénea que la obtenida en muestras recocidas. Observaron la dependencia de la saturación del tamaño de cristalito respecto de las especies a implantar, y una débil relación del tamaño de cristalitos con respecto a la afluencia, para dosis altas. Como una explicación de este comportamiento, Liu y Mayer sugirieron que el daño localizado producido por los spikes de desplazamiento en la vecindad de las fronteras de grano, es la fuerza impulsora para el crecimiento de los cristalitos. El aumento observado se puede explicar por el reordenamiento o crecimiento de los granos fuertemente dañados, sobre los granos vecinos no dañados.

El rápido crecimiento del tamaño de cristalito que se da en un principio puede ser explicado por una mayor probabilidad de dañar un grano entero cuando éste es pequeño. Conforme el proceso de irradiación continúa, los granos grandes *consumen* a los pequeños y entonces aumenta el promedio de los tamaños de cristalito. Cuando el diámetro promedio de los granos en crecimiento se acerca a la dimensión del volumen dañado, se reduce la probabilidad de que una simple cascada de colisiones dañe a un grano entero; también disminuye la posibilidad de que ciertos granos crezcan a expensas de otros. Por tanto, la razón de crecimiento de los cristalitos disminuye con el incremento del tamaño de grano. La figura 1.2.2.14 muestra los resultados experimentales de la variación del tamaño de grano promedio de las películas de Ni implantadas con iones de Ar, Kr y Xe [99].

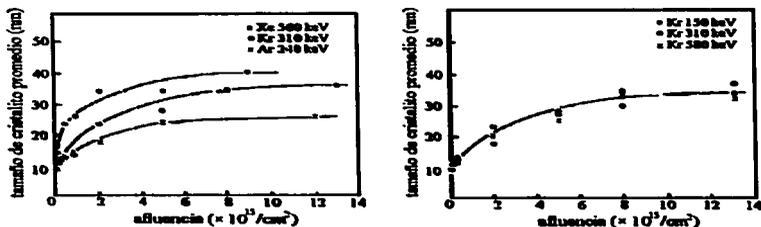


Figura 1.2.2.14. Tamaño de cristalito promedio como función de la afluencia de implantación, para películas de Ni irradiadas con iones de Ar, Kr y Xe. Tomado de Liu y Mayer, 1987 [99].

1.2.3. El concepto de spike.

Conforme un ion penetra en un sólido, cede su energía cinética a través de dos procesos: i) excitación electrónica e ionización y ii) colisiones elásticas entre los átomos del blanco. La energía depositada en los átomos produce una cascada de colisiones. Mientras la densidad de las colisiones sea suficientemente pequeña, cada una de ellas se puede representar como un evento binario, en el cual el átomo golpeado se considera estacionario durante la colisión y el depósito de energía promediado sobre muchas cascadas puede describirse por medio de la ecuación de transporte lineal de Boltzmann. En tal cascada lineal, se ha determinado que el número de defectos varía linealmente con el total de la energía elástica depositada.

No siempre se cumplen las suposiciones de los modelos de cascadas lineales de desplazamiento. Brinkman [41, 42] propuso que cuando el camino libre medio entre las colisiones de desplazamiento se aproxima al espaciamiento interatómico del blanco, se creaba una región perturbada de daño. Dependiendo de la energía, masa de ion y masa del blanco, la región perturbada podría rodear un volumen aproximadamente equivalente a la cascada de colisiones completa, u ocupar algunos volúmenes localizados (subcascadas) dentro de la región de la cascada total. Dentro de tales volúmenes, generalmente llamados *Spikes de Energía*, o *Cascadas de Alta Densidad*, la densidad de energía depositada es mucho mayor al valor normal de la densidad de energía térmica. Este depósito de energía se lleva a cabo entre 10^{13} y 10^{12} segundos.

Formalmente se puede describir a un spike, a través de las siguientes definiciones [43]:

- i) Un spike es un volumen localizado en el cual esencialmente todos los átomos se encuentran instantáneamente en movimiento.
- ii) Un spike es un volumen localizado en el cual la densidad de defectos locales producidos por el impacto del ion excede algún valor crítico, de tal manera que la red sufre un reacomodo mayor de tales defectos, por ejemplo, una red cristalina se convierte en amorfa.

Aunque es más común que los spikes estén relacionados con la energía depositada por colisiones elásticas, también la ionización es responsable de la generación de spikes, cuando la razón de pérdida de energía por este proceso es alta, de tal manera que la discusión sobre los spikes se dividirá en aquellos que son producidos por ionización y aquellos que son producidos por colisiones elásticas.

Spikes producidos por colisiones elásticas. Se puede demostrar que la densidad de energía elástica depositada, $\bar{\theta}_e$, por un ion incidente de energía E , es proporcional a E^{1-6m} , donde m es el orden de la serie de potencias en la aproximación de potenciales interatómicos propuesto por Lindhard [44]. Cuando $\bar{\theta}_e > U_e$, el calor de fusión del blanco, el orden local será completamente destruido. Sin embargo, el depósito de energía puede no ser uniforme

a través del volumen de una cascada, y sólo en algunas subcascadas locales puede suceder la condición $\bar{v}_+ > v_-$. Esto correspondería a la definición señalada en i).

La aproximación ii) implicaría que la mínima energía para el movimiento de los átomos sea la energía de desplazamiento E_d , cuyo intervalo va de 10 a 50 eV. Es claro que el número de átomos golpeados que recibe una energía $> E_d$ es mucho menor que aquél que recibe una energía $> U_m$.

Estas dos aproximaciones forman la base de los conceptos de *spike de desplazamiento* y *spike térmico* [43].

Spike de desplazamiento. Brinkman propuso que cuando la distancia promedio entre colisiones de desplazamiento se aproxima a la distancia interatómica media, el resultado será un movimiento neto hacia afuera de los átomos del blanco, a lo largo de la trayectoria del ion incidente. Esto ocurre cuando la energía de la partícula en movimiento se encuentra por debajo de una cierta energía crítica E^* . El resultado de este proceso será la producción de un núcleo central rico en vacancias, rodeado por otra región exterior, rica en átomos intersticiales. Esto fue denominado un *spike de desplazamiento*. En la figura 1.2.3.1 se muestra la región para la formación de spikes de desplazamiento, como función de la masa del ion.

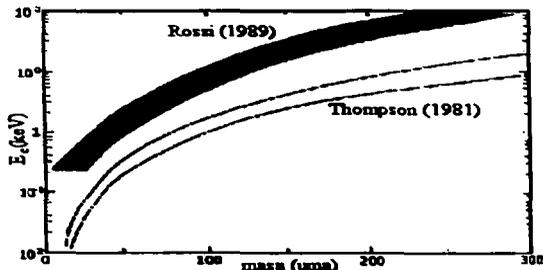


Figura 1.2.3.1. Se muestra el dominio de energías para la transición cascada / subcascada, como función de la masa del ion, de acuerdo a dos distintas aproximaciones: la de Thompson [43], y la de Rossi [45]. Arriba del límite superior, la cascada se compone de subcascadas individuales con alta densidad. Debajo de la curva inferior la colisión produce una sola cascada. Entre las dos curvas se encuentra el dominio de energía donde una cascada forma dos subcascadas de densidad.

Modelo de Brinkman para desplazamientos simples y múltiples. Consideremos el comportamiento de un átomo primario al que un ion incidente le ha cedido una energía T_0 . Supongamos primero el caso en el que T_0 es ligeramente mayor a E_d , la energía de desplazamiento. Si $E_d < T_0 < 2E_d$, sólo un átomo podrá ser desplazado, ya que el ion primario golpeado no tiene energía suficiente para el desplazamiento de un segundo átomo; sin embargo, éste posee energía suficiente para mover al átomo desplazado en unas tres o cuatro distancias atómicas de su sitio en la red. Si T_0 es un poco más grande que $2E_d$, esto hace posible que el átomo primario golpeado desplace a otros átomos, aunque es necesaria una energía del orden de tres o cuatro veces E_d para que la producción de átomos secundarios sea muy probable, ya que un átomo primario de baja energía divide su energía entre sus vecinos, antes que impartir una gran parte de su energía a uno sólo. Entonces, aquellos átomos primarios desplazados que hayan sido producidos con energías más pequeñas que tres veces la energía umbral de desplazamiento, generan un daño en el metal que consiste esencialmente en desplazamientos simples, o parejas vacancia - intersticial [41, 42].

Consideremos ahora el caso en que T_0 es $4E_d$. Sydner y Neufeld [46] mostraron que el promedio total de desplazamientos producidos por un átomo primario, incluido el mismo, es aproximadamente de $T_0/2E_d$. Entonces, cada primario de energía inicial $4E_d$ producirá un átomo secundario, y generará en total un promedio de dos átomos desplazados. Algunos cálculos [41] indican que para la mayoría de los metales, el camino libre medio de un átomo primario con energía suficiente para la producción de desplazamientos secundarios sucesivos, no es mayor que una distancia interatómica. Por lo tanto, en este caso, el átomo desplazado secundario será el vecino más cercano del primario, y se creará una doble vacancia, en lugar de dos vacancias simples. Los átomos intersticiales generalmente no se producen en parejas, ya que aunque el primario y el secundario son originados en sitios adyacentes, ellos viajan en diferentes direcciones. El resultado de una colisión con un primario al cual se imparte una energía de $4E_d$ puede pensarse como la producción de un doble desplazamiento, consistente en dos intersticiales simples y una doble vacancia en la vecindad del sitio de la primera colisión. La producción de un desplazamiento simple y uno doble se muestra esquemáticamente en la figura 1.2.3.2.

Cuando T_0 aumenta a seis o diez veces el valor de E_d , el número promedio de iones desplazados se incrementa a tres, cuatro o más. Nuevamente, el camino libre medio recorrido por el átomo primario entre desplazamientos sucesivos no es más que una distancia interatómica, y los átomos desplazados, por lo tanto, se encontrarán en los sitios adyacentes de la red. Entonces pueden ser creados desplazamientos triples, y de multiplicidad superior m . Un desplazamiento de multiplicidad m puede ser pensado como una vacancia de multiplicidad m , rodeada de m intersticiales simples. Un arreglo geométrico de átomos intersticiales alrededor de un núcleo de vacancias producidas por un ion incidente se ilustra esquemáticamente en dos dimensiones en la figura 1.2.3.3. Todos los átomos que están dentro de una distancia interatómica de la trayectoria del átomo primario son desplazados como secundarios, y cada uno de ellos, en promedio, desplaza aproximadamente a un terciario. Por lo general, los terciarios son incapaces de desplazar otros átomos, así que el número total de intersticiales es aproximadamente el doble del número de secundarios, como se indica en la figura 1.2.3.3. Los intersticiales forman una capa alrededor del núcleo de vacancias. La densidad de átomos dentro de la capa de

intersticiales es del orden de 10% o más, arriba de la densidad atómica normal. En metales típicos, esto produce un incremento en la presión del orden de 10^{11} dinas/cm², ya que valores característicos del módulo volumétrico es aproximadamente de 10^{12} dinas/cm² [43].

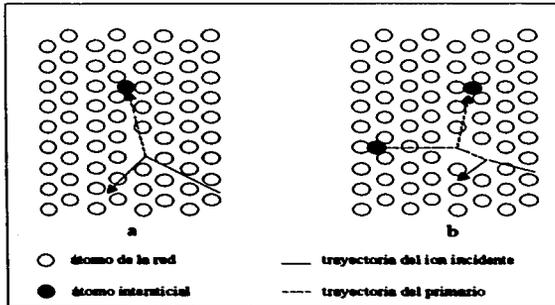


Figura 1.2.3.2. a) Producción de un desplazamiento simple. b) Producción de un desplazamiento doble.

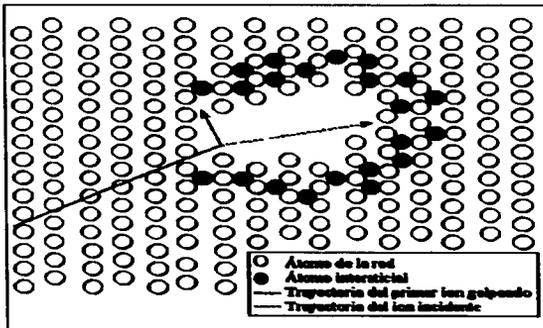


Figura 1.2.3.3. Imagen bidimensional de un desplazamiento múltiple, de acuerdo a Brinkman [42].

Camino libre medio y spike de desplazamiento. Una cantidad importante en la determinación de la distribución espacial del daño por irradiación, es la distancia del camino libre medio, λ_d , que viaja una partícula con energía E entre dos colisiones de desplazamiento con átomos del blanco.

La probabilidad de que un proyectil de energía E sufra una colisión con un átomo del blanco, transfiriéndole una energía mayor a E_d , al atravesar un blanco de espesor dx está dada por [22]:

$$P(E) = N\sigma(E)dx \quad (1.2.3.1)$$

donde N es la densidad atómica del blanco y $\sigma(E)$ es la sección total de colisión. Si se establece que $P(E) = 1$ y se reemplaza dx por λ_d , la distancia promedio entre colisiones de una partícula con energía E está dada por:

$$\lambda_d = \frac{1}{N\sigma(E)}. \quad (1.2.3.2)$$

Esta ecuación puede emplearse para calcular el espaciamiento medio entre defectos para un proyectil de energía E .

Una variación de la ecuación anterior, permite calcular el camino libre medio entre átomos reculantes primarios de energía superior a un cierto valor T_0 , para un proyectil de energía E :

$$\lambda_d(E, T_0) = \frac{1}{N\sigma(T_0)} \quad (1.2.3.3)$$

donde la sección total para una colisión que transfiera una energía superior a T_0 está dada por

$$\sigma(T_0) = \int_{T_0}^{T_M} \frac{d\sigma(E, T)}{dT} dT, \quad (1.2.3.4)$$

donde T_M es la energía máxima transferida.

Una solución aproximada a la sección total se encuentra al emplear la sección diferencial para la energía transferida, basada en un desarrollo en serie de potencias [22]

$$d\sigma(E, T) = \frac{C_m}{E^n T^{1+n}} dT. \quad (1.2.3.5)$$

donde C_m es una constante que está dada por

$$C_m = \frac{\pi}{2} \lambda_m a^2 \left(\frac{2Z_1 Z_2 e^2}{a r^2} \right)^{2m} \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^m \quad (1.2.3.6)$$

y λ_m es una variable que se puede ajustar, y que se expresa como

$$\lambda_m = 2m \left(\frac{k_r \gamma_e}{2} \right)^{2m} \quad (1.2.3.7)$$

Para $m = 1$, $m = 1/2$ y $m = 1/3$, los valores que mejor ajustan son

$$\lambda_1 = 0.5 \quad \lambda_{1/2} = 0.327 \quad \lambda_{1/3} = 1.309.$$

Los valores apropiados para m se eligen de acuerdo al modelo propuesto por Winterbon [47].

Para bajas energías ($\epsilon \leq 0.2$), donde $m = 1/3$, se obtiene

$$\sigma_{1/3}(E, T_0) = \frac{C_{1/3}}{E_{1/3}} \int_{T_0}^{T_m} \frac{dT}{T^{1/3}} = \frac{3C_{1/3} (T_m^{1/3} - T_0^{1/3})}{(ET_0 T_m)^{1/3}} \quad (1.2.3.8)$$

El camino libre medio correspondiente está dado por:

$$\lambda_{1/3} = \frac{(T_m ET_0)^{1/3}}{3NC_{1/3} (T_m^{1/3} - T_0^{1/3})} \quad (m = 1/3) \quad (1.2.3.9)$$

En el caso de energías intermedias ($0.2 \leq \epsilon \leq 5$), donde $m = 1/2$, la sección total puede ser aproximada por

$$\sigma_{1/2}(E, T_0) = \frac{C_{1/2}}{E^{1/2}} \int_{T_0}^{T_m} \frac{dT}{T^{1/2}} = \frac{2C_{1/2} (T_m^{1/2} - T_0^{1/2})}{(T_0 ET_m)^{1/2}} \quad (1.2.3.10)$$

y el camino libre medio está dado por:

$$\lambda_{1/2}(E, T_0) = \frac{(T_m ET_0)^{1/2}}{2NC_{1/2} (T_m^{1/2} - T_0^{1/2})} \quad (m = 1/2) \quad (1.2.3.11)$$

La figura 1.2.3.4 corresponde a una gráfica del camino libre medio entre colisiones de iones reculantes primarios con energías superiores a un valor T_0 . Cada una de las curvas considera como parámetro la energía de los iones incidentes, E . El sistema considerado es el de iones de Ti incidiendo en Ti.

El spike de desplazamiento se forma en un tiempo equivalente al que le toma al ion incidente llegar al final de su trayectoria, para finalmente quedar en reposo [22]:

$$t = \int_0^R \frac{dE}{vNS_n(E)} \quad (1.2.3.12)$$

donde v es la velocidad del ion incidente, N es la densidad atómica del blanco y $S_n(E)$ es la sección de frenado nuclear.

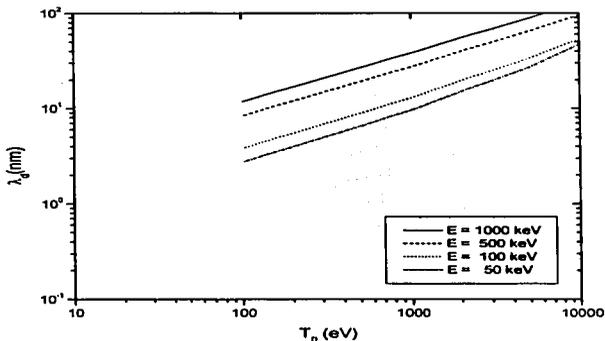


Figura 1.2.3.4. Camino libre medio entre colisiones de iones reculantes primarios, de energía superior a T_0 , para proyectiles de energía incidente E . La gráfica corresponde a un sistema de Ti en Ti.

Spike Térmico. Cuando un ion es frenado por los átomos de un material, se llega a un punto en el cual su energía no es suficiente para producir desplazamientos posteriores. En este punto, su energía se distribuye entre los átomos vecinos, es decir, se disipa en vibraciones a la red, en forma de *calor*. Tal región se conoce como *spike térmico* [48].

Consideremos una cascada con una alta densidad de desplazamientos. En ocasiones, la densidad de átomos reculantes en ella es tan alta, que muchos átomos dispersos sobre el volumen de la cascada se encuentran en este estado de energía compartida con otros átomos vecinos. Si la densidad de átomos reculantes es suficientemente alta, de tal manera que las zonas excitadas se traslapan antes de que ocurra una disipación significativa de energía, el volumen de la cascada se convertirá en un *spike térmico*. Estas interacciones ocurren en tiempos del orden de las vibraciones atómicas de la red ($\sim 10^{-13}$ segundos) [43]. De acuerdo con la ecuación 1.2.3.12, el tiempo de propagación de una cascada para un ion con un intervalo de energía de entre 10 y 100 keV, es del orden de 10^{-13} s. Entonces, si el número de átomos asociados en el volumen de la cascada es suficientemente grande, se ha postulado que después de 10^{-12} s la distribución de energía vibracional se comenzará a aproximar a una distribución de Maxwell – Boltzmann, después de lo cual, los conceptos de temperatura y calor locales se vuelven razonables. Brinkman postula que el spike térmico puede ocurrir después de la propagación de un spike de desplazamiento.

Distintos autores han propuesto modelos de evolución de los spikes térmicos, de acuerdo a diferentes geometrías, como la esférica [49] o la cilíndrica [50]. En otras aproximaciones se ha hecho consistente el spike térmico con una distribución de energía obtenida a partir de la teoría lineal de colisiones en cascada, donde se asume una distribución gaussiana de temperaturas sobre un volumen esferoidal [51, 52].

En algunos metales el efecto de una cascada de desplazamiento de alta densidad puede resultar en la formación de una zona de vacancias, de tal manera que la distribución inicial de temperatura, puede no ser aproximada por la distribución de energía depositada. Sin embargo, cualquiera que fuera la distribución y temperatura empleadas, la mayoría de modelos supone que la teoría clásica de conducción del calor puede aplicarse para describir la disipación de energía y evolución en el tiempo del spike, es decir, en una forma unidimensional:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (1.2.3.13)$$

donde K es la difusividad térmica. El problema aquí es la determinación del valor apropiado de K . Para un metal, K representa la difusividad electrónica. Sin embargo, para irradiaciones de iones pesados de varios keV, la mayoría de la energía será depositada por medio de movimiento atómico, y sólo una pequeña parte tendrá efecto en la temperatura electrónica. Esto significa que después de que la cascada se ha propagado ($\sim 10^{-13}$ s), las temperaturas vibracional y electrónica no son idénticas. Debido a la enorme razón que hay entre las masas de los átomos y los electrones, se requieren del orden de 10^4 a 10^5 colisiones para que los átomos se *enfrien* a la temperatura de los electrones, es decir, se necesita un tiempo del orden de 10^{-11} s. Kelly [52] ha definido dos dominios de

temperatura: i) uno *inmediato* correspondiente al tiempo apropiado para que se establezca la temperatura vibracional ($\sim 10^{-12}$ s), y ii) uno *lento*, correspondiente a un tiempo después del cual las energías vibracional y electrónica se encuentran en equilibrio ($\geq 10^{-10}$ s). Se ha reconocido que los electrones más energéticos pueden no estar restringidos a moverse dentro del volumen de la cascada, como sí lo están los átomos, por lo que los electrones pueden repartir su energía sobre un volumen mucho más grande. Sin embargo, aunque los átomos están limitados al volumen de la cascada, se debe hacer notar que parte de su energía vibracional puede ser transmitida a regiones significativamente fuera de este volumen, por colisiones direccionales. En el dominio *inmediato*, se han propuesto varios valores para K . Vineyard [49] empleó un valor dependiente de la temperatura T :

$$K = K_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^n, \quad (1.2.3.14)$$

donde K_0 corresponde al valor de la temperatura T_0 . Sigmund supone que la región del spike se puede aproximar por un gas a alta presión, y emplea un valor de K obtenido a partir de la teoría cinética de los gases. Una vez elegido el valor apropiado de K , puede ser establecida la evolución en el tiempo de la temperatura del spike y, en principio, uno puede determinar sus posibles efectos resultantes: migración de defectos, difusión de impurezas en el material, emisión termiónica y evaporación en la superficie, etcétera. Sin embargo, aún para los más altos spikes de temperatura que se han estimado ($\sim 30\,000$ K) [54], la escala de tiempo correspondiente de 10^{-12} s es corta para que pueda ocurrir cualquier transporte de masa en la difusión o evaporación. Otra reserva fundamental para permitir el establecimiento de una *temperatura vibracional*, es si el número de átomos implicados en la región de un spike ($\sim 10^4 - 10^5$ átomos) es lo suficientemente grande para que su distribución de energía se describa por la estadística de Maxwell - Boltzmann [43].

Para una distribución de energía de Maxwell - Boltzmann, la temperatura se relaciona con la densidad de la energía media depositada, \bar{e}_D :

$$\bar{e}_D = \frac{3}{2} k_B T \quad (1.2.3.15)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann.

Una vez que se produce el spike térmico en una región muy localizada, éste puede durar por algunos picosegundos antes de ser enfriado a la temperatura ambiente. El tiempo de enfriado, t_q , para un spike térmico de radio r , está dado por [55]

$$t_q \cong \frac{r^2}{4K}, \quad (1.2.3.16)$$

donde K es la difusividad térmica del blanco. Para el Ti, $t_q = 9.67 \times 10^{-13}$ s [96].

Densidad de energía depositada. La energía depositada por átomo en una cascada de colisiones, $\bar{\theta}_D$, es una cantidad importante cuando se evalúan las consecuencias potenciales que los spikes pueden tener en las propiedades del sólido [22]. Por ejemplo, cuando $\bar{\theta}_D$ es del mismo orden de alguna energía termodinámica característica, puede ocurrir una transformación de fase a escala local. Por ejemplo, si $\bar{\theta}_D$ excede el calor de fusión, puede resultar la evaporación en la cascada.

La densidad de energía media, $\bar{\theta}_D$, en el volumen de una cascada individual V_{cas} , formado por un proyectil de energía E , puede ser aproximado por [37]:

$$\bar{\theta}_D = \frac{v(E)}{NV_{cas}} \quad (1.2.3.17)$$

donde $v(E)$ es la energía de daño definida en la sección 1.2.2 y N es la densidad atómica del blanco. La dificultad en el cálculo de la ecuación anterior está en la determinación del volumen individual de la cascada.

Una aproximación es calcular el volumen de la cascada usando los momentos longitudinal ($\langle \Delta X^2 \rangle$) y transversal ($\langle Y^2 \rangle$), de las distribuciones de energía determinadas, propuestas en la teoría de transporte WSS (Winterboon, Sigmund y Sanders) [47]. En esta teoría se calculan las distribuciones espaciales de los iones implantados y del daño producido por ellos. Los cálculos consideran un potencial de Thomas - Fermi, emplean la ley de potencias propuesta por Lindhard, y desprecian la contribución del frenado electrónico.

La teoría WSS permite obtener curvas para la razón entre el alcance promedio del ion, R , y la profundidad de daño, $\langle X \rangle$, como una función del cociente de las masas M_2/M_1 , para las condiciones de las series de potencias de Lindhard $m = 1/3$ y $m = 1/2$ ($m = 1/3$ para $\epsilon \leq 0.2$ y $m = 1/2$ para $0.08 \leq \epsilon \leq 2.0$). También se calculan las razones $\langle \Delta X^2 \rangle / \langle X \rangle^2$ y $\langle Y^2 \rangle / \langle X \rangle^2$, donde los valores $\langle \Delta X^2 \rangle^{1/2}$ y $\langle Y^2 \rangle^{1/2}$ corresponden a la dispersión del daño en la dirección de la trayectoria del ion, y perpendicular a la trayectoria del ion, respectivamente. La figura 1.2.3.5 muestra las curvas anteriormente descritas.

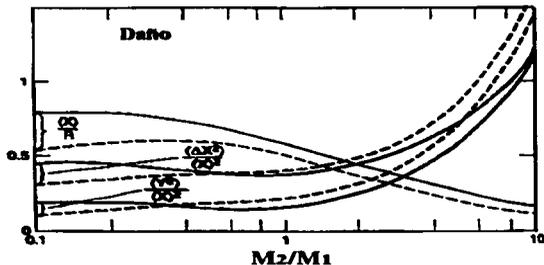


Figura 1.2.3.5 Profundidad de daño promedio, $\langle \lambda \rangle$ relativa al alcance del ion, R , como función del cociente M_2/M_1 . Los valores de $\langle \Delta X^2 \rangle^{1/2}$ y $\langle \Delta Y^2 \rangle^{1/2}$ corresponden a la dispersión en el rango en las direcciones de la trayectoria del ion, y perpendicular a la trayectoria del ion, respectivamente. Las líneas punteadas son válidas para $\epsilon \leq 0.2$ ($m = 1/3$) y las líneas sólidas son válidas para $0.08 \leq \epsilon \leq 2.0$ ($m = 1/2$). Tomada de Winterboon, 1970 [47].

El volumen de la cascada de transporte de energía tiene una forma de esferoide. Para simplificar el cálculo, aproximamos el volumen de la cascada de transporte V_r , por una esfera del mismo volumen. El radio de una esfera equivalente está dada por [56]:

$$r_r = \langle \Delta X^2 \rangle_r^{1/2} \langle Y^2 \rangle_r^{1/2} \quad (1.2.3.18)$$

y el volumen de la cascada de transporte está dada por:

$$V_r = \frac{4\pi}{3} \langle \Delta X^2 \rangle_r^{1/2} \langle Y^2 \rangle_r \quad (1.2.3.19)$$

Walker y Thompson compararon los volúmenes de daño de las cascadas, usando el modelo de transporte con los volúmenes de cascadas individuales obtenidos por métodos de simulación de Monte Carlo.

