



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Irradiación iónica de titanio y su estudio en la
absorción de hidrógeno

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
FÍSICA

PRESENTA:
NANCY GARCÍA ZÚÑIGA

ASESOR DE TESIS:
DRA. ALEJANDRA LÓPEZ SUÁREZ



Ciudad Universitaria, D.F.

Julio de 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Hoja de datos

1. Datos del alumno

García Zúñiga Nancy

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

410011621

2. Datos del tutor

Dra. Alejandra López Suárez

3. Datos del sinodal 1

Fís. René Ortega Alvarado

4. Datos del sinodal 2

Dra. Monserrat Bizarro Sordo

5. Datos del sinodal 3

Dr. Carlos Raúl Magaña Zavala

6. Datos del sinodal 4

M. en C. Patricia Raquel Avilés Mandujano

7. Datos del trabajo escrito

Irradiación iónica de titanio y su estudio en la absorción de hidrógeno

66 p, 2015

*Dedicado a
mis padres y hermano*

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mis padres, quienes me brindaron todo el apoyo necesario para estudiar una carrera, y que pese a todas las adversidades que se presentaron en el camino nunca dejaron de respaldarme con el único objetivo de que continuara con mis estudios. A mi hermano, quien de alguna manera sembró en mí la curiosidad e interés por la física, y que además siempre estuvo ahí para motivarme.

A la Dra. Alejandra López Suárez, quien me permitió ser partícipe de este proyecto de investigación, además de apoyarme y guiarme durante todo el proceso, desde mi servicio social hasta la elaboración de este trabajo.

A mis amigos con quienes compartí grandes y valiosos momentos. Y que además estuvieron siempre cerca para brindarme su apoyo cuando fue necesario.

A los profesores de la Facultad de Ciencias que contribuyeron y fueron parte de mi formación académica, pero más agradecida estoy con aquellos que hicieron una mejor versión de mí.

Doy gracias a todos aquellos quienes hicieron posible la realización del trabajo de investigación. Al Sr. Karim López, al Ing. Francisco Jaimes y al Ing. Mauricio Escobar por su apoyo en el acelerador Pelletron. Al M. en C. Juan Gabriel Morales por su apoyo durante la hidrogenación de las muestras. Al Sr. Melitón Galindo por su ayuda durante la preparación de las muestras. Al laboratorio LAREC, en particular a Antonio Morales por su apoyo en la realización de los estudios de difracción de rayos X.

A las becas otorgadas por DGAPA-PAPIIT con el proyecto IN-100213 y CONACYT con el proyecto 99224.

A todos y cada uno de mis sinodales, quienes revisaron e hicieron valiosos comentarios sobre este trabajo.

A todos ellos y muchas personas más, mil gracias, porque sin su participación, de manera directa o indirecta, la realización y conclusión de este trabajo no hubiera sido posible.

Índice general

Objetivos	v
Introducción	vi
1. Almacenamiento de hidrógeno en metales	1
1.1. El hidrógeno como combustible	1
1.2. Hidruros metálicos	3
1.3. Propiedades del titanio	4
2. Interacción de iones energéticos con la materia	6
2.1. Procesos de interacción de iones energéticos con sólidos	6
2.1.1. Sección eficaz	7
2.1.2. Poder de frenado electrónico y nuclear	8
2.1.3. Trayectoria y alcance de los iones	10
2.2. Implantación iónica	11
3. Técnicas de análisis: ERDA y XRD	13
3.1. Análisis de Iones en Retroceso (ERDA)	13
3.1.1. Conceptos físicos de ERDA	14
3.1.2. Análisis de las muestras	16
3.1.3. Absorbedor para medidas de ERDA	19

3.2. Difracción de rayos X (XRD)	19
3.2.1. Ley de Bragg	20
4. Desarrollo experimental	22
4.1. Preparación de muestras	22
4.2. Hidrogenación	23
4.3. Acelerador Pelletron	24
4.3.1. Línea de implantación	26
4.3.2. Línea de análisis: Cámara de análisis	27
4.3.3. Detectores de radiación	28
4.4. Experimento ERDA	30
4.5. Análisis de muestras usando XRD	31
5. Resultados	33
5.1. Resultados ERDA	33
5.2. Resultados XRD	42
6. Conclusiones	50
A. Dispersión de Rutherford	52
A.1. Sección diferencial de Rutherford	52
A.2. Retrodispersión de Rutherford (RBS)	54
Bibliografía	55

Objetivos

El presente trabajo tiene como objetivo principal modificar muestras de titanio mediante la irradiación de iones, para posteriormente someterlas a un proceso de hidrogenación, y estudiar la capacidad de absorción de hidrógeno en los materiales.

Se irradiarán muestras de titanio a diferentes energías y fluencias, usando el acelerador-implantador Pelletron de 3 MeV, del Instituto de Física de la UNAM.

Tras la irradiación, las muestras serán hidrogenadas con un tratamiento térmico en una atmósfera de hidrógeno y argón, variando la temperatura de hidrogenación.

Posteriormente se realizará un estudio de la absorción de hidrógeno en estas muestras modificadas mediante un análisis ERDA, en el mismo acelerador.

Se evaluarán los parámetros que favorecen la absorción de hidrógeno en las muestras, tales como la fluencia de irradiación, la energía de los iones irradiados y la temperatura de hidrogenación.

Además se deberá estimar la concentración de hidrógeno presente en las muestras.

Introducción

Debido al uso desmesurado de los combustibles fósiles como fuente principal de energía en nuestra sociedad, se prevé que éstos lleguen a agotarse en poco tiempo, ya que se trata de fuentes no renovables. Aunque se han desarrollado nuevas y mejores tecnologías para la localización de yacimientos petroleros y la explotación del combustible, la búsqueda de los mismos cada vez es más complicada. Frente a esta situación se ha venido desarrollando investigación y tecnología que involucra el uso de energías alternativas, entre las cuáles se puede mencionar al hidrógeno [1].

El hidrógeno es el elemento más ligero y abundante en el Universo, el cual puede ser utilizado como combustible, ya que al reaccionar químicamente con el oxígeno produce agua y libera energía. El hidrógeno no sólo puede generar energía, también permite almacenarla y transportarla; estas características lo convierten en un combustible ideal tanto para aplicaciones móviles como fijas; además ayuda a minimizar los efectos adversos sobre el medio ambiente [2].

Uno de los retos en el desarrollo de la economía del hidrógeno es su almacenamiento. Para poder utilizar al hidrógeno como combustible éste debe ser almacenado de forma segura en un medio que permita su absorción, almacenamiento y desorción, así como su fácil transporte. Por lo que parte de la investigación desarrollada está enfocada en encontrar materiales que absorban de manera óptima al hidrógeno. Entre los materiales reportados con dichas características se encuentran los hidruros metálicos [3,4]. Se trata de metales que pueden absorber hidrógeno formando hidruros, como lo es el titanio. Sin embargo, los estudios continúan con el propósito de encontrar materiales que muestren mejores propiedades para el almacenamiento de tal combustible.

En este trabajo se estudió la absorción de hidrógeno por parte de titanio modificado por la irradiación de iones (^1H), el cual ha sido estructurado en seis capítulos y un apéndice.

El capítulo 1 brinda al lector, de forma breve, una visión histórica sobre el surgimiento de la necesidad de contar con fuentes alternativas de energía, pues el combustible de mayor

uso en la actualidad es el petróleo; sin embargo, por tratarse de una fuente perecedera éste habrá de agotarse un periodo de tiempo. Así mismo se proporciona una reseña general sobre el surgimiento del hidrógeno como combustible, indicando las características que lo hacen tan atractivo para ser utilizado como una fuente de energía, entre ellas se destaca su gran abundancia en la naturaleza y el que puede ser utilizado como combustible en las distintas modalidades de transporte.

Al ser los hidruros metálicos un medio para almacenar hidrógeno, es importante conocer algunas características generales de los mismos, así como las ventajas que tiene el uso de éstos respecto a otras formas de almacenamiento. Además es importante conocer cómo se produce la absorción del hidrógeno en los metales, proceso que se inicia con la adsorción de la molécula de hidrógeno en la superficie del sólido. Particularmente es importante conocer las propiedades del titanio, pues en este estudio es el metal que se ha utilizado como almacenador de hidrógeno, esta información será encontrada también en el capítulo 1.

Se ha mencionado que las muestras de titanio en este estudio fueron irradiadas con iones, siendo las energías de irradiación de 700 keV y 1500 keV. Por tratarse de iones energéticos es conveniente conocer los procesos de interacción de los mismos con la materia, así mismo identificar las variables físicas involucradas, como lo son: el poder de frenado, la sección eficaz, la trayectoria y el alcance de los iones implantados. Teniendo esto como antecedente es posible explicar la técnica de implantación de iones y cómo ésta produce modificación en los materiales, en la cual hay un daño en la estructura original asociado a los iones implantados. Estos daños producidos en el material dan como resultado cambios en las propiedades del mismo, que pudieran ser de tipo mecánico, ópticas, entre otras. Tal contenido será encontrado en el capítulo 2.

Una vez que las muestras fueron irradiadas y posteriormente hidrogenadas, requirieron de un análisis que permitiera conocer el perfil de concentración de hidrógeno en cada muestra, así como un análisis que proporcionara información al respecto de los compuestos presentes en las mismas, estos análisis corresponden a ERDA (técnica de origen nuclear) y XRD, respectivamente. En el capítulo 3 son sentadas las bases teóricas para ambas técnicas.

En el capítulo 4 se describe el desarrollo experimental llevado a cabo durante la realización del estudio. Éste comienza con la preparación de las muestras, que involucra la obtención de las muestras de titanio y el pulido de las mismas para su posterior irradiación y análisis en el acelerador Pelletron del Instituto de Física, así como su hidrogenación. En este capítulo se ha introducido adicionalmente una sección donde se explica de manera muy general el funcionamiento y los componentes del acelerador, describiendo de manera particular la línea de implantación y la línea de análisis, las cuáles fueron utilizadas durante el

estudio. También se describe de manera detallada el proceso del tratamiento térmico para hidrogenar a las muestras, así como el experimento ERDA. Se incluye además un breve resumen sobre los detectores de radiación de estado sólido, ya que éstos son los que permiten detectar a las partículas provenientes de la muestra. Para finalizar el capítulo se describe de forma muy general el equipo utilizado para el análisis XRD, el cual se encuentra también en el Instituto de Física.

Los resultados obtenidos tras realizar ERDA y XRD a las muestras son presentados en el capítulo 5. Entre los cuales se encuentra que las muestras hidrogenadas a 600°C presentan mayor concentración de hidrógeno, respecto a las hidrogenadas a temperaturas menores, esto para muestras irradiadas con la misma afluencia y energía de irradiación. También, que la presencia de hidruros metálicos en las muestras es producto del tratamiento térmico durante la hidrogenación y no de la irradiación de iones. Posteriormente en el capítulo 6 son expuestas las conclusiones del estudio realizado.

Adicionalmente se integró un apéndice a este trabajo en el cual se aborda cómo es obtenida la sección diferencial de Rutherford y se menciona en qué consiste la técnica RBS, que aunque no fue utilizada explícitamente para el estudio, es importante conocerla ya que RBS y ERDA son técnicas complementarias.

Capítulo 1

Almacenamiento de hidrógeno en metales

1.1. El hidrógeno como combustible

Desde siempre la humanidad se ha valido de los recursos que la propia naturaleza le provee para satisfacer sus necesidades. En el aspecto energético, ha logrado cubrir su demanda a lo largo de la historia, con insumos como la madera, el carbón, el petróleo y el gas natural; sin embargo, estos elementos provienen de fuentes perecederas, y el día que lleguen a agotarse se tendrá que hacer uso de nuevos recursos para cubrir las demandas energéticas.

Los combustibles fósiles han sido hasta nuestros tiempos las formas más eficientes de abastecer energéticamente a la sociedad; así como el carbón desplazó a la madera, éste fue a su vez desplazado por el petróleo. A principios del siglo XX el petróleo tenía ganado un terreno mínimo, generando menos del 4% de la energía mundial. Sorprendentemente tan sólo en 70 años el consumo del petróleo era 200 veces mayor que en sus inicios, época en la cual se produjo una crisis del petróleo, producto de la guerra árabe-israelí, hecho que generó conciencia sobre la dependencia energética basada en el petróleo. Por esta razón varios países como Estados Unidos, comenzaron la búsqueda de fuentes alternativas, sin dejar de lado la exploración de nuevos yacimientos.

Actualmente se estima que más del 85% de la demanda energética está sustentada por combustibles fósiles, del cual el petróleo cubre el 40%, el carbón un 22% y el gas natural el 23% [1]. Estos porcentajes evidencian una fuerte dependencia del petróleo sobre otros combustibles. Este hidrocarburo ha sido favorecido debido a que se trata de un combustible

versátil, cuyos derivados engloban gasolina para transportes, parafinas, plásticos, lubricantes, PVC, entre otros. Sin embargo, el petróleo es un recurso no renovable que ha sido explotado de manera continua y en forma creciente, lo cual ha motivado una búsqueda incesante del llamado *oro negro*; para ello se han desarrollado nuevas y mejores tecnologías que permitan la localización y extracción del crudo. Con la sustracción diaria del combustible, la disponibilidad del mismo comienza a disminuir, y aunque se ha predicho el agotamiento del mismo, este hecho aún no se ha evidenciado de forma clara, pero los expertos en el tema pronostican que es cuestión de años para que esto ocurra.

Sería drástico plantear un escenario donde un día despertáramos y que no hubiera más petróleo por extraer. Afortunadamente la investigación en torno a nuevas formas de obtener energía no es algo reciente, el problema ha sido planteado desde el siglo pasado; de esta manera han surgido y desarrollado múltiples propuestas y tecnologías que involucran el uso de las llamadas energías renovables, como lo son la eólica, la solar, la hidráulica y la geotérmica, así como el uso del hidrógeno.

Entre los precursores que dejaron entrever el potencial del hidrógeno está John Burden Sanderson Haldane, quien desarrolló un artículo en favor del hidrógeno al intuir que en la energía del hidrógeno estaría el combustible del futuro, como lo hizo saber al pronunciar una conferencia en la Universidad de Cambridge en 1923. Completando su trabajo, realizó una tesis en la cual explicaba a detalle cómo sería la explotación y el aprovechamiento de tal elemento; sin embargo sus propuestas no despertaron mayor interés [1].

La historia del hidrógeno como combustible se puede situar en los años veinte y treinta, cuando aviones lo utilizaban como tal; sin embargo el uso del mismo no trascendió. Fue hasta la crisis del petróleo en 1973 que se retomó la idea de usar al hidrógeno como fuente energética. Durante los años siguientes algunos países comenzaron a invertir en investigación del hidrógeno, pero con el paso de la crisis las inversiones para tal propósito decayeron drásticamente. Éstas tomaron fuerza nuevamente para los años 90 al publicarse artículos donde se alertaba sobre los efectos producidos al medio ambiente por la emisión de CO_2 , resultado de la quema de los combustibles fósiles; desde entonces se ha venido trabajando en investigaciones relacionadas con el hidrógeno de manera paulatina, tanto por organismos públicos, como privados.

Pero, ¿qué hace tan atractivo al hidrógeno? El hidrógeno es el elemento más ligero que existe en la naturaleza, y se encuentra de manera abundante en agua, hidrocarburos y materia orgánica. Su combustión no origina daños ambientales y la energía que puede almacenar y transportar es grande, incluso comparada con la del gas natural y el petróleo. Se trata de un gas muy volátil, que al combinarse con oxígeno origina agua liberando calor.

Además, el hidrógeno como combustible puede ser empleado tanto en transporte aéreo, terrestre y marítimo, así como combustible doméstico; y por si fuera poco, puede ser una fuente de electricidad. Actualmente su producción sigue siendo costosa, pero las investigaciones y el desarrollo de tecnologías podrían disminuir dichos costos para hacerlo redituable y así dar paso al denominado por muchos como *el combustible del futuro*.

1.2. Hidruros metálicos

Existen varias formas de almacenar al hidrógeno, puede ser en su forma líquida, gaseosa o sólida. Para la primera de ellas la cantidad que puede acumularse es grande, sólo que el hidrógeno debe mantenerse a una temperatura menor a los 253°C bajo cero para conservar su fase líquida. En la forma gaseosa puede ser depositado en forma compacta en recipientes que deben ser especiales para soportar altas presiones. Finalmente existe la forma sólida, en la cual el hidrógeno se almacena en forma de un compuesto denominado *hidruro metálico*.

Los hidruros metálicos son compuestos químicos formados por un metal (M) e hidrógeno (H), cuya reacción se puede ver en la ec. (1.1). En general la formación de un hidruro está dada por la absorción del gas hidrógeno, entonces la forma de producirlo consiste básicamente en poner un metal en contacto con hidrógeno molecular (H_2).



Los materiales sólidos, particularmente los metales, tienen la propiedad de *adsorber* moléculas, átomos o iones al encontrarse en presencia de ellos. Cuando una molécula se acerca lo suficiente a la superficie del sólido se establece una interacción en el sistema de tipo electrónica llegando a establecer un enlace químico. El proceso de fijado de la molécula en la superficie del sólido se conoce como *adsorción química* o *quimisorción* (ver figura 1.1).

Algunas características que pueden mencionarse sobre la quimisorción es que ocurre de manera selectiva; esto es, sólo algunos sitios superficiales adsorben a ciertas moléculas, la interacción electrónica produce la formación de un enlace químico, reacción que genera calor; además ésta requiere del suministro de energía para iniciar el proceso, la cual es conocida como energía de activación, y ésta puede ser de tipo térmica [5, 6].

Además muchas moléculas se disocian durante la quimisorción, tal es el caso del H_2 , en el cual se rompe el enlace $\text{H} - \text{H}$, permitiendo así que cada átomo de hidrógeno interactúe de manera independiente con el sólido.

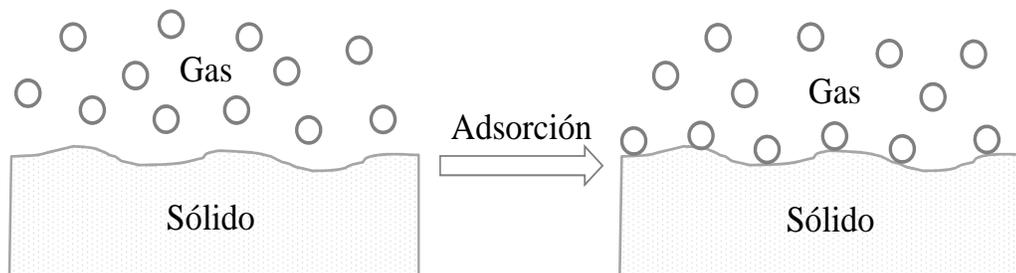


Figura 1.1: Esquema ilustrativo de la adsorción de hidrógeno en la superficie de un sólido.

