

Universidad Nacional Autónoma de México

12
2ej.

Facultad de Ciencias

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE FÍSICO

Título de la tesis:

Estudio del Crecimiento de Películas Delgadas de Fluoruro de Neodimio

Presenta:

Porfirio Castellanos Abrego

Directora de tesis:

Dra. Alicia Oliver Gutiérrez

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1993



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

Índice

Introducción.....	pag. 2
Capítulo 1. Nucleación y Crecimiento de Películas.	
1.1 Propiedades de superficie. Absorción de átomos y moléculas.....	4
1.1.1 Proceso de Absorción.....	4
1.2 Consecuencias estructurales de la nucleación de películas delgadas... ..	10
1.2.1 Formación de la "Isla".....	12
1.2.2 El estado de coalescencia.....	13
1.2.3 La formación de los canales.....	14
1.2.4 La formación de la película continua.....	14
1.3 Incorporación de defectos durante el crecimiento.....	15
1.3.1 Dislocaciones y defectos menores.....	15
Capítulo 2. Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford.	
2.1 Introducción. Procesos físicos básicos.....	17
2.2 K factor cinemático.....	19
2.3 σ sección eficaz de retrodispersión.....	21
2.4 Pérdida de energía por frenamientos.....	23
2.4.1 Poder de frenamiento.....	23
2.4.2 Sección eficaz de frenamiento.....	25
2.4.3 La suma lineal de los factores de las secciones eficaces de frenamiento. (Ley de Bragg).....	26
2.5 Medición de espesores de películas delgadas.....	27
2.5.1 Medición de espesores de una película muy delgada.....	28
2.5.2 Primera aproximación del poder de frenamiento y de la sección eficaz de frenamiento, para calcular el espesor de una película delgada.....	30
2.5.3 Segunda aproximación del espesor de una película delgada.....	30

2.6 Interpretación de la altura de un espectro de energía para una película delgada. Método alternativo para medir el espesor de una película.....	31
2.7 Medición de la estequiometría de un compuesto en una película delgada.....	33

Capítulo 3. Reacciones Nucleares Resonantes (RNRA).

3.1 Introducción.....	36
3.2 Técnica del método de resonancia.....	38
3.3. Breve explicación de la interacción de rayos gama en un detector de centelleo.....	39
3.4 La determinación de perfiles de flúor en películas delgadas por la técnica de resonancia nuclear de $^{19}F(p, \alpha\gamma)^{16}O$	41

Capítulo 4. Difracción de Rayos x.

4.1 Geometría de los cristales.....	43
4.1.1 Distancias interplanares.....	44
4.1.2 Redes de bravais y sistemas cristalinos.....	46
4.2 Difracción de rayos x.....	47
4.2.1 Ley de Bragg.....	47
4.3 Intensidad de los rayos difractados.....	49
4.3.1 Dispersión de rayos x por un electrón.....	49
4.3.2 Dispersión de rayos x por un átomo.....	51
4.3.3 Dispersión de rayos x por una celda unitaria.....	52
4.4 El difractómetro.....	54

Capítulo 5. Microscopio Electrónico de Barrido.

5.1 El instrumento.....	56
5.1.1 Sistema de formación del haz.....	56

5.1.2 Obtención de electrones.....	56
5.1.3 Lentes electrostáticas.....	57
5.1.4 Lentes electromagnéticas.....	58
5.2 Sistema de formación de imágenes.....	59
5.2.1 Interacciones entre haz electrónico y el sólido.....	59
5.2.2 Formación de la imagen en un microscopio electrónico de barrido.....	61

Capítulo 6. Dispositivos Experimentales.

6.1 Preparación de sustratos.....	64
6.2 Evaporación y preparación de las muestras.....	66
6.3 El calentador de sustratos.....	66
6.4 Análisis por RBS.....	68
6.5 Análisis por RNRA.....	72

Capítulo 7. Resultados y Conclusiones.

7.1 Caracterización de las películas delgadas.....	74
A) Difracción de rayos x.....	74
B) Resultados por el microscopio electrónico de barrido.....	75
C) Resultados por la técnica RBS.....	81
D) Resultados por la técnica RNRA.....	85
7.2 Discusión y Conclusiones.....	87
Apéndice.....	89
Bibliografía.....	90

Introducción

El crecimiento de películas aislantes sobre semiconductores ha adquirido en la década pasada un impulso importante. Este hecho se debe a la gran aplicación que tienen en la microelectrónica. Desde un principio los fluoruros fueron de gran interés por su alta resistividad y en especial los correspondientes al grupo II [9-18]. Para la microelectrónica es de gran importancia tener películas aislantes crecidas epitaxialmente sobre semiconductores para la pasivación de éstos. Las aplicaciones de estas películas son numerosas, pero tal vez la más importante sean la fabricación de circuitos integrados tridimensionales y la integración de dispositivos bipolares metal/aislante/semiconductor en un sustrato común. Esta clase de compuestos, además de ser buenos aislantes a temperatura ambiente, tienen constantes de red cuyos valores se encuentran cercanos a los de semiconductores más comunes. Sin embargo la solubilidad en agua de estos fluoruros y sus grandes coeficientes de expansión térmica, limitan su empleo en la construcción de ciertos dispositivos.

Los fluoruros de la familia de los lantánidos (XF_3 , donde $X = La, Ce, Pr, Nd, Pm$) son insolubles en agua, mecánicamente más duros que los del grupo II y sus coeficientes de expansión térmica son sensiblemente menores [19]. Es por esto que dichos fluoruros han captado recientemente la atención de los especialistas [19-25]. Las propiedades de estos compuestos los hacen fuertes candidatos a emplearse tanto en la microelectrónica como en recubrimientos ópticos debido a su transparencia a la radiación electromagnética en la región del visible.

En estas aplicaciones la superficie de dichos fluoruros puede verse sujeta a radiación intensa tanto de partículas como de fotones y en este sentido dichas películas prácticamente no han sido estudiadas.

En el Instituto de Física de la UNAM, en el departamento de Física Experimental se ha iniciado un estudio del comportamiento de los fluoruros de tierras raras bajo radiación de iones [26]. El problema inicial es la obtención de películas lo suficientemente homogéneas sobre un sustrato ligero que permita un buen análisis con técnicas nucleares.

El objeto de esta tesis fué el análisis del crecimiento de películas de NdF_3 sobre carbón.

Las películas se obtuvieron por evaporación en vacío de NdF_3 en polvo, la topografía de las películas se observó por microscopía electrónica de barrido (SEM), la cristalografía

se determinó por difracción de rayos x, su espesor y estequiometría por retrodispersión de iones (RBS) y por resonancia nuclear de $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$ se corroboró el espesor obtenido por RBS.

De esta manera tenemos en el Capítulo 1, una breve explicación teórica sobre el crecimiento de las películas delgadas. En los Capítulos 2, 3, 4, 5, se describen a las técnicas de análisis RBS, RNRA, Difracción de Rayos x y Microscopia Electrónica, respectivamente. Y en el Capítulo 6, 7, se presentan el dispositivo experimental, resultados y conclusiones del trabajo.

Capítulo 1. Nucleación y Crecimiento de Películas.

Este capítulo se basa en el libro de R. F. Bunshah, et al. et al., ref. [1] y en el libro de M. Prutton, ref. [2]

1.1 Propiedades de Superficie. Absorción de Átomos y Moléculas.

Una amplia variedad de eventos ocurren cuando una molécula choca sobre una superficie. Puede ser reflejada sin pérdida de energía o puede experimentar una redistribución de momento y ser difractada por la superficie, igualmente sin pérdida de energía. Pero lo más usual es la pérdida de energía de los átomos o las moléculas en la superficie por excitación electrónica o vibracional. Si la pérdida de energía es pequeña y no se alcanzan a enlazar a la superficie, pueden ser reflejados inelásticamente. Por otro lado, si la molécula pierde suficiente energía podrá enlazarse a la superficie con firmeza, dependiendo de las características particulares de los átomos involucrados en la molécula.

Si esto ocurre se dice que la molécula es acomodada a la superficie y tiene una energía apropiada a la temperatura de la superficie, al igual se dice que ha sido adsorbida. Las moléculas se pueden difundir sobre la superficie utilizando la energía de las fluctuaciones térmicas y de esta forma, un conjunto de moléculas absorbidas es lo que llamamos un cúmulo y el promedio de tiempo de la permanencia de la molécula sobre la superficie es llamado tiempo medio de permanencia.

La adsorción es de significado práctico en una amplia variedad de problemas y procesos. Es el primer estado en la formación del crecimiento de una película amorfa, policristalina o de crecimiento orientado o crecimiento epitaxial. El amplio rango de motivaciones para estudiar la adsorción, la disponibilidad de métodos macroscópicos y microscópicos y la gran variedad de posibles eventos superficiales hacen de esta área un objeto de gran desarrollo.

1.1.1 Proceso de Adsorción.

En el caso de la Adsorción Física, una molécula está enlazada a la superficie por un tipo de enlace débil del tipo Van der Waals. Este tipo de enlace no involucra transferencia de carga desde el sustrato a la película o viceversa. La fuerza atractiva es suministrada por los momentos dipolares instantáneos de las moléculas de la película y sus vecinos más cercanos de los átomos superficiales. La interacción puede ser descrita por un diagrama de energía potencial. Fig 1.1 . Una molécula que llega con energía cinética E_K tiene que

perder al menos este monto de energía cinética gradualmente para permanecer sobre la superficie del sustrato. Perderá energía excitando a los fonones de la red en el sustrato y alcanzará un equilibrio en un estado de oscilación en el pozo de potencial de profundidad igual al de enlace o al de la energía de adsorción E_A . La energía cinética asociada con esas oscilaciones es la apropiada a la temperatura del sustrato. Para abandonar la superficie del sustrato la molécula deberá adquirir suficiente energía para remontar la barrera de energía potencial E_A . La energía de desadsorción es por lo tanto igual a la de adsorción.

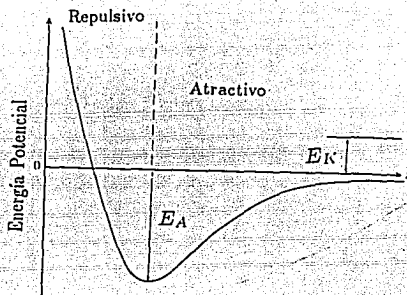


Fig 1.1. Diagrama de energía Potencial para un cúmulo en el estado de fisi-adsorción creciendo sobre una superficie plana, dependiendo la función de la distancia z medida a partir de la superficie.

Las energías de enlace por fisi-adsorción molecular están en el intervalo de 0-25 eV. Tales enlaces son encontrados en la adsorción de gases inertes sobre metales y vidrios. Si τ_0 es el período de una vibración de un átomo que llega a la superficie en el pozo de potencial de profundidad E_A , entonces el tiempo τ para alojarse de este átomo sobre la superficie está determinado por:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right) \quad [1.1.1]$$

Los tiempos τ_0 son usualmente de orden de 10^{-12} s y la [1.1.1] puede ser usada para mostrar que para permanecer tiempos grandes, alrededor de 1 s, deberá ocurrir que $E_A > 28kT$. Por lo tanto, una energía de adsorción entre 0-25 eV corresponde a un $\tau > 1$ s sólo por debajo de temperaturas cercanas a 100^0K . La [1.1.1] relaciona simplemente a la

probabilidad con la cual un átomo puede escapar del pozo de potencial.

Es usual que el intercambio de electrones ocurra entre una molécula adsorbida y la superficie, en tal caso se crea un enlace fuerte con la superficie y se dice que la molécula está **Quimi-Adsorbida**. El caso más extremo de quimi-adsorción ocurre cuando algunos de los electrones dejan la molécula adsorbida y se alojan sobre los átomos más cercanos del sustrato (o viceversa). Este podría ser interpretado como un enlace iónico.

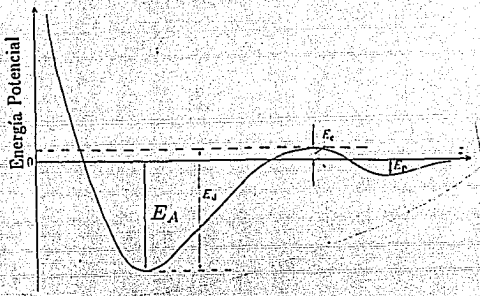


Fig. 1.2 Diagrama de energía potencial para el estado de quimi-adsorción de un cúmulo creciendo sobre una superficie plana. Se debe notar que para que ocurra la quimi-adsorción, la energía de desadsorción E_d es más grande que la energía de adsorción E_a . Las barreras de energía potencial contienen niveles discretos de energía los cuales corresponden a los estados vibracionales permitidos de los átomos del cúmulo. Estrictamente, dos diagramas deberían ser utilizados, porque el sistema cambia una vez que la quimi-adsorción ha sucedido.

Usualmente lo que sucede es que hay una superposición de las funciones de onda de los electrones de valencia de la molécula con los electrones de valencia del sustrato creando una nueva función de onda. Se puede pensar que para el enlace, los electrones responsables del mismo pueden moverse en orbitales tanto del sustrato como de los átomos de la película y obtenerse un enlace **covalente**.

Algunas de las moléculas que llegan al sustrato son acomodadas por la superficie, alcanzando a hacer un enlace débil en un estado fisi-adsorbido, (también llamado estado precursor) con energía de enlace E_p . Durante el tiempo en que permanece en un estado

electrónico o proceso vibracional puede ocurrir que permita al átomo abandonar este estado remontando la pequeña barrera de energía E_C (energía de activación $E_C + E_P$) donde un intercambio de electrones ocurre entre el adsorbato y el sustrato. Cada átomo de la película ahora se encuentra en un pozo de potencial mucho más profundo. Se dice que ha sido quimi-adsorbida. Fig. 1.2.

El intervalo de las energías de enlace (calor de absorción) es un poco grande, desde 0-43 eV para nitrógeno sobre níquel y entre 8-4 eV para oxígeno sobre tungsteno.

La descripción teórica del estado de quimi-absorción es muy compleja. Un indicio de cómo las partículas que llegan a la superficie del sustrato pueden cambiar del estado de fisi-adsorción a un estado de quimi-adsorción se piensa, como si el proceso ocurriera bajo la teoría del electrón libre en la superficie de un metal.

Si la energía de ionización I de los átomos de la primera capa es menor que la función de trabajo ϕ del metal, entonces un electrón será transferido al metal y el átomo del cúmulo será ionizado. Un ejemplo de tal comportamiento es el cesio ($I= 3.87$ eV) sobre tungsteno ($\phi \simeq 4.5$ eV).

Tenemos por otro lado que si la energía de afinidad (A) de los átomos del cúmulo es mayor para la energía de la función de trabajo ϕ de los átomos del sustrato, entonces un electrón se transfiere del sustrato a los átomos del cúmulo. Un ejemplo de este proceso puede ser flúor ($A=3.6$ eV) sobre cesio ($\phi \simeq 1.8$ eV).

El tercer caso ocurre si $I > \phi > A$, para esto se espera a átomos estables en estados neutrales. Por ejemplo, hidrógeno tiene ($I= 13.6$ eV) y su energía para aceptar electrones de valencia es de ($A= 0.7$ eV), podemos esperar que se formen enlaces neutrales con la mayoría de los metales ($\phi= 4-6$ eV).

Esta clase de argumentos dependen de que los niveles electrónicos de los átomos en el cúmulo y en el metal no sean perturbados por otra cosa, aunque esto estrictamente no suceda.

Cuando se aproximan los átomos (que formarán el cúmulo) a la superficie del metal la primera interacción débil aparece por efecto túnel. Este proceso cambia al ensancharse los estados de los átomos del cúmulo. (Fig. 1.3). Y los niveles de ionización y de valencia alcanzan a formar bandas de energía. Las energías más altas de ambas bandas pueden

traslaparse con los niveles de Fermi del metal, lo cual produce que las bandas prohibidas entre los estados de ionización y de valencia puedan llenarse parcialmente.

Cada vez que los átomos tienen una interacción más fuerte con los átomos de la superficie del sustrato, se van modificando los niveles electrónicos de ambos.

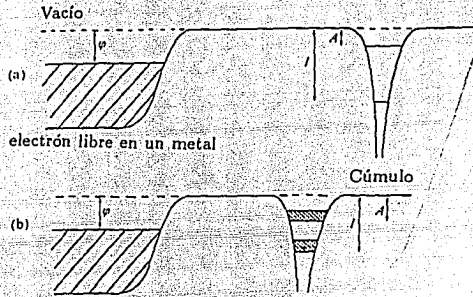


Fig 1.3 (a) Los niveles electrónicos de un cúmulo que está lejos de que un electrón libre de un metal, perturbe los niveles de energía. (b) Los átomos del cúmulo están ahora más cerca del metal o interactúan débilmente con el metal. Los niveles de energía de ionización y de valencia de los electrones del cúmulo logran ensancharse formando bandas de energía. La energía potencial de ionización se define como la energía necesaria para remover a un electrón de su órbita sacándolo del átomo. La energía de Valencia A se define como la energía que debe alcanzar un electrón de un átomo para ocupar el lugar en una órbita vacante de otro átomo.

Mientras más átomos o moléculas llegan a la superficie la película empieza a formarse. Si la razón del flujo de partículas que llegan a la superficie es J , entonces tenemos que la concentración superficial σ , en unidades de átomos por centímetro cuadrado, está relacionada con el tiempo medio de permanencia τ por

$$\sigma = \alpha_C J \tau \quad [1.1.2]$$

donde α_C es el coeficiente de condensación. σ se interpreta simplemente como la probabilidad de que una partícula que llega a la superficie sea acomodada sobre la superficie.

Pero lo más fácil de medir es el coeficiente de adhesión S , el cuál es el cambio de η , factor de recubrimiento del sustrato, con respecto de M , el total de las partículas que llegan al sustrato.

$$S = \frac{\partial \eta}{\partial M} \quad [1.1.3]$$

donde

$$M = \int J dt \quad [1.1.4]$$

Ambos S y σ pueden variar con M en el sentido que dependen de los detalles de la interacción entre película y el sustrato y de su topología.

Algunos ejemplos que pueden ocurrir en la práctica son indicados en la Fig. 1.4, donde el factor de recubrimiento se expresa en átomos por centímetro cuadrado y la adhesión átomos por miligramo centímetro cuadrado.

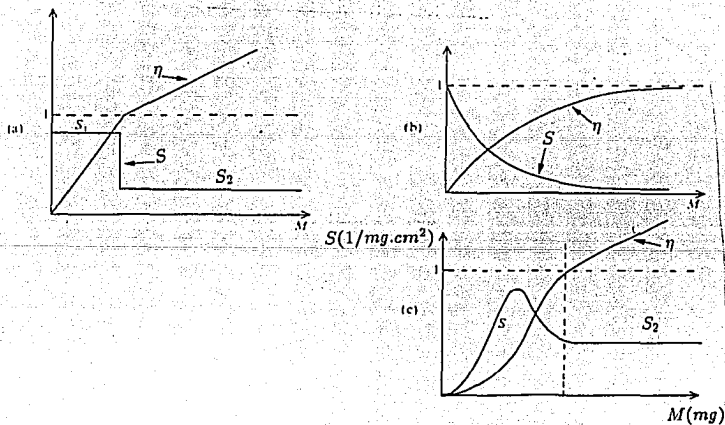


Fig 1.4 Algunas posibles variaciones del coeficiente de adhesión S y el de recubrimiento η con el total de las partículas que llegan al sustrato. (a) La película se forma sobre el sustrato con un coeficiente S_1 que logra

formar una película con ($\eta=1$). Tal comportamiento se observa para algunos metales condensándose sobre otros metales. (b) Átomos incidentes que llegan directamente a ocupar los lugares que no han sido ocupados por otros átomos, se incrementa por lo tanto el coeficiente de recubrimiento. Tal comportamiento se observa en gases adsorbidos en un metal. (c) Aquí los sitios de absorción son los perímetros de los núcleos de algunos átomos que llegan a la superficie del sustrato y crean cúmulos. Como los cúmulos crecen, entonces crecen los perímetros y S se incrementa. Después los cúmulos empiezan a tocarse y se crea el estado de coalescencia y S decrece. Este comportamiento ha sido observado en metales condensados sobre alcalino-térreos.

1.2 Consecuencias Estructurales de la Nucleación de Películas Delgadas.

La película comienza a formarse cuando los átomos que llegan a la superficie del sustrato comienzan a aglomerarse formando cúmulos. La nucleación ocurre en sitios específicos, a menudo asociados con defectos en la superficie de la red cristalina del sustrato. El crecimiento de cúmulos comienza a medida que los átomos llegan a la superficie en sitios cercanos; en una serie de experimentos se encontró que átomos de oro son capturados en cúmulos si se colocan sobre la superficie a una distancia de 6.5Å del cúmulo.

En el crecimiento de un cúmulo se deben tener consideraciones energéticas que determina si el crecimiento es en una o dos dimensiones. Existen cálculos que indican que si el calor de vaporización de un metal (λ_0) es mayor que tres veces el calor de desadsorción de la superficie del átomo metálico (E_{des}), se forman cúmulos en 3 dimensiones. En cambio, si el calor de vaporización del metal es menor que 3 veces la energía de desadsorción menos la energía de difusión, se favorece la formación de cúmulos en dos dimensiones:

$$\lambda_0 \geq 3E_{des}$$

(se favorecen cúmulos en 3 dimensiones)

$$\lambda_0 \leq 3(E_{des} - E_{dif})$$

(se favorecen cúmulos en 2 dimensiones)

Estas consideraciones teóricas predicen que el crecimiento de cúmulos metálicos en la mayoría de superficies limpias de metales y superconductores crecerán inicialmente en 2 dimensiones, lo que se ha encontrado experimentalmente.

