



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## FACULTAD DE CIENCIAS

Estudio de películas policristalinas de Ag y Cu  
crecidas sobre películas de Fe y sometidas al  
bombardeo de iones de Au y Cu: crecimiento  
del tamaño de grano y mezclado atómico

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A:

MANUEL MUÑOZ OROZCO



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNAM

DIVISION DE PROFESIONALES  
DIRECTOR DE TESIS:  
DRA. ALICIA OLIVER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
SECCION ESCOLAR  
2002

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO**  
**Jefa de la División de Estudios Profesionales de la**  
**Facultad de Ciencias**  
**Presente**

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:  
"Estudio de películas policristalinas de Ag y Cu crecidas sobre películas de Fe y sometidas al bombardeo de iones de Au y Cu: crecimiento del tamaño de grano y mezclado atómico"

realizado por MUÑOZ OROZCO MANUEL

con número de cuenta 8517014-0 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis  
Propietario

DR. ALICIA OLIVER GUTIERREZ

Propietario

DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRON

Propietario

DR. ALIPIO GUSTAVO CALLES MARTINEZ

Suplente

DR. ALEJANDRO CRESPO SOSA

Suplente

DR. JOSE MANUEL SANIGER BLESA

Consejo Departamental de Física

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE  
Coordinadora de Licenciatura  
FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

*A mi esposa Araceli*

*A mis padres y hermanos*

*A la familia de mi esposa*

*Al estudiante: no vean al estudio como un deber,  
sino como una oportunidad para aprender.*

*Albert Einstein*

## *Agradecimientos*

**Agradezco en primer lugar a mis padres por el gran apoyo brindado durante todos estos años, en todos los sentidos, esperando sea para ellos una gran alegría y orgullo mi gran esfuerzo en la terminación de esta tesis.**

**A quien es mi ilusión, con todo mi corazón a mi esposa Araceli por su amor, reflejándose en su apoyo en todo momento y donde quiera. Así como a los padres y hermanos de mi esposa, por su apoyo y consejos.**

**A todos mis hermanos por su apoyo y confianza que me brindan hoy y siempre.**

**También debo de agradecer a la Dra. Alicia Oliver, mi directora de tesis, por sus consejos, su gran su apoyo académico, guiándome en momentos difíciles, que pasé durante mi elaboración de esta tesis, siempre contando con ella.**

**Al Dr. Alejandro Crespo-Sosa, por su valiosa ayuda y orientación en la elaboración de esta tesis, estando siempre conmigo en momentos de duda.**

**A todos mis compañeros y profesores de la Facultad de Ciencias de la UNAM por su cooperación en la terminación de mi carrera.**

**A todos mis compañeros Instituto de Física por su ayuda en la labor de esta tesis.**

**Agradezco al Fis. Héctor Cruz por su asesoría en la elaboración de la evaporadora, con cañón de electrones.**

**Un agradecimiento grande al Dr Sániger y a José G. por prestar sus servicios en la utilización del Microscopio de Fuerza atómica.**

**De antemano un agradecimiento a mis sinodales: Dr Alipio A. Calles Martínez, Dr Juan Carlos Alonso Huitrón, y al Dr. J. Sániger por sus valiosas sugerencias, observaciones y correcciones en esta tesis.**

**Agradezco A Karim López por la operación del peletón, así como a los proyectos DGPA-UNAM, IN-106497 y al CONACYT G0010 y F036-E9109, por el apoyo en becas académicas.**

# ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN.</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>Capítulo 1 Conceptos básicos (Ion).</b> . . . . .	<b>3</b>
<b>1.1 Sección eficaz.</b> . . . . .	<b>3</b>
<b>1.2 Poder de frenamiento.</b> . . . . .	<b>5</b>
<b>1.3 Poder frenamiento electrónico.</b> . . . . .	<b>7</b>
<b>1.4 Poder de frenamiento nuclear.</b> . . . . .	<b>7</b>
<b>1.5 Alcance.</b> . . . . .	<b>8</b>
<b>Capítulo 2 Conceptos básicos (Material).</b> . . . . .	<b>11</b>
<b>2.1 Defectos.</b> . . . . .	<b>11</b>
<b>2.1.1 Vacancias.</b> . . . . .	<b>12</b>
<b>2.1.2 Intersticiales.</b> . . . . .	<b>12</b>
<b>2.1.3 Par de Frenkel.</b> . . . . .	<b>12</b>
<b>2.2 Transferencia de energía.</b> . . . . .	<b>12</b>
<b>2.3 Colisiones PKA.</b> . . . . .	<b>13</b>
<b>2.4 Cascadas binarias.</b> . . . . .	<b>14</b>
<b>2.4.1 Colisiones de desplazamiento.</b> . . . . .	<b>14</b>
<b>2.4.2 Colisiones de reemplazamiento.</b> . . . . .	<b>15</b>
<b>2.5 “Spikes” térmicos.</b> . . . . .	<b>17</b>
<b>2.5.1 “Spike”.</b> . . . . .	<b>17</b>
<b>2.5.2 Camino libre medio.</b> . . . . .	<b>17</b>
<b>2.5.3 Tiempo de formación de “spike” térmico.</b> . . . . .	<b>17</b>
<b>2.5.4 “Spike” térmico.</b> . . . . .	<b>18</b>
<b>2.6 Función de daño.</b> . . . . .	<b>19</b>
<b>Capítulo 3 Modelos teóricos.</b> . . . . .	<b>23</b>
<b>3.1 Crecimiento del tamaño de grano inducido por haz de iones.</b> . . . . .	<b>23</b>
<b>3.1.1 Modelo “spike” térmico.</b> . . . . .	<b>24</b>
<b>3.1.2 Modelo balístico.</b> . . . . .	<b>25</b>
<b>3.2 Mezclado atómico inducido por haz de iones.</b> . . . . .	<b>26</b>
<b>3.2.1 Modelo balístico.</b> . . . . .	<b>27</b>
<b>3.2.2 Modelo “spike” térmico.</b> . . . . .	<b>28</b>
<b>3.2.2.1 Modelo “spike” térmico global.</b> . . . . .	<b>28</b>
<b>3.2.2.2 Modelo “spike” térmico local.</b> . . . . .	<b>29</b>

<b>Capítulo 4 Técnicas de análisis.</b> . . . . .	<b>31</b>
<b>4.1 Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (RBS).</b> . . . . .	<b>31</b>
4.1.1 Factor cinemático. . . . .	32
4.1.2 Espectros RBS de películas delgadas. . . . .	34
4.1.3 Altura de un espectro RBS de una película delgada. . . . .	35
4.1.4 Cálculo del espesor de una película, a partir de un espectro RBS. . . . .	37
4.1.5 Espectros RBS de películas multicapa (bicapa). . . . .	38
4.1.6 Resolución de espectros RBS. . . . .	40
4.1.7 Rugosidad. . . . .	42
<b>4.2 Microscopía de Fuerza Atómica AFM.</b> . . . . .	<b>46</b>
4.2.1 Fundamentos de AFM. . . . .	46
4.2.2 AFM en el régimen de contacto. . . . .	47
<b>Capítulo 5 Desarrollo experimental.</b> . . . . .	<b>49</b>
<b>5.1 Descripción y funcionamiento del equipo experimental.</b> . . . . .	<b>49</b>
5.1.1 Evaporadora con cañón de electrones. . . . .	49
5.1.2 Microscopio de fuerza atómica. . . . .	51
5.1.3 Peletrón (línea de RBS y de implantación de iones). . . . .	53
<b>5.2 Preparación de muestras.</b> . . . . .	<b>56</b>
<b>5.3 Implantación de muestras</b> . . . . .	<b>58</b>
<b>5.4 Análisis.</b> . . . . .	<b>59</b>
5.4.1 Espectroscopía RBS. . . . .	59
5.4.2 Microscopía AFM. . . . .	62
<b>5.5 Incertidumbres.</b> . . . . .	<b>65</b>
5.5.1 Incertidumbre de la espectroscopía de RBS. . . . .	65
5.5.2 Incertidumbre de la microscopía de AFM. . . . .	66
<b>Capítulo 6 Resultados</b> . . . . .	<b>67</b>
<b>6.1 Crecimiento de grano.</b> . . . . .	<b>67</b>
<b>6.2 Mezclado atómico (mixing).</b> . . . . .	<b>75</b>
6.2.1 Predicción del modelo balístico de “spikes” térmicos. . . . .	81
6.2.2 Predicción del modelo de “spike” térmico global. . . . .	81
6.2.3 Predicción del modelo de “spike” térmico local. . . . .	83

<b>Capítulo 7 Discusión</b> . . . . .	<b>85</b>
<b>7.1 Crecimiento de grano</b> . . . . .	<b>85</b>
<b>7.2 Mezclado atómico (mixing)</b> . . . . .	<b>87</b>
<b>Capítulo 8 Conclusiones</b> . . . . .	<b>93</b>
<b>Apéndices</b> . . . . .	<b>95</b>
<b>Apéndice A</b> . . . . .	<b>95</b>
<b>Apéndice B</b> . . . . .	<b>96</b>
<b>Apéndice C</b> . . . . .	<b>99</b>
<b>Bibliografía</b> . . . . .	<b>101</b>



# Introducción

Cuando algún material (blanco) se implanta con iones (proyectiles) que pueden ser ligeros o pesados, se producen en el material ciertos efectos tales como: erosión de la superficie ("sputtering"), rugosidad de superficie, rugosidad en los granos, crecimiento del tamaño de grano y, mezclado atómico, etc., que han sido estudiados por diversos autores, [1-3]. Al crecimiento del tamaño de grano por medio de implantaciones de iones en películas delgadas metálicas policristalinas se le conoce como (*IBEGG*) del inglés *Ion-Beam-Enhanced Grain Growth*. Sin embargo, este crecimiento no ha sido todavía controlado técnicamente y el mecanismo no se ha entendido del todo bien. El mezclado atómico inducido por haz de iones, (*IBM*) del inglés *Ion-Beam Mixing*, se ha estudiado desde 1980, y desde entonces se ha hecho bastante trabajo tanto teórico como experimental, desarrollando varios modelos teóricos, por distintos autores.

En este trabajo de tesis se utilizaron los sistemas bicapa Cu/Fe y Ag/Fe crecidas sobre sustratos de silicio, elaboradas por medio de evaporación con cañón de electrones, irradiadas con iones pesados de  $Au^{2+}$  y  $Cu^+$  de 2.5 y 2.0 MeV de energía respectivamente, a temperatura ambiente, con el propósito de estudiar crecimiento del tamaño de grano y el mezclado atómico. La motivación de tomar estos dos sistemas para el estudio del crecimiento del tamaño de grano y el mezclado atómico principalmente, se debe a que el cobre y el hierro son miscibles en el estado líquido, mientras que la plata y el hierro no lo son, cuyos valores de calor de mezclado (apéndice A) son positivamente grandes:

$\Delta H_{mez}^{liq} = +13kJ/mol$  para Cu/Fe y  $\Delta H_{mez}^{liq} = +28kJ/mol$  para Ag/Fe, sin embargo ambos sistemas son térmicamente inmiscibles en el estado sólido cuyos valores de calor de mezclado son positivamente mas grandes:

$\Delta H_{mez}^{sol} = +19kJ/mol$  para Cu/Fe y  $\Delta H_{mez}^{sol} = +42kJ/mol$  para Ag/Fe.

Para medir el crecimiento del tamaño de grano en las películas delgadas de Ag y Cu, se midió por medio de microscopía de fuerza atómica *AFM* del inglés *Atomic Force Microscopy*. De los resultados obtenidos se observó que los granos en la película crecen lentamente, de manera uniforme, pero simultáneamente, granos individuales se agregan uno al otro para formar estructuras complejas. Los resultados demuestran que ocurren dos mecanismos diferentes durante el bombardeo de iones contribuyendo al crecimiento de grano. El primero es el mecanismo térmico, mientras que el segundo es un proceso no uniforme relacionado con una naturaleza fractal. Siendo los efectos térmicos los que predominan, los defectos de superficie se mueven cruzando las fronteras de grano y producen granos uniformemente esféricos, mientras este último proceso esté presente, se producirán estructuras no uniformes por agregación que dan evidencia de los patrones de agregación fractal.

Para el caso del mezclado atómico, el mecanismo del modelo balístico durante el mezclado atómico por bombardeo de iones, ha sido reconocido y descrito por

Sigmund y Gras- Martí [4,5]. De acuerdo a su modelo el mezclado atómico únicamente depende de las propiedades cinemáticas de los materiales, y es independiente de las propiedades termodinámicas del sistema. El parámetro más importante es la densidad de energía depositada en la interfase,  $F_D$ , en colisiones elásticas primarias y secundarias. Sin embargo, las propiedades termodinámicas pronto fueron reconocidas por su influencia en el mezclado atómico [6], por lo que dio paso a la difusión en los "spike" térmicos ("punzones" térmicos) propuesta cuando se hace evidente que en la mayoría de los sistemas bicapa la medida de la tasa de mezclado atómico estaba 10 veces más arriba de la predicción del modelo balístico [7]. Tal proceso de difusión puede estar inclinado por las fuerzas motrices químicas y ciertamente un incremento en la cantidad de mezclado fue encontrado por el aumento de las afinidades químicas en los dos componentes del sistema bicapa, con similitudes cinemáticas [8]. La influencia de la entalpía o energía de cohesión ( $\Delta H_{coh}$ ) (apéndice A) y del calor de mezclado ( $\Delta H_{mez}$ ) en los "spikes" térmicos se han delineado para algunos modelos, los cuales solo dos se calcularon en esta tesis, uno de ellos el llamado "spike" térmico global propuesto por Johnson y colaboradores [8] y el modelo de "spike" térmico local cilíndrico propuesto por Bolse [9,10]. Uno de los puntos que dieron origen a una controversia es la distribución del transporte atómico durante el régimen "spike" térmico en el resultado final. Mientras que algunos modelos suponen que todo el transporte ocurre durante el "spike" térmico, otros autores sugieren que el transporte atómico importante se produce después a causa del movimiento de los defectos inducidos por la irradiación. En este sentido los sistemas inmiscibles pueden servir para descubrir algunas propiedades del mezclado atómico, ya que las propiedades termodinámicas a altas temperaturas son diferentes a la temperatura de irradiación, siendo posible distinguir en que estado fue el principal transporte atómico.

Usando una combinación de espectrometría (RBS), Rutherford Backscattering spectrometry, y microscopía de fuerza atómica, (AFM), Atomic Force Microscopy, se analizó en esta tesis el transporte atómico en la interfase y los cambios de morfología de las muestras. De los perfiles de los elementos en la interfase se concluye una eficiencia de mezclado, el cual es realmente más grande que la predicción del modelo balístico en el sistema Cu/Fe y más pequeña en el sistema Ag/Fe. Puesto que el mezclado balístico se espera en cualquier caso, se argumenta que el demezclado y la fase de separación del sistema Ag/Fe ocurre en la fase "spike" térmico de la cascada como una consecuencia de el gran calor de mezclado positivo, mientras que el mezclado ocurre en el "spike" térmico en el sistema Cu/Fe y estos permanecen mezclados aún en el estado sólido a causa de la alta tasa de enfriamiento. Además, la irradiación de iones induce una gran rugosidad en la superficie de las capas superiores de plata y cobre como lo muestran los resultados de AFM. Este efecto es importante para la interpretación correcta de los resultados. Ya que, esta recrystalización también afecta a la interfase, produciendo una rugosidad de interfase, que aparece en los espectros de RBS como una "difusión" atómica en la interfase.

# Capítulo 1

## Conceptos básicos (ion)

En este primer capítulo se definen los conceptos que describen al proyectil (haz incidente), cuando este golpea al material (blanco), algunos iones salen dispersados y otros penetran al material. Para el primer caso se define el concepto de sección eficaz. Para el segundo caso los iones que penetran en el material chocan con los átomos de este último y se van frenando debido a los electrones y núcleos del material, dando así origen a los conceptos de frenamiento electrónico y nuclear respectivamente. Continuando con este choque los iones van perdiendo energía conforme recorren cierta distancia, es decir los iones tendrán cierta energía a una cierta distancia, siendo este el concepto de poder de frenado. Y por último al ir perdiendo energía los iones se detendrán por completo hasta tener un alcance dentro del material siendo este el concepto de alcance.

### 1.1 Sección eficaz

La sección eficaz diferencial se define de un simple experimento conceptual: un haz de partículas golpea sobre un blanco uniforme delgado siendo éste más ancho que el haz. A un ángulo  $\theta$  respecto a la dirección de incidencia, se coloca un detector ideal contando cada partícula dispersada a un ángulo sólido diferencial  $d\Omega$  alrededor de esta dirección, (figura 1.1). Si  $Q$  es el número total de partículas incidentes en el blanco y  $Q_D$  es el número de partículas detectadas por el detector, entonces la sección eficaz diferencial  $d\sigma/d\Omega$  se define como:

$$\left[ \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \right] d\Omega N_x = \frac{Q_D}{Q} \quad (1.1)$$

donde  $N$  es la densidad atómica de volumen o simplemente densidad atómica y  $x$  es el espesor de la película delgada del blanco. Se define a  $Nx$  como el número de átomos del blanco por unidad de área (densidad areal), es decir  $N_s = Nx$ . La definición implica que  $d\Omega$  es pequeño, de tal modo que  $\theta$  está bien definido, también esta definición supone al espesor  $x$  muy pequeño y por lo tanto la energía perdida de las partículas incidentes en el material (blanco) es pequeña de tal modo que la energía es prácticamente la misma a cualquier profundidad del material, y por último  $Q$  debe ser mayor que la razón  $Q_D/Q$ . La sección eficaz diferencial  $d\sigma/d\Omega$ , tiene dimensiones de área.

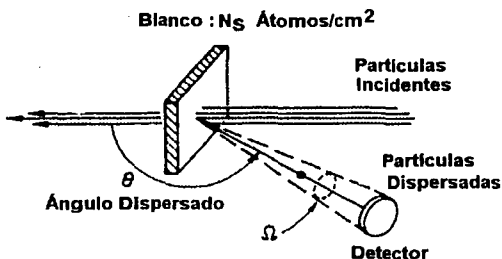


Figura 1.1 Esquema simplificado de un experimento de dispersión para demostrar el concepto de la sección eficaz diferencial de dispersión.

Debido a que en la espectroscopía de retrodispersión, el ángulo sólido  $\Omega$  del detector es pequeño, del orden de  $1 \times 10^{-2}$  esteradianes o menos, se puede definir la sección eficaz diferencial promedio  $\sigma(\theta)$  como :

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} (d\sigma/d\Omega) d\Omega \quad (1.2)$$

donde  $\sigma(\theta)$  es llamada la sección eficaz simplemente. Para un detector pequeño de área  $A$ , a una distancia  $l$  del blanco el ángulo sólido está dado por  $A/l^2$ . Para este tipo de detectores ( $\Omega$  pequeño)  $\sigma \rightarrow d\sigma/d\Omega$ .

Teniendo una colisión elástica y una interacción del tipo coulombiana la sección eficaz diferencial se expresa en la forma general con respecto al sistema de laboratorio como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4(\theta)} \frac{\left\{ \left[ 1 - \left( \left( \frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2} + \cos \theta \right\}^2}{\left[ 1 - \left( \left( \frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (1.3)$$

donde  $Z_1$  es el número atómico del proyectil con masa  $M_1$ ,  $Z_2$  el número atómico del blanco con masa  $M_2$ , e la carga del electrón, y  $E$  la energía del proyectil antes de la colisión, y  $\theta$  es el ángulo respecto a la dirección de incidencia. A esta sección eficaz se le conoce como la sección de Rutherford. Para obtener esta sección eficaz diferencial se supone que los principios de conservación de momento y energía se cumplen para la interacción coulombiana. En la mayoría de los casos esta fuerza de repulsión coulombiana describe muy bien la interacción de los dos núcleos, ya que la distancia a la que se aproximan es comparada con las dimensiones nucleares, pero más pequeña que el radio de Borh  $a_0 = 0.53\text{Å}$ . El orden de magnitud de  $d\sigma/d\Omega$  está predominado por el primer factor  $(Z_1 Z_2 e^2 / 4E)^2$ . El significado físico de  $d\sigma/d\Omega$  se basa en la interpretación geométrica de la probabilidad de que ocurra la dispersión en una señal en el detector. La deducción de esta  $d\sigma/d\Omega$  viene en la referencia [30].

## 1.2 Poder de Frenamiento

Cuando el ion energético penetra con una energía  $E_0$  en el blanco, interactuara con los electrones y núcleos presentes del material (blanco), y comienza a perder energía. Después de atravesar una distancia  $x$  tendrá una energía:

$$E(x) = E_0 - \int_0^x \left( \frac{dE}{dx} \right) dx \quad (1.4)$$

donde  $(dE/dx)$  es la energía pérdida por unidad de longitud, también se le llama poder de frenado, o energía perdida específica y además se supone que  $(dE/dx) < 0$ , y conocida a cualquier energía, y  $(dE/dx)$  depende de la velocidad del proyectil ( $E = 1/2 M_1 V^2$ ), la densidad y composición del blanco. La energía perdida por unidad de longitud  $dE/dx$  tiene unidades de eV/cm u otras combinaciones de energía y longitud. A partir de (1.4) cual se puede obtener información sobre el espesor del blanco [30].

La pérdida de energía por unidad de longitud total del proyectil incidente a su paso por el material es la suma de la pérdida de energía por unidad de longitud tanto electrónica como nuclear.

$$\left( \frac{dE}{dx} \right) \Big|_t = \left( \frac{dE}{dx} \right) \Big|_e + \left( \frac{dE}{dx} \right) \Big|_n \quad (1.5)$$

A bajas velocidades del ion, la pérdida de energía por unidad de longitud nuclear es considerable, a diferencia de la electrónica que es despreciable, esto se debe a que la fracción de ionización es baja o sea que el proyectil se desplaza con casi todos sus electrones, sus trayectorias son quebradas, ya que en cada colisión el ángulo de dispersión  $\theta$  puede ser grande debido a las masas comparables. Pero a altas velocidades del ion, la pérdida de energía electrónica es la componente principal de la pérdida de energía por unidad de longitud, siendo despreciable la nuclear, siendo estas velocidades altas para energías del orden de MeV del ion como proyectil (figura 1.2). Esto se debe a que el ion, por lo general con carga positiva neta intercambia electrones con el material. Por ejemplo, un ion de helio de alta velocidad pasa del estado  $\text{He}^{2+}$  al  $\text{He}^+$  y luego al  $\text{He}^0$  al irse frenando y recogiendo electrones. Las trayectorias del ion son casi rectas dentro del material, esto se debe a que los electrones del material (blanco) de masa pequeña no alcanzan a desviar al proyectil sensiblemente

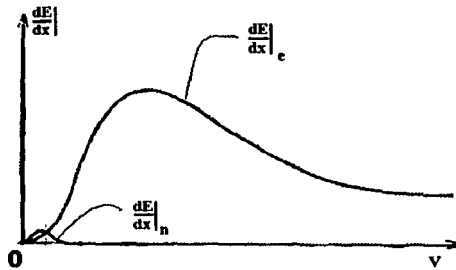


Figura 1.2 Dependencia típica del poder de frenado electrónico  $dE/dx_e$  y nuclear  $dE/dx_n$ , en función de la velocidad incidente del proyectil  $V$ .

### 1.3 Poder de frenamiento electrónico

El poder de frenamiento electrónico, según Bethe-Bloch [38], bajo interacción coulombiana y colisiones inelásticas se expresa por la siguiente ecuación, en el intervalo de altas energías (0.5- 5.0 MeV):

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = NZ_2 \left[ 4\pi(Z_1e^2)^2 / m_e v_1^2 \right] \ln(2m_e v_1^2 / I) \quad (1.6)$$

donde algunos parámetros han sido definidos por las ecuaciones (1.1), (1.3) y (1.5);  $m_e$  es la masa del electrón,  $V_1$  la velocidad del proyectil, y por último  $I$  es la energía de ionización de los electrones en el blanco, cuya aproximación puede ser tomada como:  $I = 10Z_2$  en eV [38].

