



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ANALISIS POR RBS DE LA INTERDIFUSION DEL
SISTEMA Al - Ag EN PELICULAS DELGADAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A :

RUBEN JOSE DORANTES RODRIGUEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

I N D I C E

I. INTRODUCCION GENERAL .	1
1.- Importancia de las películas delgadas en la industria y en la investigación.	1
2.- Los problemas de la interdifusión .	6
3.- Importancia del Sistema Ag-Al y Al -Ag.	9
4.- Los estudios existentes: Reflectancia, RBS y AES .	10
5.- Propósito de este trabajo .	11
II. PELICULAS DELGADAS .	12
1.- Crecimiento y adhesión de películas evaporadas .	12
a) Fenómenos de adsorción .	13
b) Nucleación y crecimiento inicial.	14
2.- Estructura cristalográfica de películas delgadas .	20
a) Redes de Bravais .	22
b) Cristalografía de películas delgadas .	24
3.- Preparación de las películas delgadas .	26
a) Películas obtenidas por evaporación .	27
b) Espesor de las películas delgadas y su distribución .	30
c) Técnicas para la determinación de espesores .	34
III. ESPECTROSCOPIA RBS .	40
1.- Introducción .	40
a) El factor cinemático K .	42
b) Sección eficaz y sección eficaz diferencial .	46
c) Pérdida de energía y frenamiento de iones en la materia	50
d) Energía de rezago o "Stragglings" .	54
2.- Conceptos de espectroscopía de retrodispersión .	58
a) Escalas de profundidad para una muestra elemental .	58
b) Aproximaciones en el cálculo de la pérdida de energía .	62

c)	Altura de un espectro de retrodispersión para una aproximación superficial .	63
d)	Espectroscopía de retrodispersión de películas delgadas .	66
e)	Espectro de energía para películas compuestas .	69
IV.-	DIFUSION EN SOLIDOS .	73
1.-	Teoría sobre difusión en sólidos metálicos .	73
a)	Introducción .	73
b)	Primera Ley de Fick .	74
c)	Segunda Ley de Fick .	75
d)	Solución a la 2a. Ley de Fick (con D constante) para una película delgada .	77
2.-	Mecanismos de la difusión .	80
a)	Mecanismo Intersticial .	80
b)	Mecanismo de Vacancias .	82
c)	Mecanismo de Intersticialidad y de Apilamiento .	83
d)	Difusión por fronteras de grano .	85
3.-	Difusión en películas metálicas .	88
a)	Introducción .	88
b)	Sistemas miscibles .	89
c)	Sistemas parcialmente miscibles .	91
d)	Sistemas formando compuestos .	93
e)	Resultados experimentales para el sistema Ag-Al .	94
V.-	EXPERIMENTACION .	103
1.-	Preparación de muestras .	103
a)	Sistema de vacío y evaporación de películas de Ag y Al .	103
2.-	Sistema de calentamiento y control de temperatura .	108
a)	Diseño de calefactor .	108
b)	Forma de medición de la temperatura y calibración del medidor .	109
c)	Calibración y control de la temperatura en el horno .	111
3.-	Instrumentación y técnica experimental para hacer análisis por RBS .	112
a)	Acelerador y transmisión del haz hasta la cámara de RBS .	112

4.- Desarrollo experimental de la interdifusión y su análisis por RBS .	116
a) Introducción .	
b) Calibración del sistema de detección .	117
c) Medición de los espesores de las películas Ag y Al por RBS .	121
d) Desarrollo del experimento para llevar a cabo la interdifusión .	123
5.- Análisis de los resultados obtenidos .	124
VI.- CONCLUSIONES .	134
TRABAJO A FUTURO .	137
BIBLIOGRAFIA .	138
NOMENCLATURA USADA EN ESTE TRABAJO .	145

CAPITULO I

INTRODUCCION GENERAL

1.- Importancia de las películas delgadas en la Industria y en la Investigación.

La investigación de las propiedades físicas de la materia ha progresado - mucho durante las últimas décadas de años y los resultados obtenidos no se pueden calificar más que de asombrosos.

Sin embargo el haber logrado hasta ahora grandes avances ha sido debido en gran parte al surgimiento de un gran número de ramas especializadas, las cuales en ocasiones se van distanciando cada vez más unas de las otras.

Estas ramas aparecen porque el vasto campo de la ciencia hace que se vayan creando particulares áreas de estudio, con diferentes métodos de investigación e inclusive con diferentes intereses de tipo científico y tecnológico.

Una rama independiente e importante que ha sido desarrollada recientemente es la física de las películas delgadas. Esta rama consta de sistemas sólidos o líquidos, los cuales tienen una propiedad común, y es que una de sus dimensiones es muy pequeña, aunque todas las otras propiedades físicas del sistema pueden ser diferentes.

Usualmente, se investigan las características físicas de cuerpos en tres dimensiones. Las propiedades características de dichos cuerpos son expresadas por unidad de volumen y por lo tanto se supone que estas propiedades son independientes del volumen. Esta suposición es válida solo cuando se trata de cuerpos con dimensiones normales o macroscópicas y más o menos con límites microscópicos. Pero cuando una de las dimensiones comienza a hacer se pequeña, entonces comienza a haber un considerable incremento de la razón superficie a volumen y la suposición anterior comienza a no ser válida.

En un cuerpo de volúmen considerable, hay fuerzas que actúan sobre todas las partículas (átomos y electrones). En los cristales estas fuerzas son de naturaleza periódica y en sustancias amorfas estas fuerzas son de un orden muy pequeño y no tienen periodicidad, aunque en la mayoría de los casos las partículas están bajo la influencia de fuerzas en todas direcciones. Sin embargo, cuando se habla solamente de la superficie se puede pensar que hay como una especie de corte de las fuerzas que actúan sobre las partículas de tal manera que estas fuerzas, actúan sobre las partículas de la superficie en forma diferente que con las partículas del volúmen.

Cuando se considera una película muy delgada de alguna sustancia se tiene una situación en la cual las dos superficies (superior e inferior) están tan juntas, que su cercanía puede tener una influencia decisiva con las propiedades físicas internas y procesos que se lleven a cabo en la sustancia.

Por lo tanto la disminución de la distancia entre las superficies y su mutua interacción pueden dar como resultado fenómenos completamente nuevos, que los ya estudiados a nivel volumétrico.

Estas son algunas de las razones por las cuales las películas delgadas han atraído la atención de los físicos y lo cual ha provocado que muchas ramas de la física se unan al estudio de las películas delgadas para desarrollar su estudio y aplicación tecnológica.

Sin embargo a estas alturas cabría preguntar, bueno, pero ¿cuáles son los límites a los cuales los sistemas deben ser considerados como películas delgadas? En principio, no es posible contestar específicamente a la pregunta. Es posible decir en general que el límite está determinado por la medida del espesor hasta donde se pueda analizar el fenómeno observado, - pero este criterio difiere mucho para diferentes fenómenos físicos. En la práctica, la física y tecnología de las películas delgadas trabajan -

con películas que van desde 10, hasta algunos miles de angstroms(*), y por lo tanto, éste sería un límite para definir una película delgada.

Los primeros fenómenos que se fueron asociando con películas delgadas eran de tipo óptico, especialmente en interferencia de la luz, la cual hoy en día puede ser comunmente observada, por ejemplo, en una película delgada de aceite sobre una película de agua, o bien en un pavimento húmedo.

Estos fenómenos atrajeron la atención de los físicos de la segunda mitad del siglo XVIII, y en su descubrimiento y explicación se encuentran asociados los nombres de Boyle, Hooke y Newton. Doscientos años después la óptica de películas delgadas ha avanzado con las investigaciones de Jamin, Fizeu, Quincke y Drude.

El fenómeno de interferencia en películas delgadas ha permitido conocer con exactitud el espesor de las películas y encontrar aplicaciones en óptica y en otros campos. La aplicación de filtros antirreflejantes y de pinturas decorativas, utilizando la interferencia de colores, es conocida y usada hoy en día.

La preparación de películas delgadas por los métodos de depositación en vacío, como la evaporación y la erosión iónica, que son técnicas que han sido desarrolladas en la segunda mitad del siglo XX, permitieron el estudio de otros procesos físicos (como el estudio de descargas eléctricas en gases y el estudio de fuentes de luz con filamentos de carbón). Estos trabajos, junto con investigaciones sobre condensación de vapores y gases en superficies sólidas, demostraron la importancia de las películas adsorbidas y su conexión con procesos químicos como la catálisis.

El estudio de la tensión superficial en líquidos ha permitido el avance en la investigación de películas mono-moleculares de sustancias orgánicas sobre la superficie de líquidos; esto es importante en la investigación de -

(*) 1 angstrom (Å) = 1×10^{-10} m .

varios procesos bioquímicos y fisiológicos. Además el estudio de las fuerzas de superficie en películas delgadas de sustancias orgánicas, permiten conocer el papel que juegan estas en la fricción mecánica. La superficie de las películas delgadas de varios materiales, especialmente metales, han sido objeto de largas investigaciones por los científicos interesados en problemas de corrosión y protección de materiales.

Desde los comienzos de este siglo las propiedades eléctricas de las películas delgadas fueron estudiadas, tanto para mediciones de conductividad en el estudio de superconductividad, así como para el estudio de la emisión de electrones de las películas delgadas. Estas investigaciones han tenido extraordinarios avances durante los últimos años.

Todas las aplicaciones que hoy en día tienen las películas delgadas se verían incompletas, si no se hablara del campo de la física en donde quizás, las películas delgadas han logrado crear un fortísimo impacto, no solo de tipo científico, sino también de tipo social; este campo es el de la electrónica.

Este impacto se debe en gran medida a la disminución lograda en las dimensiones de los equipos electrónicos. La miniaturización de los elementos electrónicos clásicos (bulbos, resistencias, capacitores) fué lograda por el uso de elementos semiconductores, como diodos, transistores, etc., así como los circuitos impresos. Pero aún mas se ha logrado todavía con la microminiaturización, que consiste en la introducción de micromódulos (pequeñas capas cerámicas de 20 x 20 mm por ejemplo) y en la cual los elementos pasivos son prefabricados comúnmente en la forma de películas delgadas (resistencias y capacitores), lo que hace posible construir unidades muy funcionales, en una forma muy compacta.

Nuevas posibilidades de microminiaturización han sido abiertas por el uso de las películas delgadas, no solamente para conectar elementos individuales, sino también para crear elementos pasivos y activos. Esta aplicación

"explota" el factor de que una de las dimensiones es prácticamente cero, desde el punto de vista macroscópico, y que el espesor del elemento está determinado solamente por el espesor del sustrato en el cual la película delgada está depositada.

Sobre el presente cabe hacer notar, que solamente el problema de los elementos pasivos ha sido resuelto satisfactoriamente, habiendo antes vencido un gran número de dificultades con la reproducibilidad y estabilidad de sus características.

En el dominio de los elementos activos (es decir los elementos reemplazantes de bulbos y transistores) ha sido posible establecer los primeros estados de operación de un transistor de película delgada. Sin embargo existen aún problemas relacionados con la conductividad de estos elementos, pero se espera que en breve se alcanzará el éxito deseado.

Una condición que no ha sido mencionada y la cual ha hecho posible un considerable desarrollo de la física de películas delgadas y su aplicación durante los últimos 15 años, es el desarrollo de la física y tecnología del vacío. Fué su desarrollo e investigación la base para poder preparar películas delgadas en extremadas condiciones de limpieza (*) lo cual hace posible mantener a la superficie de la sustancia sin problemas de adsorción, por largos periodos de tiempo.

Con la ayuda de técnicas modernas la física de películas delgadas ha logrado considerables progresos durante recientes años, y la rapidez de su desenvolvimiento está ayudando a un desarrollo global de la ciencia en nuestra sociedad. El número de trabajos publicados sobre este tema es innumerable, así como el número de especialistas en todo el mundo dedicados a este interesante e importante campo de la ciencia.

(*) Las presiones comúnmente alcanzadas utilizando equipos de alto vacío son del orden de 10^{-6} torr, pero utilizando equipos de ultra-alto vacío es posible alcanzar presiones del orden de 10^{-9} torr y menores.

2.- Los problemas de la interdifusión.

El desarrollo que ha tenido el campo de las películas delgadas ha sido debido a los fenómenos que se presentan cuando un sistema está formado por dos o más películas delgadas, superpuestas una con la otra.

Uno de estos fenómenos se presenta cuando a través de la interfase (*) - del sistema comienza a haber difusión de un material en otro y viceversa.

Este fenómeno de transporte de material en gran escala a través de la interfase a bajas temperaturas, representa sin duda la más sorprendente e inquietante área de las reacciones existentes en películas delgadas.

Fueron los avances en las técnicas microscópicas, así como en las técnicas para la obtención de perfiles de concentración de material las que permitieron un avance notable en la observación del fenómeno de transporte de masa la figura 1.1 muestra una de las manifestaciones de este comportamiento. El silicio se puede difundir en el aluminio a temperaturas muy abajo de la eutéctica (***) y por lo tanto ocurre una severa erosión del silicio que está en contacto, tal como se muestra.

Estas reacciones a bajas temperaturas son frecuentes en la industria de los semiconductores, y muchas de estas reacciones son usadas ventajosamente en la fabricación de dispositivos electrónicos.

Sin embargo no todas las reacciones a bajas temperaturas, y en general - las reacciones con la interdifusión son ventajosas, sino al contrario, muchas de estas reacciones llegan a producir nefastas consecuencias dentro de la tecnología de películas delgadas.

Un claro ejemplo de esto es la aparición de la "plaga púrpura", cuando una película de aluminio y otra de oro entran en contacto. El mayor sín-

(*) Plano hipotético usado para marcar la división entre dos películas delgadas superpuestas.

(***) La temperatura eutéctica es la mínima temperatura en donde coexisten las fases líquida y sólida de un sistema binario.

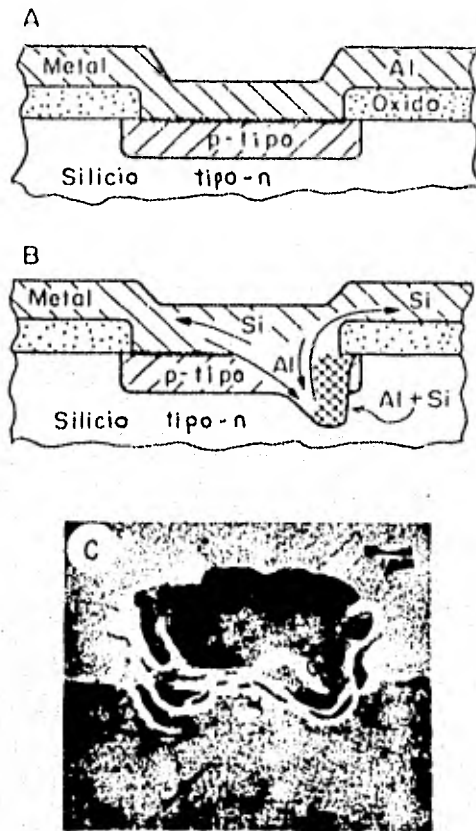


Fig 1.1. La figura muestra la difusión del silicio en el aluminio, lo cual crea una severa erosión, tal y como se puede apreciar en (c).

toma de apuro de este problema fué la pérdida de la fuerza de atracción mecánica de la unión metálica. Aluminio y oro forman el compuesto intermetálico $AuAl_2$, a temperaturas relativamente bajas, con un característico color rojo púrpura y es conocido que esta fase intermetálica es muy frágil y que además posee una conductividad más baja que cuando los dos elementos no se han difundido.

Este fenómeno representa un serio problema en el campo de los circuitos integrados.

Y así sucesivamente se podrían seguir enumerando los problemas que se presentan en sistemas de películas delgadas por la interdifusión de los componentes a bajas y altas temperaturas.

Por lo tanto muchas áreas de la tecnología de películas delgadas requieren un entendimiento detallado de la interdifusión e interacción de las películas metálicas, y éste es un incentivo suficiente para el estudio de este fenómeno, de tal suerte que durante los últimos años ha habido un gran incremento en el número de estudios llevados a cabo sobre la interdifusión en películas delgadas, cuya pauta fué dada por C. Weaver y L. C. Brown⁽³³⁾ en 1968. ¿Cuál es el aspecto más notable en la interdifusión de películas metálicas delgadas? Lo principal es la observación del transporte de masa en gran escala a bajas temperaturas, lo cual no es solamente debido a las pequeñas distancias existentes en los sistemas, donde los tiempos de difusión observables pueden ser cortos, sino que también hay la particularidad de que las películas delgadas pueden contener un gran número de defectos.

Estos defectos también controlan la interdifusión y pueden elevar considerablemente el nivel de materiales difundidos causando otros fenómenos que no son interpretables en términos de los diagramas de fase de sistemas en equilibrio.

Este último aspecto ha creado un punto de discusión muy interesante, puesto que sistemas formados por películas delgadas de ciertos elementos, no presentan el mismo comportamiento, en términos de la difusión, que sistemas formados por los mismos elementos, pero a nivel volumétrico y en condiciones similares.

Esto explica porqué hace falta todavía conocer mucho sobre la dinámica de las películas delgadas, o mejor dicho, en sistemas fuera de equilibrio termodinámico.

Su conocimiento permitirá elaborar modelos que expliquen el porqué del com

portamiento de los sistemas, y ayudará también a controlar las reacciones que se lleven a cabo, permitiendo al hombre tener un dominio sobre la naturaleza de las películas delgadas.

3.- Importancia del Sistema Ag/Al y Al/Ag.

Los primeros estudios llevados a cabo para analizar el fenómeno de la interdifusión fueron hechos por C. Weaver y L. C. Brown⁽³³⁾ empleando el sistema Al/Ag, es decir sobre un determinado sustrato depositaron por evaporación, primero una película de plata y luego una de aluminio, con diferentes espesores.

El sistema Ag/Al tiene particular importancia por su uso en la fabricación de espejos ópticos empleados en espectroscopía Raman de Laser⁽¹⁸⁾. Se ha comprobado que a temperaturas relativamente bajas ($< 200^{\circ}\text{C}$) los espejos hechos con películas de aluminio y plata se degradan muy rápidamente, es decir, sus propiedades ópticas de reflectividad cambian bruscamente con la temperatura y el tiempo^(18,33)

Sin embargo, en espejos de tipo comercial que emplean una capa intermedia de Cr depositada sobre la capa de Al, antes de depositar la de plata, inhiben la degradación del espejo.

En este trabajo se estudiará el fenómeno de la interdifusión por medio de la técnica de retrodispersión de iones. El hecho de que los sistemas esten formados por elementos cuyas masas atómicas son muy diferentes ($M_{\text{Al}}=27$) y ($M_{\text{plata}}=107.8$) es muy favorable, tal como se demostrará en el capítulo III.

Resumiendo lo anterior, los sistemas Ag/Al y Al/Ag tienen particular importancia, desde el punto de vista científico, y tecnológico. Sin embargo, el estudio de la interdifusión en este sistema y en muchos otros, permitirá ir correlacionando los resultados obtenidos, para tener un conocimiento más profundo de la interdifusión, hasta lograr cimentar y estructurar un modelo

que permita describir adecuadamente este importante fenómeno de las películas delgadas.

4.- Los estudios existentes: Reflectancia, RBS y AES.

Como ya se ha mencionado anteriormente, Weaver y Brown⁽³³⁾ en 1968 fueron los primeros científicos en comenzar a estudiar la interdifusión en sistemas binarios de películas delgadas.

Su trabajo consistió en preparar por evaporación sistemas formados por una película de plata y una de aluminio de diferentes espesores sobre un sustrato de SiO_2 y calentar estos sistemas a temperaturas menores de $240^\circ C$. El comportamiento de los sistemas al calentarse fué cuantificado en términos de medidas hechas por medio de las técnicas de reflectividad y TEM (Transmission Electron Microscopy).

Las observaciones llevadas a cabo mostraron una extremadamente rápida difusión inicial lo que ocasionó cambios en la reflectividad de las películas y que fué atribuido a la formación del compuesto intermetálico Ag_2Al , lo cual posteriormente fué confirmado por TEM.

Más tarde en 1973, Westmoreland y W.H. Weisenberger⁽¹⁸⁾ siguiendo un proceso similar al anterior, pero usando como técnica de cuantificación a RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry)^(*) encuentran diferencia en el orden de evaporación, es decir, para el sistema Ag/Al no observan difusión. Además por esta técnica no observan la formación del compuesto Ag_2Al .

Poco después, S.T. Picraux⁽²⁵⁾ en 1974 usando RBS observa la formación de Ag_2Al , pero también confirma la observación de Westmoreland y Weisenberger, con respecto al orden de evaporación.

(*) Esta técnica se discutirá ampliamente en el Capítulo III.

(39)

En 1978, J.E.E. Baglín y colaboradores utilizando RBS, difracción de rayos X y SEM, y analizando al sistema Ag-Al, observan la formación de una capa continua de Ag_2Al , y además encuentran pequeños rastros de Ag_3Al .

Tomando en cuenta todas las observaciones anteriores, así como sus respectivas contradicciones, A. Oliver y F. García Santibáñez (20) estudian la distribución de oxígeno en el sistema Ag/Al poniendo un sistema de 3 películas en la secuencia Al/Ag/Al y ven la distribución de oxígeno en el aluminio, antes y después de la película de plata.

5.- Propósito de este Trabajo.

En base a los resultados anteriores, este trabajo pretende estudiar por RBS el fenómeno de la interdifusión en los sistemas Ag/Al y Al/Ag, mostrando especial interés en estudiar dinámicamente el papel que juega el oxígeno distribuido en toda la película de aluminio.

De igual forma se pretende estudiar ambos sistemas para ver si el orden en la evaporación es importante para que haya difusión de una película en la otra.

Por último, se pretende mostrar la importancia y la utilidad de la técnica RBS, como herramienta importante en el estudio de la física de superficies.

CAPITULO II

PELICULAS DELGADAS

1.- Crecimiento y Adhesión de Películas Evaporadas.

Prácticamente el estudio de las películas delgadas ha venido desarrollándose desde hace apenas 60 años, ya que durante la época de los 20's las técnicas usadas para la determinación de las propiedades estructurales de las películas delgadas eran deficientes y poco poderosas.

Sin embargo el desarrollo de las técnicas de vacío, los avances en microscopía electrónica y de una gran variedad de técnicas ópticas como la elipsometría y la interferometría han permitido un gran avance en este campo de la física del estado sólido.

Normalmente cuando se trata de caracterizar una película delgada se usan muchas técnicas (ópticas, espectroscópicas, etc.). Cada técnica da información de un solo aspecto de la película y generalmente una correlación de los resultados de las diferentes técnicas permite entender la estructura de las películas.

En este trabajo se estudia de manera muy particular, las películas obtenidas por evaporación, para después pasar a explicar algunos aspectos relacionados con su crecimiento y estructura cristalográfica, así como describir las técnicas de evaporación y algunos métodos usados para la determinación de los espesores de las películas.

El proceso se inicia con la evaporación de un determinado material (generalmente un elemento puro) y finaliza con la condensación de todos los átomos evaporados del material en forma de una película fina sobre un sustrato.

La condensación inicial del material evaporado envuelve adsorción de las moléculas evaporadas en la superficie del sustrato, así como la adsorción⁽²⁾ de contaminantes, que invariablemente se encuentran en el medio que rodea a la película.

La naturaleza del depósito inicial tiene una gran influencia en el crecimiento de la película.

Los mecanismos de crecimiento y estructuración de las películas depositadas por evaporación han sido investigadas en años recientes con ayuda de la microscopía electrónica y de algunas técnicas espectroscópicas como LEED (Low Energy Electron Diffraction), AES (Auger Electron Spectrometry) y otras.

Algunas de estas técnicas de estudio tienen el inconveniente de ser destructivas, puesto que pueden cambiar la estructura de las películas delgadas y provocar además daños irreversibles en ellas; sin embargo, estas técnicas proporcionan muy buena información sobre sus propiedades físicas y químicas.

a) Fenómenos de Adsorción.

A presiones comunes para la evaporación[†], los átomos que viajan desde la fuente de evaporación hasta el sustrato sufren colisiones y por lo tanto pérdidas de energía cinética. Cuando estos átomos incidentes se aproximan al sustrato a distancias promedio del orden de los diámetros atómicos, entonces entran en juego el campo de fuerzas de la superficie del sustrato. En este momento, pueden ocurrir diferentes tipos de interacción, como son:

- i) Reflexión, en la cual los átomos conservan mucha de su energía cinética y tienen solamente una corta estancia (del orden de picosegundos)^(**) en el sustrato.

† Estas presiones son del orden de 10^{-5} ó 10^{-6} torr menores.

** Thin Film Technology. Robert Berry y colaboradores. Pp. 124.

- ii) Adsorción Física, la cual involucra solamente las fuerzas de Van der Waals, y que se hacen presentes, siempre y cuando dos moléculas se encuentren muy cercanas.
- iii) Quimiadsorción, en la cual las fuerzas de ligamento involucradas son del mismo tipo que las que aparecen en una unión química.

La quimiadsorción es específica para ciertas combinaciones de materiales y cesa cuando la adsorbancia no puede lograr un contacto directo con la superficie adsorbente.

- iv) Asociación, con un átomo o átomos de la misma especie antes de adsorberse en la superficie.

Después de que los átomos han sido adsorbidos, y que, por lo tanto comienza a formarse una distribución de átomos en la superficie del sustrato, comienzan a aparecer una serie de procesos adicionales los cuales involucran cambios de energía, migraciones sobre la superficie y cambios de adsorción física a adsorción química. Estos cambios son más notorios todavía, cuando el sustrato es calentado a elevadas temperaturas, e inclusive, este cambio térmico puede impedir el "amarre" de los átomos evaporados al sustrato.

b) Nucleación y crecimiento inicial.

Muchas de las investigaciones llevadas a cabo sobre crecimiento de películas delgadas han sido hechas con películas evaporadas, principalmente porque la evaporación y la observación al microscopio electrónico pueden ser fácilmente acopladas.

Muchos de los aspectos del crecimiento observados en películas evaporadas son considerados como comunes a otras películas obtenidas por otras técnicas, como sputtering y electrodeposición.

Las películas con un espesor promedio de unos cuantos angstroms hasta unos 1000 Å pueden ser estudiadas en su crecimiento y estructura, usando el microscopio electrónico de transmisión (TEM). Solo cuando los espesores son demasiado gruesos ($> 1000 \text{ \AA}$), entonces no se permite la transmisión necesaria de los electrones y el microscopio de transmisión se vuelve poco eficiente.

Los sustratos usados en la evaporación de películas para ser estudiadas por TEM permiten definir muy bien la superficie sobre la cual se va a depositar la película. Los sustratos pueden ser preparados en forma muy delgada y sus superficies pueden ser obtenidas, sin contaminantes, por clivaje^(*) en vacío.

Los aspectos de crecimiento descritos a continuación son para películas depositadas sobre cristales simples, policristalinos o sustratos amorfos.

Información amplia a este respecto ha sido obtenida y publicada por D.W. Pashley y Stowell⁽³²⁾. Sus trabajos en este campo son consistentes con otros autores, y por lo tanto se pueden considerar como resultados típicos.

Las condiciones experimentales a las cuales trabajó Pashley en sus investigaciones sobre el crecimiento de las películas son:

- a) Las evaporaciones y observaciones de las películas fueron hechas con una presión residual de 10^{-5} y 10^{-6} torr.
- b) Todos los sustratos fueron calentados a un mínimo de 350°C , porque para una temperatura más baja, la microscopía electrónica muestra películas en forma de polímeros enlazados, los cuales indican la presencia de hidrocarburos adsorbidos por el sustrato, o sea contaminantes.
- c) Los sustratos usados fueron muy delgados, de un cristal de disulfuro de molibdeno (Mo S_2).

* El término clivaje se entiende como el proceso a través del cual se corta un cristal a través de alguno de sus planos cristalográficos.

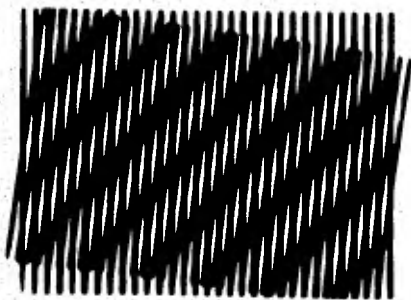
- d) Las deposiciones fueron de aproximadamente 10 \AA por segundo, y no fué mas rápido para no sobrecalentar la delgada película del sustrato.
- e) Los evaporantes fueron oro y plata.
- f) Se usó una cámara de cine para grabar los cambios tan rápidos en la estructura durante el crecimiento.

Las primeras observaciones sobre el estado de crecimiento de las películas muestran un número largo de núcleos, los cuales se van distribuyendo ordinariamente al azar en forma tridimensional, provocando el fenómeno comúnmente llamado NUCLEACION.

Sin embargo la nucleación o el acomodamiento de los átomos es observado ocasionalmente en sitios preferentes.

Cambios considerables en la estructura de las películas ocurren durante su formación. La primera se refiere a los cambios en la orientación de los núcleos, que individualmente se van depositando.

Los patrones de Moiré proporcionan medidas muy precisas para poder detectar los cambios, porque una pequeña rotación de los núcleos alrededor de la normal a la superficie del sustrato, produce una rotación más clara de los patrones de Moiré. La analogía óptica mostrada en la Fig. 2.1 demuestra -- el efecto. Individualmente los núcleos cambian de orientación, por rotación alrededor de la normal a la superficie.



El efecto de rotación es particularmente notable durante la unión de núcleos vecinos. Dos núcleos, con orientaciones diferentes, tienden a quedar exactamente paralelos el uno del otro, como sucede con las gotas de agua.

Fig. 2.1 Analogía óptica demostrando la magnitud del efecto de rotación de los patrones de Moiré paralelos.

Sin embargo un efecto aún mas espectacular ocurre durante la unión de núcleos vecinos o "islas". Los fenómenos que ahora se ilustrarán pertenecen al crecimiento de las películas de oro, sin embargo, también suceden para la depositación de plata sobre disulfuro de molibdeno.

El crecimiento inicial de las películas dá la impresión de que las pequeñas "islas" del material depositado son líquidas, y cuando dos pequeñas "islas" o núcleos se unen, parece como que ambas "islas" fluyen la una hacia la otra, justamente como si fueran dos gotas líquidas.

De cualquier modo, las "islas" tienen una estructura cristalográfica de estado sólido en todo el tiempo, y ciertamente no son líquidas.

Una secuencia de microfotografías, mostradas en la fig. 2.2, ilustran los varios estados de crecimiento de una película de oro en disulfuro de molibdeno a 300°C.

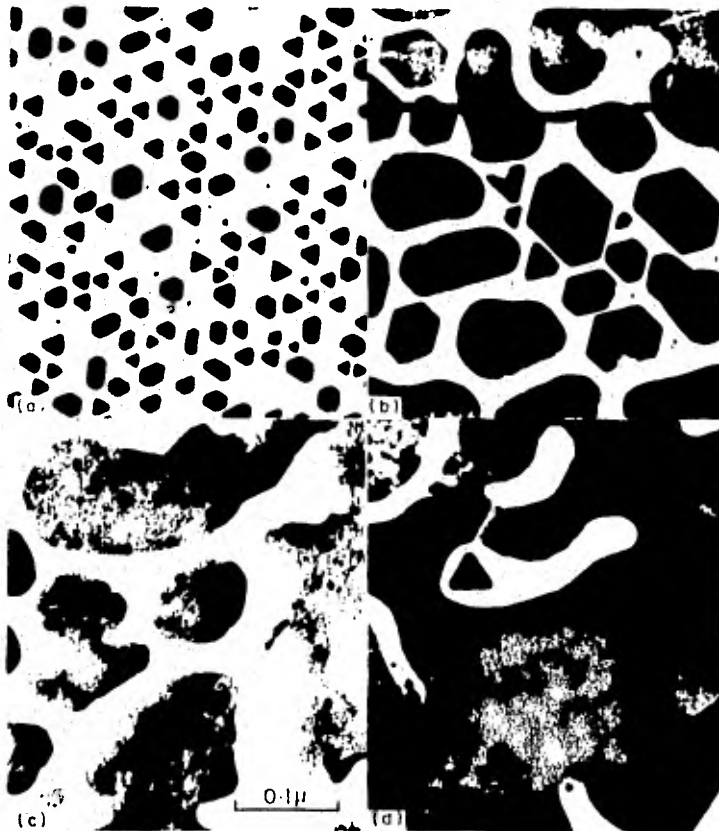


Fig.2.2 Cuatro estados de crecimiento de oro sobre disulfuro de molibdeno a 300°C. El crecimiento se llevó a cabo fuera del microscopio electrónico. La amplificación fue de 140 000 X .

Las primeras observaciones muestran la forma tridimensional de los pequeños núcleos. Poco a poco los núcleos van tomando un pronunciado perfil triangular, referida a una correspondiente pirámide triangular, cuyas caras tienen la orientación cristalográfica $\{111\}$.

El crecimiento individual de los núcleos se incrementa en número y el fenómeno de unión de núcleos o "islas" comienza y continúa en una forma u otra, hasta que se forma una película continua. De acuerdo con Holland(3) películas de aluminio sobre vidrio son eléctricamente conductoras a un espesor promedio de solamente 9Å , en comparación con películas de plata que no son conductoras, hasta que la película tenga un espesor promedio de 50Å . Bennett ⁽¹⁵⁾ encontró que para el oro en óxido de bismuto (Bi_2O_3) la conductividad comienza a un espesor de aproximadamente 40Å , pero si el oro está sobre alúmina amorfa (Al_2O_3) no hay conducción hasta que haya un espesor de 70Å .

La unión de dos núcleos vecinos muy pequeños, es mostrado con un diagrama en la fig. 2.3. Estos eventos ocurren en tiempos menores a 0.1 segundos y están caracterizados por una disminución en el área total proyectada por el núcleo, pero por otro lado, se vé incrementada en altura.



Fig. 2.3 Tres estados en la unión de dos pequeños núcleos vecinos.

Como en promedio, todas las "islas" se incrementan de esta manera, los cambios en las formas de las islas son más lentos, y se llevan muchos segundos hasta que se completen todos los cambios. La fig. 2.4 muestra una secuencia fílmica de la unión de las "islas", en la cual se vé en forma muy clara este fenómeno.

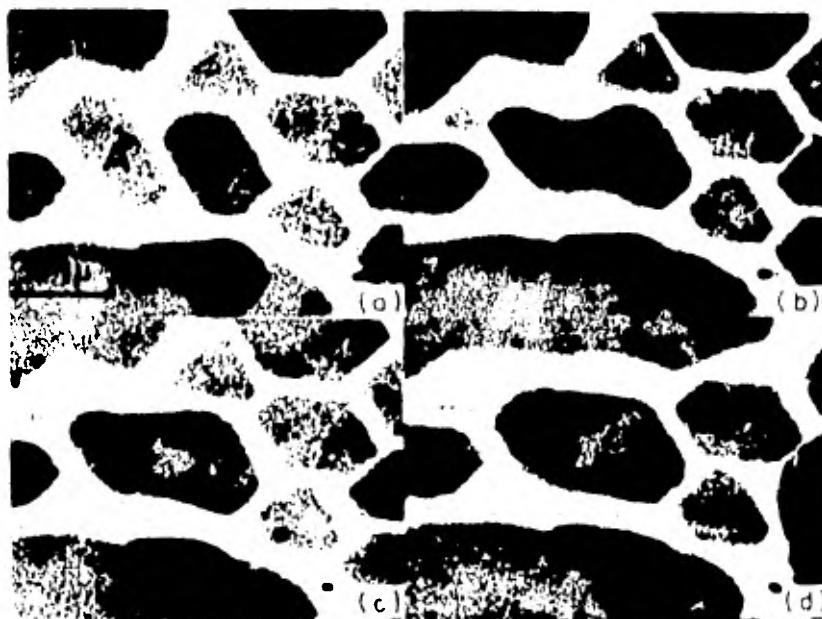


Fig. 2.4 Secuencia de la filmación del crecimiento de una película de oro sobre disulfuro de molibdeno a 400°C. (a) Al tiempo cero. (b) A los 10 segundos. (c) A los 14 segundos. (d) A los 98 segundos. La ampliación fue de 140 000 X.

Una observación también importante del fenómeno anterior, permite ver como durante la unión de dos "islas" salen al descubierto, regiones de la superficie del sustrato. La fig. 2.5 muestra la superposición de las "islas" A y B, antes y después de la unión, para demostrar el efecto.