Una vez que el H_2 se ha adsorbido en la superficie del metal en su forma atómica, si se aumenta la temperatura, el hidrógeno comenzará a penetrar en la red cristalina del metal, incrustándose como átomos intersticiales (impurezas).

Las impurezas continuarán produciéndose pero de manera finita y limitada, hasta un punto de saturación en el cual la concentración y la presión llegan a ser críticas, hasta entonces se da inicio al denominado hidruro metálico.

Una vez que se lleva a cabo la transición del metal a hidruro metálico, éste comenzará a absorber cantidades de hidrógeno, siempre y cuando la presión del gas siga aumentando, convirtiéndose hasta entonces en un almacenador de hidrógeno.

Los hidruros metálicos al encontrarse en forma sólida tienen la ventaja de ser portables y a su vez pueden ser almacenados con relativa facilidad.

Dada la capacidad de los diferentes hidruros metálicos para absorber el hidrógeno, parte de la investigación se enfoca en encontrar hidruros más eficientes. Un posible candidato del cual se ha desarrollado investigación es el *hidruro de titanio* [7].

1.3. Propiedades del titanio

La historia del titanio (Ti) como metal estructural data de 1952 [8]. Se trata de un elemento químico con número atómico 22, cuya abundancia en la naturaleza lo hace posicionarse en cuarto lugar, aunque no se le encuentra en estado puro. Por tratarse de un metal de transición pertenece al grupo IVa de la tabla periódica, el cual posee una temperatura de fusión de $(1670 \pm 5)^\circ\text{C}$ y su punto de ebullición se encuentra a los 3260°C , mientras que su densidad es de 4.54 g/cm^3 , que lo hace más ligero que el hierro. Es un material paramagnético y muy resistente a la corrosión y oxidación, propiedades por las cuales ha ganado bastante terreno en diferentes industrias.

El titanio se manifiesta en dos formas cristalinas (ver figura 1.2). Estas alotropías son la fase α , cuya estructura cristalina es del tipo hexagonal compacta (HCP) a temperatura ambiente, prevaleciendo hasta los 883°C , y la fase β , que adopta una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), siempre y cuando el material sea sometido a temperaturas mayores a los 883°C [7].

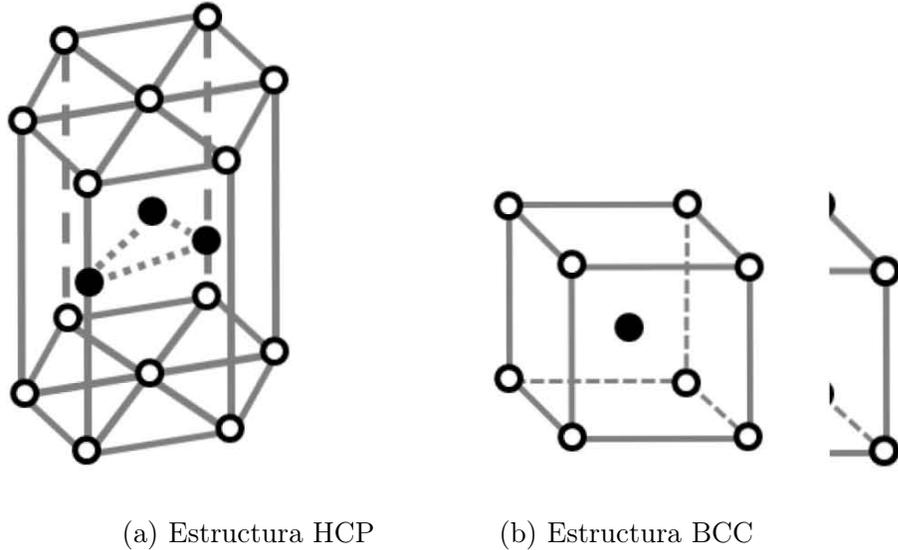


Figura 1.2: Formas alotrópicas del titanio.

El titanio tiene una fuerte afinidad por los gases hidrógeno, nitrógeno y oxígeno. En el caso del hidrógeno éste puede ser absorbido al elevar la temperatura y a su vez removido de las aleaciones de titanio por un templado en vacío. Por estas razones es que puede ser utilizado como almacenador de hidrógeno.

Otros usos que tiene el titanio están relacionados con la ingeniería biomédica, pues se trata de un material biocompatible que está siendo utilizado para fabricar prótesis, implantes dentales, material quirúrgico y demás.

Por otro lado, en industrias como la automotriz, aérea y espacial, está siendo empleado para la fabricación de elementos propios de estas áreas, debido a que presenta dureza, ligereza y resistencia a altas temperaturas.

También al ser resistente a la corrosión puede ser empleado en la industria marítima, para fabricar hélices y ejes de timón, ya que éstos se encuentran en presencia de agua salada que es un agente corrosivo.

Capítulo 2

Interacción de iones energéticos con la materia

2.1. Procesos de interacción de iones energéticos con sólidos

Cuando partículas cargadas interactúan con la materia se producen efectos que dependen del tipo de partícula, de su energía y del medio material.

Los iones energéticos son átomos que viajan a altas velocidades, por lo cual representan un tipo de radiación, que pueden modificar las propiedades de materiales sólidos al interactuar con ellos. Específicamente esta sección se restringe a estudiar la interacción con la materia de átomos cuya carga neta sea positiva; es decir, iones positivos.

De manera general las radiaciones producen efectos en los materiales tales como la ionización, la excitación y los desplazamientos atómicos. Estos son precedidos por reacciones químicas, cambios estructurales, calentamiento, producción de luz y en general cambios en las propiedades físicas en el material [9].

La primera interacción del ion con los átomos del medio es de tipo coulombiana. Las interacciones ocurren principalmente con los electrones y en menor medida con los núcleos, debido a que el radio del núcleo es mucho menor que cualquier radio electrónico.

Las interacciones con los electrones producen ionización y excitación en el material, procesos que le significan una pérdida continua de energía al ion hasta llegar al reposo, produciéndose el denominado frenado electrónico. En cambio, cuando las interacciones son

con los núcleos se produce un frenado nuclear.

2.1.1. Sección eficaz

En términos generales, la interacción entre dos partículas es descrita por la sección eficaz, la cual proporciona una medida de probabilidad de que ocurra una interacción dada [9].

Cuando un haz de iones energéticos es dirigido a un blanco delgado, compuesto de centros dispersores, existe una probabilidad de que cada centro produzca una dispersión en la dirección θ , llamada *sección transversal o eficaz*, denotada por σ . Los proyectiles desviados a un ángulo θ , respecto de la dirección de incidencia, son colectados por un detector a un ángulo sólido $d\Omega$, de tal forma que del número total de partículas incidentes Q en el blanco, sólo dQ son registradas por el detector (ver figura 2.1).

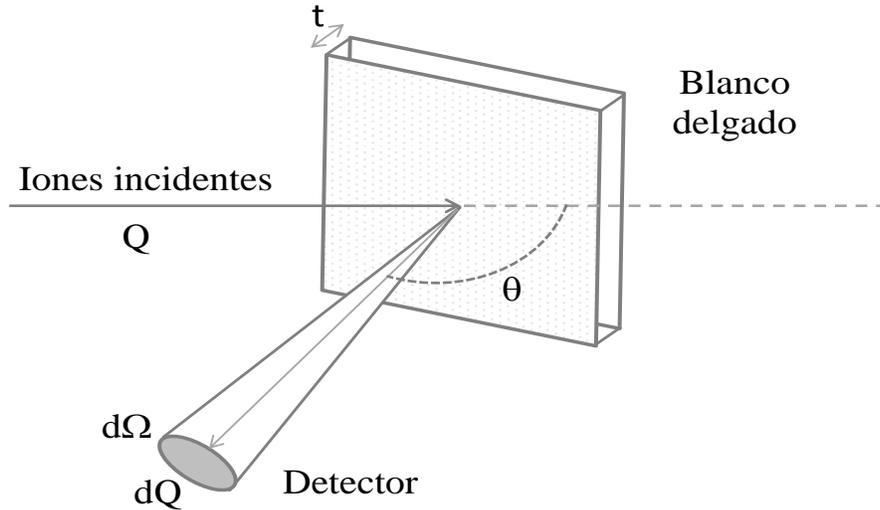


Figura 2.1: Esquema ilustrativo para exponer el concepto de sección eficaz.

Entonces, se puede definir la sección eficaz diferencial como se muestra en la ec. (2.1).

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{Nt} \left[\frac{1}{Q} \left(\frac{dQ}{d\Omega} \right) \right], \quad (2.1)$$

donde Nt corresponde al número de átomos por unidad de área del blanco, denominada como densidad areal.

La sección diferencial es dependiente de θ , ángulo al cual es colocado el detector. De esta manera si el detector es colocado en otra dirección la probabilidad de dispersión puede

variar. Además depende del ion incidente, así como de su energía y las características del centro dispersor.

Cuando el proyectil es una partícula cargada positivamente se produce una dispersión de Rutherford, cuya sección eficaz en el sistema de laboratorio se obtiene en el apéndice A.1 y es:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_\theta = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0}\right)^2 \frac{1}{\text{sen}^4\theta} \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \text{sen}\theta\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \text{cos}\theta \right\}^2}{\left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \text{sen}\theta\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (2.2)$$

La forma de concebir la sección eficaz sería representarla como un disco de área σ normal al haz incidente, por lo que un disco de mayor área tendría mayor probabilidad de dispersión.

2.1.2. Poder de frenado electrónico y nuclear

Un ion energético, de energía E , al penetrar en un material va perdiendo energía gradualmente debido a las interacciones con electrones y núcleos que encuentra a su paso, por lo que el proyectil comienza a frenarse progresivamente hasta llegar al reposo. Así por cada distancia Δx recorrida, en un material dado, el ion pierde una energía ΔE (ver figura 2.2) que deposita en el blanco por diversos procesos, a esta energía perdida por unidad de longitud recorrida se le denomina *poder de frenado* ($-dE/dx$), cuyas unidades son (energía/distancia), bajo el supuesto que el ion sigue una trayectoria rectilínea [9].

El poder de frenado total de una partícula se puede descomponer en electrónico y nuclear. El primero de ellos se origina por las interacciones con los electrones, de tipo inelásticas, dando lugar a procesos de ionización y excitación, los cuales le representan al ion la pérdida de una pequeña fracción de su energía, esto por la gran diferencia de masas; además debido a la gran densidad electrónica de la materia, la pérdida de energía se puede considerar prácticamente continua y el número de eventos debe ser muy grande para producir el frenado. Una de las características de este tipo de frenado, es que las trayectorias que describe son esencialmente rectas, pues los electrones no alcanzan a desviar al proyectil [9].

Por otro lado, el poder de frenado nuclear se produce por los choques elásticos del ion con los átomos completos del blanco. En este tipo de interacciones el proyectil puede ser

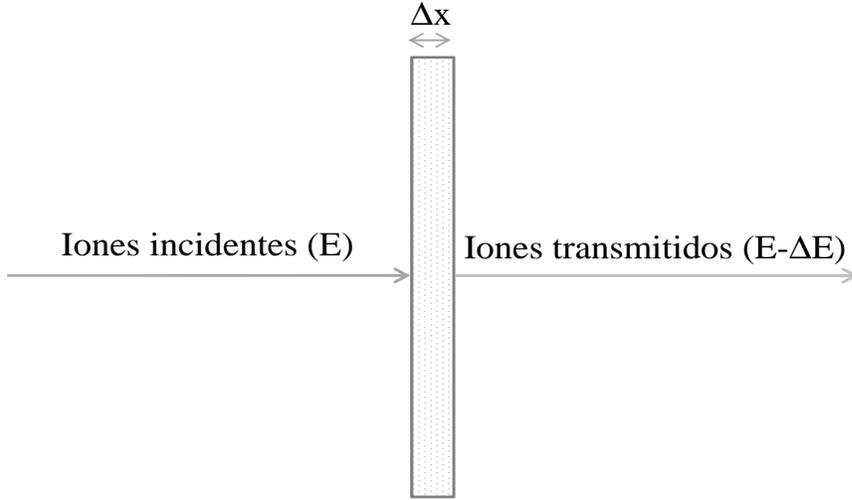


Figura 2.2: Representación de la pérdida de energía de iones al atravesar un blanco delgado.

desviado debido a que las masas son comparables, así que los átomos pueden ser desplazados ocasionando daños estructurales. Este frenado es importante cuando la velocidad del proyectil es pequeña y da lugar a trayectorias quebradas. Para que se lleve a cabo el frenado en este caso particular, el número de eventos que se requiere es menor, ya que el ion puede ceder gran parte de su energía en una sola colisión.

Entonces el poder de frenado total corresponde a la suma de ambos, como puede verse en la ec. (2.3).

$$-\frac{dE}{dx} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_e + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_n. \quad (2.3)$$

Cabe señalar que el frenado total del proyectil es resultado de un gran número de eventos y que el poder de frenado depende de la energía del ion incidente, así como del número atómico del proyectil y del blanco, por lo cual se define el *poder de frenado másico* como el poder de frenado por densidad atómica (ver ec. (2.4)).

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \left(-\frac{dE}{dx}\right), \quad (2.4)$$

con N la densidad del material.

2.1.3. Trayectoria y alcance de los iones

Los iones que penetran en un material sufren leves desviaciones en su recorrido producto del frenado electrónico, cuando va a alta velocidad, y del frenado nuclear, cuando su velocidad es menor. Así, la trayectoria descrita por un proyectil es aleatoria y tridimensional [9].

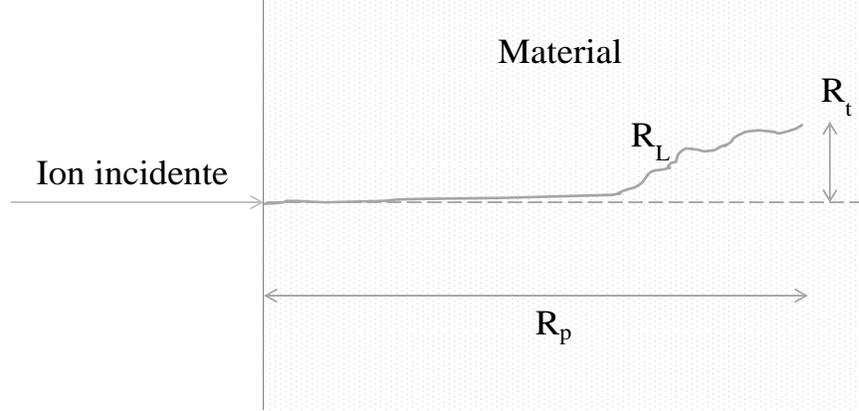


Figura 2.3: Representación de la trayectoria y alcance de iones en un material.

Para describir el trayecto de una partícula, de energía inicial E_0 , a través de un material se definen los conceptos de *alcance lineal* (R_L), el cual corresponde a la distancia total recorrida sobre la trayectoria (ver ec. (2.5)), desde el punto de incidencia hasta su detención, *alcance proyectado* (R_p), que representa la distancia proyectada en la dirección de incidencia del ion, esto es, la profundidad a la cual se detiene el ion en el material, y *alcance transversal* (R_t), que es la proyección de R_L en dirección perpendicular al proyectil. Estos se pueden observar en la figura 2.3.

$$R_L(E_0) = \int_{E_0}^0 \left(-\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE. \quad (2.5)$$

Sin embargo, en general no se trabaja con un solo ion, sino con un haz de ellos. Por esta razón se habla de distribuciones $W(R_L)$, $W(R_p)$ y $W(R_t)$.

Existe un grupo de programas con los cuales se puede calcular el poder de frenado así como el alcance de los iones en diferentes materiales usando un tratamiento mecánico-cuántico de las colisiones entre iones-átomos, llamado *SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter)*. Este programa fue desarrollado por Ziegler y Biersack y se basa en la técnica de Monte Carlo; que permite determinar la pérdida total de energía y otras características relacionadas con la trayectoria de un ion al penetrar en algún material.

Uno de los programas con los que cuenta SRIM, es *TRIM (Transport of Ions in Matter)*, el cual permite visualizar las trayectorias de los iones en diferentes materiales. Éste toma como información de referencia el tipo de ion incidente y su energía, la composición del material donde penetra el ion; proporcionando información acerca de la distribución final de los iones en el material, el daño producido, el esparcimiento, la ionización producida a lo largo de la trayectoria, los alcances proyectado y transversal.

2.2. Implantación iónica

Existen técnicas que permiten la modificación de materiales, una de ellas es la *implantación de iones*, que consiste en bombardear con un haz de iones monoenergéticos la superficie de un material en una misma dirección, de tal forma que éstos penetren y se ubiquen a cierta profundidad en el material, debido a las interacciones con los electrones y núcleos que producen un frenado total, de tal forma que quedan depositados al interior del material (ver figura 2.4). Para llevarla a cabo usualmente se utilizan aceleradores de partículas de energías que van de los keV hasta unos cuantos MeV, con las cuales llegan a penetrar en el orden de micras, esto dependerá del tipo de material, del ion, así como de su energía. Básicamente es un tratamiento superficial en el que se modifican las propiedades superficiales del material, aunque si el material es sometido posteriormente a un tratamiento térmico es posible que los iones implantados se difundan a través del mismo y alcancen una mayor profundidad [10].

La implantación de iones produce daños a la red cristalina (aunque previa a ella el material puede tener imperfecciones como vacancias o átomos intersticiales) ya que se obliga a los iones a combinarse con los átomos del sólido, pudiendo desplazar a los átomos originales de su sitio en la red y sustituirlos o introduciéndose como átomos intersticiales. Estos daños tienen como resultado cambios en las propiedades del material, tales como la estructura, las propiedades químicas, mecánicas, magnéticas, eléctricas y ópticas; de tal forma que pueden producirse materiales singulares.

Durante la implantación lo que se hace es introducir impurezas en el material, que pueden ser de tipo sustitucional o intersticial. Para que un ion pueda desplazar a un átomo de su posición original se requiere que la energía transferida durante la colisión sea suficiente para desplazarlo; si esto pasa, el ion puede sustituirlo al ocupar su posición en la red, o bien producir una vacancia y el ion introducirse en un intersticio; de lo contrario sólo provocará que el átomo comience a oscilar de su posición de equilibrio hasta disipar esa energía en forma de calor. Para un sólido, la energía de desplazamiento, E_D , es la energía que se debe

de transferir a un átomo del sólido para desplazarlo de manera permanente; por debajo de esa energía esto no ocurre.