### 1.4 Poder de frenamiento nuclear

Ahora el poder de frenamiento nuclear [38], también bajo interacción coulombiana, pero ahora en colisiones elásticas está expresado en el intervalo de altas energías (0.5- 5.0 MeV), por la ecuación:

$$\left( \frac{dE}{dx} \right)_n = \frac{4\pi Z_2^2 Z_1^2 e^4 N}{M_2 v_1^2} \ln \frac{b_{max}}{b_{min}} \quad (1.7)$$

donde  $M_2$  es la masa del átomo del blanco,  $b_{min}$  representa el parámetro de impacto mínimo con el cual se da la máxima energía transferida a un átomo del blanco en colisión de frente, es decir :

$$T_{max} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \quad (1.8)$$

donde  $E$  es la energía del proyectil, y  $M_1$  la masa del átomo del proyectil. Y para  $b_{max}$  (el parámetro de impacto máximo) involucra la energía de desplazamiento  $E_d$  (definida mas adelante), como:

$$b_{max} = \frac{2Z_1 e^2}{\sqrt{2M_2 v_1^2 E_d}} \quad (1.9)$$

### 1.5 Alcance

Cuando un proyectil (ion) de energía  $E_0$  que incide en un material dado, penetra en él, se va frenando gradualmente hasta detenerse, quedando implantado como átomo extraño dentro del material. En el trayecto sufre ligeras desviaciones por el frenado electrónico cuando su velocidad es alta, y desviaciones más notables por el frenado nuclear cuando viaja mas lento. Por su carácter aleatorio, la trayectoria es confusa, tridimensional (figura 1.3), y no hay dos trayectorias iguales. En este esquema el proyectil entra al material en el punto que representa el origen  $O$  y a un ángulo  $\alpha$  con respecto a la normal, y se detiene en el punto  $P(x_f, y_f, z_f)$ .

A la distancia que recorre el proyectil (sobre su trayectoria) se le llama alcance  $R$  y a la proyección de este sobre el vector de la trayectoria del ion incidente se le llama alcance proyectado  $R_p$ , el alcance radial  $R_r$  es la distancia  $OP$ , el alcance de expansión  $R_s$  es la proyección de  $R_r$  sobre la superficie del material. El alcance transversal  $R_p^t$  es la distancia perpendicular al punto  $P$  a la línea definida por el alcance proyectado.



El alcance  $R$  algunas veces llamado alcance lineal depende de  $E_0$ : a mayor energía del proyectil incidente, mayor alcance lineal. Su relación con el poder de frenado es la siguiente:

$$R(E_0) = \int_0^{E_0} \left( \frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (1.10)$$

Las relaciones entre las distancias definidas son las siguientes:

$$R_s = \left( y_f^2 + z_f^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.11)$$

$$R_r = \left( x_f^2 + y_f^2 + z_f^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.12)$$

$$R_p^t = \left[ \left( x_f \operatorname{sen} \alpha - y_f \operatorname{cos} \alpha \right)^2 + z_f^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.13)$$

$$R_p = \left[ R_r^2 + (R_p^t)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.14)$$

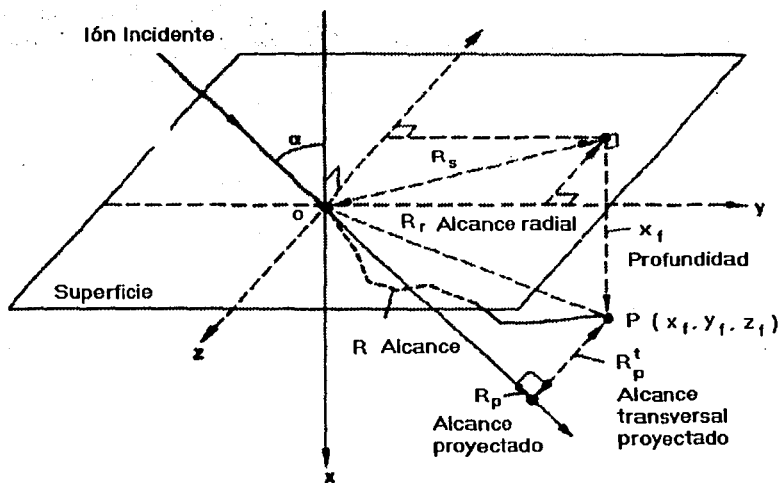


Figura 1.3 Esquema de un ión entrando a un material con energía incidente  $E_0$ .

## Capítulo 2

### Conceptos básicos (Material)

Cuando se tiene un material incluso a temperatura ambiente presentan defectos puntuales tales como vacancias átomos intersticiales, par de frenkel, etc. En este capítulo se explican los conceptos relacionados a lo que le sucede al material (blanco), cuando es irradiado por los iones, tales como los intervalos de energía transferidos a los átomos del material, las colisiones PKA dan lugar a las cascadas binarias (definidas más adelante), las cuales se clasifican en dos tipos de colisiones: de desplazamiento y de reemplazamiento. Una vez que los átomos del material (blanco) son golpeados, se producen defectos puntuales en el material, como los mencionados inicialmente. Cuando la cascada es muy densa posee un volumen limitado en donde la mayoría de los átomos están temporalmente en movimiento simultáneo, formándose así, a lo que se la llama un “spike” térmico o punzón térmico. Y por último en este capítulo se presentan las funciones de daños de Kinchin-Pease y de Kinchin-Pease modificado.

#### 2.1 Defectos

Los defectos puntuales pueden aparecer en los materiales por calentamiento, irradiación y desviación de la composición química. Cuyos defectos se esquematizan en dos dimensiones, ver figura 2.1. En esta tesis es el caso por irradiación con iones pesados y rápidos.

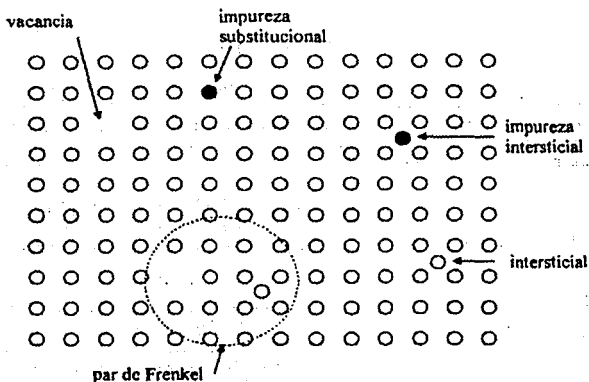


Figura 2.1 Esquema de los defectos producidos por la partícula incidente o PKA en un átomo de la red del material (blanco). Los círculos blancos representan átomos del material y los átomos negros son impurezas, uno intersticial y el otro un átomo de reemplazamiento.

### 2.1.1 Vacancias

La vacancia (también llamada defecto de Schottky) es una posición de la red en que falta un átomo (figura 2.1), esta se produce cuando  $T > E_d$  (definidas más adelante). El átomo de la red golpeado con esta energía es capaz de moverse de su pozo de potencial que representa su estabilidad en la red como un átomo desplazado, dejando así una vacancia.

### 2.1.2 Intersticiales

El intersticial puede ser un átomo del propio material o de impurezas que, en lugar de estar en una posición regular en la red, se encuentra en una posición intermedia (figura 2.1).

### 2.1.3 Par de Frenkel

Este defecto vacancia-intersticial se refiere como un *defecto de Frenkel o par de Frenkel*. Por lo que se puede definir un defecto de Frenkel como: una vacancia de la red creado al remover un átomo desde su lugar y colocando a este en una posición intersticial en la red (figura 2.1).

## 2.2 Transferencia de energía

Las teorías de daños por radiación suponen que para que un átomo de la red golpeado por un ión energético pueda ser desplazado desde su lugar de la red, debe recibir una mínima energía. La energía requerida para desplazar el átomo de la red representa el umbral de desplazamiento y es llamada la *energía de desplazamiento,  $E_d$* .

Si en el proceso de colisión la energía transferida al átomo de la red,  $T$ , es menor que  $E_d$ , el átomo golpeado sufre vibraciones de gran amplitud sin dejar su posición en la red. La energía vibracional del átomo golpeado es rápidamente compartida con sus vecinos más cercanos y aparece como una fuente localizada de calor. Sin embargo, si  $T > E_d$ , el átomo golpeado es capaz de moverse de su pozo potencial que representa su estabilidad en la red y salir de la red como un átomo desplazado. Esta  $T$  generalmente es diferente a la  $T_{\max}$  definida anteriormente, por que  $T_{\max}$  es la colisión de frente.

### 2.3 Colisiones PKA

Cuando uno de los átomos del blanco es golpeado por el proyectil energético (ion) adquiere energía cinética, y se convierte en proyectil, que vuelve a chocar con mas átomos del material. De ahí se genera una cascada formada totalmente por átomos del blanco. Los átomos desplazados por el proyectil original se llaman *PKA del inglés (Primary Knock-On atom)*, y cada uno genera una cascada. Estos PKA'S se producen principalmente bajo las siguientes condiciones: choques elásticos de iones muy energéticos (MeV) con los núcleos del material (blanco).

Cuando los átomos PKA'S adquieren energía  $E \gg E_d$ , estos vuelven a desplazar a otros átomos del blanco se producen átomos secundarios (Secondary Knock-On atom), terciarios (Tertiary Knock-On atom), etc. Creando así una cascada de colisiones. Las dimensiones y forma de esta cascada dependen de la energía, de la masa y naturaleza del proyectil (ion) y de la masa de los átomos del material (blanco), de su temperatura y estructura del material.

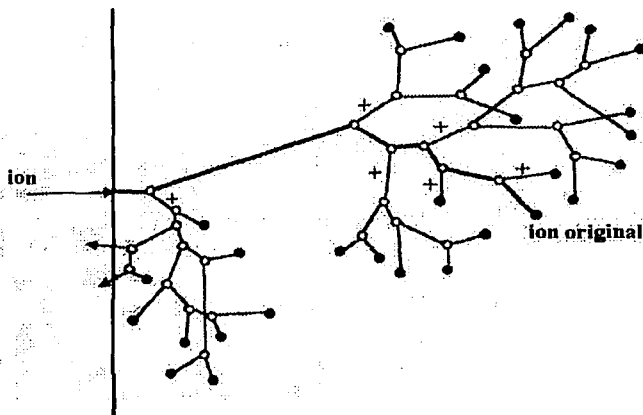


Figura 2.2 Representación de la formación de una cascada de colisión por un PKA, así como la trayectoria del ion original, (línea mas gruesa).

## 2.4 Cascadas binarias

En la figura 2.3 se muestra una colisión binaria entre un PKA de energía  $E$  con un átomo de la red. En la colisión, el PKA transfiere energía  $T$  al átomo de la red y dejando la colisión con energía  $E-T$ .

### 2.4.1 Colisiones de desplazamiento

En una *colisión de desplazamiento* con energía  $E$  del PKA, el ion energético, debe transferir una energía  $T$  tal que sea mayor que la energía de desplazamiento del átomo del material es decir  $T \geq E_d$ , y por lo tanto habrá desplazamiento como se muestra en la figura 2.3. La energía de desplazamiento de los materiales depende del elemento, y en general no tiene un valor preciso, sino que puede ser función de la dirección y de la temperatura. Por lo tanto se define una función del desplazamiento  $P_d(T)$ , que es la probabilidad de generar un desplazamiento si se transfiere una energía  $T$ . Una posible forma de esta función se muestra en la figura 2.4, junto con una función de escalón idealizada para un valor preciso de  $E_d$ . Si  $T < T_{\min}$  no puede haber desplazamiento; si  $T > T_{\max}$  seguramente habrá desplazamiento, donde  $T_{\max}$  se definió anteriormente. Los valores típicos de  $E_d$  están entre 10 y 50 eV.

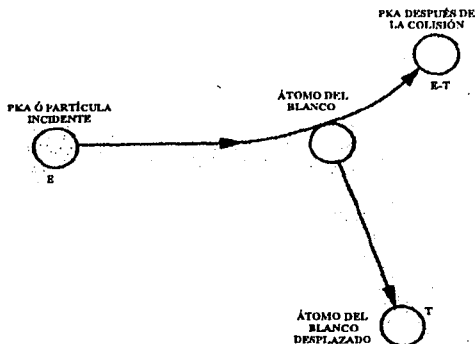


Figura 2.3 Colisión binaria entre un PKA o partícula incidente de energía  $E$  y un átomo de la red del blanco, donde se observa el cambio de energía del PKA después de la primera colisión.

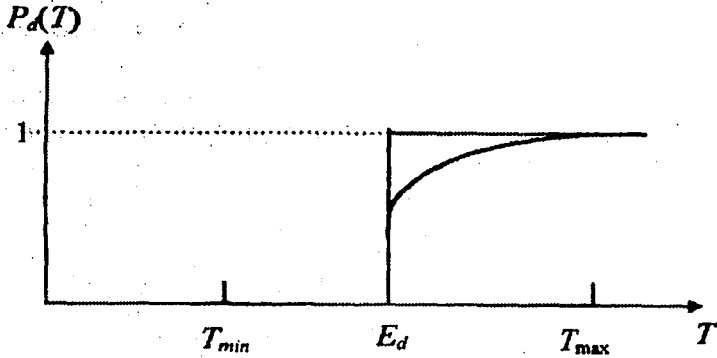


Figura 2.4 Función de probabilidad posible para una función de desplazamiento, y una función de escalón con valor  $E_d$ .

La secuencia múltiple de desplazamientos de colisiones es comunmente conocido como una colisión o cascada de desplazamiento.

#### 2.4.2 Colisiones de reemplazamiento

Si la energía transferida del PKA al átomo de la red excede  $E_d$  pero menos de  $2E_d$  el átomo de la red debe ser desplazado, pero el PKA inicial queda con energía menor que  $E_d$ . En esta situación el átomo golpeado es movido fuera de su lugar de la red, pero el PKA cae dentro de un lugar vacante, disipando su energía cinética restante como calor. Este proceso representa una *colisión de reemplazamiento*. En seguida se muestra esta situación, figura 2.5.

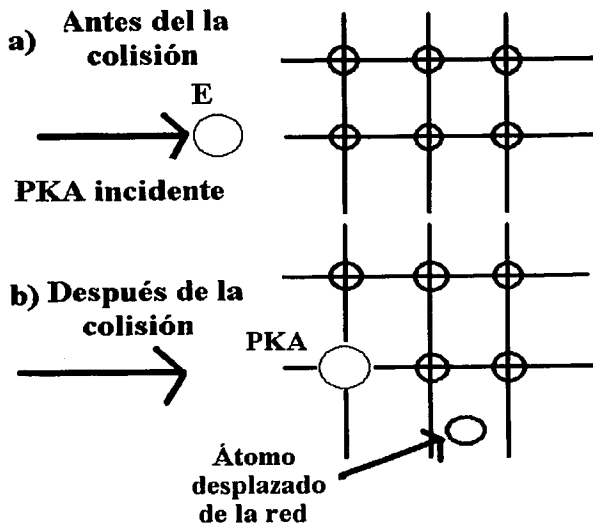


Figura 2.5 Representación de una colisión de reemplazamiento.



## 2.5 “Spikes” Térmicos

### 2.5.1 “Spike”

Existen varias definiciones para el “*spike*” (*punzón*), para el caso de irradiaciones de materiales, se define como: una cascada muy densa la cual posee un volumen limitado donde la mayoría de los átomos están temporalmente en movimiento simultáneo.

### 2.5.2 Camino libre medio

La cantidad que determina la distribución espacial de daños de la irradiación es la distancia promedio o *camino libre medio*  $\lambda_d$ , que tiene una partícula energética con energía E entre desplazamientos de colisiones con átomos del blanco, y se define como:

$$\lambda_d = \frac{1}{N\sigma(E)} \quad (2.1)$$

donde N es la densidad atómica del blanco y  $\sigma(E)$  es la sección eficaz total de colisión. Esta ecuación sirve para calcular el espacio medio entre defectos para un proyectil de energía E.

### 2.5.3 Tiempo de formación de “spike” térmico

El tiempo necesario para formar un “*spike*” de *desplazamiento*, es el tiempo que le toma al ion o PKA con energía E en llegar al reposo al final de su alcance, y está dado por la ecuación:

$$t = \int_0^E \frac{dE}{vNS_n(E)} \cong \frac{R(E)}{2v} \quad (2.2)$$

donde  $v = (2E/M)^{1/2}$  es la velocidad del ion,  $S_n(E)$  es la sección eficaz del frenamiento nuclear, se define como  $(dE/dx)_n 1/N$ , con N la densidad atómica, las dimensiones de  $S_n(E) = (dE/dx)_n 1/N$  son energía área por átomo siendo las unidades típicas ( $eVcm^2/atomo$ ) y  $R(E)$  es al alcance total del ion, [38]. En base a la ecuación (2.2), se calculó en esta tesis una estimación lineal para el tiempo t necesario para la formación de un “*spike*” térmico de desplazamiento, siendo para el ion de oro con 2.5 MeV de energía de  $Au^{2+}$  con masa  $M=197$

uma, (recordando que 1 uma equivale a  $931.5 \text{ MeV}/c^2$ ) para frenar en la interfase con un alcance de 140nm es:  $4.5 \times 10^{-14}$  segundos, y para el caso del ion de  $\text{Cu}^+$  de 2,0 MeV de energía y masa  $M=63.5$ uma con el mismo alcance en la inredase de 140nm, el tiempo fue de  $2.8 \times 10^{-14}$  segundos.

### 2.5.4 "Spike" térmico

Conforme la formación del "spike" de desplazamiento llega a su fin, todos los átomos desplazados, estando en movimiento alcanzan un punto donde tienen energía insuficiente para causar mas desplazamientos. En este punto la energía debe estar compartida entre los átomos vecinos y disipándose como vibraciones de la red o "calor". Alcanzando posiblemente un estado de equilibrio termodinámico, en aproximadamente  $1 \times 10^{-12}$  segundos, este tiempo esta dado por la ecuación (2.4), donde puede resultar un estado de equilibrio dinámico, cuando la distribución de energía de vibración comienza a aproximarse a una función de distribución de velocidades Maxwell-Boltzmann, [38 y 39], (apéndice B). A este período del calentamiento de la red es conocido como la fase "spike" térmico (*punzón térmico*) de la cascada de colisión, y puede existir por varios picosegundos antes de enfriarse a la temperatura ambiente. Una vez establecido el equilibrio dinámico, el calor local y la temperatura llegan a ser razonables. Para una distribución de energía de Maxwell-Boltzmann (apéndice B), la temperatura  $T$  está relacionada a la densidad de energía media de depósito  $\bar{\theta}_D$ , dada en el "spike" por:

$$\bar{\theta}_D = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.3)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

El tiempo de enfriamiento,  $t_0$ , para un "spike" térmico de radio  $r$  es extremadamente pequeño y puede ser calculado por

$$t_0 \cong \frac{r^2}{4D_T} \quad (2.4)$$

donde  $D_T$  es la difusividad térmica del blanco, [38].

## 2.6 Función de daño.

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

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

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

La función de daño total PKA de Kinchin-Pease se considera de la siguiente manera:

$$\text{Si } E < E_d \quad n_d(E) = 0 \quad (2.5)$$

$$\text{Si } E_d \leq E \leq 2E_d \quad n_d(E) = 1 \quad (2.6)$$

$$\text{Si } 2E_d \leq E \leq E_c \quad n_d(E) = \frac{E}{2E_d} \quad (2.7)$$

$$\text{Si } E > E_c \quad n_d(E) = \frac{E_c}{2E_d} \quad (2.8)$$

La ecuación 2.5 corresponde al caso en que no hay suficiente energía inicial para producir desplazamientos. La ecuación 2.6 es cuando alcanza la energía para producir un desplazamiento. De ahí en adelante, se supone que  $n_d(E)$  es lineal con  $E$ , e igual al promedio de la energía transferida  $E/2$  dividido entre la energía de desplazamiento. Finalmente, a partir de cierta energía de corte  $E_c$ , impuesta por Kinchin-Pease para acomodar la pérdida de energía del electrón debido por los PKA's a energías altas (KeV), se ha observado que es constante.

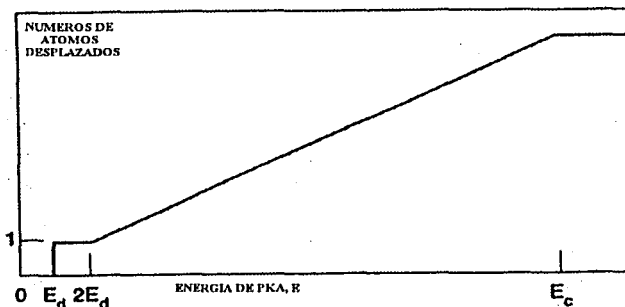


Figura 2.6 Gráfica del número de átomos desplazados en la cascada como una función de la energía  $E$  del PKA, según el modelo de Kinchin y Pease.

Para el caso en que se toma en cuenta el frenamiento electrónico, y usando una interacción realista del potencial atómico para describir las interacciones atómicas, se tiene el modelo de Kinchin-Pease modificado:

$$\text{si } 0 < E < E_d \quad n_d(E) = 0 \quad (2.9)$$

$$\text{si } E_d < E < 2E_d/0.8 \quad n_d(E) = 1 \quad (2.10)$$

$$\text{si } 2E_d/0.8 \leq E < \infty \quad n_d(E) = 0.8F_d/2E_d \quad (2.11)$$

donde  $F_d$  se refiere comunmente a la energía de daño, que tiene que ver con el frenamiento nuclear, y el factor 0.8 se calculó teóricamente y con simulaciones de computo, por Kinchin-Pease.

to the extent that the model is able to predict the observed data. The model is considered to be a good model if the observed data are well described by the model. The model is considered to be a poor model if the observed data are not well described by the model.

# Capítulo 3

## Modelos Teóricos

### 3.1 Crecimiento del tamaño de grano inducido por haz de iones

Experimentalmente se ha encontrado que el tamaño del grano  $L$  se incrementa monótonamente con la afluencia  $\Phi$ , definida en el apéndice C, mostrando una dependencia típica potencial de la forma  $L \propto \Phi^{1/n}$ , con  $1.0 < n < 4.5$ . La velocidad de una frontera de grano aislada en una dimensión se denota como  $dL/dt$  y se puede escribir de la siguiente forma, [3, 11 y 17]:

$$\frac{dL}{dt} = -M \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (3.1)$$

donde  $M$  se define como la movilidad de la frontera de grano, las dimensiones de  $M$  son área por unidad energía en unidad de tiempo, cuyas unidades típicas son  $\text{nm}^2/\text{eVs}$ ,  $\mu$  es el potencial químico, y tiene dimensiones de energía, con unidades típicas de eV, y el gradiente en el potencial químico  $\partial\mu/\partial x$  es la fuerza motriz asociada con la frontera de grano, dada como:

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} = \frac{-4\gamma\Omega}{L\delta} \quad (3.2)$$

donde  $\gamma$  es la energía de superficie, con unidades de eV/nm<sup>2</sup>,  $\Omega$  es el volumen atómico, con unidades de nm<sup>3</sup>,  $L$  es el diámetro promedio del grano, con unidades de nm y  $\delta$  es el ancho de la frontera de grano, también con unidades de nm, por lo que las unidades de  $\partial\mu/\partial x$  son eV/nm (figura 3.1).

Para el crecimiento de grano normal, la migración se supone ocurre por la actividad térmica de los átomos que saltan y cruzan la frontera de grano. En la figura 3.1 se ilustra, que debido a la curvatura del radio en la frontera, una diferencia de energía libre existe cruzando la frontera. Bajo condiciones de agitación normal, los átomos del grano I deberán ser activados para saltar y cruzar la frontera a un lugar vacante disponible en la frontera del grano II. Siendo esto así, se obtiene una energía libre finita que disminuye,  $\Delta\mu$ . Donde  $\Delta\mu$  es la diferencia del potencial químico que cruza la frontera de grano. Conforme los átomos saltan desde el grano I al grano II, la frontera se mueve en dirección hacia su centro de curvatura.

### 3.1.1 Modelo “spike” térmico

El modelo de “*spike*” térmico aproximado propone que el calor del “spike” cilíndrico producido durante la irradiación por iones pesados, inducen a los átomos a saltar y cruzan las fronteras de grano.

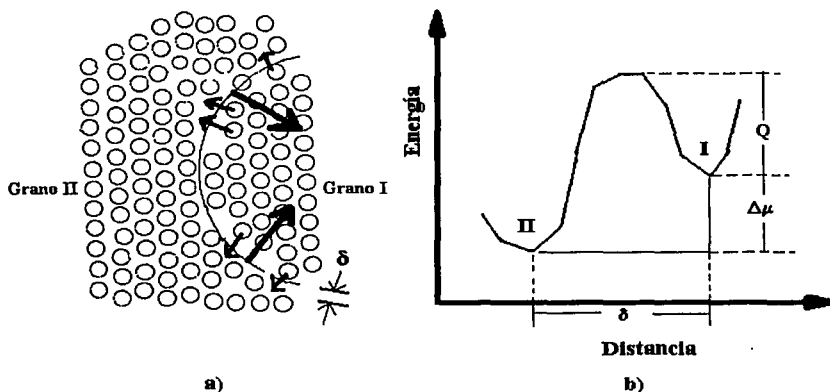


Figura 3.1 (a) Esquema del crecimiento de grano a nivel atómico. (b) La energía libre para cruzar la frontera de grano dibujado en (a),  $\delta$ , es el ancho de la frontera de grano,  $Q$ , es la energía de activación para crecer el grano, y  $\Delta\mu$ , la diferencia del potencial químico para cruzar la frontera.