Naturalmente que para que el fenómeno ocurra las islas vecinas deberán estar rigurosamente en contacto físico. Solamente en muy pocos casos, la unión se presenta cuando hay una separación de por medio de unas pocas decenas de angstrom. Sin embargo, es de pensarse que como consecuencia de las condiciones físicas que se dan para la formación de la película, algunos tipos de impurezas y contaminantes pueden estar involucrados en esta formación.

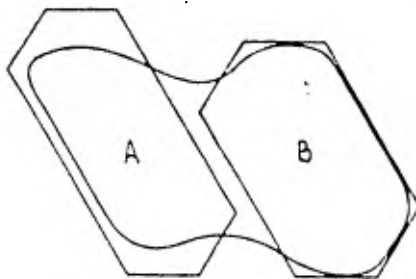


Fig. 2.5 - Superposición de parte de la Fig. 2.4(a) y 2.4 (b), mostrando la unión de "islas".

2.- Estructura cristalográfica de películas delgadas.

Un aspecto muy importante por estudiar se refiere a la estructura cristalográfica que adoptan las películas, después de su formación y crecimiento.

Se sabe que las películas delgadas pueden tener varias estructuras cristalográficas dependiendo de las condiciones sobre las cuales se efectuó el crecimiento. Hay esencialmente tres diferentes grupos de películas: - amorfas, policristalinas y monocristalinas.

Las películas amorfas son usualmente formadas por elementos como C, Si, - Ge, Se, Te, algunos compuestos de Se y Te y por algunos óxidos, pero con la condición de que el sustrato esté a temperatura ambiente.

Estos sistemas son caracterizados generalmente por una baja movilidad de las partículas adsorvidas, de tal manera que los estados desordenados presentes en la película no tienen prácticamente movilidad y las partículas no son capaces de ocupar los sitios más energéticamente preferentes a la estructura cristalina de la sustancia dada. El estado amorfo es, por lo tanto, un estado metaestable, en el cual las partículas fácilmente pueden recrystalizar, con una correspondiente liberación de energía.

La reducción de la movilidad superficial de las partículas es quizás el - factor mas importante para la formación de una película amorfa.

Esta reducción puede ser efectuada, por ejemplo, al mezclarse el evaporante con los gases residuales. Oxígeno presente a una presión de 10^{-4} o 10^{-5} torr impide la formación de cristales de sustancias fácilmente oxidables, por que el oxígeno residual prohíbe la coalescencia de "islas" y por lo tanto la formación de cristales de gran escala. En otros casos, los estados amorfos son debidos principalmente a impurezas presentes, tanto en los gases residuales, como en el propio sustrato.

Los metales puros, sin embargo, en contraste con elementos que forman enlaces covalentes y por lo tanto candidatos irremediables para crear estados amorfos (*), forman cristales uniformes inclusive a temperaturas de helio líquido, aunque estos cristales son muy pequeños ($\sim 50\text{\AA}$). Los patrones de difracción de este tipo de películas corresponden a estructuras policristalinas y por lo tanto es seguro que exista un alto grado de desorden y de orientaciones de los átomos en la película.

Una característica también importante de las películas metálicas es la alta movilidad de los átomos superficiales, que les permiten ir ocupando las posiciones más energéticamente convenientes, para poder formar películas cristalinas.

También hay estructuras no cristalinas, muy estables, las cuales pueden ser transformadas en estructuras normales o cristalinas por elevación de temperatura, irradiación con electrones o por tratamiento con un campo eléctrico o magnético. Las transiciones desde el estado amorfo, hasta el estado de cristalización normal, se producen a veces, vía una sucesión de estados metaestables. Aunque en ocasiones cuando las películas tienen una estructura policristalina pueden exhibir varios tamaños de cristales. Si el cristal es más pequeño que 20\AA , entonces no es posible (por medio de difracción de electrones) distinguir los estados cristalinos, de los estados amorfos. Por lo tanto no existe, en principio, frontera alguna entre películas amorfas y microcristalinas.

Se discutirá ahora la estructura cristalográfica de las películas con más detalle y para ello se repasarán algunos conceptos básicos de cristalografía.

(*) En el estado sólido, se forman uniones covalentes estables principalmente entre átomos no metálicos, tales como el N, O, C, F, y Cl. Otros elementos tales como el Si, Ge, Ar y Se forman uniones que son parcialmente covalentes y metálicas. Por eso se dice que en general las estructuras cristalinas son debidas a enlaces iónicos.

a) Redes de Bravais.

Las estructuras cristalinas son arreglos tridimensionales regulares de átomos en el espacio. La regularidad de apilamiento de los átomos en los sólidos es debida a las condiciones geométricas impuestas por la direccionalidad de las uniones de los átomos y por lo compacto del apilamiento. (ver apéndice 1).

Idealmente, la ordenación mas estable de los átomos en un cristal será aquella que minimise la energía por unidad de volumen, o en otras palabras, aquella que:

- i) Preserve la neutralidad eléctrica.
- ii) Satisfaga la direccionalidad y el carácter discreto de todas las uniones covalentes.
- iii) Minimice la fuerte repulsión ión-ión.
- iv) Apile los átomos tan compactamente como sea posible.

Antes de discutir los arreglos tridimensionales reales formados por los átomos en una estructura cristalina, es útil considerar brevemente que diagramas son posibles para los puntos idénticos en el espacio. Tales diagramas se denominan redes espaciales y cada estructura cristalina está basada en una de estas posibles redes.

Una red espacial es una ordenación tridimensional infinita de puntos en la que cada uno de ellos tiene un entorno idéntico a los demás y se denominan puntos de la red. Estos se ordenan de 14 formas diferentes llamadas REDES DE BRAVAIS; por lo tanto, los átomos en toda estructura cristálica deben estar en posiciones designadas por una de las catorce ordenaciones posibles o combinaciones de ellas. Es importante señalar que con cada punto de la red pueden estar asociados más de un átomo; pero, por cada átomo o grupo de átomos en un punto de la red debe haber un átomo o grupo de átomos idéntico, con la misma orientación y en otro punto de la red.

Puesto que la estructura de un cristal perfecto es un arreglo regular de átomos, distribuidos en una red espacial, los ordenamientos atómicos pueden describirse totalmente, especificando las posiciones atómicas de alguna unidad repetitiva de una red espacial. Dicha unidad se denomina celda unitaria. Las celdas unitarias idénticas de una red espacial particular llenarán el espacio y generarán la red espacial cuando se les apile cara a cara.

Los ejemplos de celdas unitarias de las 14 redes de Bravais, pueden observarse en la fig. 2.6.

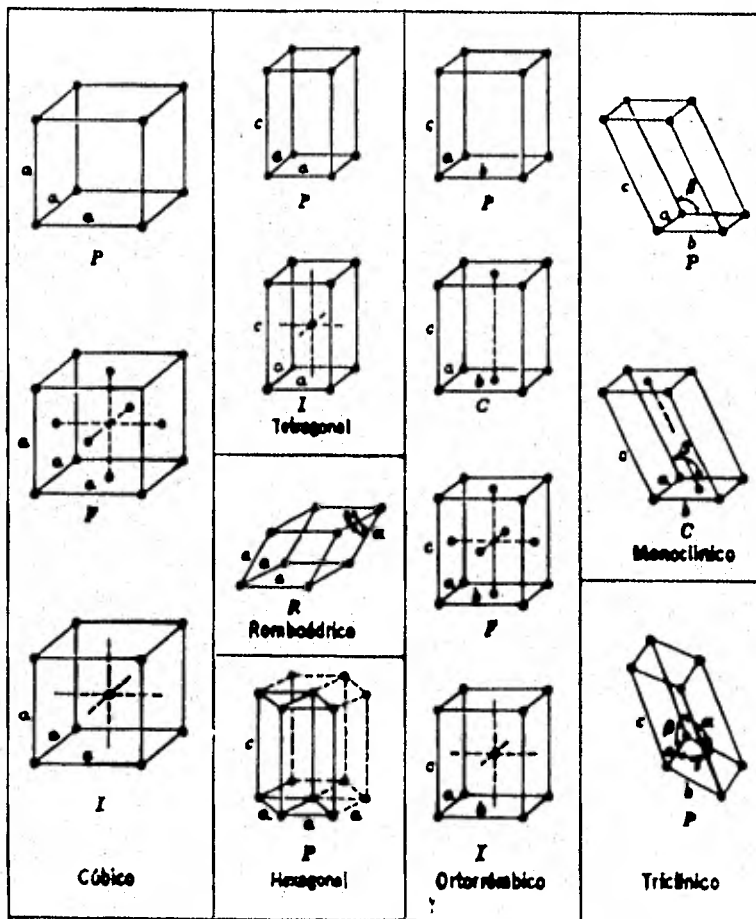


Fig. 2.6 Celdas unitarias convencionales de las 14 redes espaciales de Bravais. Las letras mayúsculas se refieren al tipo de celdas: P: celda primitiva; c: celda con un punto reticular en el centro de sus dos caras paralelas; F: celda con un punto reticular en el centro de cada cara; I: celda con un punto reticular en su centro; R: celda primitiva romboédrica. Todos los puntos indicados son reticulares. No existe acuerdo general acerca de la celda unitaria a usarse para la red de Bravais hexagonal; algunos autores prefieren la celda P trazada con líneas llenas mientras que otros prefieren la C trazada con líneas punteadas.

Si los vectores de la celda unitaria (tres vectores no paralelos coincidentes con las aristas de la celda), se eligen de manera tal que los únicos puntos reticulares en la celda ocupen sus vértices, o, de manera equivalente que haya un sólo punto reticular por celda, como puede verse desplazándole ligeramente en el espacio, así resulta un tipo particular denominado CELDA PRIMITIVA.

En la fig. 2.6 las celdas primitivas están indicadas con la letra P, y en la fig. 2.7 se muestran las celdas primitivas para tres estructuras cristalinas.

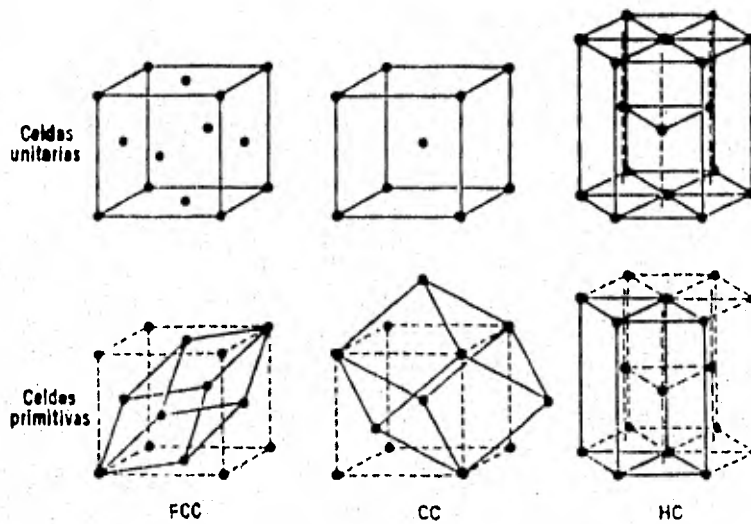


Fig. 2.7 Las celdas unitarias y las primitivas de las estructuras cristalinas FCC, CC y HC. Los puntos representan posiciones atómicas pero, en las estructuras FCC y CC, son también puntos de la red. En la celda HC, las posiciones atómicas dentro de la celda no son puntos reticulares.

b) Cristalografía de películas delgadas,

Volvamos ahora al tema principal de esta sección que se refiere a la estructura cristalina de las películas delgadas.

En algunos casos cuando los sustratos tienen una red constante y aproximadamente igual a la de la película (la diferencia puede ser de alrededor del 0.2%) ocurre un pseudomorfismo y la película va tomando la estructura cristalina del sustrato, hasta que éste llega a alcanzar un espesor del orden de 1 \AA . Si la diferencia es grande (aprox. 4%) y el enlace es fuerte, entonces el pseudomorfismo ocurre para solamente las primeras capas atómicas. Sin embargo, el pseudomorfismo va acompañado de muchos defectos en la formación de la red, así como de una cantidad considerable de dislocaciones.

El crecimiento de cristales sobre un sustrato puede tener varias orientaciones. Las posibles orientaciones son mostradas en la fig. 2.8. Para el caso a) se ilustra una película completamente desordenada, en la cual las direcciones de los ejes de los cristales individuales están distribuidos al azar. El caso b) describe un estado en el cual un eje particular de todos los cristales está orientado aproximadamente en la misma dirección. Se habla entonces de un primer estado de orientación. El eje común es llamado eje de formación o eje de textura. El caso c) es llamado segundo estado de orientación o de doble textura. Finalmente el caso d) describe un monocristal con una sola dirección, lo cual es muy importante, porque incluye solamente el caso de películas epitaxiales.

Estos cuatro casos de crecimiento de películas son posibles dependiendo de condiciones explícitas de formación y de ciertas reglas empíricas que han sido derivadas a través de la experiencia. Modelos fenomenológicos han sido propuestos, tomando en cuenta todos los factores que pueden influir en la textura del crecimiento.

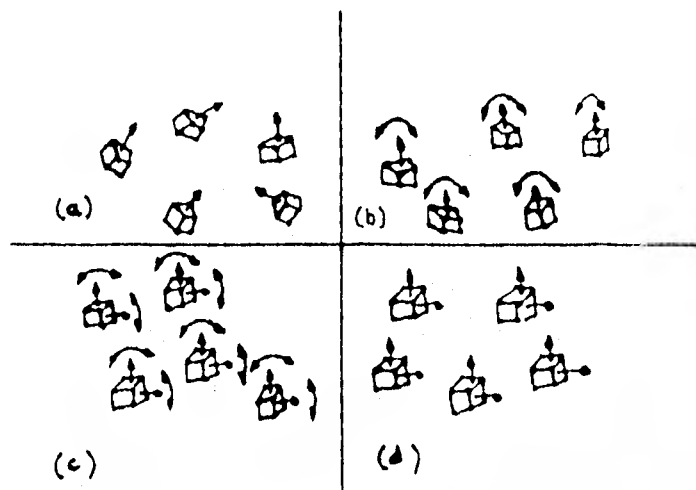


Fig. 2.8 Orientación de los cristales sobre un sustrato (doble flecha indica posiciones de la orientación preliminar). a) ordenamiento caótico. b) Primer estado de orientación. c) Doble estado de orientación. d) Orientación monocristalina.

3.- Preparación de las películas delgadas.

Dentro de los aspectos más importantes en el estudio de las películas delgadas destaca el de su preparación u obtención.

Es importante hacer notar que gran parte de las propiedades y fenómenos que se les atribuyen a las películas delgadas dependen de la preparación de las mismas. De igual manera, la formación y estructura de las películas dependen de la técnica usada para obtenerlas, del sustrato y de las condiciones internas en las que hayan sido preparadas (vacío, temperatura del sustrato, etc.).

Por lo tanto la reproducibilidad de los fenómenos y/o propiedades investigadas en las películas dependerá del control que se tenga en la obtención de ellas.

En este capítulo se describirán algunos de los aspectos más importantes a tomar en cuenta, para las películas obtenidas por evaporación. Sin embar

go, dentro de la bibliografía reportada, puede obtenerse información sobre otros métodos de obtención y preparación de películas delgadas.

a) Películas obtenidas por evaporación.

La técnica usada para obtener películas por evaporación consiste en la evaporación de un material utilizando una resistencia de calentamiento, que puede ser un filamento de tungsteno, molibdeno, etc. y que son calentados bajo ciertas condiciones de vacío.

Un elemento importante para la evaporación de un material es la forma del filamento a usar. En la fig. 2.9 se ilustran algunos de los filamentos comúnmente utilizados.

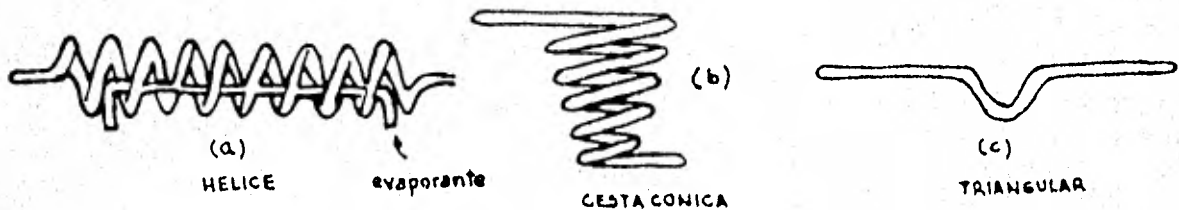


Fig. 2.9 Filamentos comúnmente usados para evaporación.

Los materiales de los cuales están hechos los filamentos por lo común son tres: tungsteno, molibdeno y tantalio.

De acuerdo a la experiencia de algunas personas en la evaporación de algún material es la forma en como se eligen el material y la forma del filamento a usar.

El procedimiento para evaporar es sencillo, aunque tiene algunos detalles. El primero es la limpieza del filamento, el cual antes de realizar cualquier evaporación deberá ser calentado en vacío, para eliminar residuos de grasa y algún otro contaminante.

El segundo detalle es el manejo del propio filamento, puesto que los filamentos después de un primer calentamiento sufren recristalización, lo que los vuelve muy quebradizos y muy poco maleables.

El tercer detalle es el control de la temperatura, o dicho de otra manera, el control de la corriente que circula por el filamento. Es necesario tener cuidado con los puntos de ebullición de los materiales, puesto que con el vacío cambian, y un manejo indebido de ellos puede causar, inclusive, que el filamento se funda y se evapore.

Por lo común las evaporaciones, aunque aparentemente son muy sencillas, - pueden volverse un tanto difíciles. Es importante ir aumentando la temperatura lentamente hasta el punto de ebullición del material y de ahí en adelante dependerá el control, de la rapidéz con la que se quiera ir evaporando el material.

Otro elemento importante en las evaporaciones es el tipo de fuente de evaporación utilizada para lograr que el material al evaporarse se distribuya de cierta forma.

La fig. 2.10 muestra algunas fuentes utilizadas en evaporación que guarden una simetría esférica.

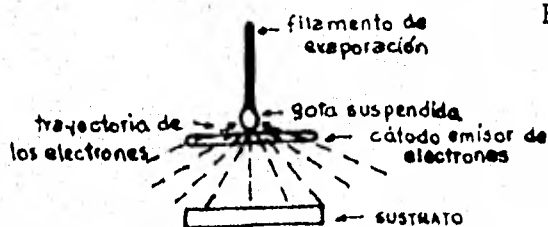


Fig. 2.10 a) Fuente de evaporación mediante la técnica de bombardeo de electrones de alta energía que al chocar con el material a evaporar, lo calientan hasta su punto de fusión.

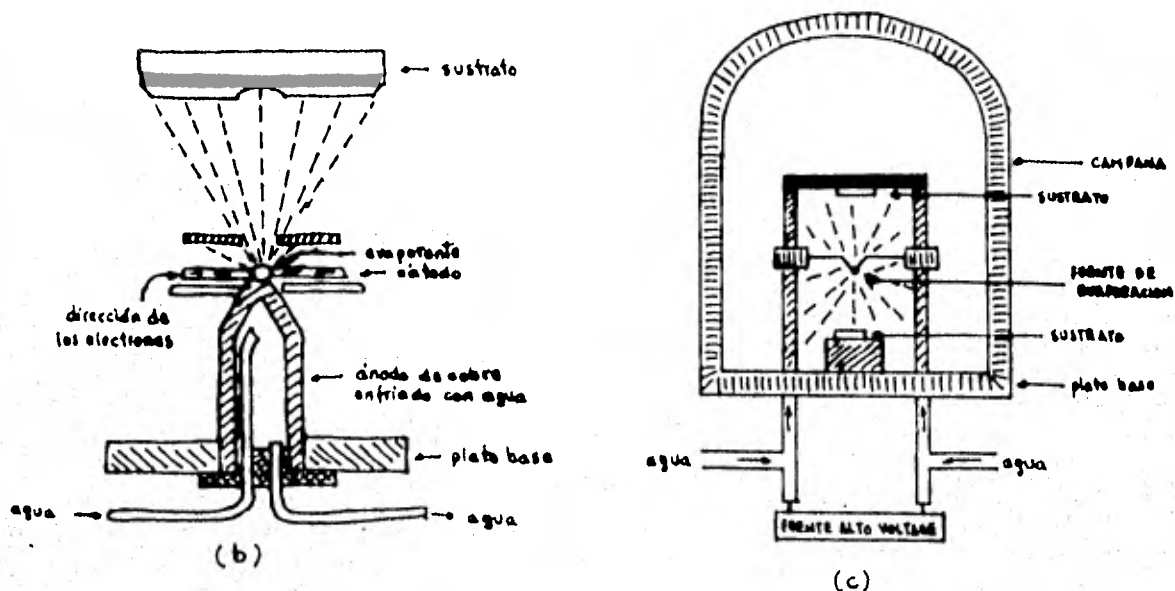


Fig. 2.10 b) Evaporación más controlada, por bombardeo de electrones de alta energía. c) Evaporación convencional por filamentos incandescente y sistema de vacío.

Desde luego que solo se describe el mecanismo de evaporación, sin embargo es de vital importancia considerar el sistema de vacío que permitirá hacer evaporaciones con cierto grado de pureza, es decir, sin contaminantes.

Por último, otro elemento muy importante es el sustrato utilizado. Dichos sustratos deberán tener una característica común y ésta es la de tener superficies muy limpias y perfectamente bien pulidas (*).

La selección del sustrato depende nuevamente de la experiencia acumulada por quienes trabajan en el campo de películas delgadas.

(*) Es muy común utilizar como sustratos cristales "ultrapuros" que al clivarse presentan las características señaladas.

b) Espesor de las películas delgadas y su distribución.

El intervalo en espesor para las películas evaporadas va desde 20,000 Å hasta espesores que aparentemente son de unos cuantos angstroms.

Para películas evaporadas con espesores muy grandes ($> 20,000 \text{ Å}$) comienzan a presentarse problemas de manejo del sistema de evaporación por el largo tiempo de evaporación, por el excesivo calentamiento del sustrato y de las superficies que rodean a la fuente de evaporación y que ocasionan cambios desfavorables en el sistema de vacío.

Muchos de estos problemas pueden ser evitados, si antes de llevar a cabo una evaporación, se hace un cálculo teórico que permita determinar la distribución del espesor de la película, para una cierta cantidad de material que se tenga para evaporar.

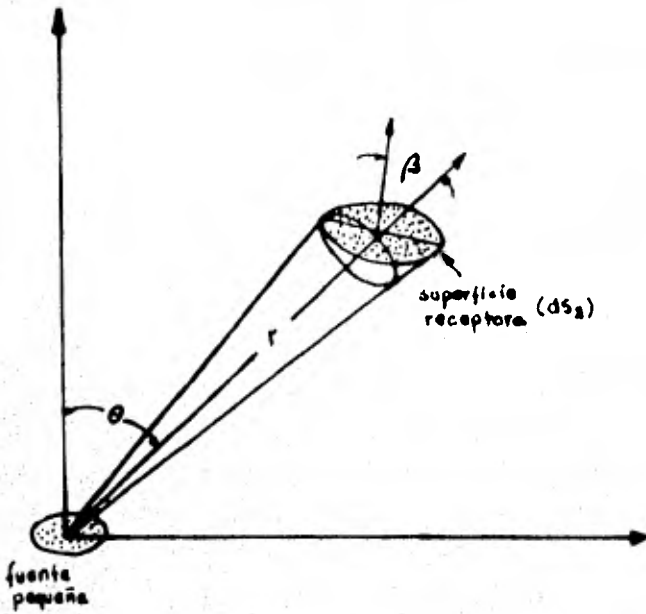
El espesor de una película evaporada en un determinado punto del sustrato depende de las características de emisividad de la fuente, de la geometría y colocación del sustrato con relación a la fuente y de la cantidad de material evaporado.

Para efectos de este cálculo teórico se consideraron dos fuentes ideales: una puntual y la otra plana.

i) Fuente Puntual. Considérese una pequeña esfera evaporándose en igual cantidad de material en todas las direcciones. Esta fuente es llamada una "fuente puntual". Sea m_1 la masa total evaporada, dm_2 la cantidad de masa que es recibida por una pequeña superficie ds_2 y que es igual a la cantidad de material que pasa completamente por el ángulo sólido, $d\Omega$, subtendido a la fuente por la superficie (ver fig. 2.11) donde $d\Omega = ds_2 \cos \beta / r^2$,

$$dm_2 = C m_1 d\Omega = \frac{C m_1 \cos \beta ds_2}{r^2} \dots (2.1)$$

donde C es una constante de proporcionalidad que puede obtenerse por integración sobre toda la superficie receptora.



NOTA:

- La fuente pequeña puede ser cualquier punto de la fuente plana.
- El ángulo θ es el ángulo formado por la normal a la fuente plana y el radio entre la fuente y la superficie receptora.
- El ángulo β es el ángulo entre la normal a la superficie y el radio entre la fuente y la superficie receptora.

Fig. 2.11 Efecto del ángulo de incidencia del evaporante en el espesor depositado.

Considerando a la superficie receptora como una esfera con centro en la fuente de evaporación, entonces $\beta=0$, $ds_2 = 2\pi r^2 \sin\theta d\theta$ e integrando la ec. 2.1, sobre toda la esfera, se obtiene:

$$\int dm_2 = C m_1 \int_{\theta=0}^{\pi} (2\pi \sin\theta d\theta)$$

$$\text{o } m_2 = C m_1 4\pi$$

si $m_2 = m_1$, entonces $C = 1/4\pi$ y la ec. 2.1 se convierte en:

$$dm_2 = \frac{m_1 \cos\beta ds_2}{4\pi r^2} \quad \text{para fuente puntual} \quad \dots (2.2)$$

ii) Fuente Plana Pequeña. Ahora se reemplazará la pequeña esfera con una pequeña fuente plana. Knudsen comprobó que esta fuente tiene propiedades emisivas tales, como el que la cantidad de material evaporado a un ángulo θ sea proporcional a $\cos\theta$. Como muestra la Fig. 2.11 θ es el ángulo entre la normal de la fuente plana y la línea entre la fuente y la superficie receptora. La ec. 2.1 estará relacionada con tal propiedad emisiva de la fuente, y por lo tanto se obtendrá,

$$\begin{aligned} dm_2 &= C m_1 \cos \theta d\Omega \\ &= \frac{C m_1 \cos \theta \cos \beta dS_2}{r^2} \dots (2.3) \end{aligned}$$

Para una fuente plana, la emisión está limitada a un hemisferio y la integración de la ec. 2.3, sobre un hemisferio, da como resultado - que $C = 1/\pi$. La ec. 2.3, se convierte ahora en ,

$$dm_2 = \frac{m_1 \cos \theta \cos \beta dS_2}{\pi r^2} \quad \begin{array}{l} \text{para una fuente} \\ \text{plana pequeña} \end{array} \dots (2.4)$$

Las ecuaciones 2.2 y 2.4 pueden ser reescritas en otra forma, suponiendo que el espesor de una película delgada sea t , y que la densidad del material depositado sea ρ , y por lo tanto $dm_2 = \rho t dS_2$, - entonces ,

$$t = \frac{m_1 \cos \beta}{4\pi \rho r^2} \quad \begin{array}{l} \text{para una} \\ \text{fuente puntual} \end{array} \dots (2.5)$$

$$t = \frac{m_1 \cos \theta \cos \beta}{\pi \rho r^2} \quad \begin{array}{l} \text{para una fuente} \\ \text{plana pequeña} \end{array} \dots (2.6)$$

De esta manera se puede calcular m_1 , dependiendo del espesor que se deseé, o viceversa calcular t para una cierta masa a evaporar total o parcialmente.

Dos nomogramas, los cuales pueden ser usados para estimar la cantidad de evaporante requerido, para una aplicación específica, están dados en las fig. 2.12 y 2.13. Nótese que ambos nomogramas son para fuentes puntuales y que se supone el hecho de que la densidad del material depositado, tiene la misma densidad que a nivel volumétrico,

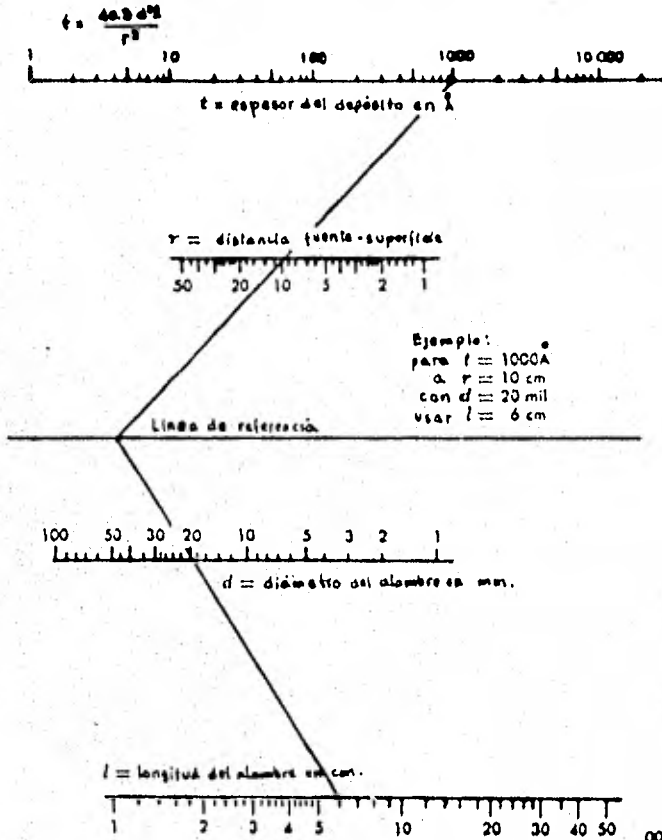
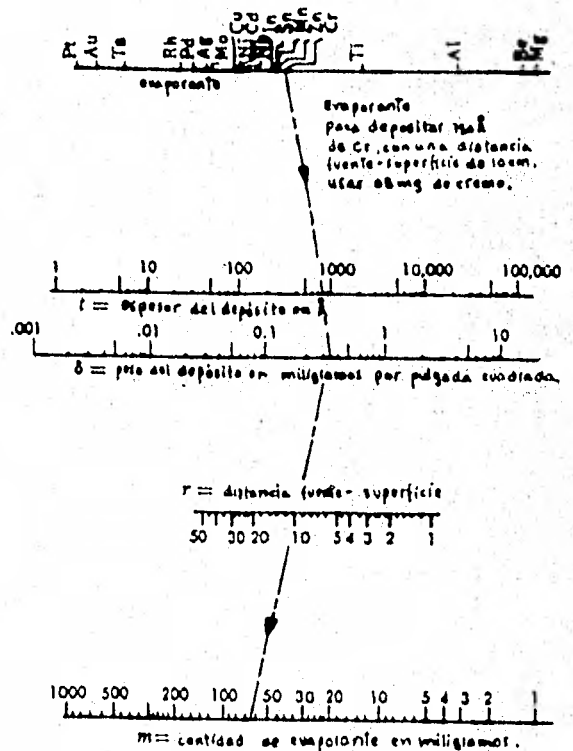
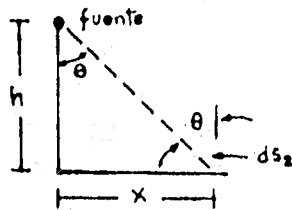


Fig. 2.12. Espesor del depósito contra la longitud del alambre a evaporar. Para un caso muy particular (es decir con $p = \text{cte}$), para una fuente puntual y con $\cos \beta = 1$.

Fig. 2.13. Espesor de la película depositada contra la masa del material a evaporar, para una fuente puntual y con $\cos \beta = 1$.



Por último es importante considerar la uniformidad del material depositado. Esta uniformidad depende en parte del poder mantener a $\cos \beta = 1$, así como el tratar de minimizar la razón x/h (ver fig. 2.14), hasta valores menores a 1.5, pero sin aumentar demasiado el valor de h , pues va en decremento del espesor depositado.



Otros métodos, los cuales han sido usados para producir mas uniformidad en los depósitos, incluyen rotación del sustrato durante la depositación e interrupción del flujo de vapor con un obturador rotativo.

Fig. 2.14 Caracterización de algunos parámetros.

c) Técnicas para la Determinación de Espesores.

La resistividad y la transmisión de la luz, son ejemplos de algunas de las propiedades de las películas delgadas que dependen del espesor de la película. Por lo tanto es conveniente determinar su espesor.

Las medidas directas del espesor de la película, en principio, serían las mejores, sin embargo, por razones de tipo experimental es mas fácil medir directamente algún parámetro el cual esté relacionado con el espesor de la película. A continuación se describen brevemente algunos métodos que permiten cuantificar el espesor de la película.

i) Método de Interferencia.

Este es uno de los varios métodos de tipo óptico para medir espesores, basado en la interferencia que sufre la luz al incidir sobre una película delgada.

La Luz visible es una onda electromagnética, cuyas longitudes de onda se en-

cuentran en el intervalo de 4000 a 7000 Å. La interacción de dos o más rayos dan por resultado el fenómeno de la interferencia, donde la intensidad de la luz se incrementa o se reduce en ciertas direcciones.

La interferencia en películas delgadas puede ser explicada con la ayuda de la fig. 2.15.

Una onda plana está incidiendo sobre una película de espesor "t" a un ángulo α .

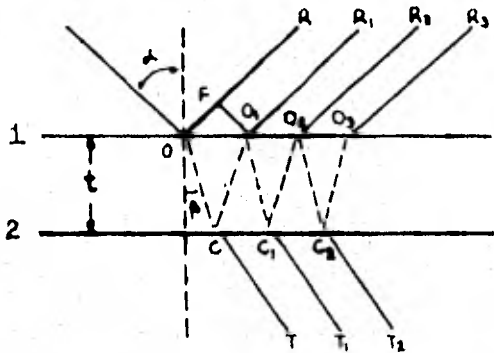


Fig. 2.15

Interferencia de luz en una película delgada.

En la interferencia la onda es parcialmente reflejada y parcialmente refractada a un ángulo β , por la interfase 1. La onda refractada es también parcialmente reflejada y parcialmente refractada por la interfase 2, y el proceso se repite sucesivamente, como lo muestra el diagrama.

La onda inicialmente reflejada está representada por el rayo OR que interfiere con ondas denotadas por $O_1 R_1, O_2 R_2$, etc., y la onda CT interfiere con las ondas $C_1 T_1, C_2 T_2$, etc. Para un material transparente la onda reflejada tiene mucho menos intensidad que la refractada y como una primera aproximación puede considerarse que la interferencia es debida solamente a las dos primeras ondas adyacentes.

El fenómeno de la interferencia depende de la diferencia de camino óptico(*) de los rayos que interactúan. Suponiendo que el medio que rodea a la pe-

(*) El camino óptico l está dado como el producto del camino geométrico y el índice de refracción.

lícula es aire ($n_{\text{aire}} = 1$) y que el índice de refracción de la película es n , entonces la diferencia de camino óptico entre los rayos OR y O_1R_1 es:

$$\Delta l = (OC + CO_1)n - OF = \frac{2tn}{\cos \beta} - 2t \cdot \text{tg} \beta \cdot \text{sen} \alpha \quad \dots (2.7)$$

Como el índice de refracción está dado por :

$$n = \frac{\text{sen} \alpha}{\text{sen} \beta}$$

entonces es posible escribir la ec. 2.7 en la forma:

$$\Delta l = \frac{2t}{\cos \beta} \frac{\text{sen} \alpha}{\text{sen} \beta} - 2t \cdot \text{tg} \beta \cdot \text{sen} \alpha = 2tn \cos \beta = 2t \sqrt{n^2 - \text{sen}^2 \alpha} \quad \dots (2.9)$$

Esta ecuación es válida solo si las fases de ambas ondas son iguales que al comienzo. En las ondas reflejadas, sin embargo, las fases están en algunos casos invertidas. Esta inversión en las ondas reflejadas ocurre - desde un medio de alta densidad óptica y por lo tanto de gran índice de refracción, pero si la reflexión proviene de un medio de bajo índice de refracción, la fase no cambia. Esto muestra que la reflexión en el punto O produce un cambio de fase de π , mientras tanto la reflexión en el punto C no sufre cambio de fase, puesto que se mantiene el índice de refracción de la película, más grande que el índice de refracción del sustrato y del medio ambiente atmosférico, es decir $n_{\text{sub}} < n < n_{\text{aire}}$.