Cuando un ion energético penetra en el material y éste interacciona con los átomos, se pueden producir efectos en cascada, ya que el átomo del material con el que interaccionó el ion incidente puede convertirse en un nuevo proyectil que choque con los átomos cercanos a él desplazándolos, y este proceso puede repetirse hasta que los átomos pierdan su energía o que ésta ya no sea suficiente para seguir produciendo desplazamientos ($< E_D$). Así que un sólo proyectil no genera sólo una imperfección, sino que puede generar muchas de ellas. Entonces durante una implantación se produce una gran cantidad de imperfecciones en el material.

Una de las ventajas que tiene la técnica referida es que permite controlar la cantidad, la homogeneidad y la profundidad de los iones, por lo cual, ha sido utilizada para introducir impurezas a los materiales.

La distribución de los iones en el material es una distribución de probabilidad, ya que el alcance de cada ion va a ser diferente por el carácter aleatorio del frenado. Para proyectiles ligeros de alta energía la distribución asociada es de tipo gaussiana (ver figura 2.4); sin embargo, la distribución dependerá del ion y de su energía, y del material sobre el cual será implantado. Gracias al programa TRIM es posible observar cómo son las distribuciones de implantación de los iones en un material irradiado.

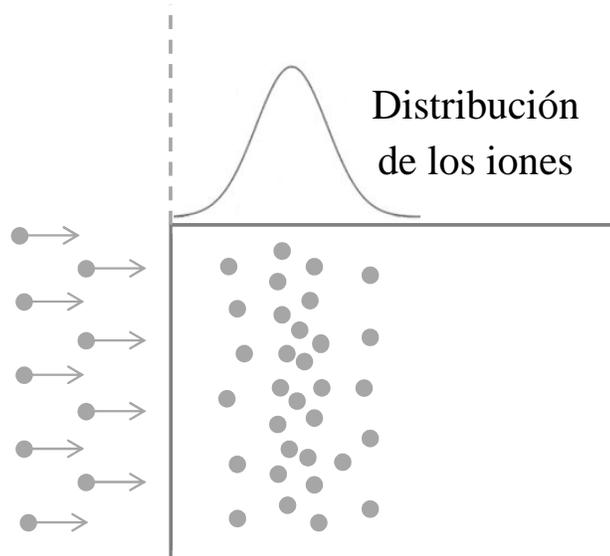


Figura 2.4: Representación de la distribución espacial de iones implantados en un material.

Capítulo 3

Técnicas de análisis: ERDA y XRD

3.1. Análisis de Iones en Retroceso (ERDA)

Existen diversos métodos que permiten el estudio y la caracterización de los materiales, tal es el caso de las denominadas técnicas *IBA* (Ion Beam Analysis). Se trata de técnicas analíticas basadas en la interacción de un haz de partículas cargadas con un material, entre las cuales se pueden mencionar a las técnicas *ERDA* (Elastic Recoil Detection Analysis) y *RBS* (Rutherford Backscattering Spectroscopy), ésta última puede consultarse brevemente en el apéndice A.2.

La técnica ERDA permite analizar la composición de una muestra al irradiarla con iones pesados, en cuyo proceso son arrancados átomos del blanco cuya masa es menor que la del proyectil; por esta razón, la técnica resulta útil cuando lo que se desea detectar son elementos más ligeros que los del haz incidente [11].

Los átomos expulsados de la muestra son producto del choque elástico entre el ion, de masa m_1 , número atómico Z_1 y energía E_0 , y los átomos del blanco, de masa m_2 y número atómico Z_2 (ver figura 3.1), así que si la energía transferida (a los átomos ligeros del blanco) durante el proceso es suficiente, el átomo se dispersará hacia adelante con un ángulo ϕ y una energía E_2 . Sin embargo, no todos los iones incidentes interaccionan con los elementos ligeros, sólo lo hace una fracción, las demás partículas incidentes sólo son dispersadas elásticamente por los átomos del blanco.

La energía a la que el átomo es dispersado depende de la naturaleza del ion, del ángulo de dispersión, de la energía inicial, así mismo de la profundidad a la cual ocurrió la colisión. Entonces, al conocer dicha energía y la masa del átomo detectado puede determinarse la

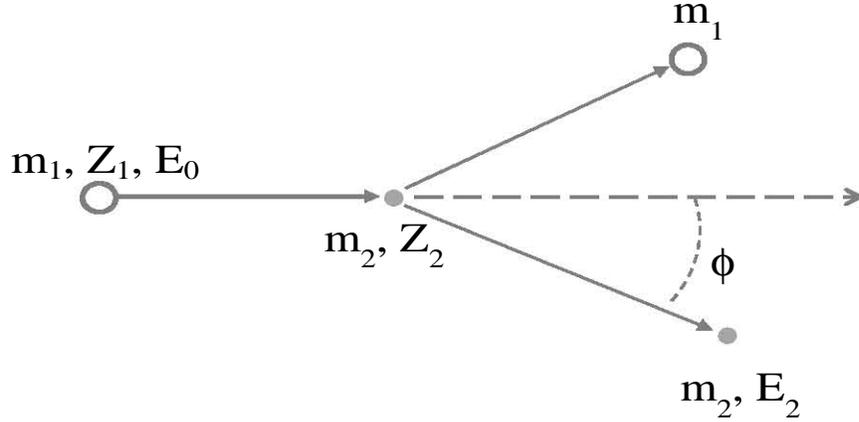


Figura 3.1: Representación ilustrativa de una colisión elástica.

profundidad a la que fue dispersado por el haz, así como su concentración.

Esta técnica permite la detección de hidrógeno así como un análisis cuantitativo de este elemento [11].

3.1.1. Conceptos físicos de ERDA

Un análisis de ERDA requiere de los conceptos físicos de factor cinemático de dispersión, sección eficaz, poder de frenado y fluctuaciones de energía, mismos en los que se fundamenta la técnica RBS [7, 12].

Cuando el proyectil se aproxima a las vecindades del núcleo, se lleva a cabo una interacción de tipo coulombiana elástica, por lo cual ambos son dispersados. La relación que existe entre la energía inicial del proyectil y la energía del átomo que es expulsado viene dada por el *factor cinemático de dispersión* (K'), cuya expresión se puede ver en la ec. (3.1).

$$K' = \frac{4m_1m_2\cos^2\phi}{(m_1 + m_2)^2}, \quad (3.1)$$

donde m_1 es la masa del proyectil, m_2 la masa del blanco y ϕ el ángulo de dispersión del átomo expulsado.

Por lo tanto, la energía con la cual el átomo es expulsado (E_2) de su posición inicial, tras la colisión, queda determinada por la energía del proyectil (E_0) y K' , como se puede ver en la ec. (3.2).

$$E_2 = K' E_0. \quad (3.2)$$

Por otro lado, la sección eficaz diferencial de dispersión está definida por el número de partículas dispersadas por unidad de ángulo sólido y por unidad de tiempo en la dirección especificada por el ángulo ϕ , para el caso particular de ERDA. De acuerdo con la fórmula de dispersión de Rutherford obtenida para el sistema centro de masa y la relación que existe entre los ángulos de este sistema y del sistema de laboratorio (que pueden verse en el apéndice A.1) se tiene que la sección eficaz para el átomo que sale expulsado en coordenadas del laboratorio tiene la forma de la ec. (3.3).

$$\sigma(E_0, \phi) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_\phi = \frac{[Z_1 Z_2 e^2 (m_1 + m_2)]^2}{(2m_2 E_0)^2 \cos^3 \phi}. \quad (3.3)$$

De la ec. (3.3) se puede apreciar que cuando $\phi=0$ la sección eficaz tiene un mínimo, mientras que cuando $\phi \rightarrow \pi/2$ tiende a infinito, por este motivo es que se utiliza una geometría de ángulo rasante en los experimentos de ERDA. Ya que cuando el ion incide a un ángulo rasante sobre la muestra, las partículas que son dispersadas son también detectadas a un ángulo rasante (ϕ).

La ec. (3.1) y (3.3) son propias de la técnica ERDA [12], y éstas difieren respecto a la técnica RBS, como puede verse en el apéndice A.1.

Las fluctuaciones de energía son originadas por el hecho de que los proyectiles al incidir sobre la muestra lo hacen con la misma energía; sin embargo ésta no permanece igual para todos ellos después de haber recorrido una distancia Δx en el material, debido a los diferentes procesos de interacción por los que atraviesa cada uno. Por tanto de manera individual cada ion sufre una pérdida de energía ΔE sujeta a variaciones o fluctuaciones, lo cual impacta de forma directa en la resolución de algunos aspectos, tal como la profundidad que alcanza el proyectil en el material [7].

En la sección 2.1.2 se habló que el poder de frenado corresponde a la pérdida de energía de un proyectil por unidad de longitud recorrida en un material. Para ERDA este proceso de frenado es importante debido a que los poderes de frenado del proyectil no son iguales a las del átomo expulsado, debido a la diferencia de masa, aunque ambos atraviesen el mismo medio material. Así, la energía resultante debida al poder de frenado de una partícula de energía E_0 , puede escribirse como se muestra en la ec. (3.4).

$$E(x) = E_0 - \int_0^x \frac{dE}{dx} dx. \quad (3.4)$$

El cambio de energía del ion al entrar y al dispersarse del blanco (ΔE) está relacionado directamente con el espesor del mismo, x , como lo muestra la ec. (3.5).

$$\Delta E = [S]x, \quad (3.5)$$

donde $[S]$ es el factor de pérdida de energía, el cual puede ser calculado si se conoce ΔE , que puede escribirse en términos del factor cinemático como lo indica la ec. (3.6).

$$\Delta E = KE_0 - E_1. \quad (3.6)$$

Además se conoce que la energía para el proyectil que ha recorrido un espesor x dentro de un material puede expresarse como se muestra en las siguientes expresiones:

$$KE = KE_0 - \frac{Kx}{|\cos\theta_1|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} \quad y \quad E_1 = KE - \frac{x}{|\cos\theta_2|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE}. \quad (3.7)$$

Despejando KE en ambas ecs. (3.7) e igualando ambos términos se obtiene el valor para ΔE de la ec. (3.6), y entonces sustituyendo dicho valor en la ec. (3.5) se obtiene una expresión para $[S]$ (ec. (3.8)).

$$[S] = \frac{K}{|\cos\theta_1|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} + \frac{1}{|\cos\theta_2|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE}. \quad (3.8)$$

3.1.2. Análisis de las muestras

Para llevar a cabo un análisis ERDA se requiere de una fuente generadora de un haz de partículas monoenergético y colimado. Este haz incide sobre la muestra que se desea estudiar obteniendo como resultado partículas dispersadas a un ángulo ϕ , las cuáles pueden corresponder a átomos ligeros de la muestra o a los propios iones incidentes. Para detectar únicamente a los átomos ligeros se antepone al detector un absorbedor de aluminio o mylar, cuya función es detener a los iones pesados. (Ver figura 3.2).

El proceso anteriormente descrito debe de realizarse al alto vacío, ya que implica el transporte y la detección de iones; esto se logra en una cámara de dispersión, en la cual deben de ser montados la muestra y el detector. El portamuestras debe de contar con un sistema que permita ajustar el ángulo de incidencia, así como un sistema que permita el desplazamiento de la misma.

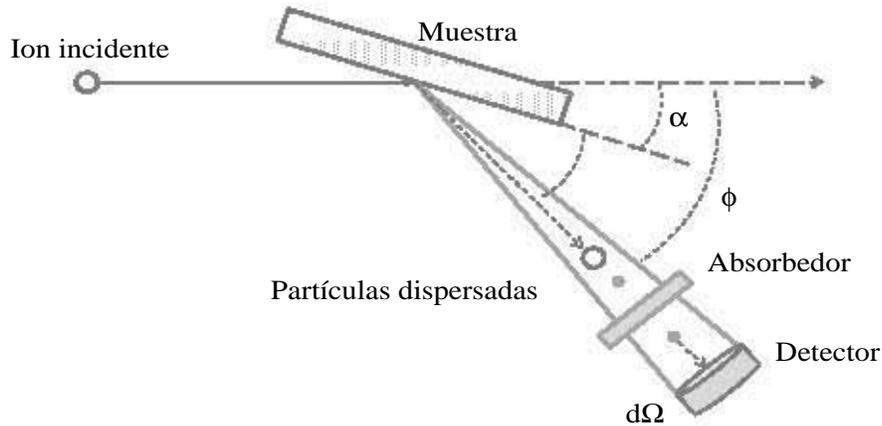


Figura 3.2: Esquema de la configuración convencional de un experimento ERDA.

En la figura 3.3 se puede observar más a detalle la geometría de un experimento ERDA. Se aprecia cómo un proyectil de energía E_0 incide sobre una muestra a un ángulo θ_1 y penetra hasta colisionar elásticamente con alguno de los átomos del blanco a un espesor $x^{(1)}$, siendo su energía hasta antes del choque E_1 . Si colisiona con uno de los átomos ligeros del blanco, el átomo de menor masa es dispersado con una energía E_2 a un ángulo ϕ . Éste comienza a atravesar el material para salir a la superficie, perdiendo energía progresivamente, para finalmente salir de la muestra con una energía E_3 . Con esa energía atraviesa el absorbedor de espesor $x^{(0)}$, perdiendo una pequeña fracción de esa energía; de tal forma que al detector llega con una energía final E_d [13].

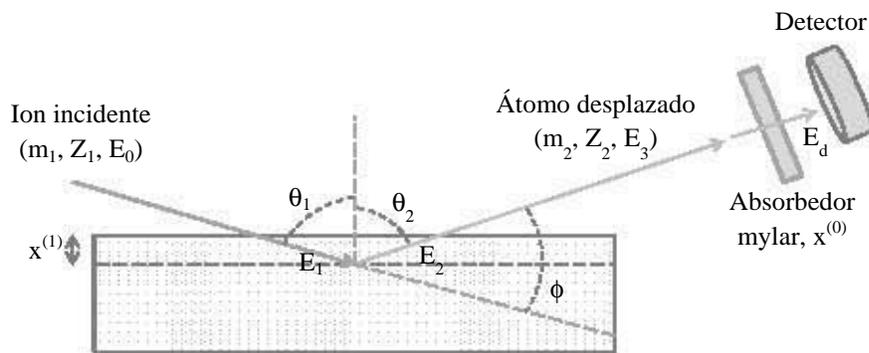


Figura 3.3: Esquema de la geometría de un experimento ERDA.

La detección de las partículas se realiza con un *detector de barrera superficial*, éstas al atravesarlo, van creando pares electrón-hueco a medida que pierde energía, ya que se trata de un semiconductor. Como resultado se obtiene un pulso de corriente. Esta señal pasa a través de un preamplificador y posteriormente por un amplificador, de donde se va a un analizador multicanal por medio del cual es obtenido el espectro ERDA.

En el analizador multicanal se subdivide la magnitud de la señal en particiones iguales denominadas *canales*. En cada canal, de ancho δE , se lleva a cabo un conteo de las señales asociadas a las partículas cuya energía se encuentra entre E y $E + \delta E$. La altura que alcanza el canal es proporcional al número de cuentas registradas por el detector para cada energía. La información conjunta de todos los canales conforman el espectro ERDA, que consiste en una gráfica del número de cuentas vs. número de canal. Si lo que se desea es obtener un perfil de concentración de algún elemento presente en la muestra se debe de realizar la conversión de la escala de la energía en profundidad y la escala del número de partículas en concentración; además se requiere del análisis de la pérdida de energía en todos los procesos que involucran la interacción del ion de retroceso con la muestra o el absorbedor. El número de cuentas de iones en retroceso (átomos de la muestra arrancados), Y_r , de algún elemento registradas con una energía E_d con ancho de canal δE_d viene dada por la ec. (3.9) [7].

$$Y_r(E_d) = \frac{QN_r(x)\sigma(E_0, \phi)\Omega\delta E_d}{\cos\theta_1(dE_d/dx)}, \quad (3.9)$$

donde Q el número de partículas incidentes, N_r la densidad atómica, Ω el ángulo sólido, dx el incremento en profundidad en x correspondiente a un incremento de energía E_d y $\sigma(E_0, \phi)$ la sección eficaz diferencial para ERDA (ver ec. (3.3)).

Entre las ventajas que tiene ERDA como técnica para el análisis de muestras es la alta sensibilidad y una buena resolución en profundidad.

La *resolución de masa* es un parámetro que mide la capacidad de separar las señales provenientes de elementos con masas similares (átomos de retroceso) en el espectro a lo largo del eje de la energía. Por ejemplo, con iones de ${}^2\text{He}^{++}$ de 4 MeV de energía es posible separar las señales del hidrógeno y el deuterio, cuya resolución de masa entre ambos es de 0.8 MeV.

La *sensibilidad* de la técnica puede definirse como la medida de la menor densidad areal (número de átomos por centímetro cuadrado) detectable. Este parámetro está directamente relacionado con el número de partículas registradas (Y), de esta manera es posible incrementarlo al incrementar las variables Q , Ω o σ ; o bien, al aumentar el ángulo de incidencia θ_1 . Sin embargo, los incrementos en estos parámetros deben de ser medidos a fin de no afectar de manera significativa a otras cantidades.

La *resolución en profundidad* se refiere a la capacidad de separar la señal en el eje de la energía de átomos de retroceso provenientes de diferentes profundidades en la muestra. El menor intervalo en profundidad (δx) que puede ser medido está relacionado directamente con el mínimo intervalo de energía detectada (δE_d), ancho del canal, y es inversamente

proporcional a la pérdida de la energía (dE_d/dx), como se muestra en la ec. (3.10).

$$\delta x = \frac{\delta E_d}{dE_d/dx}. \quad (3.10)$$

3.1.3. Absorbedor para medidas de ERDA

La forma de detectar de manera eficiente los átomos ligeros de la muestra a estudio mediante ERDA, es colocando un absorbedor o filtro delante del detector, por el cual las partículas dispersadas a ese ángulo puedan ser discriminadas según su naturaleza, dejando pasar únicamente a las de interés.

El espesor $x^{(0)}$ a utilizar debe de ser suficiente para filtrar a las partículas pesadas del haz y esto depende directamente del alcance de los proyectiles en el material; sin embargo, al mismo tiempo debe dejar pasar a los átomos ligeros dispersados, de tal forma que la energía perdida al atravesar el filtro sea menor, además se pide que el absorbedor sea uniforme y sin imperfecciones [13].

La utilidad de usar un absorbedor no sólo radica en su proceso selectivo, que a su vez impide que se tengan señales indeseadas que oculten información real, además evita que se dañe el detector de barrera superficial.