Como se mencionó al inicio se tiene una relación,  $L^n \propto \Phi$ . Por otro lado la afluencia  $\Phi = \dot{\Phi}t$ , donde la densidad de flujo  $\dot{\Phi}$  integrada sobre el tiempo  $t$  que dura la exposición, y además  $\dot{\Phi}$  es la densidad de flujo de proyectiles, y se define como el número de proyectiles que pasan por una área unitaria en un cierto tiempo, las unidades típicas de  $\dot{\Phi}$  son proyectiles/nm<sup>2</sup>s. Ahora por la relación  $\Phi = \dot{\Phi}t$  se tiene que  $L^n \propto t$ , donde  $\dot{\Phi}$  es constante en el tiempo.

Alexander y Was [11], Lui y Mayer [1], observaron variaciones en la tasa de crecimiento del grano, que aumentaba con la energía de cohesión  $\Delta H_{coh}$ , de los materiales (blancos). Indicando con esto que los parámetros de los materiales son importantes. Debido a esas observaciones Lui y Mayer sugirieron que el crecimiento del tamaño del grano es un fenómeno de “*spike*” térmico.



Y encontraron, usando el análisis de Vineyard [12], que la movilidad tiene el siguiente comportamiento  $M \propto (F_D)^2 / (\Delta H_{\text{coh}})^2$ , donde  $F_D$  es la densidad de energía depositada en el material (blanco), con dimensiones de energía por unidad de longitud y  $\Delta H_{\text{coh}}$  la energía de cohesión de los átomos del blanco. Alexander y Was [11], hicieron una derivación más completa para mostrar que  $M \propto (F_D)^2 / (\Delta H_{\text{coh}})^3$ . Siendo este modelo de "spike" térmico el más completo para explicar el crecimiento del tamaño de grano por inducción de iones.

### 3.1.2 Modelo balístico

Atwater y colaboradores [3,27], crearon un modelo balístico para explicar el crecimiento del tamaño del grano, este modelo es colisional y propone un estado de transición en donde los defectos producidos en o cerca de las fronteras de grano contribuyen a la migración de la frontera de grano. Este crecimiento de grano se modela como un proceso bimolecular, el cual consiste en la formación de una vacancia por un lado de la frontera de grano seguido por la migración atómica cruzando la frontera hacia el lugar vacante (figura 3.2). Pueden suceder dos cosas, la primera involucra la formación de un lugar vacante por el bombardeo de un ion seguido por la migración atómica inducido térmicamente al lugar vacante. La segunda involucra una migración intersticial inducida colisionalmente a un lugar vacante también inducido colisionalmente.

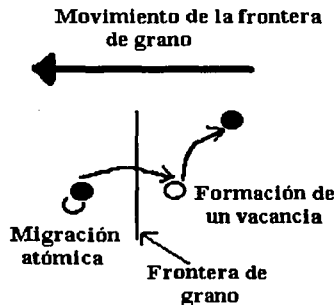


Figura 3.2 Modelo bimolecular para el movimiento de la frontera de grano durante el bombardeo de iones, el cual consiste de la formación de una vacancia y la migración atómica.

Haciendo una modificación a la expresión de Kinchin-Pease para la producción de defectos por ion, por unidad de longitud de la forma  $N_d = 0.8(F_D/2E_d)$ , obtuvieron que la movilidad de la frontera de grano es proporcional a  $F_D$ , es decir,  $M \propto F_D$ .

### 3.2 Mezclado atómico inducido por haz de iones

La función de perfil de concentración del sistema bicapa,  $C(x, t)$ , está dada por la solución de la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x, t) \quad (3.3)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión.

y con las condiciones a la frontera dadas por:

$$C(x, 0) = C_0 \quad \text{si } x \geq 0 \quad (3.4)$$

$$C(x, 0) = 0 \quad \text{si } x < 0 \quad (3.5)$$

Se tiene la solución del perfil de concentración para flujo infinito. Para el caso de un sistema bicapa el origen  $x = 0$  se coloca en la interfase, teniendo como solución de la ecuación (3.3), el perfil de concentración  $C(x)$  para una profundidad  $x$  de un sistema bicapa, ajustada a una función de error de ancho  $2\sigma$  está dada por:

$$C(x) = C_0 \left[ 1 - \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{(x-d)/2\sigma} \exp(-z^2) dz \right] \quad (3.6)$$

donde  $C_0$  es la concentración inicial a un tiempo  $t_0$ ,  $d$  es la posición de la interfase tomando el espesor de la capa superior y  $\sigma$  es la desviación estándar. Un perfil de concentración típico se muestra en la figura 3.3.

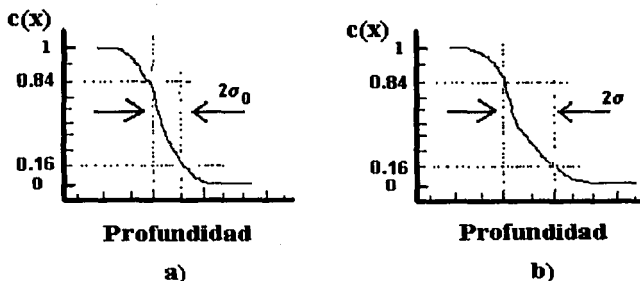


Figura 3.3 Perfil de concentración en función de la concentración  $C(x)$ , a) para un sistema antes de ser irradiado, b) para el mismo sistema después de irradiar, el sistema puede ser Ag/Fe o Cu/Fe.

### 3.2.1 Modelo balístico

El modelo balístico de Sigmund y Gras-Martí [4,5] describe al mezclado atómico como consecuencia de colisiones entre esferas rígidas. De acuerdo con este modelo la mezcla de dos materiales es proporcional a la cantidad de radiación, por lo tanto el cambio en la varianza  $\sigma^2$  del perfil de concentración del sistema bicapa, es proporcional a la energía depositada  $F_D$ , cuya expresión está dada por:

$$\Delta\sigma_{bal}^2 = (\Gamma_0/3\rho)(R_c^2/E_d)F_D\Phi \quad (3.7)$$

donde  $\Gamma_0 = 0.608$  es un parámetro adimensional,  $\rho$  es la densidad atómica promedio en la interfase,  $E_d$  es la energía de desplazamiento umbral,  $R_c$  es la distancia de separación mínima de un par de Frenkel y  $\Phi$  es la afluencia del ión. Cabe hacer un comentario a este modelo, que únicamente depende de las propiedades cinemáticas del material, y no de las propiedades termodinámicas del sistema, siendo el parámetro más importante la energía depositada  $F_D$ .

### 3.2.2 Modelo “spike” térmico

Cuando experimentalmente se encontró que en la mayoría de los sistemas bicapa, las medidas de las tasas de mezclado se elevaron diez veces o más por las predichas balísticamente, se propuso una difusión transitoria en un “*spike*” *térmico*. Tal proceso de difusión puede estar basado en la fuerza motriz química y de hecho se encontró un aumento en la cantidad de mezclado debido al incremento de la afinidad termodinámica en sistemas bicapas con iguales respuestas balísticas para el mezclado atómico, (es decir cuando sus parámetros se aproximan a las interacciones ion-sólido: densidad atómica, número atómico y masa atómica).

#### 3.2.2.1 Modelo “spike” térmico global

Cheang [13], usando teoría de fractales, determinó que un número atómico promedio  $\bar{Z}$  mayor que 20, era una condición necesaria para la formación de “*spike*” *térmico*, usando teoría de fractales. En el modelo de Johnson y colaboradores, consideran un “*spike*” *térmico global*, formado por el paso del ion (figura 3.4), dando lugar a la difusión. La estimulación de la fuerza de mezclado en los sistemas bicapa está fuertemente influenciado por factores termodinámicos, siendo notables el calor de mezclado negativo  $\Delta H_{mez}$ , y la energía de cohesión  $\Delta H_{coh}$ . En este modelo la energía depositada  $F_D$ , tiene una dependencia al cuadrado, cuya ecuación es:

$$\frac{\Delta\sigma^2}{\Delta\Phi} = \frac{1}{2} \frac{K_1 F_D^2}{N^{5/3} (\Delta H_{coh})^2} \left( 1 + K_2 \frac{\Delta H_{mez}}{\Delta H_{coh}} \right) \quad (3.8)$$

donde  $\Phi$ ,  $\sigma^2$ , se definieron anteriormente por la ecuación 3.7,  $N$  es la densidad atómica promedio de la interfase del sistema bicapa,  $K_1$  y  $K_2$ , son parámetros de ajuste, cuyo valor experimental encontrado es:  $K_1 = 0.0035\text{nm}$ , y  $K_2 = 27.4$  adimensional y  $\Delta H_{coh}$  es la energía de cohesión del sistema bicapa.

### 3.2.2.2 Modelo “spike” térmico local

Diversos, autores propusieron la formación de “*spike*” *térmico local* donde  $F_D$  depende linealmente, uno de esos modelos fue propuesto por Bolse [9], cuya ecuación es:

$$\frac{\Delta\sigma^2}{\Delta\Phi} = \frac{1}{2} \frac{K_1 \bar{Z}^{1.77} F_D}{N^{2/3} (\Delta H_{coh})^2} \left( 1 + K_2 \frac{\Delta H_{mez}}{\Delta H_{coh}} \right) \quad (3.9)$$

donde ahora  $k_1 = 2.7 \times 10^{-7} \text{ nm}^3 \text{ KeV}$ ,  $k_2 = 50$ , y  $\bar{Z}$  es el número atómico promedio del sistema bicapa; siendo los demás parámetros los ya mencionados anteriormente.

Bolse también predijo que a altas densidades de depósito de energía, se podría producir la formación de “*spikes*” *térmicos globales*, Bolse calculó la energía de depósito crítica  $F_D^{cr}$ , [9]:

$$F_D^{cr} = k_m N \frac{Z_1 Z_2}{Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}} \frac{M_1}{M_1 + M_2} \quad (3.10)$$

para la transición de un “spike” térmico local a uno global. Sin embargo esta transición no ha sido confirmada, debido a que no es fácil alcanzar la energía de depósito arriba del valor crítico, donde  $K_m$  es una constante empírica, cuyo valor es:  $3.2 \times 10^{-4} \text{ KeVnm}^2$ ,  $N$  la densidad atómica promedio del sistema bicapa,  $Z_1$  y  $M_1$ , son el número y la masa atómica del ion respectivamente, y  $Z_2$  y  $M_2$ , son el número y la masa atómica del blanco es decir la capa superior del sistema bicapa respectivamente.

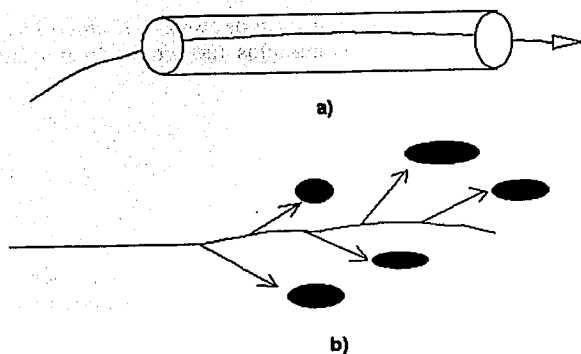


Figura 3.4 Esquema de : "spike térmico" a) global, b) local.

## Capítulo 4

### Técnicas de análisis

#### 4.1 Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (RBS)

La espectroscopía de retrodispersión de iones (Rutherford Backscattering spectrometry RBS) nos brinda un método de análisis de la materia en donde las partículas monoenergéticas del haz incidente (usualmente  $^4\text{He}^{++}$ , partículas alfas) chocan con átomos de un blanco y son dispersadas de regreso hacia el detector (ver figura 4.1). Un sistema de análisis mide las energías de las partículas dispersadas. En la colisión la energía es transferida desde la partícula en movimiento al átomo del blanco estacionario, la reducción en la energía de la partícula dispersada depende de la masa de los átomos incidentes y del blanco, y a su vez da señal de los átomos del blanco.

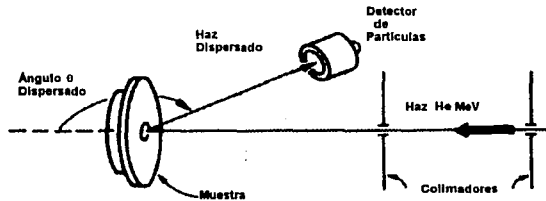


Figura 4.1 Arreglo experimental de Retrodispersión de Rutherford.

### 4.1.1 Factor cinemático.

La energía transferida en colisiones elásticas entre dos partículas aisladas puede obtenerse al aplicar los principios de conservación de energía y momento lineal. Para una partícula energética incidente de masa  $M_1$  tiene los valores de velocidad  $v$  y energía  $E_0$  con  $E_0 = \frac{1}{2}M_1v^2$ , mientras que el átomo del blanco tiene masa  $M_2$  en reposo. Después de la colisión la partícula incidente o el proyectil sale retrodispersado con una velocidad  $v_1$  y energía  $E_1$ , así mismo el átomo del blanco adquiere una velocidad  $v_2$  y energía  $E_2$ . Los valores de estas velocidades y energías, se determinan en función de los ángulos dispersado  $\theta$  y de retroceso  $\phi$ , como se puede ver en la figura 4.2, donde se tiene la geometría para las coordenadas del sistema de laboratorio.

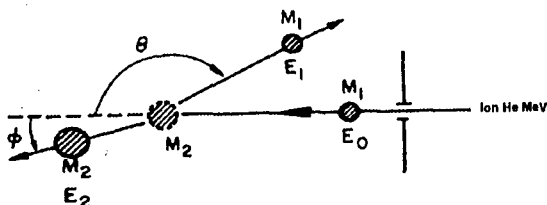


Figura 4.2 Representación de una colisión elástica, entre un proyectil de masa  $M_1$ , velocidad  $v$ , y energía  $E_0$  y del átomo del blanco de masa  $M_2$ , inicialmente en reposo.

La conservación de la energía y momento lineal paralela y perpendicular a la dirección de incidencia están expresadas por las ecuaciones:

$$\frac{1}{2}M_1v^2 = \frac{1}{2}M_1v_1^2 + \frac{1}{2}M_2v_2^2, \quad (4.1)$$

$$M_1v = M_1v_1 \cos \theta + M_2v_2 \cos \phi, \quad (4.2)$$

$$0 = M_1v_1 \sin \theta - M_2v_2 \sin \phi. \quad (4.3)$$



Haciendo una manipulación algebraica, se encuentra la razón de las energías del proyectil para  $M_1 < M_2$ .

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (4.4)$$

La razón de energía llamado *factor cinemático*  $K = E_1/E_0$  muestra que la energía después de la dispersión está determinada únicamente por la masa del átomo tanto del proyectil y del blanco así como del ángulo dispersado. Dando con esto la pérdida de energía de la partícula del proyectil al ser dispersado por el ángulo  $\theta$  con la colisión con el blanco. Un subíndice es agregado a  $K$  para indicar la masa del átomo del blanco es decir  $K_{M_2}$ . Existen tablas de valores de  $K$  para valores de  $M_2$  y  $\theta$ .

En la práctica cuando un blanco contiene dos tipos de átomos que difieren en sus masas por una cantidad pequeña  $\Delta M_2$ , la geometría experimental se ajusta para que esta diferencia produzca un gran cambio  $\Delta E_1$  tanto como sea posible en la medida de la energía  $E_1$  del proyectil después de la colisión. Un cambio  $\Delta M_2$  (para fijos  $M_1$  y  $M_2$ , con  $M_1 < M_2$ ) da el cambio más grande de  $K$  cuando  $\theta = 180^\circ$ . De esta manera  $\theta = 180^\circ$  es la localización preferida para el detector (en la práctica  $\theta \cong 170^\circ$  debido al tamaño del detector) un arreglo experimental de esta manera recibe el nombre de espectroscopía de retrodispersión en inglés *backscattering spectrometry*, como un nombre alternativo es *Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)*, ya que Rutherford fue el primero en emplear este método.

### 4.1.2 Espectros RBS de películas delgadas

Las componentes de un sistema de retrodispersión se muestran en la figura 4.3. La fuente genera un haz de partículas colimadas y monoenergéticas de energía  $E_0$ . Los iones inciden sobre la superficie de la muestra, siendo retrodispersados unos y penetrando otros hasta una profundidad donde a su vez son retrodispersados, detectados y analizados por una señal analógica. Esta señal es procesada por un analizador multicanal, el cual subdivide la magnitud en una serie de incrementos iguales. Cada incremento es numerado y referido como un canal. Existen multicanales modernos que cuentan con miles de canales. Un evento cuya magnitud cae en un canal en particular es registrado como una cuenta. Al término del experimento cada canal ha registrado un cierto número de cuentas. Por lo que la salida del multicanal es una serie de cuentas contenidas en los distintos canales.

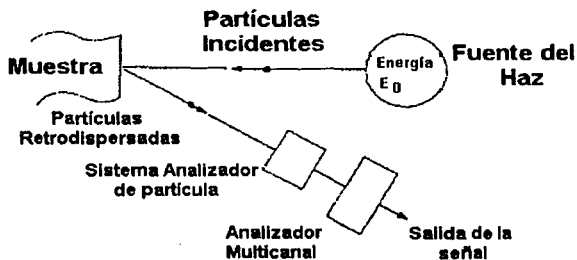


Figura 4.3 Esquema de un sistema de espectroscopía de Retrodispersión (RBS).

La señal analógica generada por el multicanal contiene información cuantitativa sobre un parámetro en particular de la partícula detectada: energía, momento, velocidad, carga, etc. Y se puede generar el espectro de retrodispersión analizando cualquiera de estos parámetros, en particular se va a utilizar la energía para generar el espectro de retrodispersión de energía, de tal forma que sólo le llamaremos espectro de retrodispersión (RBS).

La relación entre la energía de una partícula retrodispersada y detectada y el número del canal es lineal, donde la pendiente es el intervalo de energía correspondiente a un canal y la ordenada al origen es ajustable a la calibración del sistema electrónico del analizador.

### 4.1.3 Altura de un espectro RBS de una película delgada

La altura  $H$  de un espectro, es el número de cuentas en un canal, ésta se puede escribir como:

$$H = Q\sigma(E)\Omega N\delta x / \cos\theta_1 \quad (4.5)$$

donde  $Q$  es el número total de proyectiles incidentes sobre el blanco,  $\sigma(E)$  es la sección eficaz evaluada en la energía  $E$  antes de la dispersión a la profundidad  $x$ ,  $N$  es la densidad atómica,  $\Omega$  es el ángulo sólido que tiene el detector en la dirección  $\theta$ ,  $\theta_1$  el ángulo de incidencia y tomando una profundidad  $x$ , se tiene un espesor  $\delta x$  del blanco, desde el cual se lleva a cabo la retrodispersión y se tiene un cambio de energía  $\delta E_1$ . El incremento  $\delta E_1$  es el ancho de energía de un canal en el espectro, y  $\delta(KE)$  es un ancho de energía correspondiente al blanco a una profundidad de dispersión. Como se puede ver en la figura 4.4.

De acuerdo a  $\Delta E = [S_t]Nx$ , donde el subíndice  $t$ , se refiere al frenamiento total definido mas adelante, y tomando incidencia normal, es decir  $\theta_1 = 0$  ( $\cos\theta_1 = 1$ ) se tiene:

$$H(E_1) = Q\sigma(E)\Omega \frac{\delta(KE)}{[S_t(E)]} \quad (4.6)$$

donde

$$\Delta E = KE_0 - E_1 \quad (4.7)$$

y

$$[S_t] = \left[ \frac{KM}{\cos\theta_1} S_t(E_0) + \frac{1}{\cos\theta_2} S_t(KE_0) \right] \quad (4.8)$$

es llamado el factor eficaz de frenamiento total o simplemente factor de frenamiento total, definiendo a  $S_t = (1/N)(dE/dx)_t$ .

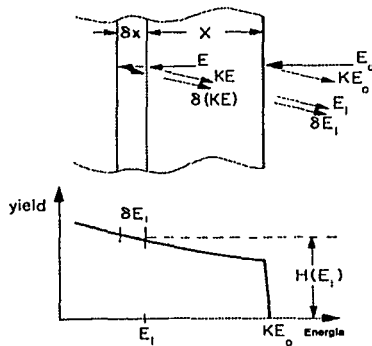


Figura 4.4 Espesor y altura del espectro de la muestra.

Lo inconveniente de 4.5 es que  $\delta(KE)$  no se puede medir experimentalmente. Por lo cual hay que escribir de tal forma que dependa de  $E_1$ , que se pueden conocer. Si  $\delta E_1$  es pequeño podemos aproximar  $\delta(KE) = S_t(KE)$  y  $\delta E_1 = S_t(E_1)$ , con lo que se tiene:

$$\delta(KE) = S_t(KE) \delta E_1 / S_t(E_1) \quad (4.9)$$

Sustituyendo 4.8 en 4.5 se tiene:

$$H(E_1) = Q \sigma(E) \Omega \frac{\delta E_1}{[S_t(E)]} \frac{S_t(KE)}{S_t(E_1)} \quad (4.10)$$

La interpretación física de esta ecuación es: conforme el haz incidente penetra en la muestra la energía del proyectil disminuye. Como consecuencia de esto la sección eficaz de dispersión  $\sigma(E)$  aumenta. Este efecto tiende a incrementar la altura  $H(E_1)$  conforme disminuye la energía  $E_1$  de las partículas detectadas. La sección eficaz de frenamiento total  $S_1$  varía con  $E$ .

#### 4.1.4 Cálculo del espesor de una película, a partir de un espectro RBS

A partir de los espectros de RBS es posible calcular el espesor, de una película delgada. El cambio de energía  $\Delta E$  debido al espesor  $t$  (ver figura 4.5) es:

$$\Delta E = [S_1(E_0)]Nt \tag{4.11}$$

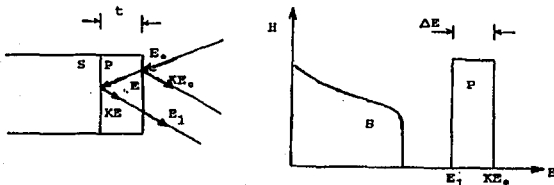


Figura 4.5 Cambio de Energía  $\Delta E$  en función del espesor  $t$ , para el caso de una aproximación superficial.

Los valores de  $KE_0$  y de  $E_1$  para calcular  $\Delta E$  se obtienen directamente del espectro. Pero por las fluctuaciones en la energía la resolución del sistema de detección y las irregularidades en la película, el espectro tiene caídas ó se asemeja a una gaussiana, como se observa en la figura 4.6, con lo que para determinar  $\Delta E$  se toman los valores medios en las caídas del espectro.

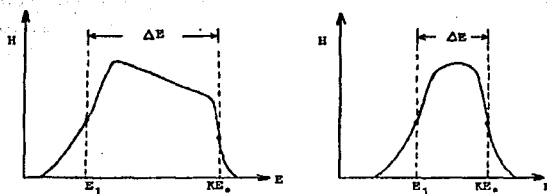


Figura 4.6 Caídas de los espectros, donde el sistema de detección muestra las irregularidades de la película.

#### 4.1.5 Espectros RBS de películas multicapa (bicapa)

Para discutir cualitativamente este sistema de películas multicapa nos ilustraremos en la figura 4.7. La muestra de esta figura consiste de una película elemental A encima de otra película elemental B estando esta sobre un sustrato elemental S. Para la espectroscopía de retrodispersión, un caso particular es cuando el elemento A es más pesado que B, y B es más pesado que S, es decir,  $K_S < K_B < K_A$ . El espectro de energía de retrodispersión es esquematizado en la figura 4.7a. La señal de A alcanza el borde  $K_A E_0$  de A, pero las señales de B y S cambian a energías más bajas respecto a sus bordes  $K_B E_0$  y  $K_S E_0$  debido a la energía perdida de la capa exterior A. Para ilustrar este punto veamos la figura 4.7b. La señal de A no cambia, a causa de que el espectro de una capa superficial no es influenciada por el material subyacente. La señal de S cambia hacia energías mayores. Esto es debido a que tanto A como B actúan como absorbedores de energía para S. Si A es quitado en lugar de B, las señales de S y B cambian sus posiciones dados en la figura 4.7a, a los mostrados en la figura 4.7c. El borde de alta energía de la señal de B aparece ahora en  $K_B E_0$  debido a que B está ahora en la superficie. Como una primera aproximación, las señales de B y S están ambas cambiadas hacia energías mayores por una cantidad que es aproximadamente igual al ancho de la señal del absorbedor A.