Esta inversión puede ser incorporada a la teoría expresando la diferencia efectiva de camino óptico de las dos ondas interactuantes, como:

$$\Delta l_{\text{efec}} = \Delta l - \frac{\lambda_0}{2} = 2t \sqrt{n^2 - \text{sen}^2 \alpha} - \frac{\lambda_0}{2} \quad \dots (2.10)$$

donde λ_0 es la longitud de onda de la luz en el vacío. Si la diferencia efectiva de camino óptico es un múltiplo entero de la longitud de onda, - entonces las ondas se refuerzan mutuamente.

Por lo tanto la condición de máximo en la interferencia es:

$$\Delta l_{\text{efec}} = \Delta l - \frac{\lambda_0}{2} = 2K \frac{\lambda_0}{2} \dots (2.11)$$

donde K es un entero, o alternativamente.

$$\Delta l = (2K+1) \frac{\lambda_0}{2} \dots (2.12)$$

Un mínimo ocurre, por otro lado, si la diferencia efectiva de camino es igual a un número impar de semi-longitudes de onda, de tal manera que esta condición de mínimo en la interferencia la podemos escribir como:

$$\Delta l_{\text{efec}} = \Delta l - \frac{\lambda_0}{2} = (2K-1) \frac{\lambda_0}{2} \dots (2.13)$$

$$\Delta l = 2K \frac{\lambda_0}{2} \dots (2.14)$$

El número K denota el orden de un máximo o de un mínimo en la interferencia.

Pero si la intensidad de la onda reflejada no es mucho menor que la de la onda refractada, entonces será necesario considerar la interferencia de todas las ondas. Sin embargo, los resultados expresados en las ecuaciones anteriores no se ven fuertemente modificados por esta consideración. Las posiciones del máximo y el mínimo en la interferencia permanecen inalterados, sin embargo la intensidad en el máximo puede ser grande.

El fenómeno de interferencia de la luz transmitida es complementario al de la luz reflejada. Para este caso, el de la luz transmitida, la inversión de fase no ocurre y por lo tanto la condición de máxima interferencia

puede ser escrita como:

$$\Delta l = 2t \sqrt{n^2 - \text{sen}^2 \alpha} = 2k \frac{\lambda_0}{2} \dots (2.15)$$

y la de mínima interferencia como:

$$\Delta l = 2t \sqrt{n^2 - \text{sen}^2 \alpha} = (2k+1) \frac{\lambda_0}{2} \dots (2.16)$$

Si ahora se quieren observar los patrones de interferencia, entonces se tendrá que concentrar la luz interferida con una lente convergente, como el - ojo humano, y por lo tanto los patrones de interferencia pueden ser observados directamente.

ii) Método de Polarización (ELIPSOMETRIA).

Una película delgada (de unos cuantos angstroms) total o parcialmente transparente, depositada sobre una placa metálica pulida, afecta el estado de polarización elíptica de la luz reflejada.

El método de polarización o más comúnmente llamado método de elipsometría - está basado en la medida del cambio en la amplitud de la luz polarizada reflejada a lo largo del plano de incidencia, y en su diferencia de fase a ángulos de incidencia relativamente grandes.

Por este método es posible determinar el espesor de la película y otras constantes ópticas (como el índice de refracción) de películas no absorbentes y de películas homogéneas, isotrópicas y absorbentes, sobre sustratos absorventes o no absorbentes. El espesor de la película es calculado de los datos obtenidos en el elipsómetro, con la ayuda de complicadas ecuaciones matemáticas derivadas de la teoría electromagnética de la luz. El método ha tenido un auge muy recientemente, puesto que los complicados cálculos que origina - este método pueden ser hechos por computadora.

Para la investigación de películas transparentes, ultradelgadas, depositadas sobre una superficie metálica (por ejemplo algunos óxidos depositados espontáneamente sobre algunos metales como Al, Ta, etc.), éste es prácticamente el único método confiable y posible. Sin embargo el método es muy laborioso y por lo tanto no usado para observaciones in-situ de los espesores durante la formación de películas en vacío.

iii) Determinación de espesores por RBS.

Este método consiste en hacer incidir sobre una película delgada un haz de partículas mono-energéticas aceleradas y analizar la dispersión de estas, por la película.

Los detalles de este método se analizan con todo cuidado en el siguiente capítulo.

CAPITULO III

ESPECTROSCOPIA R B S

1.- Introducción

Cuando en la práctica real se tiene un sistema* del cual se quieren conocer sus características, la única manera posible de lograrlo es interactuar directa o indirectamente con él.

Los sistemas formados por películas delgadas no son la excepción en este caso, y la "receta" para conocer parte de sus características es la misma; hay que interactuar con ellas.

La manera como se ha logrado interactuar con ellas ha sido en forma indirecta, esto es, desde los primeros estudios sobre películas delgadas y en general en estudios sobre la interacción radiación-materia, la manera como se ha venido haciendo es enviar sobre la superficie de las películas todo tipo de radiación existente (Rayos X, Radiación Ultravioleta, etc.), así como el envío o "bombardeo" de todo tipo de partículas (protones, electrones, partículas alfa, etc.) para que interactúen con la superficie y el volumen de las películas delgadas.

El análisis de las partículas "rebotadas", así como de la radiación "reflejada", dará información sobre las características físicas y químicas de las películas delgadas.

Estas técnicas consistentes en "bombardear" a un sistema con radiación o partículas y analizar el resultado de la interacción constituye el campo de la física llamado ESPECTROSCOPIA.

*

El término "sistema" se emplea al igual que en la Termodinámica, como una porción del universo físico, limitado por una frontera, que consideramos para su estudio.

De manera muy particular se ha escogido para estudiar la interdifusión en el sistema Ag-Al por medio de RBS.

Esta espectroscopía, también llamada Espectroscopía de retrodispersión de iones consiste en hacer incidir sobre un blanco (que puede ser el sistema a estudiar) un haz de partículas mono-energéticas y mono-atómicas y analizar a las partículas retrodispersadas o que han "rebotado" en el blanco, en términos de su energía cinética. Este análisis permite obtener información, cualitativa y cuantitativa, principalmente de la composición del blanco.

Las partículas-proyectiles que más comúnmente se usan por razones de producción, son $H^{+ (*)}$, $He^{++ (**)}$ o cualquier otro ión ligero.

La cinemática de la colisión proyectil-blanco o partícula-muestra se hará solamente desde el punto de vista clásico. El desarrollo de este análisis permite conocer tres conceptos claves y básicos de RBS que son:

- i) El factor cinemático K el cual proporciona información sobre la masa del blanco, es decir, permite conocer el o los elemento(s) que componen el blanco.
- ii) La pérdida de energía ΔE del proyectil, con respecto a la entrada y a la salida del blanco, debido al frenamiento electrónico que sufre el proyectil al "chocar" con el blanco, permite conocer la distribución en masa del blanco a diferentes profundidades, razón por la cual esta técnica es muy usada para estudios de perfiles de concentración.
- iii) La sección eficaz σ permite cuantificar la densidad volumétrica del blanco.

Por último esta técnica posee una característica muy importante para el estudio de películas delgadas, y es que RBS es no-destructiva, puesto que

(*)

H^+ son núcleos de hidrógeno que por su carga positiva son considerados como protones.

(**)

He^{++} son núcleos de helio, también llamados partículas α .

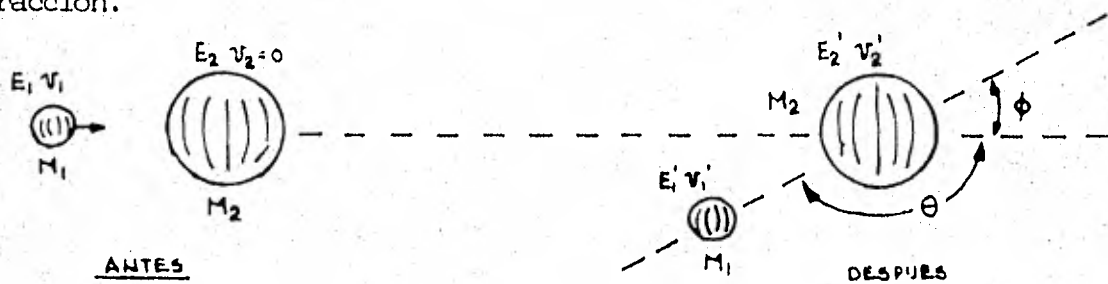
solo en la región en donde choca el haz, se producen cambios ligeros en la estructura del blanco, debido a los daños por radiación y por posibles implantaciones de iones.

a) El Factor Cinemático K.

Cuando una partícula de masa M_1 se mueve con velocidad constante y colisiona elásticamente con una partícula en reposo de masa M_2 , hay una transferencia de energía de la partícula en movimiento, a la partícula en reposo.

En el análisis RBS la partícula de masa M_1 es el proyectil y la masa M_2 es el átomo del blanco con el que interacciona.

El fenómeno de interacción entre dos átomos es descrito simplemente en términos de una colisión elástica. Por ejemplo supóngase la siguiente interacción.



Aplicando los principios de conservación del momento y la energía, se obtienen las siguientes ecuaciones, de acuerdo al sistema de coordenadas del laboratorio:

$$M_1 v_1 = M_1 v_1' \cos \theta + M_2 v_2 \cos \phi \quad \dots (3.1)$$

$$0 = M_1 v_1' \sin \theta - M_2 v_2' \sin \phi \quad \dots (3.2)$$

$$\frac{1}{2} M_1 v_1^2 = \frac{1}{2} M_1 v_1'^2 + \frac{1}{2} M_2 v_2'^2 \quad \dots (3.3)$$

Elevando al cuadrado las ec. 3.1 y 3.2, sumándolas y haciendo uso de las relaciones $E_1 = \frac{1}{2} M_1 v_1^2$, $E_1' = \frac{1}{2} M_1 v_1'^2$ y $E_2 = \frac{1}{2} M_2 v_2^2$ se obtiene:

$$E_2' = \frac{M_1}{M_2} E_1' + \frac{M_1}{M_2} E_1 - \frac{2}{M_2} \sqrt{M_1^2 E_1 E_1'} \cos \theta \dots (3.4)$$

Y como $E_2' = E_1 - E_1'$... (3.5), entonces sustituyendo (3.5) en (3.4) se obtiene:

$$\left(1 + \frac{M_1}{M_2}\right) E_1' - \left(1 - \frac{M_1}{M_2}\right) E_1 = 2 \frac{M_1}{M_2} \sqrt{E_1 E_1'} \cos \theta \dots (3.6)$$

Elevando al cuadrado la ec. (3.6) y resolviendola para E_1' se obtiene:

$$E_1' = \left(\frac{M_1}{M_1 + M_2}\right)^2 E_1 \left[\cos \theta + \sqrt{\frac{M_2^2}{M_1^2} - \sin^2 \theta} \right]^2 \dots (3.7)$$

O bien

$$\frac{E_1'}{E_1} = \left(\frac{M_1}{M_1 + M_2}\right)^2 \left[\cos \theta + \sqrt{\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 - \sin^2 \theta} \right]^2 \dots (3.8)$$

Donde $E_1'/E_1 = K$ y a este término se le llama FACTOR CINEMATICO DE RETRO-DISPERSION, que también se puede escribir como:

$$K = \frac{E_1'}{E_1} = \left[\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right]^2 \dots (3.9)$$

Donde E_1 y E_1' son las energías de la partícula M_1 , antes y después de la colisión.

Este factor cinemático predice que para átomos pesados los núcleos absorberán poca energía. En cambio, para átomos ligeros los núcleos absorberán mas energía y la partícula incidente retendrá solamente poca parte de su propia energía.

La ecuación (3.9) ha sido graficada para diferentes ángulos y diferentes masas atómicas. Esto se muestra en la figura 3.1, que es una gráfica de K vs θ , para partículas de helio y protones, usando como blanco diferentes masas atómicas. Dicha gráfica fué hecha por R.K. Jolly y H.B. White.⁽¹⁸⁾

Es claro observar de la gráfica que la pérdida de energía es apreciablemente mayor para partículas de helio, que con protones, particularmente para masas atómicas ligeras.

También es importante observar que para valores de θ cercanos a 180° , la sensibilidad para distinguir elementos vecinos de la tabla periódica es grande comparada con ángulos de dispersión pequeños. Es común utilizar ángulos mayores de 150° por la razón anterior.

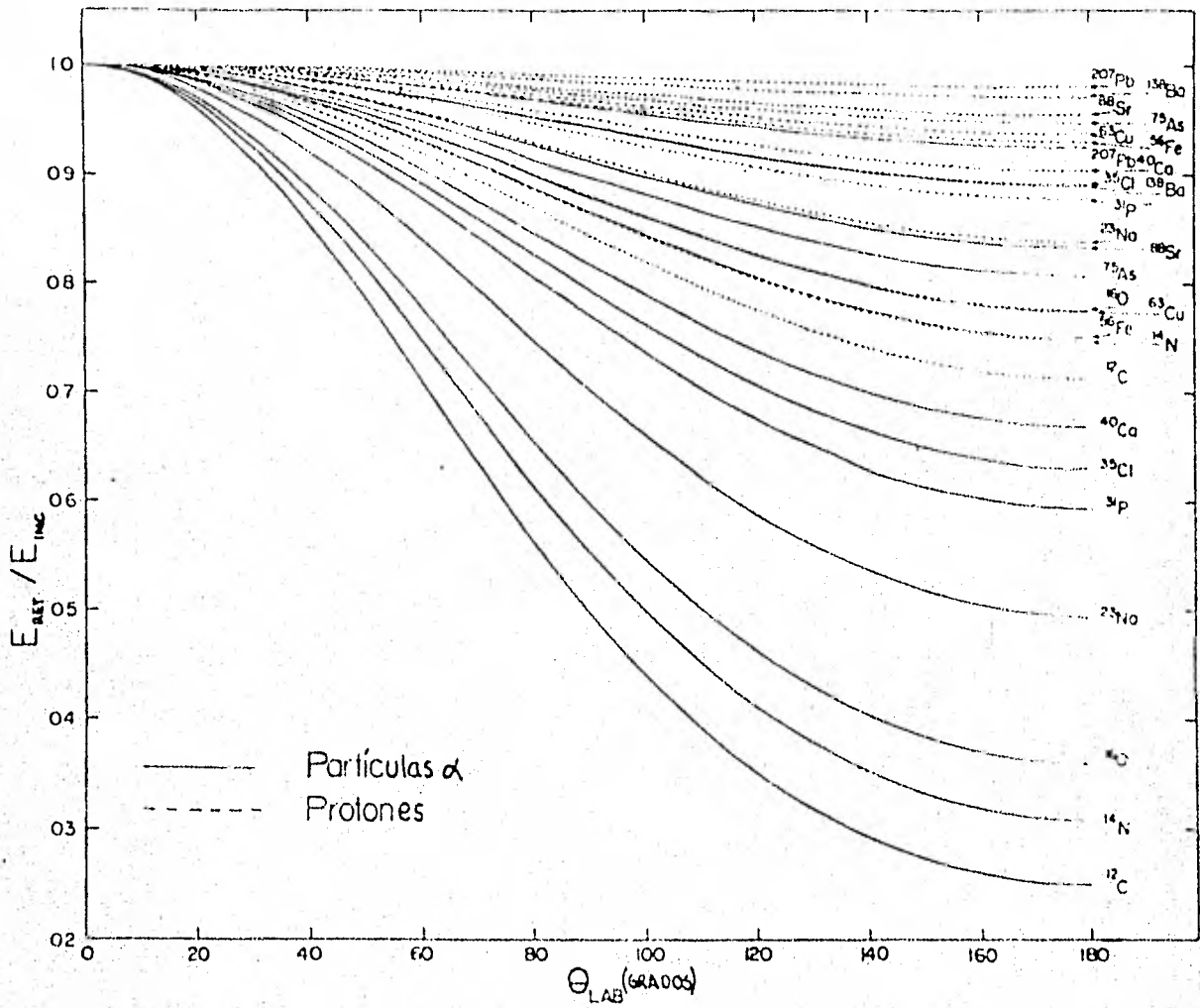


Fig. 3.1

Comparación de la pérdida de energía cinética sufrida por partículas α y por protones a diferentes ángulos de dispersión, desde núcleos de diferentes masas.

b) Sección Eficáz y Sección Eficáz Diferencial.

En la práctica al bombardear una película delgada que sirve de blanco, se debe tratar en forma estadística un gran número de choques entre el haz de partículas, y los núcleos del blanco, ya que el resultado de esta interacción es una gran cantidad de partículas las cuales han sido absorbidas o dispersadas por el blanco.

Si por ejemplo, se considera un haz de partículas incidentes de intensidad I sobre una película delgada, de espesor dx y de área A , expuesta al haz, la probabilidad de que el haz reaccione con el núcleo o se disperse necesariamente tiene que ser proporcional al número de núcleos presentes en el blanco, por unidad de área en la película. La proporcionalidad es constante y tiene unidades de área. A esta proporcionalidad se le llama sección eficaz σ (cm^2), y físicamente significa el área efectiva que presenta el blanco a las partículas incidentes, para llevarse a cabo la reacción o dispersión. (Fig. 3.2)

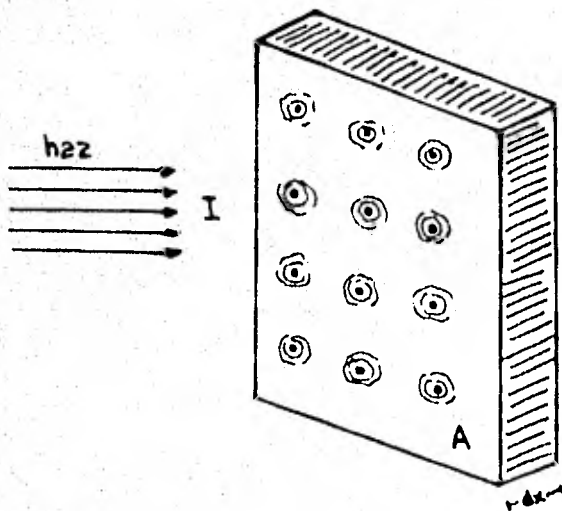


Fig. 3.2

Haz de partículas incidiendo sobre una película delgada de área A y espesor dx .

Por otro lado la probabilidad de que las partículas incidan dentro del área del blanco es proporcional al número de núcleos por unidad de área n (ndx), entonces la probabilidad se puede escribir como:

$$f \text{ (probabilidad)} = n\sigma dx \dots (3.10)$$

Esta probabilidad puede interpretarse también como el cambio en la intensidad del haz de las partículas que atraviesan la película, con respecto a la intensidad del haz incidente, es decir:

$$\frac{I_{\text{final}} - I_{\text{inicial}}}{I_{\text{inicial}}} = f \quad \text{o también} \quad \frac{dI}{I} = f \dots (3.11)$$

La ec. (3.11) tiene como solución:

$$I = I_0 e^{-n\sigma x} \dots (3.12)$$

y análogamente se puede escribir:

$$N = N_0 e^{-n\sigma x} \dots (3.13)$$

donde N representa el número de partículas en el haz, que sobreviven -- después de la interacción y N_0 el número de partículas que inciden sobre la película.

La figura 3.3 muestra como el número de partículas que penetran sobre el blanco, disminuye exponencialmente con el espesor x .

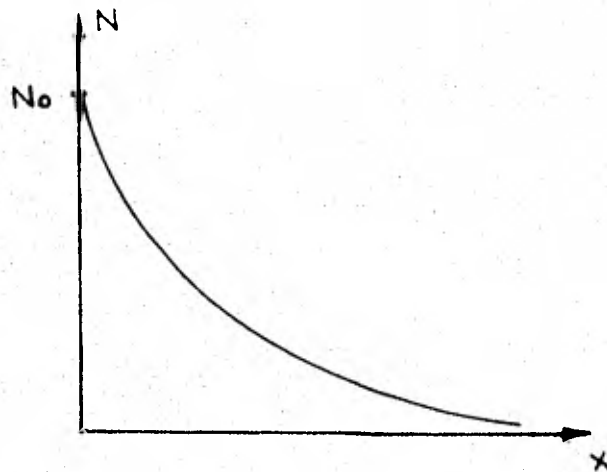


Fig. 3.3 Número de partículas que penetran a una película de espesor x .

Sin embargo, cuando ocurre una colisión a fin de cuentas lo que se tiene es una dispersión a un cierto ángulo θ .

La sección eficaz diferencial de dispersión $d\sigma/d\Omega$ es un concepto que se introduce, como base para poder analizar las partículas dispersadas, - es decir, cuando un haz de partículas inciden sobre una película delgada - uniforme es necesario tener un detector, cuyo objetivo es contar cada partícula que es dispersada a un ángulo θ , con respecto a la dirección de incidencia. El detector contará solamente a las partículas dispersadas - contenidas en una diferencial de ángulo sólido $d\Omega$. (ver fig. 3.4),

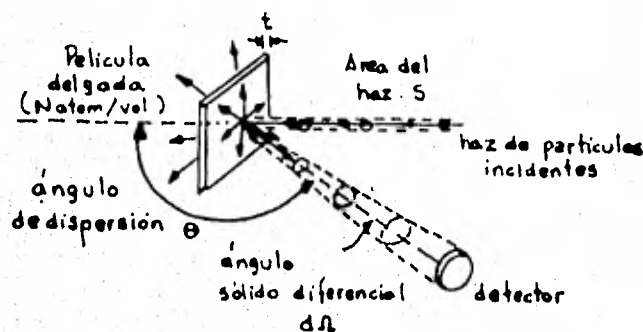


Fig. 3.4

Partículas dispersadas contenidas en el ángulo sólido $d\Omega$ contadas por el detector.

donde N es la densidad volumétrica de átomos en la película y " t " es el - espesor. Por lo tanto Nt es el número de átomos en la película por unidad de área (densidad superficial).

La sección eficaz diferencial de dispersión $d\sigma/d\Omega$ tiene dimensiones de área. Su significado físico se basa en una interpretación geométrica, tal - que la probabilidad de que se lleve a cabo una dispersión sea efectiva para proocar una señal en el detector.

Sea S el área superficial de la película iluminada uniformemente por el - haz, entonces el número total de átomos elegibles para una dispersión en-

Si Q es el número total de partículas que han pegado en el blanco y dQ es el número de partículas registradas por el detector, entonces la sección eficaz de dispersión $d\sigma/d\Omega$ está definida como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{1}{Nt} \right] \left[\frac{dQ/d\Omega}{Q} \right] \dots (3.14)$$

la película es $S N t$. La proporción de la sección del área total de todos los átomos elegibles es:

$S N t d\sigma / d\Omega$ y el área S es interpretada como la probabilidad de que -- una dispersión sea registrada por el detector; ésto es, la proporción es igual a $(1/d\Omega) dQ/Q$. Por lo tanto la multiplicación por $(d\Omega)^{-1}$ es introducida porque doblando el ángulo sólido $d\Omega$ se podría doblar el número de cuentas dQ . Luego dividiendo dQ con $d\Omega$, la contribución geométrica al número de cuentas dQ queda eliminado.

Ahora para conocer el número de partículas dispersadas en un ángulo sólido $d\Omega$, se hace el siguiente cálculo:

$$\Sigma = \int_{\Omega} (d\sigma/d\Omega) d\Omega \quad \dots (3.15)$$

donde Σ es la integral de dispersión de sección eficaz.

Es conveniente introducir el promedio de la sección eficaz diferencial, - es decir:

$$\bar{\sigma} \equiv \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega \quad \dots (3.16)$$

Para ángulos pequeños del detector Ω , entonces $\bar{\sigma} \rightarrow d\sigma/d\Omega$.

Este promedio diferencial se evalúa ordinariamente usando un espectro de retrodispersión y es usualmente llamado "la sección eficaz de dispersión".

Para las condiciones experimentales dadas en la figura 3.5, en la cual un haz uniforme incide en forma normal en una película uniforme, el número total de partículas detectadas "A" puede ser escrita usando las ec. (3.14) y (3.16) como:

$$A = \sigma \Omega \cdot Q \cdot Nt \quad \dots (3.17)$$

$$\left(\begin{array}{c} \text{Número de partículas} \\ \text{detectadas} \end{array} \right) = \sigma \Omega \cdot \left(\begin{array}{c} \text{Número total de par-} \\ \text{tículas incidentes} \end{array} \right) \cdot \left(\begin{array}{c} \text{Número de átomos} \\ \text{en la película -} \\ \text{por unid. de área} \end{array} \right)$$

La ecuación muestra que cuando σ y Ω son conocidos y el número de partículas incidentes y detectadas son contadas, entonces el número de átomos por unidad de área en la película puede ser determinado.

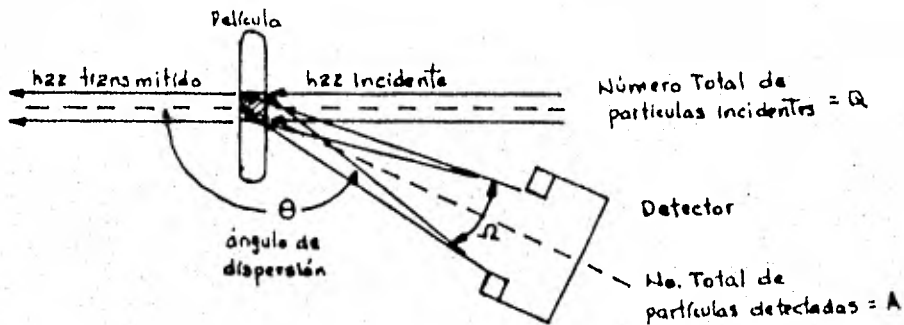


Fig. 3.5 Diagrama de un experimento de retrodispersión, mostrando la película delgada, el detector, el haz incidente, el transmitido y el dispersado.

c) Pérdida de Energía y Frenamiento de Iones en la Materia.

La interacción de las partículas cargadas de un haz con los átomos o moléculas de una película son casi siempre una colisión entre partícula-núcleo o partícula-electrón, pero en forma elástica y electrostática.

Los conceptos usados a continuación para describir cómo una partícula penetra en el material, son solamente consideraciones energéticas.

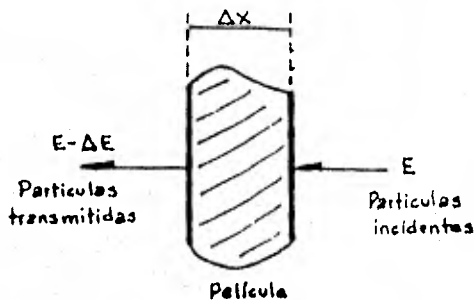
La partícula al penetrar en la película ve disminuída su energía cinética

$$E = \frac{1}{2} M_i v_i^2$$

La pérdida de energía ΔE por distancia ΔX transversal, depende del -

tipo de proyectil, de la densidad y composición de la película y de la velocidad propia del proyectil.

Un experimento simple puede ser concebido (fig. 3.6) para determinar la diferencia de energías ΔE de las partículas, antes y después de haber atravesado la película.



La pérdida de energía por unidad de longitud es comúnmente llamada "el poder de frenamiento" de un material y frecuentemente abreviado dE/dx , cuya definición es:

Fig. 3.6 Experimento para determinar la pérdida $\Delta E/\Delta X$, de una partícula en un medio denso.

$$S(E) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} = \frac{dE}{dx} \left(\frac{eV}{\text{A}} \right) \dots (3.18)$$

En el presente trabajo se supondrá que dE/dx es conocido.

Ahora, si la partícula penetra al material con una energía E_0 , generalmente dE/dx es una función de la energía y tiene la forma descrita en la fig. 3.7. La energía E en función del espesor X de la película está dado por:

$$E(x) = E_0 - \int_0^x (dE/dx) dx \dots (3.19)$$

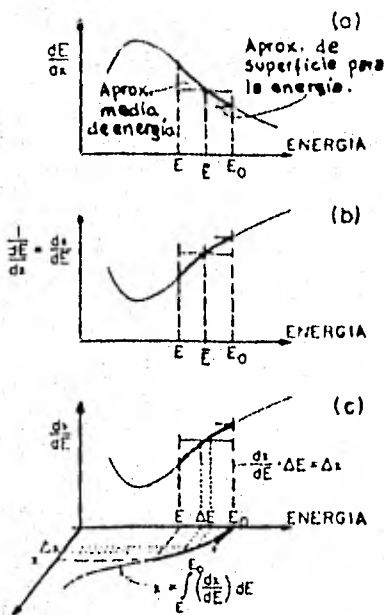


Fig. 3.7 (a) Dependencia típica de dE/dx como una función de la energía cinética E de un proyectil. Para obtener la distancia de penetración X , a la cual la partícula ha reducido su energía desde E_0 hasta $E < E_0$, se toma el recíproco de dE/dx , como se muestra en (b), y se integra esta función desde E a E_0 , como se representa en (c). En la aproximación de superficie de la energía dE/dx es sustituido por su valor en E_0 (línea fuertemente punteada). En la aproximación media de energía, el valor constante de dE/dx es tomado a la energía media $\bar{E} = \frac{1}{2}(E+E_0)$

El procedimiento de integración puede ser evaluado, conociendo la funcionalidad de la energía con X, o sea E (x).

Pero E (x) es la incógnita en la ecuación. La dificultad es resuelta observando la variación de X como función de E, en lugar de E en función de X. Entonces se tiene:

$$dx = \frac{dx}{dE} \cdot dE \quad \dots \quad (3.20)$$

entonces

$$x = \int_E^{E_0} \left(\frac{dx}{dE} \right) dE = \int_E^{E_0} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad \dots \quad (3.21)$$

Para encontrar X (E) se integra sobre la función $(dE/dx)^{-1}$.

La situación es mostrada en la fig. 3.7b y c. Nótese que el límite superior E_0 se fija y que el límite inferior E varía. Entonces X se incrementa, mientras E disminuye.

Es útil frecuentemente reemplazar la actual dE/dx por una aproximación. El procedimiento es simple y por lo tanto se reemplaza dE/dx por su valor a la energía E_0 de la partícula incidente, como se muestra por la línea punteada en la fig. 3.7. Por lo tanto las ec. 3.19 y 3.21 pueden ser usadas para determinar x (E):

$$E = E_0 - \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} \cdot x \quad \text{o} \quad x = (E_0 - E) \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} \Big|_{E_0} \quad \dots \quad (3.22)$$

Este método proporciona una muy buena estimación, solamente para las capas más superficiales de la película, o dicho de otro modo para una película delgada de espesor menor a 2500 Å. Esta aproximación es llamada "La aproximación de superficie".

Otra aproximación usada consiste en reemplazar dE/dx por su valor a la -

energía $\bar{E} = \frac{1}{2} (E + E_0)$ y sustituyendo en las ec. 3.19 y 3.21 - se obtiene:

$$E = E_0 - \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\bar{E}} \cdot X \quad \text{o} \quad X = (E_0 - E) \left(\left. \frac{dE}{dx} \right|_{\bar{E}} \right)^{-1} \dots (3.23)$$

donde se observa que X se incrementa linealmente con $(E_0 - E)$. Este -- procedimiento es llamado "La aproximación de la energía media", y puede ser visualizada en la fig. 3.7.

Volviendo ahora a la ec. (3.18) se puede calcular el mínimo espesor que se necesita para frenar completamente a las partículas cargadas. Dicho- espesor se denomina "alcance máximo o límite de penetración R". Conocien- do $S(E) = dE/dx$, el alcance máximo R es:

$$\bar{R} = \int_0^R dx = \int_0^{E_0} \frac{dE}{S(E)} \dots (3.24)$$

La pérdida de energía frecuentemente se expresa como,

$$\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx} \quad \text{o} \quad \frac{1}{N} \frac{dE}{dx}, \dots (3.25)$$

donde ρ (gr/cm^3) es la densidad; $N = \frac{N_{\text{Avog}} \rho}{A}$ ($\frac{\text{átomos}}{\text{cm}^3}$)

N_{Avog} es el número de Avogadro y A es la masa atómica. Usando la ec. -- (3.25) se define el poder de frenamiento atómico " ϵ " como:

$$\epsilon = -\frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad (\text{eV} \cdot \text{cm}^2 / \text{átomos}) \dots (3.26)$$

La ventaja de usar " ϵ " en lugar de dE/dx es porque " ϵ " se mide sobre una escala atómica y además " ϵ " es propio de cada material.

Los comentarios anteriores están restringidos a películas simples y de un mismo material, sin embargo cuando se trata de películas compuestas - se utiliza el "Principio de aditividad del poder de frenamiento atómico"

propuesto por Bragg y Kleeman (1905) y que se conoce como la "Ley de -- Bragg". Esta ley propone que el poder de frenamiento por molécula, es simplemente la sumatoria del poder de frenamiento atómico de cada una de las componentes es decir:

$$E_{TOTAL} = \sum_i n_i E_i \dots (3.27)$$

donde :

$n_i = \# \text{ átomos clase } i \times \text{mol.}$

$E_i = \text{poder de frenamiento por átomo.}$

$i = 1, 2, \dots, N$

d) Energía de Rezago o "Stragglings".

Cuando se ha hablado de un haz de partículas que se mueven con una determinada energía media, hasta ahora no se había hablado de las fluctuaciones que dicha energía media puede tener.

Desde el punto de vista de la mecánica cuántica la energía de las partículas está sujeta a fluctuaciones estadísticas. Por lo tanto si dos partículas parten con la misma velocidad inicial y por lo tanto llevan la misma energía, al incidir sobre una película delgada de un medio homogéneo de espesor Δx , no necesariamente deberán llevar la misma energía al haber pasado a través de la película.

Es decir la pérdida de energía ΔE está sujeta a fluctuaciones. Dicho fenómeno es mostrado en la fig. 3.8 y es llamado "la energía de rezago" o "stragglings".

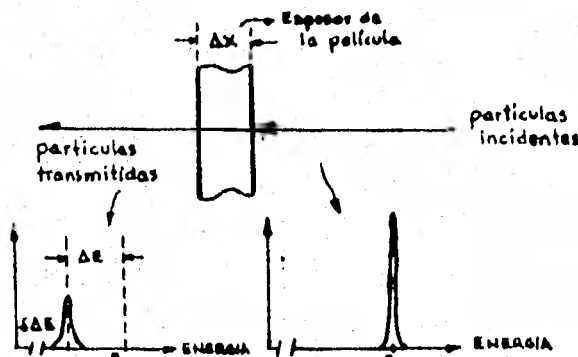


Fig. 3.8 Un haz monoenergético de energía E_0 , atraviesa una película de espesor Δx , perdiendo una energía ΔE . La energía de rezago ensancha el perfil de energía.

Es importante poder cuantificar la magnitud de la energía de rezago, por que la habilidad para poder identificar masas es muy dispareja, excepto-para átomos localizados en la superficie, debido a que el haz no es monoenergético.

Claro que la identificación de masas es un efecto combinado de Straggling, tipo de material, espesor y clase de proyectil o partícula con la que se bombardea.

De los estudios realizados sobre el "Straggling" de la energía destacan los trabajos de Bohr (1915), el cual con la ayuda de modelos clásicos sencillos (*), llega a una expresión para la desviación estandar de una distribución de energía, y que es conocido como "el valor de Bohr de la energía de Straggling".

Para una película de espesor "t", la energía de Straggling de Bohr tiene una varianza dada por:

$$\tilde{\Omega}_0^2 = 4\pi (Z_1 e^2)^2 N \cdot Z_2 \cdot t \dots (3.28)$$

donde:

Z_1 = No. atómico del átomo usado como proyectil con masa M_1 .

Z_2 = No. atómico del átomo de la película con masa M_2 .

e = Carga electrónica ($e = 1.60 \times 10^{-19}$ coulombs).

Al introducir la abreviación:

$$S^2 = 4\pi (Z_1 e^2)^2 N Z_2 \dots (3.29)$$

entonces el valor de Bohr para la energía de Straggling tiene la simple expresión :

$$\tilde{\Omega}_0^2 = S^2 \cdot t \dots (3.30)$$

(*) El modelo es descrito en "Backscattering Spectrometry" W-K-chu Pag. 46. Academic Press.