Los absorbedores son normalmente de capas de polímeros (mylar) o aluminio. Por ejemplo, para detener iones de He de energía 2.8 MeV se requiere un absorbedor de mylar con un espesor de 12.32 μm [7].

3.2. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica analítica utilizada para caracterizar materiales cristalinos, se trata de una prueba no destructiva y cuya importancia radica en la información precisa que proporciona sobre la estructura de los materiales. Ésta se basa en la difracción, que es un fenómeno característico de las ondas; esto es, la dispersión de las ondas cuando interactúan con un obstáculo de dimensiones similares a su longitud de onda. De esta manera la distribución de rayos X dispersados por un arreglo rígido y periódico de átomos revela la localización de los mismos en esa estructura.

Considerando que las distancias interatómicas son del orden de angstrom (\AA), las longitudes de onda que se requieren para producir difracción deben de ser del mismo orden;

entonces las energías requeridas por las ondas son de unos varios de cientos de electron volts, las cuales son características de los rayos X.

En la difracción, las radiaciones con longitud de onda del orden de la constante de red (algunos Å) ven la estructura atómica del cristal de modo que cada átomo en el cristal es un (re)emisor independiente (centros dispersores). La onda difractada depende de todas las posiciones atómicas pues se trata de una interferencia interna que es constructiva para ciertas direcciones de salida. A partir de la observación experimental de las direcciones de máximo es obtenida la información sobre la estructura del cristal [14].

La difracción depende de la estructura cristalina y de la longitud de onda λ , así que permite identificar compuestos específicos a partir de los diagramas de difracción (difractogramas), ya que cada cristal dispersa a los rayos X de forma única, produciendo un patrón de difracción también único.

3.2.1. Ley de Bragg

La dispersión de rayos X de una estructura periódica perfecta puede explicarse a partir de la formulación de Bragg.

Dada una red de Bravais particular, un *plano reticular* se define como cualquier plano que contiene al menos tres puntos no colineales de la red de Bravais. Entonces una familia o sistema de planos reticulares se entiende como un conjunto de planos, paralelos e igualmente espaciados, que en conjunto contienen todos los puntos de la red de Bravais tridimensional [15]. A cada familia se le asocian tres índices, que corresponden a los recíprocos de los índices de Wiess (con los cuales se indica la posición de las caras de un cristal mediante un sistema de ejes coordenados y que se expresa en múltiplos de tres distancias unitarias a , b y c), estos índices corresponden a una terna de números primos denominados *índices de Miller* (hkl). Un plano con índices de Miller h , k , l , es normal al vector reticular recíproco $h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$.

Fue W. L. Bragg quien consideró que los cristales estaban hechos por estos planos paralelos de átomos espaciados por una distancia d (planos reticulares), explicando a partir de los mismos la difracción de los haces que se hacían incidir sobre el cristal. Supuso que las ondas incidentes son reflejadas especularmente por los planos reticulares (por lo que, el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión) y que cada plano reflejaba sólo una pequeña fracción de la radiación, además que los rayos reflejados de planos sucesivos debían interferir constructivamente.

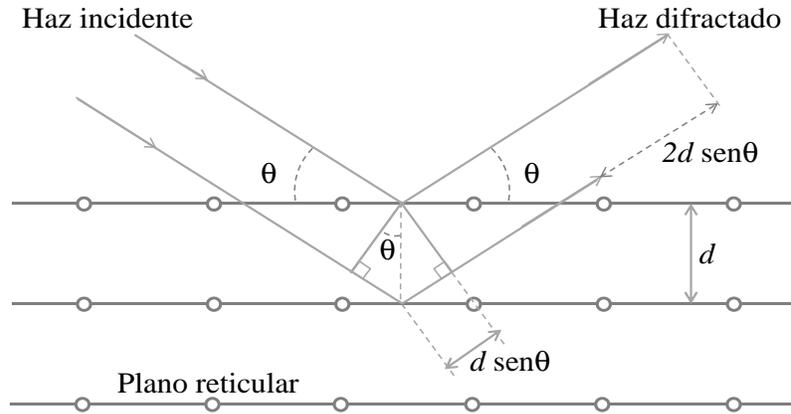


Figura 3.4: Diferencia de camino recorrido por los haces reflejados especularmente por dos planos reticulares consecutivos.

En la figura 3.4 pueden verse los rayos reflejados especularmente de planos contiguos, donde se observa que la diferencia de caminos es justamente $2d\text{sen}\theta$, donde θ es el ángulo de incidencia. La interferencia constructiva de la radiación de planos sucesivos ocurre cuando la diferencia de caminos es un número entero de longitudes de onda λ [16]; esto es, que las reflexiones de dos planos sucesivos estén en fase, tal que:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta. \quad (3.11)$$

La ec. (3.11) es denominada *ley de Bragg*, la cual puede ser satisfecha sólo para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. El entero n es conocido como el orden de la reflexión correspondiente. Además es importante señalar que la existencia de interferencia constructiva de los N átomos de un cristal es consecuencia de su arreglo periódico en la red.

La importancia que toma la ley de Bragg en la técnica de difracción de rayos X, es que mediante ésta se puede conocer la distancia interplanar d de los planos de un cristal, lo que a su vez permite identificar la simetría de la red cristalina y por tanto conocer su estructura.

Capítulo 4

Desarrollo experimental

4.1. Preparación de muestras

Las muestras de titanio (Ti) utilizadas para el estudio realizado son fabricadas por la marca comercial *Goodfellow*. El titanio es adquirido en forma de tubo cilíndrico con un diámetro de 9.5 mm, con una pureza del 99.6% e impurezas de Al, Cr, Mn, Ni y V en 500 ppm, señalado por el fabricante; además de contar con un proceso térmico previo que consiste en un recocido en argón a 675°C.

Para obtener las muestras se cortó el tubo de titanio en pequeños cilindros con una altura aproximada de 3 mm. El siguiente paso en la preparación de las muestras consistió en pulirlas con lijas de agua de diferente grado de rugosidad, utilizando agua como lubricante. De manera general el desbaste de las muestras fue realizado con lija del número 220, seguido por lijas de diferentes numeraciones tales como 400, 500, 600, 800, 1000, 1200 y 1500. Una vez pulidas las muestras se rociaban con alcohol etílico y posteriormente con una secadora de aire caliente se retiraba el exceso de humedad, con el fin de lograr la menor oxidación posible. Ya secas, se debían observar a través del microscopio para verificar que el pulido hubiese sido llevado a cabo de la manera correcta, esto era visible si la muestra mostraba uniformidad en su superficie, sin rayas superpuestas por el uso de diferentes lijas. En caso de no haber lijado correctamente, se volvía al proceso de pulido, comenzando a pulir con al menos 3 numeraciones previas a la última, esto siempre y cuando las imperfecciones no fueran demasiado burdas; de lo contrario se tenía que comenzar con la lija para el desbaste (la de menor numeración).

Cuando todas las muestras estaban correctamente pulidas, éstas se llevaron al acelerador Pelletron del Instituto de Física para hacer la irradiación con iones de hidrógeno (protones)

a cada una de ellas, usando energías de 700 keV y 1500 keV. Una vez irradiadas las muestras pasan a la etapa de hidrogenación.

4.2. Hidrogenación

El proceso de hidrogenación se llevó a cabo en un horno *Thermolyne 79300*, el cual es un horno de tubo abierto, que fue modificado para calentar en atmósferas positivas y controladas, cuyo esquema puede verse en la figura 4.1. Se trata de un horno que contiene a un tubo de cuarzo de 2 mm de espesor, 3.85 cm de diámetro y 115 cm de largo. El tubo cuenta con una conexión de metal desmontable en uno de sus extremos, por donde son introducidas y retiradas las muestras.

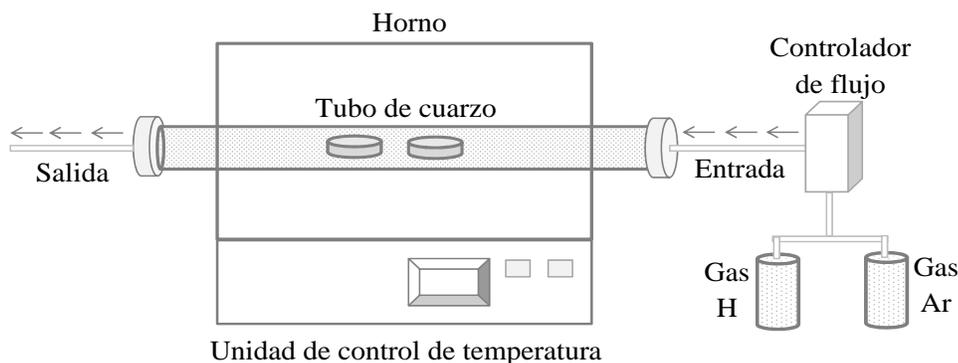


Figura 4.1: Esquema representativo del horno utilizado para la hidrogenación de las muestras.

Para efectuar la hidrogenación de las muestras, antes de prender el horno se deben introducir las muestras (al centro del tubo) y enseguida comenzar a llenar el tubo de cuarzo con la mezcla de gases a utilizar, en este caso la atmósfera fue 50 % hidrógeno y 50 % argón, con un flujo, regulado por un controlador de flujo de masa, de 50 sccm (standard cubic centimeters per minute). Una vez que el tubo de cuarzo se llena con la mezcla de gases y ésta fluye de manera constante se prende el horno y se le indica la temperatura a la cual debe de llegar, lo cual le toma un tiempo aproximado de 30 minutos; este tiempo se conoce como rampa de calentamiento. En cuanto haya alcanzado la temperatura deseada se dejan transcurrir 2 horas bajo las condiciones dadas. Transcurrido el tiempo de hidrogenación de las muestras se apaga el horno, conservando la atmósfera, y dando paso al proceso de enfriamiento, que se hace a temperatura ambiente, por lo cual se torna lento. Cuando se ha alcanzado un 10 % de la temperatura original se corta el suministro de gas, primero se corta el H/cm² y enseguida el Ar como medida de seguridad, pero el enfriamiento sigue su

curso, y las muestras son retiradas generalmente hasta el día siguiente.

Debido a que el titanio puede absorber hidrógeno al elevar su temperatura, se ha considerado la temperatura del interior de horno como una de las variables del estudio, las temperaturas usadas fueron de 300°C, 450°C y 600°C.

Tabla 4.1: Condiciones experimentales de las muestras durante el estudio.

Muestra	Afluencia (H/cm ²)	Energía de irradiación (keV)	Temperatura de absorción (°C)
T9	1×10^{15}	1500	300
T10	1×10^{15}	1500	450
T11	1×10^{15}	1500	600
T5	1×10^{15}	700	300
T6	1×10^{15}	700	450
T7	1×10^{15}	700	600
T18	1×10^{14}	1500	300
T19	1×10^{14}	1500	450
T20	1×10^{14}	1500	600
T14	1×10^{14}	700	300
T15	1×10^{14}	700	450
T16	1×10^{14}	700	600

En la tabla 4.1 son identificadas las muestras utilizadas durante el estudio, en ella se indica la afluencia de la irradiación, la energía de los iones irradiados y la temperatura a la cual se realizó el proceso de hidrogenación, todo esto para cada muestra.

4.3. Acelerador Pelletron

El acelerador del Instituto de Física de la UNAM es un *Tándem Pelletron modelo 9SDH-2* de la NEC (National Electrostatics Corporation) en cuya terminal se puede obtener una máxima diferencia de potencial de 3 MV [17]. En la figura 4.2 se pueden apreciar de manera muy básica y representativa los elementos que conforman el acelerador.

Para exponer el funcionamiento del acelerador, primeramente se deben describir las fuentes de donde son obtenidos los iones que serán acelerados.

El acelerador cuenta con dos tipos de fuentes de iones, una para gases llamada *Alphatross*

y otra para sólidos llamada *SNICS* (*Source of Negative Ions by Cesium Sputtering*). La primera de ellas consiste en un cilindro de cuarzo al cual se le inyecta el gas que se va a ionizar mediante una fuente de radiofrecuencia, luego éste es extraído hacia una cámara que contiene vapores de rubidio donde los iones positivos capturan a los electrones durante la interacción, volviéndose negativos. Debido a que la fuente se encuentra con un potencial negativo, éstos son repelidos hacia la línea donde se encuentra un electroimán inyector, el cual los dirige hacia el tanque donde se lleva a cabo la aceleración. Mientras que en la fuente SNICS, el elemento del cual serán obtenidos los iones se coloca como un cátodo que es bombardeado por un haz de iones de cesio, lo que produce una erosión del cátodo; así los átomos expulsados interactúan con los vapores de cesio de tal forma que se vuelven iones negativos que son dirigidos, por el electroimán, hacia donde se produce la aceleración.

Una vez que se ha producido el haz de iones negativos y que son dirigidos hacia el tubo acelerador (que se encuentra al vacío), compuesto de una serie de platos equipotenciales con voltajes positivos cada vez mayores, los iones son atraídos y acelerados por la terminal, donde pasan por gas nitrógeno que arranca electrones a los iones acelerados volviéndolos positivos; de esta manera son repelidos por la terminal de alto voltaje, pasando nuevamente por otra serie de platos equipotenciales cuyos voltajes disminuyen hasta llegar a cero, donde se encuentra la salida del tubo acelerador. Durante este proceso los iones son nuevamente acelerados, por esta razón se dice que el acelerador cuenta con un proceso de doble aceleración de los iones.

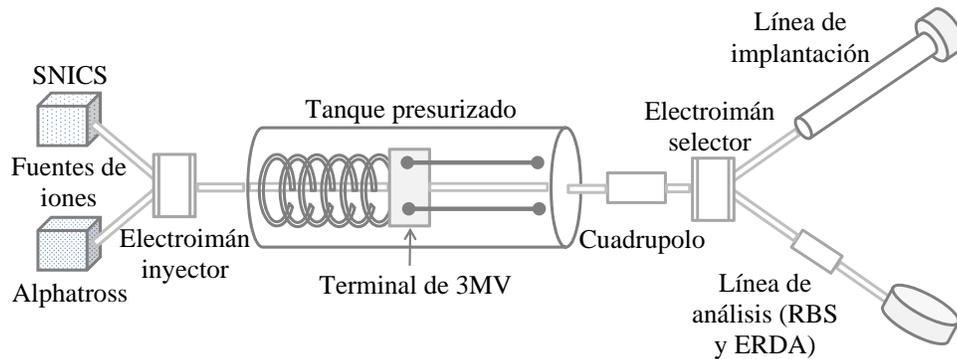


Figura 4.2: Esquema representativo del acelerador Pelletron.

Los elementos involucrados con la aceleración de los iones se encuentran contenidos en un tanque blindado y presurizado con un gas dieléctrico para evitar descargas, se trata de hexafluoruro de azufre (SF_6). Además debe mencionarse que la terminal de alto voltaje se carga mediante una o más cadenas formadas por pellets, que consisten en barras alternadas de metal y plástico, éstas son las que transportan la carga eléctrica de una fuente de alta tensión positiva a la terminal en el centro del acelerador.

El haz saliente del tubo acelerador llega hasta un electroimán donde es enfocado nuevamente. En seguida el haz es desviado hacia cualquiera de las líneas de investigación (PIXE-RBS-Channeling, Haz externo, Implantación o Microsonda) mediante un cuadrupolo magnético y un electroimán analizador que selecciona las partículas de acuerdo a su masa, estado de carga y energía.

Cabe señalar que toda la información que sale del acelerador y el manejo del mismo es dirigido desde una consola de control. Además, todo el sistema debe de estar al vacío, lo cual se logra gracias a bombas mecánicas y turbomoleculares.

Las líneas utilizadas para el estudio llevado a cabo fueron: la línea que está a $+15^\circ$, que cuenta con una cámara de implantación y la que se encuentra a -15° , que tiene una cámara de análisis al vacío en la que se pueden llevar a cabo diferentes técnicas, ésta corresponde a la PIXE-RBS-Channeling.

4.3.1. Línea de implantación

Esta línea como su nombre lo indica, es utilizada para la implantación de iones, proceso que fue descrito en la sección 2.2, la cual permite modificar y/o crear materiales [18].

Los iones a implantar en la muestra, provenientes del acelerador, al ser dirigidos mediante el electroimán selector proporcionan la certeza que son del tipo y la energía deseada. Antes de llegar a la muestra los iones atraviesan dos sistemas, primeramente pasan por un sistema de placas cargadas eléctricamente (deflector) con las cuales son desviadas las partículas cargadas (eliminando a las posibles partículas neutras) hacia un sistema de barrido de haz, que consiste en dos pares de placas metálicas paralelas conectadas a fuentes alternas para hacer variar la dirección del campo, consiguiendo que el haz barra toda una área de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo.

El proceso para realizar la implantación tiene una preparación específica, éste se inicia con identificar el área de implantación, para ello se coloca primeramente un trozo de papel y se irradia de tal forma que éste se quema. Si lo hace de manera uniforme se está listo para implantar las muestras; entonces las muestras son colocadas en un portamuestras de manera muy cuidadosa, de tal forma que éstas se encuentren sólo en el área que previamente fue identificada. Una vez fijadas, se colocan en la cámara de implantación, ésta se cierra y se inicia un proceso de vacío que aproximadamente puede llevarse un tiempo de 30 minutos. Ya que se ha alcanzado el vacío adecuado se deja pasar al haz y se espera un tiempo determinado para lograr la afluencia requerida sobre la muestra. Transcurrido el tiempo necesario son sacadas las muestras de la cámara y depositadas en pequeños contenedores

individualmente. El mismo proceso se repite para varias muestras, variando la energía de implantación y la afluencia.

4.3.2. Línea de análisis: Cámara de análisis

La línea de investigación PIXE-RBS-Channeling, permite llevar a cabo diferentes técnicas de análisis en una misma cámara, como lo son RBS y ERDA. La cámara de análisis está hecha de aluminio, con paredes de un espesor aproximado de 1.7 cm, cuya forma es básicamente un cilindro, de 43 cm de diámetro y 22 cm de altura; cuenta con una tapa superior desmontable que permite tener acceso a los elementos de su interior, incluido el sistema donde son colocadas las muestras. Tiene además dos ventanas laterales hacia el exterior, una pequeña donde es colocada una cámara de video cuya salida se encuentra hacia una pantalla ubicada en la consola de control, con lo cual es posible observar al interior de la cámara, esto permite realizar ajustes para el posicionamiento de la muestra sin necesidad de abrirla, y una más que es utilizada para iluminar con una lámpara el interior.