Para tener en cuenta las diferencias en volumen entre las cascadas individuales, y las cascadas promedio determinadas por cálculos de transporte, Walker y Thompson definieron un factor de corrección, δ_{corr} , el cual se expresa como

$$\delta_{corr} = \frac{V_r}{V_r} = \frac{V_{tot}}{V_r} \quad (1.2.3.20)$$

donde $V_l = V_{cas}$ es el volumen de la cascada individual, el cual puede ser calculado tanto analíticamente [97], o por medio de simulaciones de Monte Carlo. El volumen de la cascada individual está dado en forma semejante a la ecuación 1.2.3.19:

$$V_l = \frac{4\pi}{3} \langle \Delta X^2 \rangle_l^{1/2} \langle Y^2 \rangle_l, \quad (1.2.3.21)$$

donde $\langle \Delta X^2 \rangle_l$ y $\langle Y^2 \rangle_l$ son los momentos longitudinal y transversal de la cascada, respectivamente.

En la figura 1.2.3.6 se muestran las gráficas del factor de corrección de cascadas unidimensionales, δ_{corr} , como función del cociente de masas de los iones, de acuerdo a los cálculos de Sigmund (línea punteada). También se muestran las curvas obtenidas a partir de simulaciones de Monte Carlo obtenidas por Walker y Thompson [56].

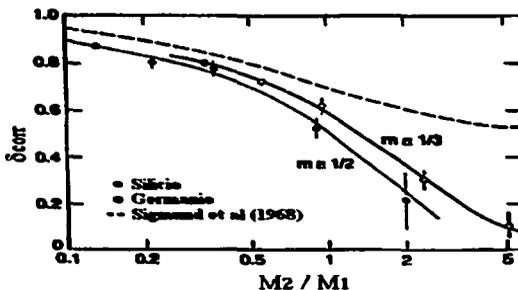


Figura 1.2.3.6. Factor de corrección para cascadas unidimensionales, δ_{corr} , como función del cociente de las masas M_2/M_1 . La curva punteada se obtiene analíticamente a partir del modelo de Sigmund, los puntos son resultados de simulaciones de Monte Carlo. Tomada de Winterboon, 1970 [47].

Con la disponibilidad del factor de corrección, δ_{corr} , el volumen de una cascada individual puede determinarse simplemente a partir de del volumen de la cascada de transporte, el cual se calcula usando la ecuación 1.2.3.19 y los momentos establecidos por la teoría WSS, de acuerdo a la gráfica 1.2.3.5. La energía de daño promedio, $\bar{\theta}_l$, puede ser obtenida escribiendo la ecuación 1.2.3.17 como:

$$\bar{\theta}_l = \frac{0.32\nu(E)}{NV_{cas}} = \frac{0.32\nu(E)}{N\delta^3 V_l} \quad (1.2.3.22)$$

El factor 0.32 en la ecuación anterior se incluye por el hecho de que no toda la energía de daño $\nu(E)$ se deposita dentro de un esferoide cuyos ejes son determinados por las dispersiones longitudinal $\langle \Delta \lambda^2 \rangle$, y transversal $\langle \Delta^2 \rangle$, de la distribución del daño.*

La fracción promedio de defectos en una cascada individual se calcula a partir de su volumen $V_i = \delta^3 V_T$. Esta fracción es equivalente al número de desplazamientos por átomo en la cascada, $(dpa)_{cas}$:

$$(dpa)_{cas} = \frac{0.32 \langle N_d(E) \rangle}{NV_i} = \frac{0.13\nu(E)}{E_d N \delta^3 V_T} \quad (dpa)_{cas} = \frac{0.32 \langle N_d(E) \rangle}{NV_i} = \frac{0.13\nu(E)}{E_d N \delta^3 V_T} \quad (1.2.3.23)$$

donde $\langle N_d(E) \rangle$ representa el número total de átomos desplazados, producto de una partícula de energía E [34, 32]:

$$\langle N_d(E) \rangle = \frac{\xi \nu(E)}{2E_d}; \quad (1.2.3.24)$$

ξ se ha calculado con diferentes aproximaciones analíticas y simulaciones por computadora, y toma un valor cercano a 0.8 [22].

* En una distribución, la dispersión es idéntica a la desviación estándar de la distribución, la cual es igual a la raíz cuadrada de la varianza. Suponiendo que en una dimensión, la distribución de energía de daño pueda ser representada como una distribución gaussiana, la cantidad de energía de daño que cae dentro de ± 1 desviación estándar de la media, será de 68.27% del total de la distribución. Entonces, tomando en cuenta las tres dimensiones del esferoide, la fracción de energía de daño que reside dentro de una desviación estándar de la media será de $(0.6827)^3 = 0.32$.

Spikes térmicos. Teoría clásica de conducción del calor. En el modelo de spikes térmicos de la teoría de interacción de radiación con materia, se asume que cierta cantidad de energía se deposita instantáneamente en una región muy pequeña del material, produciendo un incremento de la temperatura en una región muy localizada. La temperatura se esparce y disminuye de acuerdo a las leyes de la teoría clásica de conducción del calor en un medio continuo y homogéneo.

Vineyard [49] propuso una solución a la ecuación de conducción del calor para un medio homogéneo e isotrópico de conductividad κ y capacidad calorífica por unidad de volumen, C :

$$\nabla \cdot \kappa \nabla T = C \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.2.3.25)$$

La solución se postuló para valores de κ y C que dependen de la temperatura, conforme al siguiente comportamiento:

$$\kappa = \kappa_0 T^{n-1} \quad C = C_0 T^{n-1}. \quad (1.2.3.26)$$

La solución de la ecuación se obtuvo exactamente para las geometrías cilíndrica y esférica. Inicialmente, utiliza la sustitución $T = U^{1/n}$, para obtener

$$\nabla^2 U = \frac{C_0}{\kappa_0} \frac{\partial U}{\partial t}, \quad (1.2.3.27)$$

que es la forma más simple para la ecuación de conducción del calor.

La sustitución empleada también permite expresar la capacidad calorífica por unidad de volumen como

$$\int_0^t C dt = \frac{C_0}{n} T^n = \frac{C_0}{n} U \quad (1.2.3.28)$$

Para el caso de la geometría esférica, se considera que si la energía del spike es introducida inicialmente en un punto del medio y la cantidad total de energía depositada es q , la distribución inicial de energía interna por unidad de volumen es

$$q\delta^{(3)}(r),$$

donde $\delta^{(3)}(r)$ es la función *delta de Dirac* en tres dimensiones.

La condición inicial de $U(r, t)$ es

$$U(r, 0) = \frac{n}{C_0} q \delta^{(1)}(r) + U_0 \quad (1.2.3.29)$$

Para resolver la ecuación 1.2.3.27, sujeta a la condición inicial, se debe de adaptar la solución usual para la distribución de temperaturas causada por un punto fuente en un medio de conductividad térmica y capacidad calorífica constante [57]. El resultado es:

$$U(r, t) = \frac{nqC_0^{1/2}}{(4\pi k_0 t)^{3/2}} e^{-\frac{C_0 r^2}{4\pi k_0 t}} + U_0 \quad (1.2.3.30)$$

Estableciendo $U_0 = 0$, se tiene la solución

$$T(r, t) = \left[\frac{nqC_0^{1/2}}{(4\pi k_0 t)^{3/2}} \right]^{1/n} e^{-\frac{C_0 r^2}{4\pi k_0 t}} \quad (1.2.3.31)$$

Si la capacidad calorífica y la conductividad térmica son constantes, $n = 1$, entonces la ecuación anterior se convierte en:

$$T(r, t) = \frac{qC_0^{1/2}}{(4\pi k_0 t)^{3/2}} e^{-\frac{C_0 r^2}{4\pi k_0 t}} \quad (1.2.3.32)$$

Spikes de plasticidad. En este concepto, se supone que el depósito de energía dentro de la cascada de alta densidad produce un aumento momentáneo de la presión y temperatura. Si la velocidad promedio de los átomos excede la velocidad del sonido en el sólido c_L ($2 - 5 \text{ km s}^{-1}$), la presión exterior puede comprimir el medio circundante y establecer una onda de choque. Si la presión local que induce la tensión excede el límite elástico, puede suceder una deformación permanente [43]. Las presiones involucradas para una densidad de energía de 1 eV/átomo son del orden de 1 GPa ; esto excede por un orden de magnitud los límites elásticos de un metal. En Ti el límite de elasticidad varía entre 170 y 480 MPa .

El tiempo juega un papel importante en la nucleación y crecimiento de los defectos observables. Ya que el proceso de relajación de las presiones en una cascada ocurre en tiempos aproximados de 10^{-12} s , se estima que la fusión puede contribuir significativamente si la densidad de energía depositada $\bar{D}_e \geq 1 \text{ eV/átomo}$. También se ha calculado que los pulsos de presión repetidos y que tienen su origen en el traslape de las cascadas pueden resultar en un crecimiento de defectos así como en el incremento acumulativo de la presión total.

Spikes de ionización. Los conceptos anteriores de spike de desplazamiento, spike térmico y spike de plasticidad involucran la energía depositada directamente en movimientos atómicos. Este fenómeno se presenta en el caso de iones pesados con energías que van de unos cuantos keV a decenas de MeV .

En el caso de un sólido dieléctrico irradiado con partículas cargadas de alta energía, como fragmentos de fisión de algunos cientos de MeV , el daño por radiación en el material se manifiesta por medio de la aparición de trazas a lo largo de la trayectoria de la partícula incidente [58, 59]. Cuando las trazas son observadas en el microscopio electrónico, se aprecian regiones de esfuerzos cercanas a ellas [60].

La aparición de trazas producidas por iones pesados se presenta cuando la pérdida de energía por frenado electrónico es del orden de 10^3 eV/nm . Bajo estas condiciones, la pérdida de energía por colisiones elásticas es despreciable. Por tanto, se ha sugerido que la alta densidad de ionización primaria, $S_e(E)/\Phi_i$, donde Φ_i es el potencial de ionización del material, puede resultar en la producción de iones positivos cercanos con carga múltiple, los cuales se repelen mutuamente. Sucede así una *explosión Coulombiana* [61, 62]. El movimiento hacia fuera de los iones puede generar un núcleo rico en vacancias, mientras que la red que lo rodea se relaja hacia adentro, produciendo una región de esfuerzos o *traza*. Esto es compatible con el hecho de que la energía de ionización sea rápidamente convertida en movimiento atómico y un spike de desplazamiento o de plasticidad pueda ocurrir. El tamaño de tal spike puede ser considerablemente más grande que aquel producido cuando las colisiones elásticas dominan.

En este modelo de spike de ionización se hace énfasis en dos condiciones que deben ser satisfechas: (i) la fuerza electrostática debe ser más grande que la fuerza de amarre atómico y (ii) el tiempo de vida del estado ionizado debe ser suficientemente grande; esto puede ser dependiente de la razón a la cual los electrones expulsados son atraídos hacia los átomos ionizados.

También se ha considerado un concepto alternativo de un *spike térmico electrónico* [62]. Para una pérdida de energía por frenado electrónico del orden de 3×10^4 eV/nm, extendida sobre un cilindro de radio aproximado de 10 nm, se calcula que el promedio de temperatura electrónica es de aproximadamente 24000 K. Entonces, si la conductividad térmica es suficientemente baja, puede ocurrir la fusión local y su consecuente recristalización. Es claro que tal efecto se acentúa en los aislantes, donde los electrones son atrapados por las cargas espaciales, cerca de los núcleos de iones positivos, y no pueden transportar energía hacia grandes distancias por la disipación de colisiones electrón - electrón. Por lo tanto, toda la energía perdida en el frenado electrónico, eventualmente, puede ser disipada en forma de calor o pérdidas radiativas.

Spikes de ionización en metales. Aunque la producción de daño por medio de excitación electrónica en metales era considerada inviable, desde 1990 se realizaron experimentos donde se observó la creación de defectos extendidos, como la aparición de trazas en metales irradiados con iones pesados de alta energía [63,64].

En un principio, se consideraba difícil extender a los metales los mecanismos establecidos para los aislantes, debido a la alta movilidad de los electrones de conducción, los cuales rápidamente distribuyen la energía depositada, además de apantallar muy eficientemente a los átomos que son ionizados en la trayectoria del ion.

Basado en el mecanismo de *explosión Coulombiana*, Leseur y Dunlop presentaron un modelo teórico de creación de daño vía excitaciones electrónicas en metales. En este mecanismo, la transferencia de energía a los átomos de la red se da en forma directa, repentina y coherente, tanto espacial como temporalmente. Aunque estas transferencias son más pequeñas que los valores umbrales de la energía de desplazamiento atómico, en estos proceso colectivo que implican muchos átomos vecinos, el concepto de energía umbral de desplazamiento carece de significado.

El modelo sugerido muestra que, aunque sólo una pequeña fracción de la energía se transmite directamente a los átomos de la red, como resultado del proceso de explosión Coulombiana ($\sim 10^{-3}$), esta fracción es del mismo orden que aquella depositada por la vía de las colisiones elásticas $(dE/dx)_n$.

1.2.4. Simulación de la interacción de iones con el programa SRIM 2000.

Por medio del programa SRIM 2000 (*Stopping and Range in Ions*) [23] se efectuó una simulación de la interacción de iones de Au de 9 MeV sobre un blanco de Ti. Se consideró el cálculo rápido de daño (simulación de 10000 iones), y el cálculo detallado de daño con cascadas completas (simulación de 1000 iones).

En la primera aproximación se utiliza el formalismo de Kinchin - Pease [28]; como resultados calculados adecuadamente se tienen las distribuciones finales de los iones en el blanco, la pérdida de energía de los iones incidentes por ionización, la energía transferida a los átomos reculantes y el número de iones retrodispersados. Esta opción no toma en cuenta los detalles del daño en el blanco, ni la producción de sputtering.

Cálculo detallado con cascadas completas. El cálculo detallado de daño con cascadas completas sigue a cada átomo reculante hasta que su energía cae por debajo de la energía de desplazamiento. Este tipo de cálculo permite analizar todo el daño producido por las colisiones. Con esta segunda aproximación se obtiene una mayor cantidad de parámetros no incluidos en la primera.

De acuerdo al programa, el número de *colisiones de desplazamiento* indica cuántos átomos del blanco fueron puestos en movimiento dentro de una cascada, al tener una energía superior a la energía de desplazamiento. Dentro del cálculo, se considera que una *vacancia* es aquel hueco que deja un átomo reculante al moverse de su sitio original. Si un átomo en movimiento golpea a uno estacionario del blanco y le transfiere más energía que su energía de desplazamiento, y después de la colisión, el átomo inicial no tiene la suficiente energía para seguir moviéndose, siendo éste de la misma especie del átomo golpeado, entonces se produce una *colisión de reemplazo*, sin la creación de una vacancia. Aunque este mecanismo parezca complicado, puede reducir el número total de vacancias en un 30%. Resumiendo:

Desplazamientos = Vacancias + Colisiones de Reemplazo

Ahora, cuando un átomo reculante se detiene sin ser un átomo de reemplazo, entonces se convierte en un intersticial, esto es:

Vacancias = Intersticiales + Átomos que dejan el blanco

Las suposiciones que se consideran en el cálculo de cascadas, desplazamientos en el blanco, colisiones de reemplazo, etc., son las siguientes:

Supongamos a un átomo incidente de número atómico Z_1 , y energía E , que tiene una colisión dentro del blanco con un átomo de número atómico Z_2 . Después de la colisión, el ion incidente tiene una energía E_1 y el átomo impactado tiene una energía E_2 . Previamente se han considerado las energías de desplazamiento del blanco E_d , de amarre a la red E_b y la energía final de un átomo en movimiento E_f , que es la energía por debajo de la cual se considera al átomo en reposo.

Un *desplazamiento* ocurre si $E_2 > E_d$ (al átomo golpeado se le ha dado suficiente energía para abandonar su sitio inicial). Una *vacancia* ocurre si a la vez $E_1 > E_d$ y $E_2 > E_d$ (ambos átomos tienen suficiente energía para no permanecer en el lugar de la colisión). En este caso, los dos átomos en movimiento forman parte de la cascada. La energía E_2 del átomo Z_2 es reducida en E_b antes de tener otra colisión. Si $E_2 < E_d$, entonces el átomo golpeado no tiene suficiente energía para desplazarse y vibrará alrededor de su posición original, liberando E_2 como *fonones*.

Si $E_1 < E_d$, $E_2 > E_d$, y $Z_1 = Z_2$, entonces el átomo entrante permanecerá en su sitio y este evento se considerará como una *colisión de reemplazo*, liberándose E_1 en forma de fonones. Este tipo de colisiones es común en blancos que constan de un solo elemento y tienen enormes cascadas de átomos reculantes. Si $E_1 < E_d$, $E_2 > E_d$, y $Z_1 \neq Z_2$, entonces Z_1 se convierte en un átomo *intersticial* en reposo.

Finalmente, si $E_1 < E_d$ y $E_2 < E_d$, entonces Z_1 se convierte en un *intersticial* y $E_1 + E_2$ se liberará en forma de fonones. Si un blanco tiene diferentes elementos con distintas energías de desplazamiento, entonces E_d cambiará para cada átomo de la cascada que golpea diferentes átomos del blanco.

Los parámetros de entrada del programa de simulación son: el tipo de ion y su energía, el tipo de blanco (que considera su carga, masa, densidad, energías de desplazamiento, amarre a la red y amarre superficial), el tamaño de la ventana o región de observación del proceso, el tipo de cálculo, así como el número de iones en simulación.

1.3. Transformación de fases cristalinas y obtención de fases metaestables en titanio, inducidas por irradiación.

1.3.1. Obtención de fases metaestables.

Las aleaciones metálicas son usualmente producidas por métodos de equilibrio o *cuasiequilibrio*. Los constituyentes de la aleación incluyen cualquier clase de impureza que pueda mezclarse y fundirse para obtener un material sólido, después de su enfriamiento. Normalmente, las razones de enfriamiento de las aleaciones son lentas, y las aleaciones obtenidas son estables respecto a operaciones de recocido. En algunos casos, una aleación puede ser enfriada rápidamente o templada, a fin de producir un material con una propiedad física particular. Este tipo de aleaciones es metaestable con respecto al recocido, ya que la propiedad obtenida puede perderse si el material se calienta a una temperatura suficientemente alta.

La implantación de iones es un método para introducir impurezas en una capa cercana a la superficie de un sólido, en un proceso fuera del equilibrio. Los iones pueden ser inyectados en la superficie del sólido sin consideración de las restricciones termodinámicas comunes, como los límites de solubilidad. Un ejemplo extremo es la implantación de iones sobre átomos que tradicionalmente son inmiscibles en la fusión. Esto permite la creación de fases metaestables con propiedades inusuales [6].

Como se mencionó anteriormente, una fase es una parte homogénea de un sistema que se diferencia físicamente y químicamente del resto. En la literatura existen compilaciones de las fases formadas por parejas de aleaciones binarias, como función de su temperatura y composición [65]. Generalmente, éstas corresponden a fases de equilibrio formadas en sistemas que se estabilizan durante un largo tiempo.

La condición termodinámica para la aparición de una fase de equilibrio es que la energía libre de Gibbs, $G = U - TS + PV$, sea un mínimo [6]. Sin embargo, es posible la formación de sistemas para los cuales la energía libre de Gibbs no es un mínimo absoluto, pero sí un mínimo relativo, cuando se grafica contra una coordenada estructural generalizada, que describe la configuración del arreglo atómico. La figura 1.3.1.1 muestra esquemáticamente este comportamiento. El diagrama indica que hay dos mínimos en este sistema, uno de los cuales es un mínimo absoluto. Si la estructura del material puede ajustarse de manera apropiada al mínimo relativo izquierdo, el material permanecerá estable ante pequeños cambios en su coordenada estructural. A temperatura ambiente, la probabilidad de que la energía térmica produzca la migración necesaria para alcanzar la estructura característica del mínimo del lado derecho, es extraordinariamente pequeña. Esta es entonces una fase metaestable que puede transformarse en la estructura característica del mínimo absoluto de energía libre de Gibbs, cuando la muestra se calienta suficientemente, y se enfría de forma lenta.

Las fases metaestables pueden ser producidas a partir de aquellas composiciones que se encuentran fuera del rango de estabilidad para las fases de equilibrio y cuyas estructuras se aproximan al equilibrio a una razón despreciable. Estas fases son obtenidas al generar un líquido o vapor de alta temperatura que se enfría rápidamente, de tal manera que la

transición *liquidus* - *solidus* sea cruzada para prevenir la nucleación y crecimiento de una segunda fase.

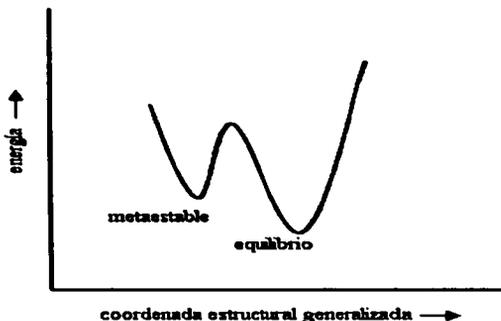


Figura 1.3.1.1. Diagrama esquemático de los niveles de energía que ilustra la configuración de un estado de equilibrio (mínimo absoluto) y una configuración de un estado metaestable (mínimo relativo). Tomado de Borders, 1979 [6].

Técnicas como el *Splat cooling*, desarrolladas por Duwez [66, 67], se han empleado en la producción de nuevos materiales. En esta técnica, el enfriamiento se realiza al dirigir pequeñas gotas del material que se desea templar contra un blanco masivo de cobre. Las razones de enfriamiento reportadas son del orden de $10^6 - 10^7$ K/s. Con este método se ha conseguido la extensión de los límites de solubilidad sólida, la aparición de fases metaestables intermedias y la producción de fases amorfas.

Otra técnica de templado rápido, desarrollada por Mader y colaboradores [68, 69], es la de templado al vapor, en la cual el material se condensa a partir de la fase de vapor en un sustrato enfriado criogénicamente. Los materiales producidos por medio de esta técnica también presentan los mismos fenómenos observados durante la realización del Splat Cooling, aunque se ha estimado que se obtienen razones de enfriamiento de 10^{15} K/s.

La implantación de iones es un método de producción de materiales semejante a aquéllos basados en el templado rápido. Se estima que las temperaturas máximas que se producen por medio de un spike varían entre 0.5×10^3 y 1×10^4 K. El tiempo de vida media de los spikes térmicos está entre 10^{-12} s y 10^{-10} s, por lo que se estima que las razones de enfriamiento se encuentran entre 10^{15} y 10^{16} K/s.

Como se ha mencionado, la implantación de iones en metales puede generar fases metaestables, por medio de diferentes mecanismos. Las transformaciones que se han observado en experimentos de irradiación incluyen [22, 70]:

estructuras ordenadas →	estructuras amorfas
estructuras ordenadas →	otras estructuras ordenadas
estructuras amorfas →	estructuras ordenadas
estructuras amorfas →	cuasicristales

En la modificación de titanio asistida por iones, se ha documentado un par de transformaciones importantes en el contexto de la presente investigación. Se trata de transformaciones que llevan una estructura ordenada a otra estructura ordenada. En el primer caso, se estudia el cambio de la estructura hexagonal compacta del titanio (fase alfa), a una estructura hexagonal simple (fase omega). La transformación fue obtenida por irradiación de iones pesados con energías del orden de algunas decenas de GeV y razones de pérdida de energía por frenado electrónico del orden de 30 keV/nm.

En el segundo caso, se estudia la obtención de una estructura hexagonal compacta de titanio, con parámetros de red mayores a los originales. Esta transformación se obtuvo a partir de la técnica de mezclado iónico (*ion mixing*), al combinar las especies atómicas de Ti (65% - 80%) y Au (35% - 20%), asistidos por iones de Xe. En la presente investigación, se observa una transformación semejante a la reportada en estos experimentos.

1.3.2. Transformación de la fase α a la fase ω del titanio, inducida por irradiación.

Como se ha mencionado, el titanio puro existe en la naturaleza en una estructura hexagonal compacta (fase α), a temperatura y presión ambientales. Para temperaturas superiores a 1150 K, el Ti se transforma en una estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase β). Cuando el titanio es sometido a presiones estáticas altas (8 GPa) durante períodos mínimos de 24 horas, se convierte en una estructura hexagonal simple (fase ω) [71]. Sobre esta transformación se han reportado en la literatura diferentes técnicas y condiciones experimentales [14].

En 1993, Dammak mostró que la transformación $\alpha \rightarrow \omega$ en titanio también podía obtenerse por irradiación. En esa ocasión, iones de uranio de 2.2 GeV fueron implantados sobre blancos de titanio, a 20 K [64]. Un estudio de esas modificaciones estructurales mostró que la transformación $\alpha \rightarrow \omega$ se obtiene por irradiación a bajas temperaturas (20 - 90 K), para afluencias tan pequeñas como 10^{12} iones/cm².

Cuando un ion pesado con una energía del orden de GeV es frenado por un material, sus principales procesos de pérdida de energía son la excitación electrónica y la ionización. En estos casos, las magnitudes del frenado electrónico alcanzan valores de algunas decenas de keV/nm. En el proceso concreto del experimento de Dammak, se encontró que el valor umbral de la sección de frenado electrónico, S_e , para la transformación $\alpha \rightarrow \omega$ es de 29 keV/nm, mientras que la fase ω se aprecia completamente para un valor de sección de 39 keV/nm.

La figura 1.3.2.1 muestra un patrón de difracción comparativo del titanio irradiado en el experimento de Dammak, en el que se observa la desaparición de la fase alfa y la aparición de los máximos correspondientes a la fase omega.

La transformación $\alpha \rightarrow \omega$ se explica por medio de dos distintos mecanismos: uno indirecto, que implica una transición intermedia a la fase beta [72, 73], y un segundo mecanismo que es directo [74]. En los estudios de microscopía electrónica de transmisión realizados por Dammak, no se observó la presencia de una fase intermedia beta, de tal manera que el mecanismo sugerido para la transformación de fase es el directo.

El mecanismo atómico - cristalográfico propuesto para la transformación $\alpha \rightarrow \omega$ considera la formación de anillos de dislocación a lo largo de la traza del ion, seguido de una expansión volumétrica de la matriz α (estado Δ). La formación de anillos de dislocación está asociada con el pico de ionización que ocurre durante el proceso de explosión Coulombiana [75].

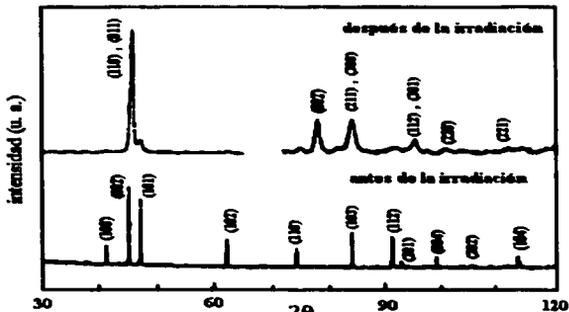


Figura 1.3.2.1. Patrones de difracción (obtenidos con la línea $K\alpha_1$ del Co) de una muestra de titanio irradiado a 20 K, con iones de uranio de 2.2 GeV, a una afluencia de 6×10^{12} iones/cm². Antes de la irradiación todos los máximos de difracción pertenecen a la fase α (hcp). Después de la irradiación, aparecen nuevos picos: todos ellos corresponden a la fase hexagonal omega. Modificado de Dammak, 1993 [64].

1.3.3. Obtención de fases metaestables cristalinas por medio del mezclado iónico.

La transformación de una estructura hexagonal compacta en otra semejante con parámetros de red mayores, fue reportada por Liu desde 1982, al estudiar la formación de fases en aleaciones metálicas generadas por mezclado iónico (*ion mixing*) [76-78].