Los cúmulos que se forman normalmente tienen formas geométricas diferentes a las del volumen y la transición a la geometría del volumen ocurre gradualmente a partir de cúmulos mayores de 500 átomos o partículas. Por ejemplo, pequeños cúmulos de oro tienen simetría pentagonal. La presencia de gemelados tetragonales tales como los icosaedros, sugiere que la estructura icosaedral es preferente sobre la estructura del volumen durante la fase inicial de crecimiento.

El crecimiento de los cúmulos provoca que cúmulos cercanos se toquen formando lo que se llama islas en la formación de la película. Cada isla puede contener uno o varios cristales. Cuando la película se forma sobre un sustrato policristalino, la orientación de cada isla puede ser al azar, de tal manera que la coalescencia de las islas normalmente produce una película policristalina. En el caso de un sustrato monocristalino, la orientación de las islas puede estar determinada por la estructura del sustrato de tal manera que la coalescencia de las islas conduce a una película monocristalina. A este fenómeno se le conoce como crecimiento epitaxial.

En el crecimiento de una película, al igual que en el crecimiento de un cristal, las especies móviles tienden a buscar posiciones de baja energía. La movilidad aumenta por el incremento de la temperatura en la superficie, de tal manera que bajas tasas de depósito de material en el sustrato y altas temperaturas de la superficie del sustrato favorecen el crecimiento de granos grandes. Para formar una película continua, debe haber suficiente movilidad del material sobre la superficie del sustrato aún después de haber formado islas. La coalescencia de las islas es lo que forma la película, pero esto ocurre normalmente después de que se han depositado varias monocapas del material.

Los modelos teóricos para explicar el crecimiento de una película son muy variados, entre los que se encuentran: estudio cinemático del crecimiento de cúmulos, modelos de Montecarlo para la aglomeración de partículas en un cúmulo o bien cálculo de dinámica molecular. Tradicionalmente se ha tratado de explicar el crecimiento de una película desde una perspectiva macroscópica utilizando conceptos termodinámicos, tratando de entender el proceso de condensación desde la fase de vapor.

Aunque los modelos teóricos explican en general el crecimiento de las películas, los detalles y sobre todo en el caso de crecimiento de películas de compuestos, existen muchos

mecanismos que hasta ahora no se entienden.

Desde el punto de vista experimental, la microscopía electrónica ha sido la técnica que más información a dado sobre el tema al poder observar el crecimiento de las películas in situ y en ultra alto vacío. Como resultado de la observación, el crecimiento de una película se puede resumir en los siguientes puntos:

- 1.- Formación de los monómeros absorbidos.
- 2.- Formación de pre-núcleos de varios tamaños.
- 3.- Formación de núcleos de tamaño crítico (paso de nucleación).
- 4.- Crecimiento de esos núcleos a dimensiones supercríticas con los resultados de deflexión de los monómeros al juntarse todos los de la zona alrededor de ellos.
- 5.- Sucede al mismo tiempo que el paso 4, la nucleación de cúmulos críticos en áreas donde no han sufrido deflexiones los monómeros.
- 6.- Los cúmulos se tocan y la coalescencia forma nuevas islas ocupando un área más pequeña de las que en suma los cúmulos ocupaban originalmente, dejando expuesta la superficie del sustrato.
- 7.- Serán absorbidos los monómeros en esas áreas nuevas del sustrato, y una nucleación "secundaria" ocurrirá.
- 8.- Islas grandes crecen juntas, formando canales u hoyos dejando expuesto el sustrato.
- 9.- Los canales u hoyos se llenan vía nucleación secundaria para dar una película continua.

1.2.1 Formación de la "Isla".

La primera evidencia de condensación es una súbita aparición de núcleos de un tamaño bastante uniforme. Los núcleos más pequeños detectados tendrán un tamaño de 20 a 30 Å. El crecimiento de los núcleos es en 3 dimensiones, pero el crecimiento paralelo al sustrato es más grande comparado con el que es normal a la superficie. Esto es probablemente porque el crecimiento ocurre a lo largo de la superficie por la difusión superficial de los monómeros sobre el sustrato, más que por la llegada directa de las partículas en la fase de vapor.

1.2.2 El Estado de Coalescencia.

La coalescencia ocurre en menos de 1 s para los núcleos pequeños y está caracterizada por la disminución del área proyectada del núcleo sobre el sustrato, (y una disminución en su altura). Además, los núcleos tienen bien definidas sus formas cristalográficas antes de la coalescencia alcanzando la redondez durante el evento. El compuesto de isla toma una forma cristalográfica otra vez y permanece por un tiempo grande en esa forma antes de interactuar con sus vecinos. La forma triangular de los monocristales es característica de los estados de la nucleación; después de que la coalescencia ha tomado lugar, las islas toman una forma más hexagonal y frecuentemente contienen fallas. La propiedad de líquido de la coalescencia conduce a alargamientos de las áreas cubiertas sobre el sustrato, con el consecuente resultado que núcleos secundarios se formen entre islas. Este efecto se inicia notablemente cuando las islas han crecido hasta cerca de 1000 \AA , y continúa hasta formar la película libre de hoyos. Unos núcleos secundarios crecen hasta tocar a sus vecinos, y si esto sucede se hacen mucho más grandes las islas, la coalescencia de núcleos secundarios es muy rápida alcanzando a incorporarse completamente en una isla grande. Las fuerzas que manejan todos los comportamientos de los líquidos actúan en el resultado de la reducción de la energía superficial. Si la energía superficial fuera independiente de la orientación del monocristal, actuaría para reducir el área superficial a un mínimo. Observaciones muestran que después de la mayor reducción la energía superficial que se ha llevado a cabo en la coalescencia, una reducción ocurre para la formación de planos preferenciales, dejando un buen desarrollo de islas formadas cristalográficamente. Esas formas son rodeadas instantáneamente y tales islas serán parte de una subsecuente coalescencia.

Esto quizás pueda ser entendido en términos de un brusco rompimiento de una configuración de energía mínima, como cuando dos islas vecinas se tocan y sigue el rápido intercambio de átomos. Se puede esperar que las esquinas del triángulo e islas hexagonales sean fuentes más efectivas de la movilidad de los átomos en el intercambio que resulta ser rapidísimo. Además los estados iniciales de coalescencia de islas muy grandes, toman lugar en un tiempo muy corto. Una isla la cual ha sido formada por continuas coalescencias, para cambiar de forma necesita un período de tiempo considerablemente grande. Las áreas, también cambian durante y después de la coalescencia. Una gran reducción en la

parte cubierta del sustrato ocurre en unos segundos, después de la cual hay un incremento gradual en el área. Cuando la coalescencia inicia, una reducción en área y un incremento en altura ocurre para las energías superficiales más bajas. Si los valores relativos de las energías superficiales del sustrato y el depósito están de acuerdo con la energía interfacial que son tomadas para la explicación; una isla tendrá una forma particular de acuerdo al mínimo de energía con cierta proporción de la altura como el diámetro de la isla.

1.2.3 La Formación de los Canales.

Conforme las islas vayan creciendo, hay una tendencia a la disminución de ellas, hasta completar el total de las coalescencias. Cambios grandes suceden aún, pero están confinados a regiones señaladas en las vecindades de las uniones de las islas. Es decir, las islas se elongan y se unen para formar una estructura continua, en las cuales el material depositado está separado por canales grandes, irregulares y angostos de anchos de 50 a 200 Å. En el caso de deposiciones continuas, nucleaciones secundarias ocurren en esos canales y los núcleos son incorporados al volumen de la película. Al mismo tiempo, los canales se extienden en algunos puntos, y debido al comportamiento como líquido se llenan por desplazamiento.

Eventualmente, la mayoría de los canales son eliminados y la película es continua pero contiene muy pequeños hoyos irregulares. Los hoyos contienen muchos núcleos los cuales, por coalescencia formaron islas secundarias pero al tocar los perfiles de la película se unen a la película dejando nuevamente limpio el hoyo para ser llenado pero con menor diámetro. Si el proceso continúa es posible que el hoyo sea llenado. Las velocidades del llenado del canal o hoyo van desde 1 a 300 Å / seg.

Es claro que tanto el comportamiento de líquidos de los núcleos en la coalescencia y la eliminación de canales son manifestaciones de los mismos efectos físicos, la minimización de la energía superficial total.

1.2.4 La Formación de la Película Continua.

El mecanismo de crecimiento de una película policristalina es similar al crecimiento epitaxial, excepto que las islas en la coalescencia tienen una orientación relativa la cual es una distribución al azar. Siempre encontramos que ocurre recristalización durante la coalescencia, el tamaño del grano de la película completa es grande comparado con el

porcentaje de separación de los núcleos iniciales. Cuando el sustrato es mantenido a temperatura ambiente, hay considerable recristalización y de 100 o más de los núcleos iniciales contribuyen a la creación del grano. Por lo tanto, el tamaño del grano de una película uniforme es controlada por la recristalización, la cual ocurre durante la coalescencia de núcleos o islas y no sólo por la densidad inicial del núcleo.

1.3 Incorporación de Defectos durante el Crecimiento.

Cuando las islas durante los estados iniciales del crecimiento de la película son aún pequeñas, se les observa como simples monocristales perfectos. Tan pronto como las islas son suficientemente grandes y se tocan entre ellas, los enlaces de granos o defectos de la película se forman. Este tardío fenómeno se observa frecuentemente, igual si los dos núcleos iniciales están con orientaciones completamente diferentes. Por lo tanto, en una película policristalina el proceso de recristalización ocurre continuamente, al menos durante los estados iniciales de la formación de la película, resultando un número de granos por unidad de área mucho menor que la densidad de los núcleos iniciales. Tarde o temprano, se presentarán, un gran número de defectos que se incorporan cuando esos granos crecen juntos. Al igual sucede en películas de monocristales creciendo epitaxialmente.

Los tipos de defectos observados en los depósitos policristalinos y su modo de formación son probablemente típicos y pueden encontrarse en cualquier película evaporada, monocristalina o no.

1.3.1 Dislocaciones y Defectos Menores.

Lo que se encuentra más frecuentemente en defectos en películas evaporadas son dislocaciones, con una densidad de líneas de 10^{10} a 10^{11} líneas/ cm^2 . La mayor información acerca de dislocaciones en películas evaporadas vienen dadas por las investigaciones en microscópios electrónicos.

Hay 5 mecanismos por los cuales las dislocaciones se pueden formar en tales películas durante el crecimiento:

1. Cuando en dos islas hay coalescencia cuyas redes están ligeramente rotadas una con otra, y forman un subenlace compuesto de dislocaciones.
2. Ya que el sustrato y la película usualmente tienen diferentes parámetros, la red tendrá un desplazamiento que encaja cuando las islas crecen juntas.

3. Las tensiones presentes en películas continuas pueden generar dislocaciones en los perfiles de los hoyos usualmente presentes en los estados iniciales del crecimiento de la película.

4. Dislocaciones en la superficie del sustrato pueden heredarse en la película.

5. Cuando las islas contienen defectos en el enlace con la superficie en la coalescencia de las islas, dislocaciones parciales deben ahora enlazar esos defectos en la película continua.

El mecanismo de desplazamiento para encajar las islas es responsable de muchas de las dislocaciones en el estado de crecimiento. Una de las características del procedimiento de este mecanismo es que las dislocaciones se forman en hoyos en el crecimiento de la película. Es común encontrar que después del llenado de los canales en la película, al estar creciendo algunos pequeños hoyos (100 a 200 Å de diámetro), permanecen en la película. Todos esos hoyos contienen dislocaciones incipientes.

Capítulo 2. Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford.

Este capítulo se basa en el libro W. K. Chu, et al. ref. [3]

2.1 Introducción. Procesos Físico Básicos.

De la interpretación de un espectro de retrodispersión podemos determinar las concentraciones atómicas de una muestra con base en principios físicos simples. Supongamos que un flujo de partículas alfa ${}^4\text{He}$ de 2 MeV de energía chocando sobre una película. Algunas alfas serán reflejadas por la enorme fuerza coulombiana que se encuentra entre ellas. Las colisiones entonces deben de ser del tipo elástico. El fenómeno es similar a dos esferas chocando que puede ser explicado exactamente.

El propósito de la espectrometría de retrodispersión es extraer información cuantitativa de la composición elemental de una muestra, ya que si tenemos bien definido el espectro, uno puede identificar los elementos presentes en una película delgada, también se puede determinar la estequiometría.

Los componentes de un sistema experimental de retrodispersión se muestran en la Fig. 2.1

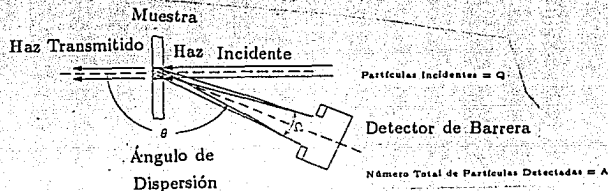


Fig. 2.1 Diagrama del Sistema de Espectrometría de Retrodispersión de Iones

La fuente genera un haz colimado y monoenergético de partículas con energía E_0 . El haz típico es de una corriente de 10 a 100 nA para iones de He de 2 MeV sobre una área de 1mm^2 . Estas partículas chocan en la muestra (o blanco), el cual es el objeto a ser analizado. La mayoría de las partículas incidentes penetran al interior de la muestra. Algunas son retrodispersadas por la muestra. De esas, una pequeña fracción inciden sobre el área definida por el sistema de detección, que es parte fundamental del sistema de análisis. La salida de este sistema es una señal analógica. Esta señal es procesada por un analizador multicanal, el cual está subdividido para que las magnitudes de las señales caigan dentro

de una serie de intervalos de voltajes iguales que están íntimamente relacionados con la energía de la partícula detectada. Cada incremento está numerado y se refiere a él como el canal. Un evento de cierta magnitud que cae dentro de un canal particular se llama cuenta. A la terminación del experimento, cada canal ha registrado un cierto número de cuentas. Por lo tanto la salida de un analizador multicanal es una serie de cuentas contra número de canal, del cual obtenemos lo que conocemos como espectro de retrodispersión.

La relación entre la energía de una retrodispersión, la partícula detectada y el número de canales en el cual la partícula fue detectada es una característica del sistema y debe ser determinada experimentalmente. La Fig. 2.2 muestra la relación esquemáticamente.

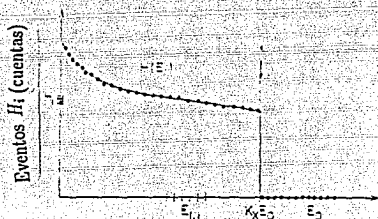


Fig 2.2 Relación "Canal vs. Energía de la partícula"

La abscisa determina el número de canales (i). La ordenada determina la energía E_1 , de la partícula detectada, donde E_1 también es la energía que produce las cuentas en el canal (i). Debemos suponer una relación lineal. La desviación de una recta se denota por ϵ , el intervalo de energía corresponde a un canal. Como definimos a ϵ debe ser constante por ser la desviación de una recta la cual está determinada por la situación experimental. Con la relación de número de canal a energía, uno puede convertir la abscisa de un espectro de retrodispersión, de número de canales a canales por energías.

Un espectro se interpreta en términos de una función continua H de la variable continua E_1 . La expresión $H(E_1)$ está determinada por las cuentas H_i en el canal i el cual corresponde a la energía $E_{1,i}$. Los términos H_i y H se refieren a las alturas características del espectro.

Por la energía de una partícula dispersada por un átomo de una muestra mono isotópica, el espectro tiene como primer energía a $E_1 = KE_0$ (sección 2.2), correspon-

diendo a la retrodispersión de los átomos de la superficie. Este paso se llama el perfil del elemento. Si hay más de un elemento en la muestra, las cuentas que contiene el espectro están generadas por las partículas de los diferentes elementos. Las cuentas generadas por un determinado elemento se conocen como la señal de este elemento en el espectro. El problema en el análisis de espectros de retrodispersión, consiste en la interpretación del espectro en términos de las distribuciones de los átomos en el interior de una muestra.

2.2 K Factor Cinemático.

Cuando una partícula de masa M_1 , choca elásticamente con una partícula estacionaria de masa M_2 , la energía será transferida desde la que se está moviendo a la que está en reposo. Suponiendo que la interacción entre los dos átomos se describe apropiadamente por una simple colisión elástica entre dos esferas aisladas, que depende de dos condiciones:

1.- La energía del proyectil E_0 debe ser mucho más grande que la energía de enlace de los átomos en el blanco. Los enlaces químicos son del orden de 10 eV. Por lo tanto, E_0 debe ser mucho más grande que eso.

2.- Las reacciones nucleares y resonancias deben estar ausentes, lo que impone un límite superior a la energía del proyectil. Los procesos nucleares dependen del proyectil que se escoja y de los átomos del blanco, tal que el límite superior de E_0 varía con las circunstancias. Con un haz de H^+ (protones), los efectos nucleares pueden aparecer por debajo de 1 MeV. Para He^+ empiezan aparecer entre los 2 y 3 MeV.

Las ecuaciones de una simple colisión elástica entre dos masas M_1 y M_2 pueden ser resueltas en su totalidad, aplicando los principios de conservación de energía y momento.

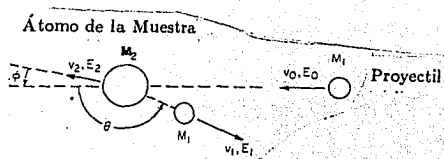


Fig. 2.3 Diagrama de una colisión elástica entre un proyectil de masa M_1 y un blanco de masa M_2

Conocemos a v_0 por $E_0 = \frac{M_1 v_0^2}{2}$ y la velocidad de la masa M_2 es 0 porque suponemos que los átomos del blanco están en reposo.

Después de la colisión tenemos v_1 y v_2 que son velocidades y $E_1 = \frac{M_1 v_1^2}{2}$ y a $E_2 = \frac{M_2 v_2^2}{2}$ energías de la masa M_1 y M_2 , respectivamente. La geometría de este problema de retrodispersión está en la Fig.2.3.

El ángulo de retrodispersión θ y el ángulo ϕ de retroceso de la masa M_2 , están definidos como números positivos. Todas las cantidades están referidas al marco de referencia del laboratorio.

La conservación de la energía y del momento paralelo a la dirección de incidencia son expresados por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{M_1 v_0^2}{2} = \frac{M_1 v_1^2}{2} + \frac{M_2 v_2^2}{2} \quad [2.2.1]$$

$$M_1 v_0 = M_1 v_1 \cos \theta + M_2 v_2 \cos \phi \quad [2.2.2]$$

$$0 = M_1 v_1 \sin \theta - M_2 v_2 \sin \phi \quad [2.2.3]$$

Eliminando a ϕ primero y después v_2 , tenemos:

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{[(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos \theta]}{M_1 + M_2} \quad [2.2.4]$$

Para $M_1 \leq M_2$ el signo + se mantiene. Ahora, definimos la razón de la energía del proyectil después de la colisión y la energía del proyectil antes de la colisión como K:

$$K = \frac{E_1}{E_0} \quad [2.2.5]$$

De la ecuación [2.2.4], obtenemos:

$$\begin{aligned} K_{M_2} &= \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 = \\ &= \left[\frac{\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \sin^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \cos \theta}{1 + \left(\frac{M_1}{M_2} \right)} \right]^2 \quad [2.2.6] \end{aligned}$$

El subíndice indica que la masa del blanco M_2 es la que se aplica el factor. El factor cinemático depende sólo de la razón de la masa del proyectil, de la masa del blanco y del ángulo de retrodispersión.

2.3 σ Sección Eficaz de Retrodispersión.

Definimos primeramente la sección eficaz diferencial de dispersión $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ experimentalmente.

El haz de partículas choca sobre la película que es mucho más grande que el haz. En un ángulo θ a partir de la dirección de incidencia encontramos a un detector ideal que cuenta cada partícula dispersada en la dirección de $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, que está definida como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{1}{Nt}\right) \left[\frac{\left(\frac{dQ}{d\Omega}\right)}{Q} \right] \quad [2.3.1]$$

donde N es la densidad de átomos del blanco por unidad de volumen y t es el ancho de la película, entonces tenemos que Nt es el número de átomos del blanco por unidad de área (densidad por área). La definición implica que el ángulo sólido $d\Omega$ es muy pequeño y que el ángulo de dispersión θ está bien definido. También la definición implica que el ancho t es mínimo, lo cual significa que la energía que pierden las partículas es virtualmente lo mismo a cualquier profundidad en el blanco.

Finalmente, el número total de partículas incidentes Q debe ser grande para que la razón $\frac{dQ}{Q}$ tenga un valor bien determinado. La sección eficaz diferencial $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ tiene las dimensiones de una área. Su significado está basado en una interpretación geométrica de la probabilidad de dispersión que resulte en una señal del detector. Uno imagina que cada núcleo de átomo presenta una área, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, para el haz de partículas incidentes. Se presupone que esta área también es muy pequeña y que los átomos del blanco están distribuidos azarosamente de tal manera que $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ de los núcleos no se traslape.