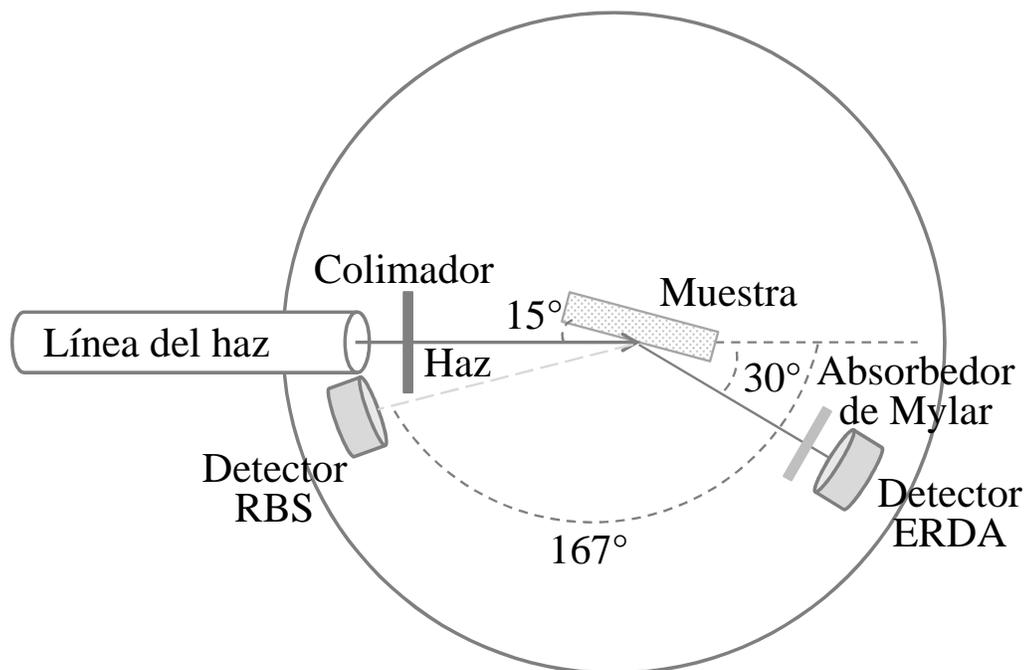


Figura 4.3: Esquema de los elementos presentes en la cámara de análisis, así como la geometría.

La cámara de análisis internamente está integrada de manera general por dos detectores, un absorbedor, un colimador de haz y un portamuestras, como puede verse en la figura

4.3. Gracias al absorbedor colocado frente al detector para ERDA sólo son detectadas las partículas de hidrógeno, mientras que el otro detector (RBS) detecta a las partículas retro-dispersadas, así que puede adquirirse información (espectros) simultánea por los detectores al utilizar un sistema multiplexor conectado al sistema multicanal.

Por otro lado el portamuestras se coloca en un sistema que permite desplazarlo en las tres direcciones de forma manual o automática a través de una computadora, además puede ser rotado ya que el sistema portamuestras dispone de un goniómetro que se encuentra en la parte externa de la cámara, como también lo está un sistema de vacío conectado a la cámara por la parte inferior.

También es importante mencionar que el haz puede ser cortado antes de llegar a la cámara, esto permite que al abrir la cámara sólo se pierda vacío en la misma, y consecuentemente que sólo se deba de hacer vacío en la cámara al momento de cerrarla.

4.3.3. Detectores de radiación

Los detectores de radiación son un medio utilizado para caracterizar y cuantificar la radiación que proviene de las interacciones que se producen entre el proyectil y los átomos del material que se estudia [19]. Típicamente, los detectores convierten la energía depositada por la radiación en una señal eléctrica.

Una de las características deseables en un detector, es una buena resolución de energía, ésta se refiere a la capacidad del detector para resolver con detalle picos de energías muy próximas, de tal forma que mientras menor sea la resolución en energía del detector, mayor será su capacidad de distinguir dos radiaciones con energías muy cercanas. Una manera de reducir la resolución de energía es incrementar el número de portadores de información por pulso (evento de radiación incidente), lo cual ha sido posible gracias al uso de materiales semiconductores como detectores de radiación, en los cuáles, por tratarse de sólidos cristalinos, son establecidas bandas de energía permitidas para los electrones que existen dentro del sólido.

La estructura de bandas establece que la energía de cualquier electrón en el sólido debe estar confinada en alguna de las bandas de energía, éstas son: la *banda de valencia*, ocupada por los electrones de la capa externa que están ligados a sitios de la red específicos dentro del cristal, que además son los responsables de formar los enlaces entre los átomos, y la *banda de conducción*, que representa a los electrones que son libres de migrar a través del cristal. Estas dos bandas se encuentran separadas por una tercera llamada banda prohibida (o *gap*), y cuyo tamaño determina cuándo un material es semiconductor o aislante; para

los semiconductores la separación, o gap, es del orden de 1 eV. En ausencia de energía térmica ($T=0$ K) los semiconductores tendrían una configuración en la cual la banda de valencia estaría completamente llena y por ende la banda de conducción vacía, sin embargo para $T>0$ K la energía térmica puede ser suficiente para que un electrón de la banda de valencia se excite y pase a la banda de conducción, debido al tamaño del gap. En este proceso de excitación se crea un electrón en la banda de conducción y además se genera una vacancia (llamada hueco) en la banda de valencia, ésta combinación es denominada *par electrón-hueco*, y la energía promedio para producir un par de este tipo se conoce como energía de ionización. El electrón y el hueco pueden ser movidos bajo la influencia de un campo eléctrico, pero como el hueco representa una carga neta positiva, éste se mueve en una dirección opuesta a la del electrón, tal movimiento de cargas produce un pulso.

Los detectores hechos a partir de semiconductores son llamados *detectores de estado sólido* y su funcionamiento está basado en la producción de pares electrón-hueco producto de la interacción de la radiación con el semiconductor, y son precisamente los pares electrón-hueco los portadores de información.

En un semiconductor completamente puro (llamado semiconductor intrínseco) todos los electrones en la banda de conducción y todos los huecos en la banda de valencia pueden ser causados por excitación térmica (en ausencia de radiación), por ende el número de electrones (n) en la banda de conducción es igual al número de huecos en la banda de valencia (p); sin embargo, no es posible utilizar un semiconductor intrínseco como detector de partículas por la aparición de una corriente de fuga, la cual puede ser reducida al formar un contacto entre un semiconductor tipo n y uno tipo p.

Los semiconductores tipo n y tipo p son materiales a los cuales se les han introducido impurezas (en forma de átomos sustitucionales). En los del primer tipo se aumenta el número de portadores de carga negativos (electrones), lo que se consigue dopando con impurezas que donen un electrón; mientras que en los tipo p se aumenta el número de portadores de carga positiva (huecos), a través de impurezas receptoras, esto es, que reciben un electrón generando a su vez el hueco.

En la unión n-p los electrones excedentes de la región tipo n se difunden a la región tipo p, y visceversa, los huecos de la región p pasan a la región n, formándose una zona con carga negativa en el lado p y una zona con carga positiva en el lado n de la unión; tal movimiento de cargas crea un campo eléctrico dentro del material que detiene la difusión de los electrones. De esta manera, se crea una zona sin cargas libres, que se llama *zona de depleción o agotamiento*, donde se pueden detectar las cargas provenientes de la ionización. Esta zona constituye la región útil para la detección, por lo que resulta necesario aumentar

su tamaño y esto se logra utilizando un voltaje externo llamado voltaje de polarización inverso. Cuando la radiación ionizante interacciona en esta zona va creando pares electrón-hueco a lo largo de su trayectoria, donde los electrones se desplazan hacia la unión y los huecos se alejan de ella. La corriente que resulta de este acontecimiento se monitorea por lo general como una caída de tensión a través de un resistor, haciendo posible la detección.

Las características que pueden mencionarse de los detectores de estado sólido son las siguientes [20]:

- Linealidad.
- Alta eficiencia de conversión: que está relacionada con la energía de ionización.
- Buena resolución: están del orden del 1 %.
- Dimensiones pequeñas.
- Alta velocidad de respuesta.
- Sensibilidad diferencial: pueden detectar partículas cargadas en presencia de otras radiaciones.

Una de las ventajas dominantes de los materiales semiconductores es su energía de ionización, por ejemplo para el silicio (Si), uno de los semiconductores disponibles para ser usados como detectores de radiación, es de 3.62 eV a $T=300$ K, cuyo uso es predominante en la espectroscopia de partículas cargadas.

Existen diferentes configuraciones de detectores semiconductores, de acuerdo a su proceso de fabricación, los tipos más comunes son los detectores de unión difusa, los de barrera superficial y los de capas implantadas iónicamente.

4.4. Experimento ERDA

Una vez que las muestras de titanio fueron hidrogenadas se procede a realizar un análisis ERDA para cada una de ellas, el cual fue llevado a cabo en el acelerador Pelletron de 3 MeV del Instituto de Física.

El tamaño de las muestras permite que varias de ellas (hasta 5) puedan ser colocadas en el portamuestras (ver figura 4.4), ya que únicamente moviendo el portamuestras en la dirección z es posible cambiar la muestra de estudio; esto permite ahorrar tiempo a la hora

de hacer el análisis ERDA, debido a que el vacío no se pierde al interior de la cámara por el hecho de cambiar de muestra, ya que el tiempo requerido para hacer vacío a la cámara es de 30 minutos aproximadamente.

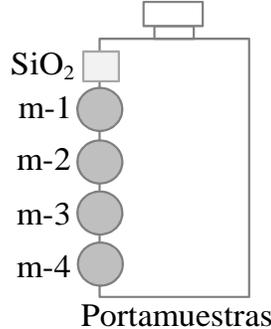


Figura 4.4: Esquema del arreglo en el portamuestras.

El estudio fue llevado a cabo con partículas α con una energía de 3 MeV usando un haz colimado de 1 mm de diámetro. El absorbedor utilizado fue mylar de 12 μm . Las muestras fueron colocadas con un ángulo de 15° , mientras que el detector ERDA se ubicó a los 30° y el detector RBS a los 167° , todas respecto a la dirección del haz incidente. La geometría del experimento puede verse en la figura 4.3.

Debido a que la técnica ERDA es muy sensible a pequeños cambios en la geometría de la muestra y del detector, se debe verificar que cada vez que se realice el análisis ésta sea la preestablecida, para poder garantizar los resultados obtenidos [7].

Los detectores utilizados para la obtención de los espectros fueron de barrera superficial. Para ERDA un Canberra 50-11-300, con un ángulo sólido $\Omega = 7.8 \text{ msr}$ y para RBS un OXFORD 50-11, con un ángulo sólido $\Omega = 5.9 \text{ msr}$.

Los espectros ERDA obtenidos fueron analizados por medio del programa SIMRA, esto es, se llevó a cabo la simulación teórica de los datos experimentales, lo cual es posible gracias a que se conocen los parámetros experimentales, la geometría utilizada dentro de la cámara, el tamaño y la forma del haz, así como el diámetro y la forma del detector, además de conocer el absorbedor tanto en composición como en espesor.

4.5. Análisis de muestras usando XRD

Para conocer la estructura cristalina de las muestras se sometieron a un análisis XRD, cuyo propósito es identificar la posible formación de hidruros en las mismas.

El análisis XRD se llevó a cabo en el Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas (LAREC) del Instituto de Física, en el Difractómetro Bruker D8 Advance, con rayos X de longitud de onda $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ producto de la línea $k_{\alpha 1}$ del Cu. El voltaje aplicado al acelerador del tubo fue de 40 kV, mientras que la corriente de electrones sobre el blanco del Cu fue de 35 mA.

Las condiciones utilizadas durante el análisis de cada una de las muestras se enlistan a continuación:

- Time/Step: 0.3 s
- Increment: 0.0194406
- Spinner: on, 15 rpm, 0.25 rps

Durante el análisis de la muestra ésta se mantiene horizontal y además rotando para minimizar los efectos de orientación preferente.

El resultado del análisis XRD es un difractograma, que consiste en una gráfica en la cual se aprecian una serie de picos donde cada uno representa la distancia interplanar de un cristal. Para la interpretación de los mismos, esto es, la identificación de los compuestos que forman a la muestra se requiere comparar la información proporcionada por el difractograma con archivos de referencia del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) del International Center for Diffraction Data.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Resultados ERDA

En este trabajo, las muestras utilizadas durante el estudio se encuentran denotadas, a manera de ejemplo, como: T6(E14,700,600), donde T6 corresponde al nombre asignado a la muestra, E14 representa la fluencia de implantación (1×10^{14} H/cm²), 700 corresponde a la energía de los iones implantados (en keV), mientras que 600 representa la temperatura de hidrogenación (en °C). (Ver tabla 4.1).

Como se ha venido mencionando las muestras de titanio fueron irradiadas con iones (¹H) a diferentes energías (700 keV y 1500 keV) y fluencias (1×10^{14} H/cm² y 1×10^{15} H/cm²). El objetivo de la irradiación fue producir defectos en el material a diferentes profundidades y en diferente número. Gracias al programa SRIM fue posible simular el daño producido en las muestras por la irradiación a diferentes energías, cuyas gráficas pueden apreciarse en las figuras 5.1 y 5.2, donde se observan las vacancias generadas a diferentes profundidades del blanco. Esto de manera implícita indica la profundidad alcanzada por los iones implantados en la muestra.

Para iones con energía de 700 keV la profundidad alcanzada en el blanco es de aproximadamente 6 μ m, mientras que para iones con energías de 1500 keV la profundidad alcanzada es del orden de 20 μ m. Entonces a mayor energía de irradiación, mayor es la profundidad de los defectos producidos y a mayor número de iones irradiados, mayor es el número de defectos generados, ya que está relacionado directamente con la fluencia.

Los defectos producidos en las muestras son resultado de la interacción de los iones energéticos con los átomos del material y de los efectos en cascada producidos por átomos

que colisionaron con los iones implantados y que adquirieron energía cinética suficiente para convertirse en nuevos proyectiles.

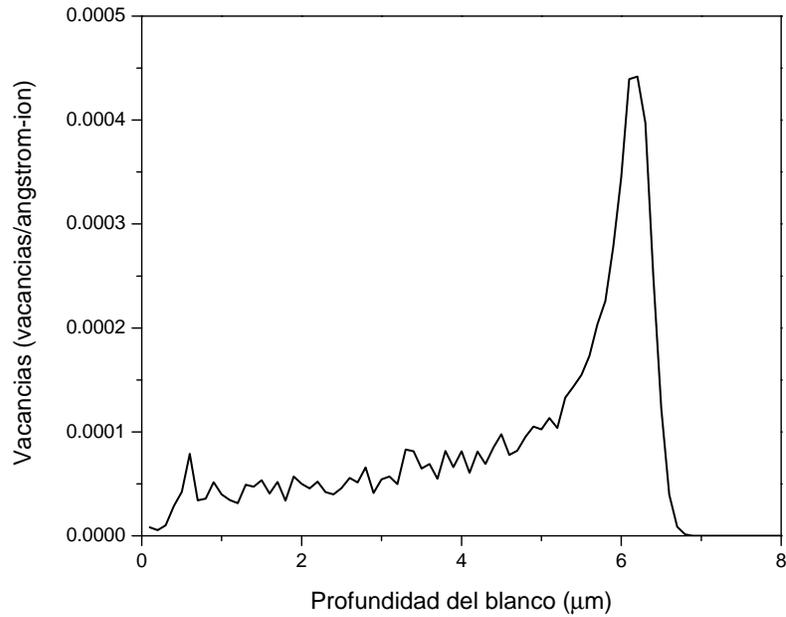


Figura 5.1: Simulación del programa SRIM para los eventos de daños producidos (vacancias) por los iones (^1H) implantados en las muestras de titanio con un energía de 700 keV.

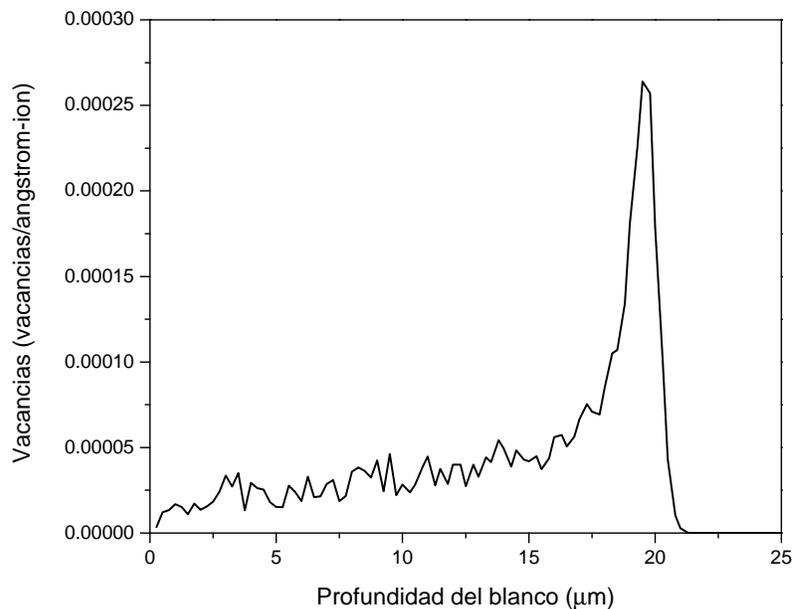


Figura 5.2: Simulación del programa SRIM para los eventos de daños producidos (vacancias) por los iones (^1H) implantados en las muestras de titanio con un energía de 1500 keV.

Una vez que se obtuvieron los espectros al realizar el análisis ERDA para cada una de las muestras, éstos fueron analizados con el programa SIMNRA, con el cual se pudo llevar a

cabo la simulación teórica de los datos experimentales, obteniendo información importante sobre el perfil de concentración de hidrógeno en las muestras. Un ejemplo de simulación en SIMNRA se puede apreciar en la figura 5.3, donde se observa que la curva simulada se ajusta bastante bien a los datos experimentales. En los espectros ERDA, la superficie de la muestra se localiza a canales o energías mayores. De la figura 5.3 se observa un pico bien definido, con una caída a canales más bajos. Este comportamiento se explica con la existencia de una gran concentración de hidrógeno superficial, seguido por una disminución de éste a canales menores, a medida que penetra en el material.