Liu consiguió la obtención de fases metaestables cristalinas (MX), a partir del mezclado de especies que tuvieran un constituyente mayoritario con estructura hcp. Los sistemas estudiados con esa característica fueron Co - Au, Co - Mo y Ti - Au. Las proporciones (mayoritarias) de Ti y Co variaron entre el 65 y el 80%. El experimento consistió en irradiar Xe sobre películas multicapas de ambos elementos y observar la modificación de su estructura cristalina. Los iones Xe empleados en el mezclado tenían energías de algunos cientos de keV, y las afluencias de irradiación se encontraron entre 10^{15} y 10^{16} iones/cm². El número de desplazamientos por átomo calculados en los experimentos varió entre 30 y 60. Por ejemplo, para iones de Xe de 300 keV con una afluencia de 1×10^{16} iones/cm², sobre la mezcla Ti₆₅Au₃₅, el número de *dpa* fue 60 [76]. La tabla 1.3.3.1 muestra una síntesis de los resultados obtenidos por Liu.

Sistema	Fase MX	Metales constituyentes	Referencia
	Parámetros de red (nm)	Parámetros de red (nm)	
Co-Au	Hcp $a = 3.24$ $c = 5.21$ $c/a = 1.61$	Co hcp $a = 2.54$ $c = 4.07$ $c/a = 1.59$ Au fcc $a = 4.08$	B. X. Liu y M. A. Nicolet, <i>Thin Solid Films</i> , 101 (1983) 201.
Co-Mo	Hcp $a = 3.27$ $c = 5.22$ $c/a = 1.60$	Co hcp $a = 2.54$ $c = 4.07$ $c/a = 1.59$ Mo bcc $a = 3.15$	B. X. Liu, <i>phys. stat. sol.</i> (a) 75 (1983) K77.
Ti-Au	Hcp $a = 3.27$ $c = 5.26$ $c/a = 1.61$	Ti hcp $a = 2.95$ $c = 4.67$ $c/a = 1.59$ Au fcc $a = 4.08$	B. X. Liu, M. A. Nicolet y S. S. Lau, <i>phys. stat. sol.</i> (a) 73 (1982) 183

Tabla 1.3.3.1. Estructura de las fases metaestables cristalinas obtenidas a partir de mezclado iónico sobre sistemas con una proporción mayoritaria de un metal hcp.

Una de las conclusiones obtenidas de esta serie de experimentos permitió establecer que la estructura de la nueva fase inducida por iones era siempre la misma o semejante a la del mayor constituyente de la aleación. Su formación fue atribuida al efecto de los electrones

de valencia. Para una estructura hexagonal compacta, el número mínimo de estados electrónicos por átomo, n , en la zona de Jones, puede calcularse por la ecuación [79]

$$n = 2 - \frac{3}{4} \left(\frac{a}{c} \right)^2 \left[1 - \frac{1}{4} \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right],$$

donde a y c son los parámetros de red de la estructura hcp. De acuerdo con este cálculo, los valores para n de estas nuevas fases eran casi idénticos, es decir, entre 1.73 y 1.74. Estos valores corresponden a un compuesto electrónico bien definido de acuerdo a las reglas de Hume - Rothery [17]. Las fases pueden considerarse, entonces, como compuestos electrónicos metaestables [80].

Generalmente, el mezclado iónico es un proceso que puede considerarse en dos etapas [78]:

- i) Un *proceso temprano* en el cual las colisiones atómicas se inician por la irradiación de iones. Este proceso ocasiona el mezclado de las películas dispuestas en capas, para conformar una mezcla homogénea. La mezcla se puede pensar como una configuración aleatoria de átomos que están en un estado excitado, debido a la energía que ha sido depositada. El período de tiempo estimado para este proceso es de 10^{-12} s.
- ii) Un *proceso de relajación* en el cual la mezcla atómica excitada transita hacia un estado de menor energía libre. El modelo de *spike térmico* considera que la propagación de la energía depositada a los alrededores se da en un período de tiempo del orden de 10^{-11} s. Esto significa que la razón efectiva de enfriamiento puede ser tan alta como 10^{14} K/s, ya que se han estimado temperaturas del spike del orden de 10^3 K.

Es comúnmente aceptado que la estructura de las aleaciones obtenidas por mezclado iónico está formada durante el proceso de relajación, no en el proceso temprano, ya que los átomos están dinámicamente excitados todo el tiempo durante el proceso inmediato. En principio, si las condiciones de temperatura y tiempo son suficientes para la cristalización durante el proceso de relajación, la mezcla aleatoria transitará a una forma cristalina, la cual corresponderá a una fase de equilibrio, o una fase metaestable. En condiciones extremas, la mezcla aleatoria se congelará en esa configuración atómica, y se formará una fase amorfa [78].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2. Experimento.

2.1. Acelerador Pelletron 9SDH-2

Los aceleradores electrostáticos permiten obtener partículas aceleradas por medio de un potencial de alto voltaje que es mantenido a través de un sistema de transporte de carga. En el caso de un acelerador *Pelletron*, se utilizan dos cadenas de transporte de carga consistentes en cilindros de acero (*pellets*) unidos por ligas de material aislante. Los cilindros metálicos son cargados por inducción cuando dejan una polea con potencial a tierra, y la carga es removida cuando pasan sobre una polea en una terminal de alto voltaje [81, 82]. De la terminal situada en el centro del acelerador, y hacia ambos extremos, se encuentra una serie de anillos conductores interconectados por resistencias, de modo que el potencial va aumentando en cada anillo hasta llegar a la terminal.

El *Pelletron*, fabricado por la *National Electrostatic Corporation*, es un acelerador electrostático de tipo *tandem*. Este diseño consiste en dos aceleradores dispuestos *espaldas con espalda*, de tal forma que el potencial de alto voltaje del primero es usado para acelerar iones negativos desde un potencial a tierra, hasta un alto potencial positivo. La carga de la partícula es entonces cambiada de negativa a positiva, y los iones son adicionalmente acelerados desde el potencial de alto voltaje hasta otro potencial aterrizado. Así, las partículas continúan en la misma dirección de la aceleración original. El cambio de carga dentro de la terminal de alto voltaje permite que éste sea usado para acelerar las partículas dos veces, consecutivamente, los iones producidos tienen mayor energía que la que se obtendría en un acelerador de una sola etapa [83].

El cambio de carga en la terminal de alto voltaje se lleva a cabo por medio de nitrógeno. Los iones negativos que son acelerados desde tierra hasta la terminal de alto voltaje, tienen la suficiente energía para penetrar en una región llena de gas a alta presión. Cuando esto sucede, las colisiones con otros átomos despojan violentamente muchos electrones del ion negativo, dejándolo con una carga neta positiva.

El acelerador se aloja dentro de un tanque lleno de hexafluoro de azufre (SF_6) puro, mantenido a una presión de 4.80×10^3 Pa. Este gas aislante a alta presión permite a la máquina ser instalada en un espacio mucho más pequeño que el que ocuparía en aire a presión atmosférica.

Al salir del tandem, los iones positivos son expulsados hacia un cuadrupolo magnético empleado para enfocar el haz; posteriormente, un imán selector los desvía de acuerdo a su carga y masa hacia la línea de interés, la cual puede ser la línea de implantación, o la de análisis por RBS y PIXE.

Cámara de implantación. En el caso de la implantación, el haz de iones incide sobre la muestra colocada dentro una cámara. El portamuestras se monta sobre un disco conductor conectado a un integrador de corriente que permite medir la aflicción de los iones implantados, a partir de la carga de éstos y la área de la región seleccionada.

En el trayecto que va del imán selector a la cámara de implantación, el haz pasa por un sistema de placas (dos verticales y dos horizontales) que producen un campo eléctrico variable, el haz entonces realiza un barrido. De esta manera se obtiene una implantación homogénea sobre la muestra.

Todo el proceso de aceleración de partículas se lleva a cabo dentro de un tubo al vacío, de tal manera que las partículas aceleradas no colisionen con los átomos o moléculas del aire, y puedan seguir las trayectorias marcadas específicamente por los campos eléctricos empleados en su aceleración. Desde la fuente de iones negativos, hasta la cámara de implantación, el acelerador Pelletron del IFUNAM cuenta con seis sistemas de vacío (bombas de vacío mecánico y turbomolecular), que mantienen presiones del orden de 10^{-7} Torr durante su operación.

Las figura 2.1.1 es un esquema del funcionamiento de un acelerador Pelletron. La figura 2.1.2 muestra el laboratorio del acelerador Pelletron 9SHD-2 de 3 MV, del Instituto de Física de la UNAM.

Acelerador Pelletron 9SHD-2

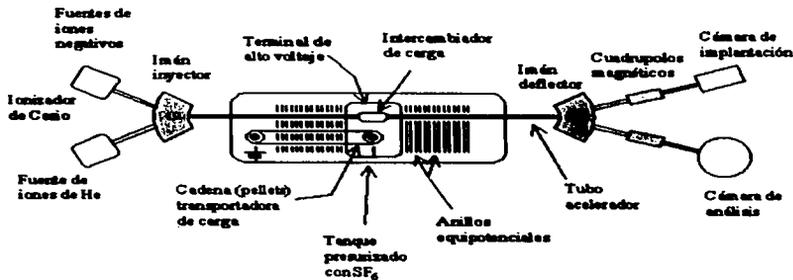


Figura 2.1.1. Esquema del acelerador Pelletron 9SHD-2, del Instituto de Física de la UNAM.



Figura 2.1.2. Imagen del laboratorio del acelerador Pelletron, en el Instituto de Física de la UNAM. En el recuadro superior derecho se observa la cámara de implantación.

Fuente de iones negativos. La fuente de iones negativos por erosión con cesio (SNICS, por sus siglas en inglés), es la más ampliamente utilizada en aceleradores de tipo tandem. La facilidad en el cambio de especies iónicas a generar, su alta producción de iones y su tiempo de operación de cientos de horas antes de realizar un mantenimiento de limpieza o de recarga, son las principales ventajas de esta fuente.

Cuando una superficie sólida es erosionada con iones positivos de cesio, una enorme fracción de las partículas erosionadas emerge en forma de iones negativos [84]. Adicionalmente, la fracción de iones negativos producidos se incrementa en un orden de magnitud cuando la superficie a erosionar se encuentra cubierta con cesio neutro. Este es el principio de funcionamiento de la fuente de iones SNICS.

La fuente por erosión o *sputtering*, usa iones de cesio acelerados que golpean un cátodo frío, generando un haz de iones negativos procedentes del material que forma el cátodo. Los iones de Cs^+ son producidos por un ionizador de tantalio que se encuentra inmerso en vapor de cesio. El Cs^+ es acelerado y concentrado a fin de erosionar el cátodo, entonces, los iones negativos generados son expelidos. El cátodo frío genera una delgada capa de cesio condensado que realiza la producción de iones negativos. Un voltaje adicional positivo (*extractor*), atrae a los iones negativos hacia la salida de la fuente. La figura 2.1.3 muestra un esquema de funcionamiento de la fuente de iones SNICS II.

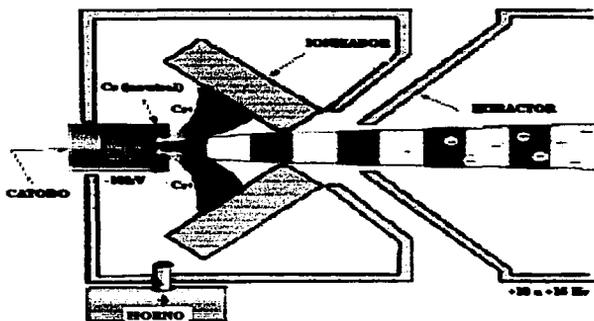


Figura 2.1.3. Esquema de la operación de una fuente SNICS II (*Source of Negative Ions by Cesium Sputtering*). Adaptación de una imagen perteneciente a la página electrónica de National Electrostatic Corporation.

En una primera etapa, los iones negativos procedentes de la fuente son acelerados por medio de campos eléctricos establecidos por una serie de anillos, que mantienen una diferencia de potencial entre ellos. Posteriormente, un electroimán (inyector) desvía el haz de partículas hacia la etapa de aceleración de alta energía, descrita anteriormente.

2.2. Desarrollo experimental.

Preparación de muestras.

Titanio.

Las muestras en estudio se obtuvieron a partir de barras de Ti de 9.5 mm de diámetro. De acuerdo con el fabricante, la pureza de éstas es de 99.6%. Elementos como Al, Cr, Mn, Ni y V constituyen sus principales impurezas, con una presencia máxima de 500 ppm [85].

Cada muestra consiste en un cilindro de 3 a 5 mm de espesor, cortado y rectificado mecánicamente en una de sus caras. La superficie en estudio fue preparada por medio del desbastado de lijas progresivamente más finas, así como del pulido con pasta de diamante de 3, 1, 0.3 y 0.05 micras, sobre paños *microcloths* lubricados con alcohol etílico.

Durante el proceso de preparación, la observación de las muestras al microscopio óptico permitió la corrección de la superficie, a fin de que ésta se encontrara libre de rayas y planos secundarios debidos a un pulido deficiente. Técnicas como *Retrodispersión de Rutherford* son sensibles a la morfología superficial de los especímenes y parten del hecho de considerar la superficie del blanco como un plano ideal [86].

Antes de comenzar los estudios de caracterización, cada muestra fue lavada con alcohol etílico, en una cuba ultrasónica durante 15 minutos, a fin de eliminar cualquier residuo de pasta de diamante.

Ti-6Al-4V.

Las muestras de Ti-6Al-4V, obtenidas a partir de barras de 10 mm de diámetro, tienen como principales impurezas 650 ppm de O, 300 ppm de Fe, 220 ppm de C y 100 ppm de H y N [85]. El procedimiento de preparación para su estudio es el mismo que se siguió en el caso del Ti. En la figura 2.2.1 se observan las muestras de Ti y Ti-6Al-4V listas para ser implantadas.

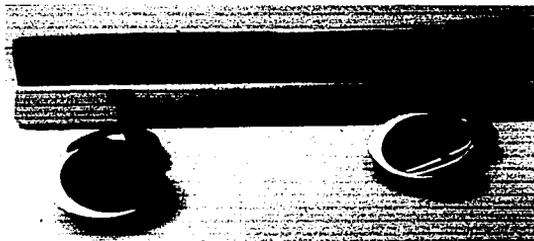


Figura 2.2.1. Muestras de Ti y Ti-6Al-4V preparadas para la implantación de iones.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La microscopía óptica no permitió observar claramente la estructura de grano en ambos materiales testigo. Fue muy difícil apreciar las fronteras de grano, especialmente en el caso de la aleación.

Para revelar la estructura fue necesario realizar una metalografía. La microestructura del Ti y su aleación fue revelada con una solución de 10% de HF, 5% de HNO₃ y 85% de H₂O [20]. El Ti y Ti-6Al-4V fueron atacados durante 4 y 7 segundos, respectivamente. Entonces fue posible la observación por medio de microscopía óptica y SEM. Los estudios de microscopía de barrido fueron llevados a cabo en los microscopios JEOL *JSM 5200 CX* y JEOL *JSM 5600 LV* del Instituto de Física.

Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Los estudios de microscopía de fuerza atómica se llevaron a cabo en un equipo *AFM Thermo Microscopes Autoprobe CP Research*, del Departamento de Física del CINVESTAV. Se empleó el modo de contacto con una velocidad de barrido de 1 Hz, una fuerza de contacto de 10 nN y una ganancia de 0.3, en medidas arbitrarias. Se obtuvieron imágenes en los modos de *foto topografía* y *señal de error*.

Análisis de Espectroscopía por Dispersión de Energía (EDS). Los estudios de microscopía de barrido y análisis químico por EDS se llevaron a cabo en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Se utilizó un microscopio de alto vacío *Philips XL30*, acoplado a una sonda *EDAX NEW XL30*, con detector de Si(Li) tipo zafiro, de ventana ultradelgada. También se utilizó el equipo de análisis químico asociado al microscopio JEOL *JSM 5600 LV* del Instituto de Física.

Implantación de Iones. La implantación de iones de Au a temperatura ambiente, se llevó a cabo en el acelerador *Pelletron 9SDH-2*, de 3MV, del Instituto de Física de la UNAM.

Se eligió una energía de implantación de 9 MeV y un estado de carga 3⁺. Las corrientes medidas en el blanco variaron entre 1 y 3 μ A, realizándose barridos del haz sobre una área de 4 cm², lo que correspondió a densidades de flujo de 0.5 a 1.5 $\times 10^{12}$ iones/cm² s.

Las muestras fueron implantadas con afluencias de 1 $\times 10^{14}$, 1 $\times 10^{15}$, 1 $\times 10^{16}$, 2 $\times 10^{16}$, 3.5 $\times 10^{16}$ y 6.5 $\times 10^{16}$ Au/cm².

Retrodispersión de Rutherford (RBS). El análisis por Retrodispersión de Rutherford se efectuó con el mismo acelerador donde fueron implantadas las muestras. El arreglo experimental de la cámara de RBS se exhibe en las figuras 2.2.2 y 2.2.3.

Aunque de manera típica los experimentos de RBS son llevados a cabo con iones de He de 2 MeV, en el presente trabajo se seleccionó una energía mayor, a fin de poder determinar la posición de los iones implantados. Una estimación teórica permitió establecer que con He de 6 MeV, se podría separar en el espectro la señal proveniente del Au implantado de aquella señal predominante que corresponde al sustrato de Ti. Los valores de los parámetros experimentales del análisis se muestran en la tabla 2.2.1.

Ion	${}^4\text{He}^{++}$
Energía	6 MeV
Carga	40 μC
Geometría	Cornell
Angulo ϕ	13°
Angulo sólido del detector Ω	1.19

Tabla 2.2.1. Parámetros experimentales empleados en el análisis por Retrodispersión de Rutherford.



Figura 2.2.2. Cámara de análisis por retrodispersión de Rutherford (RBS), asociada al acelerador Pelletron del Instituto de Física.

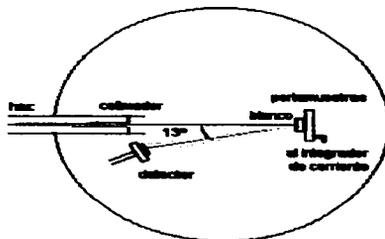


Figura 2.2.3. Diagrama de la cámara análisis de retrodispersión de Rutherford.

Difracción de rayos-x (XRD). Los análisis de difracción de rayos-x se efectuaron en el difractómetro *Siemens D5000*, del Instituto de Investigaciones en Materiales. Este equipo utiliza un monocromador secundario de grafito y emplea la radiación de la línea CuK_{α} .

Difracción de rayos-x de incidencia rasante (GXR). Los patrones de difracción de rayos-x de ángulo rasante se obtuvieron en el difractómetro *Siemens D5000* del Departamento de Física del CINVESTAV. Se utilizó un aditamento de incidencia rasante y un cristal monocromador de LiF, colocado en el trayecto del haz secundario, empleando la radiación de la línea CuK_{α} .

Los patrones de difracción fueron tomados en ángulos de incidencia fijos, α , de 0.5° , 1° y 3° , con la muestra fija y un detector de $NaI(Tl)$ moviéndose en un ángulo 2θ de 30° a 80° . El tiempo de colección en cada paso fue de 5 segundos. El arreglo experimental de la técnica se observa en la figura 2.2.4.

El ángulo de incidencia de 0.5° se encuentra arriba del ángulo crítico para la reflexión total externa, cuando los rayos - x comienzan a penetrar en el material. Al incrementar este ángulo de incidencia, la profundidad de penetración se incrementa gradualmente. Por ejemplo, para $\alpha = 1^{\circ}$, 90% de la intensidad difractada proviene de una profundidad cercana a $1 \mu m$.



Figura 2.2.4. Arreglo experimental para la difracción de rayos-x de ángulo rasante.

Microdureza Vickers (VHT). El ensayo de Microdureza Vickers fue llevado a cabo con el equipo *Matsuzawa MHT-2*. Se seleccionaron cargas de $10gf$ y tiempos de indentación de 20 segundos. La figura 2.2.5 muestra el arreglo experimental de la técnica de medición de microdureza Vickers. En la obtención de los valores promedio de la diagonal d , se realizaron medidas en 10 diferentes indentaciones sobre puntos distintos seleccionados en forma aleatoria a lo largo de toda la muestra. El número de microdureza Vickers, HV , se calculó de acuerdo a la ecuación [87]

$$HV = \frac{1.854P}{d^2}$$

donde P es la carga aplicada (en gf) y d es la longitud promedio de las diagonales de la indentación piramidal.

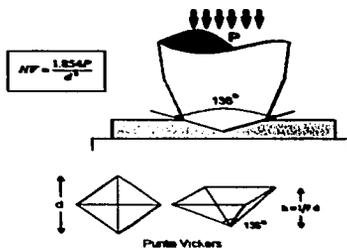


Figura 2.2.5. Arreglo experimental para la determinación de la microdureza Vickers.

Estimación de la temperatura de las muestras durante la implantación. Ya que la cámara de implantación no cuenta con un sistema para la medida de la temperatura que alcanzan las muestras al ser implantadas, se realizó el siguiente experimento para hacer una estimación de este valor.

En la cámara de análisis RBS se hizo incidir un haz de Au sobre el centro de una muestra de Ti colocada de acuerdo a la geometría característica de implantación. La figura 2.2.6 representa el arreglo experimental utilizado. Como se ve en la figura, el portamuestras es una placa circular de aluminio que tiene dos huecos cilíndricos del tamaño de las muestras a implantar. En un extremo de la muestra de Ti se hizo un pequeño orificio para conectar una de las terminales del termopar. La distancia aproximada del punto de incidencia del haz, al extremo donde se colocó el termopar fue de 3 mm. Un integrador de corriente conectado a la parte posterior del portamuestras permitió el registro del valor de la corriente de implantación. La energía del haz fue de 9 MeV. El experimento se llevó a cabo con dos diferentes valores promedio para la corriente del haz: 1.3 μA y 3.2 μA .

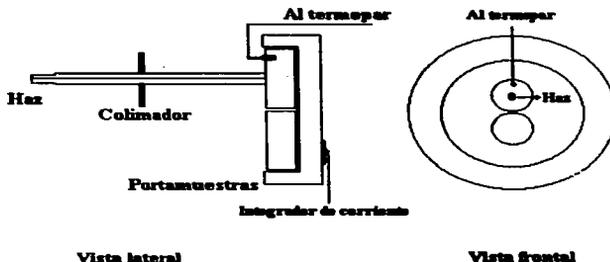


Figura 2.2.6. Arreglo experimental para la determinación de la temperatura de implantación. El experimento se llevó a cabo dentro de la cámara de RBS.

En el termopar se midió la variación de la temperatura de la muestra. La figura 2.2.7 es una gráfica de la variación de la temperatura registrada en el termopar como función del tiempo. Como puede observarse en la gráfica, la temperatura máxima se alcanzó en un tiempo aproximado de 25 minutos, posteriormente la muestra estabilizó su temperatura. Es importante destacar este dato, ya que los experimentos característicos de implantación de iones reportados en esta investigación se llevaron a cabo en sesiones que alcanzaron varias horas. Este primer resultado es una evidencia de que las muestras implantadas no incrementan su temperatura desproporcionadamente, a pesar de los largos tiempos de implantación a los que se someten.

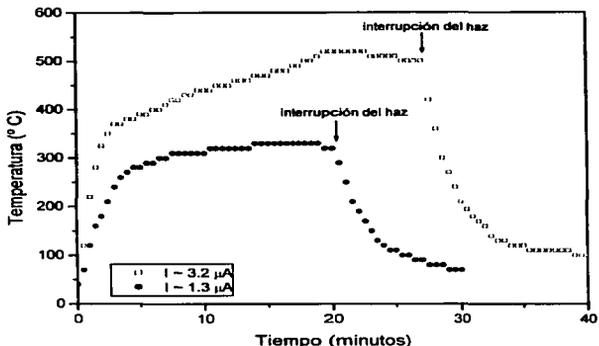


Figura 2.2.7. Gráfica de la variación de la temperatura durante la irradiación de una muestra de Ti.

Como puede verse en la gráfica, en el caso de una corriente de $3.2 \mu\text{A}$, la temperatura máxima que alcanzó la muestra fue de 520°C . Para una corriente de $1.3 \mu\text{A}$, la temperatura más alta fue de 330°C .

Para estimar la temperatura que alcanzan las muestras durante el proceso de implantación se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:

- La intensidad de corriente del haz durante la implantación de las muestras varió entre 1 y $3 \mu\text{A}$. En el experimento realizado dentro de la cámara RBS, las corrientes promedio fueron de $1.2 \mu\text{A}$ y $3.2 \mu\text{A}$.
- En el experimento realizado en la cámara de RBS, toda la energía del haz de iones se depositó dentro de la muestra, mientras que en la geometría característica de implantación, el haz de iones barre una región rectangular con una superficie mayor que la área de cada muestra.
- De acuerdo a la geometría original de la cámara de implantación (figura 2.2.8), la superficie barrida por el haz de iones en un experimento característico de implantación midió en promedio 4.84 cm^2 . Por otra parte, cada una de las muestras implantadas tiene una superficie de 0.79 cm^2 .

- En el caso de las muestras implantadas, la densidad de energía depositada por unidad de área es sólo el 16% de la correspondiente al experimento realizado dentro de la cámara de RBS. Esto se obtiene al realizar el cociente entre la área de barrido del haz y la área individual de cada muestra.

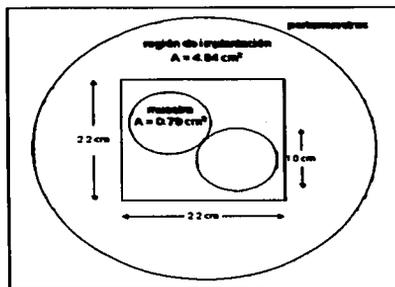


Figura 2.2.8. Geometría convencional de la implantación de iones. La región gris representa la región de barrido de los iones implantados.

Si se considera que durante la implantación, la temperatura de las muestras es proporcional a la densidad de energía depositada por unidad de área, se pueden estimar valores de temperatura entre 55 y 85 °C.

3. Resultados.

3.1. Resultados experimentales.

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía por dispersión de energía (EDS).

Titanio.

Las figuras 3.1.1 y 3.1.2, obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, son imágenes de la superficie del Ti testigo, revelada mediante la metalografía anteriormente descrita. La estructura que se observa corresponde a granos de tamaño grande (del orden de 100 μm), delimitados por fronteras de grano bien definidas.

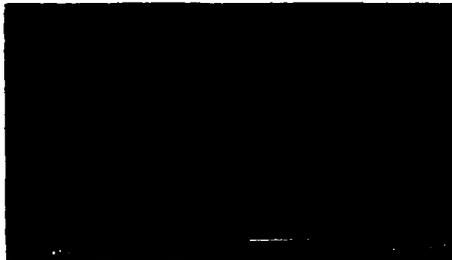


Figura 3.1.1. Imagen SEM de una muestra de Ti testigo, cuya microestructura se reveló mediante una metalografía. Se observan las fronteras de grano (en tono claro) y se aprecia que el tamaño de grano es de 50 a 100 μm .



Figura 3.1.2. Detalle de la estructura granular del titanio testigo. Se aprecian con mayor claridad las fronteras de grano.

La figura 3.1.3 muestra una micrografía de Ti, en la cual se observan detalles de la textura del interior de los granos. Se puede apreciar el vértice formado por la unión de tres granos distintos. La figura 3.1.4 es una ampliación mayor ($\times 40\ 000$) de la misma región, donde muestra la morfología de las pequeñas estructuras observadas.



Figura 3.1.3 Micrografía de Ti. Se aprecia el vértice formado por la unión de tres granos distintos, así como la textura del interior de los mismos. Se distinguen pequeñas estructuras con tamaños del orden de décimas de micra.



Figura 3.1.4 Detalle de las estructuras observadas en la micrografía anterior. La microscopía electrónica de barrido no proporcionó más información sobre el tamaño de los cristalitas que constituyen la estructura de mosaico de la muestra.