Determinamos a S como el área superficial del blanco radiado uniformemente por el haz. Entonces el número total de átomos elegibles para una retrodispersión en el blanco es $\frac{SNt d\sigma}{d\Omega}$ para el área expuesta S , y la interpretamos como la probabilidad del evento de retrodispersión que es captado por el detector, como:

$$\left(\frac{1}{d\Omega}\right) \frac{dQ}{Q} = SNt \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad [2.3.2]$$

La multiplicación por $(d\Omega^{-1})$ se introduce, porque el doble del ángulo sólido $d\Omega$ se doblará el número de cuentas dQ . Pero como se divide dQ entre $d\Omega$, esta contribución geométrica al número de cuentas dQ se elimina. La sección eficaz definida de esta manera se convierte en un valor por unidad de ángulo sólido. Cuando uno exige que todos los eventos registrados por retrodispersión que caen dentro del ángulo sólido finito Ω en vez de $d\Omega$, tenemos que la probabilidad de que un evento resulte es descrito por la integral de la sección de retrodispersión Σ :

$$\Sigma = \int_{\Omega} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) d\Omega \quad [2.3.2]$$

En la espectrometría de retrodispersión, el ángulo sólido Ω de un sistema típico de detección, está bien definido. Un detector de barrera superficial es de 10^{-2} str o menos y el ángulo de retrodispersión θ es bien medido por lo general.

Definimos a la sección eficaz de retrodispersión promedio:

$$\sigma = \left[\frac{1}{\Omega}\right] \int_{\Omega} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) d\Omega \quad [2.3.3]$$

Para ángulos pequeños del detector tenemos que $\Omega, \sigma \rightarrow \frac{d\sigma}{d\Omega}$. La sección eficaz diferencial de retrodispersión promedio es el valor usado en la espectrometría de retrodispersión y usualmente en la literatura se utiliza la convención de llamarla la sección eficaz de dispersión.

Para calcular la sección eficaz diferencial de dispersión para una colisión elástica, el principio de conservación de la energía y del momento deben ser complementados por un modelo teórico de las fuerzas que actúan entre el proyectil y los átomos del blanco. En la mayoría de los casos, estas fuerzas se describen muy bien por la repulsión Coulombiana de entre los dos núcleos. La fuerza es cada vez más grande mientras la aproximación es cada vez más cercana; es muy grande comparada con las distancias nucleares pero pequeña comparada con el radio de Bohr $a_0 = \frac{h}{\pi m_e c} = 0.53 \text{ \AA}$. Cuando suponemos esto, la sección

diferencial de retrodispersión está dada por la fórmula de Rutherford. Tenemos que para un marco de referencia del laboratorio:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right]^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} + \cos \theta \right]^2}{\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right]^2} \quad [2.3.3]$$

donde Z_1 es el número atómico del proyectil, Z_2 es el número atómico del blanco, $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon}$ carga eléctrica, E es la energía de la partícula dispersada.

2.4 Pérdida de Energía por Frenamiento.

2.4.1 Poder de Frenamiento.

Cuando una partícula energética choca con un blanco, usualmente penetra. El destino de la partícula que entra está determinado por el proceso que controla la penetración dentro del blanco, más que por colisiones por dispersión. La espectrometría de retrodispersión es un método analítico para un proceso secundario; el proceso de primer orden es la implantación de las partículas del haz dentro del blanco. Los conceptos usados para describir cómo una partícula rápida penetra al interior de la materia son explicados por conceptos energéticos.

Como la partícula viaja de algún modo a través del blanco, baja lentamente su energía cinética $E = \frac{M_1 v^2}{2}$. El monto de la energía ΔE que se pierde por la distancia Δx del desplazamiento en el interior de la muestra depende de su velocidad, de la composición y densidad del blanco del proyectil.

El experimento más simple que puede pensarse para determinar los poderes de frenamiento es tomar un blanco muy delgado y tener conocida su composición. Un haz de partículas monoenergéticas se dirige hacia el blanco. Se mide la diferencia de energía ΔE de las partículas antes y después de la transmisión a través del blanco. La energía perdida por unidad de longitud, también llamada algunas veces la energía específica que se pierde, abreviada como $\frac{dE}{dx}$, para la energía E del haz incidente es definida como: $\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} = \frac{dE(E)}{dx}$ para ese tipo de partícula y energía en ese medio. Nótese que la pérdida de energía es una cantidad positiva.

Desde los primeros días de la física nuclear, se han hecho las medidas de la pérdida de energía por unidad de longitud, para muchos tipos de proyectiles, para una multitud de

compuestos, y para la mayoría de los elementos sobre un intervalo muy amplio de energías.

Para cualquier uso de $\frac{dE}{dx}$ debemos suponerlo como conocido para cualquier energía, ya que deseamos relacionar la energía E del proyectil a cualquier profundidad x del interior de la muestra, donde la energía inicial con la que penetra el proyectil es E_0 . Generalmente, $\frac{dE}{dx}$ es una función de la energía y tiene la forma esbozada en la Fig. 2.4.



Fig. 2.4 $\frac{dE}{dx}$ como una función de la energía cinética E del proyectil

La energía E a cualquier profundidad x del interior del blanco se determina entonces por:

$$E(x) = E_0 - \int_0^x \left(\frac{dE}{dx} \right) dx \quad [2.4.1]$$

$\frac{dE}{dx}$ se define y determina normalmente como una función de E y no de x . La integral anterior por lo tanto no puede evaluarse sin el conocimiento de la energía como una función de x , $E(x)$. Pero $E(x)$ se desconoce en la ecuación. Se resuelve la dificultad considerando a x como función de E . Tenemos:

$$dx = \frac{dx(E)}{dE} dE \quad [2.4.2]$$

tal que

$$x = \int_E^{E_0} \left(\frac{dx}{dE} \right) dE = \int_E^{E_0} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad [2.4.3]$$

Para encontrar $x(E)$, uno integra sobre la función $\left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1}$. La situación se esboza en la Fig. 2.5

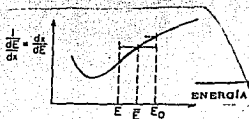


Fig 2.5 $\left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1}$ en función de la energía cinética de las partículas

Nótese que el límite superior E_0 es fijo y el límite inferior E varía, y por consiguiente x se incrementa cuando E decrece. Es frecuente remplazar la función $\frac{dE}{dx}$ por una aproximación. El procedimiento más simple es evaluar $\frac{dE}{dx}$ en la energía E_0 de la partícula incidente. Como está indicado por las líneas punteadas para determinar $x(E)$:

$$E = E_0 - \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} x \quad [2.4.3a]$$

$$x = (E_0 - E) \left(\frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} \right)^{-1} \quad [2.4.3b]$$

Este método provee una buena aproximación sólo para películas muy delgadas. A la aproximación la conocemos como la de energía superficial.

Para aproximar películas de grosor mayor, tomamos a $\frac{dE}{dx}$ evaluado en la energía promedio $\bar{E} = \frac{1}{2}(E_1 + E_0)$, tenemos:

$$E = E_0 - \frac{dE}{dx} \Big|_{\bar{E}} x \quad [2.4.4a]$$

$$x = (E_0 - E) \left(\frac{dE}{dx} \Big|_{\bar{E}} \right)^{-1} \quad [2.4.4b]$$

de tal manera que x se incrementa linealmente con $(E_0 - E)$. A esta aproximación se le llama de la energía media.

2.4.2 Sección Eficaz de Frenamiento.

El poder de frenamiento $\frac{dE}{dx}$ puede verse como un porcentaje sobre todos los procesos disipativos activados por el proyectil en el sentido de que interactúa con los átomos del blanco. Se interpreta $\frac{dE}{dx}$ como el resultado de contribuciones independientes de cada átomo expuesto al haz. Este número es $SN\Delta x$, si Δx es el ancho del blanco, S es el área radiada por el haz y N la densidad atómica del blanco. La proyección de todos esos átomos en el área S producen una densidad superficial de átomos $SN \frac{\Delta x}{S} = N\Delta x$. Esta cantidad se incrementa linealmente con Δx , entonces tenemos que la energía que se pierde es $\Delta E = \left(\frac{dE}{dx} \right) \Delta x$.

Por lo tanto ΔE es proporcional a $N\Delta x$ y define el factor de proporcionalidad como la sección eficaz de frenamiento ϵ .

$$\epsilon = \left(\frac{1}{N} \right) \left(\frac{dE}{dx} \right) \quad [2.4.5]$$

Las unidades para ϵ son $\frac{eV}{\text{atomo}}$. La diferencia entre $\frac{dE}{dx}$ y ϵ es más evidente cuando uno considera dos blancos hechos con el mismo número de átomos por unidad de área, supongamos que en un caso los átomos están fuertemente empaquetados y forman un volumen de alta densidad y en el otro caso el arreglo de su estructura es de baja densidad.

La energía ΔE transferida al blanco por las partículas rápidas deben ser las mismas en ambos casos, porque la pérdida de energía es propiedad atómica, independiente de la densidad del material.

2.4.3 La Suma Lineal de los Factores de las Secciones Eficaces de Frenamiento. (Ley de Bragg).

En una aproximación simple, el proceso por el cual una partícula pierde energía cuando se mueve a través de un medio que consiste de una secuencia azarosa de encuentros independientes entre dos partículas: el proyectil moviéndose interactúa con los electrones ligados a un átomo, en ese caso la pérdida de energía cinética es electrónica, o si el proyectil interactúa con el núcleo de los átomos la pérdida es por proceso nuclear. La situación presentada por un blanco que contiene más de un elemento difiere solo con respecto al tipo de átomos que el proyectil encuentra.

La pérdida de energía por los electrones o por la coraza atómica en cada encuentro debe ser la misma para una velocidad determinada del proyectil, despreciando las interacciones laterales de los átomos del blanco, porque la interacción es considerada por cada átomo únicamente. Este es el principio de aditividad de las secciones eficaces de frenamiento, que supone la pérdida de energía en un medio compuesto de varias especies atómicas de tal manera que las pérdidas de energías sean una suma de los elementos constituyentes, balanceando proporcionalmente su abundancia en el compuesto. El principio fue postulado por Bragg y Kleeman en 1905 para el caso especial de las moléculas.

Tenemos que el factor de frenamiento $\epsilon^{A_m B_n}$ de una molécula $A_m B_n$ o de una mezcla de composición equivalente está dada por:

$$\epsilon^{A_m B_n} = m\epsilon^A + n\epsilon^B \quad [2.4.6]$$

donde ϵ^A y ϵ^B son los factores de frenamiento de los elementos constituyentes A y B. Dada la densidad volumétrica en unidades moleculares del compuesto $A_m B_n$, $N^{A_m B_n}$, tenemos que el poder de frenamiento del compuesto es:

$$\frac{dE^{A_m B_n}}{dx} = N^{A_m B_n} \epsilon^{A_m B_n} = N^{A_m B_n} (m\epsilon^A + n\epsilon^B) \quad [2.4.7]$$

2.5 Medición de Espesores de Películas Delgadas.

La energía de las partículas incidentes es E_0 , y la energía anterior a la retrodispersión a una profundidad x es E y de la partícula que sale de la superficie es E_1 . El haz incidente es más pequeño que el blanco. La partícula incidente, la partícula que sale, la normal a la muestra están contenidas en su totalidad en un plano, tal que el ángulo de retrodispersión desde el marco de referencia del laboratorio están dadas por $\theta = 180^\circ - \theta_1 - \theta_2$, donde θ_1 y θ_2 son los ángulos entre la normal de la muestra, que es la dirección del haz incidente y la dirección de las partículas retrodispersadas, respectivamente.

Nótese que θ_1 y θ_2 están definidas como números positivos.

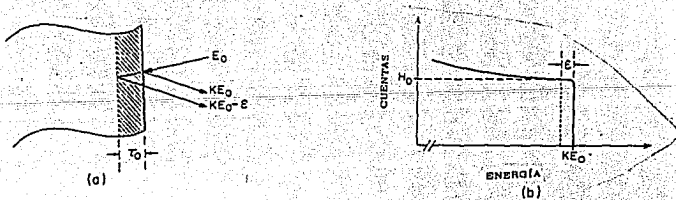


Fig. 2.6 Esquema de la aproximación geométrica de los caminos de entrada y salida de las partículas en el interior de una película delgada

Se puede relacionar la energía E con la distancia $\frac{x}{\cos \theta_1}$ de la parte incidente por

$$\frac{x}{\cos \theta_1} = - \int_{E_0}^E \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx}\right)} \quad [2.5.1]$$

donde el signo negativo es porque E es más pequeño que E_0 y $\frac{dE}{dx}$ se toma como una cantidad positiva. Similarmente, la parte $\frac{x}{\cos \theta_2}$ de la parte de la salida de la partícula está relacionada con KE y E_0 por:

$$\frac{x}{\cos \theta_1} = - \int_{KE}^{E_1} \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx}\right)} \quad [2.5.2]$$

Una interpretación gráfica de las ecuaciones la tenemos en la Fig. 2.6

Para el cálculo de los poderes de frenamiento, los segmentos gruesos dan los valores de $\frac{dE}{dx}$ para la parte de entrada desde E_0 a E y para la salida desde KE a E_1 . La diferencia $E_0 - E$ es la pérdida de energía a lo largo de la parte de entrada ΔE_{ENT} , similarmente, $KE - E_1$ es la pérdida de energía en la distancia que utiliza la partícula para salirse de la muestra ΔE_{SAL} . De acuerdo con [2.5.1] y [2.5.2] es el recíproco de la $\frac{dE}{dx}$ que debe ser integrado sobre esos dos segmentos. Esta curva recíproca está indicada en (b).

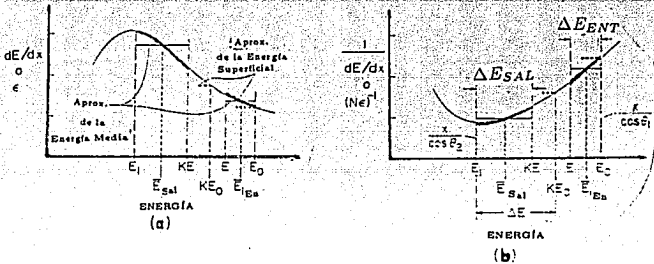


Fig. 2.7 a) ϵ vs. E b) Ne^{-1} vs. E

2.5.1 Medición de Espesores de una Película Muy Delgada.

Si uno supone un valor constante para $\frac{dE}{dx}$, en las partes de entrada y de salida, las integrales de las ecuaciones [2.5.1] y [2.5.2] se reducen a:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{ENT} \quad [2.5.3]$$

y

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{SAL} \quad [2.5.4]$$

Eliminando E de esas ecuaciones, tenemos:

$$KE_0 - E_1 = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{ENT} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{SAL} \right] x \quad [2.5.5]$$

La energía KE_0 es el inicio del espectro de retrodispersión y corresponde a la energía de las partículas dispersadas desde los átomos en la superficie del blanco. La energía E_1 es el valor medido de una partícula dispersada por un átomo a la profundidad x. Si uno introduce ΔE para la diferencia de energías entre E_1 y KE_0 .

$$\Delta E = KE_0 - E_1 \quad [2.5.6]$$

tenemos de [2.5.5]

$$\Delta E = [S] x \quad [2.5.5a]$$

donde

$$[S] = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{ENT} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{SAL} \right] \quad [2.5.7]$$

[S] se llama el factor de pérdida de energía.

Un conjunto de ecuaciones equivalentes pueden estar determinadas por las secciones eficaces de frenamiento debido a la relación con $\frac{dE}{dx}$:

$$\Delta E = [\epsilon] Nx \quad [2.5.8]$$

donde

$$[\epsilon] = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \epsilon_{ENT} + \frac{1}{\cos \theta_2} \epsilon_{SAL} \right] \quad [2.5.9]$$

se conoce como el factor de la sección de frenamiento o factor ϵ . Si se suponen a $\frac{dE}{dx}$ o ϵ como valores constantes a lo largo de cada trayectoria, entonces queda una relación lineal entre la energía ΔE , inferior a KE_0 y a la profundidad a la cual ocurren las dispersiones. Uno puede por lo tanto asignar una escala lineal a la profundidad donde ocurrió la retrodispersión.

Este resultado es derivado bajo la suposición de que $\frac{dE}{dx}$ y ϵ son constantes a lo largo del recorrido de la partícula al entrar y al salir de la muestra. Ya que esto es una aproximación, el resultado, la escala de profundidades que recorre la partícula, es también una aproximación.

2.5.2 Primera Aproximación del Poder de Frenamiento y de la Sección Eficaz de Frenamiento, para Calcular el Espesor de una Película Delgada.

Para regiones cercanas a la superficie, el ancho de la película x es pequeño y el cambio de energía por el recorrido del proyectil en el interior de la muestra también es pequeño. Entonces $(\frac{dE}{dx})_{ENT}$ se evalúa en KE_0 . Tenemos para esta primera aproximación:

$$[S_0] = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0} \right] \quad [2.5.10a]$$

o

$$[\epsilon_0] = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \epsilon(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \epsilon(KE_0) \right] \quad [2.5.10b]$$

A partir de las ecuaciones [2.5.5a] y [2.5.8], despejamos a x y obtenemos:

$$x = \frac{\Delta E}{[S_0]} \quad [2.5.11]$$

y

$$x = \frac{\Delta E}{[\epsilon_0]} \quad [2.5.12]$$

donde la sección de frenamiento y el factor de frenamiento son evaluados en $\epsilon(E_0)$ y (KE_0) , respectivamente.

2.5.3 Segunda Aproximación del Poder de Frenamiento para calcular el Espesor de una Película Delgada.

Cuando el espesor de una película delgada es mayor de $30mg/cm^2$, una mejor aproximación puede ser obtenida seleccionando un valor constante de $\frac{dE}{dx}$ o ϵ en una energía intermedia \bar{E} de la partícula que tiene en los puntos inicial y final de la trayectoria a través de la muestra. Se define:

$$[\bar{S}] = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{\bar{E}_{ENT}} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{\bar{E}_{SAL}} \right] \quad [2.5.13]$$

y

$$[\bar{\epsilon}] = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \epsilon(\bar{E}_{ENT}) + \frac{1}{\cos \theta_2} \epsilon(\bar{E}_{SAL}) \right] \quad [2.5.14]$$

donde el promedio de energías, lo suponemos:

$$\bar{E}_{ENT} \simeq \frac{1}{2}(E_0 + E) \quad [2.5.15a]$$

y

$$\bar{E}_{SAL} \simeq \frac{1}{2}(E_1 + KE) \quad [2.5.15b]$$

El valor de E es desconocido en las ecuaciones, pero puede estimarse suponiendo que $\Delta E = KE_0 - E_1$ (diferencias de energías inicial y final) que es lo conocido y suponiendo que la pérdida de energía es simétrica entre la parte incidente y la parte de salida, de tal manera que E es sustituida y aproximada por las ecuaciones [2.5.15a y b] tanto para la entrada como para la salida, obtenemos:

$$\bar{E}_{ENT} \simeq E_0 - \frac{1}{4}\Delta E \quad [2.5.16a]$$

y

$$\bar{E}_{SAL} \simeq E_1 + \frac{1}{4}\Delta E \quad [2.5.16b]$$

Cuando esos valores se usan, el método se llama aproximación del promedio de energía simétrica. La cual es en particular muy buena para el caso de $K \simeq 1$ y $\theta_1 \simeq \theta_2$, además de tener la ventaja de ser muy simple.

2.6 Interpretación de la Altura de un Espectro de Energía para una Película Delgada. Método Alternativo para Medir el Espesor de una Película.

El eje de energía de un espectro de retrodispersión y la distancia que atraviesa el proyectil al entrar y salir de la muestra están relacionados por una dependencia funcional.

Cada ancho de energía de un canal i en el multicanal es la imagen del interior de una capa de la muestra de un ancho τ_i . El número de cuentas H_i en el canal está determinado por dos factores: el ancho de la monocapa y del número de los centros dispersores (átomos) en esa monocapa.

El problema básico es relacionar el número de cuentas H_i al número de centros retrodispersores por unidad de área, $N\tau_i$, en la monocapa de ancho τ_i , a la profundidad x_i la cual corresponde al ancho de energía ξ y a la posición $E_{1,i}$ del canal i en el espectro de energía, como está indicado en la Fig. 2.6.

De las condiciones dadas en la Fig. 2.6, en el cual un haz uniforme que incide sobre una muestra, que es más grande que el área del haz, tenemos que el número total de partículas detectadas A , puede describirse a partir de la ecuaciones [2.3.1] y [2.3.2]:

$$A = \sigma \Omega Q N t \quad [2.6.1]$$

por lo que, tenemos que el total de las partículas detectadas por un canal i es

$$H_i = \sigma(E_i) \Omega Q N \tau_i \quad [2.6.2]$$

donde $\sigma(E_i)$ es la sección eficaz de dispersión evaluada en la energía E_i promediada sobre el ángulo sólido Ω , definido por el detector, Q es el número total de partículas incidentes sobre la muestra y N es la densidad atómica del elemento de la muestra. Este resultado es correcto sólo para una incidencia normal del haz, porque $N\tau_i$ determina correctamente el número de átomos en una unidad de área perpendicular al haz. Para $\theta_1 > 0$, la trayectoria del haz atraviesa las capas i teniendo que recorrer una distancia $\frac{\tau_i}{\cos \theta_1}$ y no τ_i . El número de átomos por unidad de área por la carga del haz incrementado, en su acción de atravesar la muestra para un recorrido mayor $\frac{1}{\cos \theta_1}$, el caso general es:

$$H_i = \frac{\sigma(E_i) \Omega Q N \tau_i}{\cos \theta_1} \quad [2.6.3]$$

Si se conoce donde empieza la capa y donde termina en el espectro de energía de un cierto elemento. Tenemos que el total de partículas detectadas para ese elemento es:

$$\sum_{i=n}^m H_i = \sum_{i=n}^m \frac{\sigma(E_i) \Omega Q N \tau_i}{\cos \theta_i} \quad [2.6.4]$$

La fórmula [2.6.4] nos permite reproducir el espectro de energía.