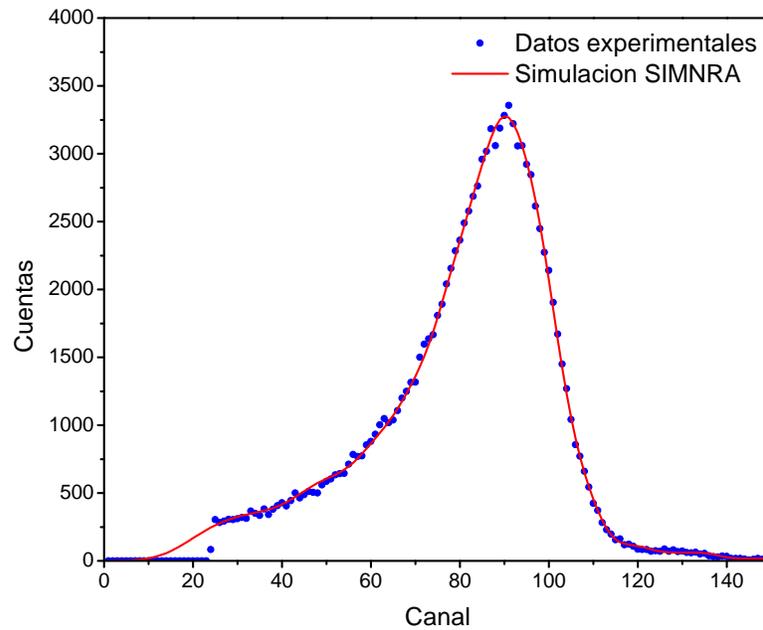


Figura 5.3: Espectro de ERDA experimental y simulado teóricamente con el programa SIMNRA.

Realizadas las simulaciones para el total de los espectros obtenidos, se llevó a cabo una conversión de unidades para pasar del número de cuentas a porcentaje de hidrógeno y del número de canal a espesor. Para la primera conversión se utilizó una relación de proporcionalidad entre el número de cuentas máximo alcanzado experimentalmente y la concentración máxima en ese punto obtenida a partir de la simulación SIMNRA; mientras que para la segunda se obtuvo la relación de proporcionalidad entre el número de canales contenidos en un espesor determinado por la simulación. Esta conversión de unidades fue posible debido a la información proporcionada de manera conjunta por los datos experimentales y la simulación teórica. El resultado de hacer dicha conversión se ve reflejado en las figuras 5.4, 5.5, 5.6 y 5.7, donde se aprecia la concentración porcentual de hidrógeno vs el espesor de la muestra en micras. A continuación se presenta un análisis de la información proporcionada por cada una de las gráficas.

En la figura 5.4 se observan los perfiles de concentración para muestras irradiadas con iones de 700 keV y una afluencia de 1×10^{14} H/cm², donde se puede apreciar que el valor máximo para la concentración porcentual de hidrógeno es del orden de 25 % y le corresponde a la muestra hidrogenada a 600°C. Mientras que los perfiles de concentración de las muestras hidrogenadas a 300°C y 450°C son menores y se encuentran muy próximos entre sí.

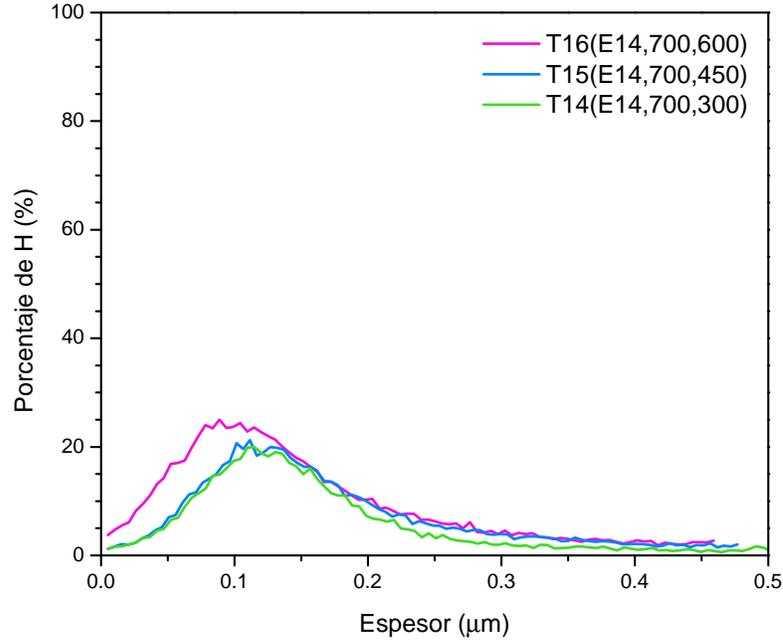


Figura 5.4: Gráfica comparativa de las concentraciones porcentuales de hidrógeno en las muestras irradiadas con iones de 700 keV y una afluencia de 1×10^{14} H/cm², pero con diferentes temperaturas de hidrogenación.

Para muestras irradiadas a 1500 keV con una afluencia de 1×10^{14} H/cm² el valor máximo de la concentración porcentual de hidrógeno es del orden del 55 % y es alcanzado por la muestra hidrogenada a 600°C; sin embargo, la muestra hidrogenada a 450°C tiene un perfil de concentración muy próximo a esta muestra. En tanto, la concentración de la muestra hidrogenada a 300°C es inapreciable. La explicación posible a este hecho es que durante la irradiación la muestra se haya movido, de tal forma que sobre esta muestra la irradiación no fue realizada correctamente, ver figura 5.5.

En la figura 5.6 se muestran los perfiles de concentración para muestras irradiadas a 700 keV con una afluencia de 1×10^{15} H/cm², en ésta se observa nuevamente que el valor máximo de la concentración porcentual es casi 40 % y es alcanzado por la muestra hidrogenada a 600°C, mientras que el segundo valor más alto (25 %) para dicha concentración le corresponde a la muestra hidrogenada a 450°C. En esta gráfica se puede distinguir claramente cómo los valores máximos de concentración para cada muestra incrementan conforme

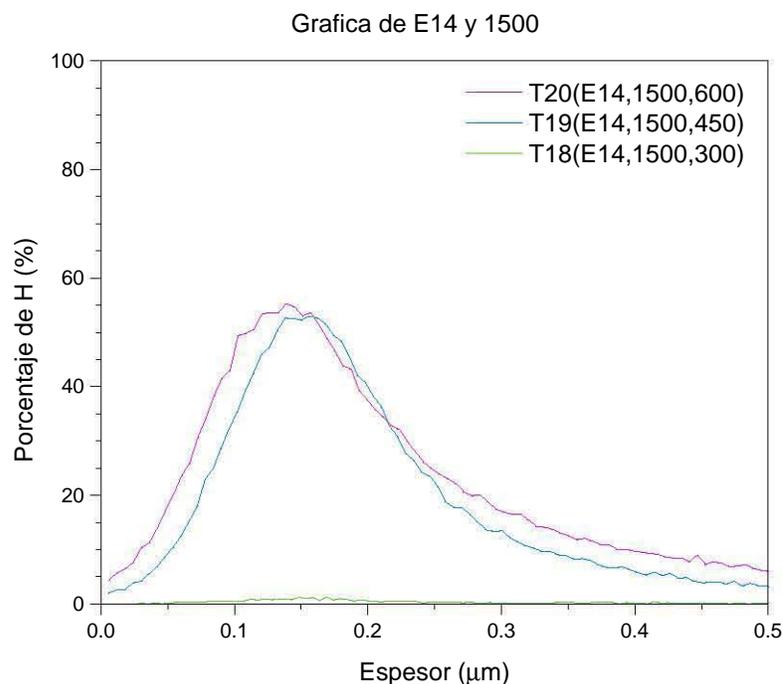


Figura 5.5: Gráfica comparativa de las concentraciones porcentuales de hidrógeno en las muestras irradiadas con iones de 1500 keV y una fluencia de 1×10^{14} H/cm², pero con diferentes temperaturas de hidrogenación.

aumenta la temperatura de hidrogenación.

Finalmente, la figura 5.7 presenta los perfiles de concentración de las muestras irradiadas a 1500 keV con una fluencia de 1×10^{15} H/cm², donde reiteradamente la muestra hidrogenada a 600°C presenta el valor máximo de la concentración porcentual de hidrógeno (33%) respecto a las muestras hidrogenadas a menores temperaturas, para las cuales sus perfiles de concentración son muy próximos entre sí.

En términos generales, el análisis de las figuras 5.4, 5.5, 5.6 y 5.7 indica que el valor máximo de la concentración porcentual para las muestras hidrogenadas a 600°C es mayor respecto a sus similares hidrogenadas a temperaturas menores, aunque este hecho no es garantía absoluta de que la concentración total en la muestra sea mayor que las del resto, sí es un indicio que así ocurra, aunque para muestras cuyos perfiles de concentración son similares no es posible hacer tal comparación. Esto implica que la información proporcionada por ERDA en los perfiles de concentración porcentual de hidrógeno en las muestras requiere de información adicional que permita hacer una comparación de la cantidad de hidrógeno presente en cada una de ellas, y que también permita identificar si parte del hidrógeno medido corresponde a hidrógeno proveniente de hidruro de titanio, y no sólo a algunos de los iones de hidrógeno implantados, o a los átomos de hidrógeno localizados en

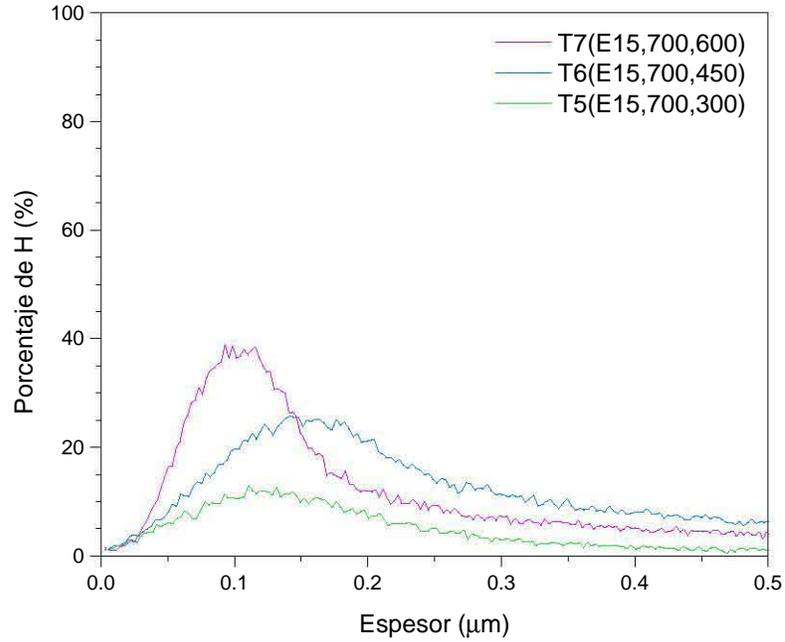


Figura 5.6: Gráfica comparativa de las concentraciones porcentuales de hidrógeno en las muestras irradiadas con iones de 700 keV y una fluencia de 1×10^{15} H/cm², pero con diferentes temperaturas de hidrogenación.

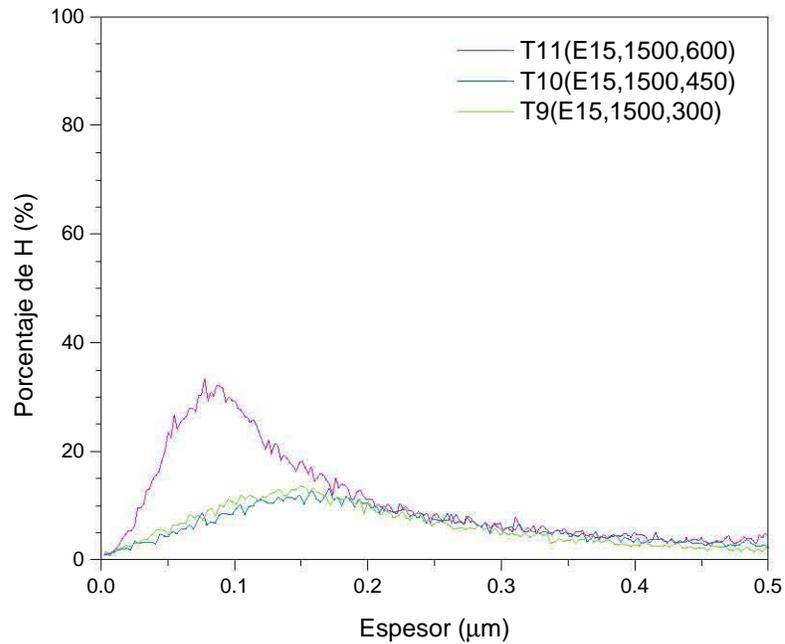


Figura 5.7: Gráfica comparativa de las concentraciones porcentuales de hidrógeno en las muestras irradiadas con iones de 1500 keV y una fluencia de 1×10^{15} H/cm², pero con diferentes temperaturas de hidrogenación.

sitios intersticiales producto de la hidrogenación.

Es pertinente aclarar que la mayor parte de los iones de hidrógeno que quedan implantados en el material, lo hacen a profundidades mayores a las detectadas con ERDA usando una energía de 3 MeV, tal como se muestra en la figura 5.8, realizada con una simulación tipo Monte Carlo. En ella se observa que la distribución de los iones de hidrógeno implantados es gaussiana, con un máximo localizado en $6.24 \mu\text{m}$ para los iones de 700 keV y en $19.6 \mu\text{m}$ para los iones de 1500 keV. Por esta razón se puede asegurar que el hidrógeno cuantificado con ERDA corresponde, en su mayoría, a hidrógeno absorbido durante el tratamiento térmico y no al implantado durante la irradiación.

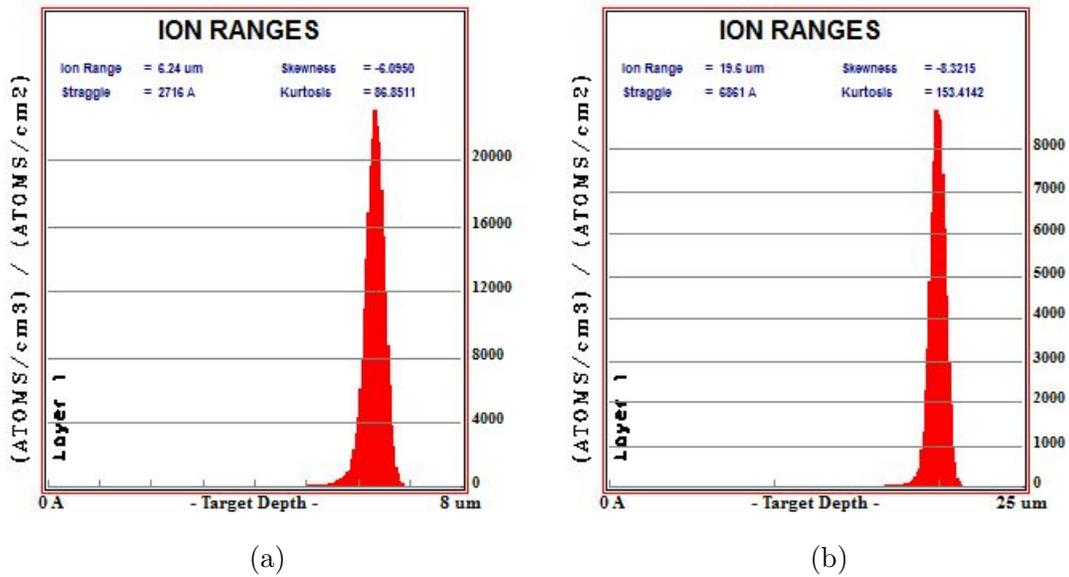


Figura 5.8: Distribución de iones implantados a a)700 keV y b)1500 keV.

La información proporcionada por XRD revela, como veremos más adelante, la presencia de TiH_2 en algunas de las muestras, esto indica que parte del hidrógeno absorbido por la muestra se encuentra formando hidruros, o bien, ocupando sitios intersticiales como átomos de hidrógeno. Dado que la técnica ERDA proporciona un análisis elemental, no es posible identificar de qué tipo es el hidrógeno medido durante el análisis. Entonces para poder realizar una comparación de la concentración de hidrógeno en las muestras (C_H) el proceso que se siguió es el que a continuación se describe.

Se supuso que la estequiometría de las muestras era de la forma TiH_2 , para lo cual se obtuvo la densidad (n_2) molecular del TiH_2 , como se indica:

$$\begin{aligned}
n_2 &= \frac{N_0 \rho}{M} \\
&= \frac{(6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}) \times (3.9 \text{ g/cm}^3)}{42.92 \text{ g/mol}} \\
&= 4.71 \times 10^{22} \text{ moléculas de TiH}_2/\text{cm}^3,
\end{aligned} \tag{5.1}$$

donde N_0 es el número de Avogadro, ρ la densidad del TiH_2 y M es el peso de la fórmula TiH_2 . Entonces debido a que cada molécula de TiH_2 contiene dos átomos de hidrógeno la concentración del mismo en el hidruro es:

$$n_2(\text{H en TiH}_2) = 9.41 \times 10^{22} \text{ H/cm}^3. \tag{5.2}$$

Esta concentración de hidrógeno corresponde a un material compuesto únicamente por TiH_2 , sin embargo, las muestras simuladas con SIMNRA no se ajustan con esta estequiometría de TiH_2 . Entonces lo que se hizo para obtener a C_H fue realizar una simulación con SIMNRA cuya estequiometría fuera de TiH_2 y cuyo espectro cubriera en su totalidad al espectro experimental, aun cuando la altura del espectro simulado fuera mucho mayor que la altura experimental, como se muestra en la figura 5.9. De esta manera al comparar ambos espectros a través de la altura de los picos máximos tanto del espectro simulado (h_S) como el del pico experimental (h_E), es posible obtener la concentración de hidrógeno (C_H) a partir de la ec. (5.3).

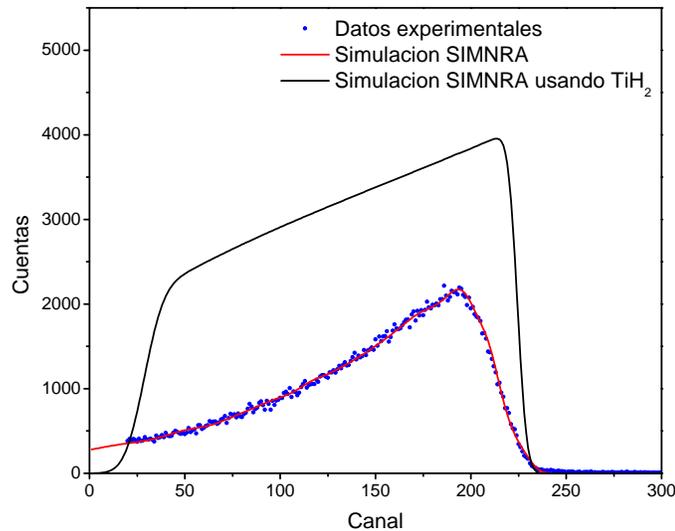


Figura 5.9: Simulaciones para obtener la concentración de hidrógeno en las muestras de titanio.

$$C_H = 9.41 \times 10^{22} \text{ H/cm}^3 \left(\frac{h_E}{h_S} \right), \quad (5.3)$$

obteniendo así la concentración de hidrógeno para cada una de las muestras [7], como pueden apreciarse en la tabla 5.1.