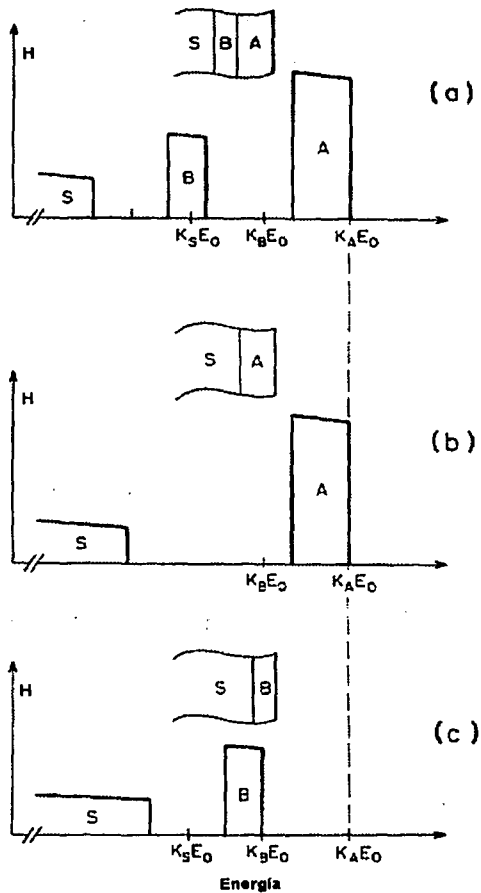


Figura 4.7 Espectros RBS: (a) de película multicapa, el elemento A es más pesado, el elemento B es intermedio y S es el sustrato, siendo el más ligero. (b) Para una muestra sin elemento intermedio B. (c) Para una muestra sin la capa superior A.

#### 4.1.6 Resolución de espectros RBS

En la práctica no es posible tener haces de partículas completamente monoenergéticos. En ellos, la energía de los iones está distribuida en forma gaussiana en torno al valor promedio.

A su vez, al pasar el haz por el interior de la muestra, aumenta la dispersión en torno al valor medio (figura 4.8), debido a que los iones sufren diferentes interacciones en la muestra, perdiendo unos más energía que otros. Este fenómeno se denomina en inglés straggling, que da como resultado fluctuaciones en las energías de los iones que llegan y salen de la muestra.

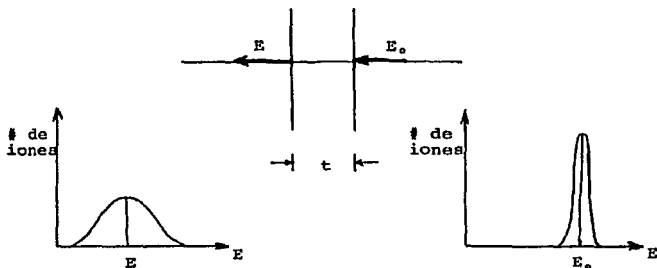


Figura 4.8 Paso de un haz de iones con energía inicial  $E_0$ , en una muestra de espesor  $t$ , donde en las gráficas se puede observar la pérdida de más energía de unos iones que otros.

La teoría más simple para explicar estas fluctuaciones en la energía se debe al físico Neils Bohr, indicando en ella que la variancia  $\Omega_B^2$  en la distribución de energías por el straggling para incidencia normal del haz, está dada como:

$$\Omega_B^2 = 4\pi(Z_1 e^2)^2 NZ_2 t \quad (4.12)$$

Donde los términos ya han sido definidos con anterioridad. Esta cantidad sólo depende de la densidad de electrones por unidad de área,  $NZ_2 t$ , en la muestra.

Estas fluctuaciones afectan la forma de las caídas del espectro. Para el caso de las partículas que son dispersadas por la superficie, la fluctuación en el espectro (figura 4.9), se debe principalmente a la variancia que tiene el haz



$\underline{\Omega}_{\text{haz}}^2$  después de ser retrodispersado y a la producida por el sistema de detección  $\underline{\Omega}_{\text{det}}^2$ . La suma de estas dos nos da la variancia  $\underline{\Omega}_r^2$  para las fluctuaciones en energía de la resolución del sistema.

Las correspondientes a los iones retrodispersados en el extremo de la muestra tienen una variancia debida al straggling  $\underline{\Omega}_s^2$  relacionada a su vez con la que tienen cuando entran en la muestra  $\underline{\Omega}_{\text{ent}}^2$  al ser retrodispersado y al salir de ella  $\underline{\Omega}_{\text{sal}}^2$ . La cual sumada con la debida a la resolución, da una variancia para estas fluctuaciones:

$$\underline{\Omega}_{s+r}^2 = \underline{\Omega}_s^2 + \underline{\Omega}_r^2. \quad (4.13)$$

Además de las fluctuaciones en la energía la resolución en espectros RBS depende también entre otras cosas, de la sección eficaz, componentes de la muestra y energía de incidencia.

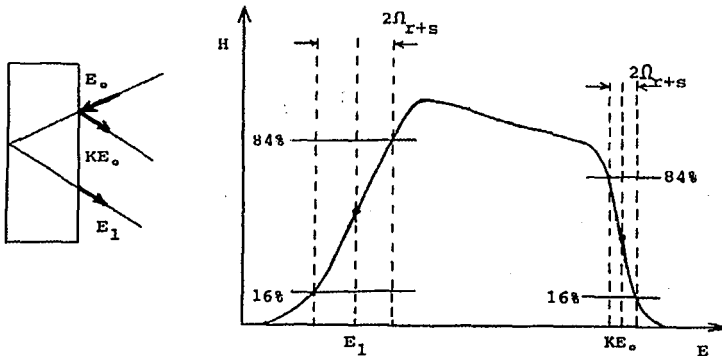


Figura 4.9 Se muestran las desviaciones normales en las caídas de un espectro RBS de acuerdo a lo anterior.

De acuerdo con 4.4 se tiene que la resolución de las masas de los elementos del blanco depende de la masa del proyectil empleado y de la cercanía del ángulo de dispersión a  $180^\circ$ . Al emplear  $^1\text{H}$  se resuelven bien las masas menores de 40 uma en el blanco, debido a que el factor cinemático de dispersión comienza a variar muy lentamente para masas mayores. Los  $^4\text{He}$  tienen un intervalo mayor de resolución de masas que los  $^1\text{H}$ , pero también para elementos muy pesados se va haciendo menor. La mejor resolución de elementos muy masivos se obtienen empleando iones pesados como  $^{12}\text{C}$ ,  $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{40}\text{Ar}$ . En los espectros se desea tener las energías correspondientes a cada elemento en forma separada.

A su vez la resolución en el espesor depende también de la masa y de la energía de la partícula incidente. Los protones pueden usarse para analizar mayores espesores, que los  $^4\text{He}$  con la misma energía por su menor frenamiento.

De esta manera se tiene que la resolución del blanco es mejor a medida que mayor sea la masa y la energía del proyectil, así como también la resolución en energías del sistema de detección. Para un detector de barrera superficial se obtiene mejor resolución empleando  $^1\text{H}$  y  $^4\text{He}$ , al mantener la resolución del sistema independiente de la energía de incidencia, en comparación con los iones pesados como  $^{12}\text{C}$ , que disminuye a medida que aumenta la energía de incidencia. Por este motivo se ha encontrado que el intervalo más amplio de resolución de masas se obtiene al emplear iones de  $^4\text{He}$ , siendo éstos los más usados. Además los iones pesados producen daños mayores en el detector, que los ligeros, acortando considerablemente su vida útil.

#### 4.1.7 Rugosidad

El perfil no uniforme que genera un espectro de RBS en alguna muestra en ocasiones no puede ser fácilmente interpretado. Por lo que es importante conocer cuando una muestra tiene un perfil no uniforme. Aunque el espectro de RBS por sí mismo no necesariamente revela este hecho, sin embargo ciertas formas en este comportamiento puede servir como señal de advertencia.

En la figura 4.10 se tiene un espectro calculado teóricamente y el obtenido experimentalmente de una película de plomo Pb sobre un sustrato de Silicio, después de un tratamiento de calentamiento de la muestra. De hecho el espectro RBS experimental tiene su perfil muy no uniforme, debido a que durante el tratamiento de calentamiento la película de Pb se rompió en muchas bolas pequeñas. Las señales que se originan repentinamente a una energía

correspondiente al borde de la superficie de algún elemento y disminuyen hacia las energías, esto es indicativo de la no uniformidad del perfil de la muestra. El siguiente cálculo simple muestra porqué.

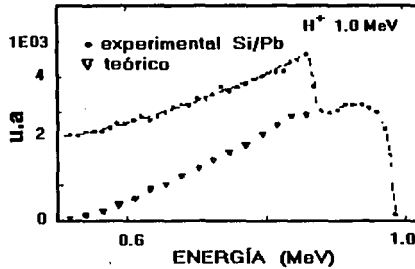


Figura 4.10 Espectro RBS de una película de Pb sobre sustrato de silicio, denotado por los puntos, y los triángulos denotan el espectro calculado teóricamente.

Considere un blanco elemental que conste de una esfera de radio  $r$  y es irradiado por una haz de partícula incidente cuya sección eficaz excede a la de la esfera. Por simplicidad, se supone que las partículas dispersadas son detectadas a un ángulo  $\theta$  de  $180^\circ$ , que esta a lo largo de la dirección del haz incidente, y la energía perdida  $dE/dx$  es independiente de la energía y tiene el valor  $f$ . Las partículas que contribuyen a la retrodispersión a una energía  $E_1$  del espectro están todas sujetas a la misma energía perdida a lo largo de su paso interior y exterior. Para una constante  $dE/dx$  y  $\theta = 180^\circ$ , esta condición significa que las partículas son dispersadas desde la misma profundidad bajo la superficie. Los puntos que satisfacen esta condición con el blanco todos caen sobre la sección de una esfera imaginaria del mismo radio  $r$  cuyo centro está desplazado desde el blanco por una distancia  $l$  en la dirección del haz incidente. El espectro de retrodispersión a la energía  $E_1$  es proporcional al volumen diferencial extendido para esta superficie local de puntos de dispersión a la profundidad  $l$  y la superficie local para la profundidad  $l + dl$ . Este volumen es igual a la proyección de la superficie local para la profundidad  $l$  sobre un plano perpendicular a la dirección del haz incidente  $dl$  veces. El área  $S$  de esta proyección es:

$$S = \pi \left[ r^2 - (l/2)^2 \right] \quad (4.14)$$

La profundidad  $l$  esta dada por  $(E_0 - E)/f$  por su paso hacia interior y por  $(KE - E_1)/f$  por su paso de regreso, así que

$$E = (E_0 + E_1)/(K + 1) \quad (4.15)$$

y

$$l = (KE_0 - E_1)/(K + 1) \quad (4.16)$$

La altura del espectro es:

$$H = \sigma(E)\Omega\phi S(l)N\Delta l \quad (4.17)$$

donde  $\phi$  es el flujo de partículas (partículas por área) del haz incidente y  $\Delta l$  es el ancho que corresponde a la energía  $E_c$  de un canal del analizador multicanal, es decir,  $\Delta l = E_c / [E]$ . El poder de frenado  $[E]$  es independiente de la energía puesto que, por suposición,  $dE/dx = \text{constante} = f$  y del átomo del blanco de modo tal que la densidad de volumen de átomos  $N$  es el mismo en todas partes. La dependencia funcional del espectro a la altura  $H$  es dada por la sección eficaz  $\sigma(E)$  y el área  $S(l)$ . Con las ecuaciones previas y del hecho que  $\sigma(E) = \sigma(E_0)(E_0/E)^2$ , uno obtiene

$$H = \sigma(E_0)\Omega\phi N\Delta l F \quad (4.18)$$

donde

$$F = \pi r^2 (E_0/E)^2 \left[ 1 - (l/2r)^2 \right] \quad (4.19)$$

contiene los términos dependiente de la energía. Así  $F$  puede ser escrita como:

$$F = \pi r^2 \left[ (K + 1)/(x + 1) \right]^2 \left[ b^2 - (K - x) \right] / b^2 \quad (4.20)$$

donde  $x = E_1/E_0$  es la energía detectada  $E_1$  del espectro normalizado a la energía incidente  $E_0$ . El parámetro  $b$ :

$$b = 2r(dE/dx)(K+1)/E_0 \quad (4.21)$$

es la energía perdida por partícula que atraviesa la esfera a lo largo del diámetro de longitud  $2r$  en la dirección del haz y es normalizado a  $E_0$  también. Este parámetro así da el máximo ancho  $\Delta E$  de la señal de retrodispersión en unidades de  $E_0$ . El borde o perfil de la señal es a  $x = KE_0/E_0$  o  $K$ . Mas allá de este punto la señal es cero. Debajo de  $x = K - (\Delta E/E_0) = K - b$ , la señal también desaparece. El valor de  $F$  a la señal en el borde o perfil de la señal  $x = K$  es  $\pi^2$ . Esto es conveniente normalizar  $F$  en términos de este valor debido a que la dependencia de la energía del espectro de retrodispersión para diferentes esferas puede ser entonces fácilmente comparado.

El espectro de la muestra (figura 4.10), debe ser derivado de una descripción estadística de las formas y tamaños presentes en el blanco. En principio, el espectro RBS son así capaz dar tal información estadística desde un análisis de la forma de un espectro de RBS. Tales análisis no han sido hechos para estos datos, pero el espectro ha sido calculado para un número finito de formas diferentes de islas.

## 4.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica, AFM del inglés (Atomic Force Microscopy) nos brinda estudios topográficos con un amplio intervalo de resolución que puede llegar a nivel atómico. Los átomos individuales superficiales pueden ser captados por AFM y STM. Las primeras imágenes por AFM de aislantes fueron muestras de nitruro de boro. Esta técnica ha tenido un alto impacto sobre los estudios microestructurales de superficies de alta resolución. A diferencia de la microscopía de tunelaje, STM del inglés (Scanning Tunneling Microscopy), que únicamente permite trabajar con materiales conductores, tales como  $\text{TiO}_2$  y cerámicas dopadas, la AFM puede ser aplicada a materiales no conductores. Recientes desarrollos instrumentales han hecho más fácil y conveniente el trabajo por AFM. En particular el tamaño del grano y la distribución del tamaño del grano pueden ser fácilmente investigados por AFM, también diferentes fases pueden ser identificados, así como estructuras superficiales cerca de interfases. Otra aplicación es la identificación de los efectos producidos por la irradiación de partículas de alta energía sobre varios materiales.

En este trabajo de tesis se utilizó AFM para ver la topografía de las muestras, antes y después de ser irradiadas con iones pesados, en particular el crecimiento del tamaño del grano.

### 4.2.1 Fundamentos de AFM

Fuerzas entre la punta y la superficie de la muestra tuercen o deflecan el brazo que conecta a la punta (cantilever). La fuerza mas comunmente asociada con la microscopía de fuerza atómica es una fuerza interatómica llamada de Van der Waals. La dependencia de la fuerza de Van der Waals sobre la distancia entre la punta y la muestra se muestra en la figura 4.11. Los dos regímenes de distancia están marcados en la figura 4.11: 1) el régimen de contacto y 2) el régimen de no contacto. En el régimen de contacto la aguja se mantiene a menos de unos cuantos angstroms ( $\text{\AA}$ ) de la superficie de la muestra, y la fuerza interatómica entre la aguja y la muestra es repulsiva. En el régimen de no contacto, la aguja se mantiene sobre el orden de diez a cientos de angstroms ( $\text{\AA}$ ) de la superficie de la muestra, y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es atractiva. Aquí sólo se describirá el régimen de contacto, debido a que fue el utilizado en este trabajo de tesis.

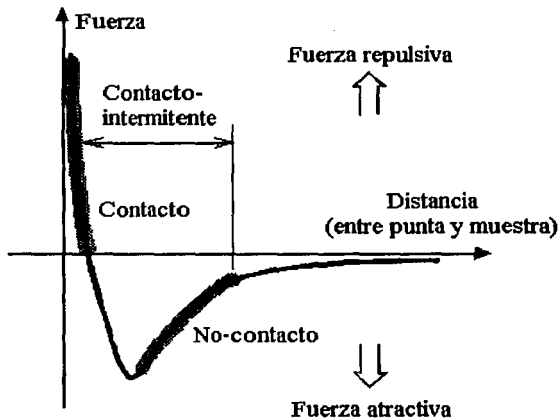


Figura 4.11 Curva de Fuerza interatómica vs. Distancia

#### 4.2.2 AFM en el régimen de contacto

En este régimen la aguja o punta va colocada en la zona terminal del cantilever con una constante de fuerza baja, más baja que la constante de fuerza efectiva que mantiene a los átomos de la muestra juntos. Conforme la exploración se hace lentamente la punta cruza la muestra (o la muestra pasa bajo la punta), la fuerza de contacto hace que el cantilever se defleccione para acomodarse a los cambios de la topografía de la muestra. Viendo la figura 4.11 se describe este régimen: en el lado derecho de la curva los átomos están separados por una gran distancia. Conforme los átomos se juntan gradualmente, estos primeramente se atraen débilmente uno al otro. Esta atracción se incrementa conforme las nubes electrónicas de los átomos se aproximan, pero pasando de cierta distancia comienza a darse una repulsión electrostática. Esta repulsión progresivamente debilita la fuerza atractiva conforme la separación interatómica continua disminuyendo. La fuerza se acerca a cero cuando la distancia entre los átomos alcanzan un par de angstroms, alrededor de la longitud de un enlace químico.

Cuando la fuerza total de Van Der Waals llega a ser positiva (repulsiva), los átomos están en contacto. La pendiente de la curva fuerza-distancia está muy vertical en el régimen de contacto o repulsivo. Como un resultado, la fuerza repulsiva balancea cualquier otra fuerza que procure acercarse demasiado a los átomos de la punta y de la muestra. En AFM esto significa que cuando el cantilever empuja la punta contra la muestra, el cantilever acaba por doblarse más antes que forzar a los átomos de la punta a acercarse demasiado a los átomos de la muestra. Aún si uno diseña un cantilever muy rígido para ejercer grandes fuerzas sobre la muestra, la separación interatómica entre los átomos de la punta y la muestra es improbable que disminuya mucho.

Además de la fuerza de Van Der Waals descrita arriba, existen otras dos fuerzas que se presenta generalmente durante la AFM de contacto: una fuerza de capilaridad ejercida por la película delgada de agua que se forma frecuentemente sobre la superficie de la muestra debido a la humedad del medio ambiente, y la fuerza ejerce el cantilever por sí mismo. La fuerza de capilaridad se origina cuando el agua concentra su camino alrededor de la punta, aplicando una fuerza atractiva fuerte (alrededor de  $10^{-8}$  N) que mantiene a la punta en contacto con la superficie. La magnitud de la fuerza de capilaridad depende de la separación de la punta y la muestra. La fuerza ejercida por el cantilever es como la fuerza de un resorte comprimido. La magnitud y signo (repulsivo o atractivo) de la fuerza del cantilever depende de la deflexión del cantilever y de su constante de fuerza.

La fuerza de capilaridad será constante debido a que la distancia entre la punta y la muestra es virtualmente incompresible. Y la fuerza ejercida por el cantilever es variable. La fuerza total que la punta ejerce sobre la muestra es la suma de la capilaridad más la fuerza del cantilever, y deberá estar balanceada por la fuerza repulsiva de Van Der Waals en el régimen de contacto. La magnitud de la fuerza total ejercida sobre la muestra varía desde  $10^{-8}$ , al intervalo más típico de operación de  $10^{-7}$  a  $10^{-6}$  N.



## Capítulo 5

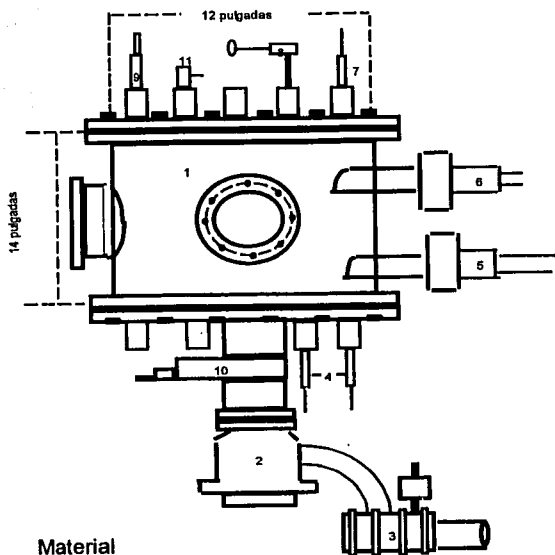
### Desarrollo experimental

#### 5.1 Descripción y funcionamiento del equipo experimental

##### 5.1.1 Evaporadora con cañón de electrones

En la figura 5.1 se muestran los componentes de la evaporadora. Esta consta de una cámara de vacío, de 26 litros de capacidad, sujeta a una mesa rígida metálica, donde en la cámara se tienen conectados varios equipos: una bomba turbomolecular y una mecánica, los atravesadores eléctricos que alimentan al cañón de electrones a la fuente de alto voltaje, el cañón de electrones de tres crisoles, medidores de alto y bajo vacío, un portasustrato rotativo, un medidor de espesores de cristal de cuarzo, un shutter o compuerta que cubre tanto al cristal como a los sustratos, válvulas de paso y de venteo, una tierra física, conectada al cañón de electrones, a la mesa rígida metálica, y a la cámara de vacío. A su vez tanto el medidor de espesores como el cañón de electrones tienen un sistema de enfriamiento por medio de una instalación hidráulica.

Este equipo funciona así: una vez adentro en la cámara de vacío el material a evaporar, los sustratos donde se va a depositar el material, y teniendo una presión inicial menor a  $1 \times 10^{-4}$  Torr, se enciende la fuente de alto voltaje, con un voltaje de 4000 V fijos, se aumenta la corriente de la fuente gradualmente del orden de 0.10A hasta obtener el haz de electrones para comenzar a evaporar el material deseado y ser depositado en el sustrato con el espesor requerido mediante el cristal de cuarzo que se encuentra dentro de la cámara de vacío. Después de evaporar el material se baja la corriente y el voltaje hasta el valor mínimo, siendo primero la corriente y enseguida el voltaje, se sigue bombeando al menos 6 horas o de preferencia al otro día hasta que se enfríe el filamento del cañón de electrones y por último se rompe el vacío y se abre la cámara para sacar los sustratos, es decir las muestras.



### Material

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

Volumen de la cámara 26 litros

Figura 5.1 Esquema del sistema de evaporación.

### 5.1.2 Microscopio de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica utilizado en este trabajo de tesis se encuentra en el Centro de Ciencias Aplicadas y desarrollo Tecnológico de la UNAM. El microscopio de fuerza atómica prueba la superficie de una muestra con una punta muy fina, donde ésta cuenta con un par de micrómetros de longitud y frecuentemente menos de 100 Å de diámetro. Fuerzas entre la punta y la superficie de la muestra tuercen o deflecan el brazo (cantilever) que conecta a la punta. Un detector mide la deflexión del cantilever conforme la punta está explorando sobre la muestra. La medida de la deflexión del cantilever (la coordenada en Z), junto con la del tubo piezoeléctrico (coordenadas X-Y) sobre el que está soportada la muestra, permite que una computadora genere un mapa topográfico de la superficie, ver figura 5.2.

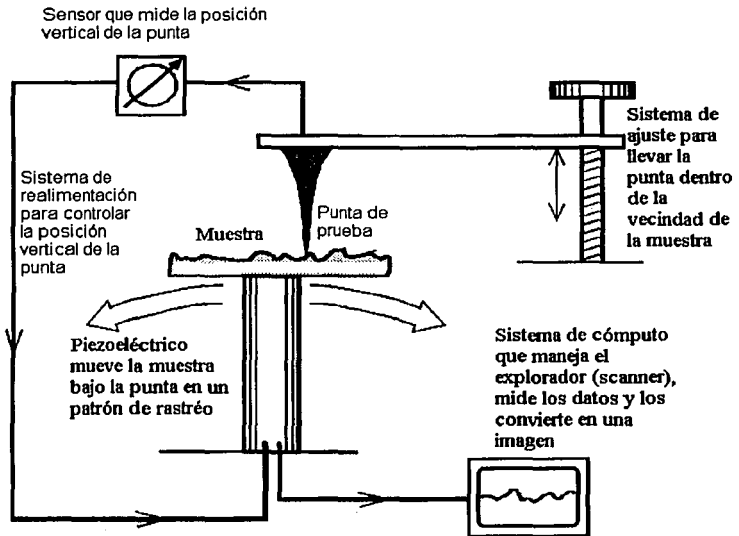


Figura 5.2 Componentes de microscopias de exploración (STM, AFM, MFM, etc.)

Actualmente la mayoría de las microscopías de AFM utilizan técnicas ópticas para detectar la posición del cantilever. Un esquema muy común se muestra en la figura 5.3, un haz de láser es reflejado de la parte de atrás del cantilever hacia una (PSPD) del inglés position-sensitive photodetector, es decir un fotómetro detector sensible a la posición. Conforme el cantilever se curva, la posición del haz del láser sobre el detector cambia. El PSPD por si mismo puede medir desplazamientos de luz tan pequeño como 10 Å. Existen otros métodos de detectar la deflexión del cantilever, uno de ellos es la interferencia óptica, o una punta de un microscopio de tunelaje que lee la deflexión del cantilever.

Una vez que el AFM ha detectado la deflexión del cantilever, este puede generar el conjunto de datos topográficos al operar en dos modos distintos: 1) altura constante o 2) fuerza constante.

En el modo de altura constante, la variación espacial de la deflexión del cantilever puede ser utilizada directamente para generar el conjunto de datos topográficos a causa de que la altura del explorador (scanner) se mantiene fijo conforme éste barre la muestra.