2.7 Medición de la Estequiometría de un Compuesto en una Película Delgada.

Consideremos el caso de una mezcla de dos elementos monoisotópicos A y B. El espectro de una muestra de dos elementos es como la Fig. 2.8.

Este espectro de energía consiste en una superposición de dos señales generadas por los elementos A y B en la muestra. El perfil de cada señal está definido por el factor cinemático K de esos dos elementos.

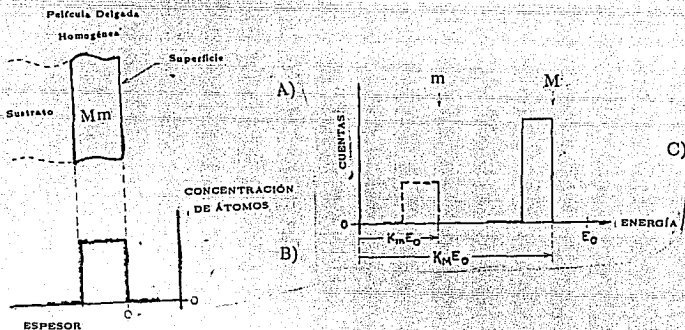


Fig 2.8 Representación de un compuesto de una película delgada. (a) Dispositivo experimental (b) Perfil de concentraciones (c) Espectro de retrodispersión

El elemento más pesado siempre está a la derecha del ligero. La expresión para la altura de un espectro en una retrodispersión de los elementos A y B son tomados de la expresión para un blanco monoelemental.

$$H_A = \frac{\sigma_A(E_0) \Omega Q N_A^{AB} \tau_A}{\cos \theta_1} \quad [2.7.1]$$

y

$$H_B = \frac{\sigma_B(E_0)\Omega Q N_B^{AB} \tau_B}{\cos \theta_1} \quad [2.7.2]$$

donde N_A^{AB} y N_B^{AB} son el número de átomos A y B por unidad de volumen.

Los anchos de las películas τ_A y τ_B se escogen para las partículas que son dispersadas dentro de las capas que tienen energías entre $K_A E_0$ y $K_A E_0 - \Delta E_A$ o $K_B E_0$ y $K_B - \Delta E_B$.

Suponemos que hay dos superficies en la misma muestra, ya que las partículas dispersadas por el elemento A son diferentes a las dispersadas por el elemento B. Tenemos entonces que el ancho del espectro de los elementos está dado por la [2.5.14].

$$\Delta E_A = [\epsilon_0]_A^{AB} N_A^{AB} \tau_A = [S_0]_A^{AB} \tau_A \quad [2.7.3]$$

y

$$\Delta E_B = [\epsilon_0]_B^{AB} N_B^{AB} \tau_B = [S_0]_B^{AB} \tau_B \quad [2.7.4]$$

donde N^{AB} es el número de unidades moleculares $A_m B_n$ por unidad de volumen. Ya que tenemos

$$N_A^{AB} = m N^{AB} \quad [2.7.5a]$$

y

$$N_B^{AB} = n N^{AB} \quad [2.8.5b]$$

Para calcular la estequiometría, tenemos que es suficiente utilizar las alturas superficiales.

$$H_{A,0} = \frac{\sigma_A(E_0)\Omega Q m N^{AB} \Delta E_A}{[S_0]_A^{AB} \cos \theta_1} \quad [2.7.6a]$$

y

$$H_{B,0} = \frac{\sigma_B(E_0)\Omega Q n N^{AB} \Delta E_B}{[S_0]_B^{AB} \cos \theta_1} \quad [2.7.6b]$$

Las razones de las alturas son:

$$\frac{H_{A,0}}{H_{B,0}} = \frac{\sigma_A(E_0)}{\sigma_B(E_0)} \frac{m \Delta E_A}{n \Delta E_B} \frac{[S_0]_B^{AB}}{[S_0]_A^{AB}} \quad [2.7.7]$$

Despejamos $\frac{m}{n}$

$$\frac{m}{n} = \frac{H_{A,0} \Delta E_B \sigma_B(E_0)}{H_{B,0} \Delta E_A \sigma_A(E_0)} \frac{[S_0]_A^{AB}}{[S_0]_B^{AB}} \quad [2.7.8]$$

La cual nos proporciona directamente la relación de elementos en la muestra.

Capítulo 3. Reacciones Nucleares Resonantes (RNRA).

Este capítulo se basa en el libro de L. C. Feldman, et al., ref. [4] y en la ref. [5]

3.1 Introducción.

Existen tres diferentes clases de interacciones nucleares, las cuales se utilizan para el análisis de materiales:

1.- Una partícula cargada puede dispersarse elásticamente por un núcleo con carga eléctrica, como en la retrodispersión de Rutherford.

2.- Las partículas incidentes pueden excitar el núcleo a un estado de energía más alto (análogo a la excitación de un electrón a un estado de energía más alto utilizado en la espectroscopía atómica); el núcleo puede entonces desexcitarse por emisión de rayos gama (γ).

3.- Un núcleo diferente puede formarse como resultado de una reacción nuclear.

En la mayoría de las reacciones nucleares, tenemos dos partículas o núcleos interactuando para formar dos diferentes núcleos. Tenemos



Cualquier reacción nuclear debe cumplir ciertos requerimientos, y uno es que la suma de los números atómicos y de masa de los reactantes y de los productos deben estar balanceados. Es decir,

$$Z_a + Z_b = Z_c + Z_d$$

y

$$A_a + A_b = A_c + A_d$$

Donde la masa está intercambiada, (Principio de Conservación de la Energía).

Considérese la irradiación de un núcleo por un flujo de partículas. Estas partículas no podrán reaccionar con dicho núcleo a menos que las partículas tengan una energía comparable a la barrera Coulombiana, $(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{R})$ (R radio del átomo), de los átomos del blanco. Si los protones tienen suficiente energía cinética para vencer la barrera Coulombiana, entonces

el núcleo blanco los captura y forman un núcleo compuesto. En el modelo de núcleo compuesto, se supone que la energía de excitación está distribuída azarosamente entre todos los nucleones (protón o neutrón), con el resultado de que ninguno de los nucleones tiene suficiente energía para escapar inmediatamente y por lo tanto el núcleo compuesto tiene una vida media del orden de 10^{-14} a 10^{-18} s que es grande comparado con el tiempo que le toma a un nucleón atravesar un núcleo 10^{-21} a 10^{-22} s. Cuando el núcleo compuesto está excitado, puede desexcitarse en diferentes formas, emitiendo rayos γ , protones, neutrones, partículas alfa, etc.

Las secciones eficaces para reacciones nucleares en general no pueden determinarse por una simple función analítica. El tratamiento de Breit-Wigner para las secciones eficaces de resonancias es del tipo cuantitativo. La probabilidad de la reacción $X(a, b)Y$ (notación utilizada para representar las reacciones nucleares) es denotada por la sección eficaz de reacción nuclear $\sigma(a, b)$, de acuerdo con los pasos para formar el núcleo compuesto desde el punto de vista de las reacciones nucleares. $\sigma(a, b) = \sigma_c(a) \times$ (La probabilidad de emisión de b) [3.1.1] donde $\sigma_c(a)$ es la sección eficaz para la formación del núcleo compuesto. La probabilidad relativa para la emisión de b está dada por $\frac{\Gamma_b}{\Gamma}$, donde Γ_b es el coeficiente de transición para la emisión de b, también llamado anchura de nivel parcial para b, y Γ es la anchura de nivel total $\Gamma = \frac{\hbar}{\tau}$, donde la τ es la vida media para un estado. Entonces tenemos que [3.1.1]:

$$\sigma(a, b) = \sigma_c(a) \cdot \frac{\Gamma_b}{\Gamma} \quad [3.1.2]$$

En general, los valores de la sección eficaz de reacción y la anchura de niveles dependen de la energía de la partícula incidente, la carga y la masa del blanco. En la forma más simple, la fórmula de Breit-Wigner determina los valores de la sección eficaz de reacción en la vecindad de un nivel resonante del núcleo compuesto, formada por una partícula incidente con momento angular cero. Bajo esas condiciones, la fórmula es:

$$\sigma(a, b) = \frac{\lambda^2}{4\pi} \frac{\Gamma_a \Gamma_b}{(E - E_0)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \quad [3.1.3]$$

donde λ es la longitud de onda de de Broglie para la partícula incidente ($\lambda = \frac{h}{m v}$),

E_0 es la energía en el pico de la resonancia, E la energía de la partícula incidente y Γ_a es la anchura del nivel parcial para la emisión de (a) en el caso de la reacción inversa. Es claro de esta ecuación que la sección eficaz de reacción tendrá su máximo para $E = E_0$.

Las reacciones nucleares también obedecen las siguientes leyes de conservación de la energía:

- 1.- La conservación de nucleones (A)
- 2.- Conservación de la Carga (Z)
- 3.- Conservación de Masa-Energía (E)
- 4.- Conservación de Momento (p)

Si las masas en reposo de los reactantes y de los productos de una reacción nuclear se suman, existe una diferencia entre los dos porque masa y energía pueden intercambiarse de acuerdo a la ecuación:

$$E = mc^2$$

donde E es la energía que corresponderá a una emisión o a una absorción de energía. Por lo tanto una reacción nuclear completa debe escribirse en la forma



donde Q es la energía de balance, usualmente determinada en MeV. Si la energía es obtenida por la reacción, el valor de Q será positiva (reacción nuclear exoenergética).

Las radiaciones que se emiten por la reacción nuclear son características del núcleo excitado. Entonces, la existencia de un conjunto único de niveles de energía bien conocidos en el átomo o el núcleo es lo que permite el uso de las radiaciones emitidas como una identificación de la fuente.

3.2 Técnica del Método de Resonancia.

Muchas reacciones nucleares tienen la propiedad de que la producción de la reacción exhibe uno o varios picos estrechos o "resonancia" como una función de la energía de bombardeo. Tales resonancias son medidas experimentalmente variando la energía del haz incidente en pequeños incrementos y midiendo la cantidad de radiación emitida por unidad de incidencia del haz para cada energía. Si la resonancia es lo suficientemente estrecha, se puede utilizar para la determinación de perfiles de concentración. En el uso del método de Resonancia en medición de concentraciones de elementos en una muestra, se aprovecha la

ventaja de la forma del pico de la reacción nuclear y de la sección eficaz de reacción como una función de energía.

El método consiste en hacer medidas del producto de reacción (más frecuentemente rayos γ) tal que para la interacción entre el haz incidente y las impurezas de átomos sean una función de la energía del haz incidente. Iones incidentes teniendo una energía E_0 ($E_0 \geq E_R$), donde E_R es la energía de resonancia, pierden lentamente energía en el interior de la muestra hasta llegar a la energía útil E_R alcanzando una cierta profundidad (x), donde la reacción nuclear ocurrirá y será proporcional a la concentración de impurezas. La profundidad (x) y la energía del haz incidente E_0 están relacionadas a través de la ecuación:

$$E_0 = E_R + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{ent} \frac{x}{\cos \theta_1} \quad [3.2.1]$$

donde θ_1 es el ángulo entre el haz incidente y la normal de la superficie de la muestra. El poder de frenamiento $(\frac{dE}{dx})_{ent}$ para el haz incidente lo supone como constante. Un análisis más elaborado es tomar en detalle la función de la sección eficaz de reacción, energía de straggling y otros factores. El análisis por reacciones nucleares resonantes (RNRA) es un método de determinación de la concentración absoluta (átomos/cm²) de impurezas de elementos ligeros en el interior de una muestra.

3.3 Breve Explicación de la Interacción de Rayos Gama en un Detector de Centelleo.

Tenemos en la Fig. 3.1 un diagrama de un detector de centelleo. El fotón que incide con energía E_γ , inicialmente tiene la posibilidad de tener una dispersión del tipo Compton, absorción fotoeléctrica, conversión a par electrón-positrón, si la $E_\gamma > 1.02$ MeV, o en algunos casos puede ser absorbido o dispersado por un núcleo.

Si el fotón es dispersado por efecto Compton el resultado es un electrón por dispersión Compton y un fotón dispersado con energía disminuida. La energía del electrón puede ser absorbida por ionización, excitación de las moléculas del cristal, o por emisión Bremsstrahlung.

El fotón dispersado por efecto Compton puede ser absorbido por el mismo proceso que sufrió el fotón inicial y por lo tanto el ciclo se repite otra vez. Cuando toda la energía de los

fotones que incidieron en el cristal fueron absorbidas, el detector nos da un pulso de salida proporcional a la energía inicial E_γ ; no obstante, para cualquier estado del proceso de absorción, ya sea que uno o más de los electrones, positrones o fotones escape del cristal, el pulso del detector es proporcional a la energía total E_γ , menos la pequeña energía ocupada para la fuga de fotones o partículas.

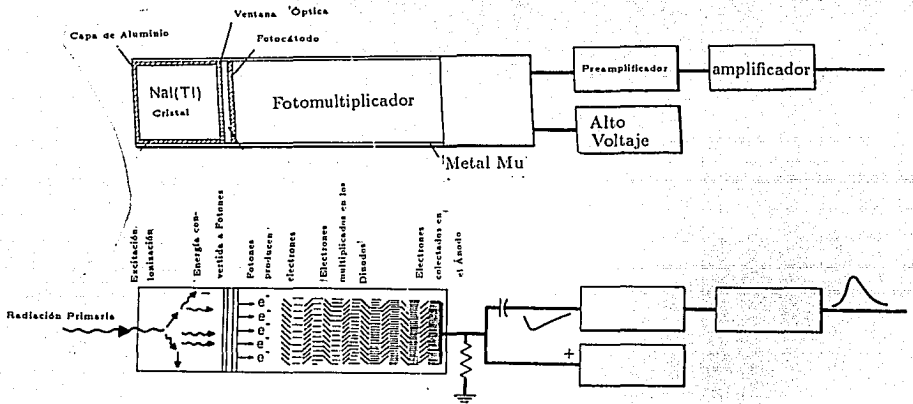


Fig 3.1. Esquema de un detector de Centelleo de NaI(Tl).

La interpretación de un espectro de energía de un detector de centelleo es: el primer fotopico corresponde a la energía de los fotones que incidieron inicialmente debido a la completa absorción, el perfil que sigue al fotopico se conoce como perfil de Compton y es debido a fotones producidos por electrones por dispersión Compton y los fotones dispersados producen energías de dispersión en el cristal. Un tercer pico se puede presentar y es llamado pico de retrodispersión de Compton y es debido a las dispersiones sufridas por los fotones en el interior del material en estudio, pero al estar cerca del detector estos fotones alcanzan a ser absorbidos por el cristal.

Cuando el fotón inicial, incidente en el cristal tiene una energía más grande que 1.022 MeV, se pueden crear un par positrón-electrón. El electrón puede ser absorbido vía ionización o excitación de las moléculas o emisión Bremsstrahlung. El positrón también sufre esos procesos, pero tendrá energía cero cuando se aniquila con un electrón produciendo dos fotones de 0.511 MeV menor a la energía del fotón inicial.

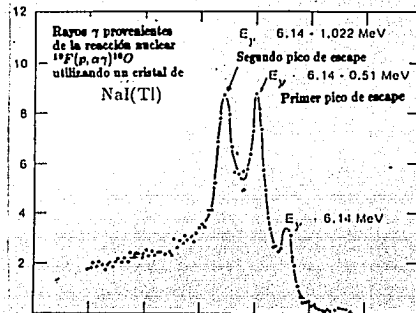


Fig 3.2 Picos de escape producidos dentro del cristal NaI(Tl).

En la Fig. 3.2, tenemos el espectro de un rayo gama de 6.14 MeV detectado con un cristal NaI(Tl) de 2" x 2" de diámetro. Se muestran el primer y segundo pico de escape para los fotones en aniquilamiento.

3.4 La Determinación de Perfiles de Flúor en Películas Delgadas por la Técnica de Resonancia Nuclear de $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$.

En la Fig. 3.3 se observan varias resonancias a diferentes energías en el sistema $^{19}\text{F}+p$. Para el cálculo de perfiles de flúor se utiliza la resonancia de 340 keV con un ancho de resonancia de 2.4 keV, que tiene la propiedad de tener una alta sección eficaz de reacción.

El número de rayos gamas observados para la energía del haz incidente en una película delgada que contiene flúor es proporcional a:

$$N(E_0) = \int_{E_0}^0 \int_0^x C(x) \sigma_r(E) W(E_0, E, x) dx dE \quad [3.4.1]$$

donde $C(x)$ es función de concentración del flúor en la película. La expresión $\sigma_r(E)$ es la sección eficaz de la reacción $(p, \alpha\gamma)$ como función de la energía instantánea E del protón, su forma sería igual al tratamiento clásico de Breit-Wigner, con la anchura característica de la resonancia. A esta anchura debe agregarse una corrección debida a la resolución en la energía del haz (≈ 1 keV). $W(E_0, E, x)$ corresponde a la probabilidad de que un protón de energía inicial E_0 tenga una energía E a la profundidad x . Para W se usa una curva Gaussiana cuyo máximo se encuentra a una energía dada a la profundidad x y cuya semianchura es la suma de cuadrados de la resolución original del haz y el esparcimiento (straggling) producido al pasar los protones por el espesor x . El poder de frenamiento y el esparcimiento se calculan de la fórmula cerrada de Montenegro.

Cuando la matriz es un compuesto se suman los frenamientos usando la ley de Bragg. La ecuación [3.4.1] se calcula por un programa para computadora.

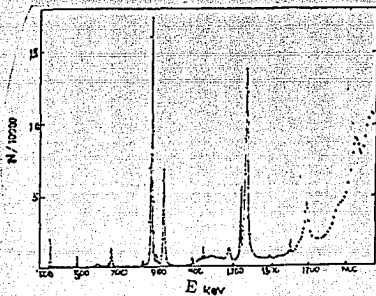


Fig. 3.3 Reacción Nuclear $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$

Capítulo 4. Difracción de Rayos x

Este capítulo se basa en el libro de B. D. Cullity, ref. [7] y la tesis de Licenciatura de B. Millán M. ref. [8]

4.1 Geometría de los Cristales.

Un sólido cristalino se caracteriza por tener un alto grado de orden en la forma como se agrupan los átomos o moléculas que componen el material. De manera más exacta un sólido cristalino o cristal es la repetición traslacional periódica tridimensional de largo alcance de un motivo atómico o módulo mínimo material.

Al conjunto de motivos atómicos se le llama red cristalina. La red cristalina está constituida por los mismos átomos del material si se asocia a cada motivo atómico del cristal un punto en el mismo lugar del motivo atómico, se genera un arreglo de puntos llamado la red puntual espacial, que es una abstracción de la red cristalina, la cual nos permite estudiar los cristales con mayor facilidad.

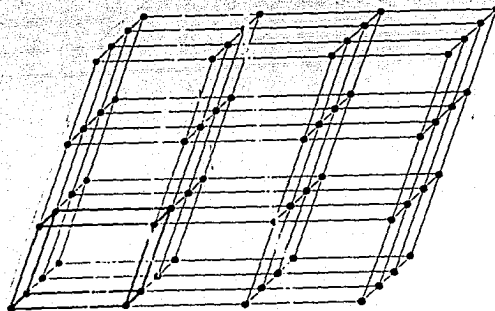


Fig. 4.1 Red Puntual

Todos los puntos de la red tienen los mismos alrededores y son idénticos en posición relativa dentro del motivo atómico. Si se escoge un punto de la red como origen se puede crear un sistema de referencia a partir de tres vectores linealmente independientes. Cuando estos vectores van de un punto de red a su vecino más cercano se les llama vectores primitivos. Con estos vectores se puede formar un paralelepípedo que tenga puntos de red únicamente en sus vértices. A tal paralelepípedo se le llama celda primitiva. Cuando los

vectores definen una celda que refleja la simetría de la red puntual se les llama vectores unidad y determinan la celda unidad. Las magnitudes de la celda unidad y los ángulos que forman entre ellos se denotan a , b , c , α , β , γ y se les llama parámetros de red.

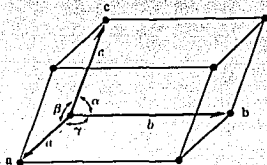


Fig. 4.2 Celda Unitaria

4.1.1 Distancias Interplanares.

Una de las propiedades de la red puntual es que se puede representar por conjuntos de planos paralelos igualmente espaciados. Sin embargo esta representación no es única, pues una red como tal posee infinidad de conjuntos de planos con estas propiedades. La práctica ha demostrado que es conveniente denominar de alguna manera estos conjuntos de planos pues están íntimamente ligados a observaciones experimentales. Para denominar a una familia de planos se utilizan los índices de Miller.

El proceso de asignación de índices de Miller es el siguiente:

- a) Se selecciona de entre toda la familia de planos, el plano más cercano al origen.
- b) Se toman los valores fraccionales de las intersecciones de este plano con los vectores unidad.
- c) Se toman los valores fraccionales de las intersecciones fraccionales.
- d) Se toman los números primos relativos entre sí. A estos números se les llama índices de Miller, y se denotan por hkl .

Entonces un plano se denota por (hkl) y una familia de planos (hkl) por $[hkl]$. A la distancia entre dos planos adyacentes de una familia de planos racional dada se le llama **distancia interplanar** por, d_{hkl} , de la familia de planos hkl , y los parámetros de red.