Tabla 5.1: Concentración de hidrógeno en las muestras de titanio.

Muestra	C_H ($\times 10^{22} \text{ H/cm}^3$)
T9(E15,1500,300)	0.654 ± 0.046
T10(E15,1500,450)	0.336 ± 0.024
T11(E15,1500,600)	1.510 ± 0.106
T5(E15,700,300)	0.577 ± 0.040
T6(E15,700,450)	1.464 ± 0.102
T7(E15,700,600)	2.506 ± 0.175
T18(E14,1500,300)	0.042 ± 0.003
T19(E14,1500,450)	3.192 ± 0.223
T20(E14,1500,600)	3.381 ± 0.237
T14(E14,700,300)	0.750 ± 0.052
T15(E14,700,450)	0.806 ± 0.056
T16(E14,700,600)	1.058 ± 0.074

5.2. Resultados XRD

La parte complementaria del estudio realizado está dado por el análisis de difracción de rayos X a las muestras. Los difractogramas obtenidos de la realización de la difracción de rayos X se muestran en las figuras 5.10, 5.11, 5.12 y 5.13. En la figura 5.10 se observan los picos de la fase α del titanio en la muestra sin irradiar.

En las gráficas se identifica claramente la muestra a la que pertenece cada difractograma. La muestra denotada como *Sin irradiar*, corresponde a una muestra de titanio con las mismas características del resto de las muestras y preparada bajo las mismas condiciones (hasta el pulido); sin embargo, a esta muestra no se le realizó implantación de iones, ni tampoco se le sometió a un proceso térmico para hidrogenación. Ésta representa a la muestra testigo con la cual es posible comparar los difractogramas del resto de las muestras, lo que implica comparar la composición, ya que el patrón de picos de la muestra testigo corresponde exclusivamente al elemento titanio, cuya coincidencia se verificó con los JCPDS 00-044-1294 y 00-005-0682.

Una característica general que se puede apreciar en los difractogramas es que las muestras hidrogenadas a 300°C presentan un difractograma prácticamente igual a la muestra testigo (sólo con variaciones en la intensidad de los picos). Esto indica que el patrón de XRD sigue correspondiendo al titanio (independientemente de la afluencia de implantación y de la energía de los iones implantados), lo que implica que los hidruros no son producidos a temperaturas de 300°C. Sin embargo, a temperaturas de hidrogenación de 450°C y 600°C los difractogramas presentan nuevos picos, los cuales indican la presencia de otras estructuras en las muestras originalmente conformadas por sólo titanio. Los nuevos picos corresponden a TiH_2 (hidruro de titanio) y TiO_2 (óxido de titanio), cuya identificación se llevó a cabo con los JCPDS 00-009-0371 y 00-021-1276, respectivamente.

En la tabla 5.1 es posible apreciar que la C_H para las muestras hidrogenadas a 600°C presentan un aumento respecto de sus similares hidrogenadas a 300°C, además de que las primeras tienen la presencia de hidruros metálicos, como puede apreciarse en los difractogramas. En las muestras T16(E14,700,600) y T20(E14,1500,600) la presencia del hidruro apenas puede apreciarse, en estas muestras también se evidencia la presencia de óxido de titanio, y no sólo eso, además se presenta un ensanchamiento de los picos propios del titanio, hecho que indica que hay un cambio de estructura de en el material, pero no precisamente relacionado con la formación de hidruros.

Tomando en cuenta este resultado, junto con lo presentado en la tabla 5.1, puede concluirse que la gran concentración de hidrógeno presente en estas muestras, se debe en su

mayoría a hidrógeno atómico, y no a hidrógeno formando hidruro.

Por otro lado las muestras T7(E15,700,450) y T11(E15,1500,600) de acuerdo a sus difractogramas son los que presentan una alta formación de hidruro de titanio, ya que la altura de los picos (intensidad) en un difractograma arrojan también información sobre la concentración de ese compuesto presente en la muestra. Estas muestras tienen una característica en común, que fueron irradiadas a la misma afluencia.

La pérdida de cristalinidad en el material, que se manifiesta como la disminución en las señales de las reflexiones para ángulos grandes, a medida que se incrementa la concentración de hidrógeno en el metal, sólo se observa, en pequeña medida, en las muestras irradiadas con una afluencia de 1×10^{15} H/cm².

Al analizar los difractogramas de las figuras 5.10 a 5.13 se observa que ni la absorción de hidrógeno, ni la irradiación iónica produjeron un cambio aparente en la orientación del cristal, ya que las intensidades relativas de las principales reflexiones ((1 0 0) y (0 0 2)) del titanio fase α no se modifican.

De acuerdo a la tabla 5.1 las muestras que presentan mayor concentración de hidrógeno son aquellas que fueron hidrogenadas a 600°C, hecho que coincide con la información obtenida en la sección anterior. Aunque este es un hecho generalizado, no se puede decir lo mismo de las muestras hidrogenadas a 450°C respecto de las hidrogenadas a 300°C, pues esto no se cumple para las muestras T9(E15,1500,300) y T10(E15,1500,450), pero si para el resto de los casos.

Como se mencionó en la sección 1.2, el fijado de la molécula de hidrógeno en el metal requiere de una energía de activación para iniciar el proceso, la cual puede ser de tipo térmica.

Así mismo, la energía de activación es también la responsable de la difusión del hidrógeno a través del metal, pues es la energía que requiere un átomo de H para ir de una vacancia a otra dentro de la estructura cristalina. El valor reportado de la energía de activación para el hidrógeno en Ti fase α es de 1.14 eV/at [21]. Este valor representa el tamaño de la barrera que debe vencer el hidrógeno para ir de una vacancia tetraedral a otra, pasando por una vacancia octaedral. Tal movimiento se lleva a cabo a través de las caras de los tetraedros y octaedros, pues energéticamente es más favorable a que si lo hicieran por los lados de estos poliedros [7].

Así, al suministrar energía térmica se induce el proceso de difusión del hidrógeno en el metal, ya que se proporciona la energía necesaria para que los átomos venzan la barrera de potencial y migren a un nuevo sitio intersticial dentro de la estructura cristalina. Entonces,

mientras mayor sea la energía térmica (o bien, la temperatura a la que se someta el metal) aumentará la difusión del hidrógeno dentro del cristal, permitiendo a su vez que más moléculas se adsorban en su superficie y que posteriormente se difundan a través del metal. Es por esta razón que las muestras hidrogenadas a 600°C presentan mayor concentración de hidrógeno, respecto a las muestras hidrogenadas a 300°C y 450°C, pues el incremento de temperatura favorece la probabilidad de que un mayor número de moléculas se adsorban y posteriormente en forma individual (átomos) migren a través de la red cristalina.

De manera complementaria se presenta un conjunto de difractogramas (ver figura 5.14) correspondientes a muestras irradiadas a diferentes energías y afluencias, pero que no fueron hidrogenadas. Como podrá apreciarse en la figura 5.14 los difractogramas son bastante similares (sólo varían en la intensidad de los picos) y el patrón de cada uno de ellos corresponde al elemento titanio. Esto indica que la irradiación de iones, independientemente de la energía y la afluencia de irradiación, no produce hidruros en el titanio, este hecho garantiza que el hidruro de titanio formado en algunas de las muestras sea consecuencia del tratamiento térmico llevado a cabo para su hidrogenación.

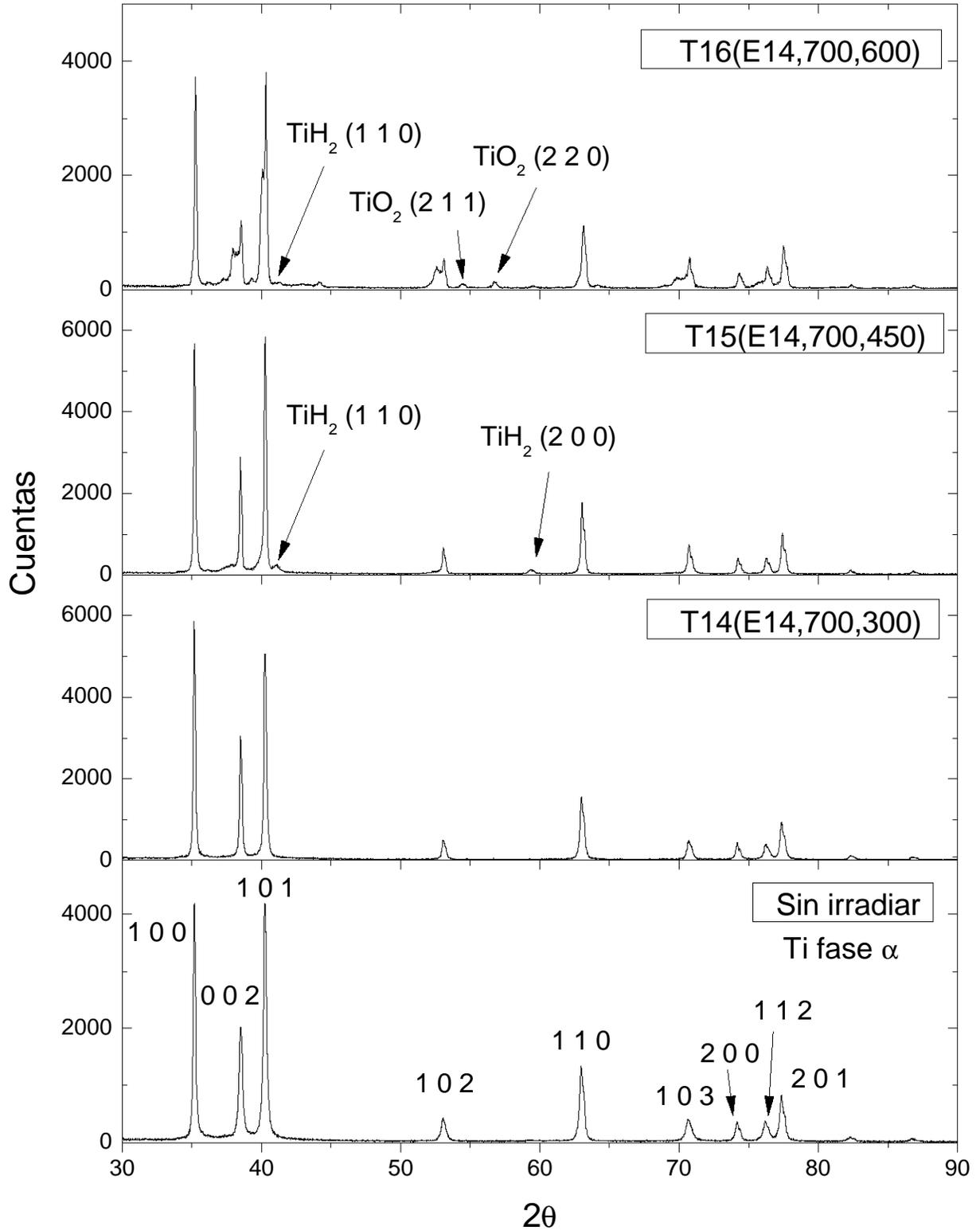


Figura 5.10: Difractogramas del análisis XRD para muestras de titanio irradiadas con una fluencia de 1×10^{14} H/cm² y energía de irradiación de 700 keV, pero hidrogenadas a distintas temperaturas.

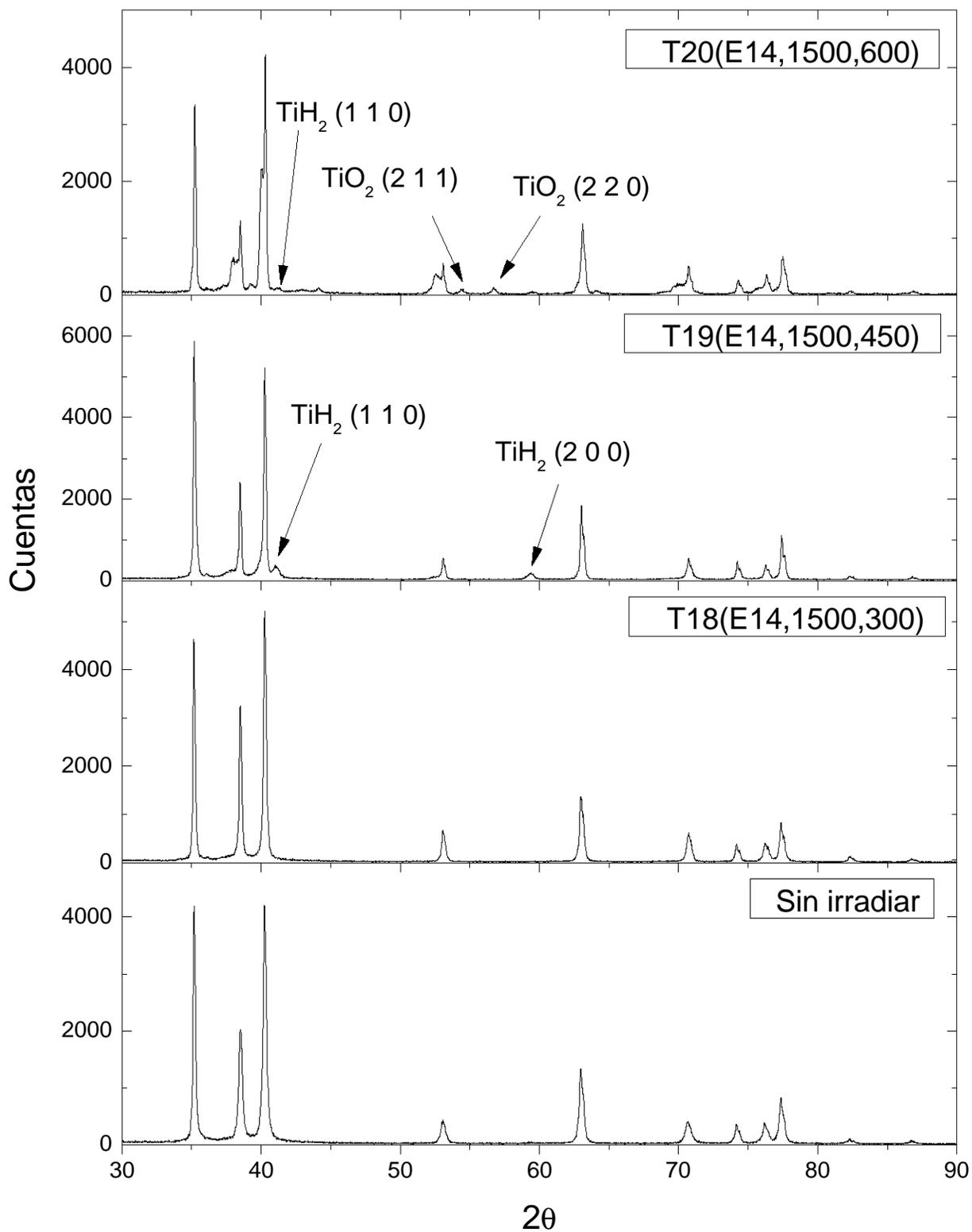


Figura 5.11: Difractogramas del análisis XRD para muestras de titanio irradiadas con una fluencia de 1×10^{14} H/cm² y energía de irradiación de 1500 keV, pero hidrogenadas a distintas temperaturas.

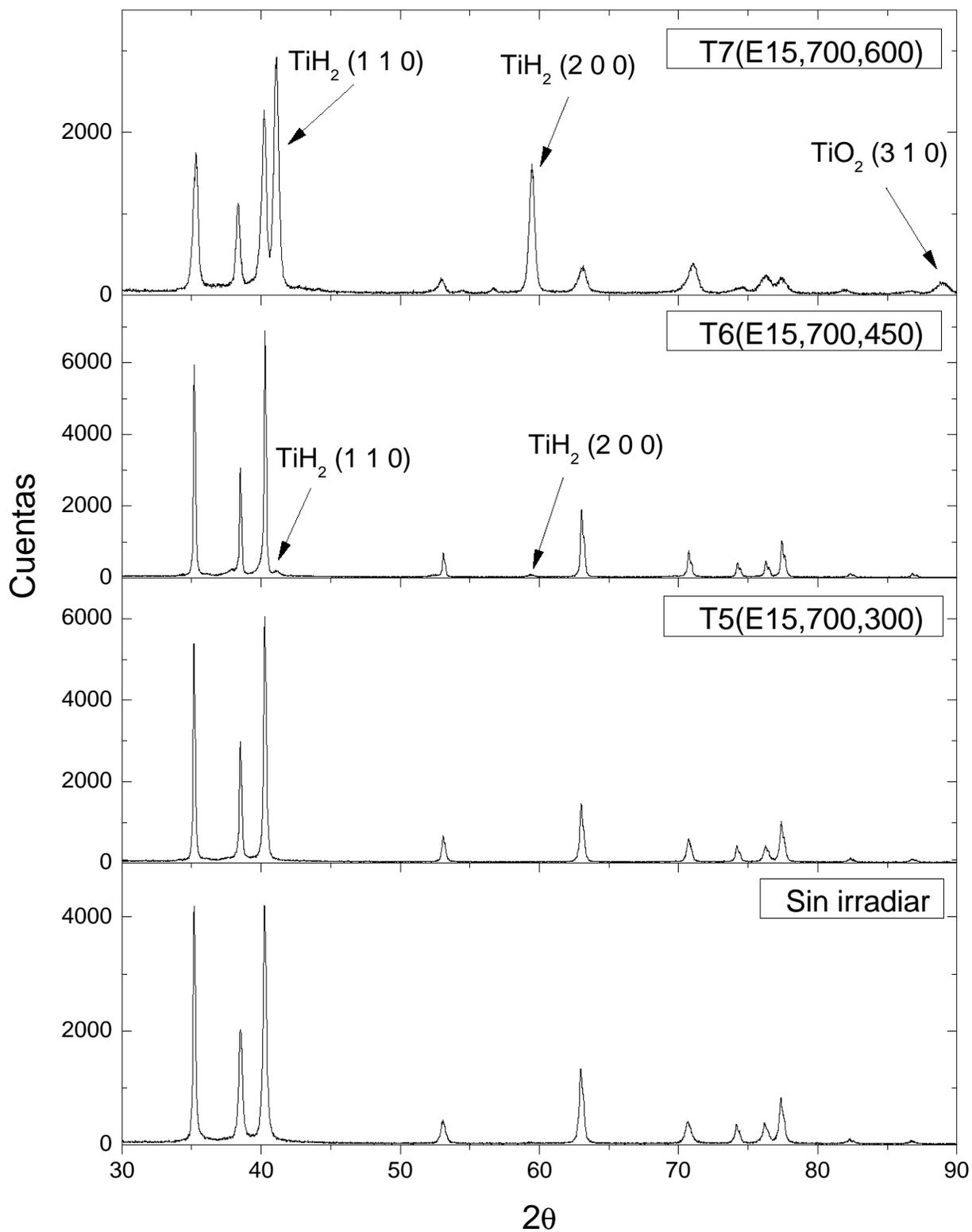


Figura 5.12: Difractogramas del análisis XRD para muestras de titanio irradiadas con una fluencia de 1×10^{15} H/cm² y energía de irradiación de 700 keV, pero hidrogenadas a distintas temperaturas.