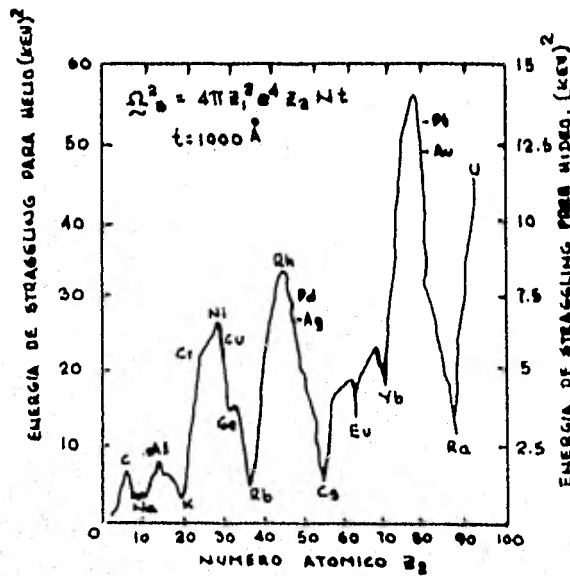


Fig. 3.9 El valor de la variancia $\Omega_0^2 = 4\pi Z_2^2 e^4 Z_2 N t$ para $t = 1000 \text{ \AA}$ para el Straggling, de acuerdo al modelo de Bohr para la pérdida de energía contra el número atómico de los elementos que forman la película.

La teoría de Bohr predice que la energía de Straggling no depende de la energía del proyectil y que el valor de la desviación estándar se incrementa con la raíz cuadrada de la densidad electrónica por unidad de área $N Z_2 t$ en la película. Una gráfica de Ω_0^2 como función de Z_2 es mostrada en la fig. 3.9.

La teoría de Bohr para la energía de Straggling no sólo proporciona la desviación estándar Ω_0 del haz al atravesar un medio, sino que también predice que la distribución es gaussiana. Esto es una consecuencia de la suposición de que el número de colisiones es grande y seguida de una distribución de Poisson.

Si el intervalo de la energía está entre 1 y 2 MeV para H y He^(*), el efecto del Straggling es menor que la resolución en energía de un sistema de detección convencional de estado sólido. Para los propósitos de la espectroscopía de retrodispersión, la distribución gaussiana describe perfecta-

(*) ¹H son núcleos de hidrógeno con solamente 1 protón.

⁴He " " " helio con 2 protones y 2 neutrones, es decir, una partícula α .

mente el straggling de energía.

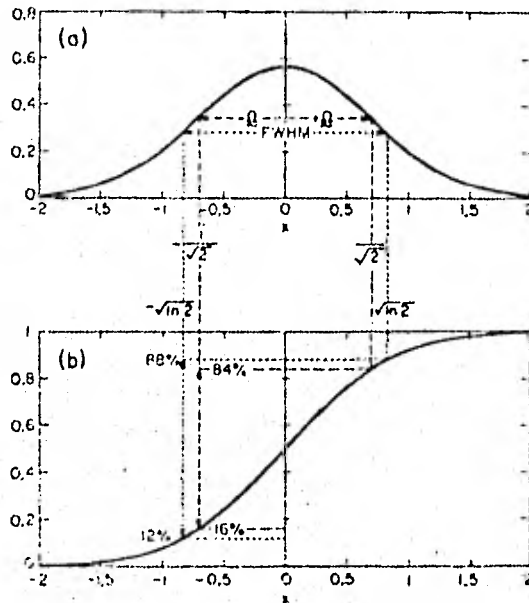


Fig. 3.10 a) Gráfica de la Distribución gaussiana con $\underline{\Omega} = 1/\sqrt{2}$. b) La correspondiente integral de la función error con $\underline{\Omega} = 1/\sqrt{2}$

En RBS es más frecuentemente usada la función error,

$$\text{erf}(x) = (2\pi \underline{\Omega}^2)^{-1/2} \int_{-\infty}^x \exp \left[- (x^2/2 \underline{\Omega}^2) \right] dx \dots (3.31)$$

en la integral de la distribución gaussiana, que la distribución gaussiana

$$(2\pi \underline{\Omega}^2)^{-1/2} \exp \left[- (x^2/2 \underline{\Omega}^2) \right] \dots (3.32)$$

La figura anterior en (a) muestra que el ancho de la distribución gaussiana a la mitad de la máxima altura recibe el nombre de FWHM (que está asociado con la resolución del detector) y corresponde al intervalo del 12 al 88% de la función error. El FWHM es más ancho que la $\underline{\Omega}$ por el factor de $2 (2 \ln 2)^{1/2} = 2.355$

2.- Conceptos de Espectroscopía de Retrodispersión.

a) Escalas de profundidad para una muestra elemental.

Considérese el análisis de profundidad cerca de la superficie por retrodispersión, donde E_1 describe la energía de la partícula detectada y el espesor X describe la profundidad a la cual se llevó a cabo la retrodispersión en una muestra monoisotópica. En la fig. 3.11 la energía de las partículas incidentes es E_0 , la energía antes de llevarse a cabo la retrodispersión a una profundidad X es E , y la energía de la partícula saliendo desde la superficie es E_1 .

Las partículas incidentes y retrodispersadas por la muestra están en el mismo plano. El ángulo de retrodispersión, para el sistema de referencia del laboratorio, está dado por:

$\theta = 180^\circ - \theta_1 - \theta_2$, donde θ_1 y θ_2 son los ángulos entre la dirección normal a la muestra con la dirección de las partículas incidentes y con las partículas retrodispersadas, respectivamente.

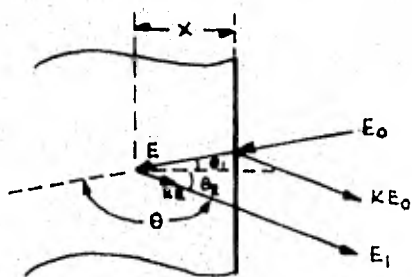


Fig. 3.11 Simbología usada en la descripción de un evento de retrodispersión en una muestra monoisotópica.

Hay que hacer notar que θ_1 y θ_2 son definidos como números positivos si están colocados de uno u otro lado de la normal a la muestra.

De acuerdo a lo visto en la sección 2c) se puede calcular la energía E a la profundidad $x/\cos \theta_1$, del camino de incidencia por:

$$\frac{x}{\cos \theta_1} = - \int_{E_0}^E dE / \left(\frac{dE}{dx} \right) \dots (3.33)$$

donde el signo negativo se toma porque E es más pequeño que E_0 y (dE/dx) es tomado como una cantidad positiva.

Análogamente el cálculo para la longitud de regreso $x/\cos\theta_2$, está basado en KE y E_1 , dado por:

$$\frac{x}{\cos\theta_2} = - \int_{KE}^{E_1} dE / \left(\frac{dE}{dx} \right) \dots (3.34)$$

Una interpretación gráfica de ambas ecuaciones es mostrada en la figura 3.12. En la parte a) la línea continua muestra dE/dx como una función de la energía. El segmento grueso da los valores de dE/dx para el recorrido interno desde E_0 hasta E y para el recorrido de regreso desde KE hasta E_1 .

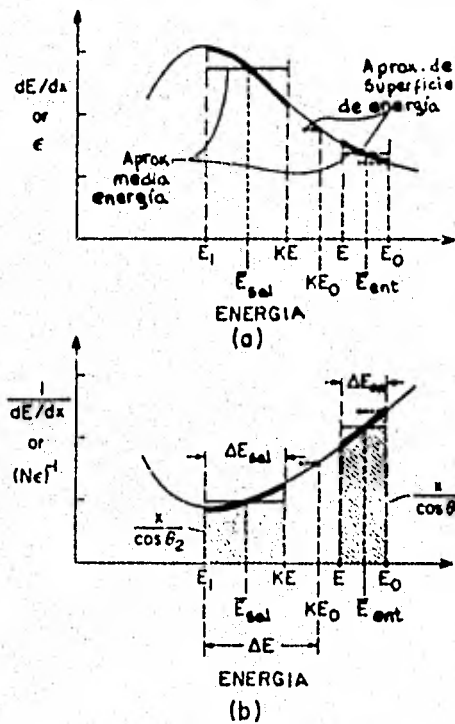


Fig. 3.12 Representación gráfica de la pérdida de energía por las partículas al entrar y salir de una muestra monoisotópica.

La diferencia $E_0 - E$ es la energía perdida durante el ingreso y se denotará por ΔE_{ent} . Similarmente, $KE - E_1$, es la pérdida de energía debido al regreso y se denotará por ΔE_{sal} . De acuerdo con las ec. (3.33) y (3.34) el recíproco de dE/dx será integrado sobre esos dos segmentos.

Para encontrar la energía E_1 de la partícula detectada, para un espesor X al cual ocurrió la retrodispersión, es necesario encontrar el valor de las áreas sombreadas. El problema consiste en que la energía E no es una cantidad que se pueda determinar experimentalmente, pero E_0 y E_1 sí lo son.

Un camino para resolver dicho problema es considerar a dE/dx como un valor constante, tanto para el recorrido de entrada, como para el recorrido de salida.

De esta manera las dos integrales en las ec. 3.33 y 3.34 se reducen a:

$$E = E_0 - \frac{X}{\cos \theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{ent} \dots (3.35)$$

Y

$$E_1 = KE - \frac{X}{\cos \theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{sal} \dots (3.36)$$

Eliminando a E de estas dos ecuaciones, se obtiene,

$$KE_0 - E_1 = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{ent} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{sal} \right] X \dots (3.37)$$

La energía KE_0 corresponde a la energía de las partículas dispersadas por los átomos de la superficie de la película. La energía E_1 es el valor medido de una partícula dispersada por un átomo a una profundidad X . Al introducir el símbolo ΔE para la diferencia de energía entre E_1 y KE_0 , se tiene:

$$\Delta E = KE_0 - E_1 \dots (3.38)$$

entonces se puede escribir ,

$$\Delta E = [S] X \quad \dots \quad (3.39)$$

donde

$$[S] = \left[\frac{K}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{ent} + \frac{1}{\cos\theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{sal} \right] \dots \quad (3.40)$$

es llamado "el factor de pérdida de energía" o "factor S".

Una forma equivalente de escribir la ecuación anterior se hace en términos del poder de frenamiento atómico, es decir

$$\Delta E = [E] N X \quad \dots \quad (3.41)$$

donde

$$[E] = \left[\frac{K}{\cos\theta_1} \epsilon_{ent} + \frac{1}{\cos\theta_2} \epsilon_{sal} \right] \dots \quad (3.42)$$

es llamado el "factor del poder de frenamiento atómico"

Los resultados anteriores son derivados del hecho de suponer que dE/dx o " ϵ " son constantes a lo largo de la entrada y salida de la muestra. Pero esto solo es una aproximación.

La fig. 3.13 describe gráficamente la conexión y el comportamiento del -- factor de pérdida de energía $[S]$ y la profundidad X , a la cual la retro-- dispersión ocurre, para una pérdida de energía ΔE . La relación exacta -- entre ΔE y X , derivadas de las ec. 3.33 y 3.34 es generalmente no lineal.

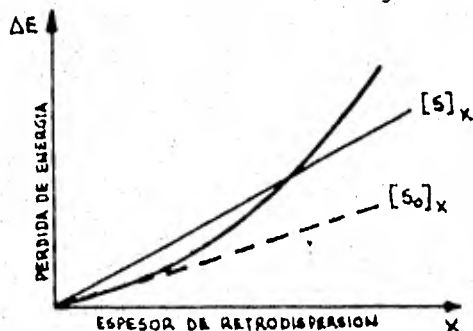


Fig. 3.13 La curva mas gruesa es la relación general entre ΔE y x . La relación $\Delta E = [S] X$ es exacta para un solo espesor. El símbolo $[S_0]$ se refiere a la aproximación de superficie de la energía, discutida anteriormente.

b) Aproximaciones en el Cálculo de la Pérdida de Energía.

Para regiones que se encuentran muy cerca de la superficie el espesor X es muy pequeño, y el cambio relativo de energía de la partícula incidente es pequeño. Por lo tanto $(dE/dx)_{ent}$ es evaluado en E_0 . Similarmente, $(dE/dx)_{sal}$ es evaluado en KE_0 . Por lo tanto para esta "aproximación de superficie para la energía" se tiene, tomando $\theta_1=0$ por comodidad,

$$[S_0] = \left[\kappa \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0} \right] \dots (3.43)$$

ó

$$[\epsilon_0] = \left[\kappa \epsilon(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \epsilon(KE_0) \right] \dots (3.44)$$

donde el factor del poder de frenamiento atómico $\epsilon(E_0)$ y $\epsilon(KE_0)$ es evaluado a las energías E_0 y KE_0 , respectivamente. Esta aproximación es usada frecuentemente y se le llama aproximación de superficie. La relación que hay entre $[S_0]$ y E vs X se muestra en la fig. (3.13).

Cuando el espesor X , al cual se lleva a cabo la dispersión es considerable, la aproximación de superficie pierde su validéz. Analizando la fig. 3.13 se puede observar que una mejor aproximación puede ser obtenida tomando un valor de dE/dX que sea constante, o bien el valor de " ϵ " durante todo su curso por la película. Por lo tanto se define,

$$[\bar{S}] \equiv \left[\kappa \frac{dE}{dx} \Big|_{\bar{E}_{ent}} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{\bar{E}_{sal}} \right] \dots (3.45)$$

ó

$$[\bar{\epsilon}] \equiv \left[\kappa \epsilon(\bar{E}_{ent}) + \frac{1}{\cos \theta_2} \epsilon(\bar{E}_{sal}) \right] \dots (3.46)$$

donde para esta aproximación se supone que

$$\bar{E}_{en} = \frac{1}{2} (E + E_0) \dots (3.47)$$

γ

$$\bar{E}_{sal} = \frac{1}{2} (E_1 + KE) \dots (3.48)$$

Y a esta aproximación se le llama de energía media,

El valor de E en las ecuaciones anteriores es desconocido, pero si se supone que $\Delta E = KE_0 - E_1$, es conocido, y que su pérdida está dividida de igual forma para la parte de entrada y la parte de salida, entonces E es aproximadamente $E_0 - \frac{1}{2} \Delta E$. Por lo tanto los valores

de \bar{E}_{en} y \bar{E}_{sal} estarán dados por:

$$\bar{E}_{en} \simeq E_0 - \frac{1}{4} \Delta E \quad \dots \quad (3.49)$$

$$\bar{E}_{sal} \simeq E_1 + \frac{1}{4} \Delta E \quad \dots \quad (3.50)$$

Cuando se usan estos valores en el cálculo de $[S]$ o de $[\bar{E}]$ se tiene la aproximación de energía media simétrica.

c) Altura de un Espectro de Retrodispersión para una Aproximación Superficial.

Supóngase que la retrodispersión se realiza desde una película gruesa, - fig. (3.14) donde δE_1 es la mínima diferencia de energía detectable en un sistema analizador de partículas y δx es el espesor de una capa superficial que se relaciona con δE_1 por las ec's:

$$\begin{aligned} \delta E_1 &= KE_0 - E_1 \\ \delta E_1 &= [S] \delta x = N[E] \delta x \quad \dots \quad (3.51) \end{aligned}$$

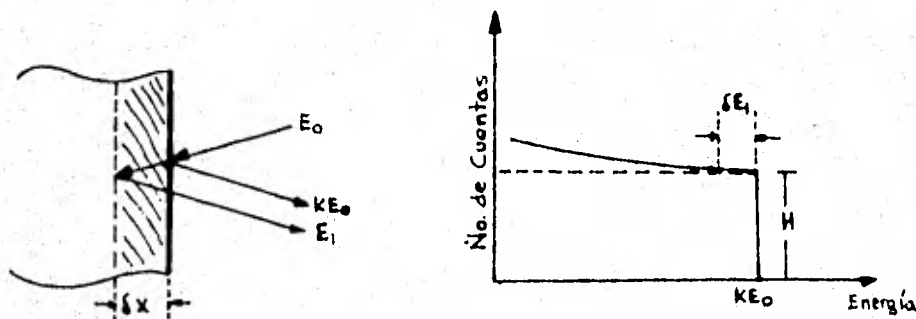


Fig. 3.14 Altura de un espectro para un proceso de retrodispersión y para una aproximación superficial.

La altura H del espectro está definida como el número de cuentas por canal del analizador o mejor llamado multicanal. (*)

El número de cuentas por canal está determinado por 4 factores:

El número de partículas Q que inciden sobre el blanco, el ángulo sólido Ω del sistema de detección, la sección eficaz diferencial promedio σ , evaluada en E_0 , y del número total de átomos del blanco por unidad de área ($N \delta x$).

La altura H del espectro señala la diferencia de energía correspondiente al ancho del canal δE , es decir,

$$H = Q \sigma(E_0) \Omega N \delta x \quad \dots (3.52)$$

Ahora haciendo uso de $[S]$ y $[E]$, definidas en las ecuaciones (3.51), se puede escribir la ecuación (3.52) en términos de ellas, con lo que se obtiene:

$$H = Q \sigma(E_0) \Omega N \delta E_1 / [S] \quad \dots (3.53)$$

$$\circ \quad H = Q \sigma(E_0) \Omega \delta E_1 / [E] \quad \dots (3.54)$$

Cuando el análisis no es de superficie, sino que se toma en cuenta el fenómeno de dispersión a una profundidad dada, el modelo de altura de un espectro de energía se hace más complicado. Sin embargo, a continuación se hará una derivación, similar a la de superficie, para este caso.

Tomando como base la fig. (3.15) se obtiene la altura de un espectro para una profundidad dada, como

$$H(E_1) = Q \sigma(E) \Omega N \frac{\delta(K E)}{[S(E)]} \quad \dots (3.55)$$

$$\circ \quad H(E_1) = Q \sigma(E) \Omega \frac{\delta(K E)}{[E(E)]} \quad \dots (3.56)$$

Las ecuaciones (3.55) y (3.56) dan la altura del espectro de energía a una profundidad determinada, mientras que las ec. (3.53) y (3.54) dan la altura de un espectro superficial.

La diferencia entre las alturas dadas por (3.55) y (3.56) con respecto a - (3.53) y (3.54) son las siguientes:

i) δx está dentro del blanco, generando un ancho de energía $\delta(KE)$.

ii) $\sigma(E)$ es evaluado a una energía E y a una profundidad "X", inmediatamente antes de que suceda la dispersión.

iii) Los factores $[S(E)]$ y $[E(E)]$ se evalúan localmente a una energía E , en lugar de E_0 , esto es, usando las ecs. (3.43) y (3.44) se tiene:

$$[S(E)] = K \left. \frac{dE}{dx} \right|_E + \frac{1}{\cos\theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE} \dots (3.57)$$

$$[E(E)] = K E(E) + \frac{1}{\cos\theta_2} E(KE)$$

Lo anterior se encuentra esquematizado en la fig. (3.15). Se puede observar, además, el tipo de espectro característico para una película gruesa, de acuerdo al análisis anterior.

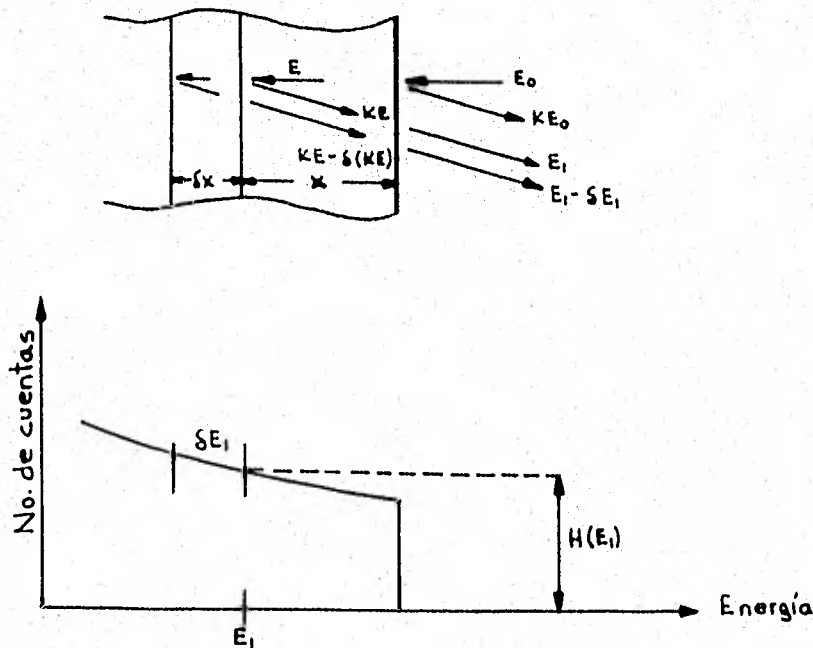


Fig. 3.15 Diagrama donde se muestra la forma como se obtiene un espectro RBS de altura H , debido a una dispersión a una profundidad "X".

Examinando las ec. (3.55) y (3.56) se observa que el término $\delta(K E)$ no es un parámetro medible, sin embargo puede ser relacionado con δE_1 , para una película uniforme se obtiene, analizando la fig. (3.15)

$$\delta(K E) = \frac{E(K E)}{E(E_1)} \delta E_1 \quad \dots (3.58)$$

Ahora sustituyendo la relación anterior en las ec. (3.55) y (3.56) se obtiene:

$$H(E_1) = Q T(E) \Omega N \frac{\delta E_1}{[E(E)]} \frac{E(K E)}{E(E_1)} \quad \dots (3.59)$$

6

$$H(E_1) = Q T(E) \Omega \frac{\delta E_1}{[E(E)]} \frac{E(K E)}{E(E_1)} \quad \dots (3.60)$$

Las dos ecuaciones anteriores han sido derivadas por diferentes métodos - con diferentes notaciones, así como por diferentes autores. (29) (30) (31).

d) Espectroscopía de Retrodispersión de Películas Delgadas.

Cuando un haz de partículas incide sobre una película delgada la pérdida de energía es relativamente pequeña, comparada con la energía incidente - E_0 . Por lo tanto, la aproximación de superficie, discutida anteriormente, es el camino más conveniente para evaluar el espectro.

A continuación se discute el espectro de retrodispersión de una película delgada conteniendo Nt átomos de un elemento por unidad de área.

Se supone, además, que la masa atómica de los componentes del sustrato es menor que la masa atómica del elemento del cual está formada la película.

Las dos cantidades de interés son la pérdida de energía ΔE de la señal - y A , el número total de cuentas sumadas sobre todos los canales, tal como lo muestra la fig. (3.16)

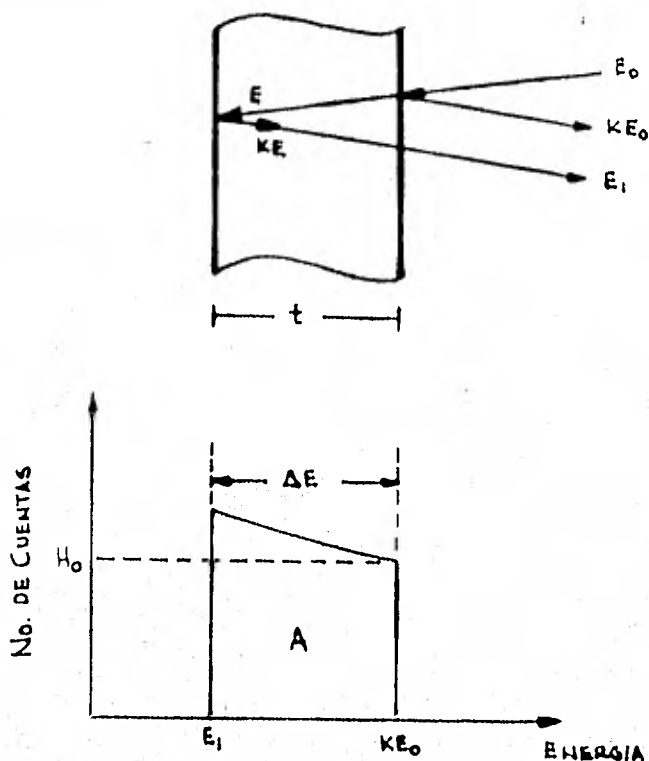


Fig. 3.16 Representación esquemática de un proceso de retrodispersión en una película delgada, así como el resultado de la señal de retrodispersión.

Como se puede ver en la figura (3.16) las partículas retrodispersadas por los átomos más superficiales de la película, generan cuentas a una energía KE_0 . Los átomos que están en lo más profundo de la película producen cuentas a una energía E_1 .

Como se ha visto anteriormente la diferencia de energía $\Delta E = KE_0 - E_1$, está relacionada con el número de átomos por unidad de área en la película por,

$$\Delta E = [\bar{\epsilon}] N t \quad \dots \quad (3.61)$$

Quando la película es muy delgada, la aproximación de superficie para $[\bar{\epsilon}]$ es adecuada y la ec.(3.44) puede ser usada en lugar de la ec.(3.46). De la medida del valor ΔE y del valor para $[\bar{\epsilon}]$, se puede determinar el nú-

mero de átomos por unidad de área Nt en la película.

Otra cantidad que puede ser determinada del espectro de retrodispersión - de una película delgada, es el número total de cuentas.

$$A \equiv \sum_i H_i \quad \dots \quad (3.62)$$

Sumada sobre todos los canales i de la señal.

Para calcular A es conveniente expresarla en términos de $H_i = \sigma(E_{ent}) \Omega Q N \delta x$, la cual da el número de cuentas H_i en términos de la sección eficaz diferencial evaluada a la energía E_{ent} , y al número de átomos por unidad de área en la i -ésima capa.

Por lo tanto el número total de cuentas será,

$$A = \sum_i \sigma(E_{ent}) \Omega Q N \delta x \quad \dots \quad (3.63)$$

y tomando el límite para las variables continuas E y X , entonces $\delta x \rightarrow x$. Para una película de espesor "t" y la ec. (3.63) toma la forma,

$$A = \Omega Q N \int_0^t \sigma(E) dx \quad \dots \quad (3.64)$$

Esta ecuación indica que el área del espectro es proporcional al espesor "t", sin embargo, el número de cuentas de una señal de retrodispersión de una película delgada solo puede ser determinada, cuando la relación entre E y X es conocida.

Un caso simple es cuando la pérdida de energía de una partícula incidente al atravesar una película es muy pequeña comparada con la energía inicial- E_0 , esto es $E \approx E_0$, para todo el espesor de la película. La sección eficaz diferencial tiene esencialmente el mismo valor $\sigma(E_0)$, para toda la película, y el poder de frenamiento atómico " ϵ " es prácticamente - constante e igual a $\epsilon(E_0)$.

Todas estas condiciones, como se vé, corresponden a una aproximación de su-

perficie, en donde la señal de retrodispersión de la película tiene la forma dada en la fig. 3.16, en forma de línea punteada. La integral en la ec. (3.64) toma el valor $\sigma(E_0) t$ y por lo tanto el número total de cuentas es:

$$A_0 = \sigma(E_0) \Omega Q N t \quad \dots \quad (3.65)$$

$$\text{ó} \quad N t = A_0 / \sigma(E_0) \Omega Q \quad \dots \quad (3.66)$$

La fórmula (3.66) dá el número de átomos por unidad de área Nt para una diferencial de sección eficaz, conocida, así como el ángulo sólido Ω y el número total de partículas incidentes Q en la película. Todo esto - preveé, por lo tanto una adecuada calibración del sistema.

e) Espectro de Energía para Películas Compuestas.

De la misma manera como se hizo el análisis para películas simples, se hará ahora para películas compuestas, es decir en un caso muy particular, - una secuencia de dos películas delgadas de distintos elementos sobre un mismo sustrato.

Una discusión cualitativa de este problema se ilustra en la fig. 3.17. El sistema consiste de una película simple A sobre otra película simple B, sobre un sustrato S. Para RBS la situación mas favorable es cuando el elemento A es más pesado que B y B es más pesado que S, o dicho de otra manera, $K_S < K_B < K_A$. La energía de retrodispersión, para este caso particular, se muestra en la fig. 3.17 a).

La señal que viene de la superficie de A llega con una energía $K_A E_0$, - sin embargo las señales que vienen de la superficie de B y S no son $K_B E_0$ y $K_S E_0$, respectivamente, por la pérdida que sufren los proyectiles al atravesar A y B respectivamente, es decir las películas A y B actúan como absorbentes de energía.

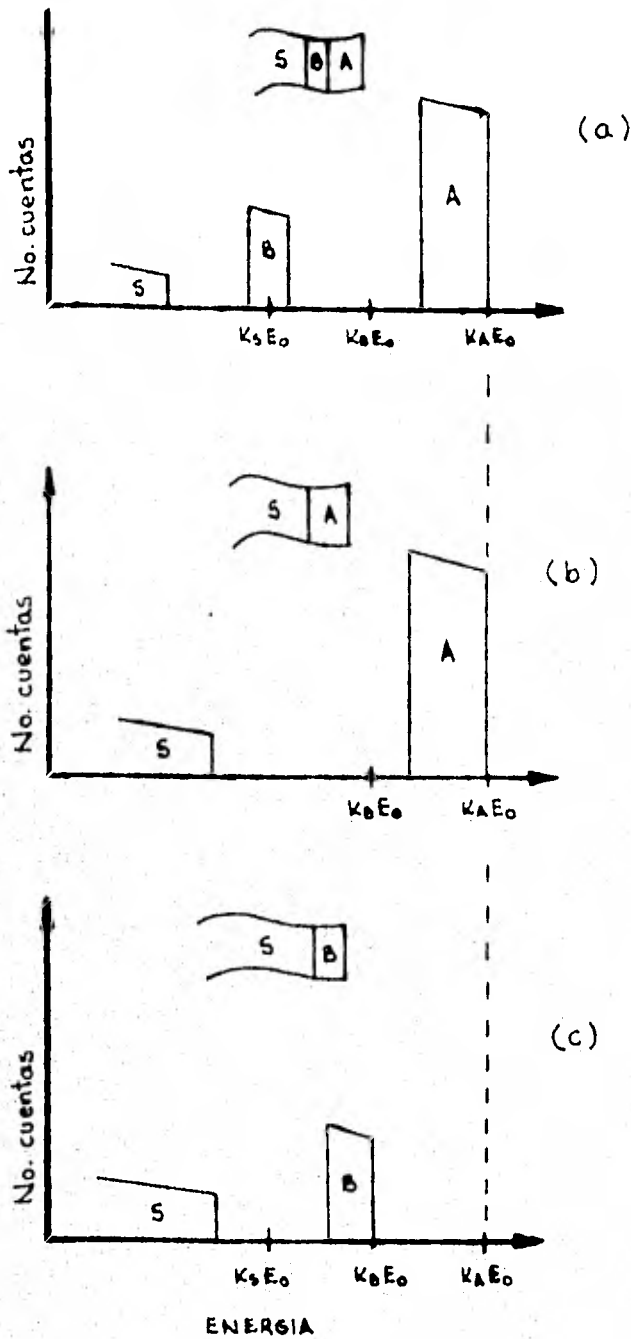


Fig. 3.17 a) Representación esquemática de un sistema de dos películas y un sustrato S. A es el más denso, B el intermedio y S el menos denso. b) Espectro de una película simple sin B. c) Espectro de una película sin A. Obsérvense los movimientos de los espectros en todos los casos.

Cuando el elemento de la capa A es más ligero en masa, que el elemento B, en ocasiones ocurren complicaciones, como lo muestra la fig. 3.18, en donde se tiene que $k_s < k_A < k_B$.

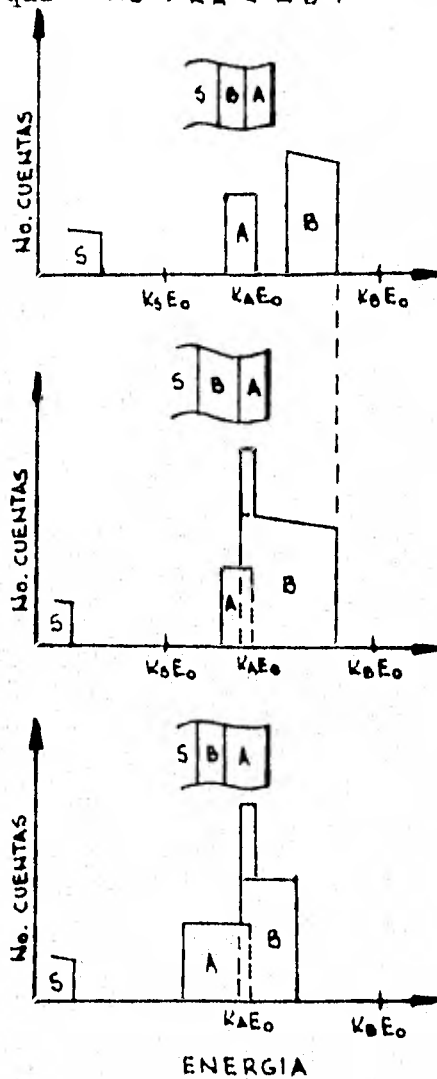


Fig. 3.18 a) Espectro RBS de un sistema de doble película en un sustrato S. El elemento B es el más denso, A el intermedio y S el más ligero. b) Espectro RBS donde la capa B es más gruesa que en a). Espectro RBS donde A es más gruesa que en a).

La fig. 3.18 a) muestra el caso en que A actúa como absorbente de B y por eso hay un corrimiento de energía hacia la izquierda de $k_B E_0$. Sin-

embargo debido a la diferencia de masas entre A y B es posible que las partículas dispersadas desde la superficie de B tengan más energía que las dispersadas por A. Esto también habla de la gran diferencia de los poderes de frenamiento entre A y B.

Pero cuando el espesor de la película de B aumenta, es posible encontrar partículas dispersadas de B con la misma energía que las dispersadas por A. Esto es debido a que al aumentar el espesor de B, también aumenta el frenamiento de las partículas que han atravesado A, tal como lo muestra la fig. 3.18 b). Por eso los espectros, tanto de A como de B, se traslapan uno con el otro.

Otro caso ocurre cuando el espesor de B permanece constante y el de A aumenta y por ello los espectros nuevamente se traslapan.

Obsérvese, como consecuencia de este problema, el aumento en la anchura de los espectros, así como sus corrimientos de energía.

Este problema desempeña un papel muy importante, sobre todo cuando se trata de establecer experimentalmente cual de las dos señales corresponde a la capa más superficial.

Las condiciones que deben existir para que haya traslape de señales depende de la energía de las partículas incidentes, de los espesores de las películas y del factor cinemático de cada elemento.

Para poder hacer un análisis de un sistema binario de películas delgadas es necesario separar los espectros de cada uno de los componentes del sistema, incluyendo el sustrato. La forma de hacerlo dependerá, en cada caso, del sistema que se tenga y por lo tanto se puede optar por utilizar diferentes sustratos, o bien utilizar diferentes energías y diferentes proyectiles, con los cuales se bombardeé a las películas.

CAPITULO IV

DIFUSION EN SOLIDOS

1.- Teoría sobre difusión en sólidos metálicos.

a) Introducción.

Los cambios en la estructura de los metales y su relación con las propiedades físicas y mecánicas son de interés primario en la metalurgia física y en otras áreas de estudio. Algunos de estos cambios en la estructura - ocurren por difusión, que a su vez permite entender los cambios de fase, homogeneización, etc.

Este proceso cinético, el de la difusión, puede ser tratado en primera - instancia, suponiendo que el metal es como un continuo, es decir, se pasa por alto que el metal está constituido como una estructura atómica.

Entonces ahora el problema consiste en obtener y resolver ecuaciones diferenciales apropiadas que describan la difusión.

En este capítulo se obtienen algunas de las ecuaciones diferenciales básicas y se resuelven para condiciones a la frontera simples. Así mismo, son definidos los coeficientes de difusión y se discuten algunos métodos experimentales para su determinación.

Como se mencionó anteriormente, en esta parte del capítulo no se toma en cuenta la naturaleza atómica de los materiales. No es que no sea importante el estudio de los mecanismos atómicos de la difusión, sino que hay que tener presente que las áreas de estudio mas activas e interesantes son y - continuarán siendo, las áreas que puedan a través de los estudios de la difusión, contribuir a perfeccionar los modelos atómicos, ya existentes, de los sólidos.

Inicialmente se omiten modelos mecánicos de la difusión y solo se hace énfasis sobre algunos problemas que pueden ser tratados en esta forma. Este desarrollo teórico tiene ciertas ventajas y ciertas desventajas. Una ventaja es que los resultados pueden ser aplicados en forma general a cualquier problema de difusión; y una desventaja es que los resultados no dan información sobre los posibles mecanismos atómicos involucrados en el proceso. (La termodinámica es un ejemplo excelente de este tipo de camino a seguir).