Después de ser implantadas, las muestras fueron observadas por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. En el caso del titanio, se observó a simple vista la modificación causada en la superficie como producto de la implantación: las muestras cambiaron su aspecto original (*pulido a espejo*), por una apariencia metálica opaca

constituida por pequeñísimas grietas. Las micrografías SEM que se muestran en las figuras 3.1.5 y 3.1.6 corresponden a Ti implantado con 6.5×10^{16} Au/cm². Para su obtención no fue necesario realizar una metalografía sobre la superficie. Se puede decir que la implantación actuó como una *metalografía iónica*. En la figura 3.1.5 se observa que la implantación de iones provocó daño estructural, dislocaciones y rompimiento de fronteras de grano. En la figura 3.1.6, además de los daños referidos, es evidente la acumulación de materia en las fronteras de grano. Un análisis efectuado con EDS permitió determinar al Ti como el único elemento presente en las muestras implantadas. Se trató de detectar la presencia de Au en las regiones claras y oscuras de los granos y sus fronteras, así como en los conjuntos de líneas paralelas generadas por la implantación. Los análisis por EDS no revelaron la presencia de Au.



Figura 3.1.5. Micrografía SEM obtenida en Ti implantado con 6.5×10^{16} Au/cm². Se muestra un aspecto general, con baja amplificación. El análisis por EDS reveló la presencia exclusiva de Ti.



Figura 3.1.6. Detalle de la misma muestra, obtenido a mayor ampliación. Se observa acumulación de material en las fronteras de grano. Se observa daño estructural, dislocaciones y rompimiento de las fronteras de grano.

Ti-6Al-4V.

Las figura 3.1.7 es una imagen SEM de la superficie de Ti-6Al-4V testigo, revelada mediante metalografía. La microestructura consiste en dos fases distintas α y β . Los tamaños de grano son del orden de 10 micras. Las regiones oscuras dentro de los granos corresponden a la fase α , mientras que las regiones claras que los rodean corresponden a la fase β . Un estudio realizado por EDS, permitió verificar que en las zonas claras (fase α) existe una mayor presencia de aluminio, mientras que en las zonas oscuras (fase β) el vanadio aparece en mayor proporción.

Después de la implantación, se pudo observar a simple vista que la superficie de la aleación adoptó un color dorado, sin perder el brillo inicial característico del pulido a espejo. Posteriormente, las muestras se observaron al microscopio electrónico de barrido. Al igual que en el Ti, no fue necesario efectuar una metalografía para revelar la microestructura de la superficie. Como puede apreciarse en la figura 3.1.8, la microscopía SEM no manifiesta evidencias de la modificación de la morfología de las muestras implantadas, incluso para la afluencia más alta. Los análisis por EDS no manifestaron cambios en la distribución de los elementos presentes en zonas claras y oscuras. La implantación no modificó la proporción de las fases α y β presentes.

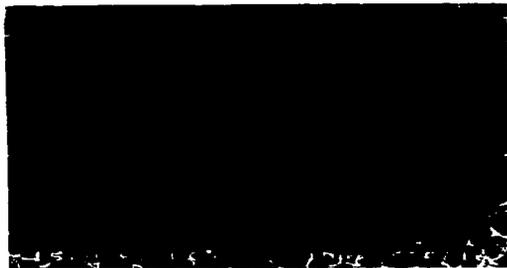


Figura 3.1.7. Micrografía SEM de Ti-6Al-4V, que muestra la fase α (región oscura) rica en aluminio y la fase β (región clara) rica en vanadio.



Figura 3.1.8. Imagen SEM de Ti-6Al-4V implantado con 6.5×10^{19} Au/cm². No se aprecian cambios evidentes en la microestructura.

La figura 3.1.9 muestra un detalle de las fronteras de grano de la aleación, en el que se aprecia claramente la presencia de las dos fases que la constituyen.



Figura 3.1.9 Detalle de las fronteras de grano de la aleación. Además de observarse la presencia de las dos fases, se pueden apreciar pequeñas estructuras en el interior de los granos que constituyen la fase mayoritaria (región oscura).

La figura 3.1.10 es una ampliación de la región oscura, perteneciente a la fase alfa del Ti-6Al-4V, en la que se observan pequeños granos, cuyos tamaños son del orden de décimas de micra. Para hacer una estimación más precisa, se recurrió a la técnica de microscopía de fuerza atómica.



Figura 3.1.10. Interior de uno de los granos pertenecientes a la fase alfa. Se observan pequeños granos que constituyen la estructura de mosaico. En el recuadro se puede analizar el tamaño de los cristalitas, que es del orden de unas décimas de micra.

Microscopía de fuerza atómica (AFM).

Titanio.

Para estimar el tamaño de cristalito de los materiales testigo e implantados se recurrió a la técnica de microscopía de fuerza atómica, ya que los estudios realizados por SEM no permitieron esta determinación.

La figura 3.1.11 corresponde a una imagen de AFM obtenida en una muestra de Ti testigo. Esta es la imagen con la que se obtuvo el mayor detalle de la estructura del material. Se observan conjuntos esféricos con tamaños de 200 a 400 nm. Señaladas con rectángulos, se observan estructuras más pequeñas que los conjuntos esféricos. Se intentó hacer barridos sobre dichas estructuras a fin de determinar sus dimensiones, pero la técnica no proporcionó resultados.

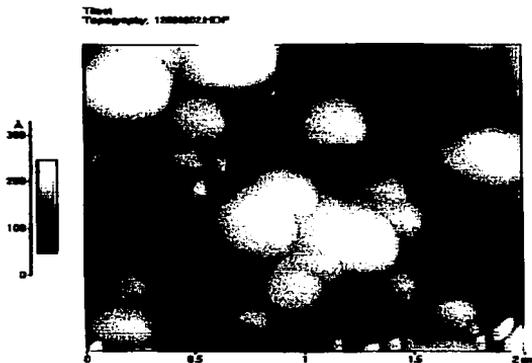


Figura 3.1.11 Imagen obtenida por AFM donde se observan conjuntos esféricos con tamaños que van de 200 a 400 nm. Los rectángulos blancos señalan estructuras de tamaños menores.

Titanio implantado.

La figura 3.1.12 corresponde al análisis de una imagen AFM obtenida en una muestra de Ti implantado con 6.5×10^{16} Au/cm². Se observan pequeños cristales que constituyen la estructura de mosaico. La figura 3.1.13 corresponde al análisis del tamaño de los cristalitios observados en la figura 3.1.12. El tamaño de los cristalitios que se observan varía entre los 30 y los 70 nm.

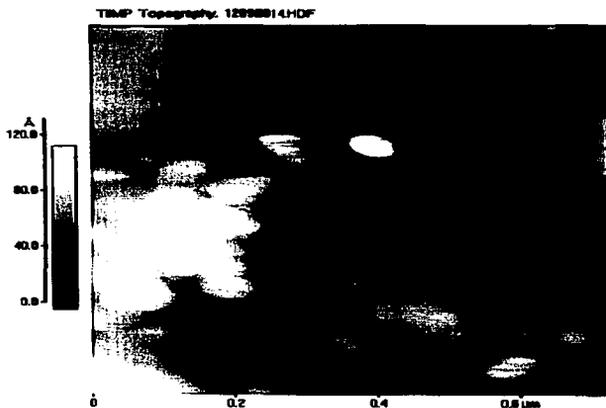


Figura 3.1.12. Imagen AFM de una muestra de Ti implantado con 6.5×10^{16} Au/cm². Se aprecian los pequeños cristales que constituyen la estructura de mosaico. Su tamaño es de algunas decenas de nanómetros.

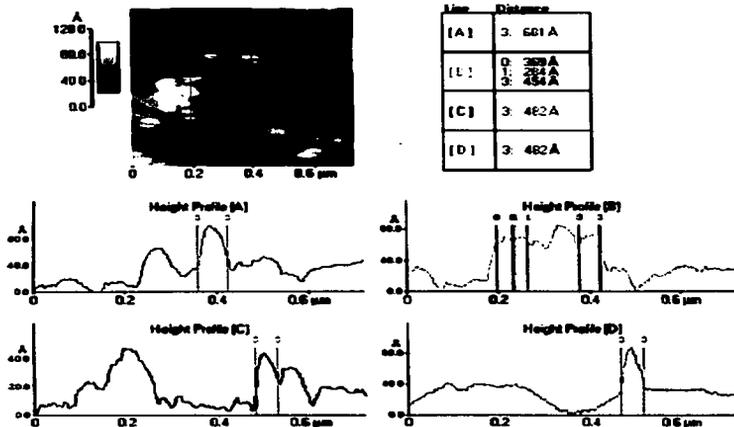


Figura 3.1.13. Análisis del tamaño de los cristallitos observados en una muestra de Ti implantado con 6.5×10^{16} Au/cm². Los valores de los tamaños de cristallito varían entre 30 y 70 nm.

Ti-6Al-4V.

La figura 3.1.14 corresponde a una imagen AFM de Ti-6Al-4V testigo. Se observan conjuntos esféricos con tamaños que van de los 300 a los 700 nm. Se realizaron barridos sobre la superficie de dichos conjuntos a fin de observar una estructura de mosaico en su interior.

La figura 3.1.15 muestra un barrido que se realizó dentro de uno de los granos observados en la figura anterior. Se pueden apreciar algunas estructuras sobre la superficie. El análisis de los tamaños de dichas estructuras se encuentra en la figura 3.1.16. Los análisis realizados anteriormente por EDS sólo indicaron la presencia de los tres elementos constituyentes de la aleación.



Figura 3.1.14. Imagen obtenida por AFM sobre una muestra de Ti-6Al-4V testigo. Se observan granos con tamaños que varían entre los 300 y los 700 nm.

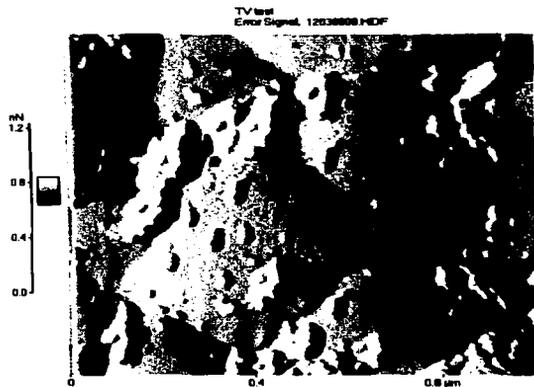
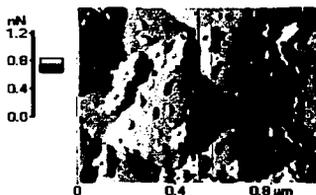
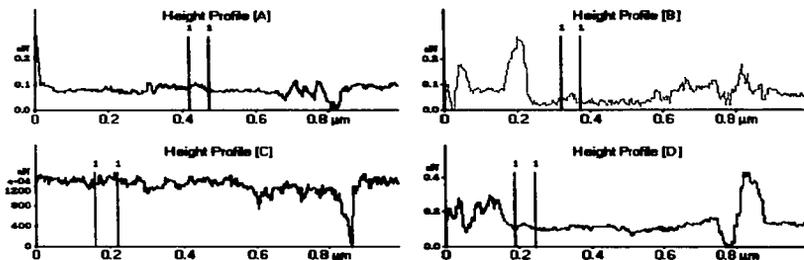


Figura 3.1.15 Imagen AFM de Ti-6Al-4V testigo, obtenida en el modo de señal de error, en la cual se observa un barrido realizado sobre la superficie de uno de los granos observados en la figura 3.1.14. Se pueden apreciar algunas estructuras sobre la superficie.



Line Profile Measurements
 TV test
 Error Signal: 12030009.MDF



Line	Distance
[A]	1: 549 Å
[B]	1: 510 Å
[C]	1: 627 Å
[D]	1: 588 Å

Figura 3.1.16 Análisis de los tamaños de las estructuras observadas en la superficie de los granos que aparecen en la figura 3.1.15. La imagen corresponde a la superficie de Ti-6Al-4V testigo.

Ti-6Al-4V implantado.

La figura 3.1.17 corresponde a una topografía AFM de la superficie de una muestra de Ti-6Al-4V implantada con 3.5×10^{16} Au/cm². En la imagen se incluye el análisis del tamaño de los cristalitas observados.

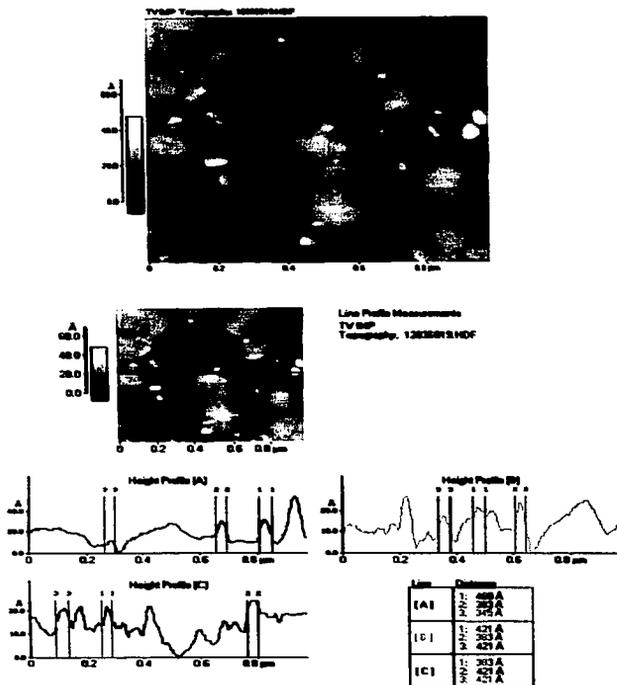


Figura 3.1.17. Análisis de los tamaños de grano de las estructuras observadas en la superficie de Ti-6Al-4V implantado por 3.5×10^{16} Au/cm², se observan valores aproximados a los 400 nm.

Retrodispersión de Rutherford.

La figura 3.1.18 muestra el espectro de energía de ^4He retrodisperso sobre Ti implantado a una afluencia nominal de 1×10^{16} Au/cm 2 . Como se observa, el perfil del Au es esencialmente gaussiano. Un ajuste realizado con el programa RUMP [88] permitió aproximar dicho perfil como una distribución gaussiana, con una profundidad media de 1.50 μm y una dispersión (FWHM) de 0.62 μm . Las señales pertenecientes al carbono y oxígeno superficiales provienen de algún tipo de contaminación generada durante el proceso de preparación de muestras. El programa RUMP no ajustó el espectro teórico a los picos correspondientes a carbono y oxígeno superficial, ya que a energías cercanas a los 6 MeV, y para ambos elementos, existen secciones de retrodispersión elástica 10 veces superiores a la de Rutherford [89].

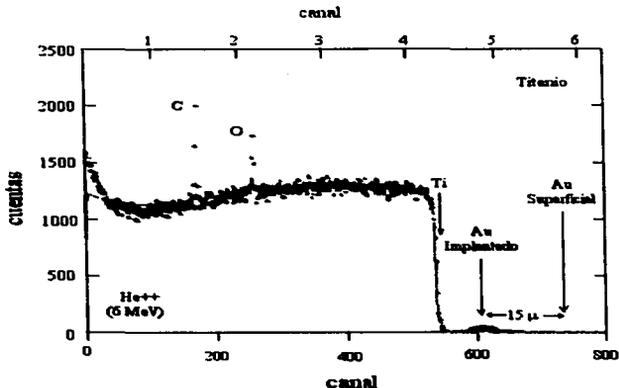


Figura 3.1.18. Espectro de Retrodispersión de Rutherford obtenido con He^{++} de 6 MeV, sobre una muestra de Ti implantado con 1×10^{16} Au/cm 2 . El trazo continuo corresponde a la simulación realizada con el programa RUMP. Al ser una gráfica de energía vs número de cuentas, el espectro de RBS no corresponde a la representación de un perfil físico de los elementos presentes. En el caso del Au, se indica el valor de la energía para la cual debería aparecer una señal, si este elemento se encontrara en la superficie de la muestra.

La figura 3.1.19 corresponde al espectro de RBS de una muestra de Ti-6Al-4V implantada con Au, a una afluencia nominal de 1×10^{16} Au/cm 2 . Como puede observarse, este espectro es muy parecido al obtenido con Ti. La diferencia apreciable es el escalón de Al, ya que la cercanía del Ti y el V no permiten observar claramente la señal proveniente del V superficial. En este caso, el ajuste del programa RUMP también confirma la forma

gaussiana del perfil del Au depositado y establece en $1.5 \mu\text{m}$ la profundidad media del Au implantado y en $0.62 \mu\text{m}$ su dispersión. Nuevamente se hacen presentes las señales del C y O superficiales.

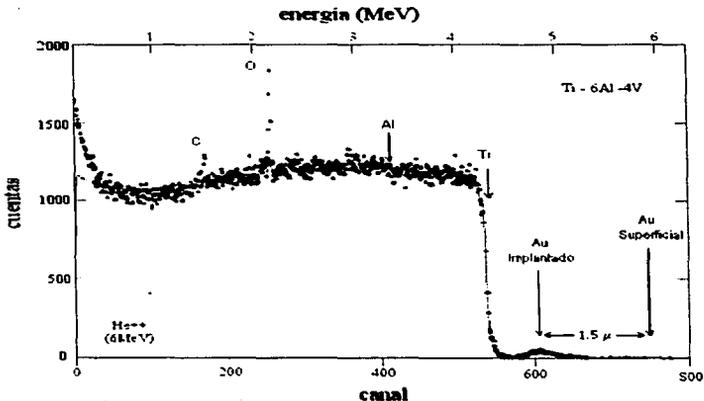


Figura 3.1.19. Espectro de RBS obtenido para una muestra de Ti-6Al-4V implantado. La línea continua corresponde a la simulación realizada con el programa RUMP.

Difracción de rayos - x.

La figura 3.1.20 corresponde a un patrón de difracción de rayos - x, obtenido de una muestra de Ti testigo. Como puede observarse, sólo se encuentran presentes las reflexiones correspondientes a la estructura hexagonal compacta del Ti. Por medio de los programas TREOR y LSUCRI [91, 92], y a partir de los máximos de difracción, se determinaron los parámetros de red de la muestra testigo. Los valores obtenidos para a y c fueron: $a = (0.2951 \pm 0.0001)$ nm, $c = (0.4684 \pm 0.0002)$ nm.

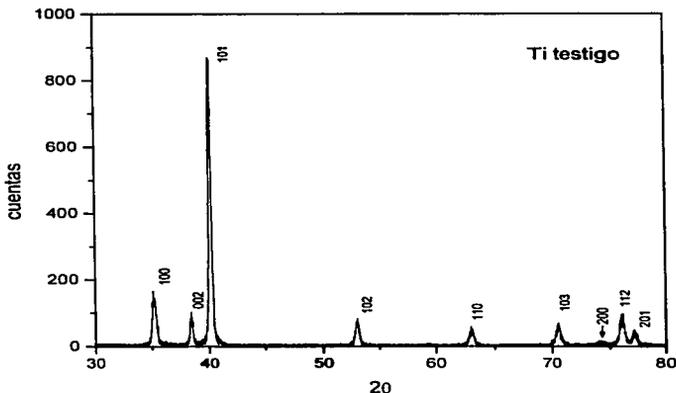


Figura 3.1.20. Patrón de difracción de una muestra de Ti testigo. Sólo se observan las reflexiones correspondientes a la estructura hcp.

La figura 3.1.21 es un difractograma obtenido sobre una muestra de Ti-6Al-4V testigo. En él se aprecian las secuencias de máximos correspondientes a las dos fases presentes en la aleación. La fase mayoritaria α corresponde a una estructura hexagonal compacta, hcp, con parámetros de red experimentales $a = (0.2925 \pm 0.0001)$ nm, y $c = (0.4670 \pm 0.0001)$ nm, mientras que la fase minoritaria β tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo, bcc, con un parámetro de red $a = (0.3230 \pm 0.0002)$ nm.

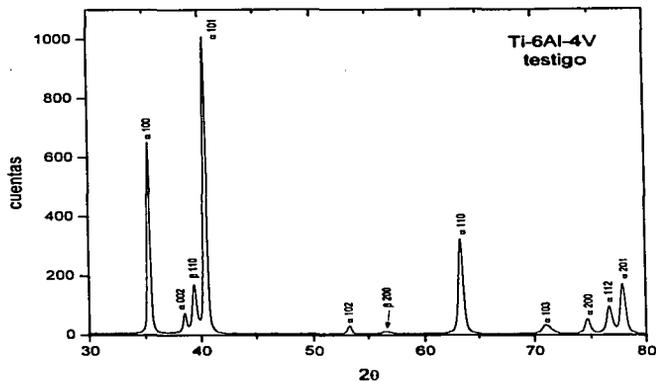


Figura 3.1.21. Difractograma de una muestra testigo de Ti-6Al-4V. Se distinguen las secuencias de máximos correspondientes a las dos fases presentes en la aleación.

Aunque se obtuvieron los difractogramas correspondientes a las muestras implantadas con diferentes afluencias, no se observaron cambios en ellos. Por eso se tuvo que recurrir a la técnica de difracción de rayos-x de ángulo rasante.

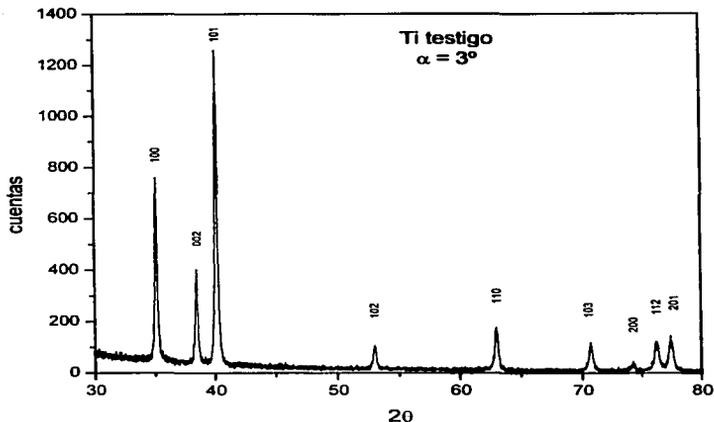


Figura 3.1.22. Patrón de difracción de rayos-x de incidencia rasante ($\alpha = 3^\circ$), obtenido en una muestra de Ti de referencia. Se indican las reflexiones de la estructura hcp.

Aunque las muestras fueron implantadas con afluencias de 1×10^{14} y 1×10^{15} Au/cm², los patrones de difracción correspondientes no presentaron cambio significativo respecto del patrón de Ti testigo.

La figura 3.1.23 es un difractograma de una muestra de Ti implantado con 1×10^{16} Au/cm². El patrón exhibe máximos cercanos a la vecindad de los originales. Esto implica una distorsión de la red hexagonal. A partir de las posiciones de los nuevos máximos de difracción, se evaluaron los parámetros de red a y c . Estas medidas corresponden a un decremento de 0.2% en el valor de a , y a un incremento de 2% en el valor de c . Esto resultó en un aumento del volumen de la celda unitaria original.

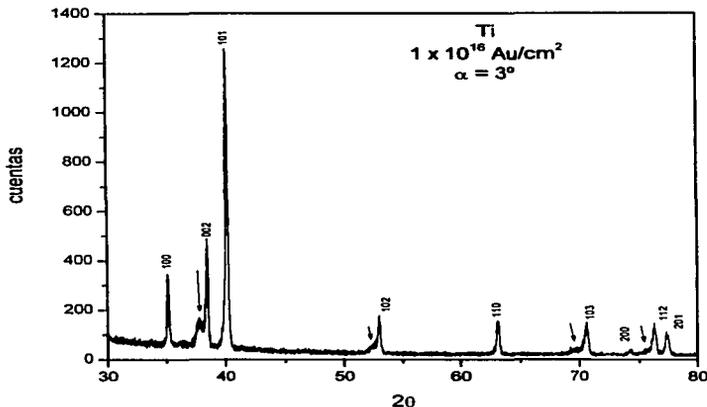


Figura 3.1.23. Patrón GXR D ($\alpha = 3^\circ$) de Ti implantado con 1×10^{16} Au/cm². Además de las líneas pertenecientes al Ti (que aparecen indexadas), las flechas indican nuevos máximos en la vecindad de algunas de las reflexiones originales.

Las figuras 3.1.24, 3.1.25 y 3.1.26 corresponden a los patrones de las muestras implantadas con aflucncias de 2.0×10^{16} , 3.5×10^{16} y 6.5×10^{16} Au/cm², respectivamente. En los tres patrones se observa una secuencia de líneas adicionales. Se intentó identificar estas líneas como aquéllas correspondientes a algún compuesto de Ti que se hubiera formado accidentalmente (óxidos, nitruros o hidruros de titanio). Al no encontrarse ninguno de estos compuestos probables, se utilizaron los programas TREOR y LSUCR1 para asignar índices en el sistema cristalino hexagonal. El mejor ajuste posible* se estableció para una estructura hexagonal compacta con parámetros de red $a = (0.3268 \pm 0.0002)$ nm, y $c = (0.5184 \pm 0.0004)$ nm [93]. La tabla 3.1.2 contiene los valores de las distancias interplanares asociadas a los nuevos máximos, así como los índices hkl relacionados.

* El programa TREOR considera la *Figura de Mérito*, M , como uno de los parámetros que indica la calidad de la indexación a un cierto sistema cristalino; valores de M entre 20 y 60 son considerados aceptables [100]. En el caso de Ti y Ti-6Al-4V, se obtuvieron valores de M mayores que 100.

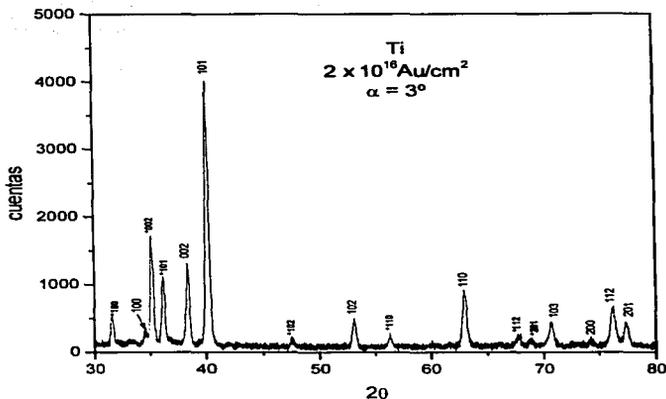


Figura 3.1.24. Patrón GXR correspondiente a una muestra de Ti implantado con $2 \times 10^{16} \text{ Au/cm}^2$. La nueva sucesión de máximos se indica en negritas y se señala con un asterisco. Esta es la afluencia con la cual se comenzó a observar la aparición de una nueva estructura cristalina. Se observa la reorientación de los cristales, inducida por la implantación: en la sucesión de máximos de difracción correspondiente a la fase original del titanio, la intensidad de la reflexión 100 es considerablemente menor que la observada en la muestra testigo. La reflexión *103 no aparece en la secuencia de máximos porque se encuentra debajo de la reflexión 110 de la estructura original.

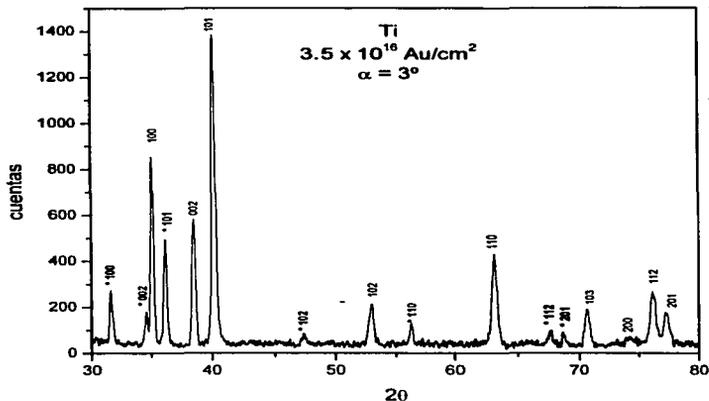


Figura 3.1.25. Patrón GXRd de Ti implantado con una aflicncia de 3.5×10^{16} Au/cm². La nueva sucesión de máximos se indica en negritas y se señala con un asterisco. La reflexión *103 no aparece en la secuencia de máximos porque se encuentra debajo de la reflexión 110 de la estructura original.