En el modo de fuerza constante la deflexión del cantilever puede ser usado como una entrada de un circuito de retroalimentación que mueve el scanner arriba y abajo en Z, respondiendo a la topografía al mantener constante la deflexión del cantilever.

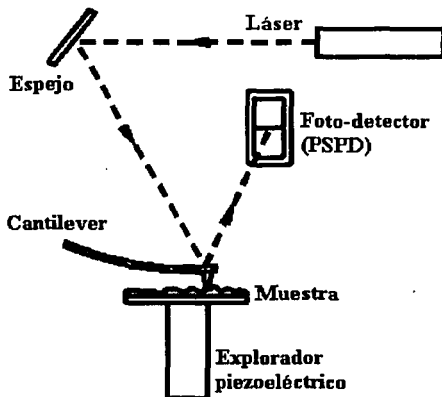


Figura 5.3 Esquema de detección del haz de láser reflejado.

### 5.1.3 Peletrón (Línea de RBS y de implantación de iones)

Para obtener el análisis por la técnica de RBS y la implantación de iones pesados de las muestras, se utilizó un acelerador tipo Tandem nombrado Pelletron (modelo 9SDH-2 de National Electrostatic Corp.). Se encuentra en el Instituto de Física de la UNAM. Este acelerador produce haces de muchos tipos de iones. La terminal de este acelerador permite llegar hasta 3 MeV.

El acelerador cuenta con dos fuentes de iones negativos; una SNICS (secondary negative ions by cesium sputtering) aparece en la figura 5.4 señalada como (1), sirve para acelerar iones de sólidos, y la segunda de radio frecuencia llamada Alphas para gases (2). Ambas fuentes están a 30° respecto al eje del acelerador. Primero se describirá la línea de implantación.

El material del cual se obtendrán los iones a implantar es colocado a manera de cátodo al cual se le aplica un potencial, este se encuentra bajo una atmósfera de vapor de cesio, el cual, bajo la influencia del potencial produce erosión iónica en el cátodo, desprendiendo sus átomos que al intercambiar carga con el cesio se convierten en iones negativos y son repelidos por el cátodo hacia una etapa de preaceleración por medio de campos eléctricos formados por una serie de anillos que hacen una diferencia de potencial entre ellos, posteriormente, un electroimán llamado inyector (3) desvía el haz de partículas hacia la etapa de aceleración de alta energía, ver figura 5.5.

Dos cadenas (4,5) de eslabones conductores unidos entre si con elementos aislantes transportan carga inducida y la depositan en la terminal que se encuentra al centro del tándem (se le conoce así a un acelerador de dos etapas), a partir de esta terminal y hacia ambos extremos se encuentra una serie de anillos conductores (6,7) interconectados por resistencias, de modo que el potencial va aumentando en cada anillo hasta llegar a la terminal, así, pues, los iones desviados por el imán inyector son acelerados por los anillos de la izquierda (6) hacia la terminal de alto voltaje, donde, mediante una atmósfera de nitrógeno son despojados de sus electrones cambiando de carga negativa a positiva, por lo cual son repelidos hacia el lado derecho del tándem y expulsados hacia un cuadrupolo magnético (8) usado para enfocar el haz que pasa por el imán selector (9), donde es desviado de acuerdo a su carga y a su masa por la línea de implantación para incidir finalmente en la muestra, la cual dentro de la cámara de implantación (10) está montada sobre un disco

conductor conectado a un integrador de corriente que permite medir la afluencia de implantación en base al área afectada y a la carga de los iones.

En el último trayecto (del imán selector a la cámara de implantación), el haz pasa entre un campo eléctrico formado por dos placas que permiten cambiar la dirección del haz para eliminar los neutros, y por un sistema de placas (dos verticales y dos horizontales) que producen un campo eléctrico variable para realizar un barrido sobre la muestra y obtener una implantación homogénea.

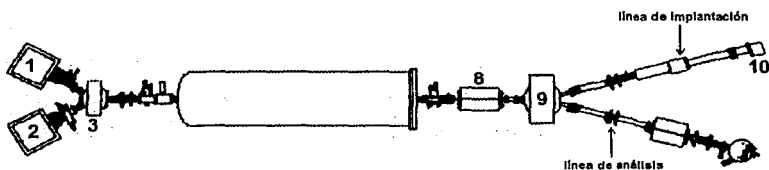


figura 5.4

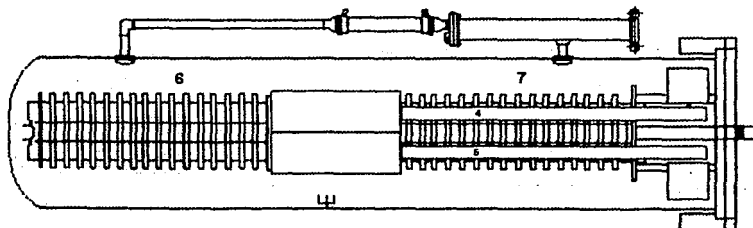


figura 5.6

Ahora se describe la línea de análisis, donde se realizó el análisis RBS. Aquí se utiliza la fuente alphas (2), nuevamente se hace mención a la figura 5.4, el proyectil a usar es un gas He, para obtener  $^4\text{He}^+$ . Al pasar este gas por la atmósfera de vapor de cesio, se convierte en iones negativos, a partir de aquí se tiene el mismo procedimiento descrito para la implantación de iones descrito anteriormente, hasta llegar al imán selector (9), donde ahora son desviados de acuerdo a su carga y su masa, de acuerdo a la ecuación:  $r = mv/qB$ , donde  $r$  es el radio de curvatura a la que las partículas o iones se van a desviar hacia la rejilla de la línea de análisis, donde ahí se encuentra una cámara de análisis, figura 5.6.

Una vez teniendo el haz de  $\text{He}^+$  monoenergéticas, éstas entran a la cámara de análisis, cuya cámara consta de los siguientes elementos: sistema de vacío asociado a la cámara, el portamuestras, caja de Faraday, el detector, sistema electrónico asociado al detector, y el analizador multicanal vinculado a una microcomputadora.

El sistema de vacío asociado a la cámara de experimentación permite mantener el interior de la cámara una presión de  $1 \times 10^{-8}$  Torr, adecuado para conectarse a la línea de vacío y para permitir el acceso del haz hacia el interior de la cámara, en dirección de la muestra. El portamuestras, que se encuentra asilado eléctricamente de la cámara, permite posicionar la superficie de la muestra frente al haz de partículas. La muestra y el portamuestras se hallan dentro de una caja de Faraday, la cual permite integrar la corriente acumulada de las partículas que chocan con la muestra. La caja de Faraday consta de una abertura por la cual pasan las partículas que chocan hasta la muestra, y por la cual son detectadas las partículas después de ser retrodispersadas a un ángulo  $\theta$ . El detector de la cámara de RBS, debe ser un detector para partículas, por lo cual se emplea un detector de barrera superficial. Las señales producidas por el detector de barrera superficial son amplificadas en el sistema electrónico del detector (preamplificador y amplificador), y después se envían a un analizador multicanal vinculado a una microcomputadora, donde se conforma el espectro RBS de la muestra.

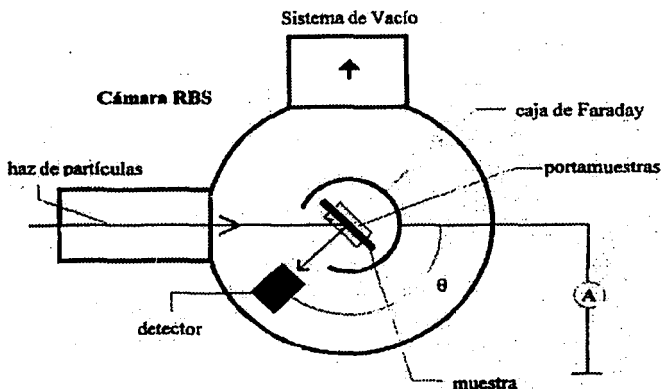


Figura 5.6 Cámara de análisis RBS.

## 5.2 Preparación de muestras

Las películas delgadas de los sistemas Cu/Fe y Ag/Fe, fueron evaporadas por cañón de electrones a temperatura ambiente, en sustratos de silicio (111). Ver figura 5.7 a) y b). En cada sesión de evaporación se obtuvieron de 3 a 5 muestras para cada sistema (Ag/Fe y Cu/Fe). En total fueron 6 sesiones de evaporación, a continuación se describe la forma en que se obtuvieron estas películas delgadas en una sesión de evaporación.

Se colocaron cuadrados de 1.1 cm de obleas de silicio, (los sustratos), previamente pasados por un proceso de limpieza (alcohol etílico en ultrasonido) en el portamuestra rotativo. En algunas sesiones de evaporación fueron de 6 a 10 sustratos la mitad de un lado y la otra mitad por el otro lado del portamuestras, teniendo éstos las mismas condiciones de trabajo. También se colocó el material a evaporar en el cañón de electrones en los tres crisoles, de grafito, siendo estos materiales: Fe, Ag y Cu. Se cerró y bombeó el sistema, haciendo vacío por un día, hasta llegar a una presión de  $1 \times 10^{-7}$  Torr, una vez teniendo esta presión de trabajo, se encendieron, la fuente de alto voltaje, (cuya potencia es de 3kW), la fuente del controlador de espesores, el motor del shutter o compuerta que sirve para cubrir los sustratos de silicio, y las líneas de agua para enfriar el controlador de espesores y el cañón de electrones, teniendo el flujo requerido.

Con todo encendido se fijó el voltaje en 4000 Volts, con la compuerta cubriendo los sustratos y al cristal de cuarzo del medidor de espesores. Se aumentó gradualmente la corriente en intervalos de 20mA, hasta alcanzar la corriente requerida para comenzar a evaporar el material, y esto se notó por medio de una ventana que tiene la evaporadora, la apariencia visual del material variaba en cada uno, pero adquiría una forma esférica y muy brillante dentro de los crisoles de grafito que contenían al material a evaporar. Una vez teniendo esto, se quitó la compuerta para permitir que empezara a caer el material evaporado tanto al sustrato, como al cristal de cuarzo del medidor de espesores, donde se observaba por el controlador de espesores tanto el espesor de la película, como la tasa a la que se deposita el material en el sustrato, (estos y otros parámetros que se obtuvieron durante la evaporación se presentan en la tabla 5.1). Cuando se llegó al espesor deseado se colocó nuevamente la compuerta para cubrir las muestras, inmediatamente después se llevó la corriente hasta el punto más bajo, se apagó la fuente de voltaje, dejando pasar alrededor de 30 minutos para llegar casi a la presión inicial que se tenía. Para elaborar otra película sobre la primera, se cambió el material a evaporar del cañón de electrones. Todo esto se hizo sin romper el vacío.



Luego se hizo el mismo procedimiento desde el encendido de la fuente de alto voltaje, hasta que se colocó la compuerta para cubrir las muestras evaporadas.

El orden de materiales evaporados fue: primero el Fe, en las dos series, segundo la Ag, para una de las series, tercero el Cu, en la otra serie faltante. Por último, se dejó enfriar el filamento del cañón y se sacaron las muestras al menos 6 horas después, aunque convenía hacerlo mejor al otro día sin dejar de bombear.

Elemento	$P_0$ (Torr)	$P_E$ (Torr)	T (Å/s)	V (kV)	I (mA)	$E_F$ (Å)	$T_E$ (min)
Fe	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$5.1 \cdot 10^{-6}$	1.7	4	640	1600	15
Ag	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	1.5	4	200	1400	15
Cu	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$	1.6	4	340	1300	14

Tabla 5.1 Valores de los parámetros de una de las sesiones de evaporación de las muestras multicapa (bicapa).

$P_0$  es la presión inicial antes de evaporar,  $P_E$  la presión durante la evaporación, T la tasa o razón de depósito del material en el sustrato, V el voltaje de la fuente que alimenta al cañón de electrones, I la corriente del filamento del cañón de electrones,  $E_F$  el espesor final de la película que da el controlador de espesores, y por último  $T_E$  el tiempo aproximado empleado durante la evaporación.

Posteriormente fueron llevadas al acelerador peletón para hacerles espectroscopia RBS y obtener sus espectros. A su vez se llevó sólo una muestra de cada sistema (Ag/Fe y Cu/Fe) para obtener su microscopia de AFM. Enseguida se hizo la implantación que se describirá en la siguiente sección.

### 5.3 Implantación de muestras

Se implantaron en el acelerador Peletrón las muestras de ambos sistemas colocándolas en la cámara de implantación. Se implantó a los dos sistemas iones de  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Au}^{2+}$  de 2.0 y 2.5 MeV de energía respectivamente a diferentes afluencias, a temperatura ambiente, con área de implantación de  $4.84 \text{ cm}^2$ , área del sustrato de  $1.2 \text{ cm}^2$ , área de la película  $0.78 \text{ cm}^2$ , y por último la implantación fue homogénea en todas las muestras debido a un sistema electrostático de barrido x-y. En las implantaciones la corriente del haz de iones se mantenía casi constante, sólo había ligeras fluctuaciones. Los valores típicos de la corriente del haz iban desde 700nA hasta  $1.5 \mu\text{A}$ .

Para alcanzar afluencias grandes se requería más tiempo, pero cuando la corriente del haz era grande, la afluencia deseada se obtenía en menor tiempo. Para conocer la relación que existe entre estas variables véase el apéndice C.

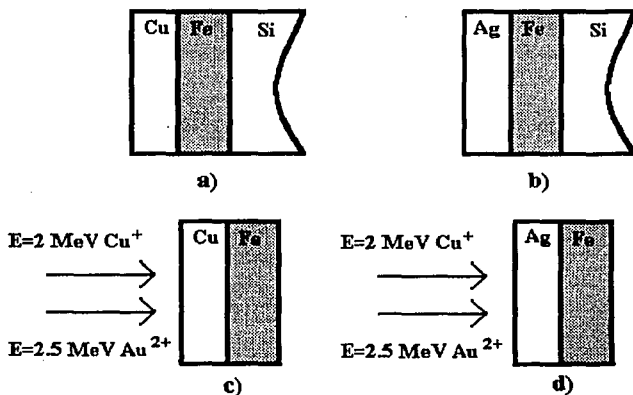


Figura 5.7 a) Sistema Cu/Fe en sustratos de Silicio, b) Sistema Ag/Fe en sustratos de Silicio, c) implantación de iones  $\text{Cu}^+$  con energía de 2.0 MeV, y de iones de  $\text{Au}^{2+}$  con energía de 2.5 MeV en el sistema Cu/Fe, y d) implantación de iones  $\text{Cu}^+$  con energía de 2.0 MeV, y de iones de  $\text{Au}^{2+}$  con energía de 2.5 MeV en el sistema Ag/Fe.

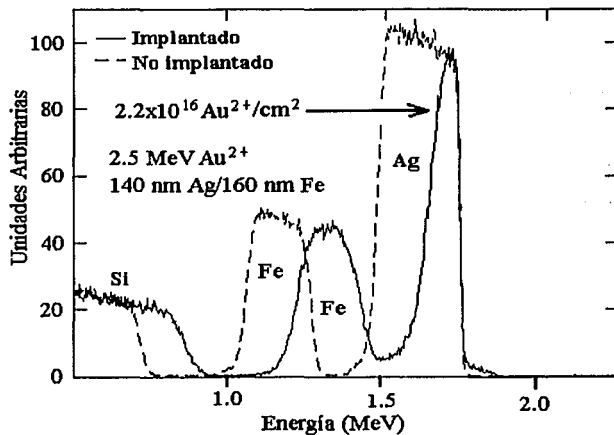
## 5.4 Análisis

### 5.4.1 Espectroscopía RBS

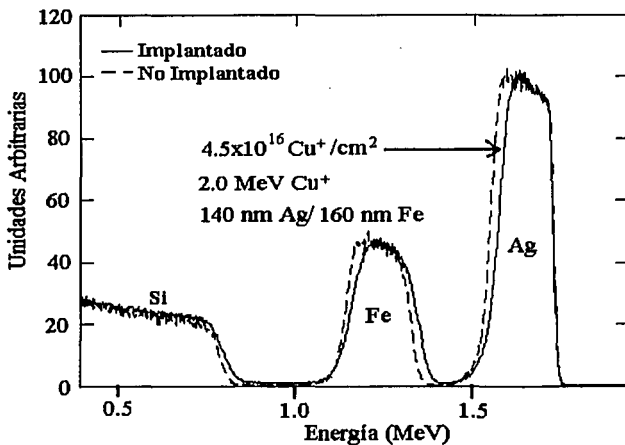
Las muestras de los dos sistemas (Ag/Fe y Cu/Fe) fueron analizadas antes y después de ser implantadas, para su análisis por medio de la espectroscopía de RBS, el haz usado fue de  $4\text{He}^+$  de energía de 2.0 MeV y 3.1 MeV para los sistemas Ag/Fe y Cu/Fe respectivamente. La energía de los iones  $4\text{He}^+$  retrodispersados se midieron con un detector de barrera superficial con un ángulo de  $167^\circ$  con respecto a la normal del haz incidente. Los valores típicos de la corriente iban desde 3 hasta 15 nA y la carga desde 4 hasta 15  $\mu\text{C}$ . Las irradiaciones fueron a temperatura ambiente.

El análisis del espectro RBS fue realizado usando el programa RUMP del inglés Rutherford Universal Manipulation Program [14], este programa admite la simulación y ajuste de varias funciones entre ellas la usada para este análisis: la función de perfil de concentración como una función de error (ecuación 3.6), tomando la desviación estandar  $\sigma$  del perfil de concentración como:  $\sigma = 2(Dt)^{1/2}$ , a un tiempo  $t$  de mezclado, con  $D=1 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$  para ambos sistemas, [38,16], en la simulación se introdujo  $D$  y se obtuvo el tiempo  $t$ , observación, el tiempo  $t$  de la simulación no es el tiempo de difusión como normalmente se conoce.

En la figura 5.8 y 5.9 se muestran espectros típicos de RBS, antes y después de ser implantados, en los dos sistemas Ag/Fe y Cu/Fe con sus respectivos iones, energías, así como su afluencia respectivamente. Como se observa en muchos experimentos de mezclado, los bordes en la interfase tienen menos pronunciado el escalón después de la irradiación (figura 5.10), es decir la varianza  $\sigma_{\text{RBS}}^2$  se incrementa conforme aumenta la afluencia del ion. Sin embargo uno podría darse cuenta que  $\sigma_{\text{RBS}}^2$  está compuesta de las varianzas de la fluctuación lateral del espesor de la capa superior,  $\sigma_{\text{sup}}^2$ , el gradiente de la concentración interfacial,  $\sigma_{\text{mez}}^2$ , y una tercera la fluctuación de borde,  $\sigma_{\text{bor}}^2$ , (figura 5.10), es decir  $\sigma_{\text{RBS}}^2 = \sigma_{\text{sup}}^2 + \sigma_{\text{mez}}^2 + \sigma_{\text{bor}}^2$ . El incremento de la rugosidad de la capa superior de Ag o Cu se extiende ampliamente debido al proceso de recristalización de la capa superior, como fue lo que arrojaron los resultados, y la discusión del crecimiento del tamaño del grano (6.1 y 7.1). La espectroscopía RBS no sólo sirvió para calcular  $\sigma_{\text{RBS}}^2$ , también monitoreó el espesor de la películas.

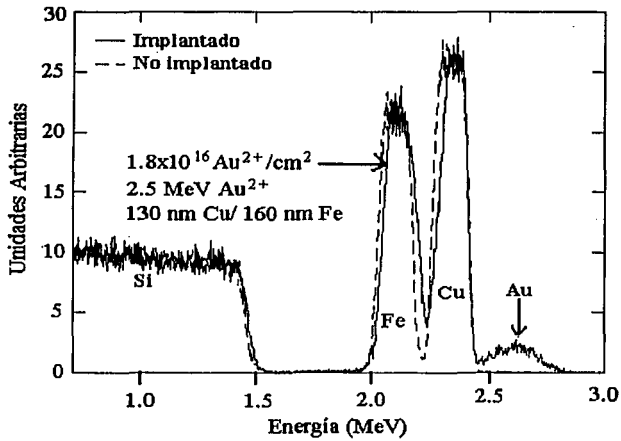


(a)

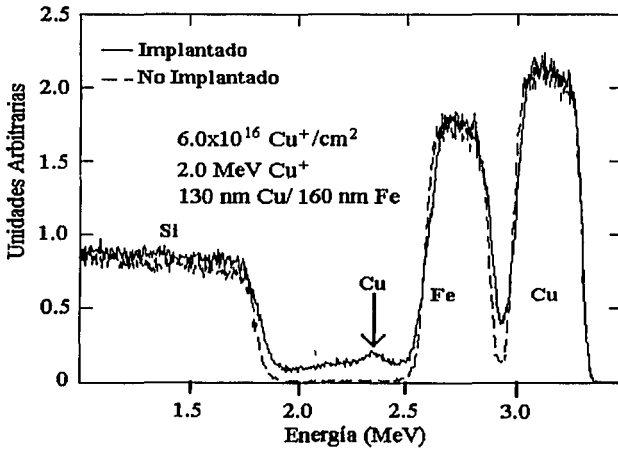


(b)

Figura 5.8 Espectros RBS de una película delgada de Ag/Fe implantada con iones (a)  $\text{Au}^{2+}$ , (b)  $\text{Cu}^+$ .



(a)



(b)

Figura 5.9 Espectros RBS de una película delgada de Cu/Fe, implantada con iones de (a)  $\text{Au}^{2+}$ , (b)  $\text{Cu}^+$ .

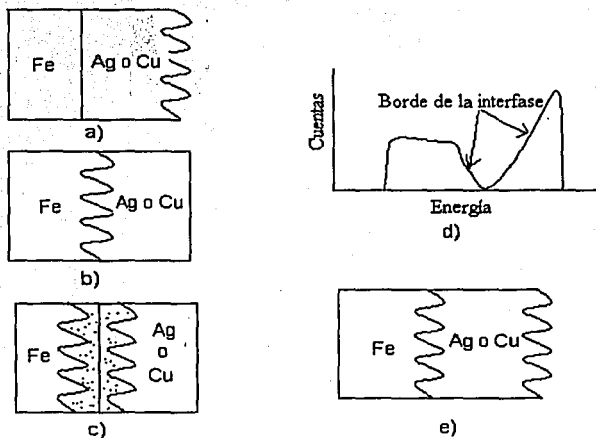


Figura 5.10 Esquema de una película bicapa a) rugosidad en la superficie de la capa superior, b) rugosidad en la interfase, c) rugosidad de borde en presencia de difusión d) en los tres casos resulta el mismo espectro RBS y e) rugosidad en la interfase y en la superficie.

### 5.4.2 Microscopía AFM

Para estudiar el crecimiento de grano en función de la afluencia  $\Phi$  se utilizó AFM, con las siguientes características:

Se utilizó en el modo de contacto con un equipamiento Autoprobe CP (Park Scientific Instruments) [15], con una punta de Silicio con una constante de fuerza de 0.40 N/m y un radio típico de 10 nm. La fuerza ejercida a lo largo de la imagen procesada sobre la superficie de la muestra fue de 7nN. Las imágenes consistieron de 256 x 256 píxeles y las áreas exploradas corresponden a 1000 x 1000 nm<sup>2</sup> y 500 x 500 nm<sup>2</sup>. La Microscopía de Fuerza Atómica también se usó para medir la rugosidad de la superficie  $\sigma_{sup}^2$ , retomando  $\sigma_{RBS}^2$ , hay un hecho muy importante, es que la contribución de la rugosidad de la superficie con el espectro RBS puede ser determinada por la Microscopía de Fuerza Atómica según la ecuación:

$$\sigma_{AFM}^2 = \frac{1}{N-1} \sum_1^N (z_i - \bar{z})^2 \quad (5.1)$$

aquí, N es el número de píxeles (256 x 256) de la imagen de AFM,  $z_i$  es la altura de la superficie en el pixel i, y  $\bar{z}$  es el valor promedio, y puede ser restado a la varianza observada por RBS. Sin embargo para poder hacer esto los resultados de AFM presentan gran dispersión, por lo que se hizo un mejor ajuste lineal (figuras 6.5 y 6.6). Aunado a esto, se debe tomar en cuenta que las imágenes de AFM y los datos correspondientes representan únicamente un área muy pequeña (1000 x 1000 nm<sup>2</sup> y 500 x 500 nm<sup>2</sup>), comparada con el área observada por el haz de He<sup>+</sup> (1 mm<sup>2</sup>). De lo dicho en la sección 5.4.1 y la expresión  $\sigma_{RBS}^2 = \sigma_{sup}^2 + \sigma_{mez}^2 + \sigma_{bor}^2$ , la tercera contribución de rugosidad, llamada la rugosidad de borde proviene del hecho de que la recristalización también sucede en la interfase y algunos granos deben de crecer macroscópicamente también allí. A diferencia de la rugosidad superficial la rugosidad de la interfase se determina por una cristalización de la capa superior y también por un recristalización de la capa de fierro. Conforme uno incide a más profundidad en la interfase de la muestra, es difícil ver su evolución por medio de la irradiación de iones. AFM es únicamente capaz de determinar fluctuaciones laterales de la capa superior. Lo que significa es que  $\sigma_{AFM}^2 \neq \sigma_{sup}^2$ . Como una estimación de primer orden se puede considerar que el incremento de la rugosidad en la interfase es igual al incremento de la rugosidad de la superficie (figura 5.10,e), aun cuando se sabe que el crecimiento de grano no puede ser el mismo en la superficie libre del metal (Ag o Cu) y en la interfase, es decir,  $\Delta\sigma_{sup}^2 = \Delta\sigma_{mez}^2$ ; debido a esto, es el porqué se tomó el doble de  $\Delta\sigma_{AFM}^2$ , en la gráficas de las figuras 6.11 y 6.12. En esta aproximación se debe sobrestimar algunos casos y subestimar otros, pero la contribución absoluta no debe ser muy diferente.