El camino propuesto anteriormente fué primeramente aplicado al fenómeno de la difusión por Adolfo Fick en 1855. Esta primera aproximación no ha dejado de ser válida aún con el desarrollo actual en la teoría de los sólidos.

a) Primera Ley de Fick.

Si una mezcla inhomogénea y monofásica es analizada, se observará que la materia fluirá de una manera tal que se verá disminuido el gradiente de concentración. Con el tiempo se observará que la mezcla tenderá a hacerse homogénea y que el flujo de materia cesará.

Dado el problema de obtener una ecuación de flujo para esta clase de sistemas, parece razonable tomar el flujo que cruza a través de un plano dado y que además sea proporcional al gradiente de concentración en dicho plano.

Por ejemplo, si el eje "x" es tomado paralelo al gradiente de concentración de componente 1, el flujo de componente 1 (J_1) a lo largo del gradiente, puede ser descrito por la ecuación:

$$J_1 = - D_1 \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_t \dots (4.1)$$

donde D_1 es llamado el coeficiente de difusión. Esta ecuación es llamada la 1a. Ley de Fick y preveé en forma empírica que el flujo de masa tiende

a cero, cuando un material tiende a homogeneizarse.

En la gran mayoría de los experimentos o bien en problemas de difusión, el coeficiente de difusión "D" es dependiente tanto de las coordenadas espaciales, como del gradiente de temperatura. Si se hace esta consideración la ec. 4.1 se vuelve muy difícil de resolver, de hecho se hace necesario utilizar métodos numéricos; por eso es que en muchos problemas se considera a "D", o su equivalente la razón $-J_1$ a $\frac{\partial c_1}{\partial x}$, independiente de la magnitud $\frac{\partial c_1}{\partial x}$.

El análisis dimensional de los términos de la ec. 4.1 está descrito a continuación, con las dimensiones de cada término dadas entre paréntesis.

$$J \left(\frac{\text{masa}}{L^2 t} \right) = -D \left(\frac{L^2}{t} \right) \frac{\partial c}{\partial x} \left(\frac{\text{masa}/L^3}{L} \right)$$

donde L - dimensiones de longitud

y t - " " tiempo

La concentración puede ser dada en una variedad de unidades, sin embargo el flujo deberá estar puesto en unidades consistentes. El coeficiente de difusión es comúnmente dado en términos de centímetros cuadrados por segundo. Las unidades para la concentración varía según el experimento y experimentador.

Si una red tiene simetría cúbica, entonces D tiene el mismo valor en todas las direcciones, es decir, la aleación o material analizado será isotrópico en D.

Por otro lado, si hay otros tipos de gradientes en el sistema, otros términos serán sumados a la ec. 4.1.

b). Segunda Ley de Fick.

Si en un sistema no existe estado estable y flujo estable, esto es, si la

concentración en algún punto está cambiando con el tiempo, la ec. 4.1 es aún válida, pero no es conveniente usarla en esa forma. Por lo tanto, para este tipo de problemas, es necesario contar con una segunda ecuación diferencial. Esta es obtenida usando la ec. 4.1 y un balance de materia.

Considérese una barra con una sección transversal unitaria y con el eje X a lo largo de su centro. Por un elemento de espesor Δx , a lo largo del eje x, pasa un flujo J_1 en un lado, y un flujo J_2 saliendo por el otro lado. (ver. fig. 4.1).

Si Δx es muy pequeño J_1 puede relacionarse con J_2 por la expresión,

$$J_1 = J_2 - \Delta x \frac{\partial J}{\partial x} \dots (4.2)$$

Entonces la cantidad de materia que llega al elemento de volumen por unidad de tiempo (J_1), es diferente del que sale (J_2) y por lo tanto la concentración en el elemento de volumen cambia.

El volumen del elemento es $1 \cdot \Delta x$ y el incremento neto de materia en el elemento puede ser expresado por la ec.:

$$J_1 - J_2 = 1 \cdot \Delta x \frac{\partial c}{\partial t} = - \Delta x \frac{\partial J}{\partial x} \dots (4.3)$$

Ahora, la ec. 4.1 es válida para cualquier instante, aún si la concentración y el gradiente de concentración en este punto están cambiando con el tiempo. Por lo tanto se puede sustituir en la ec. 4.3 para obtener,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \dots (4.4)$$

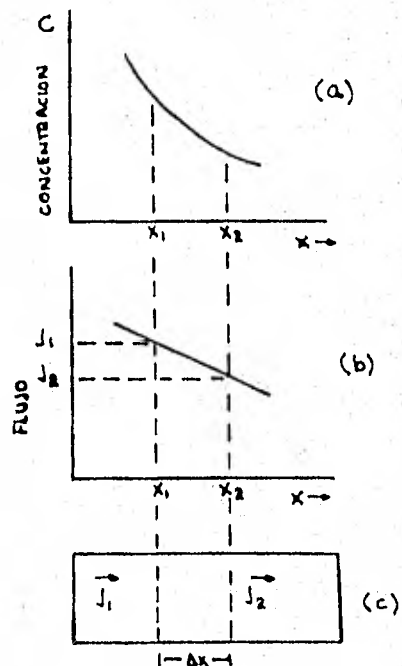


Fig. 4.1 (a) Muestra una gráfica de $c(x)$, (b) muestra $J(x)$ para esta gráfica y (c) muestra el elemento de volumen con el flujo J_1 entrando y J_2 saliendo.

"La segunda Ley de la Difusión de Fick"

Esta ecuación puede ser puesta tridimensionalmente usando notación vectorial, y por lo tanto la expresión general de la ec. 4.3 queda:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \nabla \cdot \bar{J} \quad \dots (4.5)$$

Esta ecuación es llamada la ecuación de continuidad y se deduce simplemente de un balance de conservación de masa.

c) Solución a la 2a. Ley de Fick (con D constante) para una película delgada.

Si en la ec. 4.4 D no es dependiente de la posición, entonces la ecuación queda como:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \dots (4.6)$$

Para conocer la concentración como una función de la posición y del tiempo, esto es, $c(x,t)$, la ec. 4.6 puede resolverse, dependiendo de las condiciones a la frontera del problema.

En general las soluciones de la ec. 4.6 para D constante se dividen en dos formas. Cuando la difusión es de corto alcance comparada con las dimensiones del material inhomogéneo inicialmente, $c(x,t)$ puede ser obtenida y expresada en términos de la función error.

Sin embargo, cuando el material se aproxima a una homogeneización completa, $c(x,t)$ puede ser representada por los primeros términos de una serie trigonométrica infinita.

A continuación se muestra una solución para la ec. 4.6, para un problema particular, como es el caso de una película delgada.

Imaginemos que una cantidad α de soluto está depositada como una pelí-

cula delgada en el extremo de una varilla larga de material libre de soluto. Si una parte similar de este material es soldado en la parte final de ésta varilla (sin que ocurra una difusión) y la varilla se calienta y se analiza para un tiempo "t", en que la difusión puede ocurrir, la concentración del soluto a lo largo de la varilla puede ser dada por la ecuación:

$$C = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \dots (4.7)$$

donde x es la distancia en dirección normal a la película inicial, del material disuelto.

Para mostrar que la ec. 4.7 es la solución correcta, dos demostraciones son necesarias. La primera es que por diferenciación se muestra que ésta expresión es una solución a la ec. 4.6. La segunda es que la ecuación satisface las condiciones a la frontera que son:

$$\begin{array}{lll} |x| > 0 & \text{para } C \rightarrow 0 & \text{como } t \rightarrow 0 \\ x = 0 & " & C \rightarrow \infty \quad " \quad t \rightarrow 0 \end{array}$$

Y la cantidad total del material disuelto sea:

$$\int_{-\infty}^{\infty} C(x,t) dx = \alpha$$

Las características de esta solución pueden ser vistas con ayuda de la fig. 4.2

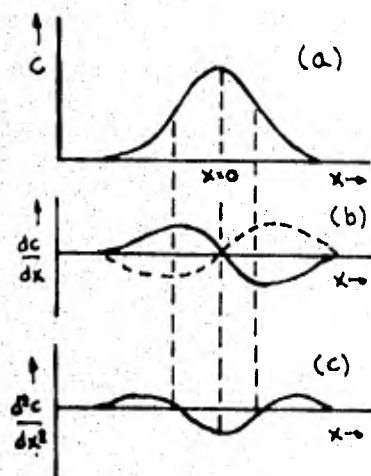


Fig. 4.2 (a), (b) y (c) muestran $c(x)$, dc/dx y d^2c/dx^2 contra x , respectivamente, en unidades arbitrarias para la ec.4.7.

Aquí la concentración es graficada contra la distancia, después que la difusión ha ocurrido. Cuando ocurre más difusión, la curva $c(x)$ tenderá a extenderse a lo largo del eje x . Como la cantidad del material disuelto es fija, el área bajo la curva permanece constante. Para entender lo que ocurre, obsérvese que c (en $x=0$) disminuye como $1/\sqrt{t}$, en tanto que la distancia entre el plano $x=0$ y el plano al cual C es $1/e$ veces c (en $x=0$) se incrementa como \sqrt{t} . Esta distancia está dada por la ecuación $x = 2\sqrt{Dt}$.

En la fig. 4.2 (b) está graficado dc/dx contra x . Esta es proporcional al flujo que cruza un plano que es constante en x . Este flujo puede observarse en la fig. 4.2 (b) como la línea punteada. Se observará que el flujo tiende a cero en $x=0$ y a valores grandes positivos y negativos de x .

La fig. 4.2 (c) muestra d^2c/dx^2 contra x . Esta cantidad es proporcional a la velocidad de acumulación del material disuelto en la región de un plano de x constante. También esta cantidad es proporcional a la curvatura de la gráfica $c(x)$.

También se puede ver de la primera gráfica que la región alrededor de $x=0$, $c(x)$ es cóncava decreciente y esta región se encuentra con pérdida de soluto. En la región cóncava creciente que se encuentra sobre la región exterior de la curva $c(x)$, hay ganancia de soluto.

Para regiones lejanas de x no hay prácticamente distribución de soluto y no cambia la concentración del mismo.

La ec. 4.7 es comúnmente referida como la solución para una película delgada en medio de una varilla infinita. Si la varilla no es verdaderamente infinita, se puede tomar como solución de una varilla larga.

Sin embargo una varilla corta puede ser considerada infinita si la cantidad de material difundido en una varilla verdaderamente infinita es una porción insignificante del total de material presente.

Tomando arbitrariamente el 0.1% como una porción suficientemente insignificante, se necesita resolver para x' en la ecuación :

$$10^{-3} = \frac{\int_{x'}^{\infty} e^{-x^2/4Dt} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/4Dt} dx}$$

Aquí el numerador es proporcional al material disuelto más allá de x' en una varilla infinita y el denominador es proporcional a la cantidad de material disuelto inicialmente en la varilla. El numerador es llamado LA FUNCION ERROR.

La solución a ésta ecuación es $x' \approx 4\sqrt{Dt}$. Como se ha visto, la respuesta está dada en términos de la cantidad \sqrt{Dt} . Para tiempos suficientemente cortos, una varilla es "infinita" y el tiempo durante el cual la varilla pueda ser considerada infinita dependerá de la magnitud de D_1 , así como del tiempo. La longitud \sqrt{Dt} aparece en todos los problemas de difusión y la longitud de una varilla infinita será para diversos tiempos \sqrt{Dt} , en todos los casos.

2.- Mecanismos de la difusión.

Es conocido de la teoría de los calores específicos que los átomos en un cristal oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio. Ocasionalmente estas oscilaciones se pueden tornar demasiado violentas, ocasionando que algunos átomos cambien de sitio.

Son estos saltos de un sitio a otro los que dan por resultado la difusión en los sólidos. La discusión que a continuación se expone trata de catalogar los mecanismos por lo cuales se lleva a cabo la difusión en los sólidos cristalinos.

a) Mecanismo Intersticial.

Un átomo se difunde por un mecanismo intersticial cuando se pasa de un sitio intersticial a otro que está muy próximo, sin que haya desplazamiento permanente de algunos de los átomos de la matriz. La fig. 4.3 muestra los sitios intersticiales de una red FCC. Se hace notar que estos sitios también forman una red FCC.

Un átomo se difundirá por un mecanismo intersticial en la red, saltando de un sitio a otro, sobre esta subred de puntos intersticiales.

Analizando más profundamente este proceso, consideramos el movimiento atómico que ocurre, antes de que un salto pueda ocurrir. La fig. 4.4 muestra un átomo intersticial en el plano (100) de un grupo de esferas empaquetadas en una red fcc. Antes de que el átomo etiquetado con el número 1 pueda saltar al sitio intersticial más cercano, denotado con el número 2, los átomos de la matriz etiquetados con 3 y 4 se apartan lo suficiente para permitir el avance de 1 hasta el fin de su movimiento.

Si en este momento 1 se eleva ligeramente fuera del plano del papel para partir hacia 2, se va formando un canal disponible. Sin embargo, antes de que el salto pueda llevarse a cabo ocurre una deformación significativa de la red por el movimiento repulsivo que llevan a cabo los átomos 3 y 4 y que se propaga a través de la red. Esta dilatación o distorsión de la red es lo que constituye una barrera de tipo potencial a que un átomo intersticial cambie de sitio. El problema básico es calcular como la frecuencia en los saltos de los átomos intersticiales está determinada por la frecuencia con que esta barrera pueda ser salvada.

Este mecanismo intersticial opera comúnmente en mezclas en las cuales los átomos de soluto ocupan posiciones intersticiales. Además este mecanismo será dominante en cualquier sólido no metálico, para el cual la difusión intersticial no ocasione deformaciones en la red.

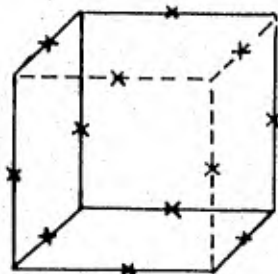


Fig. 4.3 Las x indican los sitios intersticiales en una celda unitaria FCC.

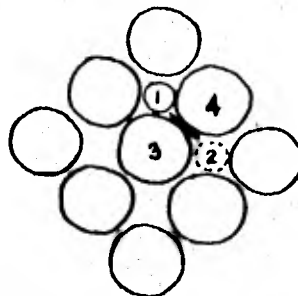


Fig. 4.4 Plano (100) en una red FCC mostrando el camino de los átomos intersticiales difundiendo se por el mecanismo intersticial.

Si la difusión intersticial de los átomos es mayor en número, que la de los átomos normales sobre la red, entonces la distorsión involucrada en este mecanismo se volverá demasiado grande y otro mecanismo de difusión comenzará a ser dominante.

b) Mecanismo de Vacancias.

En todos los cristales siempre sucede que algunos de los sitios de la red no están ocupados. Estos sitios desocupados son llamados vacancias.

Si un átomo colocado en un sitio adyacente a la vacancia, brinca hacia ella, entonces el átomo mencionado se habrá difundido por un mecanismo de vacancia.

La fig. 4.5 muestra la naturaleza de este mecanismo, el cual exhibe el movimiento de un átomo adyacente hacia la vacancia en una red FCC. Si la red deformada consiste en un empaquetamiento de esferas de diámetro "d" la distancia entre los átomos situados en la red (átomos etiquetados por 1 y 2 en la fig. 4.5) será de $0.73d$. La distorsión requerida para mover un átomo es pequeña. Sin embargo, aunque esta energía sea pequeña, esto no implica que pueda haber una gran facilidad para que los átomos se difundan, puesto que se tiene que cumplir también la condición de que haya un número suficiente de vacancias, para que ocurra este mecanismo de difusión. La densidad de vacancias será, por lo tanto, un factor importante que determinará la rapidéz con la cual se lleve a cabo la difusión.

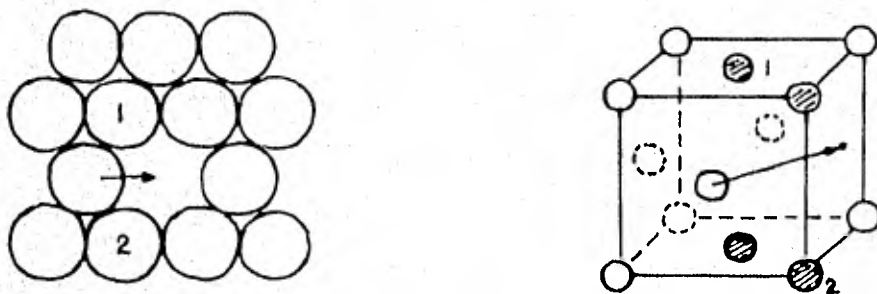


Fig. 4.5 Dos muestra el movimiento de un átomo en una vacancia adyacente en una red FCC. (a) Un plano compacto de esferas. (b) Una celda unitaria mostrando los 4 átomos (rayados) los cuáles deberán moverse antes que el salto indicado ocurra.

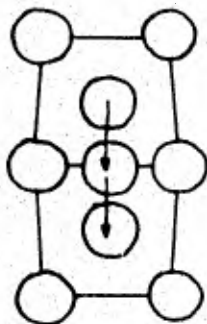
El mecanismo de vacancia está establecido como el mecanismo dominante de la difusión en los metales con red unitaria FCC, así como también en las mezclas y se ha mostrado que también opera en muchos metales con red cristalina CC y HC, así como en compuestos iónicos y óxidos.

c) Mecanismo de intersticialidad y de apilamiento.

Los átomos de soluto, que van en una solución metálica como átomos intersticiales son apreciablemente más pequeños que los átomos de la matriz y como discutimos anteriormente se difunden por medio del mecanismo intersticial. Si un átomo relativamente grande, como un átomo solvente, consigue ir hacia una posición intersticial, una pregunta interesante es ¿como se moverá? Si se mueve por un mecanismo intersticial este producirá una deformación muy grande por los saltos que dará durante su movimiento.

Estos saltos producen deformaciones muy grandes, pero no ocurren con mucha frecuencia y por lo tanto se dan otros mecanismos de difusión los cuales requieren deformaciones menores.

Uno de los mecanismos propuestos para este propósito es el mecanismo de intersticialidad. Considérese el átomo intersticial mostrado en la fig. 4.6. Si este átomo se difunde por un mecanismo de intersticialidad, entonces empujará a uno de los átomos más próximos hacia una posición intersticial y además ocupará una posición en la red, que previamente ocupaba el átomo desplazado. La deformación involucrada en este desplazamiento es bastante pequeña y puede ocurrir con relativa facilidad. El mecanismo de intersticialidad ha mostrado ser el mecanismo de difusión dominante para la plata en $\text{AgBr}^{(34)}$.



En éste caso el ión de plata es más pequeño que el de bromo y un ión intersticial de plata no puede deformar irregularmente la red.

Fig. 4.6 Plano (100) de una red FCC con átomos intersticiales sobre sitios intersticiales.

En el caso de metales puros con red FCC todos los átomos son pequeños en tamaño y la deformación asociada con la configuración mostrada en la fig. 4.6, es bastante grande.

Se ha mostrado que para Cu y probablemente para todos los metales con una red FCC, el arreglo de la fig. 4.7 tiene una energía baja. Aquí los dos átomos están en un mismo sitio. La difusión puede ocurrir por la rotación de este par en otra dirección del cubo, o por el desplazamiento de uno de

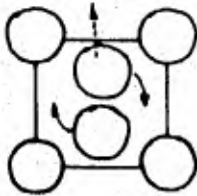


Fig. 4.7 Plano (100) de una red FCC con dos átomos ocupando un mismo sitio. Esta es una posible configuración intersticial, en adición al de la fig. 4.6.

los átomos, que aquí son dos átomos, sobre uno de los sitios vecinos. Este mecanismo no tiene ningún nombre en especial para distinguirlo.

Sin embargo, hay otro mecanismo intersticial llamado de apilamiento. En éste mecanismo un átomo extra situado en la red va desplazando átomos de su posición de equilibrio. (Ver. fig. 4.8). Esta configuración es muy parecida a una dislocación de borde en la cual la deformación producida tiende a irse hacia afuera a lo largo de una línea y puede deslizarse en una sola dirección, y la energía requerida para moverse es relativamente pequeña.

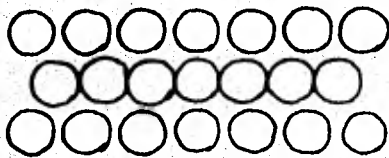


Fig. 4.8 Plano (111) de una red FCC mostrando un apilamiento. (Note los átomos extra en la fila de enmedio).

Esta multiplicidad de configuraciones para un átomo intersticial ha sido desarrollada por Lomer⁽³⁵⁾ y este ha apuntado que solo mediante átomos intersticiales, aunque solo sean unos cuantos en una región dada, se puede llevar a cabo la difusión. Igualmente en el mecanismo de vacancias no es necesario que un sitio particular esté vacante, pero que la región contenga al menos unos cuantos átomos en su sitio.

En metales de estructura cerrada la energía requerida para formar un átomo intersticial es tan grande, que la concentración de estos es insignificante en una muestra dada. Sin embargo, sitios con átomos intersticiales - pueden ser formados en una muestra por medio de bombardeo con partículas de alta energía o por trabajo en frío y es en el estudio de templados de una muestra, donde los mecanismos antes mencionados son discutidos.

d) Difusión por fronteras de grano.

Las imperfecciones en una sustancia cristalina no solamente son debidas a imperfecciones de tipo puntual (vacancias, intersticialidad, etc.), sino que también existen imperfecciones de tipo lineal como son las dislocaciones e imperfecciones de tipo superficial como son las fronteras de grano.

Las imperfecciones superficiales de naturaleza estructural se deben a las alteraciones en el apilamiento de los planos atómicos a través de un límite. Dicha alteración puede ser tanto en la orientación cuanto en la secuencia de apilamiento de los planos.

Los límites o fronteras de grano son aquellas imperfecciones superficiales que separan cristales de diferente orientación dentro de un agregado policristalino.

En estas fronteras de grano se ha establecido que la frecuencia media de saltos de un átomo, es mucho mas alta que la de un átomo dentro de la red cristalina. La difusividad es alta para estas regiones y puede ser de interés por dos razones. La primera, porque es importante estudiar como la difusión por las fronteras de grano pueden contribuir a la medida de los valores que toman los coeficientes de difusión. Se supone que a nivel volumétrico esta difusión prácticamente no contribuye al valor de "D", sin

embargo se ha observado que en sistemas formados por películas delgadas este mecanismo, inclusive, llega a ser dominante. Sin embargo, estas suposiciones solo serán válidas cuando se conozca más sobre el efecto de las fronteras de grano y de las dislocaciones en la difusión. La segunda razón de interés de estos caminos de alta difusividad es que en experimentos apropiados es posible determinar los coeficientes de difusión en estas regiones.

Por medio del coeficiente de difusión para diferentes fronteras de grano será posible determinar la estructura de estas regiones, así como la forma en que los átomos se mueven en ellas.

Como un ejemplo de este fenómeno, se puede ver en la fig. 4.9 la contribución a la difusión a lo largo de las fronteras de grano. Aquí el aparente coeficiente de difusión propio de la plata es mostrado para un monocristal y para una muestra policristalina. El aparente coeficiente de difusión es justamente el valor de D obtenido por un recubrimiento radiactivo de plata sobre la superficie de la muestra, difundiéndose y determinando D de una gráfica del \log de la actividad contra la distancia de penetración al cuadrado. A temperaturas altas el valor de D es el mismo para ambas muestras. Sin embargo para temperaturas debajo de los 700°C , los valores de D obtenidos usando una muestra policristalina van diferenciándose de los obtenidos en una muestra monocristalina. Los caminos de alta difusividad en este caso, son por fronteras de grano. Se ha visto que la contribución de las regiones con fronteras de grano son perceptibles alrededor de los 600°C y por lo tanto dominantes abajo de esta temperatura.

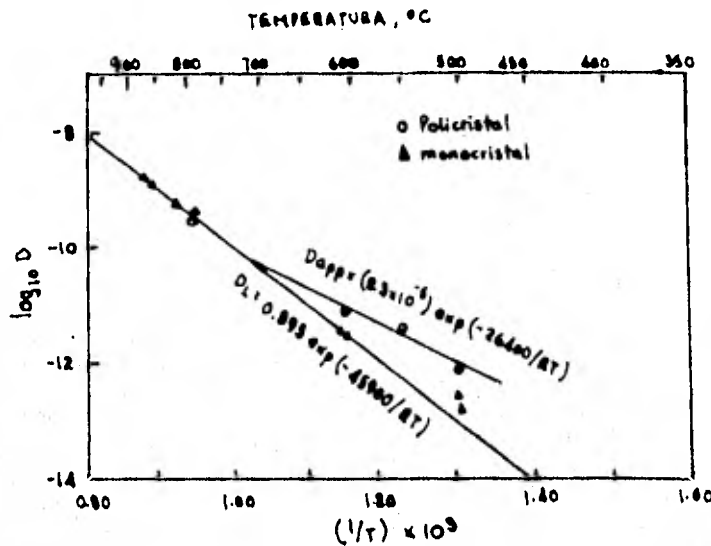


Fig. 4.9 Valores para el coeficiente de difusión propio obtenido para la plata usando muestras policristalinas y monocristalinas.

Una estimación en el aumento de la frecuencia de los saltos de los átomos en la vecindad de las fronteras de grano pueden ser obtenidas como sigue: en la plata pura, los granos más pequeños en diámetro, y los cuales pueden ser conservados a altas temperaturas, son de alrededor de 1mm. Si esto es verdadero y la región de alta difusividad alrededor de las fronteras de grano es tomada como de 3×10^{-8} cm. de ancho, alrededor de un átomo, de 10^6 que haya, estará en la frontera de grano a 650°C . Estos pocos granos en la frontera duplicarán la medida del coeficiente de difusión. Si un millón de átomos hacen contribución al flujo, esto sería comprable a que todos los átomos restantes estén saltando aproximadamente un millón de veces como sucede con los átomos de la red.

A bajas temperaturas la diferencia en la frecuencia de saltos para las fronteras de grano y en los granos podría ser grande. Solamente los átomos presentes en la frontera de grano representan una pequeña parte de la-

muestra, sin embargo en esta región puede ser de unos cuantos ordenes de magnitud más grande que la propia red, por ejemplo del orden de 10^3 veces, y aún así las regiones situadas en dicha frontera no harán una contribución importante al flujo total.

Sin embargo, la importancia del fenómeno está latente y en las décadas pasadas el fenómeno ha asumido una importancia grande por la importancia que tiene la tecnología para la fabricación de películas delgadas en microcircuitos, donde un entendimiento cuantitativo del transporte de masa a bajas temperaturas es vital. Por ejemplo, en algunos casos el espesor de la película y el tamaño del grano son comparables con la distancia efectiva de difusión, por lo que es importante, en estos casos, conocer la forma en que esta difusión por fronteras de grano puede ser retardada.

3.- Difusión en películas metálicas.

a) Introducción.

La difusión en películas depositadas por evaporación es un fenómeno el cual ha recibido mucha atención durante los últimos años. Aparte de la importancia tecnológica, hay particulares ventajas asociadas con la observación de la difusión en películas delgadas, puesto que la difusión se va retardando a medida que disminuye la temperatura de la película y además de que ha sido posible usar métodos experimentales los cuales pueden detectar difusión sobre distancias extremadamente cortas, comparadas con los métodos usados en la difusión volumétrica, los cuales generalmente van seccionando el material para observar los efectos de la difusión.

Los métodos usados en la difusión volumétrica generalmente involucran migraciones sobre distancias del orden de micras, mientras que en películas delgadas la difusión se lleva a cabo sobre distancias hasta de 100\AA que pueden ser fácilmente detectadas y medidas.

Los mecanismos de la difusión son debidos en muchos casos a la alta concentración de vacancias en las películas recién depositadas, sin embargo, existe también la posibilidad de difusión por fronteras de grano que son muy pronunciadas, sobre todo, a bajas temperaturas.

b) Sistemas Miscibles.

No solamente las teorías sobre difusión, sino que también los métodos experimentales adoptados dependen en buena parte de la naturaleza de los sistemas metálicos a estudiar.

Si en particular nos referimos a sistemas binarios, un caso típico puede ser representado por un sistema como Ag-Au donde los metales son completamente miscibles en todas las proporciones.

En un caso así en donde se presenta un caso simple de difusión con una interface plana, la gráfica de concentración / distancia podría ser inicialmente discontinua en la interfase, ($t=0$), como lo muestra la fig. 4.10.

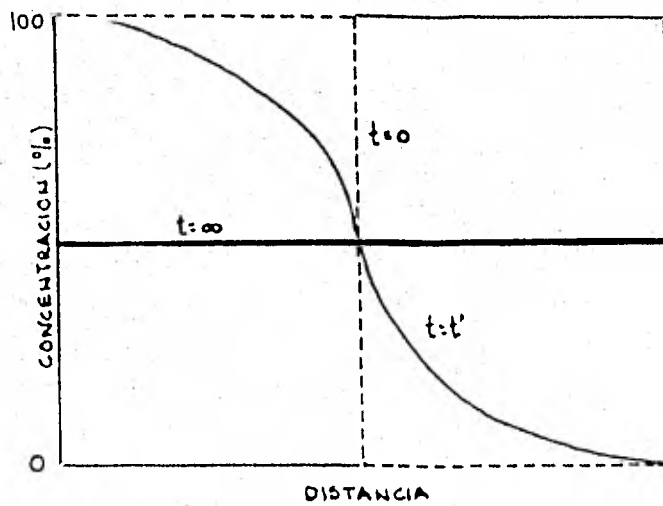


Fig. 4.10 Perfil de concentración de una difusión para un sistema binario a los tiempos $t = 0$, $t = t'$ y $t = \infty$ para un sistema miscible donde $D_1 = D_2$

Después de un tiempo finito, entonces habrá una variación continua de la concentración, como se muestra en $t = t'$, hasta que después de un determinado tiempo ($t = \infty$), si el sistema está en proporciones iguales de ambos metales, la concentración será uniforme en $C=0.5$ y representada por una línea recta paralela al eje del desplazamiento.

Si los metales son Me_1 y Me_2 y sus correspondientes coeficientes de difusión intrínsecos D_1 y D_2 , entonces para el caso ilustrado $D_1 = D_2$, sin embargo lo más común es que $D_1 \neq D_2$. En este caso el diagrama concentración / desplazamiento al tiempo $t = t'$ toma la forma mostrada en la fig. 4.11, donde se ha difundido más material de un lado de la interface original, que del otro. Este es un desplazamiento efectivo de la interfase original que se muestra en la fig. 4.11. Este resultado puede ser expresado en términos de un simple coeficiente de interdifusión si los desplazamientos son medidos en relación a la interface Matano, la cual es definida como el plano a través del cual el flujo neto es cero, es decir que el flujo en direcciones opuestas sea igual. En la fig. 4.11, el plano Matano puede ser colocado encontrando la posición en la cual las dos áreas achuradas sean iguales.

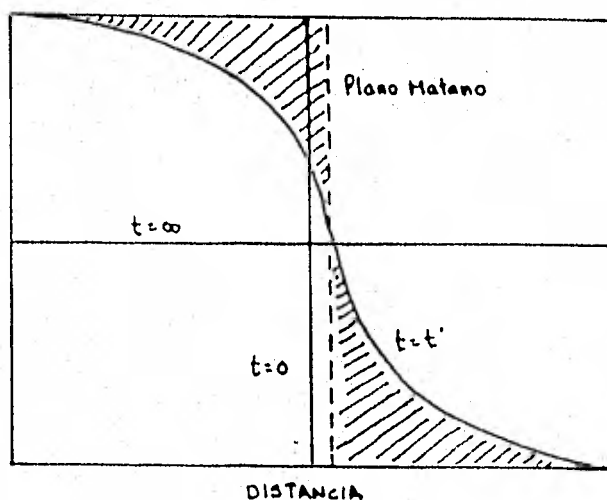


Fig. 4.11 Perfil de concentración de una difusión para un sistema binario a los tiempos $t=0$, $t=t'$, $t=\infty$, para un sistema miscible donde $D_1 \neq D_2$.

Cuando $D_1 \neq D_2$, el coeficiente de interdifusión es dependiente de la concentración y la 2ª ley de Fick puede ser escrita en la forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

Si por simplicidad se hace la suposición de que "D" es independiente del gradiente de concentración $\partial c / \partial x$, entonces la 2a. Ley de Fick, puede ser escrita en su forma más simple como,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Boltzmann⁽³⁷⁾ fué el primero que mostró que una solución es posible si las dos variables independientes x y t son reemplazadas por una sola variable λ dada por $\lambda = x/t^{1/2}$. Esto fué usado y aplicado por Matano⁽³⁸⁾ para formar la base del método de solución de Matano - Boltzmann, descrito en diversos textos. El coeficiente de difusión el cual es obtenido en relación a los coeficientes de difusión individuales D_1 y D_2 y dado por:

$$\tilde{D} = N_1 D_2 + N_2 D_1$$

donde N_1 y N_2 son las correspondientes fracciones atómicas de la concentración.

c) Sistemas parcialmente miscibles.

En muchos casos, aún cuando no hay formación de compuestos metálicos, la solubilidad de un metal en el otro es limitada. Esta solubilidad limitada puede ser observada y analizada con la ayuda de un diagrama eutéctico^(*), como el que se muestra esquemáticamente en la fig. 4.12. Si una difusión está formada con dos metales puros, habrá siempre una discontinuidad en la curva concentración-distancia, como se muestra en la fig. 4.13

(*) En realidad este es un diagrama de fases y su característica es que forma una fase eutéctica.

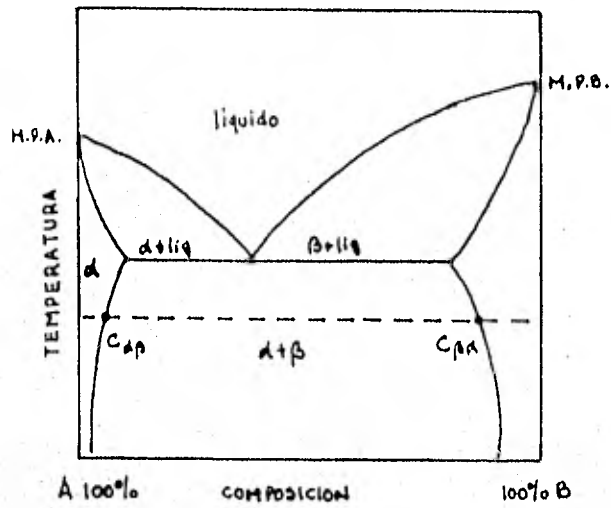


Fig. 4.12 Diagrama para un sistema que forma una fase eutéctica.

Esta discontinuidad es debida a la diferencia entre la solubilidad limitada con la temperatura de difusión.

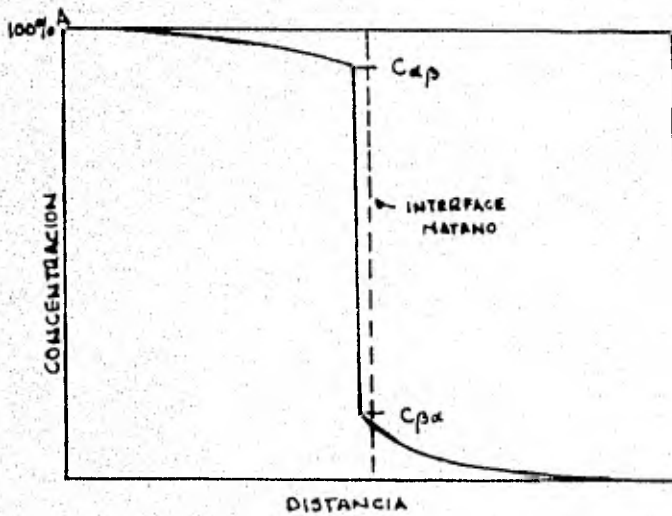


Fig. 4.13 Perfil de concentración de una difusión en un sistema binario para el sistema mostrado en la fig. 4.12.

Los dos componentes de la difusión tenderán eventualmente a hacerse soluciones sólidas saturadas correspondientes a las dos fases terminales en el diagrama de equilibrio, pero siempre permanecerá una interfase constante, aunque esta sea desplazada de su posición original.

Este sistema puede ser tratado con el método Matano-Boltzmann, si el desplazamiento de la interfase muestra una dependencia parabólica con el tiempo, sin embargo, la dirección del movimiento dependerá de la relativa magnitud de los coeficientes de difusión en las fases terminales.

d) Sistemas formando compuestos.