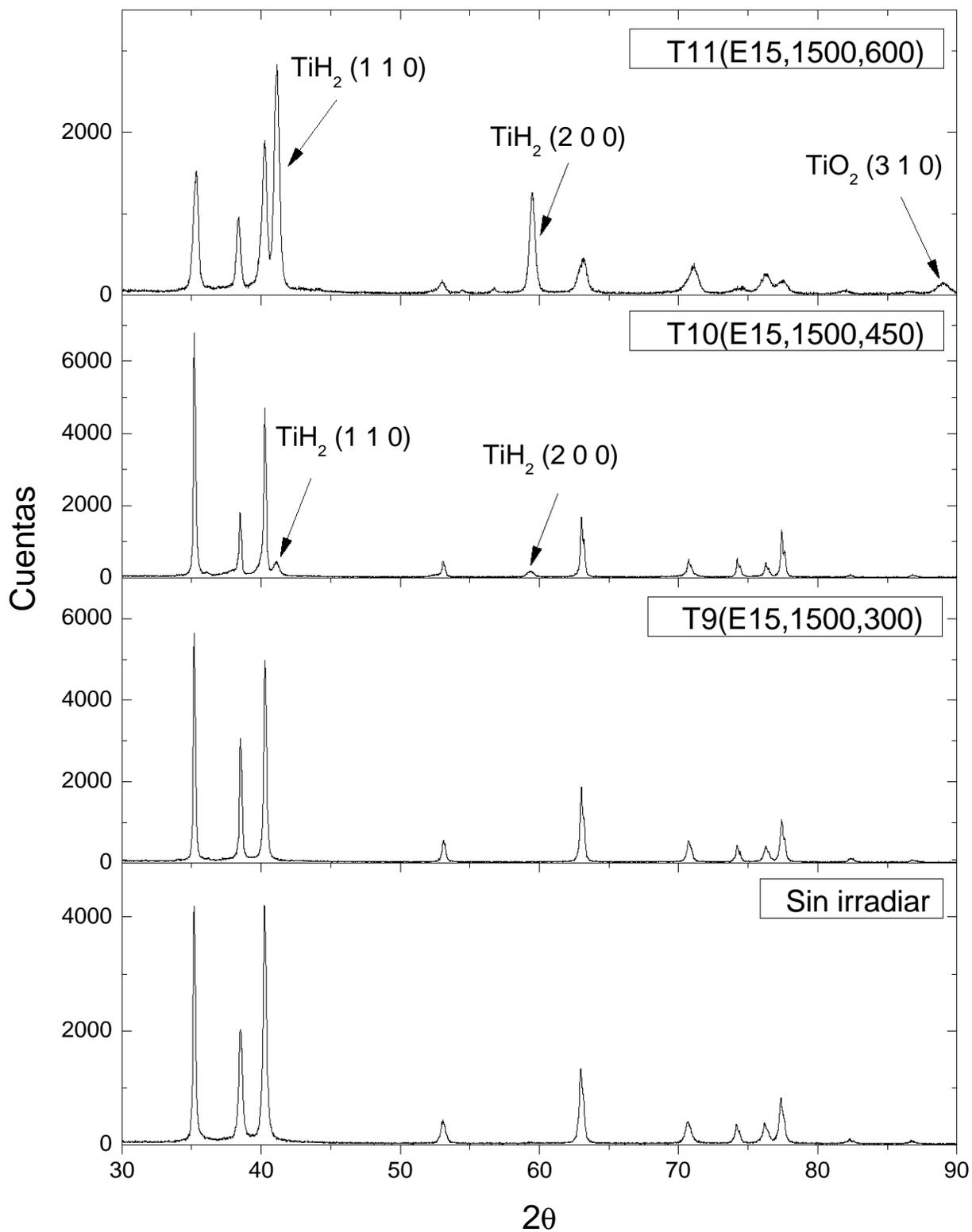


Figura 5.13: Difractogramas del análisis XRD para muestras de titanio irradiadas con una aflicencia de $1 \times 10^{15} \text{ H/cm}^2$ y energía de irradiación de 1500 keV, pero hidrogenadas a distintas temperaturas.

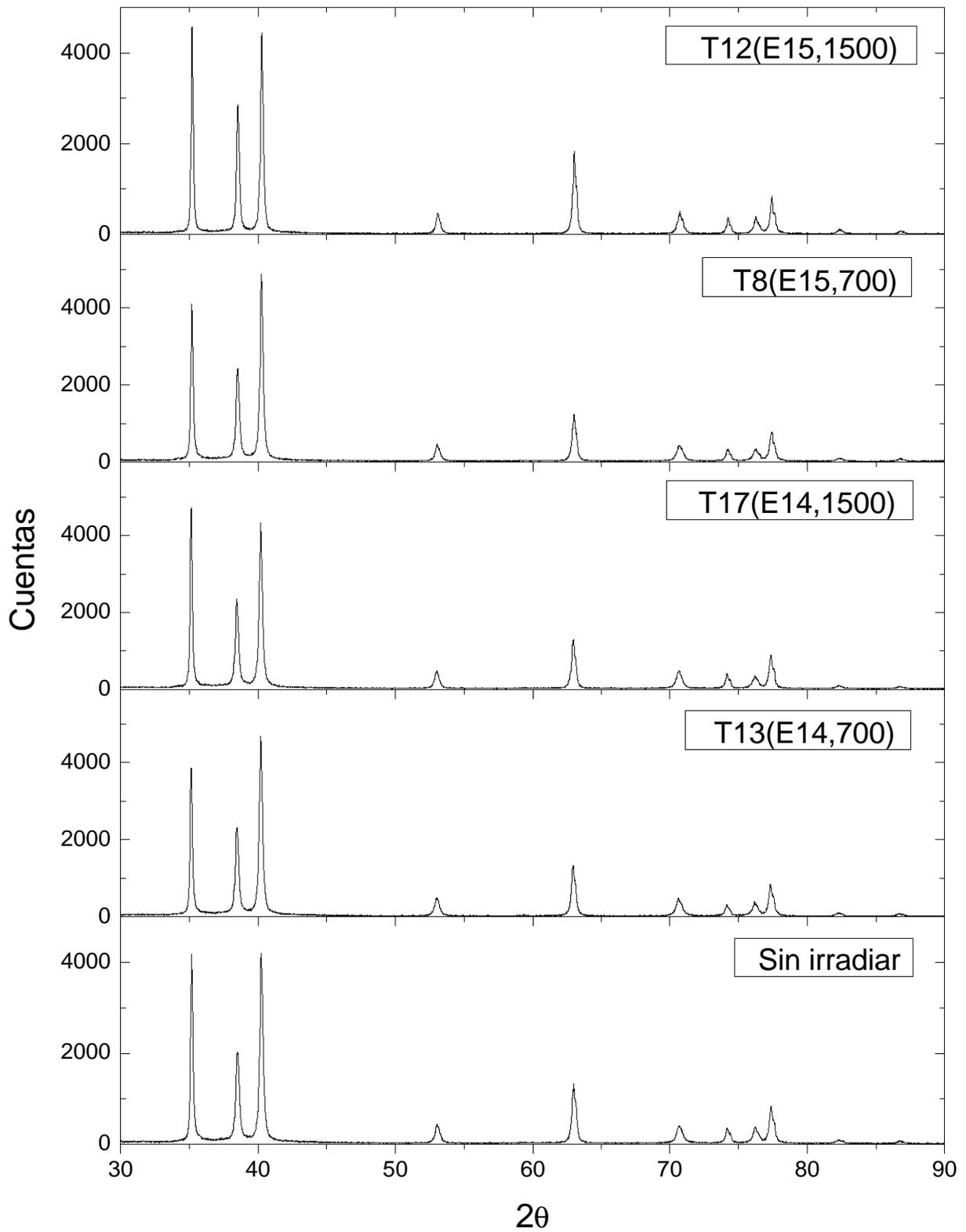


Figura 5.14: Difractogramas del análisis XRD para muestras de titanio que no fueron hidrogenadas pero sí irradiadas a diferentes energías y afluencias.

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo se estudió la absorción de hidrógeno, a distintas temperaturas, en muestras de titanio modificado mediante la irradiación de iones de hidrógeno, utilizando distintas afluencias y energías de irradiación.

La técnica ERDA permite obtener perfiles de concentración en las muestras, sin embargo, no es posible identificar si el hidrógeno medido proviene de átomos de hidrógeno incrustados como impurezas, o de hidrógeno formando hidruro de titanio. Esto conlleva a realizar una técnica adicional que proporcione información al respecto de la estructura y composición del material, como lo es difracción de rayos X.

El programa SRIM permitió identificar la distribución de los iones implantados en las muestras, esto permitió asegurar que el hidrógeno cuantificado por la técnica ERDA con iones de 3 MeV corresponde al hidrógeno absorbido durante el tratamiento térmico.

Se encontró que todas las muestras hidrogenadas presentaron concentraciones de hidrógeno, siendo las muestras hidrogenadas a 600°C las que contienen mayor cantidad de este elemento.

Los cambios de estructura y composición de las muestras se hicieron presentes sólo para las muestras hidrogenadas a temperaturas mayores a los 300°C, los cuáles se manifestaron con la presencia de estructuras de hidruro de titanio y óxidos de titanio.

Los estudios de difracción de rayos X mostraron que la irradiación de iones (^1H) en las muestras de titanio no son capaces de producir hidruros de titanio, como tampoco éstos son formados a temperaturas de 300°C.

Se obtuvo que para muestras hidrogenadas a 600°C e irradiadas con una afluencia de $1 \times$

10^{14} H/cm² la formación de hidruros es casi imperceptible en sus difractogramas. Esto indica que el hidrógeno cuantificado proviene mayoritariamente de hidrogeno atómico, mientras que para muestras hidrogenadas a la misma temperatura pero irradiadas con una afuencia de 1×10^{15} H/cm² el hidrógeno cuantificado proviene en su mayoría de hidruro de titanio.

Apéndice A

Dispersión de Rutherford

A.1. Sección diferencial de Rutherford

Las partículas cargadas positivamente al atravesar un material sufren desviaciones por colisiones elásticas debidas a la repulsión coulombiana con los núcleos de la muestra, así la partícula dispersada sufre una desviación de su trayectoria original, este fenómeno es denominado *dispersión de Rutherford* [9] y la probabilidad de que la partícula sea desviada a un ángulo θ viene dada por la sección eficaz.

La dispersión de partículas en el sistema de laboratorio (L) y en el sistema centro de masa (CM) puede apreciarse en la figura A.1.

La sección eficaz para una dispersión de Rutherford viene dada por la ec. (A.1).

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{CM} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_c \sin^2(\xi/2)}\right)^2, \quad (\text{A.1})$$

denominada fórmula de dispersión de Rutherford [22], calculada en el sistema centro de masa, donde E_c es la energía del proyectil con masa reducida $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ antes de la colisión.

La relaciones entre los ángulos del sistema L (θ y ϕ) y del sistema CM (ξ) vienen dadas por las siguientes expresiones [13]:

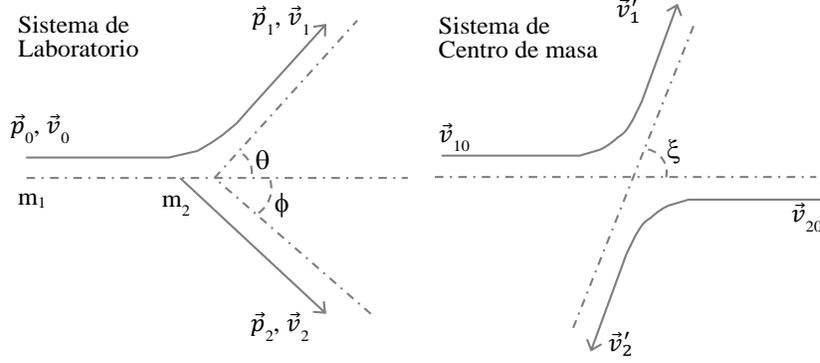


Figura A.1: Colisión elástica entre dos partículas. A la izquierda en el sistema del laboratorio, donde el ángulo de dispersión θ y el ángulo de retroceso ϕ están definidos como positivos entre las direcciones de movimiento después de la colisión y la del haz incidente. A la derecha en el sistema del centro de masa, donde ξ es el ángulo de dispersión en este sistema [13].

$$\begin{aligned}
 2\phi = \pi - \xi, \quad \tan\theta &= \frac{m_2 \sin\xi}{m_1 + m_2 \cos\xi}, \quad \tan\theta = \frac{\sin 2\phi}{(m_1/m_2) - \cos 2\phi}, \\
 \cos^2\phi &= \frac{(m_1 + m_2)^2 - \left(m_1 \cos\theta \pm \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2\theta}\right)^2}{4m_1 m_2}.
 \end{aligned} \tag{A.2}$$

A partir de la ec. (A.1) y de las ecs. (A.2) es posible obtener la sección eficaz para las partículas incidentes dispersadas a un ángulo θ en el sistema de laboratorio, la cual está dada por la ec. (A.3).

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_\theta = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0}\right)^2 \frac{1}{\sin^4\theta} \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \sin\theta\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} + \cos\theta \right\}^2}{\left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \sin\theta\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}}. \tag{A.3}$$

Además la relación entre la energía del proyectil antes y después de la colisión, E_0 y E_1 respectivamente, viene dada por la ec. (A.4).

$$E_1 = K E_0, \tag{A.4}$$

donde K es el factor cinemático de dispersión, cuya expresión está dada por la ec. (A.5).

$$K = \left(\frac{m_1 \cos\theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2\theta}}{m_1 + m_2} \right)^2, \quad (\text{A.5})$$

el cual depende del ángulo de dispersión (del proyectil) y de las diferentes masas.

A.2. Retrodispersión de Rutherford (RBS)

La técnica RBS (del inglés Rutherford Backscattering Spectroscopy) consiste en irradiar una muestra con iones cuyas energías se encuentran en el orden de MeV. Éstos son dispersados a un ángulo θ , algunos de los cuales son colectados por un detector colocado a un ángulo cercano a 180° respecto de la dirección del haz incidente para registrar solamente a los iones retrodispersados por elementos más masivos que el proyectil. Esta técnica permite obtener información sobre la muestra de análisis, tal como su composición elemental, la profundidad a la que se encuentran los elementos que componen la muestra, así como la concentración de los mismos; todo esto a partir del análisis de las energías de los iones [11].

RBS a diferencia de ERDA, utiliza la información proveniente de los mismos proyectiles retrodispersados, además de utilizar iones ligeros como proyectiles para obtener información sobre elementos más pesados presentes en alguna muestra. Ambas técnicas son complementarias.

Esta técnica fue utilizada simultáneamente durante el análisis ERDA para cuantificar la carga integrada depositada en las muestras.

Bibliografía

- [1] Rifkin, J. La economía del hidrógeno. Ed. Paidós (2002).
- [2] Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F. & Hirscher, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32** (2007), 1121-1140.
- [3] Von Helmolt, R. & Eberle, U. Fuel cell vehicles: Status 2007. *Journal of Power Sources*, **165** (2007), 833-843.
- [4] Schlapbach, L. & Züttel, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, **414** (2001), 353-358.
- [5] Ponec, V., Knor, Z. & Cerný, S. Adsorption on solids. London Butterworths (1974).
- [6] Díaz, G. & Fuentes, S. Catalizadores: ¿La piedra filosofal del siglo XX?. Fondo de cultura económica (1997).
- [7] López, A. Estudio comparativo de la absorción de hidrógeno en Ti y Ti-6Al-4V utilizando técnicas de origen nuclear. Tesis Doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México (2004).
- [8] Boyer, H. E. & Gall, T.L. Metals handbook Vol.1. Properties and selection of metals. American Society for Metals (1990).
- [9] Rickards, J. La física de las radiaciones en materia. Universidad Nacional Autónoma de México (2001).
- [10] Rickards, J. Las radiaciones: reto y realidades. Fondo de cultura económica (1997).
- [11] Tirira, J., Serruys, Y., & Trocellier, P. Forward recoil spectrometry. Applications to hydrogen determination in solids. Plenum Press, EUA (1996).
- [12] Tesmer, J.R. & Nastasi, M. Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis, Ed. MRS, Pennsylvania, EUA (1995).

- [13] Chappa, V. C. Aplicación de haces de iones pesados en el análisis y modificación de la superficie de materiales. Tesis doctoral. Univesidad Nacional de la Plata, Argentina (2007).
- [14] Maza, J., Mosqueira, J., & Viera, J. A. Física del estado sólido. Universidade de Santiago de Compostela. Servizo de Publiacións e Intercambio Científico (2008).
- [15] Ashcroft, N. W. & Mermin, N. D. Solid State Physics. Harcourt College Publishers (1976).
- [16] Kittel, C. Introduction to solid state physics. Ed. John Wiley & Sons, Inc (2005).
- [17] Oliver, A. The new Pelletron accelerator laboratory at the University of Mexico. Fourteenth international conference on the application of accelerators in research and industry, **392**, No. 1 (1997), 1105-1108.
- [18] Rodríguez, L. Aceleradores de partículas: Irradiación con iones y electrones. Disponible en la página web del Instituto de Física UNAM en la dirección URL: <http://www.fisica.unam.mx/peletron/> (2009).
- [19] Knoll, G. F. Radiation detection and measurement. John Wiley & Sons (2010).
- [20] Saxena, A. K. Principles of modern physics. Alpha Science International Ltd (2005).
- [21] Gao, S. J. & Huang, L. J. Allows and compounds, **239-295** (1999), 412-416.
- [22] Thornton, S. T. & Marion, J. B. Classical Dynamics of Particles and systems. Thomson Learning (2004).