4.1.2 Redes de Bravais y Sistemas Cristalinos.

Cualquier punto de la red puntual representa la posición de un módulo mínimo material del cristal. En este conjunto de puntos, que es la red puntual espacial, dos puntos cualesquiera tienen idénticos alrededores. Y de acuerdo a la forma como se contruye, es claro que pueden existir muchos tipos diferentes de redes, cada una con simetrías diferentes. En 1848 August Bravais demostró que solamente existen 14 tipos espaciales diferentes. Esta deducción puede hacerse apilando todos los tipos de redes planas permitiendo que los ejes de simetría entre los diferentes planos sean consistentes.

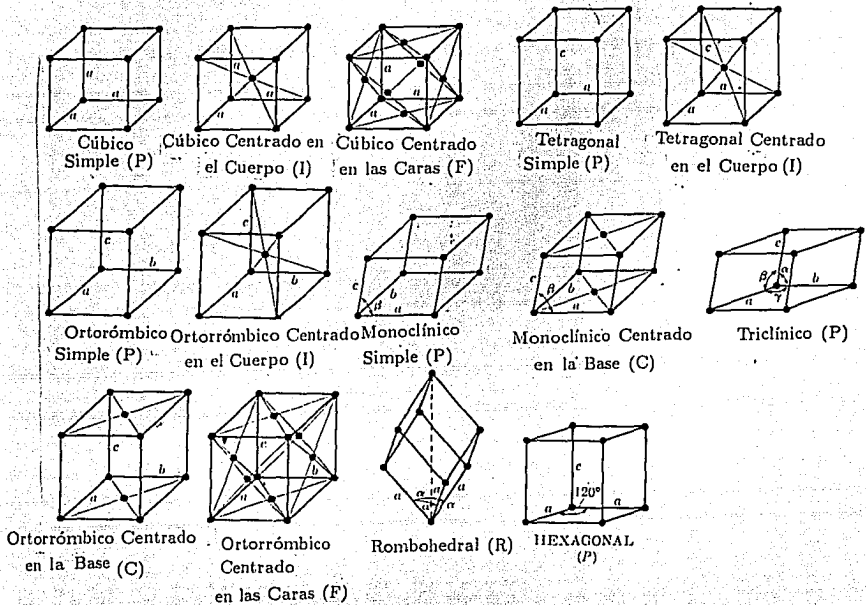
Los tipos de redes planas consistentes con las traslaciones periódicas, da lugar a únicamente cinco tipos generales de red: paralelogramo (P), triángulo equilátero (E), cuadrado (S), rectángulo (R) y diamante (D).

Los grupos puntuales planos son consistentes con la distribución de los elementos de simetría en los cinco tipos de redes planas.

Las celdas que sólo tienen puntos de red en sus vértices se llaman celdas primitivas, y se les denomina con P. Las celdas que tienen puntos adicionales en las caras de las celdas y en el centro de las celdas se les denomina de acuerdo a la posición de estos puntos.

Todos los cristales poseen uno de los 14 tipos de redes espaciales. Estas redes pueden expresarse analíticamente escogiendo un sistema de coordenadas. Las expresiones más simples se obtienen cuando los ejes coordenados se seleccionan colineales a los ejes de simetría del cristal. Una celda primitiva no siempre coincide con los ejes coordenados aunque éste sea el sistema de referencia más natural. Las aristas de estas celdas forman los sistemas de referencia comunmente utilizados. A estos ejes coordenados se les llama ejes cristalográficos.

Fig. 3 Las Redes de Bravais.



Al conjunto de clases cristalinas representadas por los mismos ejes cristalográficos se le llama sistema cristalino. Existen siete sistemas diferentes:

1.- Sistema Cúbico, tres ejes iguales con los ángulos iguales a 90° , red de Bravais a) simple (P) b) Centrado en el Cuerpo (I) c) Centrado en las Caras (F).

2.- Sistema Tetragonal, los tres ejes en ángulo recto y dos de los ejes iguales, red de Bravais a) Simple (P) b) Centrado en el Cuerpo (I).

3.- Sistema Ortorrómico, los tres ejes desiguales en ángulos rectos, red de Bravais a) Simple (P) b) Centrado en el Cuerpo (I) c) Centrado en las Caras d) Centrado en las bases (C).

4.- Sistema Rombohedral, los tres ejes iguales con los ángulos a la misma inclinación, red de Bravais a) Simple (R).

5.- Sistema Hexagonal, los ejes coplanares en 120° y el tercero en ángulo recto, red de Bravais a) Simple (P).

6.- Monoclínico, los tres ejes desiguales y un par de ángulos iguales a 90° y el tercer diferente, red de Bravais a) Simple (P) b) Centrado en las bases (C).

7.- Triclínico, los tres ejes desiguales con inclinación diferente y ninguno en ángulo recto, red de Bravais a) Simple (P).

4.2 Difracción de Rayos x.

4.2.1 Ley de Bragg.

La difracción de rayos x por cristales es un fenómeno en el cual interviene un número grande de átomos. Ya que los átomos están arreglados periódicamente sobre la red cristalográfica, los rayos x que son dispersados por la red, tienen relaciones de fase definidas entre ellos. Estas relaciones de fase son tales que para la mayoría de las direcciones ocurre interferencia destructiva, pero en algunas direcciones de la dispersión sucede la interferencia constructiva, que ocurre de tal manera que se forman los haces por difracción de rayos x. Se puede considerar que en el cristal se definen familias de planos paralelos en la red puntual espacial, teniendo cada grupo de planos una separación característica. Esta idea fue sugerida por W. L. Bragg en 1913 y a los planos se les conoce como planos de Bragg.

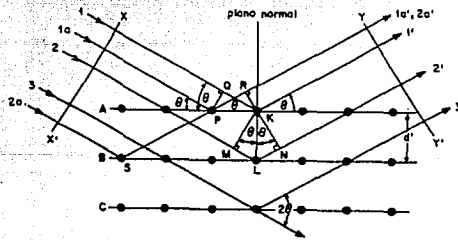


Fig. 4.4 Condición para la Difracción de Rayos x según Bragg.

Supongamos que el haz de rayos x de longitud λ incide formando un ángulo θ con un cristal que contiene a las familias de planos de Bragg separados entre sí por una distancia d . El haz llega al punto de red A en el primer plano y al punto B en el siguiente. Cada uno de ellos dispersa al haz incidente en todas las direcciones del espacio. La interferencia

constructiva tendrá lugar solamente entre aquellos rayos dispersados que sean paralelos y cuyos recorridos difieren exactamente en λ , 2λ , 3λ , 4λ , etc. La diferencia debe ser $n\lambda$, siendo n un número entero. La primera condición que deben seguir las trayectorias, es que los rayos x que chocan con los puntos de red A y B es que el ángulo común de dispersión sea igual al ángulo de incidencia θ del haz original. La segunda condición es que:

$$2 d \cdot \text{sen}\theta = n \lambda \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad [4.2.1]$$

ya que la trayectoria que sigue un rayo x que rebota en el punto de red B debe recorrer la distancia $2 d \text{ sen}\theta$ más que el rayo x que choca en el punto de red A. A esta condición se le llama Ley de Bragg.

Esta relación entre interferencias constructivas y la periodicidad de la red es fundamental al momento de comparar la dispersión de rayos x por sólidos. En una gráfica de intensidad dispersada vs. 2θ por un sólido cristalino los picos que se presentan en ciertos ángulos con ciertas intensidades, son los haces difractados. Para sólidos y líquidos amorfos se tiene una estructura caracterizada en su mayoría por una carencia de periodicidad y por una tendencia al "orden" en un solo sentido en el cual los átomos están equitativamente distribuidos y empaquetados y muestran una preferencia estadística para distancias interatómicas particulares. El resultado es una curva de dispersiones de rayos x mostrando uno o dos perfiles de dispersión.

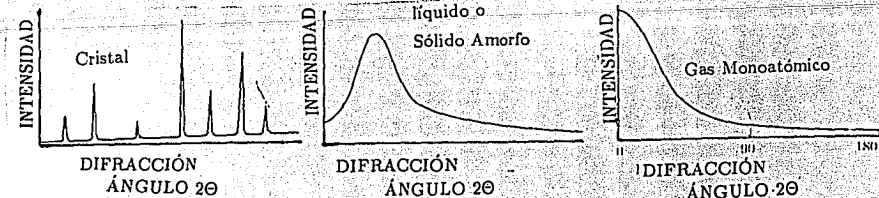


Fig. 4.5 Esquema Comparativo de la Difracción de Rayos x por Cristales, Sólidos Amorfos, Líquidos, y gases Monoatómicos.

4.3 Intensidad de los Rayos Difractados.

4.3.1 Dispersión de Rayos x por un Electrón.

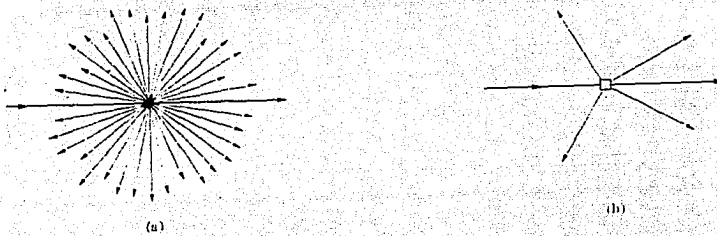


Fig. 4.6 a) Dispersión por un Átomo b) Difracción por un Cristal.

Un haz de rayos x es una onda electromagnética caracterizada por un campo eléctrico el cual varía sinusoidalmente con el tiempo para cualquier punto del haz. Ya que un campo eléctrico ejerce una fuerza sobre cualquier partícula cargada tal como el electrón, el campo eléctrico oscilatorio de un haz de rayos x interactuará a cualquier electrón que encuentre dentro de su movimiento oscilatorio alrededor de la posición promedio.

Entonces tenemos que un electrón acelerado o desacelerado emite una onda electromagnética debido al movimiento que le provoca el rayo x incidente. Entonces es cuando se dice que el electrón dispersa los rayos x, cuando se emite esta onda electromagnética.

El haz dispersado tiene la misma longitud de onda y frecuencia que el haz incidente, y se dice que es coherente con el incidente, ya que existe una relación entre la fase del haz dispersado y la del haz incidente, productor del fenómeno.

J. J. Thomson encontró que la intensidad de los rayos x dependen del ángulo de dispersión, además encontró que la intensidad I del haz dispersado por un electrón de carga e y masa m a una distancia r , tomando como origen al electrón , está determinada por:

$$I = \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4 \epsilon} I_0 \sin^2 \alpha \quad [4.3.1]$$

donde I_0 = Intensidad del haz incidente, c = velocidad de la luz y α = al ángulo entre la dirección de dispersión del rayo x y la dirección de aceleración del electrón.

Supongamos al haz incidente moviéndose en la dirección Ox , y encuentra a un electrón en O . Para conocer la intensidad en P en el plano xz donde OP está inclinado a un ángulo de dispersión 2θ con el haz incidente. El haz incidente no polarizado tiene un vector eléctrico E en una dirección azarosa en el plano yz . Este haz se puede descomponer en dos componentes, E_y y E_z (vectores) donde,

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2$$

En promedio E_y es igual E_z , ya que la dirección de E es completamente azarosa, por lo tanto

$$E_y^2 = E_z^2 = \frac{E^2}{2}$$

La intensidad de esas dos componentes del haz incidente es proporcional al cuadrado de sus vectores eléctricos. Por lo tanto

$$I_{0y} = I_{0z} = \frac{I_0}{2}$$

La componente y del haz incidente acelera al electrón en la dirección Oy . Esto produce un haz dispersado cuya intensidad en P es:

$$I_{py} = I_{0y} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4 \epsilon}$$

ya que α y $OP = \frac{\pi}{2}$.

Similarmente, la intensidad de la dispersión en la componente z está dada por:

$$I_{pz} = I_{0z} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4 \epsilon} \cos^2 2\theta$$

ya que $\alpha = \frac{\pi}{2} - 2\theta$ y $\sin(\frac{\pi}{2} - 2\theta) = \cos(2\theta)$.

La intensidad total de dispersión en P , se obtiene sumando las intensidades de estas 2 componentes dispersadas:

$$I_p = I_{py} + I_{pz} =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4 \epsilon} (I_{0y} + I_{0z} \cos^2 2\theta) = \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4 \epsilon} \left(\frac{I_0}{2} + \frac{I_0}{2} \cos^2 2\theta \right) = \\
&= I_0 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4 \epsilon} \quad [4.3.2]
\end{aligned}$$

Está es la ecuación de Thomson para la dispersión de un haz de rayos x por un electrón. Al factor $\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)$ se le conoce como el factor de polarización.

4.3.2 Dispersión de Rayos x por un Átomo.

Cuando un haz de rayos x se encuentra a un átomo, cada electrón del átomo dispersa parte de la radiación coherente satisfaciendo la ec. de Thomson. El efecto neto es que la dispersión coherente por un átomo se debe sólo a los electrones contenidos en el átomo, ya que el núcleo del átomo tiene, una masa mucho más grande con respecto a la de los electrones, para poder oscilar con la energía del rayo x incidente.

La dispersión coherente por un átomo para un ángulo ($2\theta = 0$) con respecto a los rayos incidentes es la adición de las ondas dispersadas. Esto se debe a que las ondas dispersadas por todos los electrones del átomo están en fase y las amplitudes de todas las ondas dispersadas pueden sumarse directamente, lo que no sucede para otras direcciones de la dispersión.

Una forma de visualizar el fenómeno es si consideramos que los electrones de un átomo están situados en diferentes puntos en el espacio cada uno a diferente fase con las ondas incidentes que son dispersadas por los electrones.

Definimos a la cantidad f , como el factor atómico de dispersión, el cual es usado para describir la "eficiencia" de la dispersión de un átomo para determinada dirección:

$$f = \frac{\text{Amplitud de la onda dispersada por un átomo}}{\text{Amplitud de la onda dispersada por un electrón}}$$

Tenemos que para cuando $f = Z$ (No. atómico), el ángulo es el de mínima 2θ . Conforme 2θ se incrementa, las ondas dispersadas por cada electrón salen de fase y f decrece. Así la diferencia de fase en las ondas dispersadas ocurre para cualquier dirección diferente a la del haz incidente. El factor de dispersión atómica depende de la longitud de onda del haz incidente para cada átomo.

4.3.3 Dispersión de Rayos x por una Celda Unitaria.

Para llegar a una expresión de la intensidad de un haz difractado debemos considerar la dispersión coherente en la que se toma en cuenta al total de los átomos que forman la cristal, es decir que toma en cuenta a los átomos que se encuentran acomodados en arreglos periódicos en el espacio y que la radiación dispersada está severamente restringida a ciertas direcciones. La radiación dispersada que cumple las anteriores condiciones son el conjunto de haces difractados. Estos haces existen cuando la ley de Bragg se presenta. La ley puede explicar para un cierto conjunto de planos atómicos, de los cuales deseamos encontrar la intensidad del haz difractado como una función de la posición de los átomos.

Las diferencias de fases de las ondas dispersadas ocurren para los electrones de cada átomo en la celda puntual, y solo se encuentran en fase cuando la interferencia es constructiva. La diferencia de fases entre la onda dispersada por un punto de la red B y la onda dispersada por el punto de red A en el origen es:

$$\phi = 2\pi(hu + kv + lw)$$

donde hkl son los índices de Miller de la familia de planos que satisfacen la ley de Bragg y uvw son los índices de Bravais, que representan la posición relativa a las magnitudes de los ejes de la celda del punto B. Esta relación es general y aplicable a una celda puntual de cualquier forma.

La mejor forma de representar a una onda dispersada es como una función exponencial compleja, $Ae^{i\phi}$, donde la amplitud de la onda dispersada por un átomo es el factor atómico de dispersión ya que la amplitud de la onda dispersada por un electrón la tomamos como igual a 1.

$$Ae^{i\phi} = fe^{i2\pi(hu+kv+lw)}$$

Entonces, la intensidad de una onda es proporcional al cuadrado de las amplitudes $A^2 = f^2$. El resultado de las ondas dispersadas por todos los átomos de la celda puntual se llama el factor de estructura F.

$$F_{hkl} = \sum_1^n f_n e^{i2\pi(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad [4.3.3]$$

donde n es el número de átomos diferentes en la celda, f_n , el factor de dispersión del atómico del átomo, hkl los índices de Miller de la familia de planos que satisfacen la ley de Bragg y u_n, v_n, w_n las posiciones relativas a las magnitudes de los ejes de la celda del átomo n .

Si tomamos el valor absoluto de F , $|F|$ lo interpretamos como;

$$|F| = \frac{\text{Amplitud de la onda dispersada por todos los átomos de la celda puntual}}{\text{Amplitud de la onda dispersada por un electrón}}$$

En el método de difracción para polvos, el cristal para ser examinado se reduce a un polvo fino e irradiado con un haz de rayos monocromático. Cada partícula del polvo es un minúsculo cristal orientado al azar con respecto al haz incidente. El resultado es que cada conjunto de los planos de la red será capaz de reflejar. La masa del polvo es equivalente, a un cristal rotado, no alrededor de un eje, sino alrededor de prácticamente todos los posibles ejes.

Ahora, para representar a las intensidades relativas del patrón de difracción de un polvo, tenemos:

$$I = |F|^2 p \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right] \quad [4.3.4]$$

Donde p es el factor de multiplicidad, indica la proporción relativa de los planos que contribuyen a la misma reflexión de rayos x , también se le puede definir como al número de planos diferentes que tienen el mismo espaciamento entre ellos y que de alguna manera contribuyen a la misma reflexión de los rayos x . El valor de p depende del sistema del cristal y es función de (hkl) (Índice de Miller).

La parte $\frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ es un factor de corrección conocido como el factor de Lorentz, el cual se obtiene a partir de ciertas consideraciones trigonométricas. Supongamos que hay un haz monocromático que incide sobre un cristal y rotamos dicho cristal con velocidad angular constante alrededor del punto 0. Tomamos un conjunto de planos que reflejen al haz, los

cuales suponemos por conveniencia que sean paralelos a la superficie del cristal. Cuando se pasa a través del ángulo θ_B , para el cual la ley de Bragg se satisface exactamente. Pero si la difracción se realiza bajo condiciones no ideales, la intensidad de la reflexión es más grande en el ángulo exacto de Bragg por contribuciones de ángulos, que ligeramente se desvían del ángulo de Bragg. Por lo tanto tenemos un pico que depende de la dirección del ángulo y la intensidad de todas las contribuciones es la intensidad integrada bajo la curva. La intensidad integrada es de mucho mayor interés que el máximo de la intensidad, ya que la forma del espectro es una característica del cristal o de la manera en que la red se ve influenciada por los ligeros ajustes en el aparato experimental.

4.4 El Difractómetro.

Experimentalmente, la ley de Bragg puede ser utilizada en 2 sentidos. Usando los rayos x de conocida longitud de onda λ y conociendo el ángulo θ , se puede determinar el espaciamiento d de cada plano, a este análisis se le conoce como análisis de la estructura. Alternativamente conociendo el espaciamiento d de los planos del cristal y al ángulo θ , se puede determinar la longitud de la radiación utilizada. A esto lo conocemos como espectroscopía de rayos x.

El primer espectrómetro de rayos x empleado como difractómetro fue utilizado por W. L. Bragg en sus primeros trabajos sobre espectros de rayos x de la estructura de los cristales, después pasó al desuso debido a que el estudio de la difracción se hizo más popular utilizando películas fotográficas.

El difractómetro moderno está diseñado con un detector de centelleo móvil que reemplaza la cinta para grabar a los espectro en película fotográfica, cámara de Debye-Scherrer.

Los instrumentos que se utilizan esencialmente en el difractómetro son fuentes de radiación monocromática y el detector de centelleo emplazado sobre la circunferencia de un círculo en cuyo centro se encuentra la muestra.

En la Fig. 4.7 tenemos a la muestra en C, en la forma de un plato plano, montado en un soporte sobre una mesa H, la cual puede rotar alrededor del eje O. La fuente de rayos x es S, donde se encuentra la línea focal sobre la cual incidieron en el blanco T los electrones que fueron frenados por el blanco, todo esto dentro del tubo de rayos x. Los rayos x

divergen desde la fuente y son difractados por la muestra para formar al haz difractado divergente, se mide su intensidad con el detector de centelleo D, soportado por un carro E, el cual puede rotar alrededor de O y para el que se determina la posición angular 2θ , sobre el recorrido que sigue el detector. Los soportes E y H están acoplados mecánicamente de tal manera que asegura que los ángulos de incidencia y el de reflexión de la muestra estarán siempre relacionados por la misma cantidad.

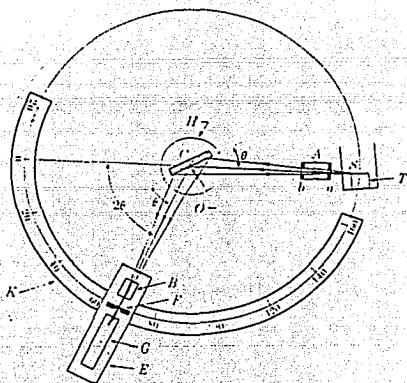


Fig. 4.7 Esquema de un Difractómetro.

Capítulo 5. Microscopio Electrónico de Barrido.

Este capítulo se basa en el libro de R. A. Barrio ref. [6]

5.1 El Instrumento.

5.1.1 Sistema de Formación del Haz.

Pensando en el sistema de iluminación de un microscopio óptico se pueden extrapolar las características que debe reunir el haz de electrones en un microscopio electrónico eficiente, capaz de iluminar regiones muy pequeñas de una muestra. Se desea un haz de electrones que cumpla las siguientes condiciones:

- 1.- Que sea lo más monocromático posible, para obtener una imagen libre de aberración cromática.
- 2.- Que sea muy energético, de manera que se aumente el poder de resolución.
- 3.- Que sea intenso (para tener buena visibilidad).
- 4.- Que tenga sección transversal pequeña.