El caso más complejo y al mismo tiempo el más común es cuando dos metales forman uno o mas compuestos intermetálicos. La fig. 4.14 ilustra un caso típico donde hay un compuesto intermetálico simple β , existiendo sobre un intervalo limitado de composición, simultáneamente con la terminación de una región de solubilidad sólida limitada, de cada metal puro en otro. Si los dos metales puros se interdifunden, se forma una capa de compuesto intermetálico en la interfase y el diagrama concentración / distancia toma la forma mostrada en la fig. 4.15, con discontinuidades en el gradiente de concentración en la interfase, entre el compuesto in-

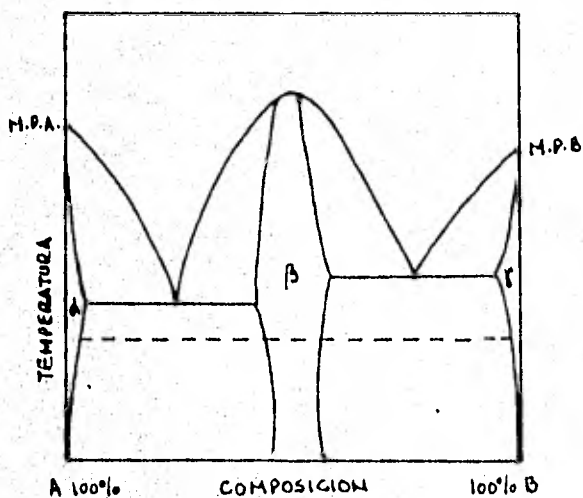


Fig. 4.14 Diagrama de fase de un sistema metálico mostrando compuestos intermedios y soluciones sólidas terminales.

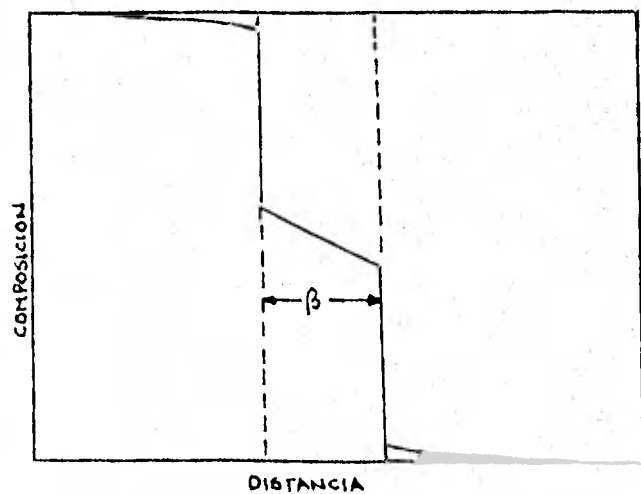


Fig. 4.15 Perfil de concentración de una difusión parcialmente templada, para el sistema mostrado en la fig. 4.14.

termetálico y la fase terminal.

El crecimiento en espesor de la capa que tiene fase β sigue una Ley que usualmente es de tipo parabólico y la solución tipo Matano es posible, pero esta solución en general es compleja porque involucra el conocimiento del coeficiente de difusión en las fases terminales, así como el coeficiente en toda la fase β .

La dependencia con la temperatura también es compleja, porque el crecimiento de la fase β depende teóricamente de los coeficientes de difusión de las dos especies interdifundidas, y además porque cada especie tiene además su propia dependencia con la temperatura.

Si el sistema contiene más de un compuesto intermetálico, entonces cada compuesto formará una capa separada de la interfase y estas capas se acomodarán en un orden que irá acorde con la composición del compuesto y cada capa obedeciendo un crecimiento de tipo parabólico.

e) Resultados experimentales para el sistema Ag-Al.

Los primeros estudios realizados para observar la difusión en el sistema Ag-Al fueron llevados a cabo por Weaver y Brown⁽³³⁾ en 1968. El método de estudio consistió en cuantificar los cambios en la reflectividad de una película delgada de Ag-Al, cuando esta se sometió a una temperatura máxima de 240°C.

Luego de este primer estudio, el sistema Ag-Al no había sido estudiado con detalle sino hasta hace unos cuantos años. Sin embargo, desde el punto de vista volumétrico el sistema es bastante conocido, y un ejemplo de esto es que se conoce con bastante precisión su diagrama de fases, como se puede observar en la fig. 4.16

El diagrama de fases es de particular importancia porque a partir de él se

pueden conocer las características físicas y químicas del sistema, así como el número de fases que se forman y sus límites de concentración, tipo de estructura cristalina, compuestos metálicos que se forman, etc.

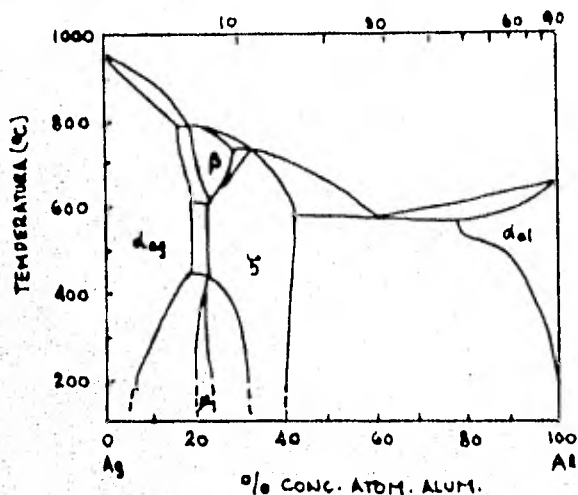


Fig. 4.16 Diagrama de fase para Ag-Al.

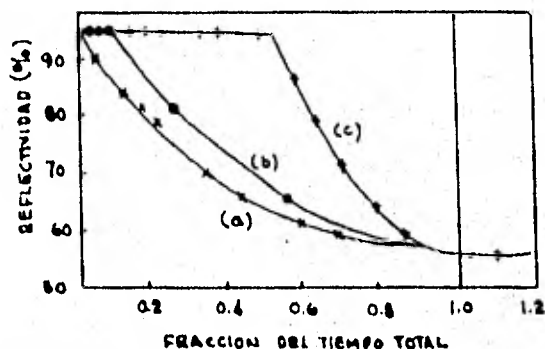


Fig. 4.17 Cambios de reflectividad en la superficie de plata de una película delgada de Ag-Al. Espesor de la plata = (a) 780 Å ; (b) 1930 Å ; (c) 4610 Å. TIEMPO TOTAL = 25 HORAS

En particular para este diagrama se sabe que solamente se forman dos compuestos intermetálicos estables en un intervalo de temperaturas por abajo de los 450°C; el Ag_3Al (fase μ) y el Ag_2Al (fase γ). Sin embargo, las investigaciones llevadas a cabo por Weaver y Brown por reflectividad, S.T. Picraux⁽²⁵⁾, Westmoreland y Weisberger⁽¹⁸⁾, utilizando RBS, muestran que en películas delgadas solo se forma el compuesto Ag_2Al .

También J.E.E. Baglin y coautores⁽³⁹⁾ por RBS, observan en el sistema - - Ag-Al un total predominio de la fase Ag_2Al (γ), sin embargo por difracción de rayos X, encuentran evidencias de la fase μ (Ag_3Al).

Este compuesto intermetálico, el Ag_2Al , según Weaver, es el causante de -

los cambios en la reflectividad, como se muestra en la fig. 4.17. Este compuesto intermetálico se forma durante la difusión de Ag en Al y viceversa.

Para el sistema Ag-Al, Picraux muestra en la fig. 4.18 como se vá formando la capa metálica Ag_2Al en función de la raíz cuadrada del tiempo de calentamiento de la película y también en función de la temperatura de la -

misma. Baglin y coautores, midiendo perfiles de concentración por RBS, llegan a la misma conclusión.

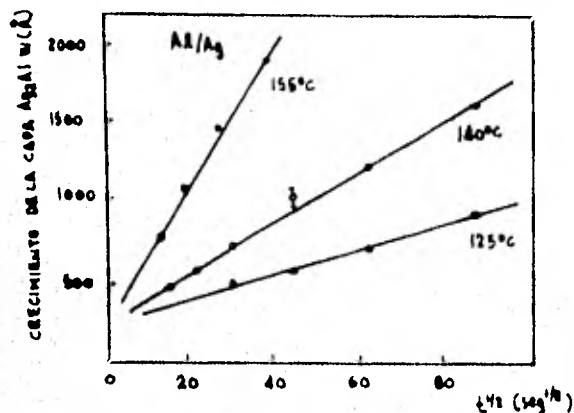


Fig. 4.18 Espesor de la capa de Ag_2Al contra $t^{1/2}$, medida a 125°, 140° y 155°C por dispersión de He^{+} a 2 Mev para Al sobre Ag.

La energía de activación calculada por Weaver y Picraux arrojan un valor de 27.7 Kcal/mol, que comparada con el valor entre 27.5 - 27.7 Kcal/mol, calculado para películas delgadas tomando como base el modelo de difusión volumétrica, muestran que el mecanismo de la difusión de este sistema es el mismo, que para la difusión volumétrica.

De acuerdo con Weaver y Brown no hay evidencia de difusión por frontera de grano y la explicación del porqué ocurre una difusión inicial extremadamente rápida se explica en base a la alta concentración inicial de vacancias que hay en la película, y que posteriormente con el tiempo esta concentración es reducida a su valor normal.

S.T. Picraux en películas de Ag-Al encuentra, en base a los perfiles de concentración con el tiempo de calentamiento, que hay difusión por fronteras de grano o por algún otro defecto de las películas asociado con la difusión de Ag en Al, ocurriendo en adición a la formación de la capa de Ag_2Al .

Contradiciendo a Weaver y Brown, Baglin asegura que la rapidéz con la cual se lleva a cabo la difusión (aprox. 8 min.) implica un proceso de difusión por frontera de grano de Ag alrededor de Al.

Este hecho es muy importante, puesto que Baglin analiza la interdifusión para varios tamaños del grano de plata, lo cual le permite analizar la dependencia del tamaño de grano con la rapidéz de la formación de la capa de Ag_2Al . De hecho, él observa que al aumentar el tamaño del grano de Ag, se reducen los caminos por frontera de grano en la capa de Al. Cuando hay una buena interpenetración de Ag y Al se puede formar una capa muy bien definida de Ag_2Al , e inclusive los átomos de plata llegan a formar unas cuantas monocapas en la superficie de la muestra, pasando a través del Al. Baglin inclusive propone un modelo que describe el crecimiento por nucleación de la capa de Ag_2Al . Este modelo se puede observar en la fig. 4.19 y también es posible ver la forma como se propone que se lleve a cabo la difusión por frontera de grano.

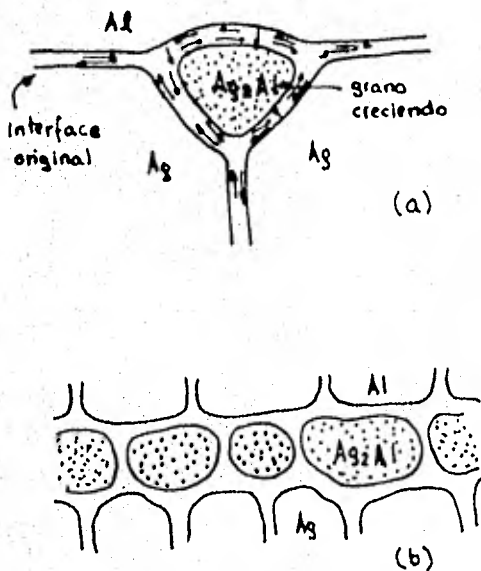


Fig. 4.19 Posibles modos del desarrollo de la capa de Ag_2Al . (a) Crecimiento de un núcleo de grano de Ag_2Al en la unión de la frontera de grano de la plata con la interface original. Se pueden observar todos los posibles caminos para la difusión de los átomos de Al y Ag. (b) Una nucleación de granos formando una capa policristalina de Ag_2Al . Esta reacción es limitada por la difusión de plata y/o Aluminio alrededor de las fronteras de grano de la capa de Ag_2Al .

Con respecto al sistema Al-Ag, S.T. Picraux encuentra que al estudiar la interdifusión hay evidencia de difusión por frontera de grano. Sin embargo, para este sistema no hay formación de una capa uniforme de Ag_2Al , lo que sugiere la presencia de una barrera de óxido de aluminio (alúmina) en la interface de Al-Ag, que se forma durante la depositación del aluminio.

Es interesante observar como a lo largo de los diferentes trabajos publicados sobre la interdifusión en el sistema Al-Ag hay varias contradicciones, sobre todo con los trabajos de Weaver y Brown. Esto puede deberse principalmente a que los cambios en la reflectividad no son constantes, sino que varían de acuerdo con la relación que guarden los espesores de las películas de plata y aluminio. De hecho, Weaver muestra que los máximos cambios en la reflectividad se obtienen cuando la relación de espesores de Ag y Al es exactamente 2. Esto en parte indica nuevamente la presencia de una capa completa de composición Ag_2Al . Sin embargo, este cambio máximo en la reflectividad no indica, según Weaver, que en el sistema exista una solubilidad sólida, sino que más bien indica la existencia de una solubilidad limitada, que inicialmente adopta la forma de una solución sólida supersaturada que con el tiempo tiende a solubilizarse en forma limitada.

Ahora bien, esta solubilidad limitada, según Weaver, se debe en parte a que las películas de aluminio tienden a formar una estructura relativamente continua, lo cual hace que no pueda ser fácilmente penetrada por los átomos de plata. Sin embargo para el caso contrario, los átomos de aluminio tienen una energía cinética mayor que los átomos de plata, que les permite penetrar entre los agregados de plata y viajar distancias cortas dentro de la película de plata. Ahora bien, todas estas conclusiones que hace Weaver a través de sus estudios en los cambios de la reflectividad en las películas no son debidos únicamente a los factores antes señalados (interdifusión, compuesto de Ag_2Al , etc.). En un reciente estudio G. Hass muestra cómo los cambios en la reflectancia de una película de aluminio pueden variar hasta en un 40% con respecto a la reflectancia total, de acuerdo

con las condiciones bajo las cuales fué evaporada la película de aluminio.

Las fig. 4.20 y 4.21 muestran el efecto que produce la velocidad de evaporación sobre la reflectancia, para películas de 400 Å y 200 Å, evaporadas a presiones del orden de 10^{-9} y 10^{-5} torr.

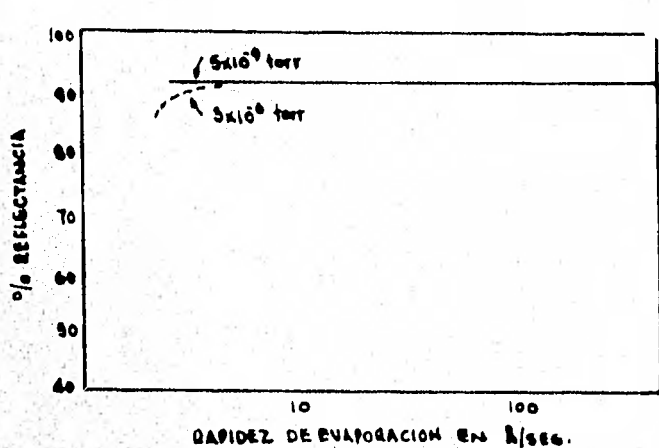


Fig. 4.20 Efecto de la rapidéz de evaporación en la reflectancia de una película de 400 Å evaporada a 3×10^{-9} torr y 5×10^{-9} torr. Las películas tenían una edad de 24 hs. en el aire.

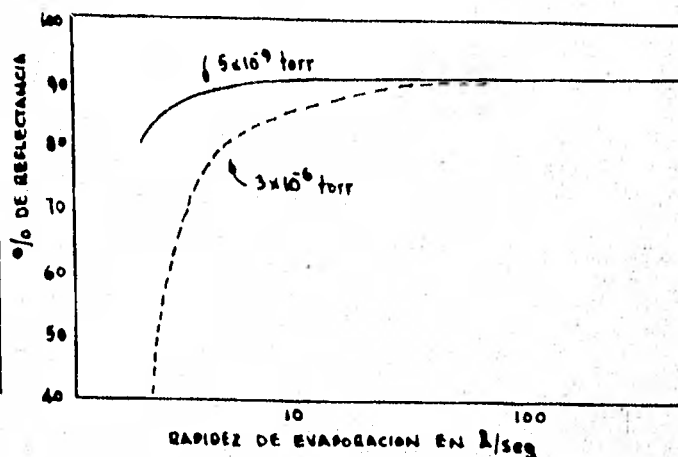


Fig. 4.21 Efecto de la rapidéz de evaporación en la reflectancia de una película de 200 Å evaporada a 3×10^{-5} torr y 5×10^{-5} torr. Las películas tenían una edad de 24 hs. en el aire.

(36)

G. Hass observa también que la reflectancia de una película depende de la longitud de onda de la luz con la cual se esté iluminando. Esta dependencia se muestra gráficamente, en la fig. 4.22. Estos valores de reflectancia son también modificados, si el ángulo de incidencia de la luz no es constante.

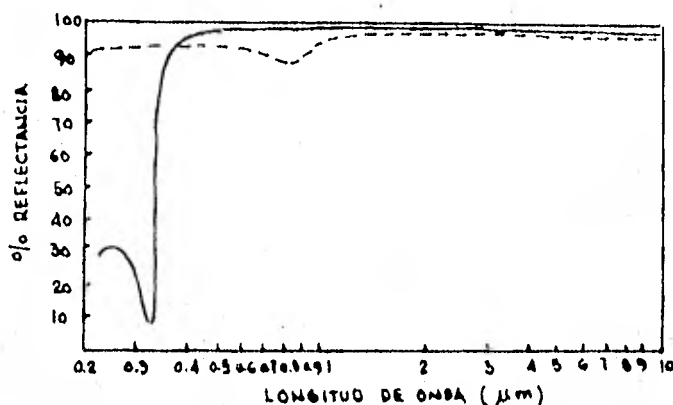


Fig. 4.22 Reflectancia de un espejo con una película recién depositada de Al y Ag iluminadas con luz entre 0.22 y 10 μm .

Estas anotaciones dan a pensar que los estudios de interdifusión en películas delgadas a través de mediciones de reflectancia, tienen muchos parámetros que controlar y tomar en cuenta, para poder garantizar la reproducibilidad en las medidas, observaciones y conclusiones que se hagan al respecto. Quizás, para estos propósitos, sean más reproducibles y más confiables los estudios llevados a cabo usando RBS.

Otro aspecto interesante que se ha prestado a diferentes resultados es lo relativo al orden de evaporación en la formación del sistema Ag-Al. Según esto, Weaver y Brown indican que los resultados obtenidos por ellos son análogos para los sistemas Ag/Al y Al/Ag, es decir, la interdifusión no depende del orden de evaporación. Este resultado es avalado, en parte, también por Picraux. Sin embargo, Westmoreland obtiene distintos resultados para el sistema Al/Ag. En principio no observa interdifusión a temperaturas del orden de 135°C, pero muestra la existencia de una barrera a la difusión por una capa natural de óxido de aluminio que se forma después de la depositación del aluminio. Este resultado es confirmado por

Ziemann⁽²¹⁾, por Oliver y García-Santibáñez⁽²⁰⁾, quienes muestran cómo el oxígeno se distribuye en toda la película de aluminio. Se sabe, además, que el oxígeno se distribuye en forma tal, que los granos de aluminio quedan rodeados por una capa monomolecular de óxido de aluminio o alúmina⁽²¹⁾. Esta barrera a la interdifusión, sin embargo, desaparece a temperaturas del orden de los 250°C⁽¹⁸⁾.

Por último Westmoreland indica que la deposición de una película de Cr de aproximadamente 500 Å, entre la plata y el aluminio en el sistema Al/Ag, crea una barrera a la difusión, para temperaturas del orden de 135°C.

Los resultados descritos anteriormente permiten entender parte de la dinámica del sistema Ag-Al, así como algunos de los problemas que se presentan al tratar de observar y explicar el fenómeno de la interdifusión.

Sin embargo, hay puntos de vista que parecen no tener lugar a discusión. Un primer punto es referido a que la difusión tiende a producir principalmente una fase, cuando en el diagrama de fases muestra la posibilidad de más fases.

Otro punto consiste en afirmar que la interdifusión siempre se lleva a cabo en el sistema Ag/Al y que el sistema Al/Ag, a ciertas temperaturas, parece presentar barreras a la difusión. Estas barreras son debidas principalmente a la presencia de toda una distribución de oxígeno en el aluminio.

Los estudios por reflectancia RBS y difracción de rayos X muestran la formación de una capa continua y profunda de Ag_2Al , mientras que del compuesto Ag_3Al casi no hay evidencias.

Finalmente, parece ser que el estudio de la interdifusión no es un problema simple. Hay muchas variables a controlar en el sistema, desde la preparación de las películas, hasta las condiciones bajo las cuales se lleven a cabo las mediciones.

El presente trabajo intenta aportar un nuevo punto de vista al problema, partiendo de la base de que la distribución de oxígeno en las películas de aluminio, juega un papel importante durante la interdifusión.

CAPITULO V

EXPERIMENTACION

1.- Preparación de muestras.

a) Sistema de vacío y evaporación de películas de Ag y Al.

Como se mencionó en el capítulo II las películas delgadas que se estudiaron fueron obtenidas por el método de evaporación utilizando un filamento caliente.

Sin embargo, antes de comenzar a detallar el procedimiento seguido, es importante hablar del sistema de vacío, el cual permitirá que las evaporaciones se lleven a cabo en una atmósfera poco contaminada, así como impedir - que el filamento se oxide al ser calentado.

La fig. 5.1 muestra una fotografía donde se observa el equipo utilizado para las evaporaciones. Este equipo fué construido en el Instituto de Física de la UNAM.

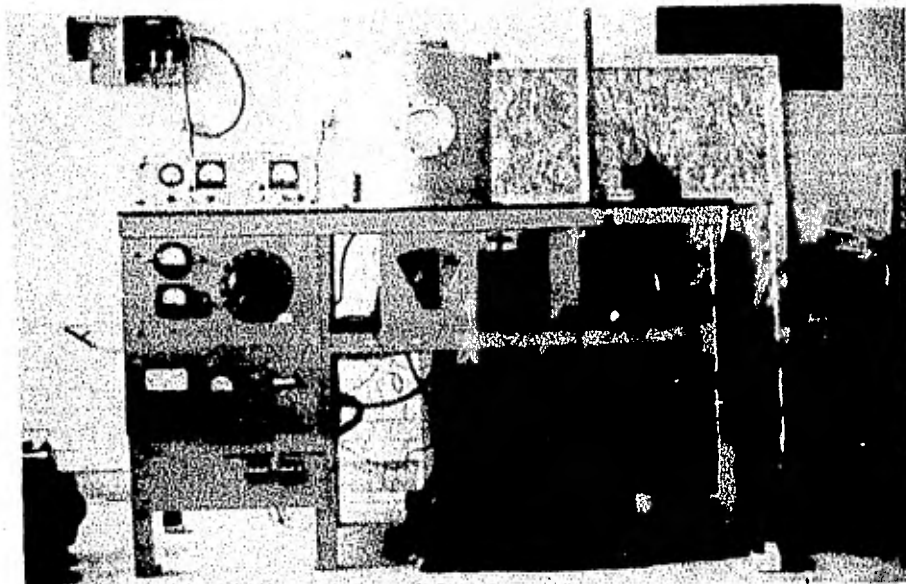


Fig. 5.1 Fotografía que muestra la cámara de evaporación y los demás dispositivos usados. Se puede apreciar la bomba mecánica y la bomba difusora.

El sistema de vacío consistió de una bomba mecánica la cual hacía un prevacío en la campana y en la bomba de difusión, del orden de 10^{-3} torr. El sistema contaba también con una bomba difusora y una trampa fría de nitrógeno líquido, lo cual permitió alcanzar vacíos del orden de 1×10^{-5} torr.

La disposición de las bombas, válvulas y trampas, se encuentra esquematizado en la fig. 5.2.

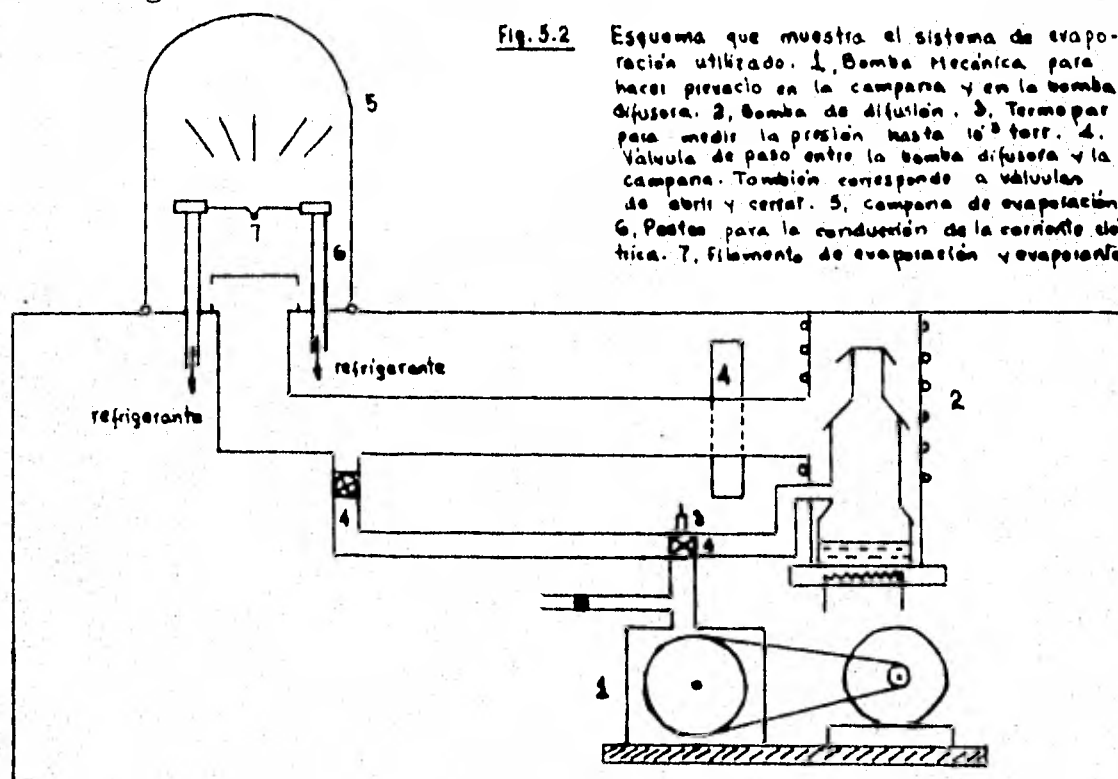


Fig. 5.2 Esquema que muestra el sistema de evaporación utilizado. 1, Bomba mecánica para hacer prevacío en la campana y en la bomba difusora. 2, Bomba de difusión. 3, Termopar para medir la presión hasta 10^{-3} torr. 4, Válvula de paso entre la bomba difusora y la campana. También corresponde a válvulas de abrir y cerrar. 5, Campana de evaporación. 6, Pines para la conducción de la corriente eléctrica. 7, Filamento de evaporación y evaporante.

El vacío fué medido en primera instancia, hasta 10^{-3} torr, por medio de un termopar. Para vacíos mayores se usó un cátodo frío, cuya fuente y medidores fueron construidos en el Laboratorio de Electrónica del IFUNAM.

Un aspecto muy importante, dentro de la preparación de muestras, es la preparación del sustrato. En la mayoría de los casos se emplean sustratos cuyas superficies están perfectamente limpias y muy bien pulidas.

En caso de no estar limpias, el procedimiento recomendado es el siguiente:

aplicación de ultrasonido en una solución que puede contener agua destilada y alcohol puro. Finalmente secar con aire seco, o con nitrógeno filtrado. Otro método muy eficientemente usado para descontaminar el sustrato, es usando un bombardeo de iones. Es necesario usar iones de baja energía, (alrededor de 0.5 KeV) y bajas densidades de corriente ($< 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), para no causar daños en la superficie. También se han obtenido buenos resultados cuando los sustratos han sido calentados en vacío, a temperaturas de $\sim 300^\circ\text{C}$ y combinando este procedimiento con los mencionados anteriormente.

Aunque los sustratos de carbón vitrio utilizados en este trabajo fueron entregados al comprarse, perfectamente limpios, se procedió a limpiarlos empleando una solución alcohólica y ultrasonido.

Los sustratos eran en forma de disco, con un diámetro de aproximadamente 1.5 cm. y un espesor de aprox. 3mm.

Antes de llevar a cabo la evaporación de la plata y el aluminio se procedió a determinar de la mejor manera posible, la geometría guardada por el filamento y el sustrato, a fin de poder estimar la cantidad de material a evaporar.

La fig. 5.3 muestra esta geometría, marcando las distancias y ángulos a los cuales fué colocado el sustrato de la fuente de evaporación.

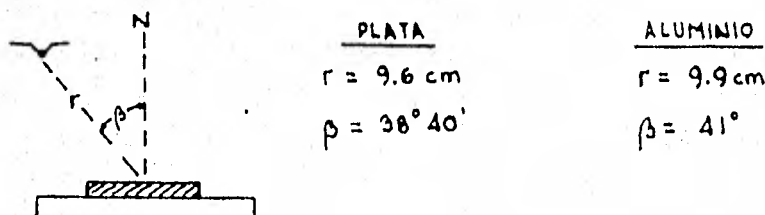


Fig. 5.3 Geometría que guardan la masa y el sustrato durante la evaporación.

De acuerdo con la geometría anterior, se calcularón las masas necesarias, para que evaporadas totalmente, se obtuviera un espesor de aproximadamente 1000 \AA .^(*)

* El calcular las masas a evaporar se debió principalmente por no contar con un medidor de espesor para determinar el espesor de la película durante su formación. El contar con este medidor evitaría, en principio, el tener que determinar la masa, así como determinar la geometría guardada por la fuente y el sustrato.

Entonces utilizando la ec. 2.5 para una fuente puntual, se tiene:

$$t = \frac{m \cos \beta}{4\pi r^2 \rho} \dots (5.1)$$

y despejando de la ecuación anterior a "m" se obtiene:

$$m = \frac{4\pi r^2 \rho t}{\cos \beta}$$

El siguiente cuadro muestra el resultado del cálculo de las masas, para un espesor de aproximadamente 1000 Å.

	r (m)	ρ (kg/m ³)	t (m)	β	m (mg)
Ag	9.6×10^{-2}	9.91×10^3	1×10^{-7}	38°40'	146.9
Al	9.9×10^{-2}	2.85×10^3	1×10^{-7}	41°	46.5

Las evaporaciones fueron hechas utilizando para la plata un filamento de tungsteno y para el aluminio un filamento de molibdeno.⁽²⁾

En la fig. 5.4 se muestra el dispositivo usado para llevar a cabo la evaporación.

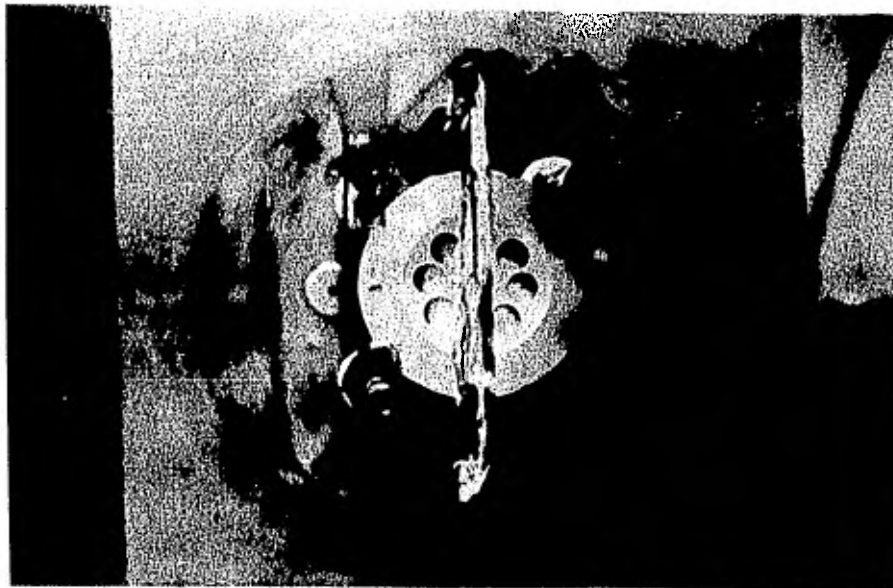


Fig. 5.4 Dispositivo usado dentro de la cámara de evaporación. Se pueden apreciar los postes con sus filamentos, la pantalla de aluminio y el portamuestras.

La técnica de evaporación es relativamente sencilla. Consistió primeramente en darle a los filamentos un primer calentamiento, en vacío, sin evaporante, a fin de limpiar el filamento de posibles contaminantes. Posteriormente se puso el evaporante (en este caso en forma de alambre muy delgado), se hizo vacío y se pasó una corriente alta, hasta el momento en que se observó que el material comenzaba a evaporarse. Entonces se elevó más la corriente, para hacer que el material se evaporara rápidamente, se dejó que se estabilizara la corriente hasta el punto en que se evaporó todo el material. Este proceso fué análogo tanto para la plata como para el aluminio.

Para éstas evaporaciones se dispuso de una pantalla de aluminio, entre ambas fuentes de evaporación, a fin de no contaminar ninguna de las fuentes, en el momento de hacer, en forma independiente, la evaporación de cada material.

Las muestras ya evaporadas se pusieron en pequeños moldes de plástico y luego en un desecador, a fin de evitar una posible contaminación de las películas con el medio ambiente.

Finalmente es conveniente explicar el porqué se usó como sustrato al carbón vitreo, y no a otro sustrato de estructura cristalina, por ejemplo. Una de las razones es porque al analizar la interdifusión de los sistemas Ag/Al y Al/Ag se pretende observar la distribución y el movimiento del oxígeno durante dicho fenómeno, y se ha mostrado (Ziemann, Hein y Buckel⁽²¹⁾) que para una película de Al depositada sobre carbón y utilizando RBS, se separan perfectamente los picos de oxígeno, carbón y aluminio facilitando, por lo tanto, el análisis de los elementos anteriores, así como el de la plata, durante la interdifusión en los sistemas a estudiar.

Otra razón es que el carbón vitreo, como una nueva forma de carbón de origen artificial⁽²³⁾, tiene la ventaja de poder pulirse a espejo, además de seguir preservando las propiedades de buen conductor del calor y la electricidad que tiene el grafito, pero sin ser poroso.

b) Forma de medición de la temperatura y calibración del medidor.

La determinación de la temperatura en las películas delgadas, durante la interdifusión, resultó ser un problema difícil de resolver. Sin embargo, como el análisis de la interdifusión era más desde el punto de vista cualitativo que cuantitativo, entonces el llegar a determinar una temperatura aproximada, de la que en realidad debería tener la película, no constituía un grave error.

La temperatura se midió utilizando un termopar del tipo cromel-alumel con una cápsula de cuarzo. La fig. 5.6 muestra una fotografía de dicho termopar. La cápsula de cuarzo tuvo como finalidad evitar una posible interferencia entre la señal proveniente del termopar y la señal proveniente por la carga que adquiere el calefactor al incidir sobre él el haz de protones.

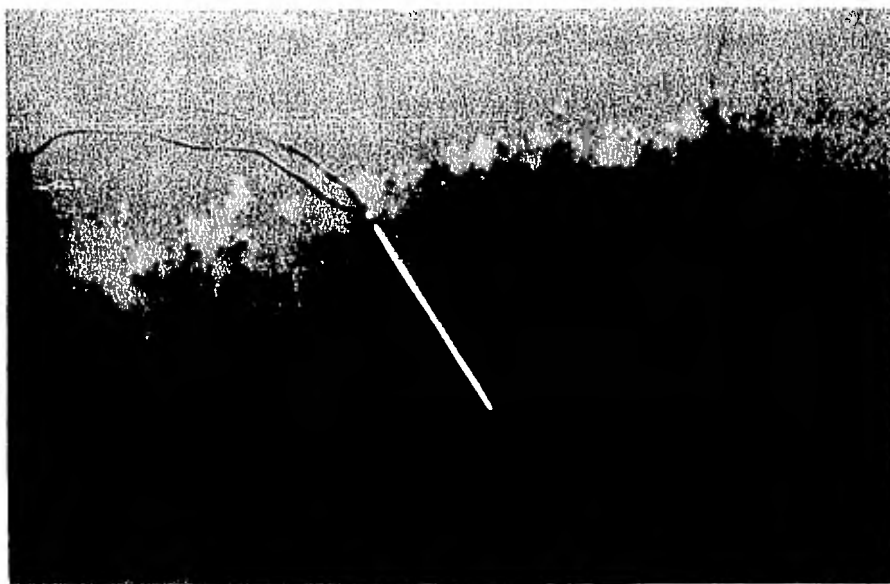


Fig. 5.6 Fotografía que muestra el termopar usado. El termopar se encontraba encapsulado por un cuarzo para evitar posibles interferencias eléctricas.