Por otro lado, en la mayoría de los casos la distribución de alturas fue una Gaussiana, aunque hubo algunas que no tuvieron distribución Gaussiana, ver figura 5.11

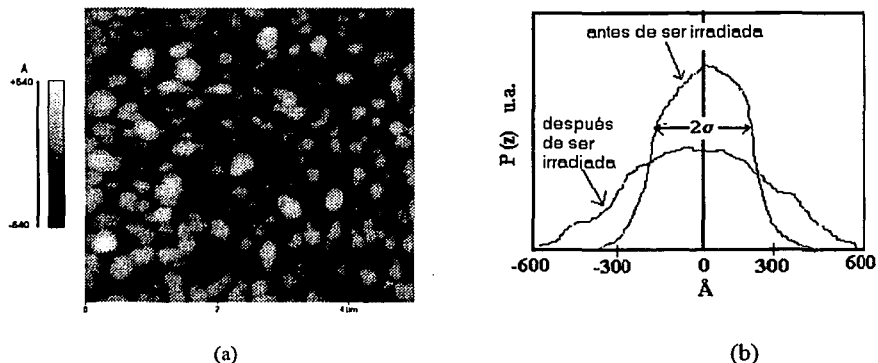


Figura 5.11 a) Imagen de AFM de una película Ag/Fe/Si, con  $1.0 \times 10^{16} \text{ Au}^{2+}$  de 2.5 MeV de energía, b) distribución de alturas, una muy próxima al perfil de una Gaussiana y la otra no tanto, la primera es antes de la irradiación y la segunda después de ésta.

Con respecto al crecimiento de los granos de cada muestra, se midieron a partir de su imagen AFM, trazando ocho líneas, cuatro verticales y cuatro horizontales por cada muestra. Se observaba cuantos granos completos y lo más redondo posible quedaban dentro de cada línea. Por cada trazo de línea se contaba el número de granos. Teniendo este dato, se dividió la escala completa de la imagen entre el número de granos contados. Por cada línea se tenía un valor del diámetro del grano, completando cuatro valores del diámetro de las líneas horizontales y luego se obtuvo un promedio, lo mismo para los cuatro valores verticales. Teniendo así dos valores de la muestra, sacando de nuevo el promedio, siendo este el valor del tamaño del grano, de la muestra. De esta manera se obtuvo el valor del diámetro del grano de todas las muestras.



## 5.5 Incertidumbres

### 5.5.1 Incertidumbres de la espectroscopía de RBS

Para el caso de los espectros RBS la forma que se obtuvo  $\sigma_{0\text{RBS}}^2$  antes de ser implantada fue bajo el programa RUMP de la siguiente manera: al hacer las simulaciones se tomó dos simulaciones para un sólo espectro de la muestra y se calculó el valor promedio, obteniendo así el valor de  $\sigma_{0\text{RBS}}^2$ . Estas dos simulaciones se hicieron de la siguiente manera: en la primera simulación se tenía el espectro bajo el programa RUMP, se tomó una "ventana" de error entre la capa superior de la muestra (Ag o Cu) y se corrió el programa, teniendo de esta manera  $\sigma_{1\text{RBS}}^2$ . Para la segunda simulación, se tomó una "ventana" de error en la segunda capa de la muestra (Fe), igualmente se corrió la simulación, y se obtuvo  $\sigma_{2\text{RBS}}^2$ . Para tomar la diferencia de estas dos simulaciones en valor absoluto entre dos, y así obtener la incertidumbre, es decir:

$$\delta(\sigma_{0\text{RBS}}^2) = \frac{|\sigma_{1\text{RBS}}^2 - \sigma_{2\text{RBS}}^2|}{2} \quad (5.2)$$

$$\text{donde } \sigma_{0\text{RBS}}^2 = \frac{\sigma_{1\text{RBS}}^2 + \sigma_{2\text{RBS}}^2}{2} \quad (5.3)$$

se hizo igual para todas las muestras antes de ser implantadas, obteniéndose así la incertidumbre, para luego ser implantadas de modo que se obtenga su incertidumbre de la misma manera, una vez teniendo estas dos incertidumbres se sumaron, es decir:

$$\delta(\Delta\sigma_{\text{RBS}}^2) = \delta\sigma_{0\text{RBS}}^2 + \delta\sigma_{f\text{RBS}}^2 \quad (5.4)$$

$$\text{donde } \Delta\sigma_{\text{RBS}}^2 = \left| \sigma_{0\text{RBS}}^2 - \sigma_{f\text{RBS}}^2 \right| \quad (5.5)$$

y esta es la incertidumbre de los puntos que aparecen en las gráficas de RBS,  $\Delta\sigma_{\text{RBS}}^2$ .

### 5.5.2 Incertidumbres de la microscopía de AFM

La forma que se calculó la incertidumbre para la varianza de AFM, es decir  $\Delta\sigma^2_{AFM}$ , fue por medio de la siguiente ecuación :

$$\delta(\Delta\sigma^2_{AFM}) = \frac{|\Delta\sigma^2_{AFM} - \Delta\sigma^2_{Gauss}|}{2} \quad (5.6)$$

donde  $\Delta\sigma^2_{AFM} = |\Delta\sigma^2_{0\ AFM} - \Delta\sigma^2_{f\ AFM}|$ ,  $\Delta\sigma^2_{Gauss} = |\Delta\sigma^2_{0\ Gauss} - \Delta\sigma^2_{f\ Gauss}|$  y los subíndices 0 y f quiere decir antes y después de ser implantada la muestra respectivamente. La forma de obtener  $\sigma^2_{Gauss}$ , fue bajo el programa PSI ProScan que viene para analizar las muestras en el microscopio de fuerza atómica, donde aparece una gráfica que aproxima a una Gaussiana, de ahí se tomó la  $\sigma$  con su conversión de escala apropiada, como se puede ver en la figura 5.11 a), para luego calcular  $\sigma^2$ .

Para el caso de  $\sigma$  de AFM el programa daba el dato de  $\sigma_{AFM}$  directamente y nuevamente se calculó  $\sigma^2_{AFM}$ . esta es la incertidumbre de los puntos que aparecen en las gráficas de AFM,  $\Delta\sigma^2_{AFM}$ .

Por otro lado la incertidumbre para el crecimiento del tamaño del grano fue bajo el criterio de los granos mas pequeños existentes en la imagen de AFM, siendo estos valores del orden 20, 30, 40,50, y 70 nm de diámetro. También estas incertidumbres aparecen en las gráficas del crecimiento del tamaño del grano.

Y por último la incertidumbre en el mezclado atómico  $\Delta\sigma^2_{mez} = \Delta\sigma^2_{RBS} - 2\Delta\sigma^2_{AFM}$  se calculó como:

$$\delta(\Delta\sigma^2_{mez}) = \delta(\Delta\sigma^2_{RBS}) + \delta(2\Delta\sigma^2_{AFM}) \quad (5.7)$$

## Capítulo 6

### Resultados

#### 6.1 Crecimiento de grano

En la figura 6.1 se muestran las imágenes de AFM de películas de plata. En 6.1 a), se presenta una película de plata tal y como fue depositada, se observan granos relativamente grandes ( $240 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ ), en comparación con los de  $40 \text{ nm}$ , reportados en [16] y [17]. Esto se explica debido a que cuando el sustrato carece de enfriamiento durante la evaporación, la temperatura se eleva durante el crecimiento. Debido a la alta movilidad de los átomos a altas temperaturas, los granos son capaces de crecer. En 6.1 b) se presenta una película después de la implantación con iones de  $\text{Au}^{2+}$  de energía de  $2.5 \text{ MeV}$ , a una fluencia de  $1.0 \times 10^{16} \text{ iones/cm}^2$ , lo cual produjo un ligero incremento en el tamaño de grano a  $300 \text{ nm}$ . En 6.1 c) se observa que los granos individuales no han crecido más, pero en cambio se han unido para formar una estructura más compleja, que eventualmente forma un tipo de grano grande a la fluencia de  $4 \times 10^{16} \text{ iones/cm}^2$ , como se ve en 6.1 d), donde las estructuras del grano esférico ha desaparecido completamente. En 6.1 e) y f) se tienen dos películas de plata implantación con iones de  $\text{Cu}^+$  de  $2.0 \text{ MeV}$  de energía con fluencias de  $2.0 \times 10^{16} \text{ iones/cm}^2$  y  $5.0 \times 10^{16} \text{ iones/cm}^2$ , respectivamente. En estos casos se observa que los granos esféricos individuales no crecen más de los que se observan en la muestra virgen. Los granos esféricos no desaparecen por lo menos hasta  $5 \times 10^{16} \text{ Cu}^+/\text{cm}^2$ .

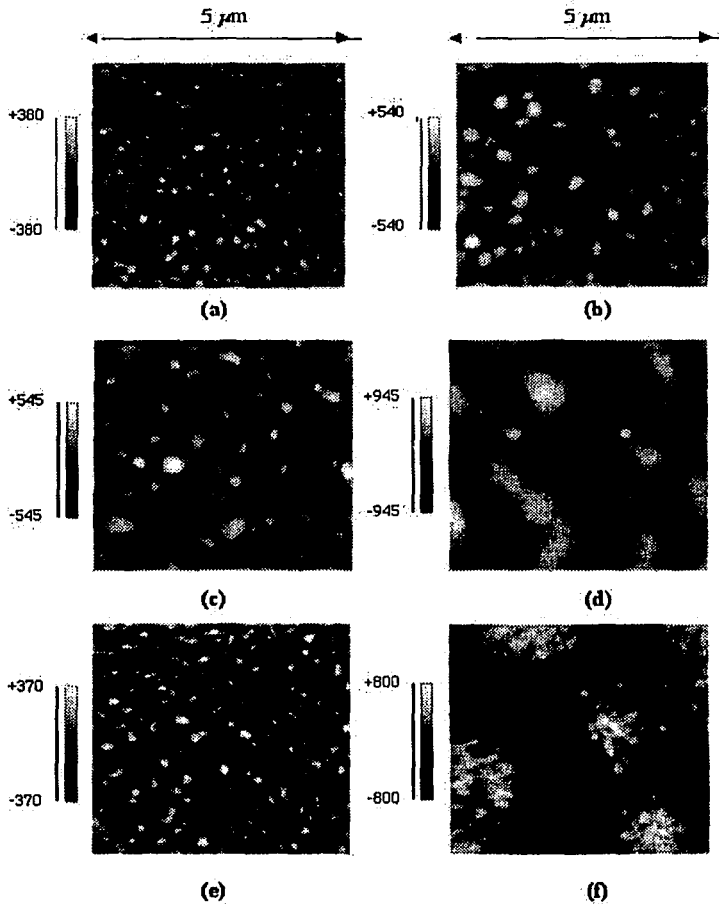


Figura 6.1 Películas de plata, en a) tal y como fue depositada, en b), c), y d) implantadas con iones oro ( $\text{Au}^{2+}$ ), a  $1.0 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$ ,  $2.2 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$  y  $4.0 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$  respectivamente. En e) y f) implantadas con iones de cobre ( $\text{Cu}^+$ ) a  $2.0 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$  y  $5.0 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$ , respectivamente.

En la figura 6.2 se tiene la gráfica del diámetro de los granos de las películas de plata, en función de la afluencia  $\Phi$ , implantadas con iones de  $\text{Au}^{2+}$  y  $\text{Cu}^+$ , considerando como grano la estructura esférica uniforme que se desarrolla lentamente por la implantación de iones. Observando directamente de las imágenes, esta gráfica muestra un ligero incremento del diámetro del grano con la afluencia en las muestras implantadas con Au, y en el caso de las muestras implantadas con Cu, no hay incremento en el diámetro del grano. Debido al gran tamaño del diámetro inicial de los granos de plata, el incremento no es notable en la región de baja afluencia, como lo reporta la literatura [17] y [18]. Cabe mencionar que el caso de la imagen mostrada en la figura 6.1 (d) no está en la gráfica. De lo anterior se puede afirmar que los granos esféricos han alcanzado un valor "límite" y entonces son "absorbidos" por la estructura "aglomerada". Se puede decir que este "tamaño límite" es un tipo de tamaño de saturación, donde es más grande para los granos en las muestras implantadas con oro que en las implantadas con cobre.

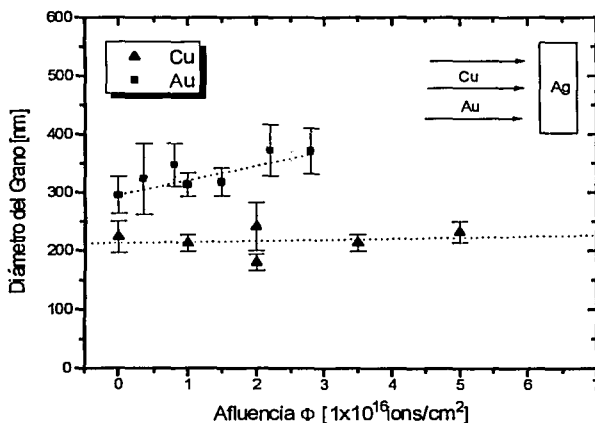


Figura 6.2 Gráfica del diámetro del grano promedio de las películas de Plata en función de la afluencia  $\Phi$ , las líneas punteadas representan los ajustes lineales.

En la figura 6.3 se muestran las imágenes de una serie de películas de cobre. Como en el caso previo, se muestra en 6.3 (a) la topografía de la película tal como fue depositada, donde ahora el tamaño del grano es  $130 \pm 10$  nm. En 6.3 (b) la imagen de una película después de ser implantadas con Au a una fluencia de  $1 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup> con una energía de 2.5 MeV de iones de Au<sup>2+</sup>. Se observa un incremento en el tamaño de grano de  $300 \pm 10$  nm. En 6.3 (c) los granos de cobre han crecido mas aún y también se acumulan juntándose estos después de la fluencia del ion de  $2.5 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup> formando una gran estructura en 6.3 (d) después de ser implantada con una fluencia del ion de  $4.0 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>. En 6.3 (e) y (f) se presenta el caso de dos películas de cobre implantadas con iones de Cu<sup>+</sup> de 2.0 MeV de energía, con fluencias de  $2.0 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup> y  $4.5 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup> respectivamente. Se observan los mismos efectos que en el caso de las películas implantadas con Au.

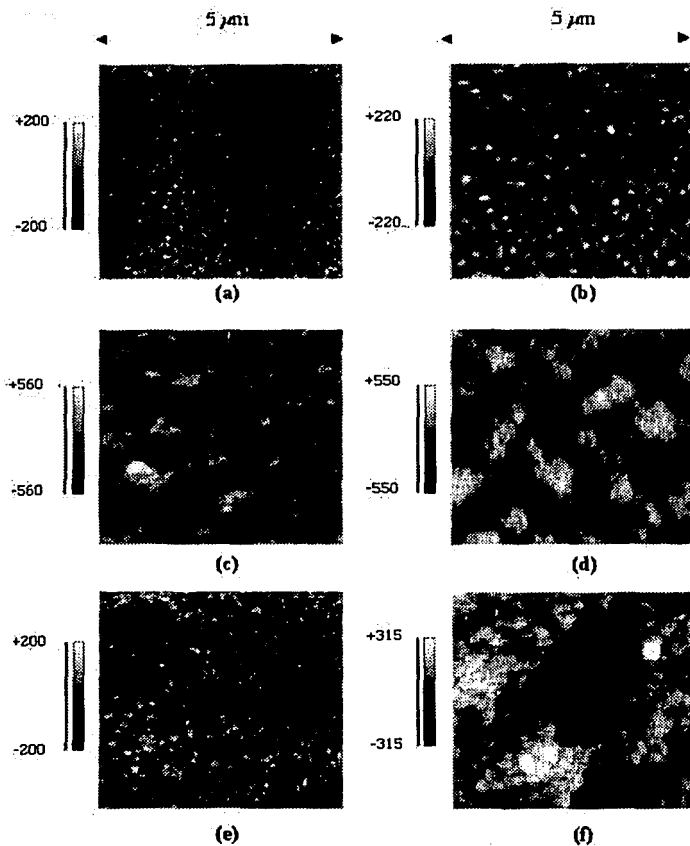


Figura 6.3 Películas de cobre, en a) tal y como fue depositada, en b), c), y d) implantadas con iones oro ( $\text{Au}^{2+}$ ), a  $1.0 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$ ,  $2.5 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$  y  $4.0 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$  respectivamente. En e) y f) implantadas con iones de cobre ( $\text{Cu}^+$ ) a  $2.0 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$  y  $4.5 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$ , respectivamente.

Similarmenre, en la figura 6.4 se muestra la gráfica del diámetro del grano de las películas de Cu, en función de la afluencia  $\Phi$ , implantadas con iones de  $\text{Au}^{2+}$  y  $\text{Cu}^+$ , utilizando la misma definición de grano. El crecimiento de grano es en primera aproximación lineal hasta la afluencia del ion de alrededor de  $4.0 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$  y no hay ninguna diferencia evidente entre las tasas de crecimiento para los iones de Cu y Au. Después de esta última afluencia, el tamaño de grano de las películas implantadas con Cu alcanzan el "valor de saturación" ( $\sim 350$  nm), en tanto los granos esféricos en las películas irradiadas con Au se ve que desaparecen.

Además del crecimiento uniforme de los granos esféricos, hay un segundo efecto de la implantación del ion sobre la superficie de la película: la aglomeración de granos esféricos. Este mecanismo se produce simultáneamente y da origen a grandes estructuras, que podrían eventualmente también ser llamadas "granos". Contrario a lo usual, el crecimiento esférico de granos primarios, esas grandes estructuras no están caracterizados por ninguna forma, mas bien como formas de fractales. Sin embargo es importante mencionar que estas estructuras son mucho más "redondas" en las muestras implantadas con iones de cobre que las implantadas con iones de oro.

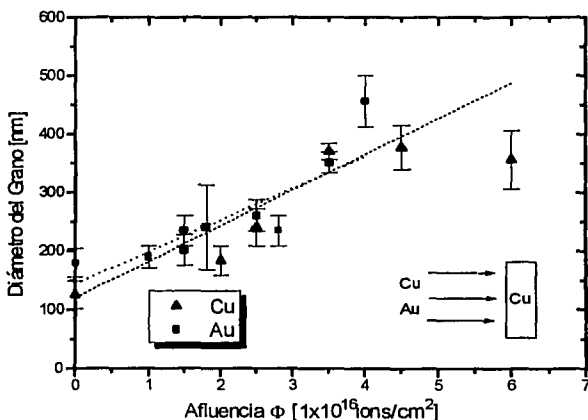


Figura 6.4 Gráfica del diámetro del grano promedio de las películas de Cobre en función de la afluencia  $\Phi$ , las líneas punteadas representan los ajustes lineales.



En la figura 6.5 se tiene la gráfica de la rugosidad  $\Delta\sigma^2_{AFM}$  de las películas de plata implantadas con Au y Cu, como función de la afluencia  $\Phi$  del ión. De la gráfica se observa un incremento de la rugosidad de la superficie con la afluencia  $\Phi$  del ión. El valor calculado de la tasa de rugosidad  $\Delta\sigma^2_{AFM} / \Delta\Phi$  para el ion de  $Au^{2+}$  y  $Cu^+$  son  $1.02 \pm 0.16 \text{ nm}^4$  y  $0.134 \pm 0.033 \text{ nm}^4$  respectivamente.

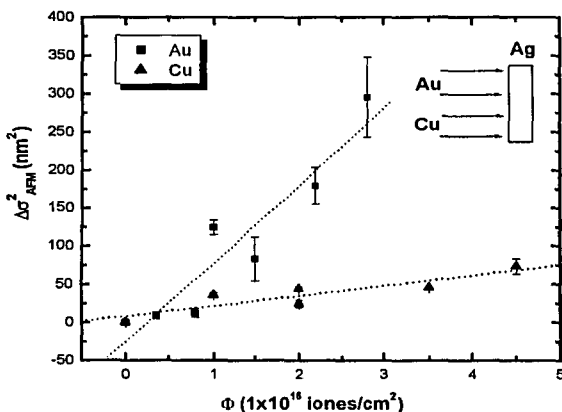


Figura 6.5 Incremento de la rugosidad  $\Delta\sigma^2_{AFM}$  en las películas de plata, como función de la afluencia  $\Phi$  de los iones de Au y Cu. Las líneas punteadas representan el mejor ajuste lineal.

En la figura 6.6 se tiene la gráfica de la rugosidad  $\Delta\sigma_{AFM}^2$  de las películas de cobre implantadas con Au y Cu, como función de la fluencia  $\Phi$  del ión. De la gráfica se observa que no hay gran diferencia en la rugosidad entre los dos tipos de iones, lo cual está de acuerdo con el crecimiento de grano observado. El valor calculado de la tasa de rugosidad  $\Delta\sigma_{AFM}^2 / \Delta\Phi$  para el ion de Au y Cu son  $0.124 \pm 0.080 \text{ nm}^4$  y  $0.108 \pm 0.016 \text{ nm}^4$  respectivamente.

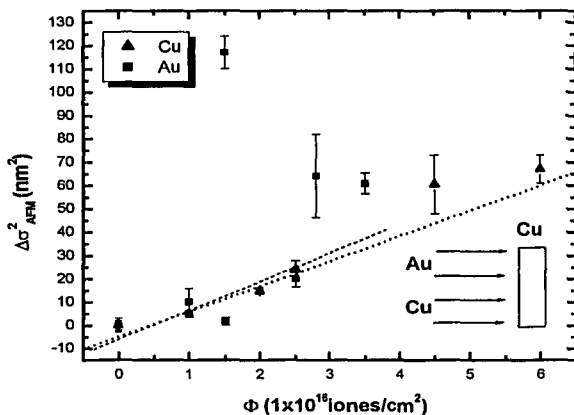


Figura 6.6 Incremento de la rugosidad  $\Delta\sigma_{AFM}^2$  en las películas de cobre, como función de la fluencia  $\Phi$  de los iones de Au y Cu. Las líneas punteadas representan el mejor ajuste lineal.

### 6.2 Mezclado atómico (mixing)

En la figura 6.7 se tiene el cambio en las varianzas,  $\Delta\sigma_{\text{RBS}}^2 = \sigma_{\text{RBS}}^2(\Phi) - \sigma_{\text{RBS}}^2(0)$ , para películas de cobre, como función de la afluencia  $\Phi$ , cuya irradiación fue a temperatura ambiente con iones de  $\text{Cu}^+$  de 2.0 MeV de energía, la dependencia de las varianzas de  $\Phi$  y 0, significa que fue después y antes de la irradiación respectivamente.

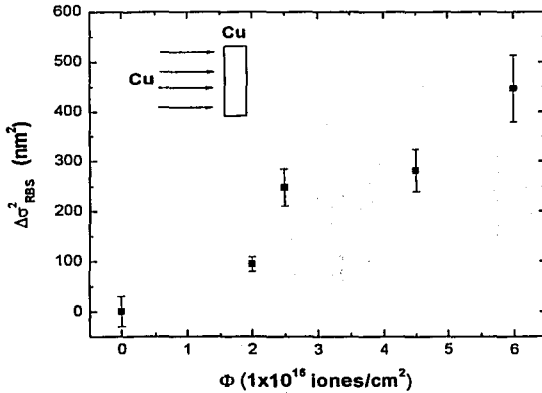


Figura 6.7 El ancho de la interfase  $\Delta\sigma_{\text{RBS}}^2$  como función de la afluencia  $\Phi$ , medida con RBS, para películas de cobre irradiadas con cobre de 2 MeV de energía.

En la figura 6.8 se tiene el cambio en las varianzas,  $\Delta\sigma_{\text{RBS}}^2 = \sigma_{\text{RBS}}^2(\Phi) - \sigma_{\text{RBS}}^2(0)$ , para películas de cobre, como función de la afluencia  $\Phi$ , cuya irradiación fue a temperatura ambiente con iones de  $\text{Au}^{2+}$  de 2.5 MeV de energía, la dependencia de las varianzas de  $\Phi$  y 0, significa que fue después y antes de la irradiación respectivamente.