Las condiciones 1 y 3 pueden satisfacerse con una buena elección del sistema de obtención de electrones, la 2 depende del voltaje de aceleración usado y la 4 del sistema de condensación del haz.

5.1.2 Obtención de Electrones.

Hay varias formas de obtener electrones:

- Foto-emisión
- Emisión Secundaria
- Emisión de Campo
- Emisión Termoiónica

de éstas, la última es la más apropiada, ya que los electrones emitidos termoiónicamente tienen velocidades muy semejantes, lo que produce mayor homogeneidad en la distribución de velocidades del haz formado con ellos; así nos apegamos a la condición 1.

Una vez obtenidos los electrones, es necesario desviarlos de alguna manera para formar el haz monocromático y enfocado que deseamos.

Para esto nos basamos en el hecho de que una partícula cargada viajando con velocidad v en un campo electromagnético se ve influida por fuerzas expresables como:

$$F = eE + \frac{e}{c} v \times B$$

donde E y B son las intensidades de campo eléctrico e inducción magnética respectivamente. Los dispositivos diseñados para dirigir y enfocar haces de partículas cargadas se llaman "lentes" y existen básicamente dos tipos de ellas: las electrostáticas y las electromagnéticas. Describiremos ambas, ya que se utilizan en el sistema de formación del haz.

5.1.3 Lentes Electrostáticas.

Consideremos un haz paralelo de electrones que incide sobre un dispositivo como el mostrado en la Fig. 5.1

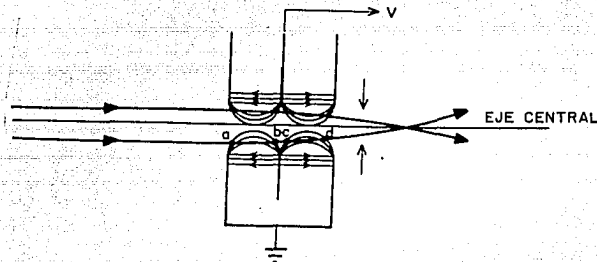


Fig. 5.1 Esquema de una lente electrostática

Cuando un electrón llega al punto a, experimenta una fuerza dirigida con una componente hacia el eje central y gana un cierto impulso en esa dirección. Podría pensarse que en el punto b el electrón gana un impulso igual y opuesto, pero lo que sucede es que el electrón ha sido acelerado y pasa menos tiempo en esta última, de manera que el impulso total es proporcional a la distancia al eje, de manera que el haz se enfoca en algún punto. Usando los mismos argumentos, se puede mostrar que el efecto de enfoque se da sin importar que V sea positivo o negativo. Podemos usar de inmediato este hecho para construir el cañón electrónico que usan los microscopios.

Notamos en seguida el uso de una lente electrostática, con el filamento sirviendo como uno de los electrodos de la lente, el otro electrodo (llamado selector) es un capuchón metálico con una abertura central y elevado a un 10^2 ó 10^3 veces más negativo que el

filamento, lo que produce el efecto de enfoque mostrado y además ayuda a la homogeneidad del flujo emitido (condiciones 1 y 2).

5.1.4 Lentes Electromagnéticas.

Una partícula cargada viajando en un campo magnético, experimenta una fuerza perpendicular a su velocidad y a la dirección del campo. Se puede construir una lente con campo magnético no uniforme.

El campo magnético puede ser simétrico o no, dependiendo del diseño. Suponiendo que así sea, el cálculo de la trayectoria de los electrones en tal campo es sumamente complicado.

Una descripción cualitativa, para entender su funcionamiento lo tenemos en la Fig.

5.2

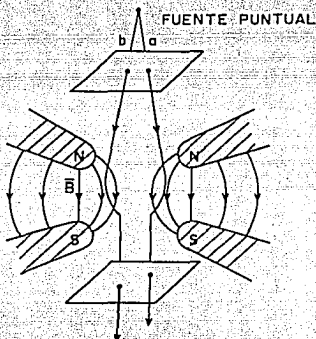


Fig. 5.2 Esquema de una lente electromagnética

Consideremos dos electrones, a y b saliendo de una fuente puntual haciendo algún ángulo con respecto al eje de simetría. Cuando el electrón alcanza la región del campo, es desviado hacia afuera del papel, pero entonces obtendrá una componente lateral de su velocidad, que al entrar en la región de un fuerte campo vertical, resultará en un impulso hacia el eje de simetría. El movimiento lateral disminuye a medida que la partícula se aleja del campo, de manera que el efecto neto es un impulso hacia el eje, más una rotación alrededor del mismo. Para el electrón b todas las fuerzas son opuestas, pero la desviación es también hacia el eje. En la figura se ha representado un haz divergente, que sale paralelo de la lente.

Salvo la rotación mencionada, la analogía de estos dispositivos con las lentes ópticas es perfecta. Esto sugiere la idea de representar al haz de electrones por una serie de rayos en forma idéntica a la descripción que se hace en óptica geométrica.

En el caso de campos electromagnéticos, el índice de refracción en un punto dado depende de las correspondientes intensidades de los campos.

Apliquemos las lentes electromagnéticas al diseño del sistema para formar un condensador que disminuya la sección transversal del haz y cumplir así con la condición 4.

La Fig. 5.3 nos permite ver en seguida la acción de las lentes condensadoras.

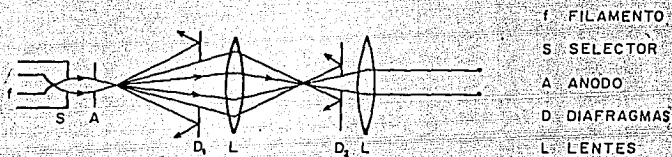


Fig. 5.3 Esquema del sistema de lentes condensadoras acopladas al cañón electrónico.

El diafragma D_1 impide el exceso de electrones en la columna. El diafragma D_2 es el que determina el cono de electrones que formará el haz definitivo. La reunión de condensador y cañón, completa el sistema de formación del haz. La mayoría de los microscopios electrónicos contienen esencialmente las partes aquí descritas, aunque la disposición y geometría de las mismas puede variar.

5.2 Sistema de Formación de Imágenes.

5.2.1 Interacciones entre Haz Electrónico y el Sólido.

Al incidir un haz de electrones sobre un material pueden ocurrir varios procesos.

Todas estas señales que envía el sólido pueden ser detectadas y amplificadas por medio de dispositivos adecuados a cada caso; la importancia del asunto es que cada uno de los fenómenos provee de distinta información acerca del material estudiado.

a).- Electrones Retrodispersados. Son aquellos que se desvían del haz hacia atrás debido a la dispersión elástica por los átomos de la red; por lo tanto, su energía está muy cercana a la del haz incidente. Estos eventos se llevan a cabo muy cerca de la superficie de incidencia, por lo que el número de electrones dispersados a un ángulo dado dependerá

de la posición del área donde incide el haz (ángulo de incidencia). Si barremos distintas zonas de la muestra tendremos variaciones en la intensidad de electrones retrodispersados a un ángulo dado (ángulo de observación), y el resultado será una imagen de la topografía superficial de la muestra. Además, la intensidad del haz retrodispersado está determinada principalmente por la probabilidad de que un electrón sea absorbido; entonces podemos esperar que la intensidad del haz retrodispersado aumente cuando se incremente el número atómico de los elementos que forman al sólido. Esto nos permite detectar zonas de diferente composición en el material. La orientación cristalina influye también en la probabilidad de retrodispersión de un electrón a través de la variación de la sección transversal efectiva que éste ve en el sólido. Por lo tanto es de esperarse que se puedan ver los granos, precipitados y en general transportar las técnicas metalográficas usuales a la microscopía electrónica.

b).- **Electrones Secundarios.** Se originan en el sólido y emitidos como el resultado de excitación atómica por el haz primario y se caracterizan por tener un espectro de energías comparativamente bajo ($< 50 \text{ keV}$) en relación al haz inicial. Pueden ser colectados colocando una placa a potencial positivo a un lado de la muestra de manera que los electrones retrodispersados no se desvíen mucho. En realidad no todos los electrones secundarios son emitidos por el sólido, sino que existen también electrones de baja energía originados por colisiones inelásticas, aunque no existe manera de distinguir los unos de los otros, por lo que todos los electrones de baja energía son clasificados como secundarios. La emisión de secundarios depende tanto de la densidad como topografía del sólido (y un poco de la cristalografía), por lo que podemos formar con ellos imágenes parecidas a las de electrones retrodispersados.

c).- **Electrones Absorbidos.** Los electrones que pierden tal cantidad de energía que no pueden salir del sólido pueden ser detectados si ponemos electrodos en la muestra, de manera que cualquier exceso de carga fluya a través de ellos a tierra. Cualquier incremento local en el número de electrones que abandonen el sólido (dispersados o emitidos) causa el decremento correspondiente en la corriente de absorbidos, por lo que la detección de estos electrones produce un contraste complementario al obtenido por a) y b), al barrer la superficie de la muestra. Además, si alternativamente aplicamos una tensión a los electrodos, los nuevos portadores de carga producirán cambios locales en la conductividad de la

muestra, de manera que esta técnica puede ser usada para examinar con éxito variaciones en la resistividad en juntas semiconductoras.

d).- Rayos x característicos y Electrones Auger. Es de esperarse que se emitan rayos x característicos debido a las transiciones de los electrones excitados por el haz primario, por lo que si utilizamos algún tipo de detector Si[Li], podremos construir un perfil de intensidades y conocer tanto los elementos que componen la muestra, así como su concentración; es decir, podremos efectuar un análisis químico. Podría suceder que, como alternativa, el átomo excitado regresara a un estado de energía menor emitiendo uno de sus electrones en vez de rayos x. Tales electrones, llamados Auger en honor a su descubridor, se caracterizan por tener valores discretos bien definidos de energía y por lo tanto pueden usarse para un análisis elemental análogo.

e).- Electrones Transmitidos y Difractados. Estos son los electrones del haz inicial que logran atravesar la muestra estudiada y llevan información sobre la estructura interna de la misma. La formación de una imagen a partir de estos electrones es lo que constituye la microscopia electrónica de transmisión y es tan variada e importante la información extraída con este instrumento que actualmente se utiliza extensivamente.

De los fenómenos mencionados anteriormente se puede inferir que tenemos dos posibles maneras de formar una imagen: una consiste en enfocar el haz sobre un área muy reducida de la muestra y barrer la superficie de la misma, moviendo el haz y detectando en cada zona una intensidad promediada; esto lo que se llama microscopia electrónica de barrido "scanning microscopy". La otra consiste en iluminar un área relativamente grande de la muestra con un haz fijo y adaptar un sistema electro-óptico para la amplificación de la imagen; esto se conoce como microscopia electrónica convencional.

5.2.2 Formación de la Imagen en un Microscopio Electrónico de Barrido.

El sistema de barrido puede usarse para formar una imagen en distintos modos de operación:

- emitivo
- reflectivo
- absortivo
- transmisivo

- rayos x
- catodoluminiscencia
- conductividad inducida por el haz seleccionado el detector a propósito para cada caso Fig.5.4

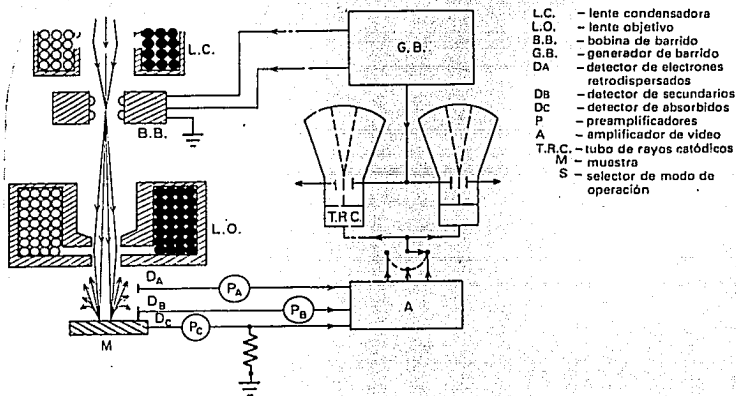


Fig 5.4 Diagrama del Sistema de Formación de Imágenes en un Microscopio Electrónico de Barrido

Cuando se usa en modo transmisor se denomina STEM.

Para describir un SEM, ante todo, debemos enfocar el haz sobre una área muy reducida de la muestra ($\sim 100\text{Å}$), esto lo hacemos colocando el área de observación en el foco de una lente (llamado objetivo), los electrones emitidos por la muestra son recolectados por los detectores apropiados. En general éstos son cajas de Faraday adaptadas a un fotomultiplicador de centelleo cuya señal se amplifica sucesivamente (ganancia de hasta 10^5) y se utiliza para modular la polarización de rejilla de un tubo de rayos catódicos (TRC), de manera que se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. La imagen completa de la muestra se construye finalmente por medio de un generador que

deflecta tanto al haz incidente como al haz del TRC sincrónicamente (aunque la desviación de este último es mayor), de manera que a cada punto de área barrida de la muestra corresponde otro en la pantalla. La amplificación viene dada entonces como la razón entre el área barrida en la pantalla y el área cubierta por el haz incidente en la muestra.

La resolución de este dispositivo se encuentra, desde luego, limitada por varios factores, de los cuales los más importantes son:

a) Aberraciones de las lentes. De hecho ésta es la limitación mayor y más importante.

b) Tamaño del Punto Incidente sobre la Muestra. Es claro que la resolución no puede ser mayor que el diámetro del haz electrónico, ya que la señal detectada es un promedio de las intensidades reflejadas por cada punto matemático en el área finita que cubre el haz.

c) Razón Señal-Ruido. Por supuesto, los amplificadores usados introducirán ruido al sistema y éste debe ser muy pequeño en comparación a la señal colectada para que la información recogida sea útil. Esto impone una restricción a la reducción del tamaño de punto, ya que al reducir la corriente del haz para este propósito, disminuye la señal y el ruido no, por lo que existe un tamaño de punto óptimo para lograr la máxima resolución ($\sim 100\text{\AA}$).

d) Campos Extraños y Vibraciones Mecánicas. Estos pueden distorsionar el perfecto barrido del haz y por lo tanto deteriorar la calidad de la imagen.

Capítulo 6. Dispositivos Experimentales.

6.1 Preparación de Sustratos.

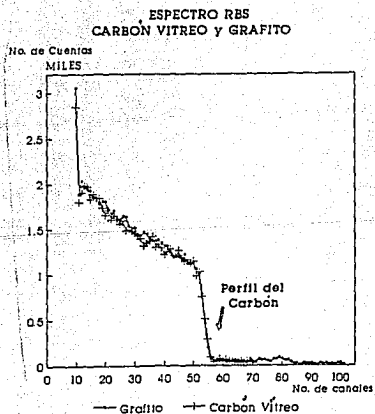
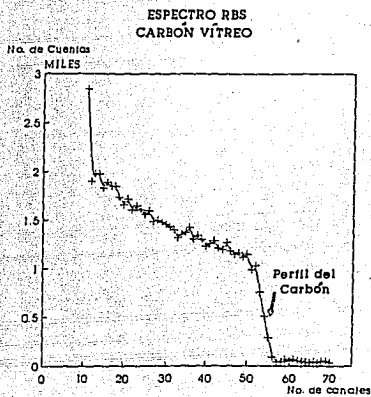
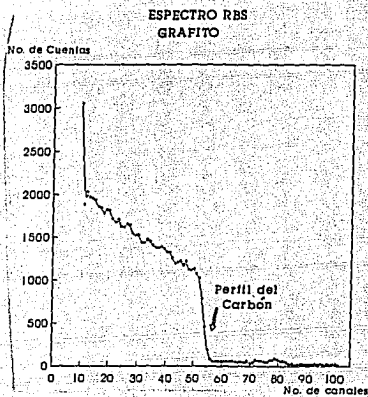
Se escogió carbón como sustrato debido a que el análisis de películas delgadas por técnicas nucleares es sencillo cuando se tiene un sustrato ligero. Además el carbón presenta varias ventajas: es un material barato, se consigue fácilmente en forma policristalina y amorfa, es de fácil manejo y no es tóxico. El objetivo de utilizar al grafito y carbón vítreo como sustrato es observar cambios de la película delgada de NdF_3 , por crecer sobre una superficie de sustrato amorfo o policristalino. Los estudios cristalográficos se realizaron con un difractómetro SIEMENS D5000, en condiciones de operación 30 kilovoltios, 20 miliamperes; en configuración θ - 2θ . La radiación que se utilizó fue la $K\alpha$ del Cobre de una longitud de onda 1.5405\AA . La superficie de los sustratos de carbón se pulió a "espejo".

Debemos mencionar que el pulido de la superficie fue hecho a mano, tanto el grafito como el carbón vítreo. Primero utilizando lijas comerciales de granos de carburo de silicio. Se inicia el pulido con lija no. 240, se sigue con 380, 400, 500 y se termina con la de grano más fino no. 600. Se utiliza un microscopio óptico para observar el mejoramiento de la superficie, notando la desaparición de los defectos sobre la superficie.

El acabado final se hace puliendo con pastas de granos de diamante. El tamaño de los granos van desde $6\ \mu m.$, $3\ \mu m.$, $2.5\ \mu m.$ y $1\ \mu m.$. Los espectros de RBS de los sustratos de grafito y carbón vítreo no muestran diferencias en su parte correspondiente a la superficie.

Fig. 6.1.

Fig. 6.1 Espectros RBS a) Carbón Vítreo b) Grafito c) Carbón Vítreo y Grafito.



6.2 Evaporación y Preparación de las Muestras.

- 1.- Se colocaron inicialmente dos sustratos (carbón vítreo y grafito) a una distancia del crisol de 10 cms.
- 2.- El crisol, donde se produce el cambio del estado físico de sólido a gaseoso del fluoruro de neodimio es de Molibdeno.
- 3.- La evaporación se realizó a una presión en el intervalo $[1 \times 10^{-4}, 5 \times 10^{-5}$ Torr]
- 4.- Se obtuvieron dos tipos diferentes de muestras, en un caso el depósito se realizó sobre sustratos a temperatura ambiente y en las otras el depósito se efectuó a una temperatura de 100°C .

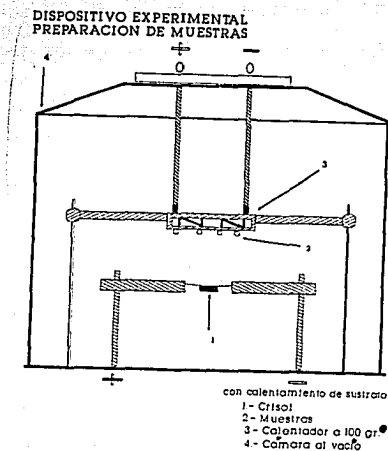


Fig. 6.2 Dispositivo Experimental de la preparación de las Muestras.

6.2 El Calentador de Sustratos.

Con el objeto de obtener películas con una superficie más homogénea, sin fracturas, los sustratos se calentaron a 100°C por medio de un calentador que se construyó para tal fin y que cumplió con los siguientes requisitos:

- 1.- Los materiales utilizados en la construcción no deben evaporarse en el vacío a la

temperatura de funcionamiento.

2.- No debe alterarse su estructura física, por haber sido sometidos a temperaturas un poco mayores de los 100°.

3.- Deben presentar alta conductividad térmica para la transferencia de calor que se genera por una resistencia eléctrica (NICROMEL).

El calentador, Fig. 6.3, se construyó para funcionar con corriente eléctrica alterna, utilizando dos resistencias eléctricas del material comercial conocido como NICROMEL (una longitud de 45 cm y ancho de 2.4 mm y 4Ω de resistencia eléctrica), cada una conectadas en paralelo, usando como aislante eléctrico la MICA NATURAL. Como portamuestras se utilizó una placa de cobre, por ser un buen conductor térmico. El resto de la estructura del calentador se contruyó en acero Inoxidable.

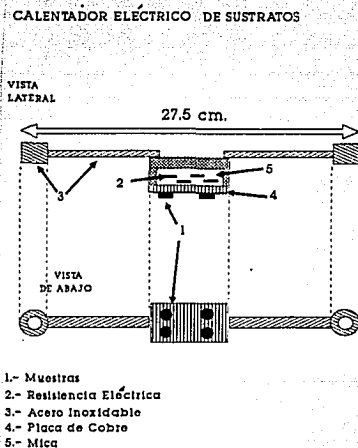


Fig. 6.3 Esquema del Calentador Eléctrico de Muestras.

Se realizaron 3 pruebas, Fig. 6.4, colocando al calentador al vacío, usando una fuente de voltaje con un máximo de 10 Amperes. La temperatura se midió con un termopar de Cromel-Alumel (20% estimado por el laboratorio).

Durante las 3 pruebas el sistema mostró consistencia en la toma de los datos experi-

mentales y de esta manera se logró la caracterización del calentador eléctrico de sustratos.

" Tiempo vs. Temperatura "

Temperatura (Celsius)

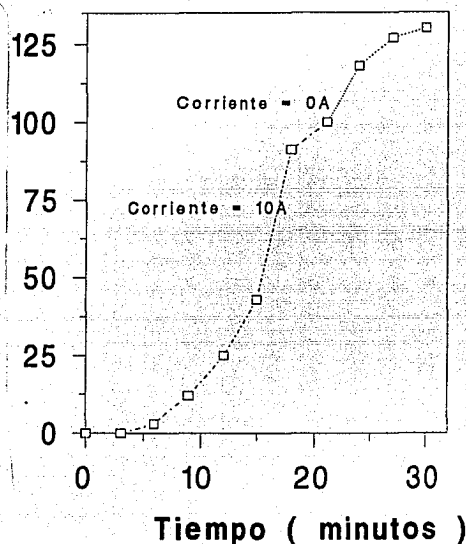


Fig. 6.4 Gráfica de la Prueba del Calentador Eléctrico de Muestras.