Aparentemente el problema para medir la temperatura ya estaba resuelto, sin embargo, la señal de voltaje del termopar tenía que pasar a través de la cámara donde se hace RBS.

Para este caso se usan los conectores aislados para vacío, que son contactos metálicos que cruzan las paredes de fierro de la cámara.

Los extremos del termopar de cromel-alumel se soldaron con plata al extremo de los atravesadores y se continuó en el otro extremo de los atravesadores con alambre de cromel y alumel del mismo grueso y soldados también con plata.

Según la teoría de los termopares cuando se mete un tercer material entre los extremos de un elemento del termopar, la diferencia de potencial se mantiene igual. La fig. 5.7 ilustra este caso, así como el diagrama de conexión del termopar desde la muestra, hasta el voltímetro.

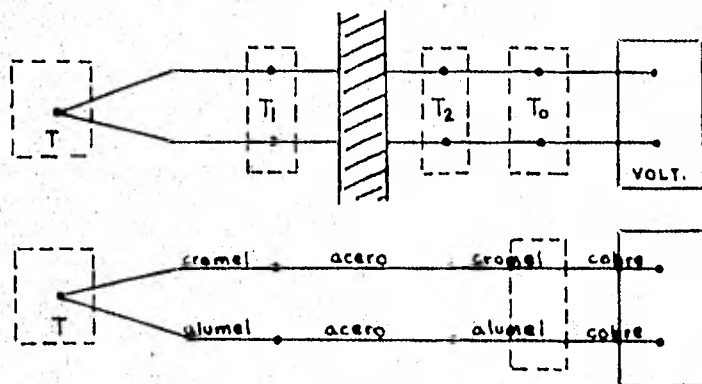


Fig. 5.7 Diagrama que muestra la conexión del termopar, señalando los atravesadores colocados entre los extremos del termopar. T es la temperatura a medir, T_1 la temperatura dentro de la cámara, T_2 la temperatura fuera de la cámara y T_0 la temperatura de referencia a 0°C .

Sin embargo se notó que hay variaciones en la medición de la temperatura por el posible efecto de los atravesadores. Se calibró dicho termopar, conectado con los atravesadores, tomando como referencia algunos puntos, cuya temperatura eran bien conocidas. (*)

Entonces se trazó una gráfica de voltaje contra temperatura, y la cual ajustó

* Los puntos de referencia fueron: punto de fusión y evaporación del agua, punto de equilibrio termodinámica de hielo con alcohol y punto de evaporación de aceite para automóvil de viscosidad 30.

tándola por mínimos cuadrados dió la siguiente calibración:

$$T = (23.84) V + 7.83 \quad \dots (5.2)$$

donde T está expresado en grados centígrados y V en milivoltios.

c) Calibración y control de la temperatura en el horno.

El control de la temperatura en el horno también representó un poco de problema, puesto que el horno no poseía sistema de enfriamiento y la única forma de disminuir su temperatura era por radiación. Entonces se planteaban a resolver dos problemas: el primero, alcanzar una temperatura de 160°C en las muestras lo más rápido posible, para evitar perder control sobre la interdifusión y el segundo problema consistía en no calentar demasiado el horno, puesto que la inercia del calentamiento lo podría llevar a temperaturas mayores de 160°C y nuevamente perder control en la interdifusión. Por lo tanto, se propuso un "programa de calentamiento", como el mostrado en la fig. 5.8, donde en un tiempo aproximado de 10 minutos se alcanzaba una temperatura de 150°C y en un tiempo de 18 minutos se lograba estabilizar el horno en 160°C.

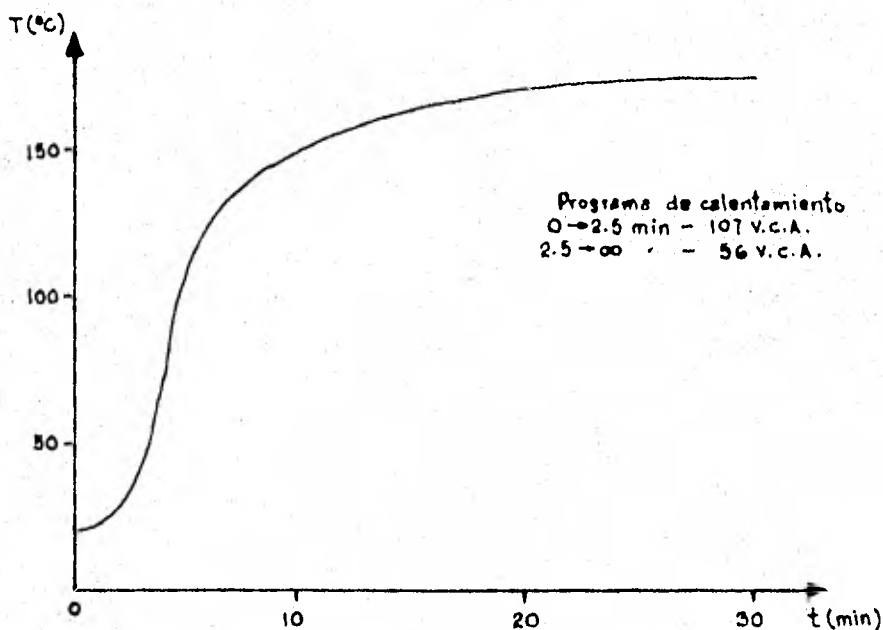


Fig. 5.8 Gráfica que muestra el cambio de la temperatura del horno con el tiempo. La temperatura se estabiliza en 160°C.

La potencia suministrada al horno fué hecha mediante un variac, de 0 a 140 V.C.A y el vacío en la cámara de prueba fué de 5×10^{-3} torr.

3.- Instrumentación y técnica experimental para hacer análisis por RBS.

a) Acelerador y transmisión del haz hasta la cámara de RBS.

El propósito de esta sección es la de explicar en términos sencillos el dispositivo experimental que comúnmente se usa, para hacer análisis por retrodispersión de iones.

En esencia, la técnica experimental de retrodispersión de iones funciona de la siguiente manera: Un haz monoenergético de iones de alta energía - (por ejemplo H^+ o He^{++}) inciden sobre un blanco y de éstos, algunos son retrodispersados. Parte de éstos iones retrodispersados son detectados y analizados en energía, y éstos datos son almacenados. La fig. 5.9 muestra en forma esquemática el experimento de retrodispersión de iones, dividido en sus principales componentes.

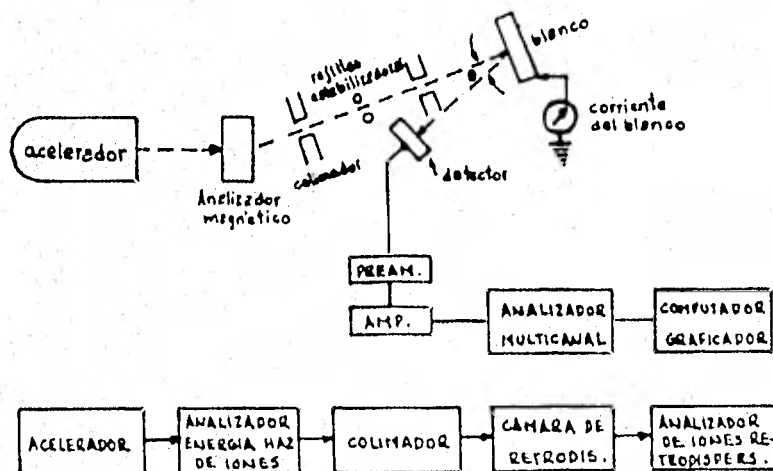


Fig. 5.9 Esquema de un experimento de retrodispersión de iones.

La espectroscopía de retrodispersión de iones se puede dividir en tres partes: la primera, la aceleración y la selección en energía de los iones; la

segunda, la retrodispersión y la tercera, el análisis en energía de los iones retrodispersados.

El acelerador que más comunmente se usa para aplicaciones experimentales, cuando no se requiere de grandes corrientes de haz, es el acelerador electrostático. El acelerador que se usó en este trabajo fué un acelerador - Van de Graaff (*) de 50-750 KeV,

Ahora bien, para poder producir un haz acelerado de iones positivos se requiere de una fuente de iones, un voltaje de aceleración y un vacío adecuado.

La fuente de iones más usual consiste de un gas contenido en una botella de vidrio a la cual se le aplica una señal de radiofrecuencia, de tal manera - que el gas contenido en la botella (para la producción de protones se utiliza hidrógeno) se ioniza. El resultado es un plasma que es magnéticamente enfocado hacia el canal de salida de la fuente. Los iones positivos son expulsados en forma continua hacia el canal de salida por medio de un potencial aplicado al ánodo de la fuente de iones (ver fig. 5.10). Más adelante las partículas ionizadas son aceleradas por medio de un gradiente de potencial electrostático aplicado a lo largo del tubo acelerador.

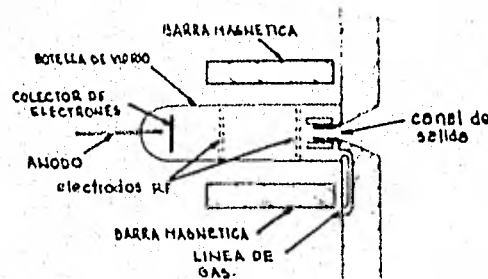


Fig. 5.10 Esquema que muestra una fuente rf de iones.

(*) Acelerador Van de Graaff ANS-700 - HIGH VOLTAGE ENGINEERING CORP.

Por lo que respecta a la aceleración, la parte fundamental consta de una banda aislante que gira sobre dos poleas, una dentro de la terminal de alto voltaje y la otra conectada a tierra. Por medio de una fuente de alto voltaje y un peine de puntas, se carga la banda con un efluvo de corona. Estas cargas son llevadas mecánicamente por la banda al interior de la terminal de alto voltaje, en donde son colectadas por otro peine de agujas conectado a la terminal.

La carga llevada a la terminal eleva el voltaje de éste, hasta que se alcanza un equilibrio entre la corriente de la banda y la que baja por el tubo acelerador, por las resistencias de carga y por la corriente de corona que se fuga de la terminal y la columna a través del gas aislante.

Si por la banda sube más corriente de la necesaria, se produce una descarga entre la terminal y el tanque a través del gas, o una descarga superficial a través de la columna aislante que sostiene a la terminal, la banda o el tubo acelerador.

Aunque los materiales empleados resisten bien las descargas, éstas acortan la vida de los componentes.

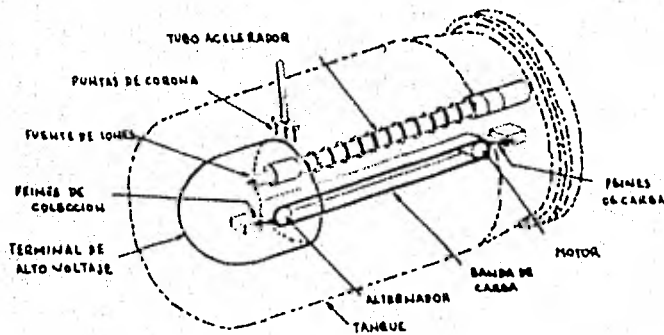


Fig. 5.11 Esquema mostrando un acelerador Van de Graeff.

La fig. 5.11 ilustra un esquema de un acelerador Van de Graaff.

El camino de aceleración para el haz de iones positivos se encuentra al vacío para minimizar las colisiones entre las partículas aceleradas y las moléculas de gas en el tubo acelerador. La presión normal del tubo acelerador es de 10^{-6} torr. La presión máxima permitible de operación es de 3×10^5 torr.

La columna de aceleración en la terminal de alto voltaje está cubierta por un tanque, el cual es primeramente evacuado y después llenado con una combinación de gases secos, que pueden ser N_2 , CO_2 o SF_6 .

Para precisar la energía del haz, a la salida del tubo acelerador, se usa un electroimán que deflecta el haz 22° de su dirección original. La intensidad del campo se mantiene constante, por medio de una fuente de potencia d.c., regulada electrónicamente.

El campo magnético en el imán se mide por resonancia magnética en hidrógeno. Generalmente para calibrar el sistema selector acelerador se hace localizando resonancias nucleares de energías bien conocidas y midiendo el campo magnético del selector al cual suceden dichas resonancias; de estas calibraciones se puede obtener una relación entre la energía y el campo magnético (particularmente no relativista) y que es de la forma;

$$E = K f^2 \quad \text{donde } K = \text{cte}$$

Si una resonancia ocurre a una energía incidente fija E_0 y una f conocida, se puede obtener K . Luego haciendo una gráfica de E vs f , midiendo f , se puede conocer E . De esta manera se tiene controlada a la energía.

Para definir la trayectoria del haz dentro del imán (esto es, su radio), se usan unas rejillas colimadoras (cuya abertura mínima es de un milímetro) y además son parte de un circuito de retroalimentación que corrige las variaciones de voltaje en la terminal del acelerador y hace estable su funciona-

miento.

Una vez que se tiene la energía del haz controlada, éste llega a la cámara de dispersión, en su camino se encuentra con otras rejillas cuyo fin es evitar posibles dispersiones del haz.

En la cámara de dispersión se encuentra el blanco, sostenido por un porta blancos, que tiene integrado el horno, el cual está conectado a un integrador de corriente que sirve para conocer la intensidad del haz. También se integra al portablancos el termopar, para medir la temperatura del blanco de carbón vitreo y la película de Ag-Al.

Cuando el haz ha incidido sobre el blanco y es dispersado, entonces las partículas retrodispersadas son recibidas por un detector de estado sólido, denominado de barrera superficial, con una resolución de aproximadamente 14 KeV, que está colocado a un ángulo de 165° , con respecto a la dirección del haz.

El pulso que sale del detector al incidir una partícula sobre él, pasa a un preamplificador, cuya función es amplificar el pulso y mantenerlo con esa amplitud hasta llegar al amplificador (este colocado lejos de la cámara).

Después de pasar el pulso por el amplificador, se registra en un analizador de altura de pulsos (multicanal (MC) en 1024 canales), que da un espectro en energía de las partículas retrodispersadas.

4.- Desarrollo experimental de la interdifusión y su análisis por RBS.

a) Introducción.

La parte experimental de éste trabajo consistió básicamente en tres aspectos: el primero fué la calibración del sistema de detección de las partículas retrodispersadas. El segundo fué la medición de los espesores de las películas de Ag y Al, para ambas muestras, usando RBS y el tercer as-

pecto consistió en realizar el experimento para observar la interdifusión de las películas de Ag y Al.

b) Calibración del sistema de detección.

Quando una partícula llega al detector con una energía E, se produce un pulso en el detector. Este pulso es preamplificado y enviado al amplificador. El amplificador le dá al pulso una "altura" en voltaje, adecuada para ser analizada por el multicanal, el cuál clasifica a los pulsos en altura y los distribuye en 1024 canales o casilleros, desde 0 hasta 10 volts. La clasificación de los pulsos depende tanto de la energía de la partícula que produjo el pulso, así como de la ganancia del amplificador.

Para poder saber la energía de una partícula que produjo un pulso que cae en un canal determinado, con una ganancia "x" del amplificador, se procedió de la siguiente manera:

Se colocó frente al detector una muestra radiactiva de partículas α , la cual contenía Cm, Am y Pu. Las partículas eran emitidas con energías de 5.15 Mev, 5.48 Mev y 5.80 Mev^(*).

Se tomó un espectro RBS (ver Fig. 5.11a), para una ganancia del amplificador de 14.7. Los tres picos cayeron en los canales 756 (5.15 Mev), 805 (5.48 Mev) y 852 (5.80 Mev).

Si se toma otro espectro RBS, pero para otra ganancia, la relación entre energías y ganancias para un canal dado estará dado por :

$$G_1 E_1 = G_2 E_2 \quad \dots (5.3)$$

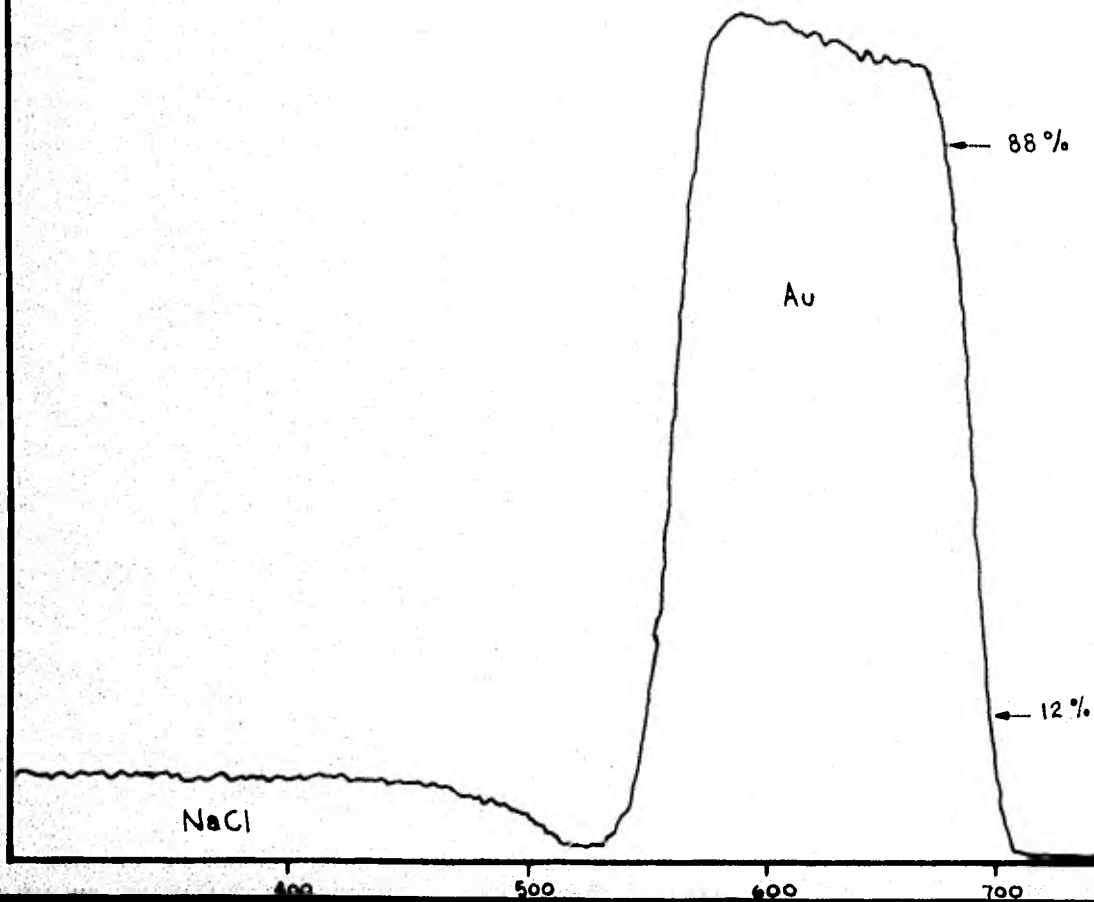
donde G_1 y G_2 son las ganancias y E_1 y E_2 las energías correspondientes al canal dado.

Para el experimento de la interdifusión se usó una ganancia de 144.7. Entonces los canales 756, 805 y 852 registrarán pulsos correspondientes a -

(*) 1 Mev = 1×10^6 eV (electrón-Voltios)

CUENTAS (EN UNIDADES ARBITRARIAS)

Fig. 5.11(b)



una energía dada por la ec. 5,3, es decir:

$$\frac{\text{canal } 756}{\text{canal } 144.7} E = \frac{14.7}{144.7} (5.15 \text{ MeV}) = \underline{0.523 \text{ MeV}} \quad (\text{A})$$

$$\frac{\text{canal } 805}{\text{canal } 144.7} E = \frac{14.7}{144.7} (5.48 \text{ MeV}) = \underline{0.557 \text{ MeV}} \quad (\text{B})$$

$$\frac{\text{canal } 852}{\text{canal } 144.7} E = \frac{14.7}{144.7} (5.80 \text{ MeV}) = \underline{0.589 \text{ MeV}} \quad (\text{C})$$

Entonces con estos tres valores de energía, para tres canales distintos, o dicho de otra forma con los tres puntos A, B y C, hacemos una calibración de energía por canal, uniendo los tres puntos por medio de una línea recta y obteniendo:

$$\int E_1 = \frac{\text{diferencia de energía}}{\text{diferencia de canales}} = 0.688 \text{ KeV/canal} \dots (5.4)$$

Otro aspecto importante de la calibración del sistema de detección es la de determinar la resolución del detector.

Como se vió en la sección 1 d) del capítulo III el haz de partículas incidentes constituye toda una distribución gaussiana de energía debida a la "resolución del detector". Entonces a un haz "monoenergético" de partículas se le asocia una determinada desviación estandar.

Sin embargo, cuando el intervalo de energía de las partículas está entre 1 y 2 MeV, el "stragglings" es menor que la resolución en energía del detector, también llamado el FWHM.

De acuerdo con J. Rickards⁽²²⁾ el FWHM de un detector se puede determinar a partir del espectro RBS de una película gruesa.

Para este trabajo se usó una película de oro con un espesor del orden de - 5000Å , y evaporada sobre un sustrato de NaCl.

NUMERO DE CUENTAS (UNIDADES ARBITRARIAS)

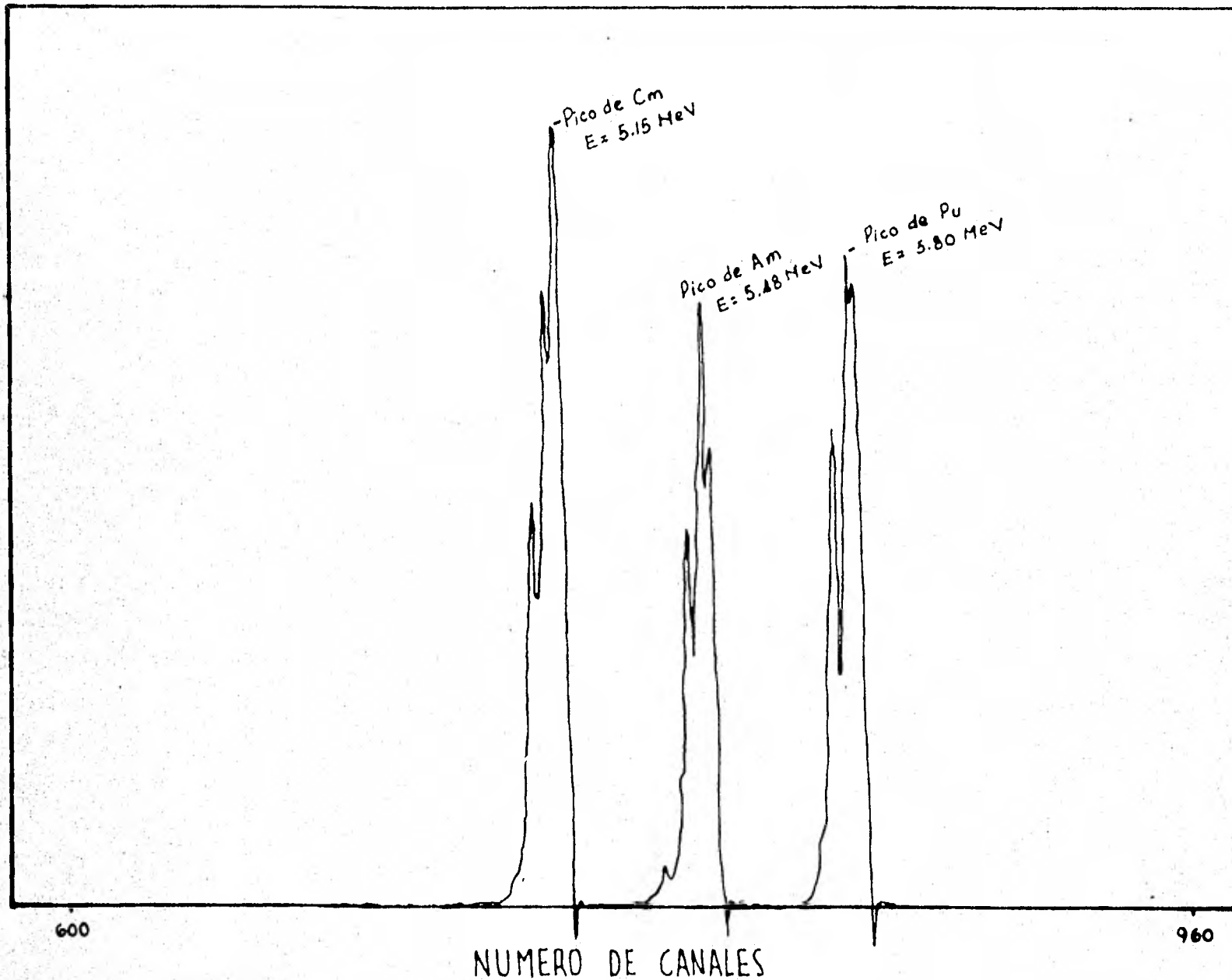


Fig. 5.11 (a) Espectro RBS de una triple muestra de partículas α . Los elementos son Cm, Am y Pu. La ganancia del amplifi-

El espectro RBS se puede observar en la fig. 5.11b. El FWHM del detector se calculó tomando la diferencia en energía, de los puntos correspondientes al 88 y 12%, de la altura del pico de la película de oro.

Esta diferencia corresponde a 20,1 canales, y de acuerdo con la expresión 5.4, esto representa una energía de 14,25 KeV, entonces:

$$(\text{FWHM})_{\text{resol}} = 14.25 \text{ KeV} \quad \dots (5.5)$$

que representa aproximadamente el 2% de error, con respecto a un haz de partículas de 700 KeV.

Con estas dos calibraciones obtenidas, se puede ahora determinar el espesor de las películas de Ag y Al.

c) Medición de los espesores de las películas de Ag y Al por RBS.

Aunque la interdifusión en este trabajo se tratará solamente desde el punto de vista cualitativo, se determinará el espesor de las películas de Ag y Al como dato adicional y como aplicación de RBS.

En algunos sistemas bimetalicos se ha observado que la interdifusión solo se lleva a cabo cuando la razón entre los espesores de las películas tiene un determinado valor. Por ésta razón es importante saber los espesores de las películas de Ag y Al.

Además se mostrará cómo es posible por RBS determinar espesores de sistemas metálicos formados por películas delgadas, que además servirá para conocer, la validéz del cálculo hecho para determinar el total de masa a evaporar, - según el modelo de fuente puntual (sección 2.3.b), para obtener espesores - de la plata y del aluminio del orden de 1000 Å.

Para medir espesores por RBS se utilizará el modelo de aproximación superficial de energía (sección 3.2.a), en donde la diferencia de energía de las partículas retrodispersadas desde la superficie de la película, con respec-

to a la energía de las partículas retrodispersadas a un espesor "x" de la película es función del poder de frenamiento atómico (ϵ), de la densidad atómica (N) y del espesor de la película (x).

Esta funcionalidad se expresa como: $\Delta E = [\epsilon] N x$ donde $\Delta E = KE_0 - E_1$

$$\text{entonces } x = \frac{\Delta E}{[\epsilon] N} \dots (5.6)$$

luego, ΔE se calcula del espectro de RBS, antes de la interdifusión. El poder de frenamiento atómico se calcula usando la ecuación universal para el "Stopping power" (*) propuesta por E. C. Montenegro, S. A. Cruz y C. Vargas (41). La densidad atómica se toma de tablas (4).

Las figuras 5.12 y 5.13 muestran los espectros RBS para los sistemas Al/Ag/c y Ag/Al/c, respectivamente.

En base a estos espectros se calculan los espesores de la película de plata y la del aluminio. Por comodidad se calculará a partir de la fig. 5.14 el espesor de la película de aluminio, ya que ésta es más superficial que la de plata y en la fig. 5.15 se calculará el espesor de la película de plata. Se hace la suposición de que los espesores, tanto de la plata, como del aluminio, son casi iguales para ambos sistemas, puesto que ambos fueron obtenidos en condiciones muy similares.

Usando la fig. 5.12, las ecuaciones 3.44 y 5.6 y de acuerdo con J. Rickards (22) se toma la ΔE , como el ancho del pico al 58.5% de altura. De acuerdo con esto,

$$\Delta E = 13.54 \text{ KeV}$$

$$\text{luego } [\epsilon_0] = K \epsilon (E_0) + \frac{1}{|\cos \theta_2|} \epsilon (KE_0) = 20.1 \times 10^{-16} \text{ eV } \frac{\text{cm}^2}{\text{átomo}}$$

(*) También se suele usar la expresión "poder de frenamiento".

$$\text{Y por lo tanto } X = \frac{\Delta E}{[E_0] N} = \frac{1.354 \times 10^4 \text{ eV}}{(20.1 \times 10^{15} \frac{\text{eV cm}^2}{\text{átomo}}) (6.02 \times 10^{22} \frac{\text{átomo}}{\text{cm}^3})}$$

$$X = 0.0110 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

$$\therefore X_{\text{aluminio}} = 1110 \text{ \AA} \quad (*)$$

En forma análoga para la película de aluminio se calcula ΔE para la película de platino, tomando el ancho del pico en la fig. 5.13 el 54% de altura. De acuerdo con esto,

$$\Delta E = 17.25 \text{ KeV}$$

$$\text{luego } [E_0] = K E(E_0) + \frac{1}{|\cos \theta_2|} E(K E_0) = 44.4 \times 10^{15} \frac{\text{eV cm}^2}{\text{átomo}}$$

Y por lo tanto,

$$X = \frac{\Delta E}{[E_0] N} = \frac{17.25 \text{ KeV}}{(44.4 \times 10^{15} \frac{\text{eV cm}^2}{\text{átomo}}) (5.85 \times 10^{22} \frac{\text{átomo}}{\text{cm}^3})}$$

$$X = 0.0060 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

$$\therefore X_{\text{plata}} = 600 \text{ \AA} \quad (*)$$

d) Desarrollo del experimento para llevar a cabo la interdifusión.

Con el sistema ya calibrado se procedió a llevar a cabo el experimento para observar y analizar la interdifusión en los sistemas Al/Ag/C y Ag/Al/C.

La secuencia llevada a cabo durante el experimento fué la siguiente:

i) Se montaron las dos muestras sobre el porta-muestras, con el calefactor y el termopar integrado. Esto a su vez se montó dentro de la cámara de RBS, quedando el portamuestras y las muestras en forma perpendicular a la direc-

(*) La incertidumbre asociada a la medida de los espesores se debe principalmente a la incertidumbre de ΔE . Como $\Delta E = K E_0 - E_1$, entonces la incertidumbre asociada a ΔE es: $(\Delta E \pm \delta \Delta E) = (K E_0 \pm \delta K E_0) - (E_1 \pm \delta E_1)$, pero $\delta K E_0 = \delta E_1 = \delta E =$ resolución del detector, por lo tanto, $\delta \Delta E = 2 \delta E = 28.5 \text{ KeV}$. Por lo tanto la incertidumbre en los espesores es mínimamente del 100%. Esto en parte explica porqué no es adecuado calcular espesores por RBS en forma precisa.

ción del haz incidente. El detector se montó simultáneamente a 165° , con respecto a la dirección del haz.

ii) Se hizo vacío dentro de la cámara de RBS, principiando con una bomba mecánica y luego con la bomba de difusión y una trampa de nitrógeno líquido, hasta que el vacío fué del orden de 2×10^{-5} torr.

iii) Se comenzó a operar el acelerador Van de Graaff, tratándo de mantener, lo más estable posible, la energía del haz. Se puso a operar el sistema de detección y análisis, conjuntamente con la computadora.

iv) Se tomaron espectros RBS, para ambos sistemas, a fin de observar la forma del espectro, observar los picos de Al, Ag, O y C, y también para poder determinar los espesores de las películas delgadas de Al y Ag.

v) Se comenzó el proceso de calentamiento de las muestras ($t=0$), utilizando un variac (de 0 a 140 V.C.A.) y siguiendo el programa de calentamiento descrito en la fig. 5.9, hasta alcanzar una temperatura promedio en las muestras de 187°C .

vi) Se tomaron espectros RBS, para ambos sistemas, a los tiempos 32, 36, 77 y 126 minutos.

vii) Finalmente los espectros RBS obtenidos se almacenaron en una cinta perforada, con el fin de poder graficarlos posteriormente.

5.- Análisis de los resultados obtenidos.

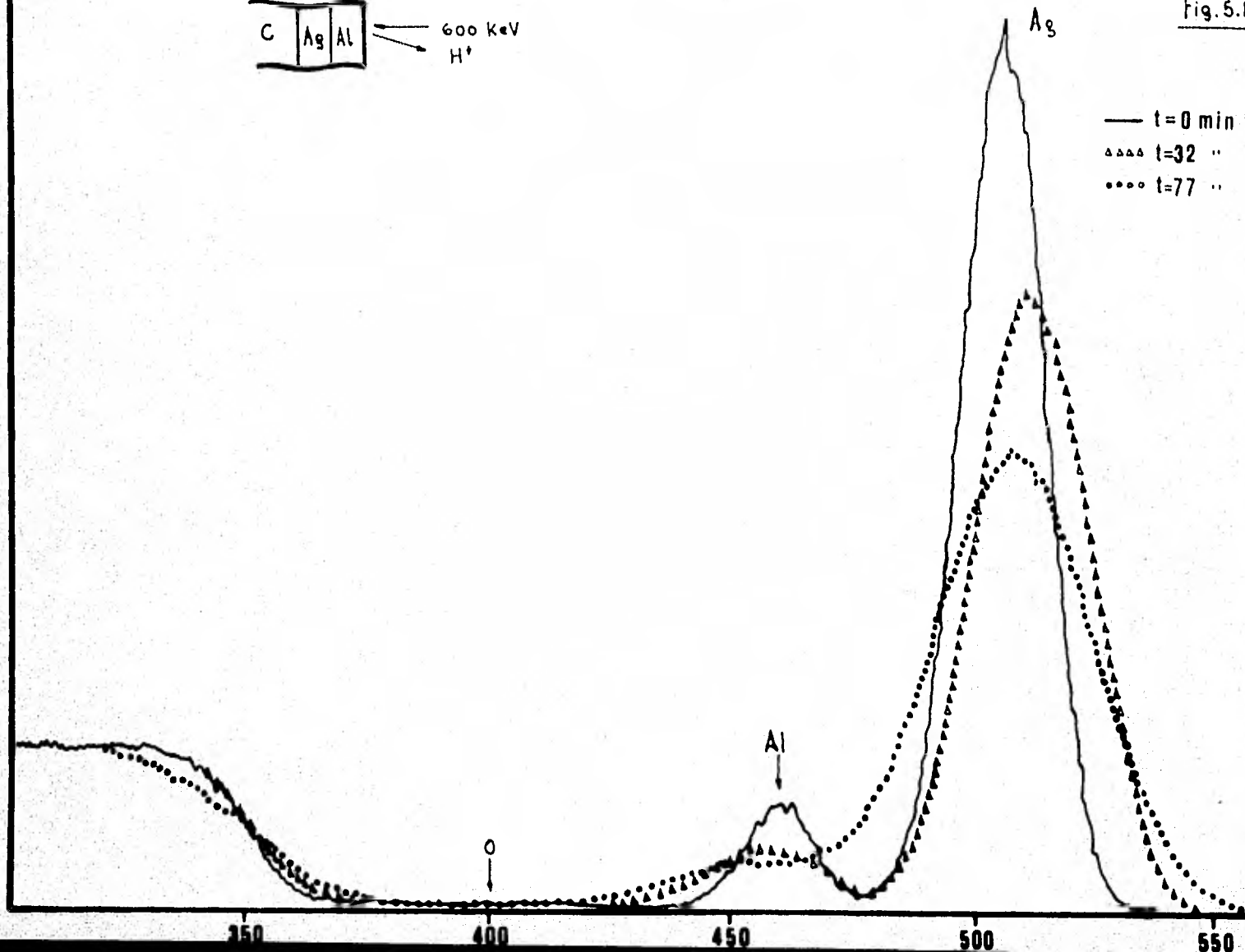
En las figs. 5.12 y 5.13 se puede apreciar el espectro RBS para ambas muestras. La separación de los picos de C, O, Al y Ag es bastante notoria, confirmando que el carbón vitreo es un sustrato adecuado para analizar al oxígeno durante la interdifusión.