<i>hkl</i>	Distancias interplanares <i>d</i> (nm)
100	0.2829
002	0.2595
101	0.2484
102	0.1912
110	0.1630
112	0.1381
201	0.1364

Tabla 3.1.2. Distancias interplanares e índices *hkl* de los nuevos máximos presentes en Ti implantado con aflicncias de 2.0×10^{16} , 3.5×10^{16} y 6.5×10^{16} Au/cm². Los valores de los parámetros de red para esta estructura *hcp* son: *a* = (0.3268 ± 0.0002) nm, y *c* = (0.5184 ± 0.0004) nm. La reflexión *103 no aparece en la secuencia de máximos porque se encuentra debajo de la línea 110 de la estructura original.

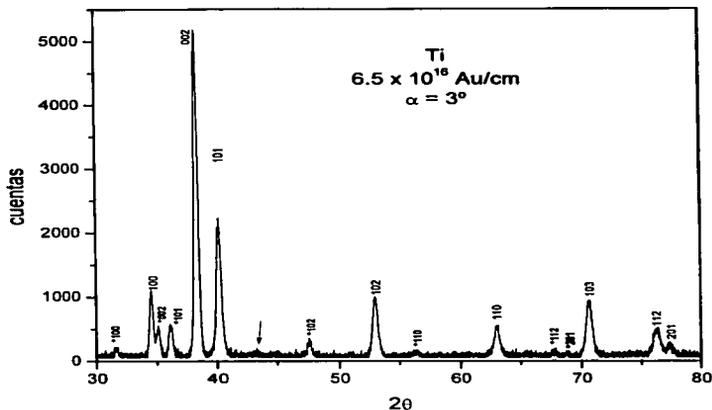


Figura 3.1.26. Patrón GXRd de Ti implantado con $6.5 \times 10^{16} \text{ Au/cm}^2$. La nueva sucesión de máximos se indica en negritas y se señala con un asterisco. Se observa un cambio importante en las intensidades de los máximos de difracción, como lo muestra el crecimiento de la línea 002, y la reducción de la línea 101. Se sugiere que la implantación de iones de Au sobre Ti induce una reorientación de los cristales. La flecha indica la posición del único máximo no asociado a las sucesiones correspondientes a las estructuras hexagonales compactas. Ubicado cerca de $2\theta = 53.5^\circ$, este máximo coincide con la reflexión 211 de máxima intensidad del AuTi₃ [94]. La reflexión *103 no aparece en la secuencia de máximos porque se encuentra debajo de la reflexión 110 de la estructura original.

Ti-6Al-4V.

La figura 3.1.27 corresponde al difractograma de una muestra testigo de Ti-6Al-4V. En él se observa una sucesión de máximos pertenecientes a la estructura hcp, asociada a la fase mayoritaria α . Señalados por flechas, se indican los máximos que pertenecen a la estructura bcc de la fase β . A partir de las distancias interplanares de las dos estructuras presentes se determinaron los parámetros de red. En el caso de la celda hexagonal, $a = (0.2925 \pm 0.0001)$ nm y $c = (0.4672 \pm 0.0002)$ nm. Para la celda cúbica, $a = (0.3223 \pm 0.0001)$ nm. Estos valores concuerdan con los reportados en la literatura.

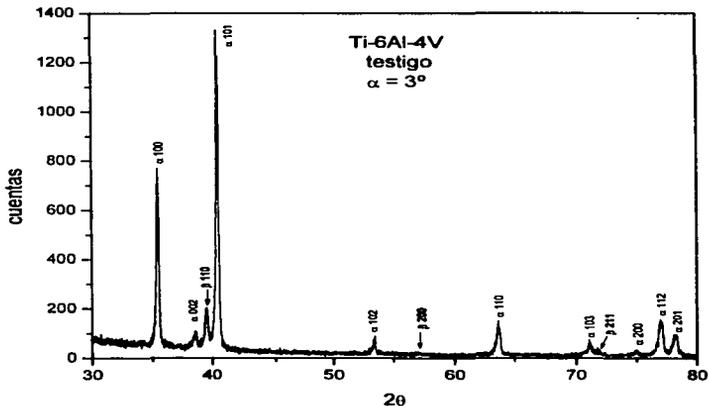


Figura 3.1.27. Patrón GXRD de Ti-6Al-4V testigo. Se observan las dos sucesiones de máximos correspondientes a las dos fases presentes en la aleación.

Al igual que en el caso del Ti, en la aleación no se apreciaron cambios significativos en los patrones de difracción de muestras implantadas con 1×10^{14} y 1×10^{15} Au/cm².

La figura 3.1.28 corresponde a un difractograma obtenido sobre una muestra de Ti-6Al-4V implantado con 1×10^{16} Au/cm². Se aprecian los máximos asociados a las dos fases presentes en la aleación. Se puede observar que la implantación ha producido un ligero corrimiento de los picos correspondientes a la fase β . En el recuadro de la gráfica se

observa cómo el máximo asociado a la reflexión β 110 está prácticamente oculto debajo del pico α 101. El corrimiento implica un cambio en el parámetro de red de la estructura bcc.

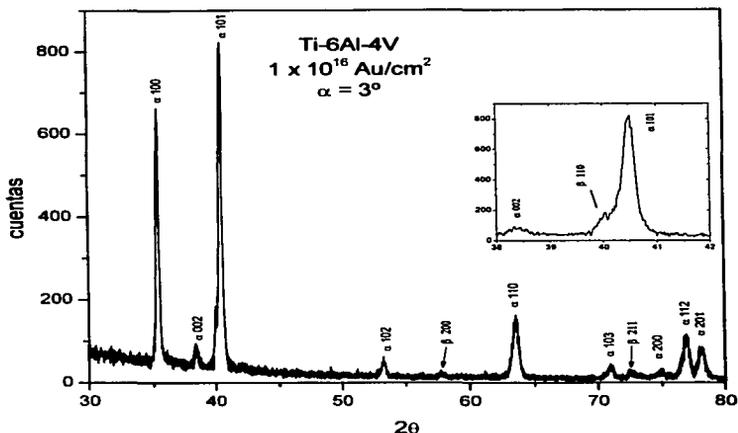


Figura 3.1.28. Difractograma de una muestra de Ti-6Al-4V implantada con 1×10^{16} Au/cm². En el recuadro se puede diferenciar la presencia de dos máximos que se traslapan y que corresponden a las reflexiones de dos fases distintas: la α 101 y la β 110.

En las figuras 3.1.29 y 3.1.30 se observan los patrones de difracción obtenidos en muestras de Ti-6Al-4V implantadas con 3.5×10^{16} Au/cm² y 6.5×10^{16} Au/cm², respectivamente. En ambas figuras, y señalados por negritas, se aprecian las sucesiones de los nuevos máximos generados durante la implantación. Los máximos correspondientes a la reflexión *002 y *103 no se observan, porque se encuentran localizados de bajo los picos α 100 y α 110 de la fase original, respectivamente. Por medio de los programas TREOR y LSUCRI se determinó que esta secuencia de máximos de difracción corresponde a una estructura hexagonal compacta, con parámetros de red $a = (0.3242 \pm 0.0002)$ nm, y $c = (0.5168 \pm 0.0011)$ nm [93]. En ambas figuras, para un ángulo cercano $2\theta = 43.5^\circ$, se observa la única línea que no pertenece a las dos secuencias asociadas a estructuras hcp. Esta línea coincide con la reflexión (211) de máxima intensidad del compuesto AuTi₃ [94].

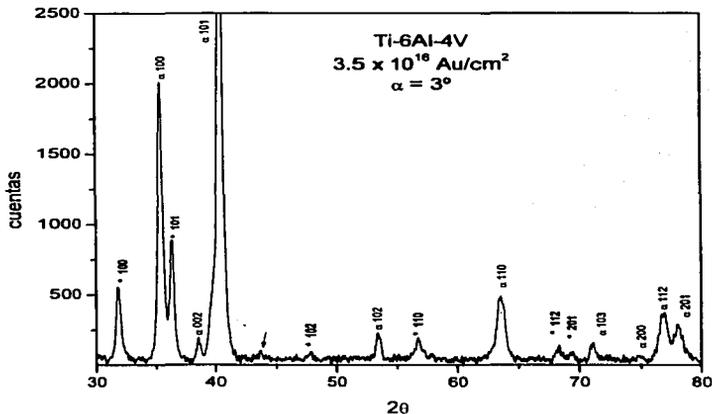


Figura 3.1.29. Difractograma GXR para Ti-6Al-4V implantado con 3.5×10^{16} Au/cm². Se señalan las dos secuencias pertenecientes a estructuras hep. La flecha indica el único máximo no asociado a ambas secuencias. Posiblemente corresponde a la reflexión 211 del AuTi₃ [94]. La reflexiones *103 y *002 no aparecen en la secuencia de máximos, porque se encuentra debajo de las líneas α 100 y α 110 de la estructura original, respectivamente.

La tabla 3.1.3 contiene los valores asociados a las distancias interplanares de los nuevos máximos que aparecen en los patrones GXR del Ti-6Al-4V implantado con las mayores afluencias. Se incluyen los índices *hkl* de la estructura hexagonal compacta sugerida.

<i>hkl</i>	distancias interplanares <i>d</i> (nm)
100	0.2803
002	-----
101	0.2464
102	0.1901
110	0.1618
112	0.1371
201	0.1355

Tabla 3.1.3. Distancias interplanares e índices *hkl* de la nueva estructura (hcp) producida por la implantación de iones de Au sobre Ti-6Al-4V. La indexación se llevó a cabo por medio de los programas TREOR y LSUCRI. Se determinó que esta secuencia de máximos de difracción corresponde a una estructura hexagonal compacta, con parámetros de red $a = (0.3242 \pm 0.0002)$ nm, y $c = (0.5168 \pm 0.0011)$ nm. La reflexión *103 y *002 no aparecen en la secuencia de máximos, porque se encuentra debajo de las líneas α 100 y α 110 de la estructura original, respectivamente.

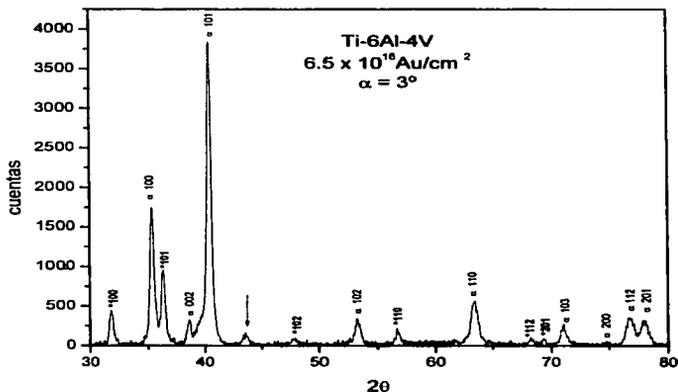


Figura 3.1.30. Patrón GXR D obtenido sobre una muestra de Ti-6Al-4V implantada con $6.5 \times 10^{16} \text{ Au/cm}^2$. Además de observarse claramente las dos secuencias correspondientes a estructuras hcp, se aprecia notoriamente el pico que aparece en $2\theta = 43.5^\circ$, y que se asocia a la reflexión 211 del compuesto AuTi, [94].

Análisis por el Método de Williamson – Hall.

Los análisis de la microdeformación de los cristales y la determinación del tamaño de cristalito se llevaron a cabo simultáneamente por medio del método de Williamson – Hall [95].

El método considera que, el ensanchamiento de los picos correspondientes a los máximos de difracción tiene contribuciones debidas al tamaño de cristalito y las microdeformaciones. El ensanchamiento de los picos, producido por el tamaño de partícula, está descrito por la ecuación de Scherrer:

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta},$$

mientras que el ensanchamiento asociado a las microdeformaciones está dado por la ecuación de Wilson:

$$\beta = 5\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle} \tan \theta,$$

donde β es la anchura integral del pico, K es factor de tamaño, $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle}$ es la raíz cuadrática media de las deformaciones, y λ es la longitud de onda de los rayos - x.

Cuando el ensanchamiento de los picos se debe a ambos efectos, las gráficas de Williamson – Hall indican la contribución de cada uno de esos efectos:

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{L} + 25\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle} \frac{\sin^2 \theta}{\beta \cos \theta}$$

En la recta descrita por la ecuación anterior (ver figuras 3.1.31 y 3.1.32), la ordenada al origen está relacionada con el tamaño de cristalito, mientras que la pendiente está relacionada con la raíz cuadrática media de las microdeformaciones.

El ancho integral que aparece en las tres ecuaciones anteriores es el ancho integral observado, corregido por el ensanchamiento instrumental.

Las gráficas de Williamson – Hall fueron obtenidas a partir de patrones GXRD, para un ángulo de incidencia $\alpha = 3^\circ$. En su construcción se consideraron los máximos pertenecientes a la fase hexagonal compacta **original** (señalada en los patrones como αhkl). En el caso del Ti, las reflexiones empleadas fueron: 002, 101, 102, 110 y 103. En la aleación, la gráfica se obtuvo a partir de los máximos 100, 101, 102 y 110. Por medio del programa asociado al difractómetro *Siemens D5000 (Diffract-AT)*, se llevó a cabo la localización exacta de los máximos. La determinación de la anchura entera del pico, β se obtuvo después de haber sustraído separadamente el fondo en cada reflexión.

La figura 3.1.31 corresponde a una gráfica de Williamson – Hall obtenida a partir de un patrón GXRD ($\alpha = 3^\circ$), sobre una muestra de Ti implantado con 1.0×10^{16} Au/cm², mientras que la figura 3.1.32, obtenida con la misma técnica, está asociada a una muestra de Ti-6Al-4V implantada con 3.5×10^{16} Au/cm².

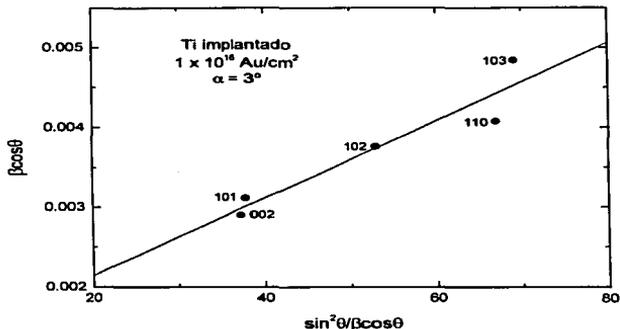


Figura 3.1.31. Gráfica de Williamson – Hall obtenida a partir de un patrón GXRD ($\alpha = 3^\circ$) de Ti implantado con 1×10^{16} Au/cm². Se indican las reflexiones empleadas en la construcción de la gráfica.

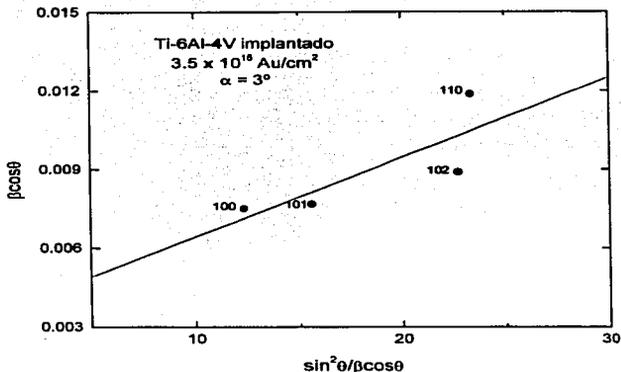


Figura 3.1.32. Gráfica de Williamson – Hall obtenida a partir de un patrón GXRD ($\alpha = 3^\circ$) de Ti-6Al-4V implantado con 3.5×10^{16} Au/cm². Se indican las reflexiones empleadas en la construcción de la gráfica.

Las tablas 3.1.4 y 3.1.5 sintetizan los resultados del análisis por medio del método de Williamson – Hall para Ti y Ti-6Al-4V, respectivamente, consignando los valores obtenidos para el tamaño de cristalito y la raíz cuadrática media de las microdeformaciones como función de la afluencia [93]. Las figuras 3.1.33 y 3.1.34 resumen gráficamente los comportamientos descritos en las tablas anteriores.

Afluencia (Au/cm ²)	Tamaño de cristalito (nm)	Microdeformación (10 ⁻³)
0	56.1 ± 5.6	1.04 ± 0.10
1 × 10 ¹⁶	131.8 ± 13.2	1.39 ± 0.14
3.5 × 10 ¹⁶	30.4 ± 3.0	1.54 ± 0.15
6.5 × 10 ¹⁶	31.8 ± 3.2	1.88 ± 0.19

Tabla 3.1.4. Tamaño de cristalito y valor cuadrático medio de las microdeformaciones de la estructura de mosaico del Ti, obtenidos por el método de Williamson – Hall, para diferentes afluencias [93].

Afluencia (Au/cm ²)	Tamaño de cristalito (nm)	Microdeformación (10 ⁻³)
0	70.7 ± 7.1	1.05 ± 0.10
1 × 10 ¹⁶	97.6 ± 9.8	2.07 ± 0.21
3.5 × 10 ¹⁶	45.3 ± 4.5	3.48 ± 0.35
6.5 × 10 ¹⁶	53.7 ± 5.4	3.33 ± 0.33

Tabla 3.1.5. Tamaño de cristalito y valor cuadrático medio de las microdeformaciones de la estructura de mosaico del Ti-6Al-4V, obtenidos por el método de Williamson - Hall, para diferentes afluencias [93].

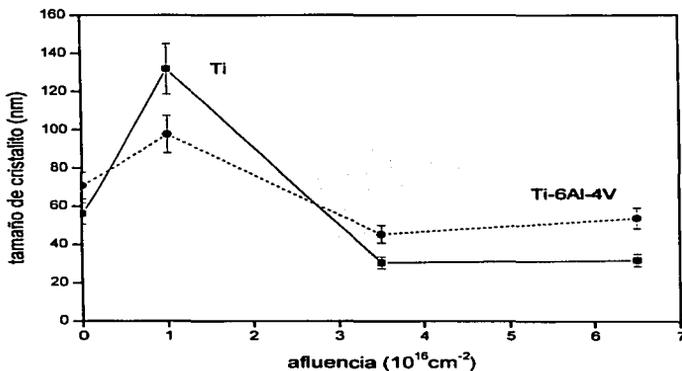


Figura 3.1.33. Valores del tamaño de cristalito contra la afluencia de iones de Au, obtenida a partir del método de Williamson - Hall, correspondientes a patrones de difracción de ángulo rasante, en Ti y su aleación.

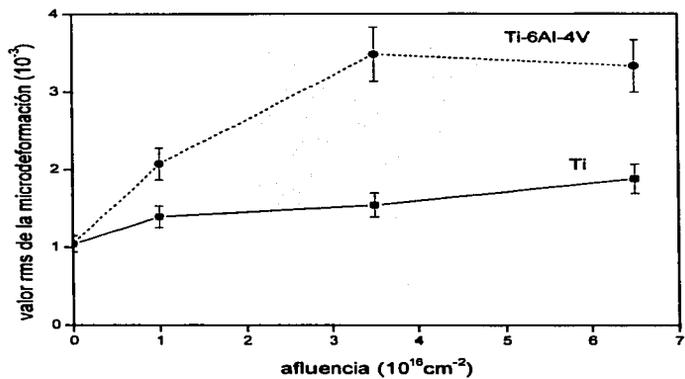


Figura 3.1.34. Valores de la raíz cuadrática media de las microdeformaciones vs afluencia de iones de Au, obtenidos mediante gráficas W-H.

Ensayo de Microdureza Vickers.

Las tablas 3.1.6 y 3.1.7 resumen los resultados de las mediciones de microdureza Vickers obtenidos para diferentes afluencias de implantación, sobre muestras de Ti y Ti-6Al-4V, respectivamente.

En el caso del titanio, se observa un aumento progresivo del valor de microdureza con la afluencia, hasta alcanzar un valor máximo en 1.0×10^{16} Au/cm²; posteriormente, este valor decae levemente. Los intervalos de incertidumbre nos indican más probablemente un comportamiento estacionario después de la afluencia mencionada. La aleación mantiene un crecimiento en el valor de microdureza, conforme la afluencia aumenta. La figura 3.1.35 muestra el comportamiento de los valores de microdureza Vickers para diferentes afluencias [93].

Afluencia (Au/cm ²)	HV	d_{prom} (μm)	h_{prom} (μm)
0	219 ± 12	9.2 ± 0.3	1.31 ± 0.04
1.0×10^{14}	339 ± 19	7.4 ± 0.2	1.05 ± 0.03
1.0×10^{15}	348 ± 25	7.3 ± 0.3	1.05 ± 0.04
1.0×10^{16}	389 ± 36	6.9 ± 0.3	0.99 ± 0.04
3.5×10^{16}	368 ± 33	7.1 ± 0.3	1.01 ± 0.04

Tabla 3.1.6. Resultados de las medidas de microdureza Vickers obtenidas en titanio. Se aplicó una carga de 10 gf, por un tiempo de 20 s. HV es el número de Vickers, descrito en la sección 2.2, d_{prom} es la distancia promedio de las diagonales de la marca hecha por el indentador y h_{prom} es la profundidad promedio de la punta de piramidal en el material.

Afluencia (Au/cm ²)	HV	d_{prom} (μm)	h_{prom} (μm)
0	330 ± 22	7.5 ± 0.2	1.07 ± 0.03
1.0×10^{14}	426 ± 41	6.6 ± 0.3	0.95 ± 0.04
1.0×10^{15}	482 ± 40	6.2 ± 0.3	0.88 ± 0.04
1.0×10^{16}	660 ± 65	5.3 ± 0.3	0.76 ± 0.04
3.5×10^{16}	686 ± 69	5.2 ± 0.3	0.74 ± 0.04

Tabla 3.1.7. Resultados de las medidas de microdureza Vickers obtenidas en Ti-6Al-4V. Se aplicó una carga de 10 gf, por un tiempo de 20 s. HV es el número de Vickers, descrito en la sección 2.2, d_{prom} es la distancia promedio de las diagonales de la marca hecha por el indentador y h_{prom} es la profundidad promedio de la punta de piramidal en el material.

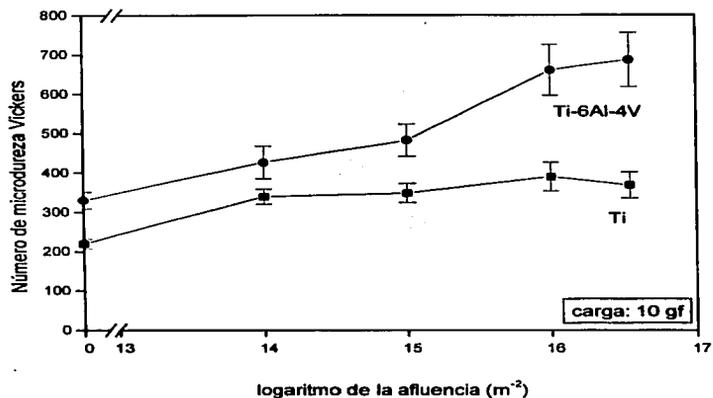


Figura 3.1.35. Variación de la microdureza con la afuencia de iones de Au implantados sobre muestras de Ti y Ti-6Al-4V.

3.2. Resultados de la simulación por el programa SRIM 2000.

Una imagen descriptiva del proceso de interacción de los iones de Au sobre el blanco de Ti se muestra en la figura 3.2.1. Se aprecia el conjunto de trayectorias de 1000 iones (señaladas con líneas claras), así como las trayectorias de los átomos reculantes (señaladas con líneas grises). Debe notarse que el programa SRIM 2000 simula el mismo punto de inicio de la trayectoria de todos los iones, una situación que no es realista. La figura 3.2.2 muestra el proceso de interacción de un solo ion.

En el caso de la simulación de iones de Au sobre un blanco de Ti, los resultados más directos del programa establecen un valor del alcance de $1.36 \mu\text{m}$, con una dispersión de $0.23 \mu\text{m}$. La figura 3.2.3 es una gráfica de la distribución de los iones de Au de 9 MeV implantados en Ti.

La tabla 3.2.1 muestra la distribución porcentual de la pérdida de energía de iones y átomos reculantes, debida a los procesos de ionización, creación de vacancias y vibración de la red (fonones).

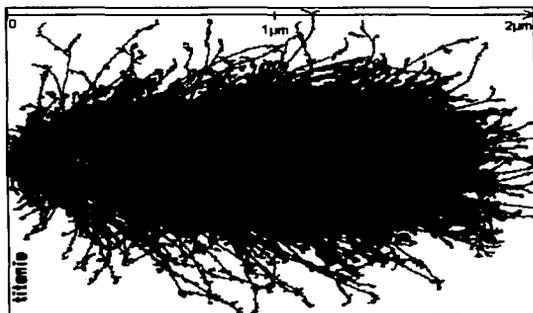


Figura 3.2.1. Esquema de la simulación del proceso de interacción de 1000 iones de Au de 9 MeV sobre un blanco de Ti. Las líneas claras representan las trayectorias de los iones, y las oscuras, las trayectorias de los átomos reculantes. Las cascadas de desplazamiento se pueden observar como pequeños conjuntos, al final de los caminos seguidos por los átomos reculantes.

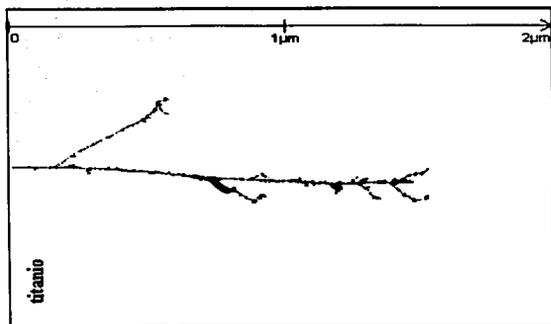


Figura 3.2.2. Simulación del proceso de interacción de un ion de Au de 9 MeV con un blanco de titanio. Se aprecian las trayectorias de los átomos reculantes y las cascadas de desplazamiento.

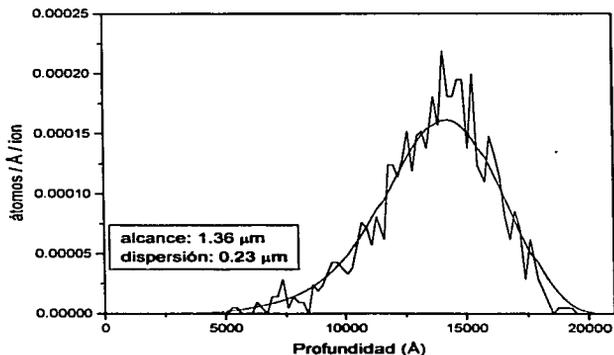


Figura 3.2.3. Perfil de distribución de Au de 9 MeV implantado en Ti. La curva suavizada corresponde al ajuste de los datos por medio de una curva gaussiana.

Proceso	Iones	Átomos Reculantes
Ionización	49.54	30.69
Vacancias	0.02	1.57
Fonones	0.07	18.09

Tabla 3.2.1. Porcentaje de pérdida de energía de los iones incidentes, calculada por medio del programa SRIM 2000, se obtuvo bajo el cálculo de daño detallado de cascadas completas.

La figura 3.2.4 muestra la distribución de desplazamientos producidos en el Ti. Se observa que a una profundidad de 1.2 μm se encuentra el máximo de producción de desplazamientos (4.5 desplazamientos/ \AA /ion), lo que corresponde a 80 desplazamientos por átomo. El número de desplazamientos por átomo, dpa , se obtiene a partir de la gráfica de distribución de desplazamientos, y se calcula por medio de la ecuación [22]:

$$dpa = \frac{10^8 \phi D}{N}, \quad (3.2.1)$$

donde ϕ es la afluencia (iones/ cm^2), N es la densidad atómica del blanco [átomos/ cm^3] y D es el número desplazamientos por ion, expresado en *átomos desplazados/ \AA /ion*.

La figura 3.2.5 es una gráfica de la distribución de energía perdida por la ionización ocasionada por los iones de Au incidentes y los átomos reculantes de Ti.

La figura 3.2.6 es una gráfica de la distribución de energía transferida a los átomos de reculantes de Ti.