6.4 Análisis por RBS.

El análisis por retrodispersión de Rutherford se hizo con un haz de partículas α de 2 MeV de energía producidos con el acelerador de 5.5 MV. El funcionamiento de un acelerador Van de Graaff consiste esencialmente en cargar (positivamente en este caso) una campana de un material conductor. Para ello se tiene una banda de material aislante que en uno de sus extremos está conectada mediante un peine colector a una fuente de alto voltaje y del otro (como se muestra en la Fig. 6.5), mediante otro peine a la campana o terminal. La banda se mueve por medio de un par de poleas, de tal manera que la

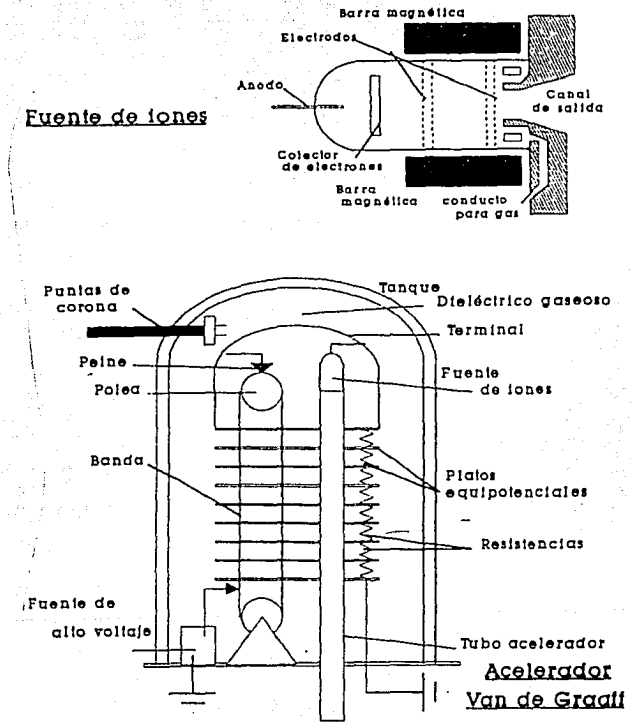
carga que colecta de la fuente de alto voltaje, la deposita en el extremo de la terminal. El aumento de carga en la terminal provoca que se eleve el potencial en ella, hasta que se llega a una situación de equilibrio en la que la carga depositada es igual a la carga que se pierde por el haz, por las resistencias y por las puntas de corona (por donde se producen descargas en caso de exceso de carga en la terminal). Para mantener esta diferencia de potencial entre la terminal y tierra, aquella se encuentra rodeada de gas SF_6 Hexafluoruro de Azufre, que es un gas dieléctrico.

Dentro de la terminal se encuentra una fuente de iones, que consiste en una ampolleta de vidrio donde se introduce gas desde una botella. En esta ampolla el gas se ioniza y se mantiene al plasma con una señal de radiofrecuencia entre los electrodos. El plasma que queda en la ampolla se extrae mediante campos eléctricos y magnéticos y se conduce al tubo acelerador que está rodeado de platos equipotenciales separados por resistencias.

Después de que el haz ha recorrido el tubo acelerador, un electroimán con una fuente de corriente regulada deflecta (y selecciona a la vez) las partículas con la energía deseada a un ángulo deseado. Para medir el campo magnético producido por el electroimán se utiliza la frecuencia de oscilación del núcleo de hidrógeno sometido a un campo externo. Conociendo el campo magnético se puede determinar la energía de las partículas.

Al salir del electroimán, las partículas pasan a una línea de trabajo, en la cual hay válvulas, colimadores, trampas y un par de rejillas conectadas a un circuito retroalimentador que sirve para estabilizar el haz. Durante todo el trayecto es importante que las partículas no encuentren otras moléculas en su camino, por lo que la fuente de iones y la cámara inclusive se encuentran al alto vacío (10^{-6} torr). Tal vacío se obtiene mediante bombas difusoras y turbomoleculares apoyadas por bombas mecánicas y con trampas de aire líquido a lo largo de toda la línea. Al final de ésta, se encuentra la cámara de análisis.

Fig. 6.5 Diagrama de un Acelerador Van de Graaff



La muestra se coloca en el centro y se evacúa la cámara, utilizando bombeo difusor apoyado con el bombeo mecánico, el vacío práctico para el experimento es alrededor de 10^{-5} torr.

El haz de partículas α se hacen incidir normalmente sobre la muestra con una energía de 2 MeV.

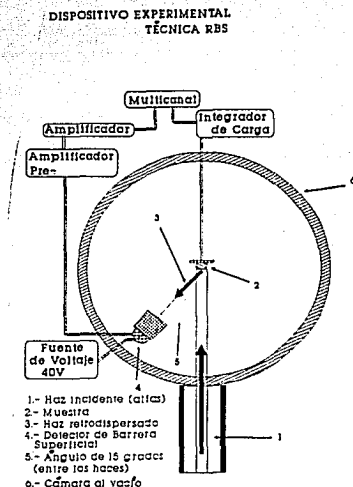


Fig. 6.6 Dispositivo Experimental para la técnica RBS.

Las partículas retrodispersadas se detectan con un detector de barrera superficial de 6 mm de diámetro y a una distancia de 10.8 cm de la muestra, de lo cual obtenemos un ángulo sólido de 2.42 mili-steradianes, el ángulo que se forma entre el haz incidente y el detector es de 15^o grados. Fig. 6.6.

6.5 Análisis por RNRA.

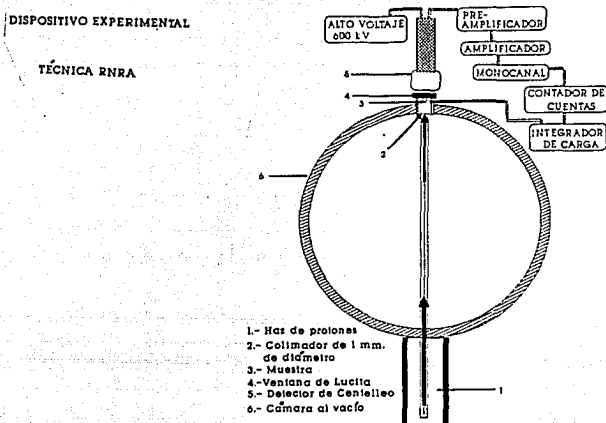


Fig. 6.7 Dispositivo Experimental para la técnica RNRA.

El análisis se realiza utilizando protones desde 300 hasta 400 keV de energía producida por el acelerador horizontal Van de Graaff de 700 kV.

La muestra se fija al final de la cámara para poder colocar un detector de centelleo atrás de ella. En esta cámara se obtiene una presión de 10^{-6} torr, con una bomba de difusión. El haz de protones incide normalmente a la muestra, los rayos γ son detectados por un cristal de ioduro de sodio con impurezas de talio, NaI(Tl) de 7.5×7.5 cm, con su respectivo fotomultiplicador, su pre-amplificador, amplificador y monocanal con una ventana adecuada para contar solo los rayos γ con energía de 5.118 a 6.14 MeV, ya que los rayos γ producidos por la reacción $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$ tienen una energía de 6.14 MeV y éstos producen varios efectos dentro del cristal (dispersión Compton y producción de pares) que producen dos "picos de escape" en el espectro de rayos γ a energías de 5.63 y 5.118 MeV. Del monocanal, solo pasan los pulsos de interés que son registrados por un contador esclavo controlado por el contador maestro del integrador de corriente.

Los perfiles de concentración de flúor encontrados para cada muestra, se comparan con perfiles de concentración que se obtuvieron con el programa de cómputo descrito en el capítulo 3.

Capítulo 7. Resultados y Conclusiones.

7.1 Caracterización de las Películas Delgadas.

A) Difracción de Rayos x:

Los resultados por difracción de rayos x se obtuvieron con el difractómetro SIEMENS D5000. En condiciones de trabajo de los electrones para obtener el haz de rayos x son: 30 Kilovoltios y 20 miliamperes, los rayos x utilizados, la K_{α} del cobre, longitud de onda de 1.5403 Å y trabajando en la configuración del difractómetro 2θ . Fig. 7.1.

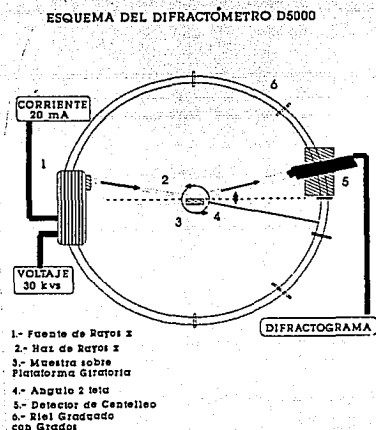


Fig. 7.1 Difractómetro SIEMENS D5000

Después de obtener los difractogramas del Carbón Vítreo (estructura amorfa) y del Grafito (estructura policristalina), Fig. 7.2, se realizó el difractograma del polvo de Fluoruro de Neodimio NdF_3 , del cual obtenemos que es de estructura policristalina, Fig. 7.3.

A todas las películas se les analizó por difracción de rayos x para comprobar la estequiometría de las películas, comparando la posición de las líneas de intensidad de los difractogramas de las películas con las líneas de intensidad del difractograma del polvo.

Debido a las pocas líneas de intensidad en las películas delgadas, solamente se pudo identificar un pico en una de las películas crecida sobre carbón vítreo a temperatura de 100°C , Fig. 7.4. Por lo tanto, se tuvo que crecer una película más gruesa sobre sustrato de carbón vítreo, buscando obtener más líneas de intensidad.

Así obtuvimos el difractograma de la película de fluoruro de neodimio de un espesor aproximado de $231\ \mu\text{gr}/\text{cm}^2$, Fig. 7.5, del cual al presentar cinco picos de intensidad a los mismos ángulos que se presentan en el difractograma del polvo de NdF_3 , nos indica la presencia de granos con estructura policristalina y con estequiometría NdF_3 , es decir, que se mantiene después de pasar del estado sólido (polvo) a gaseoso (sublimarse) y nuevamente a sólido (película delgada).

Se conoce que la celda unitaria del fluoruro de neodimio es del tipo hexagonal. Tomando en cuenta esto, y con ayuda del programa de cómputo para calcular parámetros de red con alta precisión (INXPAR), utilizando las cinco líneas del difractograma (muestra de espesor $231\ \mu\text{gr}/\text{cm}^2$), se encuentra que se mantiene en las películas el sistema hexagonal.

B) Resultados por el Microscopio Electrónico de Barrido.

Las muestras se estudiaron en el microscopio electrónico de barrido (JSM-5200), del cual se aprovecharon las ventajas de ser muy fácil su operación, ya que provee una serie de operaciones automáticas, desde el montaje de la muestra hasta el fotografiado de la misma.

Las especificaciones de trabajo son:

Para el sistema de formación del haz, se utiliza un filamento de tungsteno con forma de horquilla. El cañón electrónico maneja voltajes entre 1 a 25kV. La acción de alineamiento del haz se hace por un sistema de lentes: dos lentes condensadoras y una lente objetivo, para las posibles aberraciones por astigmatismo tenemos una lente electromagnética de manejo automático. La detección de los electrones después de chocar en la muestra, se hace con detector de centelleo.

Fig. 7.2 Difractogramas a) Carbón vítreo b) Grafito

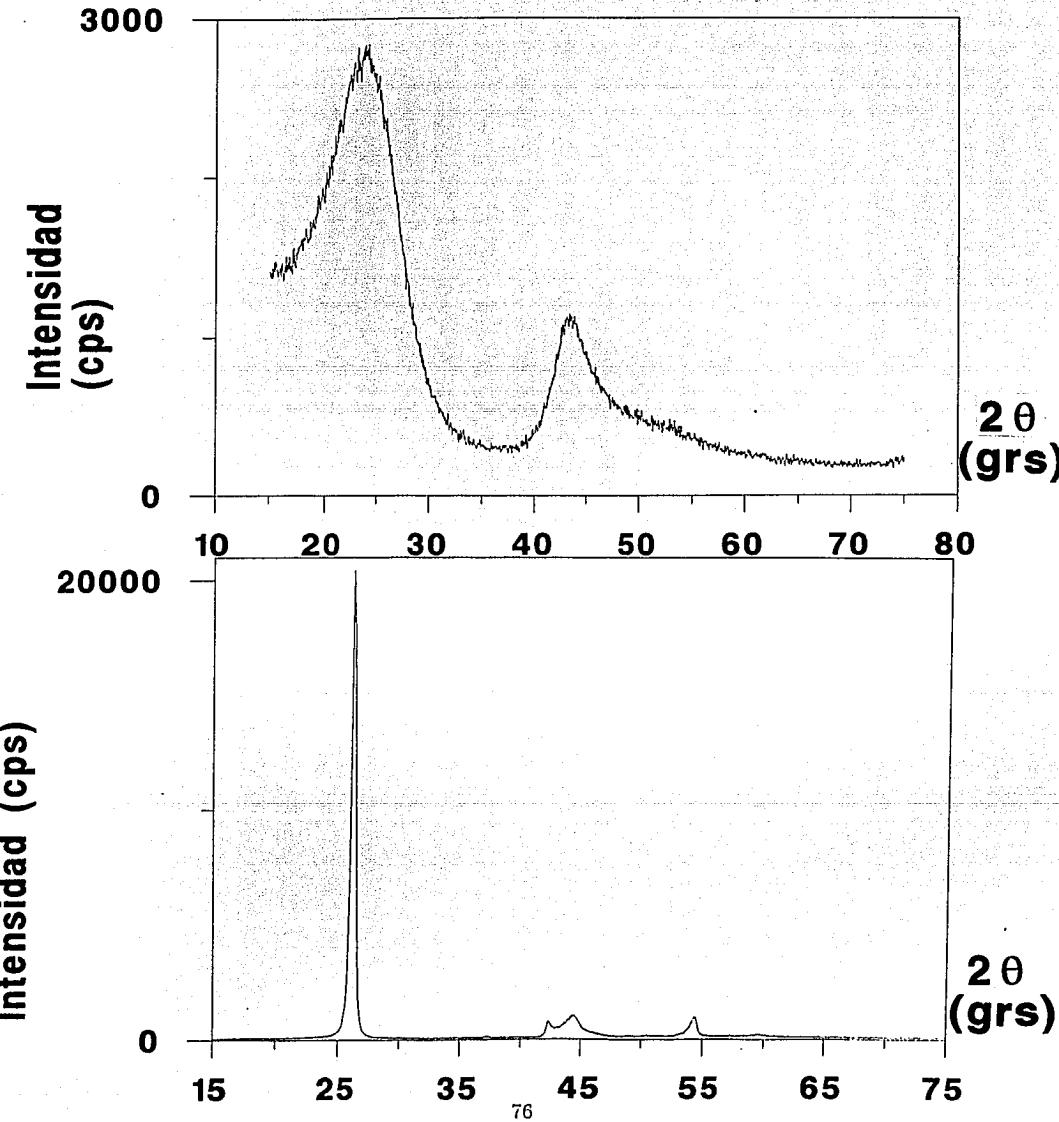
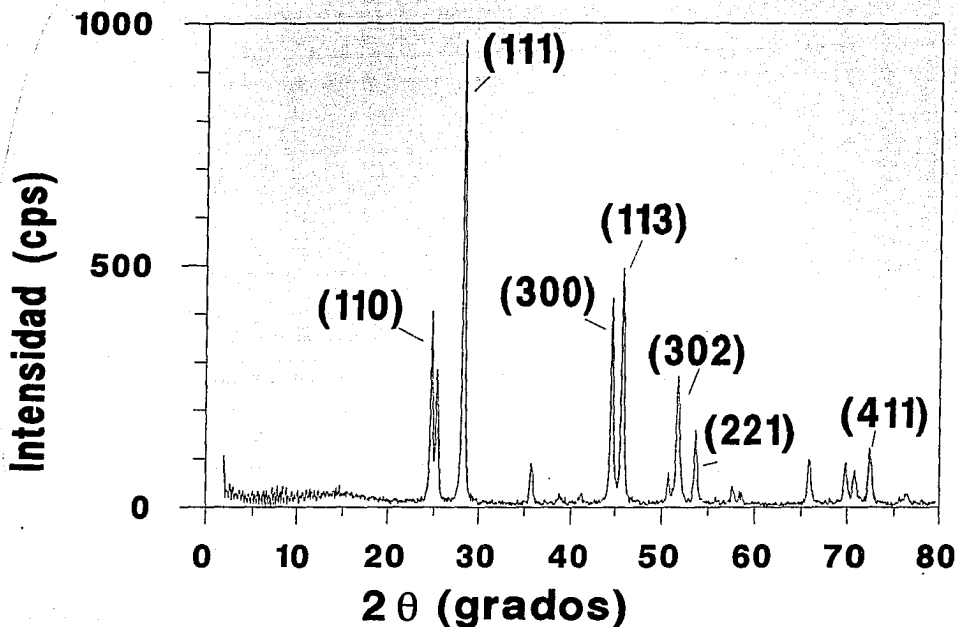


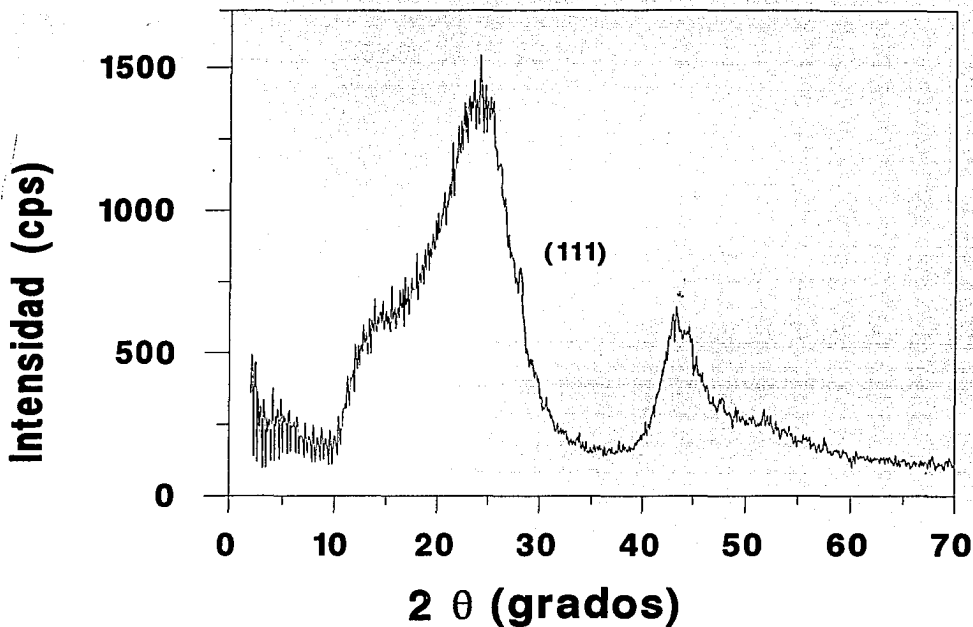
Fig. 7.3 Difractograma del polvo de Fluoruro de Neodimio.



Difractograma del Polvo de NdF_3

No. de Línea	Índice de Miller	Distancia (interplanar / Å)	Angulo 2θ (grados)
1	(002)	3.60	25
2	(110)	3.52	26
3	(111)	3.16	28
4	(112)	2.52	35
5	(300)	2.03	44
6	(113)	1.98	48
7	(302)	1.77	52
8	(221)	1.71	54
9	(214)	1.42	68
10	(304)	1.35	70
11	(411)	1.31	72

Fig. 7.4 Difractograma de la película de Fluoruro de Neodimio.



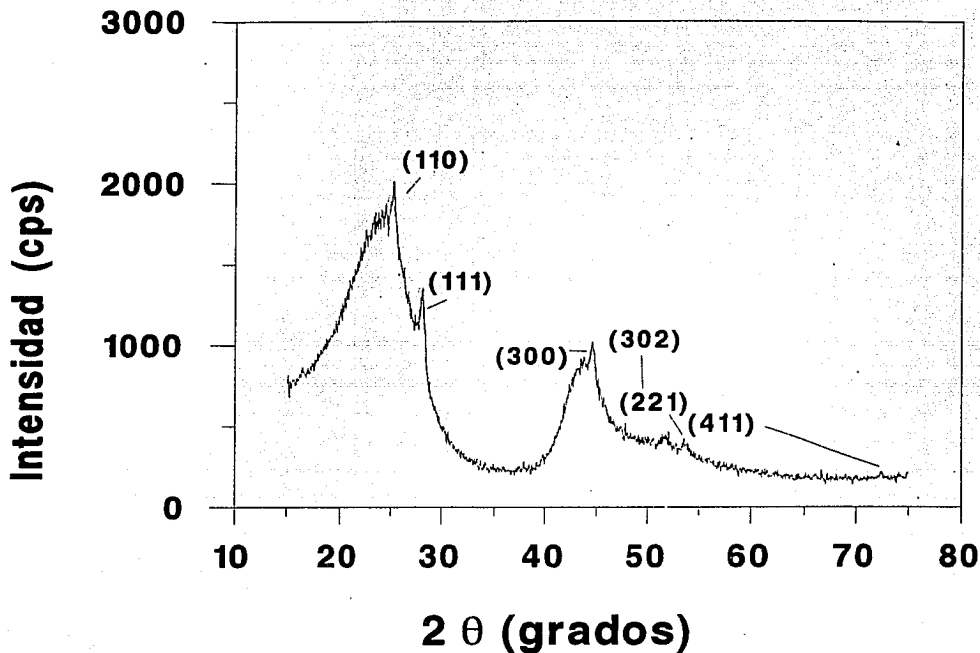
- Espesor 0.035 mg/cm²

Difractograma de NdF₃ sobre Carbón Vitreo

No. de Línea	Índice de Miller	Distancia Interplanar	Angulo α Teo (grados)
1	(111)	3.18	28

--- Espesor 35 microgramos/cm²

Fig. 7.5 Difractograma de la película de Fluoruro de Neodimio (espesor $231 \mu\text{gr}/\text{cm}^2$).