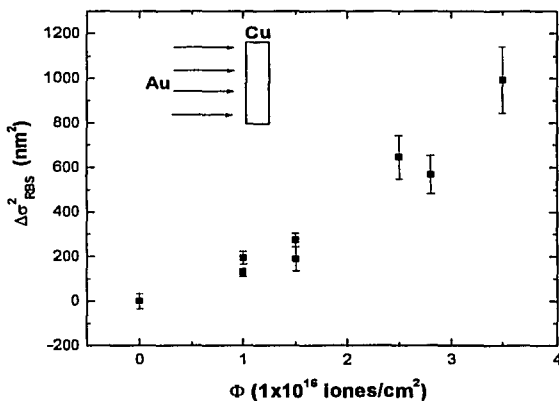


Figura 6.8 El ancho de la interfase  $\Delta\sigma_{\text{RBS}}^2$  como función de la afluencia  $\Phi$ , medida con RBS, para películas de cobre irradiadas con oro de 2.5 MeV de energía.

En la figura 6.9 se tiene el cambio en las varianzas,  $\Delta\sigma_{\text{RBS}}^2 = \sigma_{\text{RBS}}^2(\Phi) - \sigma_{\text{RBS}}^2(0)$ , para películas de plata, como función de la afluencia  $\Phi$ , cuya irradiación fue a temperatura ambiente con iones de  $\text{Cu}^+$  de 2.0 MeV de energía, la dependencia de las varianzas de  $\Phi$  y 0, significa que fue después y antes de la irradiación respectivamente.

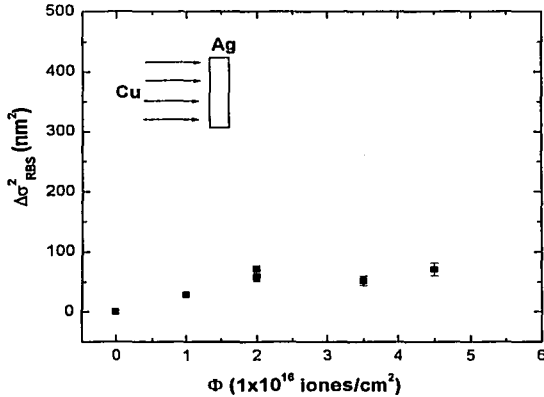


Figura 6.9 El ancho de la interfase  $\Delta\sigma_{\text{RBS}}^2$  como función de la afluencia  $\Phi$ , medida con RBS, para películas de plata irradiadas con cobre de 2.0 MeV de energía.

En la figura 6.10 se tiene el cambio en las varianzas,  $\Delta\sigma_{\text{RBS}}^2 = \sigma_{\text{RBS}}^2(\Phi) - \sigma_{\text{RBS}}^2(0)$ , para películas de plata, como función de la afluencia  $\Phi$ , cuya irradiación fue a temperatura ambiente con iones de  $\text{Au}^{2+}$  de 2.5 MeV de energía, la dependencia de las varianzas de  $\Phi$  y 0, significa que fue después y antes de la irradiación respectivamente.

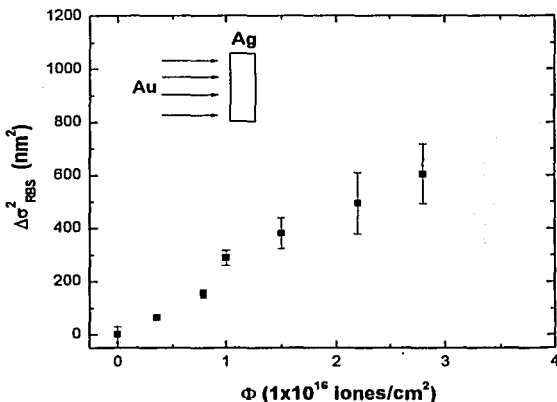
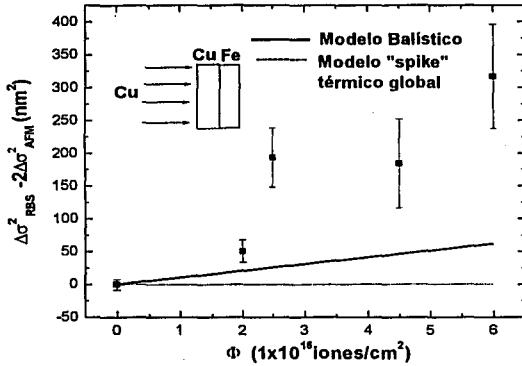
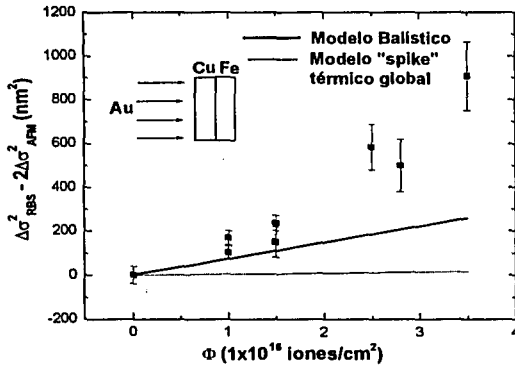


Figura 6.10 El ancho de la interfase  $\Delta\sigma_{\text{RBS}}^2$  como función de la afluencia  $\Phi$ , medida con RBS, para películas de plata irradiadas con oro de 2.5 MeV de energía.

A continuación se presentan las gráficas del mezclado efectivo,  $\Delta\sigma_{\text{mez}}^2 = \Delta\sigma_{\text{RBS}}^2 - 2\Delta\sigma_{\text{AFM}}^2$ , como función de la afluencia del ión  $\Phi$  experimentalmente, el factor  $2\Delta\sigma_{\text{AFM}}^2$ , es el doble de la rugosidad de la AFM calculada por los ajuste lineales, dadas por las figuras 6.5 y 6.6, cuya decisión de tomar el doble de la rugosidad se discutió en la sección 5.4.2; así como los valores de los parámetros utilizados en las ecuaciones (3.7) y (3.8), dados en la tabla 6.1, que permitió hacer el cálculo teórico del modelo balístico dado por la ecuación 3.7, para las cuatro series ión-película bicapa, solo para el caso de las películas de cobre con sus dos tipos de iones también se graficó el modelo "spike" térmico global dado por la ecuación 3.8, más adelante se dará el por qué únicamente hay poco mezclado en las películas de cobre bajo este modelo de "spike" térmico y no en las películas de plata.

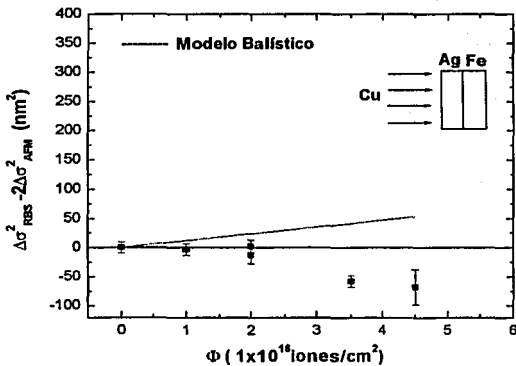


a)

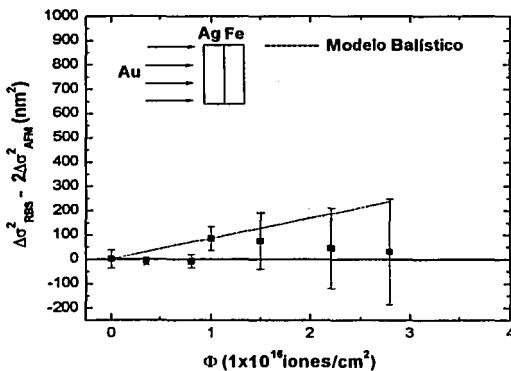


b)

Figura 6.11 Mezclado efectivo  $\Delta\sigma^2_{mez} = \Delta\sigma^2_{RBS} - 2\Delta\sigma^2_{AFM}$  como función de la afluencia del ión  $\Phi$ : a) para la serie de películas Cu / Fe irradiadas con iones de Cu<sup>+</sup> de 2.0 MeV de energía a temperatura ambiente y b) para la serie de películas Cu / Fe irradiadas con iones de Au<sup>2+</sup> de 2.5 MeV de energía a temperatura ambiente



a)



b)

Figura 6.12 Mezclado efectivo  $\Delta\sigma^2_{mez} = \Delta\sigma^2_{RBS} - 2\Delta\sigma^2_{AFM}$  como función de la afluencia del ión  $\Phi$ : a) para la serie de películas Ag / Fe irradiadas con iones de Cu<sup>+</sup> de 2.0 MeV de energía a temperatura ambiente y b) para la serie de películas Ag / Fe irradiadas con iones de Au<sup>2+</sup> de 2.5 MeV de energía a temperatura ambiente.



### 6.2.1 Predicción del modelo balístico de “spikes” térmicos

De la ecuación 3.7:

$$\Delta\sigma_{bal}^2 = (\Gamma_0/3\rho)(R_c^2/E_d)F_D\Phi$$

cuyos parámetros se explicaron en la sección 3.2.1, únicamente  $\Gamma_0 = 0.608$ ,  $R_c = 1\text{nm}$  y  $E_d = 20\text{ eV}$  fueron los mismos valores para las cuatro series de ión película, en la tabla 6.1 se encuentran los otros parámetros, quedando solo  $\Phi$  como variable independiente.

Película bicapa	Ion	$\rho$ [nm <sup>-3</sup> ]	$F_D$ [eV/Å°]	$k = \Delta\sigma^2/\Phi$ [nm <sup>4</sup> ]
Cu/Fe	Cu	84.75	85	0.1016
Cu/Fe	Au	84.75	610	0.729
Ag/Fe	Cu	71.75	83	0.117
Ag/Fe	Au	71.75	600	0.847

Tabla 6.1

### 6.2.2 Predicción del modelo de “spike” térmico global

De la ecuación 3.8 :

$$\frac{\Delta\sigma^2}{\Delta\Phi} = \frac{1}{2} \frac{K_1 F_D^2}{N^{5/3} (\Delta H_{coh})^2} \left( 1 + K_2 \frac{\Delta H_{mez}}{\Delta H_{coh}} \right)$$

cuyos parámetros también se explicaron en la sección 3.2.1, excepto que  $\Delta H_{coh}$  es la energía de cohesión del sistema bicapa, como es en la interfase se tomó un promedio de las dos capas dado por :

$$\Delta H_{coh}^{Cu/Fe} = -\frac{1}{2} (\Delta H_{coh}^{Cu} + \Delta H_{coh}^{Fe}) + \Delta H_{mez}^{Cu/Fe} \quad (6.1)$$

para el caso de del sistema bicapa Cu/Fe. Análogamente se tiene para el sistema bicapa Ag/Fe:

$$\Delta H_{coh}^{Ag/Fe} = -\frac{1}{2} (\Delta H_{coh}^{Ag} + \Delta H_{coh}^{Fe}) + \Delta H_{mez}^{Ag/Fe} \quad (6.2)$$

los valores de la energía de cohesión y el calor de mezclado de los sistemas bicapa se tomaron de la referencia [19] y [20] respectivamente:

$$\Delta H_{coh}^{Cu} = 3.49 eV / atom, \quad \Delta H_{coh}^{Fe} = 4.28 eV / atom,$$

$$\Delta H_{coh}^{Ag} = 2.95 eV / atom, \quad \Delta H_{mez}^{Cu / Fe} = +0.13475 eV / atom y$$

$$\Delta H_{mez}^{Cu / Fe} = +0.290 eV / atom$$

de estos valores se tiene el factor de la ecuación 3.8:

$$\left( 1 + k_2 \frac{\Delta H_{mez}^{Cu / Fe}}{\Delta H_{coh}^{Cu / Fe}} \right) = +0.015492$$

$$y \left( 1 + k_2 \frac{\Delta H_{mez}^{Ag / Fe}}{\Delta H_{coh}^{Ag / Fe}} \right) = -1.389$$

De los resultados experimentales de la gráficas de la figura 6.11 se observa que si hay mezclado atómico en el sistema Cu/Fe y esto se refleja de alguna manera por el factor muy pequeño + 0.015492 del modelo "spike" térmico global, y para el caso del sistema Ag/Fe de la figura 6.12 no hay mezclado atómico, reflejándose esto en el factor negativo del mismo modelo, por lo que únicamente se calculó la tasa de mezclado para los iones de  $Cu^+$  y  $Au^{2+}$ , dados en la tabla 6.2.

Película bicapa	Ion	N [nm <sup>-3</sup> ]	F <sub>D</sub> [eV/Å <sup>2</sup> ]	k = Δσ <sup>2</sup> /ΔΦ [nm <sup>4</sup> ]
Cu/Fe	Cu	84.75	85	8.5 x 10 <sup>-4</sup>
Cu/Fe	Au	84.75	610	4.4 x 10 <sup>-2</sup>
Ag/Fe	Cu	71.75	83	NO
Ag/Fe	Au	71.75	600	NO

Tabla 6.2

### 6.2.3 Predicción del modelo de "spike" térmico local

Para el caso del modelo "spike" térmico local cilíndrico dado por la ecuación (3.9) cuyos parámetros se explicaron en la sección 3.2.2, en ambos sistemas bicapa Cu/Fe y Ag/Fe no hay mezcla bajo este modelo, debido a los valores negativos de los siguientes factores, con  $k_2=50$ :

$$\left( 1 + k_2 \frac{\Delta H_{mez}^{Cu/Fe}}{\Delta H_{coh}^{Cu/Fe}} \right) = -0.796$$

$$y \left( 1 + k_2 \frac{\Delta H_{mez}^{Ag/Fe}}{\Delta H_{coh}^{Ag/Fe}} \right) = -3.360$$

y para el caso de la energía de depósito crítica  $F_D^{cr}$  dada por la ecuación (3.10), los valores utilizados para obtener la  $F_D^{cr}$  de la tabla 6.3 fueron:

a) sistema bicapa Ag/Fe,  $\bar{N} = 71.75 \text{ nm}^{-3}$ , con Cu como ion  $Z_1=29$ , Ag como blanco  $Z_2=47$ ,  $M_1(\text{Cu})=63.55 \text{ uma}$  y  $M_2(\text{Ag})=107.87 \text{ uma}$ , y cuando el ion fué Au  $Z_1(\text{Au})=79$  y  $M_1(\text{Au})=196.970 \text{ uma}$

b) sistema bicapa Cu/Fe,  $\bar{N} = 84.75 \text{ nm}^{-3}$ , con Cu como ion  $Z_1 = 29$ , Cu como blanco  $Z_2 = 29$ ,  $M_1(\text{Cu}) = 63.55 \text{ uma}$  y  $M_2(\text{Cu}) = 63.55 \text{ uma}$ , y cuando el ion fue Au  $Z_1(\text{Au})=79$  y  $M_1(\text{Au})=196.970 \text{ uma}$ .

Película bicapa	Ion	$F_D^{cr}$ [eV/Å <sup>2</sup> ]
Cu/Fe	Cu	280
Cu/Fe	Au	1020
Ag/Fe	Cu	270
Ag/Fe	Au	1140

Tabla 6.3

### (b) Generalized Linear Model

Let  $y$  denote the response variable,  $X$  the vector of explanatory variables, and  $\beta$  the vector of regression coefficients. The generalized linear model is defined by the equation

$$y = X\beta + \epsilon$$

where  $\epsilon$  is the error term. The error term is assumed to follow a normal distribution with mean zero and constant variance  $\sigma^2$ . The generalized linear model is a special case of the linear regression model where the error term is assumed to follow a normal distribution.

The generalized linear model is a special case of the linear regression model where the error term is assumed to follow a normal distribution. The generalized linear model is a special case of the linear regression model where the error term is assumed to follow a normal distribution. The generalized linear model is a special case of the linear regression model where the error term is assumed to follow a normal distribution.

The generalized linear model is a special case of the linear regression model where the error term is assumed to follow a normal distribution. The generalized linear model is a special case of the linear regression model where the error term is assumed to follow a normal distribution.

The generalized linear model is a special case of the linear regression model where the error term is assumed to follow a normal distribution. The generalized linear model is a special case of the linear regression model where the error term is assumed to follow a normal distribution.

The generalized linear model is a special case of the linear regression model where the error term is assumed to follow a normal distribution. The generalized linear model is a special case of the linear regression model where the error term is assumed to follow a normal distribution.

# Capítulo 7

## Discusión

### 7.1 Crecimiento de grano

De lo dicho en el inicio del capítulo III, se obtiene la ecuación:

$$D^n - D_0^n = k\Phi \quad (7.1)$$

donde  $D_0$  y  $D$  son el diámetro del grano inicial a la afluencia  $\Phi$ ,  $k$  una constante. En el caso ideal, donde únicamente la fuerza motriz es la que actúa durante el movimiento atómico, descrito por las ecuaciones (3.1) y (3.2), se obtiene el valor de  $n = 2$ . Sin embargo, se han encontrado muchas divergencias y son atribuidas a pequeñas cantidades de impurezas, así como también a burbujas de gas, lo cual produce fuerzas independientes sobre el tamaño de grano. A pesar de que estas suposiciones han funcionado adecuadamente (para afluencias bajas) se deberá reportar que el "calentamiento" producido por los "spikes" térmicos se limita sólo a pequeñas regiones del espacio. Existe evidencia de la importancia de la localidad de estos efectos, en los trabajos de Liu y colaboradores [2], ya que el tamaño de saturación está claramente relacionado con el tamaño de la cascada. De hecho tampoco esto se reproduce por la ecuación (7.1).

Debido a que las películas de plata inician con un diámetro de grano grande  $D_0$ , no se observa crecimiento de grano importante cuando se irradió con iones de Au y tampoco se observa crecimiento de grano cuando se irradió con iones de Cu, como se muestra en la figura 6.2, a pesar de la gran afluencia utilizada. Esto está de acuerdo con la suposición de que el crecimiento de grano está fuertemente relacionado con el "tamaño de la cascada". Los iones de Au producen mas cascadas que los iones de Cu y por lo tanto mayor crecimiento de grano. En el caso de la irradiación con Au, el tamaño de saturación es más grande que el diámetro del grano tal como fue crecida o depositada la película y los granos tienden a crecer lentamente (antes de que desaparezcan), en tanto para el caso de la irradiación con iones de Cu el valor de saturación se aproxima al mismo diámetro del grano tal como fue crecida o depositada la película y por lo tanto no hay crecimiento (esféricos) como tal.

La movilidad del borde de grano  $M$ , de la ecuación (3.1), tiene una componente independiente y dependiente de la temperatura:  $M = M_{ind} + M_{dep}$ . En el crecimiento de grano inducido térmicamente, se ha conocido que

produce granos de forma esférica. Este fenómeno se explica en términos del equilibrio termodinámico, donde los granos tienden a tomar la forma de menor energía y se exhibe por medio de una forma esférica. El hecho de que los granos de plata presentan un crecimiento de forma esférica significa que hay efectos dependientes de la temperatura para las películas irradiadas a temperatura ambiente, como se reportó anteriormente. Mientras que a baja temperatura, la movilidad no depende de la temperatura, ahí el proceso es diferente y no se observan granos esféricos, [16-18].

Por otro lado, los granos de cobre crecen cuando las películas son irradiadas con iones de Cu, así como cuando son irradiadas con iones de Au. En ambos casos los valores de saturación están por arriba del diámetro del grano tal como se depositó la película. Sin embargo, como en los ajustes lineales que se muestran en la figura 6.4, no hay diferencia importante entre las tasa de crecimiento para los dos tipos de iones, aun cuando los iones de oro fueron depositados alrededor de 4.8 keV/nm en colisiones elásticas, ( $0.1\text{nm} = 1\text{Å}$ ), donde esta es cinco veces más la energía depositada por los iones de cobre ( $F_D = 0.77\text{keV/nm}$ ). Estas energías depositadas se calcularon por medio del programa TRIM [21]. La independencia de la tasa de crecimiento sobre el tipo del ion y la densidad de energía depositada, indica que el principal mecanismo de crecimiento de grano en las películas de cobre debe ser el resultado del sobrealemtamiento de la muestra. En otras palabras, a 300 °K, la movilidad de la frontera de grano en el cobre está casi dada por la componente de dependencia de la temperatura[4]. La influencia del tipo del ion, se observa por el hecho de que a pesar, de la "saturación del tamaño del grano" en películas de cobre ésta se alcanza después de la afluencia del ion alrededor de  $4.0 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup> para los dos tipos de iones, el tamaño de grano en las muestras irradiadas con iones de cobre permanece constante hasta  $6 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>, mientras que los granos esféricos en las muestras irradiadas con iones de oro se ve que desaparecen antes. En el último caso el "valor de la saturación" está dado primeramente por la apariencia de que estructuras grandes absorben a los granos individuales.

Para el caso de los granos aglomerados en las películas de plata después de ser irradiados por los iones de oro y cobre, se observa que la aglomeración producidos por los iones de cobre son más redondos que los producidos por los iones de oro, como se observa en la figura 6.1 (d) y (f). Este comportamiento también es válido para las películas de cobre, ver figura 6.3 (d) y (f). Se observa una similitud en la evolución de los patrones de los fractales en las películas de cobre al compararlos con las películas de plata. Esto significa que el tipo de ion debe determinar el crecimiento del grano de forma fractal. El mecanismo para esto podría estar en el tamaño de la cascada.

Si la cascada es pequeña (iones de cobre), los defectos producidos pueden ser más fácilmente incorporados en una frontera de grano que cuando la cascada es más grande (iones de oro), donde los defectos pueden interactuar en más de una frontera de grano.

En términos de los “spike” térmicos se puede decir que en los dos sistemas (Ag y Cu), si el volumen del “spike” térmico de forma líquida es mayor (para iones de Au), existe una alta probabilidad para la formación de patrones de forma de fractales, conforme el volumen del “spike” térmico alcanza rápidamente la temperatura ambiente. El efecto de la formación de aglomerados en películas de plata también se ha observado en la irradiación a bajas temperaturas [16] y [18]. En este caso el comportamiento térmico no está presente, consecuentemente después de la irradiación no hay formación de granos, únicamente aglomeraciones de formas no uniforme. El efecto de baja temperatura es la reducción en el defecto de la movilidad, y de esta forma no sigue un crecimiento de grano dado por la ecuación (3.2). Por lo dicho anteriormente se le atribuye una evolución de aglomerados de naturaleza de forma fractal a la irradiación de iones, como lo mostró Cheng [13]. Una observación detallada de las imágenes de AFM muestran inmediatamente que aun los granos esféricos no tienen siempre un borde uniforme bien definido, pero en vez de esto tiene una curva suave. Se puede pensar que la formación de granos “esféricos” es el resultado, primero de la agregación de los granos pequeños, dando la forma de fractales, donde después se colapsa en un sólo grano debido al movimiento de los defectos que siempre tienden a minimizar la energía de superficie de acuerdo con la ecuación. La manera en que los defectos se mueven (es decir su movilidad) con el ion y las cascadas dispersas, están ciertamente bien determinada por la temperatura, así también como por la estabilidad de la estructura del grano en el cual se producen éstos.

## 7.2 Mezclado atómico (mixing)

El mezclado atómico inducido por iones en sistemas bicapas ha sido estudiado en una gran variedad de estos. Los resultados han sido reportados por Cheng [13], Nastasi y Mayer [22], Bolse [9,23] y Averbach [24] entre otros. Aunque se han elaborado diferentes modelos para explicar el mezclado atómico, todavía existen características desconocidas, por ejemplo la importancia de los “spikes”.

Los dos sistemas estudiados aquí son inmiscibles en el estado sólido:

$$\Delta H_{mez}^{sol} = +19KJ / mol \text{ para Cu / Fe y } + 42KJ / mol \text{ para Ag / Fe,}$$

por lo que se espera encontrar una pequeña tasa de mezclado o nada de mezclado en ambos sistemas. Como se mencionó en la introducción el sistema Cu/Fe es miscible en el estado líquido, sin embargo la implantación fue a temperatura ambiente, para que una cantidad de segregación diera lugar después de la implantación. Los sistemas inmiscibles han ayudado a descubrir algunas propiedades en el mezclado atómico [16,6]. Aunque todos los análisis deben de ser hechos con mucho cuidado para llegar a conclusiones aceptables. En sistemas inmiscibles, el mezclado atómico es pequeño y tiende a diferenciarse de otros efectos, como la rugosidad de superficie y el crecimiento de grano inducido por iones como se reporta en los resultados. En la tabla 7.1 se resumen las condiciones experimentales, así como los cálculos teóricos y los resultados experimentales.