Las figuras 3.2.7 y 3.2.8 muestran la distribución de los fonones producidos por iones incidentes de Au y átomos reculantes de Ti.

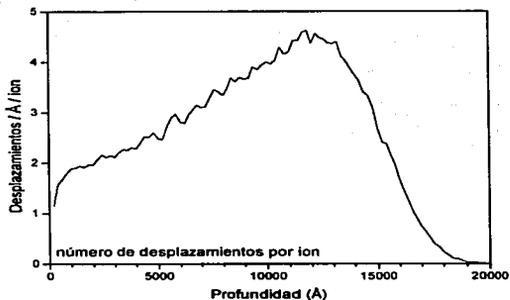


Figura 3.2.4. Distribución del número de desplazamientos/Å/ion. A partir de la gráfica se calculó que el número de desplazamientos por átomo, *dpa*, a una profundidad de 1.2 μm fue de 80.

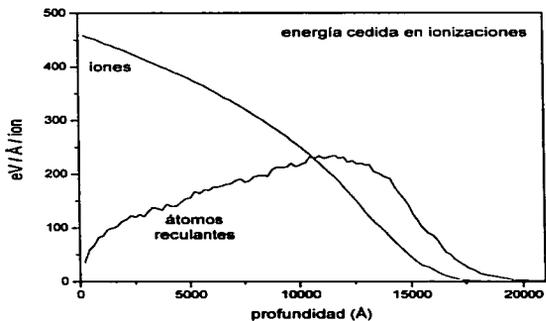


Figura 3.2.5. Gráfica de la distribución de energía cedida en ionizaciones por los iones incidentes y los átomos reculantes.

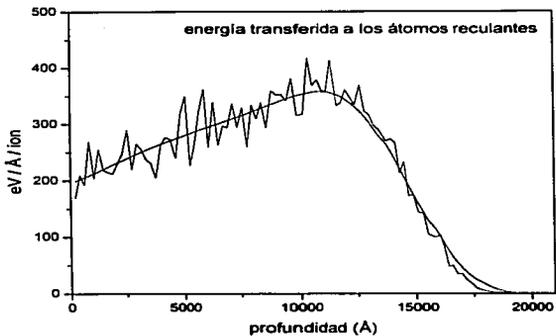


Figura 3.2.6. Distribución de la energía transferida a los átomos reculantes.

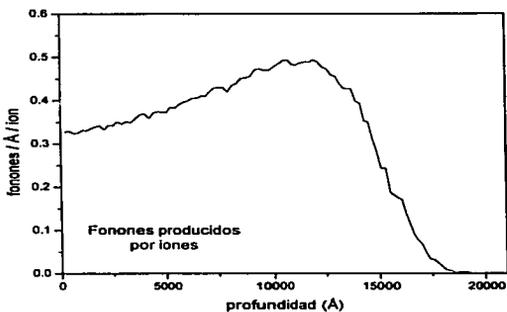


Figura 3.2.7. Distribución de fonones producidos por los iones incidentes de Au.

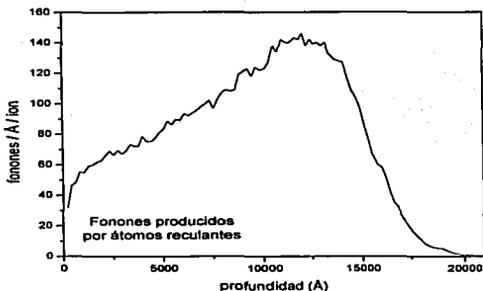


Figura 3.2.8. Gráfica de la distribución de fonones producidos por los átomos de Ti reculantes.

Resultados de la simulación en Ti-6Al-4V.

Como se mencionó en la sección 1.1, la aleación Ti-6Al-4V tiene un porcentaje en peso de 90% de Ti, 6% de Al y 4% de vanadio. De tal manera que, al considerar la proximidad del Ti ($Z = 22$) y el V ($Z = 23$) en la tabla periódica, se tiene que 94% de la aleación está constituida por elementos de un peso atómico semejante, y sólo un 6% tiene un peso atómico inferior. De acuerdo con la operación del programa SRIM 2000, descrita en la sección 1.2.4, esta diferencia entre los pesos del Ti y la aleación no implica resultados significativamente distintos en todos los parámetros calculados. Y aunque se realizaron simulaciones para el sistema Au - (Ti-6Al-4V), se observaron resultados semejantes a los obtenidos en el sistema Au - Ti.

Por otra parte, el programa SRIM 2000 no considera la estructura cristalina de la red, de tal manera que no toma en cuenta los fenómenos de choques focalizados y canalización.

3.3. Cálculo de la temperatura del spike.

De acuerdo a la teoría presentada en la descripción de los procesos de spike, para una distribución de energía de Maxwell – Boltzmann, la temperatura que alcanza un spike térmico en los alrededores de una cascada de desplazamiento, T , está relacionada con la densidad de la energía media depositada, $\bar{\theta}_p$, a través de la ecuación 1.2.3.15:

$$\bar{\theta}_p = \frac{3}{2} k_B T.$$

Si se considera el cálculo del valor de la densidad de la energía media depositada, de acuerdo al modelo de Sigmund [37], y se emplea el modelo de distribución espacial de energía propuesto por Winterbon [47], se puede estimar la temperatura que alcanza un spike térmico producido por la implantación de iones sobre un blanco de Ti.

Se realizó el cálculo de la temperatura que alcanzaría un spike térmico provocado por un proyectil incidente de Ti sobre un blanco de titanio. De acuerdo con la tabla 3.2.1, que muestra los porcentajes de pérdida de energía de los iones incidentes debido a los distintos procesos de interacción con el blanco, se observa que las vibraciones de los átomos en la red alrededor de su posición, denominadas *fonones*, tienen su origen principalmente en los átomos reculantes. Por lo anterior, es conveniente pensar que la mayor parte de los spikes térmicos y de desplazamiento son producidos por átomos reculantes de Ti, y no por los mismos iones incidentes de Au.

La tabla 3.3.1 muestra los valores estimados para la temperatura de un spike térmico, como función de la energía de un proyectil de Ti, de acuerdo con los modelos de Sigmund y Winterbon [37, 47]. Se incluyen los cálculos para el número de átomos en la cascada de desplazamientos N_{cas} , el radio de la cascada, r_{cas} , el volumen de la cascada V_{cas} y la densidad de la energía media depositada $\bar{\theta}_p$. Aquí, el número de átomos en la cascada es $N_{cas} = NV_{cas}$, donde N es la densidad atómica del Ti, V_{cas} es el volumen de la cascada, definido por las ecuaciones 1.2.3.20 y 1.2.3.31, y la energía media depositada, $\bar{\theta}_p$, se calcula de acuerdo a la ecuación 1.2.3.22.

La figura 3.3.1 es una gráfica de la temperatura del spike, como función del número de átomos en la cascada.

La gráfica 3.3.2 relaciona la temperatura del spike, con el radio de la cascada del volumen de transporte de energía con el que se modela el spike esferoidal.

El comportamiento de la densidad de energía promedio depositada en un spike térmico, como función de la energía del proyectil se observa en la figura 3.3.3.

La gráfica de la temperatura que alcanza el spike térmico como función de la energía del ion incidente que lo produce, se muestra en la figura 3.3.4.

E (keV)	N_{cas}	r_{cas} (nm)	V_{cas} (nm) ³	$\bar{\sigma}_{D_1}$ (eV / átomo)	T (K)
0.5	4	0.26	0.08	29.49	228126
1	12	0.37	0.21	21.49	166273
5	238	1.00	4.21	5.37	41574
7	480	1.26	8.48	3.73	28879
8	610	1.37	10.78	3.36	25959
10	938	1.58	16.57	2.73	21123
20	4341	2.64	76.69	1.17	9125
30	13983	3.89	247.05	0.55	4249
40	29859	5.01	527.55	0.34	2653
50	52739	6.06	931.79	0.24	1873
60	83097	7.05	1468.14	0.18	1430
70	125866	8.10	2223.78	0.14	1101
80	175846	9.05	3106.82	0.12	901
90	248180	10.15	4384.81	0.09	718
100	339700	11.27	6001.78	0.08	583

Tabla 3.3.1. Temperatura del un spike térmico, provocado por un ion de Ti sobre un blanco de Ti, como función de la energía del ion incidente, de acuerdo a los modelos de Sigmund y Winterbon.

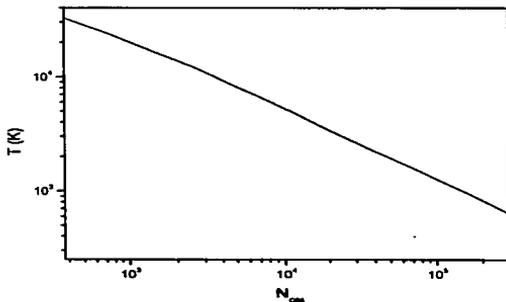


Figura 3.3.1. Temperatura del spike como función del número de átomos en la cascada de desplazamiento.

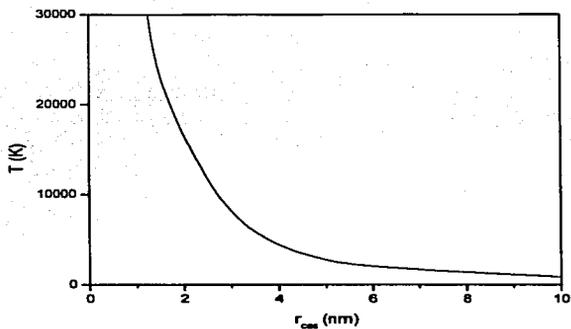


Figura 3.3.2. Temperatura del spike como función del radio de la cascada que lo originó.

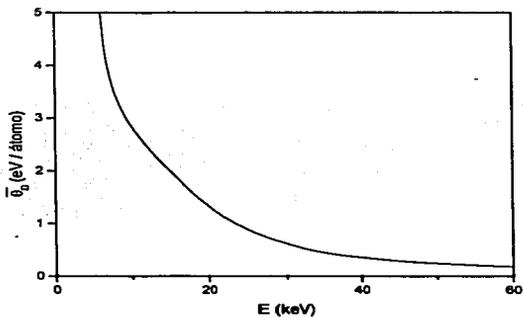


Figura 3.3.3 Densidad de energía media depositada $\bar{\theta}_D$, como función de la energía del ion incidente.

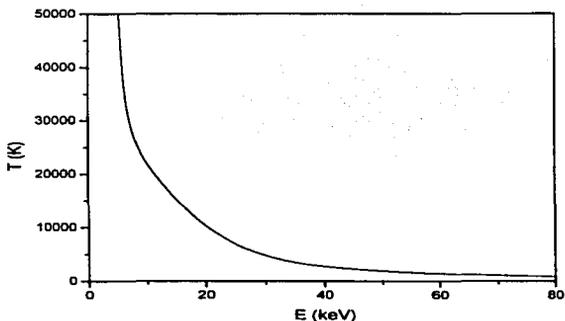


Figura 3.3.4 Variación de la temperatura que alcanza un spike térmico, como función de la energía del proyectil de Ti que lo genera.

En este punto, conviene comparar la estimación de la temperatura que alcanza un spike térmico, con el modelo de Vineyard, enmarcado en la teoría clásica de conducción del calor.

De acuerdo a la solución propuesta por Vineyard, presentada en la sección 1.2.3, correspondiente a la descripción de los modelos de spike térmico, se puede obtener una gráfica del comportamiento de la temperatura de un spike térmico que se ha modelado en una región esférica. La solución a la ecuación de conducción del calor obtenida es:

$$T(r, t) = \frac{qC_0^{1/2}}{(4\pi k_0 t)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4\kappa_0 t}}$$

Las figuras 3.3.5 y 3.3.6 corresponden a las soluciones de la ecuación de conducción del calor, para un spike esférico en Ti ($\kappa_0 = 0.219$ W/K cm, $C_0 = 2.353$ J/Kcm³) [96], para valores de energía depositada de 30 y 40 keV, respectivamente.

La figura 3.3.7 muestra las gráficas comparativas del comportamiento de la temperatura del spike como función de su radio, para los modelos de Winterbon - Sigmund y de Vineyard.

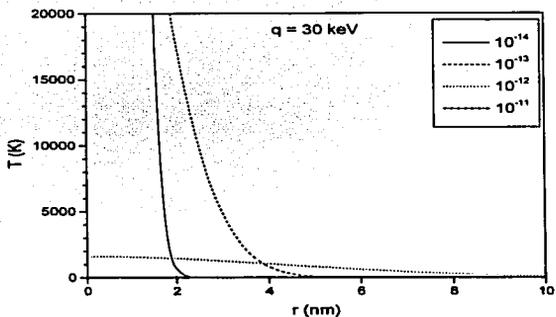


Figura 3.3.5. Evolución de las temperaturas de un spike térmico, que se ha modelado en una región esférica, de acuerdo con el modelo de Vineyard [49]. Se considera una energía depositada $q = 30$ keV.

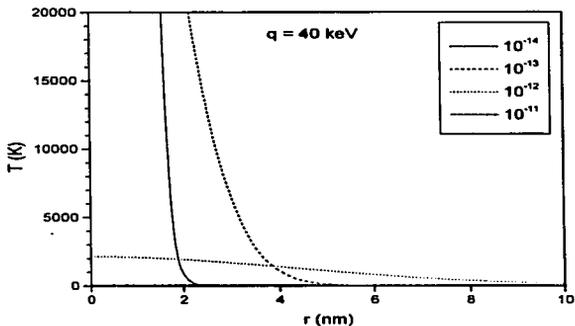


Figura 3.3.6. Evolución de las temperaturas de un spike térmico, que se ha modelado en una región esférica, de acuerdo con el modelo de Vineyard [49]. Se considera una energía depositada $q = 40$ keV.

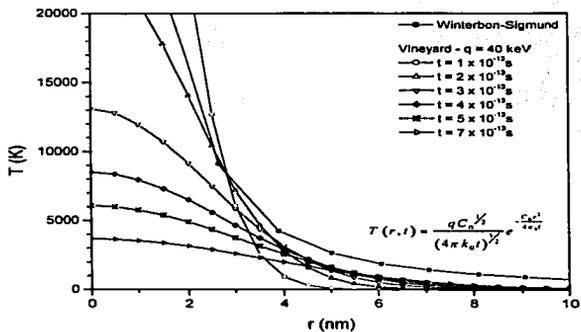


Figura 3.3.7 Gráfica comparativa del comportamiento de la temperatura como función del radio de la cascada, en los modelos de Winterbon - Sigmund y Vineyard.

4. Discusión.

Los resultados obtenidos con el programa RUMP, a partir del análisis de Retrodispersión de Rutherford, muestran que el alcance proyectado de los iones de Au depositados en el sustrato de Ti fue de 1.50 μm , con una dispersión de 0.62 μm . La simulación efectuada con el programa SRIM 2000 asigna a este proceso un alcance de 1.36 μm y una dispersión de 0.23 μm . También se calculó la distribución de desplazamientos producidos por cada ion. Se encontró que la distribución de desplazamientos de átomos en el blanco se inicia en la superficie de la muestra, y alcanza una profundidad máxima de 1.9 μm (figura 3.2.4).

De acuerdo con los resultados obtenidos con el ensayo de microdureza Vickers, la profundidad de penetración de la punta piramidal del indentador varió de 0.99 μm a 1.31 μm para titanio implantado con distintas afluencias, mientras que en la aleación, esta profundidad varió entre 0.74 μm y 1.07 μm .

En el caso de la técnica de difracción de rayos - x de incidencia rasante, para un ángulo de incidencia $\alpha = 1^\circ$, 90% de la intensidad difractada proviene de una profundidad cercana a 1 μm , y para un ángulo $\alpha = 3^\circ$, la información obtenida se origina mayoritariamente de una profundidad cercana a 1.87 μm .

Los resultados anteriores confirman que el ensayo de microdureza Vickers, la retrodispersión de Rutherford y la difracción de rayos - x de incidencia rasante, son adecuados en los estudios de las modificaciones producidas en la superficie de ambos materiales, por la acción de los iones implantados. De hecho, las técnicas anteriores pueden aplicarse al análisis de sistemas semejantes (iones pesados con energías cercanas a 10 MeV, implantados sobre metales).

En este punto, se debe destacar la importancia de la técnica de difracción de rayos - x de incidencia rasante, que permitió estudiar la región superficial modificada por la implantación de iones de Au de 9 MeV. La geometría convencional de difracción de rayos - x, sólo mostró la estructura cristalina original del Ti y de su aleación Ti-6Al-4V, a pesar de haber sido implantados por iones de Au.

Es importante resaltar que los procesos de implantación se efectuaban tradicionalmente con iones de energías del orden de decenas o cientos de keV, lo que producía la modificación de la superficie del material hasta una profundidad de unos cuantos nanómetros; por lo que las técnicas de análisis de los materiales implantados incluían la microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En el caso particular del sistema analizado en la presente investigación, se realizaron estudios de microscopía electrónica de transmisión. La capacidad del equipo de microscopía electrónica empleado requería que las muestras a analizar tuvieran un espesor de 0.1 μm . Estas muestras delgadas fueron implantadas con la misma energía, de tal manera que los iones incidentes atravesaron los blancos de ambos materiales. Las imágenes obtenidas por TEM no mostraron cambios significativos en la estructura del Ti y su aleación. De acuerdo con el perfil de distribución de daño de los iones de Au en Ti

(figura 3.2.4), la producción de desplazamientos por ion en los primeros 0.1 μm del material, es mínima.

En el titanio puro, la implantación de Au dio lugar a la aparición de una nueva estructura hexagonal compacta. La tabla 4.1 exhibe los valores de los parámetros de red para las estructuras hcp del Ti testigo y las modificadas por la implantación con afluencias de 2.0, 3.5 y 6.5×10^{16} Au/cm². Los resultados muestran un incremento de 10.7% en los parámetros a y c , respecto a los mismos valores de la muestra testigo. La tabla 4.1 sintetiza los resultados obtenidos.

Ti	Testigo	Implantado
Parámetros de red	$a = (0.2951 \pm 0.0001)$ nm $c = (0.4685 \pm 0.0002)$ nm $c/a = 1.588$	$a = (0.3268 \pm 0.0002)$ nm $c = (0.5184 \pm 0.0004)$ nm $c/a = 1.586$

Tabla 4.1. Valores de los parámetros de red a y c para la estructura hcp (fase α) en Ti testigo e implantado con 2.0, 3.5 y 6.5×10^{16} Au/cm².

En el caso de la aleación, la implantación de las más altas afluencias de iones de Au produjo los mismos cambios que los observados en Ti: una nueva estructura hexagonal compacta con parámetros de red a y c mayores en un 10.7%. Las razones c/a obtenidas son menores a las de la estructura hcp ideal, que son de 1.633. La tabla 4.2 sintetiza los resultados obtenidos.

Ti-6Al-4V	Testigo	Implantado
Parámetros de Red	$a = (0.2925 \pm 0.0001)$ nm $c = (0.4672 \pm 0.0002)$ nm $c/a = 1.597$	$a = (0.3242 \pm 0.0002)$ nm $c = (0.5168 \pm 0.0011)$ nm $c/a = 1.594$

Tabla 4.2. Valores de los parámetros de red a y c para la estructura hcp (fase α) en Ti-6Al-4V testigo e implantado con 3.5 y 6.5×10^{16} Au/cm². Las razones c/a obtenidas son menores a las de la estructura hcp ideal, que son de 1.633.

Como se mencionó anteriormente, Liu y colaboradores [76-78] reportaron la aparición de nuevas estructuras hexagonales compactas obtenidas por medio del mezclado iónico del sistema Ti - Au. Los parámetros de red de las estructuras hcp obtenidas ($a = 0.327$ nm, $c = 0.526$ nm), son mayores que los originales del Ti.

El parámetro de red a de la nueva estructura hcp, obtenida por la implantación de iones de Au de 9 MeV sobre blancos de Ti, difiere del reportado por Liu en menos de 0.1%, mientras que la diferencia porcentual del parámetro c es de 1.5%. Por lo que se puede suponer que, a pesar de tratarse de mecanismos de producción diferentes, la estructura observada es la misma.

Las proporciones de Au en las mezclas de los sistemas reportados por Liu, variaron entre 20 y 35% atómico. En el caso de la presente investigación, las cantidades de Au implantadas, 2.3% atómico en el máximo de la distribución [93], son pequeñas en comparación con las proporciones de Au presentes en los sistemas estudiados por Liu.

El número de desplazamientos por átomo calculados por Liu para los experimentos de mezclado iónico varió entre 30 y 60, mientras que en el caso del sistema actual, para las mayores afluencias obtenidas, el número de dpa fue de 80.

Liu [78] establece que la fase metaestable cristalina (MX) obtenida por mezclado iónico no constituye una solución sólida sustitucional. Como puede observarse en el diagrama de Darken - Gurry mostrado en la figura 1.1.8, no se presentan las condiciones para la formación de una solución sólida en equilibrio en el sistema Au - Ti.

La característica común de los procesos de formación de nuevas estructuras hexagonales compactas por medio de mezclado iónico [76 - 78], o por implantación de iones [93], está en la energía transferida a los átomos por medio de iones energéticos. En ambos casos se sugiere presencia del *spike térmico*.

Como uno de los resultados obtenidos por la simulación del programa SRIM 2000, la tabla 3.2.1 muestra la distribución de los porcentajes de energía cedidos al material por los iones incidentes y los átomos reculantes. Como puede observarse, casi el 80% de la energía se pierde en procesos de ionización (49.54% iones incidentes, 30.59% átomos reculantes), 1.59% de la energía se cede en la producción de vacancias (0.02% iones incidentes, 1.57% átomos reculantes) y el restante 18.16% en vibraciones a la red, *fonones*, (0.07% iones incidentes, 18.09% átomos reculantes).

En la escala de energías en la que se llevó a cabo la implantación de iones, la producción de defectos en la estructura cristalina del Ti no está asociada con el proceso de ionización. Como se mencionó en la sección 1.3.3, la transformación de fase $\alpha \rightarrow \omega$ en Ti puede ser producida por irradiación de iones pesados de energías ~ 30 GeV. En este proceso, las razones de pérdida de energía por frenado electrónico se encuentran entre los 29 y 39 keV/nm, mientras que en el caso de la implantación de iones de Au de 9 MeV, la sección máxima de frenado electrónico es de 4.6 keV/nm.

Al ser tan baja la sección de frenado electrónico, comparada con la obtenida por irradiación de iones pesados de altas energías, no podemos pensar en mecanismos semejantes de producción de daño, como los spikes de ionización derivados de la explosión coulombiana.

Por otra parte, la proporción de energía cedida a la red en producción de vacancias (1.59%) es pequeña, de tal manera que esta producción no puede ser el principal proceso en la obtención de una nueva estructura cristalina.

La producción de vacancias está ligada a la aparición de *spikes de desplazamiento*. De acuerdo con el modelo de Brinkman, cuando el camino libre medio que viaja una partícula de energía E entre dos colisiones de desplazamiento, λ_d , se aproxima al espaciamiento interatómico del material que forma el blanco, se crea una región perturbada de daño constituida por un núcleo central rico en vacancias, rodeado por otra región exterior, rica en átomos intersticiales. De acuerdo con la figura 1.2.3.4, el camino libre medio para iones de Ti que inciden sobre Ti¹ decrece a medida que la energía de estos proyectiles disminuye, aproximándose cada vez más a la distancia interatómica de los átomos del blanco. Es entonces cuando los spikes de desplazamiento comienzan a ocurrir. Como se observa en la gráfica, el camino libre medio de proyectiles de Ti con energías de 50 keV, es al menos de 28 nm, es decir, casi 10 veces el espaciamiento interatómico de la red de Ti. Este comportamiento sugiere que los spikes de desplazamiento se deben producir a energías menores.

La producción de spikes térmicos tiene lugar cuando la energía del ion incidente no es suficiente para producir desplazamientos posteriores. En este punto su energía es distribuida entre los átomos vecinos, es decir, se disipa en vibraciones de la red, en forma de *calor* [43, 48]. De acuerdo con la tabla 3.2.1, el 18.09% de la energía de los iones de Au es cedida a la red de átomos de Ti en forma de vibraciones. La fracción minoritaria de esta energía se transmite por los iones incidentes, mientras que mayoría es cedida por los átomos reculantes que forman las cascadas.

La tabla 3.3.1 muestra los resultados del cálculo de la temperatura que alcanza un spike térmico, de acuerdo con los modelos de Winterbon y Sigmund presentados en la sección 3.3 [37, 47]. Los spikes son generados por iones de Ti que inciden sobre átomos de Ti. Se han considerado iones incidentes con energías de 0.5 a 100 keV.

Un primer análisis de los resultados obtenidos en la tabla 3.3.1 indica una sobreestimación del valor de la temperatura de los spikes, para las energías más bajas. Sin embargo, se debe examinar con cuidado el conjunto de resultados que la teoría misma predice, a fin de establecer un rango de energías para las cuales sean aplicables los modelos.

El primer dato que debe examinarse es el número de átomos en la cascada de energía, N_{ca} , ya que no es posible la aplicación de modelos estadísticos sobre un número pequeño de átomos. Las consecuencias de la aplicación de este modelo a un número pequeño de

¹ Se consideran como proyectiles los iones de Ti, porque después de las primeras colisiones de los iones incidentes de Au, se han producido una gran cantidad de átomos primarios y secundarios golpeados de Ti que son los causantes de las cascadas de desplazamiento.

átomos nos lleva al cálculo de temperaturas desproporcionadamente altas. Thompson [43] considera que comúnmente, en una región de spike térmico se implican del orden de 10^6 a 10^5 átomos.

Como puede verse en la gráfica 3.3.1, para el número de átomos en la cascada considerado por Thompson, la temperatura del spike se encuentra arriba de 1200 K, una temperatura superior a la temperatura de transición a la fase beta del Ti. Si se consideran los spikes térmicos causados por iones de Ti con energías entre 20 y 50 keV, el número de átomos involucrados varía entre 4300 y 83000, y las temperaturas locales varían entre 1430 y 9125 K. Estos comportamientos también se pueden constatar en la tabla 3.3.1 y la gráfica 3.3.4.

De acuerdo con la tabla 3.3.1 y la gráfica 3.3.3, la densidad de energía promedio del spike puede sobrepasar el valor del calor latente de fusión del Ti (0.145 eV/átomo), para spikes ocasionados por iones de energías menores de 50 keV.

Otro comportamiento que resulta importante analizar, se muestra en la figura 3.3.2; es la variación de la temperatura como función del radio de la cascada. Para radios de cascada pequeños, el valor de la temperatura se dispara. Cuando los radios varían entre 4 y 6 nm, es decir, cuando el número de átomos en la cascada se encuentra entre 15000 y 50000, las temperaturas estimadas se ubican entre 1800 y 4000 K.

Otra aproximación al cálculo de la temperatura de un spike térmico, basada en la teoría clásica de conducción del calor, considera la propagación de la temperatura en una región de geometría esférica, producida por una fuente puntual instantánea [49]. Las figuras 3.3.5 y 3.3.6 muestran la evolución de la temperatura de un spike térmico, que se ha modelado en una región esférica, de acuerdo con el modelo de Vineyard [49]. Se consideran valores de la energía depositada, q , de 30 y 40 keV.

En la figura 3.3.7 se hace una comparación de los modelos de Winterbon – Sigmund y Vineyard, respecto a la temperatura del spike, como función del radio de la cascada. La estimación de la temperatura en el modelo de Winterbon – Sigmund es siempre mayor que la hecha por Vineyard, especialmente cuando se consideran radios pequeños. Se debe ser cauteloso con la aplicación del modelo de Winterbon cuando el radio del spike tiende a cero.

En el modelo de Vineyard, cuando el tiempo de propagación del spike es corto, se tienen altas temperaturas, muy localizadas, que decaen de manera pronunciada al alejarse del centro del spike. En algunos casos, para radios mayores de 5 nm, las temperaturas del spike caen por debajo de la temperatura de fusión del Ti (1943 K). Si se consideran tiempos de propagación mayores, se va obteniendo una distribución de temperaturas más suave a lo largo del radio del spike.