Difractograma de NdF_3 sobre Carbon Vltreo

No. de Líneas	Índices de Miller	Distancia interplanar (Å)	Angulo 2 Yelo (grados)
1	(110)	3.52	26
2	(111)	3.16	28
3	(300)	2.03	44
4	(302)	1.77	52
5	(221)	1.71	54

--- Espesor 231 microgramos/cm²

Para la formación de la imagen se utilizan el modo SEI.(Imagen por electrones secundarios) y el modo BEI.(Imagen por electrones retrodispersados).

Las velocidades de barrido para obtener la imagen de una muestra en fotografía para

una frecuencia de 60 Hertz son: 30 y 75 scg/ línea.

La muestra se monta dentro de una cámara de vacío que en operación debe alcanzar el orden de 10^{-6} Torr.

De esta manera se fotografiaron a las muestras. Utilizando voltajes de 5 kV (observar capas superficiales) y 15 kV (observar capas internas) para el haz de electrones y manejando los aumentos de la muestra de 350x, 750x, 1500x y 5000x para comparar las muestras.

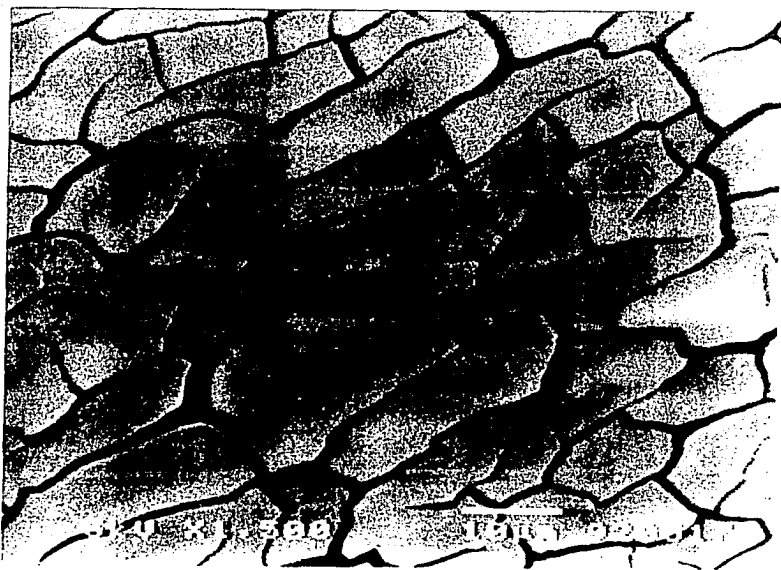


Fig. 7.6 Fotografía de la película de Fluoruro de Neodimio (espesor $231\mu\text{gr}/\text{cm}^2$).

De las muestras que se prepararon sobre sustratos de carbón vítreo y grafito a temper-

atura de 100°C y a temperatura ambiente, las películas se muestran uniformes y continuas, no así la muestra que es más gruesa en espesor, la cual muestra fracturas de las capas de la superficie. Fig. 7.6.

C) Resultados por la técnica RBS.

Se presentan los espectros de RBS y los cálculos de sus espesores para cada una de las películas, utilizando la primera aproximación para las películas muy delgadas (Superficial), sin calentamiento del sustrato, y la segunda aproximación para las muestras que tenían el sustrato a temperatura de 100°C. Fig. 7.6.

Las incertidumbres presentes en el experimento provienen de dos fuentes principales de error:

- a.- Resolución del detector.
- b.- La medición de los poderes de frenamiento.

De lo siguiente tenemos, se calculó una resolución del sistema de 42 keV que representan un 2% de error para los cálculos del Neodimio y un 5% para los cálculos del flúor. A esto hay que agregar un 4% estimado de incertidumbre dado por el TRIM para los poderes de frenamiento. Resumiendo, la incertidumbre en los resultados por RBS son: 6% para los espesores obtenidos del Neodimio y 9% para los del flúor. Se debe tomar en cuenta que los perfiles de los espectros de las películas sobre sustrato de carbón vítreo están mejor definidos que en aquellos sobre grafito.

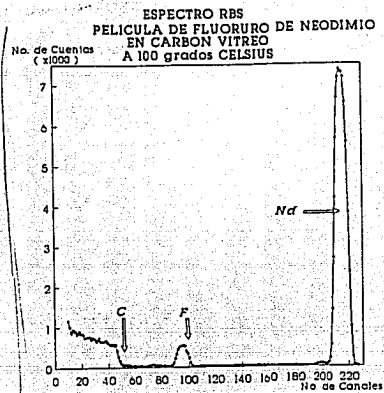
Notamos de los espectros de RBS que las películas de fluoruro de neodimio crecidas en sustratos de carbón vítreo y grafito tanto a 100°C de temperatura como a temperatura ambiente, muestran diferencias en la parte donde termina el espectro del neodimio, ya que las muestras que crecieron sobre grafito muestran una caída más lenta con respecto a las crecidas sobre carbón vítreo. Fig. 7.7.

Otra observación que notamos en los espectros es la aparición de contaminantes, oxígeno y molibdeno.

El oxígeno presente en la superficie de la película indica posiblemente que el molibdeno se está oxidando o que la película atrapó el oxígeno del medio ambiente en la cámara de evaporación.

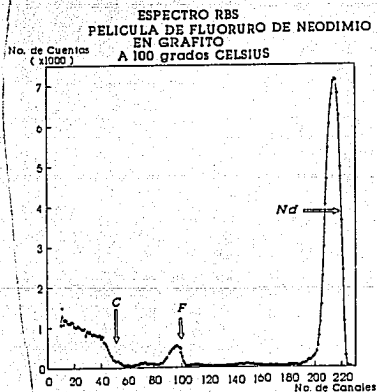
El molibdeno aparece debido a que el crisol también se evaporó en una pequeña

cantidad.



CARBON VITREO CON CALENTAMIENTO

Elemento	Pérdida de Energía (keV)	Poder de frenamiento (keV / (mg/cm.cm))	Espesor (micro gts./cm.cm)
Nd	93.336	1312.04	71.14
F	77.78	1094.05	70.96

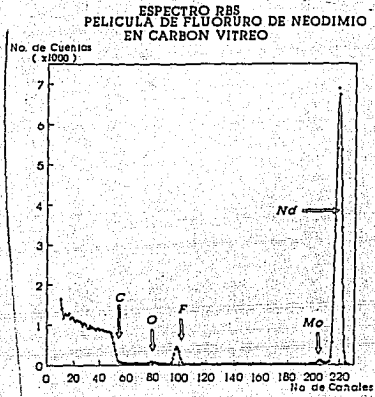


GRAFITO CON CALENTAMIENTO

Elemento	Pérdida de Energía (keV)	Poder de frenamiento (keV / (mg/cm.cm))	Espesor (micro gts./cm.cm)
Nd	108.60	1314.14	82.64
F	85.33	1095.89	77.86

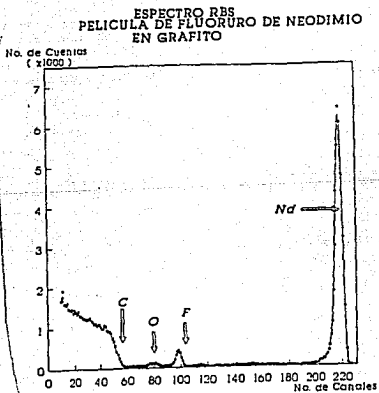
Fig. 7.7a a) Carbón Vítreo con calentamiento b) Grafito con calentamiento.

Fig. 7.7b a) Carbón Vítreo sin calentamiento b) Grafito sin calentamiento.



CARBON VITREO SIN CALENTAMIENTO

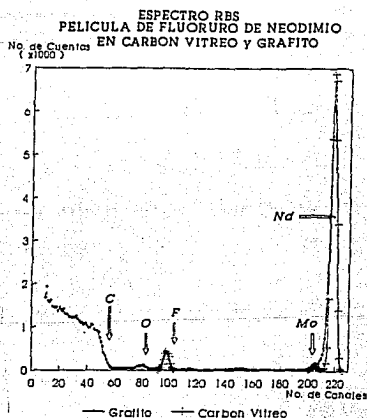
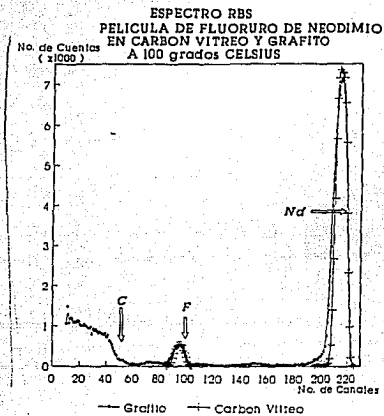
Elemento	Pérdida de Energía (keV)	Poder de Frenamiento (keV / (mg/cm.cm))	Esesor (micro gts./cm.cm)
Nd	46.67	1315.52	35.00
F	46.67	1100.68	34.93



GRAFITO SIN CALENTAMIENTO

Elemento	Pérdida de Energía (keV)	Poder de Frenamiento (keV / (mg/cm.cm))	Esesor (micro gts./cm.cm)
Nd	46.36	1315.52	35.00
F	46.36	1100.68	34.93

Fig. 7.7 Comparación de espectros RBS.



Para medir la estequiometría según vimos en el capítulo 2, requerimos del dato de las secciones eficaces de retrodispersión, $\sigma_F = 9.7457 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$ y $\sigma_{Nd} = 4.72898 \times$

10^{-24} cm^2 , la incertidumbre que se le asigna es de 4% se debe a los cálculos de los poderes de frenamiento, por lo tanto obtenemos:

ESTEQUIOMETRIA	
	RAZON Nd/F
1.- Carbon Viteo s/ calentamiento	3.04
2.- Grafito s/ calentamiento	3.16
3.- Carbon Viteo c/ calentamiento	2.93
4.- Grafito c/ calentamiento	3.16

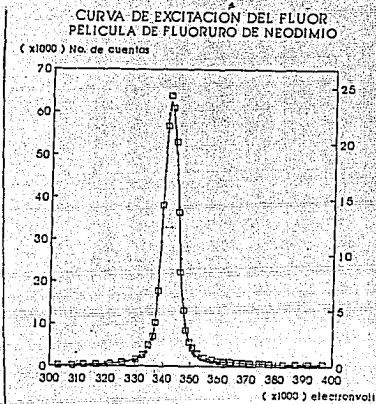
D) Resultados por la técnica RNRA

Los espesores obtenidos por esta técnica corroboran los espesores obtenidos por las técnicas RBS. Fig. 7.9.

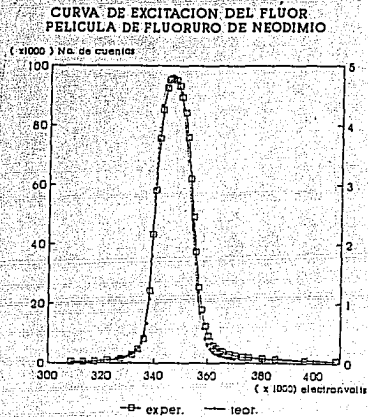
Muestras	Espesor (micro gra./cm.cm)
Carbon Viteo y Grafito sin Calentamiento.	30
Carbon Viteo y Grafito con Calentamiento.	74

Las incertidumbres presentes en las curvas de excitación del flúor provienen de: a) Cálculo de los poderes de frenamiento b) Dispersión de energía del haz (straggling) d) Anchura de la resonancia. Lo cual da como resultado una incertidumbre de ± 1 keV. Entonces, para las películas más delgadas representa un 12% de incertidumbre y un 6% para las muestras gruesas. Esto tomando en cuenta nuevamente que las curvas teóricas se aproximan mejor a las muestras hechas con sustrato de carbón vítreo, ya que al igual que en la técnica RBS también observamos que al comparar las curvas de resonancia del flúor para sustratos de carbón vítreo y grafito, tenemos que la caída al final de la curva son más lentas para las muestras con sustrato de grafito. Fig. 7.9.

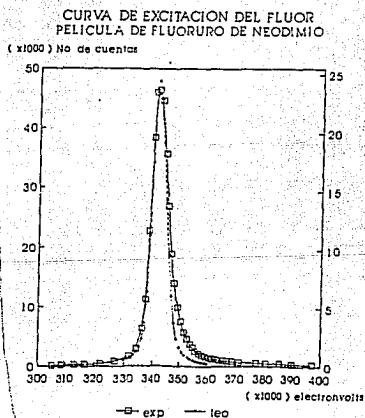
Fig. 7.9 Curvas de Excitación de Fluor a) Carbón Vítreo sin calentamiento b) Grafito sin calentamiento c) Carbón Vítreo con calentamiento d) Grafito con calentamiento.



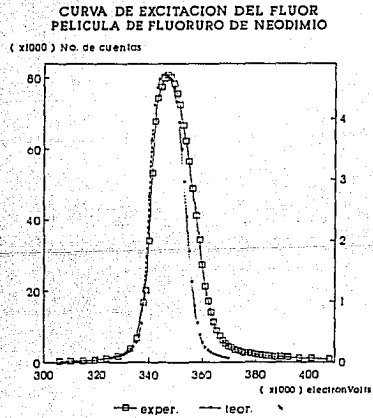
• Sustrato de carbón vítreo sin calentamiento



• Sustrato de carbón vítreo con calentamiento



• Sustrato de grafito sin calentamiento



• Sustrato de grafito con calentamiento

7.2 Discusión y Conclusiones.

Observamos de los espectros de RBS y de las curvas de excitación del flúor, que las técnicas se aplican mejor a las películas crecidas sobre carbón vítreo que para las crecidas en grafito.

Esto se debe a que la superficie del sustrato de grafito no tiene la misma calidad de pulido que para el carbón vítreo aunque los dos sustratos tengan el terminado "espejo". Observar Fig. 7.8 y Fig. 7.9.

De acuerdo a los resultados obtenidos, las películas de NdF_3 crecidas tanto en grafito como en carbón vítreo, presentan fracturas a partir de espesores de $70\mu g/cm^2$. Las películas de espesores menores, vistas con la misma resolución del microscopio electrónico no presentan estas fracturas.

Este hecho se puede deber a los diferentes coeficientes de expansión térmica del grafito ($3.9 \times 10^{-6} K^{-1}$) y del NdF_3 ($11 \times 10^{-6} K^{-1}$).

Las películas crecidas en ambos tipos de sustratos también presentan poca adherencia. De acuerdo a la teoría de crecimiento de películas delgadas descrita en el Capítulo 1, vemos que a mayor depósito del material sobre el sustrato, las películas tienen una menor adherencia, lo que también puede contribuir a que las películas de mayor espesor se fracturen con mayor facilidad.

La poca adherencia del NdF_3 sobre el carbón tiene explicación en lo dicho para la teoría de átomos-libres, es decir, sabemos que la función de trabajo del carbón (Φ_C) es igual a 5 eV y que la energía de ionización de los átomos de Neodimio y de Flúor son: $I_{Nd} = 5.489\text{ eV}$, $I_F = 17.422\text{ eV}$ y la energía de afinidad para el átomo de Flúor ($A_F = 3.448\text{ eV}$), suponemos debe ser menor para la molécula del NdF_3 , porque el enlace del Flúor con el Neodimio es del tipo covalente.

Entonces tenemos el caso $I_{NdF_3} > \Phi_C > A_{NdF_3}$, del cual la teoría de la absorción química describe que podemos esperar que se formen enlaces neutrales entre los átomos del cúmulo y los átomos del sustrato de carbón. No se espera transferencia de electrones entre los cúmulos y el sustrato, o sea, la molécula está enlazada a la superficie por un tipo de enlace débil del tipo Van der Waals, el caso de la fisi-absorción.

Los resultados de difracción de rayos x muestran que las películas delgadas de NdF_3

son policristalinas, tanto las crecidas en carbón vítreo como en grafito. Para verificar si la estructura cristalográfica se mantenía en otro tipo de sustrato, se evaporaron películas sobre vidrio y se encontró que también eran policristalinas. Este resultado está en contradicción con otro parecido en la literatura [9], en el cual, películas de NdF_3 crecidas sobre vidrio en las mismas condiciones que las obtenidas en este trabajo, presentan estructura amorfa.

En lo que respecta a la estequiometría, tanto RBS como rayos x muestran que las películas guardan la estequiometría del sólido NdF_3 . Estos resultados confirman el hecho de que los fluoruros de tierras raras se subliman como moléculas debido a su alta energía de disociación [10].

Por lo tanto, podemos concluir:

1.- Las películas delgadas de NdF_3 son más fáciles de analizar cuando son crecidas sobre sustratos de carbón vítreo.

2.- Las películas delgadas de NdF_3 crecidas sobre carbón con espesores mayores a los $70 \mu g/cm^2$ sufren fracturas.

3.- La adherencia de las películas delgadas, crecidas a temperatura ambiente y a $100^\circ C$ es muy pobre.

4.- La estequiometría de las películas delgadas de NdF_3 se garantiza por el hecho de que la molécula tiene una alta energía de disociación.

5.- No se pudo observar de manera cuantificable cambios en el crecimiento de la película por estar depositada sobre un sustrato de estructura policristalina o amorfa. De igual manera no se pudo observar cambios, por haber tenido los sustratos a temperatura ambiente o a $100^\circ C$ al momento del depósito de la película.

APÉNDICE

Datos Termodinámicos del NdF_3 , obtenidos del Handbook of Chemistry and Physics - Edition 1991-92:

- * Masa Atómica = 182.237
- * Peso Molar, (gr/mol) = 201.24
- * Entalpía Estandar de Formación (ΔH_f^0) a temperatura de 298.15⁰K(25⁰C) = -165 Kcal/mol
- * Punto de Fusión, (⁰C) = 1410
- * Punto de Ebullición, (⁰C) = 2300
- * Insoluble en Agua

Datos Cristalográficos del NdF_3 , obtenidos del JCPDS 9-416 :

- * Sistema = Hexagonal (H)
- * Parámetros de Red = $a_0 : 7.030 \text{ \AA}$, $c_0 : 7.199 \text{ \AA}$, $C = \frac{c}{a} = 1.024$
- * Densidad Volumétrica (gr/cm^3) = 6.506

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- R. F. Bunshah, et al, Deposition Technologies for Films and Coatings Developments and Applications, Noyes Publications, New Jersey, U.S.A., 1982.
- 2.- Prutton M., Surface Physics, Oxford University Press, Norfolk, U.K., 1983.
- 3.- W. K. Chu, et al, Backscattering Spectrometry, Academic Press, New York, U.S.A., 1978.
- 4.- L. C. Feldman, et al, Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, North Holland Pub. Co., Amsterdam, H., 1986.
- 5.- J. Rickards, Nuclear Instr. and Meth. B44(1991)812.
- 6.- R. A. Barrio, D.G.P., U.N.A.M., México D.F., 1982.
- 7.- B. D. Cullity, Elements of x-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Co. Inc., Massachusetts, U.S.A., 1967.
- 8.- B. Millán, tesis de Licenciatura, U.N.A.M., 1991.
- 9.- R. F. C. Farrow, et al, J. Vac. Sci. Technol., 19(1981)415.
- 10.- C. L. Strucker, et al, J. Appl. Phys., 52(1981)6921.
- 11.- T. Asano y H. Ishiwara, Thin Solid Films, 93(1982)143.
- 12.- H. Ishiwara y T. Asano, Appl. Phys. Lett., 40(1982)66.
- 13.- P. W. Sullivan, et al, J. Vac. Sci. Technol., 20(1982)731.
- 14.- J. M. Phillips, et al, Thin Solid Films, 107(1983)217.
- 15.- J. M. Gibson y J. L. Phillips, Appl. Phys. Lett., 43(1983)828.
- 16.- L. J. Schowatter, et al, J. Appl. Phys. 58(1985)302.
- 17.- S. Sinharoy, et al, J. Vac. Sci. Tech. A3(1985)842.
- 18.- C. C. Cho, et al, Appl. Phys. Lett., 61(1992)270.
- 19.- R. F. C. Farrow, et al, Mater. Res. Bull. 37(1985)181.
- 20.- V. S. Dharmadhikari, J. Appl. Phys. 54(1983)4087.
- 21.- T. Asano y H. Ishiwara, Appl. Phys. Lett. 42(1983)517.
- 22.- S. Sinharoy, et al, J. Appl. Sci. Technol. A3(1985)2323.
- 23.- S. Sinharoy, et al, J. Vac. Sci. Technol. B3(1985)722.
- 24.- S. Sinharoy, et al, J. Appl. Phys. 59(1986)273.
- 25.- P. G. McMullin y S. Sinharoy, J. Vac. Sci. Technol., A6(1988)1367.
- 26.- A. Oliver, et al, Rev. Mex. de Física, 38(1992)938.