CUENTAS (EN UNIDADES ARBITRARIAS)

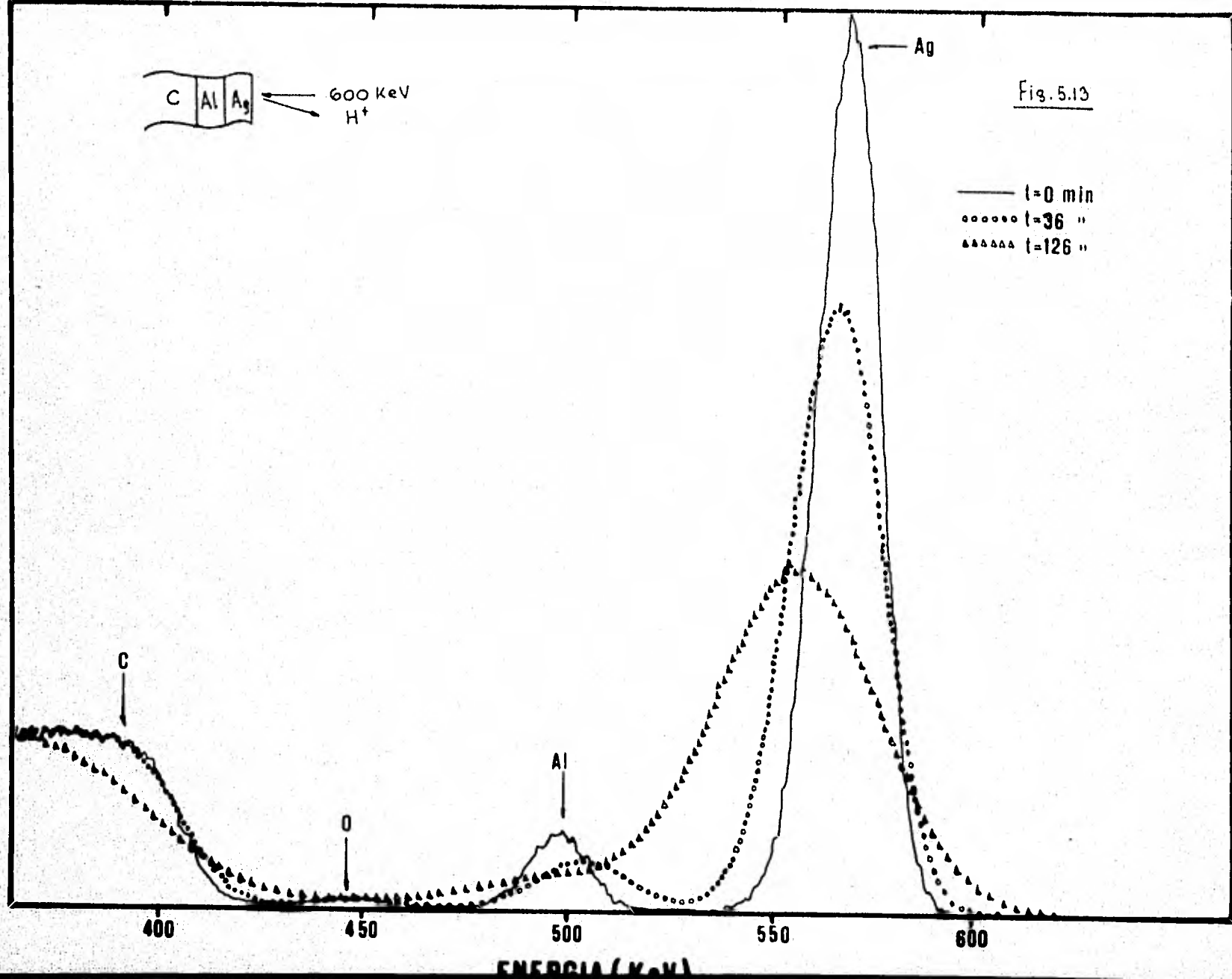


Fig. 5.12

— t=0 min
▲▲▲ t=32 "
●●● t=77 "



CUENTAS (EN UNIDADES ARBITRARIAS)



Se puede observar, además, que el pico correspondiente a la plata, en ambas figuras, es mucho más grande en altura que los picos correspondientes al aluminio y al oxígeno. Esto se debe a que la plata tiene una sección eficaz de retrodispersión mucho más grande que la del aluminio y que la del oxígeno, y como el número de partículas retrodispersadas es proporcional a la sección eficaz diferencial σ , es por eso la diferencia en el tamaño de los picos.

Cuando se inició el calentamiento de las muestras y por lo tanto el inicio de la interdifusión se esperaba que en el sistema Al/Ag/C los átomos de aluminio migraran hacia el interior de la muestra, interdifundiéndose en la película de Ag y que la plata se interdifundiera hacia la superficie de la muestra.

La fig. 5.12 muestra el espectro RBS para este sistema a un tiempo $t=32$ min. Al comparar éste espectro con el de $t=0$, se observa el corrimiento hacia la derecha del pico de la plata y el corrimiento hacia la izquierda del pico del aluminio.

Esto confirma la hipótesis hecha anteriormente, puesto que el corrimiento del pico de Ag hacia mayores energías sólo es posible si los átomos de Ag migran hacia la superficie.

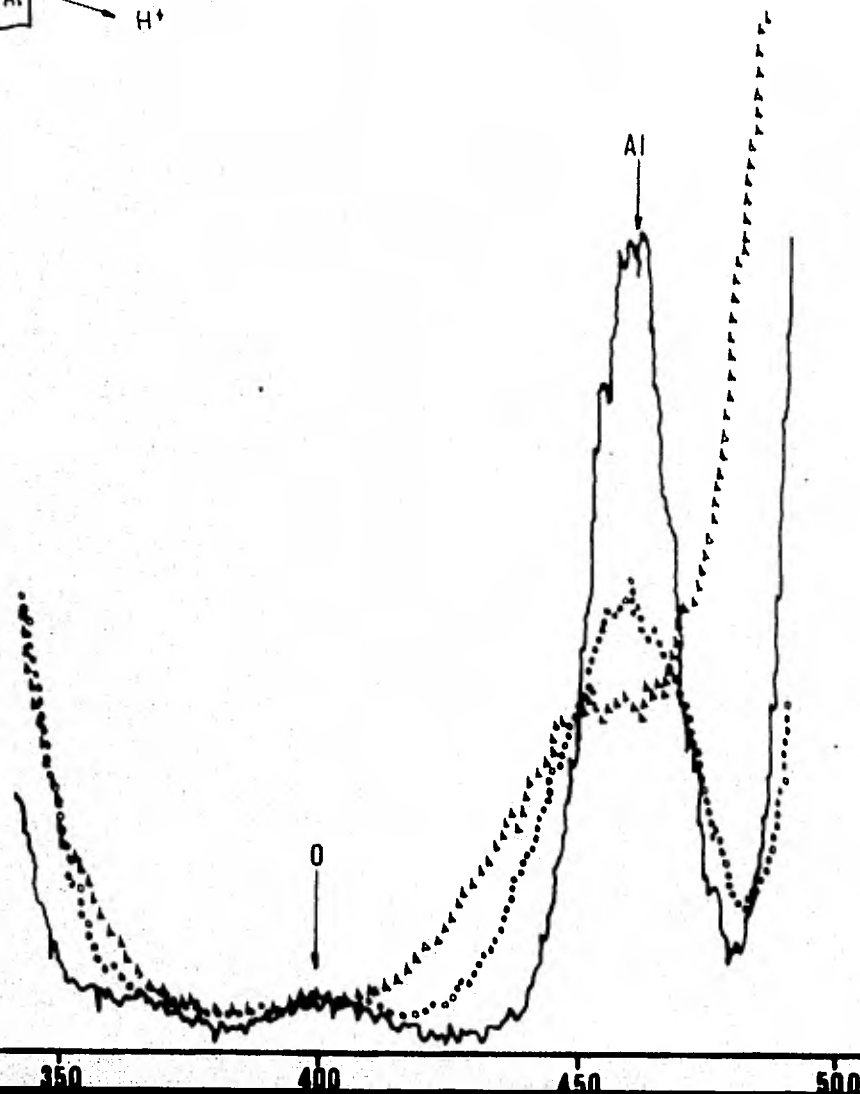
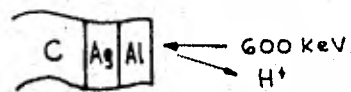
Lo mismo ocurre con el pico de Al que al correrse hacia menores energías indica una penetración hacia el interior de la muestra.

Además, se puede observar el ensanchamiento en los picos, lo cual daría la impresión de un aumento en el espesor de las películas de Ag y Al, sin embargo, esto se debe también a la interdifusión de la plata y del aluminio.

Obsérvese como a los 77 minutos el Al está prácticamente difundido en la plata y viceversa, puesto que el ensanchamiento en los picos es notable y además se hace ya indistinguible el pico de Al, puesto que las señales provenientes del aluminio y de la plata se han traslapado, por el fenómeno discutido en -

CUENTAS (EN UNIDADES ARBITRARIAS)

Fig. 5.14



— t=0 min
oooo t=32 ..
△△△△ t=77 ..

CUENTAS (EN UNIDADES ARBITRARIAS)

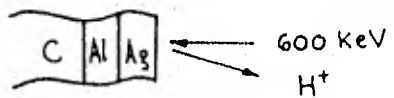
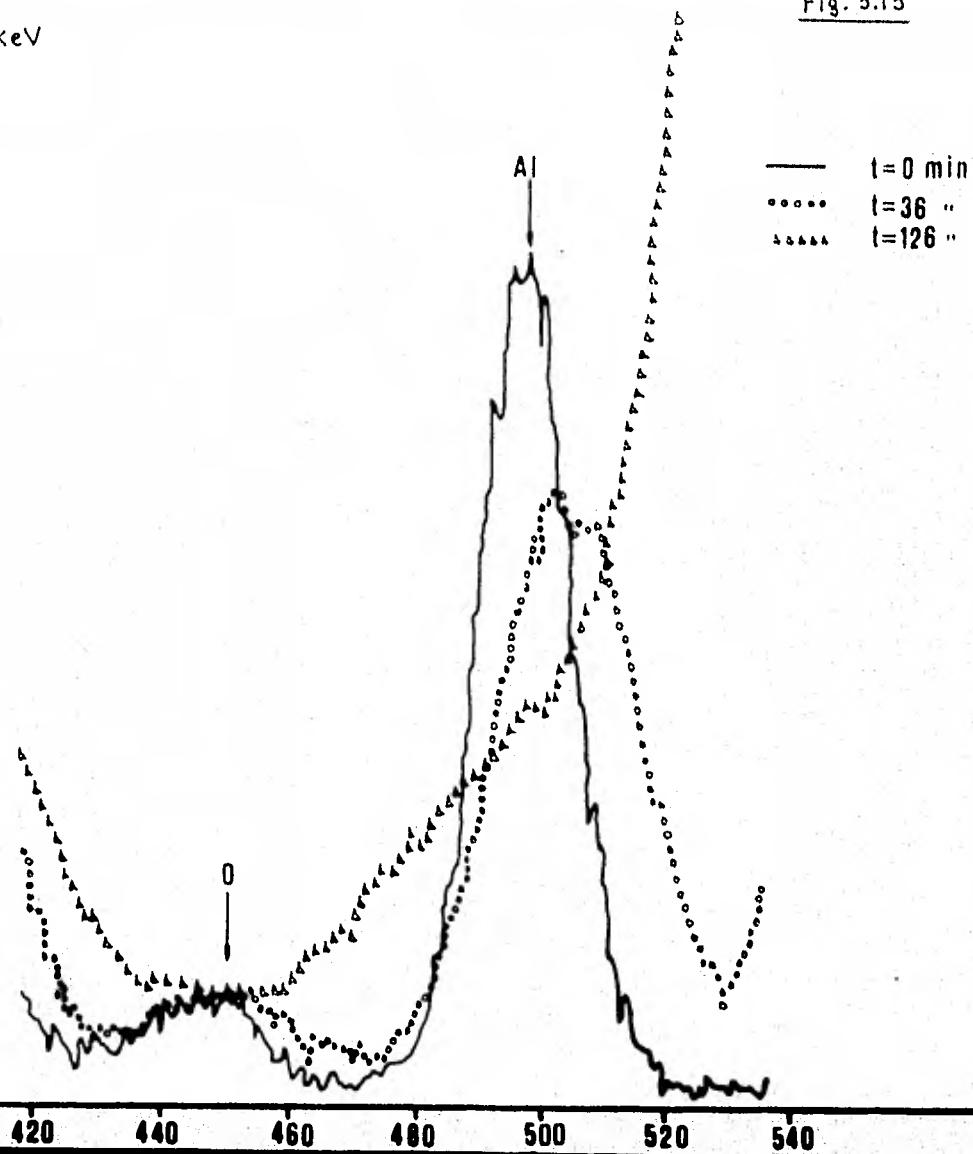


Fig. 5.15



la sección 3.2.d.

Nótese también en esta figura un corrimiento del espectro del carbón, lo cual indica una posible difusión de este.

El fenómeno de la interdifusión también se hizo muy notorio en el sistema - Ag/Al/c. Aquí se esperaba que los átomos de Al migraran hacia la superficie y los átomos de Ag migraran hacia el interior de la muestra. La fig. 5.13 muestra el corrimiento hacia regiones de mas alta energía del pico del aluminio y el corrimiento hacia regiones de más baja energía del pico de la plata, con lo que se confirma la interdifusión de ambas películas.

Un aspecto muy importante y que de hecho constituye el principal objetivo del trabajo es el estudio del comportamiento del oxígeno durante la interdifusión.

Los espectros RES de las figuras 5.14 y 5.15 muestran los picos de oxígeno, - los cuales son bastante anchos, dando la impresión de no tratarse solamente - de unas cuantas capas de óxido, sino de toda una distribución de oxígeno en las películas.

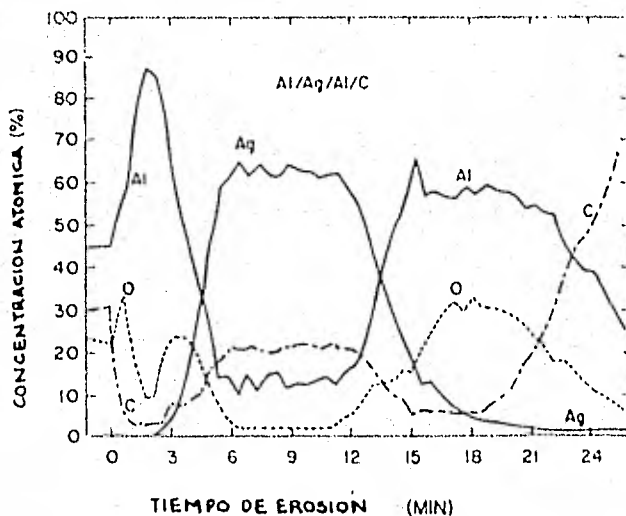


Fig. 5.16 Concentración atómica contra tiempo de erosión para una muestra de Al/Ag/Al/C obtenida por una combinación de AES (Auger Electron Spectroscopy) y una erosión iónica usando iones de argón.

A éste respecto A. Oliver y F. García Santibáñez ⁽²⁰⁾ muestran para el sistema Al/Ag/Al/C (fig. 5.16) un perfil de concentración de C, O, Al y Ag, usando la técnica de Ion Sputtering o Erosión Iónica y AES. En este perfil se puede observar como la concentración del oxígeno es máxima precisamente en las películas de aluminio.

Así mismo, en la fig. 5.17 se muestra el perfil de concentración para el sistema Ag/Al/C utilizado en este trabajo. Se observa nuevamente que la concentración de oxígeno es alta precisamente en la película de aluminio.

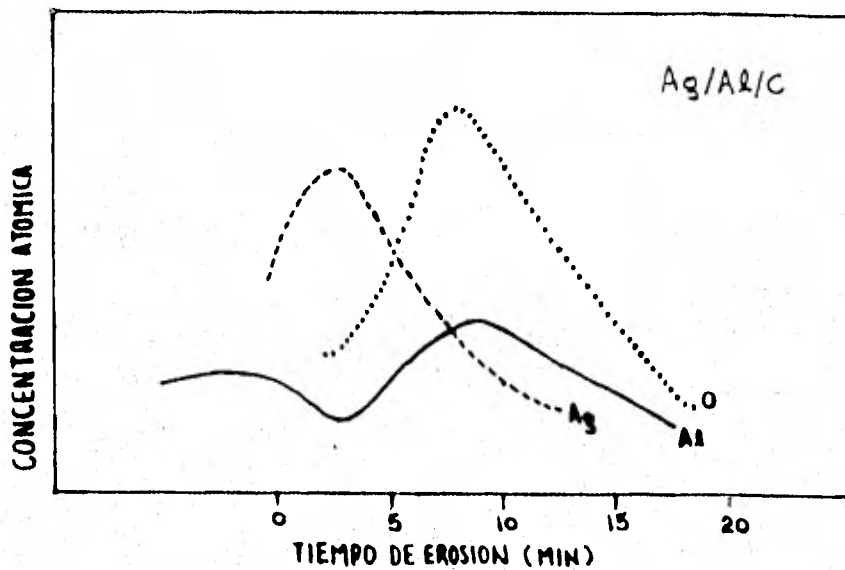


Fig. 5.17 Perfil de concentración para el sistema Ag/Al/C después de la interdifusión. Nótese el traslape en las señales de Ag y Al. Obsérvese también como la concentración del oxígeno sigue la misma tendencia que la del aluminio. La técnica usada fue AES (Auger Electron Spectroscopy) con un bombardeo de iones de argón para ir erosionando la superficie de la película. El perfil de concentración está sin normalizar.

Hay que recordar que de acuerdo a Ziemann, Heim y Buckel ⁽²¹⁾ los granos de aluminio se encuentran rodeados por alumina (Al_2O_3) en forma granular, de tal forma que el radio medio del grano de aluminio es inversamente proporcional al grado de concentración de oxígeno en la película de aluminio.

Las muestras analizadas en este trabajo presentaron diferentes concentraciones de oxígeno. En las figuras 5.14 y 5.15 se observa la diferencia en altura del pico del oxígeno con respecto al pico del aluminio. En el sistema $Al/Ag/C$, el pico del oxígeno es más pequeño, relativamente, que en el sistema $Ag/Al/C$. La razón de esto es que el aluminio fué evaporado mas rápidamente en el sistema $Al/Ag/C$, que en el sistema $Ag/Al/C$. Este resultado coincide con las observaciones hechas por G. Hass⁽³⁶⁾, en donde la reflectancia en el sistema $Ag-Al$ depende de la rapidéz de evaporación del Al , así como de las condiciones de vacío durante la evaporación.

Esta diferencia en concentración es muy importante puesto que juega un papel primordial durante la interdifusión. Si se observa con cuidado la anchura de los picos de Ag y Al al 50% de altura, a los tiempos 32 y 36 minutos respectivamente en las figuras 5.12 y 5.13, se encuentra que la difusión se lleva a cabo con mayor rapidéz en el sistema $Al/Ag/C$ que en el $Ag/Al/C$.

De alguna manera el Al_2O_3 distribuida en toda la película de aluminio y en la interfase principalmente, y que al parecer durante la interdifusión permanece prácticamente estática en ambos sistemas, controla la interdifusión entre las películas; de hecho, Westmoreland⁽¹⁸⁾ para el sistema Ag/Al no observa interdifusión a temperaturas menores de $135^\circ C$ y evaporadas a vacíos del orden de 10^{-5} torr. Si no hay interdifusión es porque debe de existir una barrera a la misma, la cuál seguramente está formada por la alúmina distribuida en toda la película de aluminio. Sin embargo, a temperaturas mayores de $135^\circ C$, en particular, en este trabajo a temperaturas superiores a $180^\circ C$, se rompe esta barrera a la difusión.

Estos resultados refuerzan una vez más, el papel que juega el Al_2O_3 como controlador de la interdifusión en $Al-Ag$.

Por otra parte la relativa rapidéz con que se lleva a cabo la interdifu-

si3n en este sistema (menor a 30 minutos), parece corroborar el hecho de que la difusi3n se lleva a cabo principalmente por frontera de grano, - sin embargo no se descarta la posibilidad de que la difusi3n se lleve a cabo tambi3n por el mecanismo de vacancias, que tambi3n es asociado a - sistemas en no-equilibrio, como lo son la mayoría de los sistemas formados por películas delgadas.

Además el hecho de que las películas de Ag y Al estén depositadas sobre carb3n vitrio, el cual tiene una estructura amorfa, puede crear las condiciones para que se lleve a cabo la recristalizaci3n de las películas - de Al y Ag, y por consiguiente una movilidad en los átomos de Ag y Al.

En fin, que ésta complicada composici3n de fenómenos, debido a la difusi3n de las películas, nos impide concebir un modelo apropiado para describir la interdifusi3n.

Se podría pensar en el modelo de Baglin, donde al parecer se forma en - la interface una zona de solubilidad s3lida supersaturada, que con el - tiempo tiende a homogeneizarse y adoptar la forma de una solubilidad s3lida limitada, acompañada de la formaci3n de una capa de Ag_2Al . Pero - por otro lado, se tiene el hecho de que la interdifusi3n es controlada por la distribuci3n de Al_2O_3 en forma granular alrededor de los granos de Al; entonces, imaginarse un modelo que describa estos dos fenómenos combinados, sobre todo en la interface, y precisamente en los primeros instantes en que se lleva a cabo la interdifusi3n es muy ambicioso y - bastante difícil de hacer.

Sin embargo, como se ha mencionado antes, el uso de otras técnicas de análisis, así como el control adecuado de las variables que intervienen en este tipo de fenómenos (espesor, temperatura, tamaño de grano, etc.) permitirá ir conociendo y entendiendo mejor la dinámica del sistema, que permitirá a su vez ir creando un modelo físico y/o matemático que describa adecuadamente la difusi3n en los sistemas formados por películas delgadas.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

Las observaciones microscópicas de la naturaleza han permitido ir conociendo las maravillas que encierra este mundo microscópico.

Las espectroscopías, en particular, han sido como una gran "lupa" a través de la cual se ha podido observar y estudiar el comportamiento dinámico de la materia.

La materia no está estática, está en continuo movimiento e interaccionando con el resto del Universo. A este respecto, los fenómenos de transporte - (masa, energía y momentum) son de particular interés y su estudio ha permitido comprender y entender muchos de los fenómenos que a nivel macroscópico hubieran sido muy difíciles de explicar.

Sin embargo la tarea no es, ni ha sido fácil. El cuidado, ingenio, precisión y control que se debe tener para manejar las variables que controlan los sistemas microscópicos, tanto desde el punto de vista teórico, como experimental es una labor de años, de triunfos y de fracasos y de mucha, mucha paciencia e inclusive fé.

Resultados se pueden obtener en grandes cantidades. Modelos se pueden crear de muchos colores y sabores. Teorías se pueden hacer y deshacer, inclusive, a costas del trabajo de otros y sin que se esté plenamente seguro de ellas.

Por lo anterior, los objetivos de este trabajo, así como sus aportaciones no fueron pensados en tratar de ser muy originales. Se trató de exponer una técnica mediante la cual se podía analizar experimentalmente un campo relativamente nuevo. Se trató, también, de dar a conocer este campo nuevo y el de interaccionar con un fenómeno interesante e importante.

Gran parte de estos anhelos han sido cumplidos. La información asentada en este trabajo permite introducir al lector al campo de las películas delgadas, de la técnica RBS y del fenómeno de la difusión, sin demasiadas complicaciones. Información más amplia y profunda se puede encontrar en la bibliografía anexa.

Pero por lo pronto, a continuación se detallan las conclusiones que han sido posibles de extraer del presente trabajo, no solamente de su parte experimental, sino también de su parte teórica.

a) Los resultados muestran como la interdifusión en el sistema Al-Ag se lleva a cabo, independientemente del orden de evaporación. Desde luego que existen diferencias entre ambos sistemas (el Ag/Al y Al/Ag), sin embargo, a temperaturas del orden de 180°C la interdifusión es notoria en ambos sistemas.

b) Se pudo determinar el papel que juega el óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3) en la interdifusión.

En principio esta alúmina se distribuye en toda la película de aluminio durante la evaporación. Durante la interdifusión la alúmina permanece casi estática, quizás debido a su tamaño molecular y por la elevada energía de activación que se necesita para disociar a la molécula.

La rapidéz con la que se lleva a cabo la interdifusión, así como la formación de granos de alúmina rodeando los granos de aluminio dan claras evidencias de una difusión por fronteras de grano. Además, la propia alúmina controla la rapidéz de la difusión y a temperaturas por abajo de los 180°C puede formar toda una barrera a la difusión.

c) El papel de la alúmina en la interdifusión está también regulada por la concentración de oxígeno en la película de aluminio. Bajas concentraciones de oxígeno impiden la formación de barreras a la difusión. Sin embargo, - concentraciones cada vez mayores de oxígeno forman barreras a la difusión.

Esta concentración de oxígeno depende fuertemente del vacío al cual se evapora la película, así como de la rapidéz de la propia evaporación del aluminio.

d) A través de la literatura se pudo constatar como los diferentes autores recurren al diagrama de fases del sistema Al-Ag para poder pronosticar el comportamiento de este sistema, pero en películas delgadas. Sin embargo, este diagrama se basa en sistemas volumétricos en equilibrio termodinámico, además de que la formación de compuestos, aleaciones y fases señalados en el diagrama se llevan a cabo a presión atmosférica. Pero en el caso de sistemas formados por películas delgadas se trabaja con presiones de varios ordenes de magnitud menor. Por lo tanto, no es conveniente adoptar este diagrama, como el diagrama de fases representativo del sistema Al-Ag en películas delgadas.

e) Se mostró como el uso de RBS en sistemas formados por películas delgadas constituye una herramienta básica para el análisis del fenómeno de la interdifusión, así como el que esta técnica permite identificar los elementos presentes en una muestra determinada.

f) Finalmente se mostró como es posible controlar la interdifusión, o dicho de otra forma, como se puede acelerar o retardar en el caso particular del sistema Al-Ag.

El control más adecuado de la interdifusión, sin embargo requiere aún mayor experimentación a fin de poder agrandar aún más el conocimiento adquirido sobre este sistema.

- 1.- Lograr un control más preciso en la formación de las películas hasta lograr tener técnicas reproducibles; de esta manera se podrán variar parámetros tales como el tamaño de grano, cristalografía de las películas, espesores, concentración de oxígeno, etc.
- 2.- Analizar a estos sistemas con otras técnicas (PIXE, AES, ESCA, etc.) a fin de obtener más resultados que permitan comprender más ampliamente los fenómenos a estudiar.
- 3.- Comenzar a trabajar con modelos matemáticos que permitan correlacionar los datos experimentales, con los resultados teóricos.
- 4.- Mejorar la técnica RBS en el análisis de películas delgadas. El análisis a mayores energías, así como el "bombardear" a energías más estables, permitirá obtener mejor resolución en los experimentos a realizar.

B I B L I O G R A F I A

1.- INTRODUCCION A LA FISICA DEL ESTADO SOLIDO

Charles Kittel
Edit. Reverté - 1981 .

2.- THIN FILM TECHNOLOGY

Robert Peiry, Peter Hall, Murray Harris.
Members of the Technical Staff, Bell Telephone Laboratories, Inc.
Robert Krieger, Publishing Company (1970).

3.- VACUUM DEPOSITION OF THIN FILMS

L. Holland F.
Chapman and Hall, Ltd. (1970).

4.- BACKSCATTERING SPECTROMETRY

Wei-Kan Chu, James W. Hayer, Haic-A. Nicolet
Academic Press (1978) .

5.- HYDROGEN

Stopping Powers and Ranges in all Elements. Vol. 3
H. H. Andersen, J. F. Ziegler
IBM - Reserch .

6.- HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS

56 th Edition (1975-1976)
CRC Press.

- 7.- THERMOCOUPLE TEMPERATURE MEASUREMENT.
P. A. Kinzie
R. David Moore Company
A. Wiley - Interscience Publication.

- 8.- FUNDAMENTOS DE LA CIENCIA Y TECNICA DEL VACIO
Gerhard Lewin.
Edit. Aguilar.

- 9.- PHYSICS OF THIN FILMS
Ludmila Eckertová
Plenum Press. New York and London (1977).

- 10.- THIN FILMS INTERDIFFUSION AND REACTIONS
Edited by J. M. Poate, K. N. Tu y J. N. Mayer
John Wiley and Sons. (1978).

- 11.- a) ESTRUCTURA
William Moffatt, George Pearsall, John Wulff
Ciencia de los Materiales. Tomo I (1976).
Edit. Limusa .

- 11.- b) PROPIEDADES TERMODINAMICAS
Jere H. Brophy, Robert Rose, John Wulff
Ciencia de los Materiales. Tomo II (1978).
Edit. Limusa.

- 12.- TRANSFORMATIONS IN METALS
Paul G. Shewmon
Edit. Mc-Graw-Hill (1969).

13.- THIN FILMS

Papers Presented at a seminar of the American Society for Metals
October 19 and 20, 1963 .

14.- RETRODISPERSION DE IONES PARA ESTUDIAR MATERIALES

Noé Saúl Loaiza S.
Tesis Profesional.UAP.(1976) .

15.- STRUCTURE AND PROPERTIES OF THIN FILMS

Neugebauer, C. A., J. B. Newkirk and D. A. Vermilyea, Editors.
John Wiley and Sons, (1959) .

16.- PHYSICS OF THIN FILMS

C. Wezver Vol. 6
M. H. Francombe and R. W. Hoffman, Eds.
Academic Press, New York (1971) .

17.- DIFFUSION IN SOLIDS

Paul G. Shewmon
Edit. Mc Grauw - Hill (1963) .

ARTICULOS

18.- Back-Scattering Investigation of the Low Temperature
Stability of the Aluminum-Silver System.

J. E. Westmoreland and W. H. Weisenberger
Thin Solid Films, 19, 349 (1973) .

- 19.- Low Temperature Interdiffusion in Copper-Gold Thin Films Analysed By Helium Backscattering.

S. U. Campisano, G. Foti, F. Grasso y E. Rimini.

- 20.- RBS and AES Analysis of the Oxygen Distribution in the Al/Ag System Evaporated at 10^{-4} Torr.

Alicia Oliver y Federico García S.

Surf. Int. Anal 3, 226, 1981 .

- 21.- Oxygen Content and Oxide Barrier Thickness in Granular Aluminium Film.

P. Ziemann and G. Heim and W. Buckel

Solid State Communications. 27,1131-1135 (1978).

- 22.- Quick Determination of Peak Energy and Target Thickness in Backscattering Spectra.

Jorge Rickards

Nuclear Instruments and Methods 152 (1978) 585-587.

- 23.- Vitreous Carbon - A New Form of Carbon .

F. C. Cowland, J. C. Lewis

Journal of Materials Science 2 (1967) 507-512 .

- 24.- A Formalism for Determining Grain Boundary Diffusion Coefficients Using Surface Analysis .

P. M. Hall, J. M. Morabito

Surface Science 59 (1976) 624-630 .

- 25.- Mass Transport Between Two Metal Layers as Studied by Ion Scattering.
S. T. Picraux.
Proc. 6th Internl. Vacuum, Congr. 1974.
Japan J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 1, 1974.
- 26.- A Formalism For Extracting Diffusion Coefficients From Concentration Profiles.
P. M. Hall and J. M. Morabito
Surface Science 54 (1976) 79-90.
- 27.- Abstract: Growth of Thin Metal Films on Carbon.
Gary G. Tibbetts and William F. Egelhoff Jr.
J. Vac. Sci. Technol. 16 (2) Mar./Apr. 1979.
- 28.- R. K. Jolly y H. B. White., Nucl. Instr. and Meth, 97 (1971) 300.
- 29.- D. Powers y W. Whaling, Phys. Rev. 126 (1952) 61.
- 30.- E. I. Silintonin, A. F. Tulinov,
- 31.- D. K. Brice, Thin Solid Films 19, (1973) 121.
- 32.- Nucleation and Growth of thin Films as in the electron Microscope.
Pashley. D. W. and M.J. Stowell.
J. of Vac. Sci. and Tech., 3, 156-167 (1966).
- 33.- Diffusion in Evaporated Films of Silver-Aluminium.
C. Weaver and L. C. Brown
Phil. Mag. 17 (1968) 881.
- 34.- R. J. Friauf, Phys, Rev., 105: 843 (1957).
- 35.- W. M. Lomer, in B. Chalmers (ed) "Progress in Metal Physics",
Vol. 8 P. 225, Pergamon Press, Inc., New York, 1959.

- 36.- Reflectance and Preparation of Front-Surface Mirrors for use of Various Angles of Incidence from Ultraviolet to the far Infrared.

George Hass

J. Opt. Soc. Am. Vol. 72, No. 1, Enero 1982, Pag. 27.

- 37.- L. Boltzmann, Wied. Ann. 63, 959 (1894) .

- 38.- C. Matano, Jap. J. Phys. 8, 109 (1933) .

- 39.- The Interaction Process for Ag-Al Polycrystalline thin - film couples.

J. E. E. Baglin, F. M. d'Heurle, y W. N. Hammer

J. Appl. Phys. 50 (1), January 1979 .

- 40.- Aceleradores de Partículas .

Fernando Alba Andrade

Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico .

O. E. A. 1971 .

- 41.- A Universal Equation for the Electronic Stopping of Ions in Solids.

E. C. Montenegro, S. A. Cruz y C. Vargas Aburto

Instituto de Física, U. N. A. M. 1982 .

Cuando se trata de comprender por qué los átomos se ordenan en la manera - que lo hacen en un sólido, es conveniente dividir las uniones interatómicas en dos categorías, direccionales y no direccionales. Las uniones covalente y de dipolo permanente son de tipo direccional; los enlaces metálicos iónicos y las uniones de Van der Waals son, idealmente, no direccionales.

Los átomos ligados por uniones direccionales están ordenados de tal manera que se respetan los valores de los ángulos de unión. Los átomos ligados - por enlaces no direccionales se comportan, en general, como esferas ordenadas compactamente y obedecen ciertas reglas geométricas dictadas por sus diferencias de tamaño.

Desde luego, debe recordarse que la unión de los átomos en los materiales - reales es, a menudo, una mezcla de ambas uniones interatómicas.

Debido a nuestro desconocimiento de los detalles exactos de la unión atómica, es complicado explicar, con excepción de los casos más simples, por qué un grupo dado de átomos cristaliza según una estructura en vez de otra.

Si tratásemos de predecir las estructuras cristalinas a partir de lo que - conocemos actualmente sobre la manera en que átomos determinados se unen bajo todas las condiciones, probablemente estaríamos errados en la mayor parte de los casos. Sin embargo, se han podido establecer algunas reglas simples que describen cuáles son los factores que se deben considerar importantes en la determinación del apilamiento de los átomos.

NOMENCLATURA USADA EN ESTE TRABAJO

- K - factor cinemático de retrodispersión.
- σ - sección eficaz o ganancia del detector.
- Ω - ángulo sólido.
- $d\sigma/d\Omega$ - sección eficaz diferencial de dispersión.
- N - # átomos/volumen .
- θ - ángulo de dispersión del haz de partículas.
- ϵ - poder de frenamiento atómico.
- Ω - desviación estandar de una distribución de energía.
- [S] - factor de retrodispersión .
- [ϵ] - factor del poder de frenamiento atómico .
- Q - número de partículas incidentes .
- t - espesor de la película delgada .
- E - energía de una partícula .
- \bar{R} - alcance máximo de penetración .
- ρ - densidad (gr/cm^3) o (kg/m^3) .
- H - altura de un espectro de retrodispersión .
- A - número total de cuentas .
- J - flujo másico por unidad de área .
- C - concentración másica (masa/volumen) .
- D - coeficiente de difusión .