En este punto se debe hacer énfasis en que la teoría de propagación del calor, en la que Vineyard basa su modelo, es una teoría macroscópica que considera al material como continuo. Al reducir la escala de las dimensiones de la región considerada en estudio, el modelo debe también analizarse con cuidado.

Por otra parte, el modelo de Winterbon – Sigmund es un modelo microscópico, que considera la distribución de energía de los átomos del blanco cuando éstos son golpeados por iones incidentes. La densidad de energía promedio en el spike térmico permite estimar la temperatura de esa región localizada de desorden, por medio de la distribución de Maxwell – Boltzmann, de tal manera que también en este modelo se deben realizar consideraciones estadísticas para su aplicación.

Ambas aproximaciones permiten estimar la elevación de la temperatura de los spikes que localmente se producen por efecto de iones incidentes. En el caso del sistema en estudio, los dos modelos predicen spikes térmicos con temperaturas superiores a la temperatura de fusión del Ti.

De acuerdo con las estimaciones realizadas a partir de los modelos presentados, un mecanismo que puede explicar la obtención de las nuevas estructuras cristalinas en Ti, por efecto de la implantación de átomos de Au es el siguiente: al final de su trayectoria, los iones incidentes de Au producen cascadas de desplazamiento de átomos de Ti. Este proceso es seguido por la producción de spikes térmicos en los que se disipa la energía residual de los átomos reculantes. Se estima que los spikes responsables de la elevación de la temperatura local deben ser producidos por átomos de Ti reculantes con energías entre los 30 y los 50 keV. La energía máxima de 50 keV se establece de acuerdo con el modelo de Brinkman para los spikes de desplazamiento, ya que por debajo de esta energía, el camino libre medio de los átomos reculantes que originan las cascadas comienza a aproximarse a las distancias interatómicas. Las regiones perturbadas por los spikes térmicos locales se enfrían según la ecuación 1.2.3.16 para el tiempo de enfriado de un spike térmico de radio r , que en el caso del Ti es de 1×10^{-12} s. De esta manera, la razón de enfriamiento de los spikes térmicos es de aproximadamente 10^{15} K/s. Como se ha discutido anteriormente, bajo estas condiciones, es factible la formación de estructuras cristalinas diferentes a las obtenidas en el equilibrio.

En las muestras implantadas con mayor afluencia, existe la posibilidad de que la fase AuTi_3 esté presente en la superficie. El máximo observado en los patrones de GXRD cerca del ángulo $2\theta = 43.5^\circ$, pertenece a la reflexión de máxima intensidad (211) de dicho compuesto, correspondiente a una estructura cúbica centrada en el cuerpo. Un cálculo efectuado con el programa SRIM 2000, indica que para la más alta afluencia (6.5×10^{16} iones/ cm^2), la concentración máxima de Au implantado es aproximadamente de 2.3% atómico. Esta cantidad es la décima parte del 25% atómico que corresponde al Au en el compuesto AuTi_3 , de tal manera que es posible la presencia de dicho compuesto en forma de pequeños precipitados dispersos.

El tamaño de cristalito y el valor de las microdeformaciones se determinó por el método de Williamson – Hall. Como se observa en la figura 3.1.33, el comportamiento del tamaño de cristalito con respecto a la afluencia es semejante en ambos materiales: aumentó para una afluencia de 1×10^{16} iones/ cm^2 . Después de este valor máximo, el tamaño de cristalito disminuyó hasta valores aún menores que los correspondientes a los materiales no implantados.

El crecimiento inicial del tamaño de cristalito concuerda con el modelo sugerido por Liu y Mayer para el aumento de tamaño de cristalito inducido por irradiación [80, 99]. Es importante señalar que para este valor de afluencia, aún no se observa la aparición de la nueva estructura cristalina. Aunque el fenómeno de producción de spikes térmicos tiene lugar desde el inicio de la implantación, la población de regiones de daño con una nueva estructura no es suficiente para manifestarse en los patrones GXRD, para una afluencia de 1×10^{16} iones/cm². Para afluencias superiores, las regiones de daño producidas por los spikes térmicos empiezan a poblar el material, y su creciente presencia divide los cristalitos, obteniéndose así tamaños de cristalito menores a los ya encontrados.

En ambos materiales, el valor de la microdeformación aumentó con la afluencia, especialmente en el caso de la aleación. La inclusión de regiones de daño dentro de la matriz original provoca este aumento en la microdeformación.

Como producto de la implantación, el Ti y su aleación Ti-6Al-4V presentaron un incremento en el valor de la microdureza, evaluada por medio del ensayo de Vickers. En ambos materiales, hay un pronunciado crecimiento del valor de microdureza hasta una afluencia de 1×10^{16} iones/cm², posteriormente se observan cambios marginales. El resultado anterior indica que, de los mecanismos de endurecimiento inducidos por irradiación que discute Sharkov [98], el endurecimiento por fronteras de grano no es el mecanismo principal, ya que precisamente en este intervalo el tamaño de grano aumenta; mientras que para la afluencia de 3.5×10^{16} iones/cm², cuando los tamaños de cristalito han disminuido sensiblemente, el cambio es pequeño. También es poco probable que el incremento de la microdureza sea producto del endurecimiento por formación de soluciones sólidas, o por dispersión, ya que por una parte, no existen las condiciones para la formación de soluciones sólidas, y por otra, la formación de precipitados de la nueva estructura es aún pequeña para afluencias bajas. El mecanismo sugerido para el incremento del valor de microdureza es el endurecimiento por incremento en la densidad de dislocaciones.

Finalmente, respecto a la morfología de las muestras implantadas, observada por microscopía electrónica de barrido (figuras 3.1.5, 3.1.6 y 3.1.8), se puede corroborar una mayor estabilidad mecánica de la muestra de Ti-6Al-4V, ya que a pesar de que las microdeformaciones producidas por la implantación de iones en la aleación fueron mayores que en el Ti, éstas no provocaron cambios apreciables en su aspecto superficial. En el caso del Ti, la implantación provoca una modificación severa de la superficie, no asociada al mecanismo de sputtering, ya que la producción calculada para este proceso es baja.

5. Conclusiones.

Las técnicas de Retrodispersión de Rutherford, Difracción de Rayos x de Incidencia Rasante y el ensayo de Microdureza Vickers son adecuadas en el análisis de la región superficial modificada por la implantación de iones de Au de 9 MeV sobre blancos de Ti y Ti-6Al-4V.

Las técnicas mencionadas se pueden utilizar de manera complementaria en el estudio de la modificación de la superficie de sistemas semejantes: iones pesados con energías del orden de 10 MeV, implantados sobre metales.

La implantación de iones aumentó el número de microdureza Vickers en ambos materiales. En el Ti, el mayor incremento correspondió a una afluencia de 1.0×10^{16} Au/cm², que representó un cambio en el valor de microdureza de un 68%. En el caso de la aleación, se obtuvo un aumento de 108% en el valor de microdureza, para una afluencia de 3.5×10^{16} Au/cm².

Para afluencias mayores o iguales a 2.0×10^{16} Au/cm², el principal efecto de la implantación en Ti fue la aparición de una nueva estructura cristalina hexagonal compacta, con parámetros de red $a = (0.3268 \pm 0.0002)$ nm y $c = (0.5184 \pm 0.0004)$ nm. Ambos parámetros son mayores en un 10.7 % a los de la estructura original.

Como resultado de la implantación de iones de Au con afluencias mayores o iguales a 2.0×10^{16} Au/cm², la aleación Ti-6Al-4V también presentó una estructura hexagonal compacta, con parámetros de red $a = (0.3242 \pm 0.0002)$ nm y $c = (0.5168 \pm 0.0011)$ nm. Al igual que en el caso del Ti, los parámetros de red de la nueva estructura son 10.7% mayores a los de la estructura original.

El mecanismo que puede explicar la aparición de la nueva estructura cristalina hexagonal compacta en ambos materiales es la formación de spikes térmicos, provocados por átomos primarios golpeados que forman las cascadas producidas por los iones incidentes de Au al final de su trayectoria. La temperatura estimada de los spikes térmicos está por arriba de la temperatura de fusión del Ti (~ 2000 K), ya que puede alcanzar 4000 K. Posteriormente, las regiones perturbadas por el spike pueden presentar un rápido enfriamiento, del orden de 10^{15} K/s, capaz de producir las estructuras observadas.

La implantación de iones de Au de 9 MeV en Ti y Ti-6Al-4V produce cambios en el tamaño de cristalito en ambos materiales, así como un aumento del valor de las microdeformaciones.

Ante la implantación de iones de Au de 9 MeV, la aleación Ti-6Al-4V presenta una mayor estabilidad mecánica que el Ti.

Apéndice A1

Obtención de la función de daño por desplazamiento (Modelo de Kinchin – Pease).

A partir de la hipótesis 7 del modelo de Kinchin – Pease, presentada en la sección 1.2.2: “Un átomo de la red que reciba menor energía que el valor de E_d no será desplazado. De manera análoga, si un átomo golpeado sale de una colisión con una energía $E < E_d$ no contribuirá más en la cascada. Asimismo, los átomos que reciban una energía entre E_d y $2E_d$ serán desplazados, pero no podrán incrementar el número total de átomos desplazados”, se obtienen las siguientes condiciones para la función de daño por desplazamiento, $\langle N_d(E) \rangle$:

$$\langle N_d(E) \rangle = 0 \quad (\text{para } E < E_d) \quad \text{AP1}$$

$$\langle N_d(E) \rangle = 1 \quad (\text{para } E_d < E < 2E_d) \quad \text{AP2}$$

Existen dos posibilidades para la ecuación AP2. Consideremos un átomo primario golpeado con una energía entre E_d y $2E_d$. Ahora consideremos la posible secuencia de eventos que este átomo primario sufre con los átomos de la red:

a) Si la energía transferida por el primario a un átomo de la red excede a E_d , pero es menor que $2E_d$, el átomo de la red será desplazado pero el primario quedará con energía menor que E_d . En esta situación, el átomo golpeado se moverá fuera de su sitio en la red, pero el primario ocupará el sitio vacante, disipando su energía cinética en forma de calor. Este proceso representa una colisión de reemplazo.

b) Alternativamente, si el primario transfiere menos energía que E_d al átomo de la red, el átomo golpeado no será desplazado, dejando al primario como el único átomo desplazado, con una energía insuficiente para desplazar otro átomo de la red.

En las dos situaciones presentadas anteriormente, la colisión del primario resultará en un solo átomo en movimiento, el cual tendrá una energía menor que el primario original. Por tanto, un átomo golpeado primario con energía cinética entre E_d y $2E_d$ producirá un átomo desplazado.

Ahora se debe determinar una forma funcional para la función de daño $\langle N_d(E) \rangle$, para $E > 2E_d$. Para proceder, consideremos la condición de que la cantidad $\langle N_d(E) \rangle$ debe ser conservada. Específicamente, esta condición indica que el número de desplazamientos producidos por un átomo primario de energía E será igual al número de desplazamientos producidos por los dos átomos en movimiento que fueron creados cuando el primario colisiona por primera vez con un átomo de la red. La figura AP1 es un esquema de la colisión binaria entre un átomo primario de energía E con un átomo estacionario de la red.

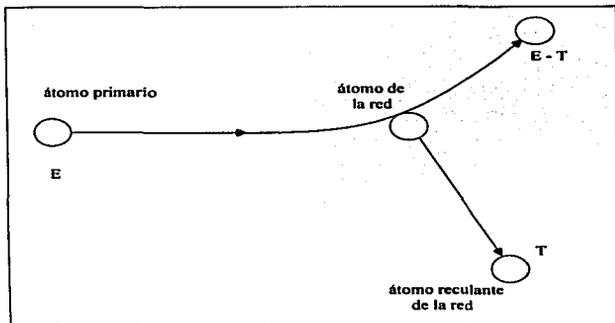


Figura AP1. Transferencia de energía después de la primera colisión de la cascada.

En la colisión, el primario transfiere una energía T al átomo de la red, y sale de la colisión con una energía $E - T$. Las condiciones de conservación establecen que el número de desplazamientos creados por el átomo primario ($N_d(E)$), debe ser igual a la suma del número de desplazamientos ($N_d(T)$) y ($N_d(E-T)$) creados por los dos proyectiles que surgen de la primera colisión del primario, es decir

$$\langle N_d(E) \rangle = \langle N_d(E-T) \rangle + \langle N_d(T) \rangle \quad \text{AP3}$$

La ecuación AP3 no es suficiente para determinar $N_d(T)$, debido a que la energía transferida, T , no está especificada. De la primera suposición del modelo, sabemos que todas las colisiones son entre átomos iguales, y que T puede tomar valores entre 0 y E . Sin embargo, para el modelo de esferas duras, sabemos que la probabilidad de que un átomo con energía E transfiera a otro de igual masa una cantidad de energía entre T y $T + dT$ está dada por la expresión $P(E, T) dT = dT/E$. Podemos usar el hecho anterior para calcular el número promedio de desplazamientos. A partir de la definición de valor promedio, tenemos que para un átomo primario de energía E ,

$$\langle N_d(E) \rangle = \int_0^E N_d(E) P(E, T) dT = \int_0^E N_d(E) \frac{dT}{E} \quad \text{AP4}$$

Realizando la misma operación de ambos lados de la ecuación AP3, se tiene

$$\langle N_d(E) \rangle = \frac{1}{E} \int_0^E [N_d(E-T) + N_d(T)] dT \quad \text{AP5}$$

El lado derecho de la ecuación AP5 consiste de dos integrales, las cuales tienen la misma forma si realizamos un cambio de variable de integración en la primera integral. Sea $T' = E - T$, esto reduce la ecuación AP5 a

$$\langle N_d(E) \rangle = \frac{2}{E} \int_0^{E_d} N_d(E) dT \quad \text{AP6}$$

El lado derecho de la integral AP5 puede ser expandido en la suma de tres integrales, sobre los siguientes rangos: de 0 a E_d , de E_d a $2E_d$ y de $2E_d$ a E , para obtener,

$$\frac{2}{E} \int_0^E N_d(T) dT = \frac{2}{E} \left[\int_0^{E_d} N_d(T) dT + \int_{E_d}^{2E_d} N_d(T) dT + \int_{2E_d}^E N_d(T) dT \right] \quad \text{AP7}$$

La primera integral del lado derecho, evaluada entre 0 y E_d se anula, en virtud de la ecuación AP1. La segunda integral, evaluada entre E_d y $2E_d$ es igual a 1, en virtud de la ecuación AP2, de tal manera que la ecuación AP7 puede reducirse a

$$\langle N_d(E) \rangle = \frac{2E_d}{E} + \frac{2}{E} \int_{2E_d}^E N_d(T) dT \quad \text{AP8}$$

Multiplicando por E ambos lados de la ecuación AP8, y diferenciando con respecto a E , se tiene

$$\langle N_d(E) \rangle + \frac{d\langle N_d(E) \rangle}{dE} = \frac{d}{dE} \left(\int_{2E_d}^E N_d(T) dT \right) \quad \text{AP9}$$

Aplicando la fórmula de Leibniz para obtener la diferencial de una integral, se obtiene la siguiente ecuación diferencial homogénea:

$$\frac{d\langle N_d(E) \rangle}{dE} = \frac{\langle N_d(E) \rangle}{E} \quad \text{AP10}$$

cuya solución es

$$\langle N_d(E) \rangle = CE \quad \text{AP11}$$

La constante C es determinada por la sustitución de la ecuación AP2 en la ecuación AP11, lo que muestra que $\langle N_d(2E_d) \rangle = 1 = 2CE_d$, o que $C = (2E_d)^{-1}$. Por lo tanto, el número de desplazamientos es

$$\langle N_d(E) \rangle = \frac{E}{2E_d} \quad (\text{para } 2E_d < E < E_c) \quad \text{AP12}$$

El límite superior, E_c , en la ecuación AP12 es una energía impuesta por Kinchin y Pease para ajustar la pérdida de energía por frenado electrónico para átomos primarios de energías superiores. Los valores de E_c se toman como M_2 keV; por ejemplo $E_c(\text{Ti}) = 48$ keV.

Para átomos primarios con energías superiores a E_c , el número de desplazamientos se asume como

$$\langle N_d(E) \rangle = \frac{E_c}{2E_d} \quad \text{AP13}$$

La función de daño total de Kinchin – Pease para los átomos primarios se construye como una combinación de las ecuaciones AP1, AP2, AP12 y AP13:

$$\langle N_d(E) \rangle = \begin{cases} 0 & (\text{si } E < E_d) \\ 1 & (\text{si } E_d < E < 2E_d) \\ \frac{E}{2E_d} & (\text{si } 2E_d < E < E_c) \\ \frac{E_c}{2E_d} & (\text{si } E_c < E) \end{cases} \quad \text{AP14}$$

9 MeV Au ion implantation into Ti and Ti-6Al-4V

R. TREJO-LUNA, L. R. DE LA VEGA, J. RICKARDS
*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Ap. Postal 20-364, México,
D.F. 07000, México*
E-mail: rickards@fenix.ifisicacu.unum.mx

C. FALCONY
*Departamento de Física, CINVESTAV, Instituto Politécnico Nacional, Ap. Postal 14-740,
México, D.F. 07000, México*

M. JERGERL
*Institute of Physics, Slovak Academy of Sciences, Dubravská cesta 9, 842 28 Bratislava,
Slovakia*

Titanium and Ti-6Al-4V alloy samples were implanted with 9 MeV Au ions at room temperature with fluences up to 6.5×10^{20} ions/m². The results were analyzed using Rutherford backscattering, X-ray diffraction, glancing angle X-ray diffraction, and SEM. The glancing angle diffraction patterns show peaks corresponding to a new phase in both materials, presenting an hcp structure with larger lattice parameters than the unimplanted material. This phase is formed mainly by structural damage produced by the beam, and not by the formation of compounds. Modifications of the grain size and microstrain were measured using the Williamson-Hall method. © 2001 Kluwer Academic Publishers

1. Introduction

Titanium and its alloys are some of the best currently available materials for surgical implants. They present excellent corrosion resistance and biocompatibility, good ductility, low elastic modulus and low density. In particular, the alloy Ti-6Al-4V has high tensile strength and fatigue resistance [1–4]. At room temperature, pure titanium is normally found in the α phase, which is a hcp structure. Above 1155 K there is a transformation to the bcc β phase, and at high pressures it transforms to a simple hexagonal ω phase. The ω phase has also been reported as a result of high energy ion irradiation [5, 6].

Ion implantation has numerous advantages for treating biomaterial surfaces. One is the selective surface modification without affecting bulk properties; another is the possibility of performing the process at low temperatures. It is known that implantation of certain types of ions into titanium hardens the surface, reduces friction, and improves the wear resistance. The hardening is attributed primarily to the formation of hard phase (carbide, nitride and oxide) precipitates [4].

As part of a program to improve the surface properties of Ti and its alloys for medical applications, and to understand the mechanisms involved in these changes, here we present the results of 9 MeV Au ion implantation into Ti and the alloy Ti-6Al-4V. At this beam energy, the implanted ions affect the first 1.5 μm below the surface of the metal. The relatively low sputtering yield reduces the surface damage which is normally present in low energy implantations, so it is possible to study the final distribution of implanted species and

structural damage, unhindered by surface removal effects. Most previous studies of ion implantation into titanium have been made at low energies, and studies have been made of very high energy ion irradiation of Ti, leading to a phase transformation [5, 6].

2. Experiment

The Ti samples were 99.6% purity, the main impurities quoted by the manufacturer (Goodfellow) being Al, Cr, Mn, Ni, and V at 500 ppm. They consisted of slices cut from 9.5 mm diameter rods which were annealed in argon at 675°C by the manufacturer. After cutting, they were polished with Emery paper and 0.05 μm alumina. Titanium normally has a hcp crystal structure with lattice parameters $a = 0.2950$ nm and $c = 0.4686$ nm [7]; this was verified by x-ray diffraction on untreated samples in the present experiment. For the unimplanted samples, metallographic and SEM images in the present experiment show a large-grain structure with an average size of the order of 100 μm . Small angle x-ray diffraction measurements indicated an additional mosaic structure with sizes of 56 nm at 1 μm depth, obtained with the Williamson-Hall method described later.

The Ti-6Al-4V alloy samples were similarly cut from 10.0 mm diameter rods, also purchased from Goodfellow, and polished with Emery paper and 0.05 μm alumina. The maximum impurity quoted by the manufacturer is 650 ppm of oxygen. Scanning electron microprobe and x-ray diffraction measurements were carried out on untreated samples, showing 10–15 μm

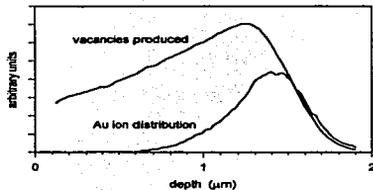


Figure 1 Calculations of final Au ion distribution and vacancy distribution, for 9 MeV Au ions striking a Ti target.

diometer. V-depleted α phase grains (hcp with $a = 0.2925$ nm and $c = 0.4670$ nm) in a V-enriched β phase matrix (bcc with $a = 0.3230$ nm) which surrounds the α phase grains. These values are in agreement with the literature [8]. The size of the mosaic structure at 1 μ m depth was determined with the Williamson-Hall plot to be 71 nm.

The 9 MeV Au ion (3^+) implantation was performed at room temperature using the Instituto de Física 3 MV 9SDH-2 Pelletron accelerator. Typical target currents were 1 to 3 μ A, and the beam was rastered over 4 cm^2 , with which flux densities of 0.5 to 1.5×10^{16} Au ions/ m^2 s were obtained. Various fluences were studied, the maximum fluence being 6.5×10^{20} Au ions/ m^2 . According to TRIM [9] calculations, the projected range of 9 MeV Au ions in Ti is 1.37 μ m, with a straggling of 0.22 μ m. The same calculation indicates that a fluence of 10^{20} Au ions/ m^2 corresponds to 0.25 atomic % in the peak of the implanted Au ion distribution.

Although the final Au ion distribution is calculated to be a slightly skewed Gaussian, damage occurs all along the ion trajectory, as shown in Fig. 1, which is a smoothed calculation of the vacancy distribution and the final ion distribution, using TRIM, with arbitrary vertical scales. A measure of the amount of structural damage produced by nuclear stopping is the average number of displacements each atom of the material suffers during the total bombardment. For a fluence of 10^{20} Au ions/ m^2 , the number displacements per atom (dpa) was calculated to be above 30 in the peak of the vacancy distribution at a depth of about 1.2 μ m. The calculations corresponding to the Ti-6Al-4V alloy yield very similar results.

Conventional (XRD) and grazing angle x-ray diffraction (GXRD) were used to analyze the samples. The grazing angle measurements were performed on a Siemens D5000 diffractometer with a grazing incidence attachment and LiF crystal monochromator in the secondary beam path, using the $\text{CuK}\alpha$ radiation. The diffraction patterns were taken with the sample fixed at the angles of incidence $\alpha = 0.5^\circ, 1^\circ, 1.5^\circ, 2^\circ, 2.5^\circ$, and 3° , and with a scintillation detector moving from $2\theta = 30^\circ$ to 80° with a step of 0.02° at each angle of incidence. The collection time at each value of 2θ was

5s. Here θ is the diffraction angle. The angle of incidence 0.5° is slightly above the critical angle for total external reflection, when the x-rays start to penetrate the material; by increasing this angle the penetration depth is gradually increased. For example, at $\alpha = 1^\circ$, 90% of the scattered intensity comes from a depth smaller than ≈ 1 μ m.

3. Results

Using the same Pelletron accelerator, the backscattering (RBS) of ^4He ions was performed in order to determine the final position of the implanted Au ions. In this technique [10], the measured energy spectrum of the backscattered He ions is used to determine the depth of the Au ions below the surface of the sample. Conventionally, RBS measurements are done with 2 MeV He ions, but in the present case at 2 MeV the Au peak in the RBS spectrum was hidden beneath the continuum due to the thick Ti. Therefore it was necessary to raise the He ion energy to 6 MeV at which energy the signal from the Au implants was separated from that of the solid Ti in the spectra. Fig. 2 shows a spectrum of backscattered ^4He on Ti implanted with 10^{20} Au ions/ m^2 . The RBS spectrum from the Ti-6Al-4V alloy was essentially the same. The measured profile of the Au implant turned out to be approximately Gaussian; it was fit with the code RUMP [11] with a Gaussian distribution with a mean depth of 1.50 μ m and a FWHM of 0.62 μ m. The measured mean depth is in reasonable agreement with the calculated value (1.37 μ m), but the measured width is about 2.5 times greater than the calculated one (0.22 μ m).

When ion implantation is performed at lower energies (100–200 keV), there is frequently a combination of a small ion range and a large sputtering yield. This leads to a modification of the implanted species depth profile, as the eroded surface recedes as much as, or even more than the initial ion range. It also places a limit on the number of ions that can be implanted, since initially implanted ions may be sputtered away at a later stage. In the present experiment, all the spectra obtained from RBS similar to Fig. 2 indicate that

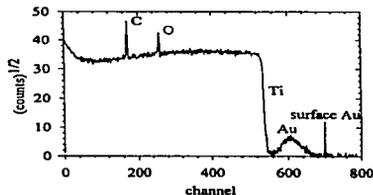


Figure 2 RBS spectrum of 6 MeV alpha particles scattered from titanium implanted with 9 MeV Au ions. The implanted Au ions are found at a mean depth of 1.50 μ m with a FWHM of 0.62 μ m. The arrow indicates the position where the Au peak would appear if it were on the surface. There is a carbon contamination and a thin oxygen surface peak.

this effect does not occur, for the Gaussian distribution is well defined, and it appears at the correct depth. This is consistent with a small sputtering coefficient, which is for the present case of 9 MeV Au on Ti, was calculated with TRIM to be between 2 and 3.

The measured width of the implanted Au distribution is larger than expected from the calculations. This could be due to diffusion arising from local heating of the material during bombardment. However, it will be seen that radiation damage during the implantation caused considerable changes in the crystal structure and grain sizes, so the accompanying strain could very well account for the observed increase in width.

The microstructure of both Ti and the Ti-6Al-4V alloy before implantation, was revealed with a solution of 10% HF, 5% HNO₃ and 85% H₂O, and then the samples were observed with SEM and optical microscopy. Fig. 3 shows the surface of unimplanted Ti, where the microstructure corresponds to α -Ti and presents a large grain size ($\sim 100 \mu\text{m}$). The dark and light grains are both α ; the contrast is caused by the dependence of the etching effect on the orientation of the crystal [12].

Fig. 4 is the corresponding image of unimplanted Ti-6Al-4V. The microstructure in this case consists of two phases, α and β ; the dark regions correspond to the α phase, and the light regions to the β phase surrounding the α phase regions [13]. An electron microprobe study showed the α phase to be depleted in V, while the β phase is rich in V.

The Au ion implantation process revealed the microstructure on the surface of both metals, so it was not necessary to chemically etch the samples in order

to view the grain structure. In the case of Ti (Fig. 5), the boundaries of the large grains were strongly revealed with a fluence of 6.5×10^{20} Au ions/m², and an accumulation of matter at the boundaries is evident. In addition, on the surface of the grains, new parallel structures were revealed, suggesting twinning. In the Ti-6Al-4V case there is no evident change in the microstructure for 6.5×10^{20} Au ions/m², compared with the unimplanted samples.

Vickers microhardness tests (10 grams load for 20 seconds) were performed on reference samples and on samples implanted with different fluences of Au ions. The results are shown in Fig. 6. In the case of Ti, an increase of 75% in hardness is observed for a fluence of 10^{20} Au ions/m² and then a slight decrease. For the Ti-6Al-4V alloy the increase is up to 100% for 10^{20} Au ions/m² and continues to increase for a higher fluence.