Película bicapa	Ion	R <sub>p</sub> [nm]	F <sub>D</sub> [eV/Å°]	F <sub>D</sub> <sup>Cr</sup> [eV/Å°]	k <sub>bal</sub> = Δσ <sup>2Δ</sup> /ΔΦ [nm <sup>4</sup> ]	k <sub>glo</sub> = Δσ <sup>2Δ</sup> /ΔΦ [nm <sup>4</sup> ]	k <sub>loc</sub> = Δσ <sup>2Δ</sup> /ΔΦ [nm <sup>4</sup> ]	k <sub>exp</sub> = Δσ <sup>2Δ</sup> /ΔΦ [nm <sup>4</sup> ]
Cu/Fe	Cu	690	85	280	0.1016	8.5 × 10 <sup>-4</sup>	NO	0.404±0.11
Cu/Fe	Au	255	610	1020	0.729	4.4 × 10 <sup>-2</sup>	NO	1.67±0.24
Ag/Fe	Cu	705	83	270	0.117	NO	NO	-0.133±0.05
Ag/Fe	Au	270	600	1140	0.847	NO	NO	0.150±0.17

**Tabla 7.1**

En la tercera columna R<sub>p</sub> es el alcance proyectado en las muestras y en la cuarta columna F<sub>D</sub> es la densidad de energía depositada a lo largo de la película, vía colisión elástica. Esta fue determinada usando el programa TRIM [21], tomando en cuenta la mayor generación de las cascadas de colisiones. La energía depositada F<sub>D</sub> está relacionada al número de átomos transportados por:

$$F_D = (2n_D + n_R)E_D \quad (7.1)$$

donde n<sub>D</sub> y n<sub>R</sub> denotan el número de desplazamientos y reemplazamientos de las colisiones respectivamente y E<sub>D</sub> es la energía de desplazamiento umbral (≈25 eV).

Se calculó y probó que la mayoría de los iones se frenaban a una cierta profundidad de la muestra, es decir más allá de la interfase. Al mismo tiempo,



que una gran cantidad de energía se depositaba en la interfase por medio de colisiones atómicas. Para tener un punto de comparación, se calculó la energía crítica de depósito dada por la ecuación (3.10) para la transición de un "spike" térmico local a uno global. Los resultados de estos cálculos se muestran en la quinta columna de la tabla anterior. Se observó que en todos los casos la densidad de energía de depósito esta por debajo de la energía de depósito crítica  $F_D^{cr}$  y por lo tanto no se espera un "spike" térmico global.

En la columna seis, siete y ocho se muestran las predicciones dadas por el modelo balístico  $k_{bal}$ , el modelo "spike" térmico global  $k_{glo}$  y el modelo "spike" térmico local cilíndrico  $k_{loc}$  respectivamente. Se observa que el modelo balístico siempre predice mezclado atómico, conforme las propiedades termodinámicas no se toman en cuenta. Por otro lado, el mezclado por "spike" térmico depende del modelo usado. Para el sistema Ag/Fe el cual es inmiscible en el estado sólido así como en el estado líquido, no se predice mezclado en ningún caso. El modelo "spike" térmico local dado por la ecuación (3.9) tampoco predice mezclado atómico en el sistema Cu/Fe. Aunque la formación de "spike" térmico global es improbable que suceda, este modelo tiene la virtud de predecir correctamente el mezclado en el sistema Cu/Fe y la carencia de mezclado en el sistema Ag/Fe.

Finalmente en la última columna  $k_{exp}$  se tiene la tasa de mezclado experimental. Todas las fuentes de incertidumbre experimental se han considerado, excepto en la suposición de que la rugosidad en la interfase es igual a la rugosidad de la superficie.

Las tasas de mezclado experimental con su incertidumbre experimental es insignificante para el sistema Ag/Fe y más grande que el predicho balísticamente para el sistema Cu/Fe. En las interacciones atómicas se han distinguido cuatro fases: 1) la cascada de desplazamiento la cual se gobierna principalmente por procesos balísticos y que explica sucesivamente el mezclado atómico en sistemas ligeros, 2) una fase de transición donde la energía se distribuye en las vecindades de los átomos para dar inicio a los "spikes" térmicos, 3) en la fase "spike" térmico donde la energía es compartida por muchos átomos, cuando las condiciones están dadas por la teoría de fractales [13] y finalmente la fase de relajación ( o Radiation Enhanced Difusion) donde los defectos producidos por la irradiación, promueve el movimiento a temperatura ambiente. Las tres primeras etapas se ilustran en la figura 7.1, la cual explica la distinción de estos tres estados, la cual indica el número de átomos desplazados contra el tiempo en picosegundos, para una cascada en Wolframio (W) o tungsteno a una energía de 2.5 keV usando una simulación de dinámica molecular; la explicación de ésta en forma breve se encuentra en pie de la figura 7.1, [25]. Los resultados

que se muestran en este trabajo se parecen a un estado que es compatible con el estado líquido en el diagrama de fase. Esto puede ser difícilmente explicado por otros medios, pero por la suposición de que el estado más importante para el transporte atómico es actualmente el “spike” térmico a altas temperaturas locales. Si el estado balístico hubiera sido el más importante, el mezclado atómico pudiera haberse observado en el sistema Ag/Fe. Si uno se guiara termodinmicamente, el movimiento de defectos hubiera sido probado que fuera posible durante el estado de relajación [26], esto también podría explicar el proceso de demezclado en el sistema Ag/Fe, así como en el caso del sistema Cu/F. Pero esto no fue el caso y el resultado experimental que tuvo el sistema Cu/Fe fue una suma de procesos de mezclado fuertemente sugerido que toma lugar a alta temperatura con el “spike” térmico. La fase de segregación y demezclado podría haber ocurrido en la fase de relajación, pero esto no significa algo tan fuerte para revertir el mezclado durante los dos primeros estados del proceso.

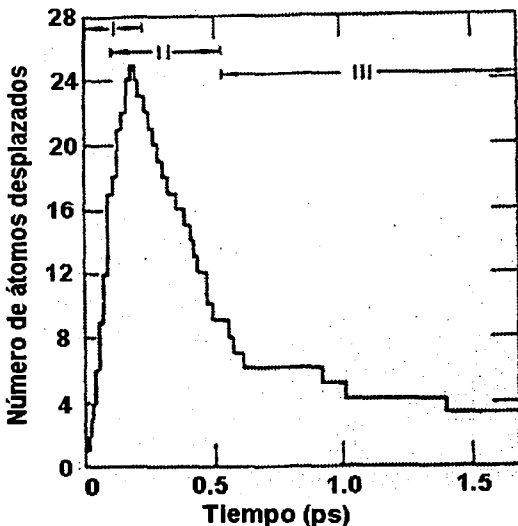


Figura 7.1 Las tres distinciones de fase aparente: I) la fase de desplazamiento inicial en la cual muchos átomos son desplazados de la red, II) una fase de transición y III) la fase de “spike” térmico la cual simula el movimiento de defectos puntuales inducen recombinaciones adicionales y de mezclado atómico.

Haciendo referencia a la figura 7.1 la simulación por dinámica molecular (que en este trabajo de tesis no se utilizó) podría ser una herramienta de trabajo muy útil, usando a su vez computadoras más rápidas, para discernir mejor el transporte atómico debido al bombardeo de iones. Seguramente, en un futuro la evolución de los "spikes" térmicos, los cuales están lejos del equilibrio termodinámico, deberán estar mejor explicados. Se necesitan más trabajos a bajas temperaturas, para reducir el efecto del aumento de difusión por radiación, así como irradiar con iones pesados para dar la transición de un "spike" térmico local a uno global y otros métodos se necesitan para diferenciar el mezclado microscópico y el crecimiento de grano en la interfase.

The first of these is the fact that the
 *Journal of the Royal Society of Medicine*
 has been published since 1918. It is
 the only medical journal in the world
 which has been published continuously
 since that date. The second is the
 fact that the *Journal* has been
 published in London since 1847. It
 is the only medical journal in the
 world which has been published
 continuously in London since that
 date. The third is the fact that the
 *Journal* has been published in
 English since 1847. It is the only
 medical journal in the world which
 has been published continuously in
 English since that date. The fourth
 is the fact that the *Journal* has
 been published in the United Kingdom
 since 1847. It is the only medical
 journal in the world which has been
 published continuously in the United
 Kingdom since that date. The fifth
 is the fact that the *Journal* has
 been published in the British Empire
 since 1847. It is the only medical
 journal in the world which has been
 published continuously in the British
 Empire since that date. The sixth
 is the fact that the *Journal* has
 been published in the Commonwealth
 since 1847. It is the only medical
 journal in the world which has been
 published continuously in the
 Commonwealth since that date. The
 seventh is the fact that the *Journal*
 has been published in the world since
 1847. It is the only medical journal
 in the world which has been published
 continuously in the world since that
 date.

## Capítulo 8

### Conclusiones

Para el fenómeno de crecimiento del tamaño de grano al haber implantado con iones de  $\text{Cu}^+$  de 2 MeV de energía y de  $\text{Au}^{2+}$  de 2.5 MeV de energía (altas energías) en ambos sistemas y haber implantado a temperatura ambiente, la energía de depósito es más uniforme hasta los 120 nm desde la superficie hasta el interior de la película, mientras que la temperatura por la implantación admite efectos térmicos. En las películas de cobre, los efectos térmicos son más importantes que en las películas de plata.

De los resultados de esta tesis, a temperatura ambiente, los granos de Cu y Ag crecen lentamente de una manera uniforme produciendo granos esféricos, en forma similar al crecimiento de grano por calentamiento térmico. Sin embargo, al mismo tiempo, los granos aglomerados en forma fractal, forman en primer instancia estructuras no uniformes para luego llegar a este importante mecanismo para crecer los granos.

Tomando en cuenta esto, así como los mecanismos bien conocidos del crecimiento de grano por calentamiento y reportado el hecho por la literatura [16,17], se puede decir con gran extensión, que el crecimiento del tamaño de grano inducido por el bombardeo de iones, se produce por dos mecanismos diferentes: a) Un mecanismo térmico, el cual produce granos esféricos uniformes y b) Un mecanismo relacionado a la irradiación que produce de manera lateral granos de forma plana no uniforme. Dependiendo de la temperatura de la irradiación y las propiedades del material, un mecanismo u otro predomina. Estos dos efectos pueden ser independientes.

Para el caso de mezclado atómico se muestra que éste se hace presente en el sistema Cu/Fe y es más grande que el predicho por el modelo balístico, mientras que el mezclado atómico no ocurre en el sistema Ag/Fe, cuando se implantó a ambos sistemas a temperatura ambiente con 2.5 MeV de energía con iones de  $\text{Au}^{2+}$  y 2.0 MeV de energía con iones de  $\text{Cu}^+$ . Este resultado sostiene firmemente la importancia del movimiento atómico con la fase "spike" térmico sobre el inicio de la colisión de cascada (para el sistema Ag/Fe es demezclado) y sobre el movimiento de los defectos inducidos por la irradiación después del "spike" térmico (además de ese mezclado en Cu/Fe, el cual está en concordancia con la miscibilidad térmica del sistema en el estado líquido). Se puede decir que los resultados experimentales se asemejan

termodinámicamente al estado líquido a altas temperaturas, esto está de acuerdo con la suposición de que en el movimiento interno atómico, el "spike" térmico se asemeja a una forma líquida.

## Apéndices

### Apéndice A

#### Calor de mezclado y energía de cohesión

Se dice que dos sistemas bicapa tienen las mismas respuestas balísticas para el mezclado atómico, cuando sus parámetros se aproximan a ser semejantes para las interacciones ion-sólido: densidad, número y masa atómica. Y con estas características se espera que ambos tengan el mismo o parecido mezclado atómico, sin embargo hay experimentos que demuestran que cierta clase de sistemas tienen distinto mezclado atómico, siendo diez o hasta sesenta veces más el mezclado en uno y en otro casi nulo. Estos y otros resultados se atribuyen a las diferencias de miscibilidad entre los dos sistemas, siendo uno completamente miscible en el estado sólido y líquido, mientras que en otro es completamente inmiscible en los mismos estados, [38]. Esto se ve reflejado en las diferencias existentes en el calor de mezclado,  $\Delta H_{mez}$ , para estos sistemas. Como ejemplos de esto se tienen los siguientes sistemas en la tabla A.1

Sistema bicapa	$\Delta H_{mez}$ (kJ/g-atom)
Au/Cu	-9
W/Cu	+36
Hf/Ni	-62
Hf/Ti	0

Tabla A.1. Calor de mezclado para algunos sistemas bicapa

En esta tabla se observa que las tasas de mezclado más altas son para los sistemas Au/Cu y Hf/Ni son un calor de mezclado negativo, entre más negativo sea el calor de mezclado mayor será el mezclado atómico de los sistemas. El calor de mezclado es similar al calor de la formación de la aleación, es decir da una medida de como los diferentes elementos se atraen el uno al otro.

La energía de cohesión es la energía que mantener a un material unido, y se define como la diferencia entre la energía del sólido y la energía y la energía del mismo número de átomos neutros libres en la separación infinita, [38].

## Apéndice B

### Función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann

La función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann  $f(V)$  satisface la siguiente ecuación:

$$\frac{dN(V)}{N} = f(V)dV \quad (B.1)$$

donde  $N(V)$  es el número de partículas con velocidades entre  $V$  y  $V+dV$ ,  $N$  es el número total de partículas, y  $f(V)dV$  es la probabilidad de que la velocidad esté en el intervalo entre  $V$  y  $V+dV$ . Y  $f(V)$  está dado por:

$$f(V) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} V^2 e^{-mV^2/2kT} \quad (B.2)$$

donde  $m$  es la masa de una partícula,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura en  $^{\circ}\text{K}$ . Para encontrar el valor promedio de  $V$  se usa la siguiente ecuación:

$$\bar{V} = \int_0^{\infty} V f(V) dV \quad (B.3)$$

y al efectuar la integral se obtiene el valor promedio de  $V$ :

$$\bar{V} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (B.4)$$



### **Función de distribución de la energía cinética de Maxwell-Boltzmann**

Para el caso de la distribución de la energía cinética de Maxwell-Boltzmann, la función de distribución se calcula de la siguiente manera: sustituyendo  $mV^2/2$  por  $E$ , en (B.2) y por diferenciación  $dE = mVdV$ , ya que de manera semejante se pretende representar en forma similar  $f(E)dE$ . Cuya función de distribución de energía cinética de Maxwell-Boltzmann tiene la siguiente ecuación:

$$\frac{dN(E)}{N} = f(E)dE \quad (B.5)$$

donde  $N(E)$  es el número de partículas con energía cinética entre  $E$  y  $E+dE$ ,  $N$  es el número total de partículas, y  $f(E)dE$  es la probabilidad de que la energía esté en el intervalo  $dE$ . Y  $f(E)$  está dado por:

$$f(E) = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} E^{1/2} e^{-E/kT} \quad (B.6)$$

donde  $E = 1/2mV^2$ ,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura en  $^{\circ}K$ . Para encontrar el valor promedio de  $E$  se usa la siguiente ecuación:

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} E f(E) dE \quad (B.7)$$

y al efectuar la integral de obtiene el valor promedio de  $E$ :

$$\bar{E} = \frac{3}{2} kT \quad (B.8)$$

La ley de distribución de Maxwell-Boltzmann se enuncia de la siguiente manera: se considera un número grande de partículas o sistemas de partículas que pueden existir en por lo menos dos modos o lugares. Se dice entonces que pueden existir por lo menos en dos estados. Cuando las partículas se encuentran en el estado 1 su energía total es  $E_1$ , cuando se encuentran en el estado 2, su energía total es  $E_2$ . Además, se supone que si  $E_1 = E_2$ , las partículas se encontrarán indistintamente en el estado 1 o en el estado 2. En otras palabras, las partículas no prefieren ningún estado si  $E_1 = E_2$ . Bajo estas consideraciones, y cuando el número de partículas en cada estado ha llegado a ser constante, el número de partículas que se encuentran en el estado 1,  $n_1$ , está relacionado con el número de partículas en el estado 2,  $n_2$ , por la siguiente relación:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{(E_1 - E_2)}{kT}} \quad (B.9)$$

que se conoce como la distribución de Maxwell-Boltzmann. (Si los estados no son igualmente probables cuando  $E_1 = E_2$ , entonces esta expresión debe modificarse). De esta relación se observa que si la energía del estado 1 es mayor que la energía del estado 2,  $E_1 > E_2$ , se tendrá  $n_1/n_2 < 1$ . En otras palabras, las partículas prefieren ocupar los estados de energía más baja. Por ejemplo en la situación ridícula cuando la partícula es una roca, la roca prefiere rodar cuesta abajo.

## Apéndice C

### Implantación de iones

El arreglo geométrico típico de un experimento de implantación de iones se observa en la figura C.1. El haz es unidireccional, digamos que viaja en dirección  $z$ , y los proyectiles (iones) arriban aleatoriamente a la superficie del blanco (muestra). Todos se colocan finalmente a una profundidad de unos cuantos  $\mu\text{m}$  por debajo de la superficie. Puesto que los iones tienen una carga eléctrica, el haz de iones constituye una carga  $i$ , que en la práctica se mide en nanoamperes (nA) o en microamperes ( $\mu\text{A}$ ). 1  $\mu\text{A}$  de proyectiles de carga  $+e$  equivale a  $6.242 \times 10^{12}$  proyectiles/s. La corriente integrada en el tiempo  $t$  que dura el bombardeo, es la carga total depositada, que suele medirse en microcoulombs ( $\mu\text{C}$ ). 1 ( $\mu\text{C}$ ) de proyectiles de carga  $+e$  corresponde a  $6.242 \times 10^{12}$  proyectiles.

Los implantadores de iones normalmente cuentan con un dispositivo que barre el haz de proyectiles en las direcciones  $x$ - $y$ , es decir en una cierta área  $A$  de la muestra. La densidad de proyectiles implantados naturalmente dependerá del área seleccionada, que en la figura se representa como un círculo en el plano  $x$ - $y$ . Se llama afluencia  $\Phi$  al número total de proyectiles por unidad de área que llega a la muestra en un experimento dado, resultando:

$$\Phi = \frac{it}{QA} \quad (\text{C.1})$$

donde por sencillez se ha supuesto que  $i$  es constante en el tiempo. Si  $i$  está en Amperes,  $t$  en segundos,  $Q$  es la carga de cada proyectil en Coulombs, y  $A$  está en  $\text{cm}^2$ , la afluencia  $\Phi$  queda en proyectiles/ $\text{cm}^2$  o simplemente ( $\text{cm}^{-2}$ ). Naturalmente, si se quiere una afluencia grande, se puede lograr: con una corriente alta, un tiempo largo, o en un área pequeña, o con combinaciones apropiadas de estos parámetros.

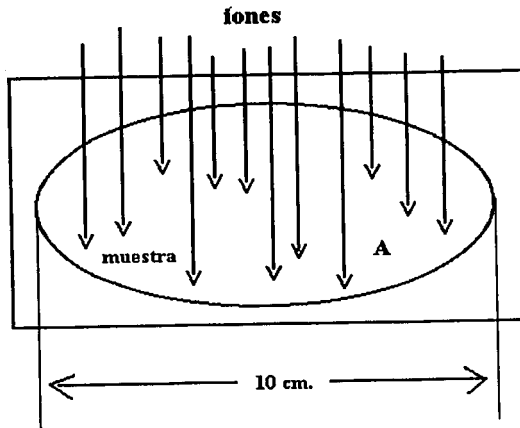


Figura C.1 Geometría típica de un experimento de implantación de iones. El haz incide normal a la superficie bombardeada, de diámetro 10 cm.

## **Bibliografia**

- 1.- J. C. Liu, J. Li and J. W. Mayer, J. Appl. Phys. **67**, 2354 (1990).
- 2.- C. Liu and J. W. Mayer. Nucl. Instr. Meth. **B 19/20**, 538 (1987).
- 3.- H. A. Atwater, C. V. Thompson and H. I. Smith, Phys. Rev. Letters **60**, 112, (1988).
- 4.- P. Sigmund and A. Gras-Martí, Nucl. Instr. and Meth. **168**, 389 (1980).
- 5.- P. Sigmund and A. Gras-Martí, Nucl. Instr. and Meth. **182/183** 25 (1981).
- 6.- R.S. Averback, D. Peak, and L.J. Thompson, Appl. Phys. A **39**, 59 (1986).
- 7.- T. W. Workman, Y. T. Cheng, W. L. Johnson, and M. A. Nicolet, Appl. Phys. Lett. **50**, 1485 (1985).
- 8.- W. L. Johnson, Y. T. Cheng, M. V. Rossum, and M. A. Nicolet, Nucl. Instr. and Meth. **B 7/8**, 657 (1985).
- 9.- W. Bolse, Mater. Sci. Eng. **R 12**, 53 (1994)
- 10.- W. Bolse, Nucl. Instr. and Meth. **B 80/81**, 137 (1993).
- 11.- D. A. Alexander and G.S. Was, Phys. Rev. **B 47**, 2983 (1993).
- 12.- G.H. Vineyard, Radiat. Eff. **29**, 245 (1976).
- 13.- Y.-T. Cheng, Mater. Sci. Rep. **5**, 45 (1990).
- 14.- Rump and Genplot Manual (1988-1989).
- 15.- Park Scientific Instruments, A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy.
- 16.- A. Crespo-Sosa, P. Schaaf, W. Bolse, K. Lieb, M. Gimbel, U. Geyer and C. Tosello, Phys. Rev. **B 53**, (1996).

- 17.- A. Crespo-Sosa, Ph. D. thesis, Universität Göttingen, Göttingen Germany, 1996.
- 18.- A. Crespo-Sosa, W. Bolse, M. Gimbel, and K. Lieb, *Ion-Beam-Induced Texturing and Grain Growth in Ag Films* (American Institute of Physics, Conference Proceedings CP392 (Fourteenth International Conference on the Application of Accelerators in Research & Industry), Denton USA, June, 1997), p. 945.
- 19.- C. Kittel, "Introduction to Solid State" Physics, 6 edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1986.
- 20.- R. Boom, F. R. De Boer, A. K. Niessen and A. R. Miedema, *Physica* **115 B**, 285-309 (1983).
- 21.- TRIM Manual ( Transport of Ions in Matter) versión 95.4
- 22.- M. Nastasi and J.W. Mayer, *Mater.Sci. Eng.* **R12**, 1 (1994).
- 23.- W. Bolse, *Mater.Sci. Eng. A.* **253**, 194 (1998).
- 24.- R.S. Averback and T. de la Rubia, *Solid State Physics* **51**, 281 (1998).
- 25.- R.S. Averback, *Nucl. Instrum. Methods* **B 15** (1986) 675-687.
- 26.- A. Miotello and R. Kelly, *Surface Science* **314**, 275 (1994).
- 27.- H. A. Atwater, C. V. Thompson and H. I. Smith, *J. Appli. Phys.* **64** (5), 2337, (1988).
- 28.- P. Borgesen, D. A. Lilienfeld and H. Msaad, *Nucl. Instrum. Methods* **B 59/60** 563-566 (1991).
- 29.- Leonard C. Feldman and James W. Mayer, "Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis" North Holland, Amsterdam 1986.
- 30.- Wie-Kan Chu, James W. Mayer and Marc-A. Nicolet "Backscattering Spectrometry" Academic Press. N. Y. 1978.

- 31.- J. W. Mayer and E. Rimini, "Ion Beam Handbook for Material Analysis" Academic Press. N. Y. 1977.
- 32.- Jorge Rickards Campbell, Notas del Curso "La Física de la Radiaciones en Materia", IFUNAM
- 33.- L. Rodríguez. Tesis Profesional, Facultad de Ciencias U.N.A.M. 1988.
- 34.- J.L. Ruvalcaba Sil, Tesis Profesional, Facultad de Ciencias UNAM 1993.
- 35.- R. Espejel Morales, Tesis Profesional, Facultad de Ciencias UNAM 1998.
- 36.- J. S. Williams, J. M. Poate, "Ion Implantation and beam Processing" Academic Press N. Y. 1984.
- 37.- P. D. Townsend, J. C. Kelly, N. E. Hartley, " Ion Implantation, Sputtering and their Applications" Academic Press N. Y. 1976.
- 38.- Nastasi, Micheal Anthony, " Ion-solid interactions: fundamental and applications" Cambridge University Press, N. Y. 1996.
- 39.- Mateo Díaz Peña, "Termodinámica Estadística", Alhambra S.A. 1979.
- 40.- Samuel H. Cohen, Mona T. Bray, Marcía L. Lightbody, "Atomic Force Microscopy / Scanning Tunneling Microscopy", Plenum Press, N.Y. 1994.
- 41.- Dror Sarid, "Scanning Force Microscopy", Oxford University Press, 1991.
- 42.- C. Julian Chen, "Introduction to Scanning Tunneling Microscopy", Oxford University Press, 1993.
- 43.- Frederick J. Bueche, "Física para Estudiantes de Ciencias e Ingeniería", tomo II, McGraw-Hill, 1988.
- 44.- P.V. Pávlov, A.F. Jujlov, "Física del estado sólido", Mir Moscú, 1987.
- 45.- A. Crespo-Sosa, M. Muñoz, J.C. Cheang-Wong, A. Oliver, J. Sániger y J. G. Bañuelos. Appl.Sur.Sci. (por publicar).

46.- A. Crespo-Sosa, M. Muñoz, J.C. Cheang-Wong, A. Oliver, J. Sániger y J. G. Bañuelos, (por publicar).