3.1. Titanium

XRD and GIXRD patterns were taken from samples of Ti and the Ti-6Al-4V alloy, both in reference samples and in samples implanted with different values of Au ion fluence. Although it is known that there is always a thin oxide present on Ti and alloy surfaces, no oxide lines were observed in these patterns, indicating that the oxide is very thin. The hexagonal close packed (hcp) polycrystalline structure of Ti was confirmed in the reference samples by the presence of all the tabulated diffraction maxima [14]. The same was true of those implanted with 10^{18} and 10^{19} Au ions/m². For all



Figure 3 SEM micrograph of reference Ti, showing the large grain structure in the original material, revealed by chemical etching.



Figure 4 SEM micrograph of reference Ti-6Al-4V, showing the α (dark) and β (light) phases, revealed by chemical etching.



Figure 5 SEM micrograph of Ti implanted with 6.5×10^{19} , 9 MeV As ions/ cm^2 , showing accumulation of matter at the grain boundaries and on the grain surface.

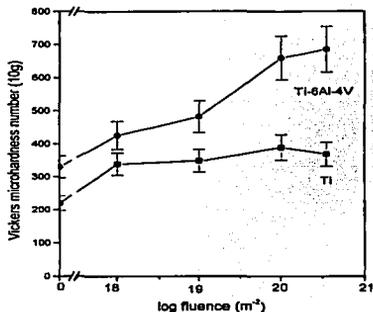


Figure 6 Dependence of Vickers microhardness measurements on Au ion fluence for Ti and Ti-6Al-4V samples.

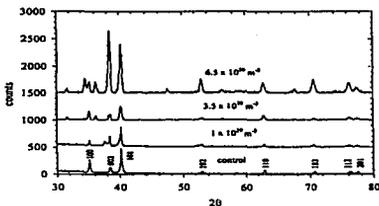


Figure 7 Comparison of diffraction patterns from a Ti reference sample and from samples implanted with 10^{20} , 3.5×10^{20} , and 6.5×10^{20} Au ions/m², with glancing angle $\alpha = 1^\circ$.

these cases the GXR patterns taken at different values of grazing angle α showed no relevant change in the near-surface properties.

Fig. 7 shows a comparison of patterns from a reference sample and from samples implanted with 10^{20} , 3.5×10^{20} , and 6.5×10^{20} Au ions/m², with $\alpha = 1^\circ$. In the reference sample pattern the pure Ti lines are indicated. For a fluence of 10^{20} Au ions/m² there is evidence of a decrease in the lattice parameter a of 0.2% and an increase in c of 2%. As can be seen in the figure, the relative intensities of lines (100) and (002) were modified for the higher fluence, indicating that the implantation induced a change in crystal orientation.

In the samples with 3.5×10^{20} and 6.5×10^{20} Au ions/m² additional lines are observed. The sequence of new maxima can be explained as due to a new hcp structure with values of lattice parameters a and c of 0.3268 nm and 0.5184 nm, respectively, obtained from

TABLE I Indices of the new diffraction maxima observed in Ti and the alloy Ti-6Al-4V, at a fluence of 6.5×10^{20} Au ions/m², assuming an hcp structure

hkl	in Ti d (nm)	in Ti-6Al-4V d (nm)
100	0.2829	0.2803
002	0.2595	—
101	0.2484	0.2464
102	0.1912	0.1901
110	0.1620	0.1618
112	0.1381	0.1371
201	0.1364	0.1355

the measured values of interplanar distance d shown in Table I. Of the whole sequence pertaining to the new structure, the only maximum not observed (002) would be located underneath a strong peak (100) of the original structure. Both parameters a and c present an increase of approximately 10.7% with respect to the original Ti lines. The only line that does not belong to either of the hcp sequences is a weak one located at $2\theta = 43.54^\circ$, and coincides with the line of maximum intensity of the compound AuTi₃ [15]. The other reflections of this minority phase would be hidden in the background. There is the possibility that the new lines consistent with an hcp structure could be associated with an orthorhombic phase, but the corresponding parameters would be too large to be likely.

The analysis of the random microstrain and particle size broadening effect on the diffraction maxima of the original structure was performed by the Williamson-Hall plot method [16]. An example is shown in Fig. 8, which is a plot of $\beta \cos \theta$ vs. $\sin^2 \theta / \beta \cos \theta$ for each of the successive diffraction maxima in a spectrum, where θ is the Bragg angle and β is the total width of each line. Only well resolved maxima were considered, and a straight line was fit to the experimental points. On the

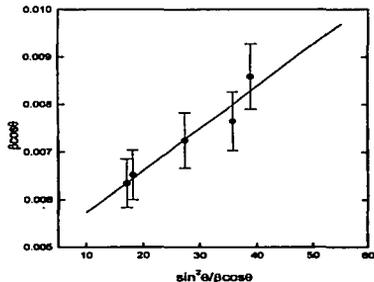
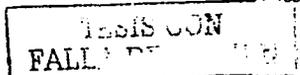


Figure 8 Example of a Williamson-Hall plot. The grain size is calculated from the intercept of the straight line with the vertical axis, and the rms value of the microstrain is obtained from the slope.



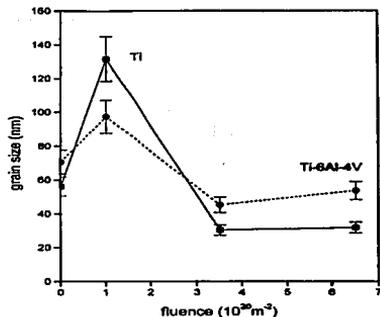


Figure 9 Values of grain size vs Au ion fluence, obtained from the Williamson-Hall plots corresponding to spectra of Ti and the Ti-6Al-4V alloy.

plot, the grain size is calculated from the intercept of the straight line with the vertical axis, and the rms value of the microstrain is obtained from the slope. Plots from each of the samples indicate that both the grain size and the root mean square (rms) value of microstrain increase with depth in the reference sample, while in the sample exposed to the fluence of $1 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}$ only the grain size increases, though less markedly, and the microstrain decreases with depth.

The Williamson-Hall plots were obtained for the diffraction maxima of the original hcp structure of samples implanted with 1, 3.5 and $6.5 \times 10^{20} \text{ Au ions/m}^2$. The results are shown in Figs 9 and 10. In the case of Ti, the grain size increases to more than twice the original value at $10^{20} \text{ Au ions/m}^2$, and at higher fluence it drops to less than the original value. The microstrain, on the other hand, increases monotonically with fluence, and does not exceed twice the original value.

3.2. The alloy Ti-6Al-4V

These same kinds of measurements were also performed on the alloy Ti-6Al-4V samples. Fig. 11 shows the corresponding diffraction patterns for the same values of fluence as the case of Ti (10^{20} , 3.5×10^{20} , and $6.5 \times 10^{20} \text{ Au ions/m}^2$, with $\alpha = 1^\circ$). The reference sample diffraction patterns are in agreement with the known structure [13] of V-depleted α phase grains (hcp with $a = 0.2925 \text{ nm}$ and $c = 0.4670 \text{ nm}$) in a V-enriched β phase matrix (bcc with $a = 0.3230 \text{ nm}$).

Four lines (110, 200, 211 and 220), of which only one is visible in Fig. 11, but appear in other diffraction patterns, allow the identification of the β phase in the reference samples. These lines show a gradual shift in XRD patterns for fluence values of 10^{18} , 10^{19} , and $10^{20} \text{ Au ions/m}^2$, corresponding to a decrease in the lat-

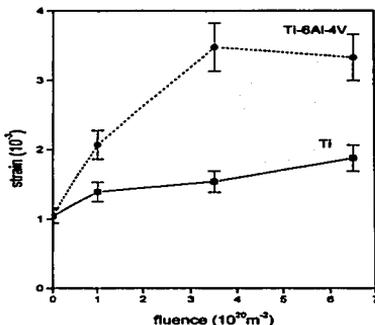


Figure 10 Values of microstrain vs Au ion fluence, obtained from the Williamson-Hall plots corresponding to spectra of Ti and the Ti-6Al-4V alloy.

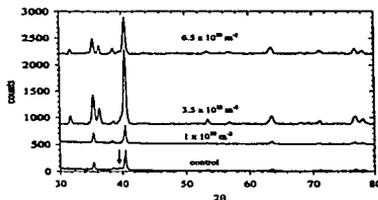


Figure 11 Glancing angle diffraction patterns from the Ti-6Al-4V alloy for reference samples and samples implanted with 10^{20} , 3.5×10^{20} , and $6.5 \times 10^{20} \text{ Au ions/m}^2$, with $\alpha = 1^\circ$. The peak marked with an arrow is one of the bcc lines of the β phase; the other three are not visible in this spectrum.

tice parameter a of 1.5% at $10^{20} \text{ Au ions/m}^2$. The same was observed in GXRD with a decrease in a of 1.2%. At the higher fluence of $6.5 \times 10^{20} \text{ Au ions/m}^2$ these lines were either hidden by one of the stronger peaks or in the background.

At 3.5×10^{20} and $6.5 \times 10^{20} \text{ Au ions/m}^2$ the same additional lines are observed as in the Ti case, corresponding to a new hcp structure with values of lattice parameters a and c of 0.3242 and 0.5168 nm, respectively, obtained from the measured values of d shown also in Table I. Again, both parameters present an increase of 10.7% with respect to the original Ti-6Al-4V lines. At the higher fluence, two lines were identified consistent with the AuTi_3 compound.

The grain size and microstrain were analyzed in the same way as the Ti samples, using Williamson-Hall plots. The results for the alloy are included in Figs 9 and 10. The changes in grain size show a behavior similar to the Ti case, but less marked. However, the microstrain increases with fluence to more than three times the original value, and then levels off. The accumulation of matter observed by SEM at grain boundaries and surfaces does not appear in the alloy samples.

4. Discussion

The RBS spectrum indicates that there was very little diffusion of the implanted Au. The maximum of the Au peak is within the error expected from the stopping powers employed by the computer codes used. The FWHM of the implanted Au, however, is larger than that expected from the TRIM calculation (0.62 μm vs 0.22 μm). This is not surprising, since the SEM micrographs show that the surface was strongly modified, and considerable roughness was introduced with the implantation.

Table II is a summary of the measured values of the lattice parameters a and c for the hcp structure (α phase) in reference Ti and Ti-6Al-4V, as well as Au ion implanted Ti and Ti-6Al-4V. The resulting ratio c/a is included for each case. In pure Ti, the implantation of Au leads to the appearance of the new phase with values of a and c 10.7% larger than the original Ti. In the Ti-6Al-4V alloy, the same is observed in the α phase: a new phase appears with values of a and c again 10.7% larger than the original alloy. In all cases the ratio c/a is very near 1.6, which is typical of the hcp structure. There is a resemblance of these structures with metastable phases obtained from ion mixing experiments leading to various alloys in which the major constituent originally has an hcp structure [17].

There is the possibility of the AuTi₃ phase being present, although only one peak is evident, that of maximum intensity, the (211) peak corresponding to a cubic structure. A TRIM calculation indicates that for the higher fluence (6.5 $\times 10^{20}$ Au ions/m²) the Au concentration at the peak of the implanted Au is approximately 2.3 at. %. This is one tenth of the 25 at. % that corresponds to the AuTi₃ compound, so it is feasible that the compound exists in scattered precipitates. The conditions for a solid solution [18] of Au in Ti are not met: the atomic radii of the two elements are

TABLE II Values of the lattice parameters a and c for the hcp structure (α phase) of reference Ti and Ti-6Al-4V, as well as Au ion implanted Ti and Ti-6Al-4V, measured in this experiment. The resulting ratio c/a is included for each case

	Reference	Implanted
Ti	$a = 0.2950$ nm	$a = 0.3268$ nm
	$c = 0.4686$ nm	$c = 0.5184$ nm
	$c/a = 1.588$	$c/a = 1.586$
Ti-6Al-4V	$a = 0.2925$ nm	$a = 0.3242$ nm
	$c = 0.4670$ nm	$c = 0.5168$ nm
	$c/a = 1.597$	$c/a = 1.594$

very different, the crystal structures are different, the values of electronegativity differ, and they have different valences. Therefore precipitates of AuTi₃ would be expected.

The calculated value of displacements per atom (dpa) is sufficiently large for amorphization to occur. However, not only does the original hcp structure persist, but at the higher values of fluence there is the advent of the new phase, in both the Ti and the Ti-6Al-4V alloy. This phase is formed mainly by structural damage produced by the beam, and not by the formation of compounds.

5. Conclusions

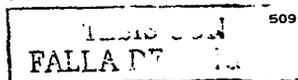
A study of the implantation of 9 MeV Au ions into Ti and the Ti-6Al-4V alloy has been made using various analytical techniques (RBS, XRD, GIXRD, SEM). For both Ti and the Ti-6Al-4V alloy, at values of fluence above 10^{20} Au ions/m², structural damage leads to a new hcp phase, with larger values of lattice parameters a and c than the original material. In all the hcp phases observed (reference and implanted), the value of c/a is close to 1.6, which is typical of the hcp structure. There is also certain evidence of the formation of the AuTi₃ compound. No amorphization is evident in spite of large dpa values.

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge the technical assistance of L. Baños (IIM-UNAM), K. López, J. Cañetas, L. Carapia (ININ), M. Galindo, and M. Guerrero. One of the authors (LRV) was supported by a scholarship from Dirección General de Estudios de Posgrado, U.N.A.M. The support of DGAPA-UNAM Project IN103995 and CONACYT Projects F036-E9109 and G0010-E is also acknowledged.

References

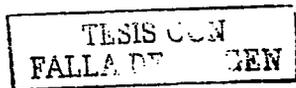
1. B. D. RATNER, A. S. HOFFMAN, F. J. SCHOEN and J. E. LEMONS (eds.), in "Biomedical Science, An Introduction to Materials in Medicine" (Academic Press, 1990).
2. R. BOYER, G. WELSCH and E. W. COLLINGS (eds.), in "Titanium Alloys, Materials Properties Handbook" (ASM International, 1994).
3. M. J. DONACHIE JR., "Titanium: A Technical Guide" (ASM International, 1988).
4. P. SIOGHANSI and E. J. TOBIN, *Surface Coatings and Technology* 83 (1996) 173.
5. H. DAMMAK, A. BARBU, A. DUNLOP, D. LESUEUR and N. LORENZELLI, *Phil. Mag. Letters* 67 (1993) 253.
6. H. DAMMAK, A. DUNLOP and D. LESUEUR, *Phil. Mag.* 79 (1999) 147.
7. R. BOYER, G. WELSCH and E. W. COLLINGS (eds.), in "Titanium Alloys, Materials Properties Handbook" (ASM International, 1994) p. 125.
8. *Idem.*, *ibid.* (ASM International, 1994) p. 488.
9. J. F. ZIEGLER, J. P. HERSACK and U. LITTMARK, "The Stopping and Range of Ions in Solids" (Pergamon Press, 1985).
10. W. K. CHU, J. W. MAYER and M. A. NICOLET, "Backscattering Spectrometry" (Academic Press, 1978).
11. L. R. DODDLETT, *Nucl. Instr. and Methods* 19 (1986) 227.
12. C. R. BROOKS, "Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys" (American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1982) p. 332.



13. *Ibid.*, (American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1982) p. 369.
14. Powder Diffraction File 44-1294, ICDD, 1997.
15. Powder Diffraction File 18-378, ICDD, 1997.
16. G. K. WILLIAMSON and W. H. HALL, *Acta Metall.* 1 (1953) 22.
17. B. X. LIU, *Phys. Stat. Sol. (A)* 94 (1986) 11.

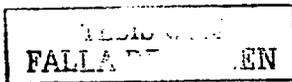
18. M. NASTASI, J. W. MAYER and J. K. HIRVONEN, "Interfacial Interactions: Fundamentals and Applications" (Cambridge University Press, 1996) p. 276.

Received 27 April 1999
and accepted 8 June 2000

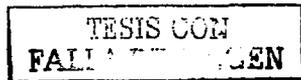


Referencias.

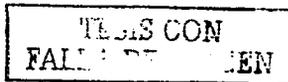
- 1 R. Boyer, G. Welsch y E. W. Collings (Editores), *Titanium Alloys Materials Properties Handbook*, ASM International, USA, 1994.
- 2 I. S. Lee, *Effects of Noble Metal Ion Implantation on Corrosion Inhibition and Charge Injection Capability of Surgical Ti and Ti-6Al-4V*. Thesis (Ph. D.), Tennessee University, Knoxville, USA, 1989.
- 3 D. F. Williams, *Biocompatibility of Clinical Implant Materials*, V1, CRC Press, USA, 1981.
- 4 J. Rickards, *La Física de las Radiaciones en Materia*, UNAM, México, 2001.
- 5 J. S. Williams y J. M. Poate (Editores), *Ion Implantation and Beam Processing*, Academic Press, Australia, 1984.
- 6 J. A. Borders, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **9** (1979) 313.
- 7 F. Torregosa, L. Barrallier y L. Roux, *Thin Solid Films*, **226** No. 2, (1995) 245.
- 8 *Ion Beam Processing Technologies, Sector Study, Final Report*, North American Technology and Industrial Base Organization, USA, 1996.
- 9 Y. Itoh, A. Itoh, H. Azuma y T. Hioki, *Surface Coatings Technology*, **111** No. 2 -3 (1999) 172.
- 10 R. Rodríguez, *Estudio de la Superficies de Ti y Ti-6Al-4V con Tratamiento Térmico e Implantadas con Iones de Au*. Tesis de Licenciatura en Física, Facultad de Ciencias, UNAM, México, 2002.
- 11 J. F. Shackelford, *Introduction to Material Science for Engineers*, 5th Edition, Prentice - Hall, USA, 2000.
- 12 W. D. Callister, *Materials Science and Engineering, an Introduction*, 5th Edition, Jonh Wiley and Sons, USA, 1999.
- 13 J. L. Murray (Editor), *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, ASM International, USA, 1987.
- 14 S. K. Sikka, Y. K. Vohra y R. Chidambaram, *Progress in Materials Science*, **27** (1982) 254.
- 15 T. B. Massalski (Editor), *Binary Alloys Phase Diagrams*, 2^{da} Ed., ASM International, 1990.



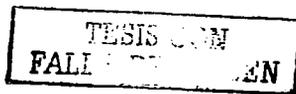
- 16 J. M. Lasheras y J. Carrasquilla, *Ciencia de Materiales*, Editorial Donostiarra, España, 1991.
- 17 W. Hume - Rothery, R. E. Smallman y C. Halworth, *The structure of Metals and Alloys*, Institute of Metals, U. K., 1969.
- 18 L. S. Darken y R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, McGraw - Hill, USA, 1953.
- 19 K. G. Budinski y M. K. Budinski, *Engineering Materials, Properties and Selection*, 6th Edition, Prentice - Hall, USA, 1999.
- 20 H. E. Boyer y T. L. Gall, *Metals Handbook*, American Society for Metals, USA, 1985.
- 21 S. A. Cruz, *Radiation Effects*, **88** (1986) 159.
- 22 M. Nastasi, J. W. Mayer y J. K. Hirvonen, *Ion - Solid Interactions: Fundamental and Applications*, Cambridge University Press, USA, 1996.
- 23 J. F. Ziegler, J. P. Biersack y U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, USA, 1985.
- 24 Sugiyama, H., *Journal of Physics Society of Japan*, **50** (1981) 929.
- 25 Sugiyama H., *Radiation Effects*, **56** (1981) 205.
- 26 M. A. Meyers, K. K. Chawla, *Mechanical Behavior of Materials*, Prentice Hall, USA, 1999.
- 27 C. Lehmann, *Interaction of Radiation with Solids and Elementary Defect Production*, North - Holland Publishing Company, USA, 1977.
- 28 G. K. Kinchin y R. S. Pease, *Rept. Prog. Phys.*, **18** (1955) 1.
- 29 M. W. Thompson, *Defects and Radiation Damage in Metals*, Cambridge, University, Press, 1969.
- 30 M. T. Robinson, *Phil. Mag.*, **12** (1965) 741.
- 31 M. T. Robinson y O. S. Oen, *J. Nucl. Mater.*, **110** (1982) 147.
- 32 P. Sigmund, *Radiation Effects*, **1** (1969) 15.
- 33 J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff y P. V. Thomsen, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, **33** No.10 (1963).
- 34 M. T. Robinson, *Phil. Mag.*, **12** (1965) 741.



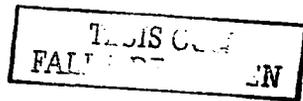
- 35 M. J. Norgett, M. T. Robinson y I. M. Torrens, *Nucl. Eng. Des.*, **33** (1975) 50.
- 36 E. L. Haines y A. B. Wittehead, *Rev. Sci. Instrum.*, **37** (1966) 190.
- 37 P. Sigmund, Sputtering by Ion Bombardment: Theoretical Concepts, en *Sputtering by Particle Bombardment I, Physical Sputtering of Single Element Solids*, R. Behrisch (Editor), Topic in Applied Physics **47**, Springer – Verlag, Alemania, 1981.
- 38 M. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu y H. Tawara, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **31** (1984) 1.
- 39 Y. Yamamura y N. Itoh, Sputtering Yield, en *Ion Beam Assisted Film Growth*, T. Itoh (Editor), Elsevier, Holanda. 1989.
- 40 C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed. Jonh Wiley and Sons, USA, 1996.
- 41 J. A. Brinkman, *Amer. J. Phys.*, **25** (1954) 961.
- 42 J. A. Brinkman, *Amer. J. Phys.*, **24** (1956) 246.
- 43 D. A. Thompson, *Radiation Effects*, **56** (1981) 105.
- 44 J. Lindhard, V. Nielsen y M. Scharff, *Mat. Phys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, **36** No. 10 (1968).
- 45 F. Rossi, D. M. Parkin y M. Nastasi, *Journal of Materials Research*, **4** No. 1 (1989) 137.
- 46 W. S. Sydner y J. Neinfeld, *Physical Review*, **97** (1955) 1636.
- 47 K. B. Winterbon, P. Sigmund y J. B. Sanders, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, **37** No. 14 (1970) 5.
- 48 F. Seitz, J. S. Koehler, *Progress in Solid State Physics*, **2** (1956) 305.
- 49 G. H. Vineyard, *Rad. Effects*, **29**, (1976) 245.
- 50 M. W. Thompson y R. S. Nelson, *Phil. Mag.*, **7** (1962) 2015.
- 51 P. Sigmund, *Appl. Phys. Letts.*, **14** (1969) 114.
- 52 R. Kelly, *Radiation Effects*, **32** (1977) 91.
- 53 R. Kelly, *Surface Science*, **90** (1979) 280.
- 54 M. Szymonski y A. E. deVries, *Phys. Letts.*, **63 A** (1977) 359.



- 55 J. A. Davies, Collision Cascades and Spike Effects, en *Surface Modification and Alloying, by Laser, Ion and Electron Beams*, J. M. Poate, G. Foti y D. C. Jacobson (Editores), Plenum Press, USA, 1983.
- 56 R. S. Walker y D. A. Thompson, *Radiation Effects*, **37** (1978) 113.
- 57 G. J. Dienes y G. H. Vineyard, *Radiation Effects in Solids*, Interscience Publishers, New York, 1957.
- 58 E. C. H. Silk, y R. S. Barnes, *Philosophical Magazine*, **4** (1959) 970.
- 59 P. B. Price y R. M. Walker, *Journal of Applied Physics*, **33** (1962) 3400.
- 60 D. A. Young, *Nature*, **182** (1958) 375.
- 61 P. B. Price y R. M. Walker, *Journal of Applied Physics*, **33** (1962) 3407.
- 62 D. V. Morgan y D. Van Vliet, *Contemp. Phys.*, **11** (1970) 173.
- 63 A. Dunlop, P. Legrand, D. Lesueur, N. Lorenzelli, J. Morillo, A. Barbu y S. Bouffard, *Europhysics Letters*, **15** (1991) 765.
- 64 H. Dammak, A. Barbu, A. Dunlop, D. Lesueur y N. Lorenzelli, *Philosophical Magazine Letters*, **67** No. 4 (1993) 253.
- 65 F. A. Shunk, *Constitution of Binary Alloys, Second Supplement*, McGraw – Hill, USA, 1969.
- 66 P. Duwez, *Prog. Solid State Chem.*, **3** (1967) 377.
- 67 P. Duwez, R. H. Willens, W. Klement, *Journal of Applied Physics*, **31** (1960) 1136.
- 68 S. Mader, H. Widmer, F. M. d'Heurle y A. S. Nowik, *Applied Physics Letters*, **3** (1963) 201.
- 69 S. Mader, A. S. Nowik y H. Widmer, *Acta Metallurgica*, **15** (1967) 203.
- 70 G. Carter y W. A. Grant, *Nuclear Instruments and Methods*, **199** (1982) 17.
- 71 Y. K. Vohra, E. S. K. Menon, S. K. Sikka, y R. Krishnan, *Acta Metallurgica*, **29** (1981) 457.
- 72 M. P. Usikov y V. A. Zilvershtein, *Physica Status Solidi a*, **19** (1973) 53.
- 73 Y. K. Vohra, S. K. Sikka, E. S. K. Menon y R. Krishnan, *Acta Metallurgica*, **28** (1980) 683.



- 74** A. Rabinkin, M. Talianker y O. Botstein, *Acta Metallurgica*, **29** (1981) 691.
- 75** H. Dammak, A. Dunlop y D. Lesueur, *Philosophical Magazine A*, **79** No.1 (1999) 147.
- 76** B. X. Liu, M. A. Nicolet y S. S. Lau, *phys. stat. sol (a)* **73** (1982) 183.
- 77** B. X. Liu, *phys. stat. sol (a)* **75** K77 (1983).
- 78** B. X. Liu, *phys. stat. sol (a)* **94** (1986) 11.
- 79** H. Jones en: *The Theory of Brillouin Zones in Electronic States in Crystals*, North Holland Publishing Company, Holanda, 1960.
- 80** G. S. Was, *Progress in Surface Science*, **32** (1990) 311.
- 81** R.G. Herb, *Nuclear Instruments and Methods* **122** (1974) 276.
- 82** R. G. Herb en *Nuclear and Particle Physics Source Book*, editor S. P. Parker, McGraw-Hill, 1987, p. 449.
- 83** H. E. Wegner, et.al. en *Nuclear and Particle Physics Source Book*, editor S. P. Parker, McGraw-Hill, 1987, p. 403.
- 84** V. E. Krohn, *Journal of Applied Physics*, **33** No.12 (1962) 3523.
- 85** *Goodfellow Catalogue 1995/96*.
- 86** W.K. Chu, J.W. Mayer y M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, 1978.
- 87** G. F. Vander Voort y G. M. Lucas, *Advanced Materials & Processes*, **9** (1998)21.
- 88** L.R. Doolittle, *Nuclear Instruments and Methods*, **15** (1986) 227.
- 89** J. R. Tesmer y Michael Nastasi, (Editores), *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, Materials Reserch Society, 1995, p. 498 y 501.
- 90** Powder Diffraction File 44-1294, ICDD, 1997.
- 91** P. E. Werner, L. Eriksson y M. Westdahl, *Journal of Applied Cristallography*, **18** (1985) 367.
- 92** R. G. Garvey, *Least Squares Unit Cell Refinement Inedxing*, North Dakota State University, USA, 1990.
- 93** R. Trejo – Luna, L. R. De la Vega, J. Rickards, C. Falcony y M. Jergel, *Journal of Materials Science*. **36** (2001) 503.



- 94 Powder Diffraction File 18-578, ICDD, 1997.
- 95 G. K. Williamson y W. H. Hall, *Acta Metallurgica* **1** (1953) 22.
- 96 *Handbook of Chemistry and Physics* 72nd Edition, D. R. Lide (Editor), CRC Press, 1992.
- 97 P. Sigmund, *Applied Physics Letters*, **25** (1974) 169.
- 98 Y. P. Sharkeev, S. A. Gashenko, O. V. Pashenko y V. P. Krivobokov, *Surface and Coatings Technologies*, **91** (1997) 20.
- 99 J. C. Liu y J. W. Mayer, *Nuclear Instruments and Methods*, **B19/20** (1987) 538.
- 100 P.M. de Wolff, *Journal of Applied Crystallography*, **1** (1968) 108.

