

## Tesis de Posgrado

# Estudio de la difusión en elementos del grupo IV-B en la fase h.c.p. de baja temperatura

Perez, Rodolfo Ariel

1993

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Perez, Rodolfo Ariel. (1993). Estudio de la difusión en elementos del grupo IV-B en la fase h.c.p. de baja temperatura. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2616\\_Perez.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2616_Perez.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Perez, Rodolfo Ariel. "Estudio de la difusión en elementos del grupo IV-B en la fase h.c.p. de baja temperatura". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1993. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2616\\_Perez.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2616_Perez.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**

**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales**

Estudio de la difusión en elementos del grupo IV-B en la fase  
h.c.p. de baja temperatura

**AUTOR: RODOLFO ARIEL PEREZ**

**DIRECTOR: Dra. FANNY DYMENT**

Lugar de Trabajo:

**COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
Departamento de Ciencia de los Materiales  
Departamento de Física**

Tesis presentada para optar al título de Dr. en Ciencias Físicas

Tesis  
2016  
rj2

Bs As. Octubre de 1993

Son contadas con los dedos las personas pertenecientes a los Departamentos de Ciencia de los Materiales y Física que no me han ayudado de una u otra manera a concretar esta tesis. Por ello no haré mención de todas ellas a fin de evitarme el olvidar a alguna. A todos muchas gracias.

• \* Sólo haré dos excepciones: un agradecimiento especial a todos los miembros del grupo difusión quienes han participado de mi trabajo en todo momento y de todas formas, desde lavarme algún tubo para ganar tiempo hasta discutir los resultados y soportar mis divagues y entusiasmos mate de por medio.

• La otra excepción es para agradecer al Dr. Gerardo García Bermúdez, quien virtualmente ha codirigido esta tesis. Sin su ayuda las mediciones por HIRBS y el desarrollo aquí hecho no hubiese sido posible.

Finalmente quiero agradecer el apoyo financiero del CONICET, la OEA y la Fundación Antorchas.

|   |           |
|---|-----------|
| INTRODUCCION  | 1         |
| <b>CAPITULO I: DIFUSION EN CRISTALES</b>  | <b>4</b>  |
| I-1: Hipótesis básicas  | 4         |
| I-2: Cálculo del flujo de átomos difundentes  | 5         |
| I-3: Coeficiente de difusión  | 7         |
| I-4: Segunda ley de Fick  | 10        |
| I-5: Soluciones a la segunda ley de Fick  | 11        |
| Dependencia de D con la temperatura   | 13        |
| I-6 Demostración elemental:   | 13        |
| I-7 Reglas empíricas para la obtención de Q y $D_0$   | 16        |
| I-8 Modelo de Vineyard  | 16        |
| I-9 Modelo Dinámico   | 19        |
| BIBLIOGRAFIA  | 25        |
| <b>DIFUSION EN LOS ELEMENTOS DEL GRUPO IV-B</b>   | <b>26</b> |
| <b>CAPITULO II: DIFUSION ANOMALA EN LA FASE bcc</b>   | <b>28</b> |
| II-1 Mecanismos de la difusión anómala  | 29        |
| II-2 El origen de la autodifusión anómala en metales IV-B   | 30        |
| II-3 Ablandamiento fonónico y comportamiento en difusión en metales bcc                             | 32        |
| II-4 Una posible continuación al problema de la fase bcc  | 36        |
| BIBLIOGRAFIA  | 40        |
| <b>CAPITULO III: DIFUSION EN LA FASE hcp</b>  | <b>41</b> |
| III-1 Autodifusión de $\alpha$ -Zr  | 42        |
| III-2 Los difusores ultrarrápidos   | 44        |
| III-3 Los modelos propuestos  | 50        |
| III-4 La situación al inicio de esta tesis  | 57        |
| BIBLIOGRAFIA  | 58        |
| <b>HEAVY IONS RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTROMETRY</b>  | <b>60</b> |
| <b>CAPITULO IV: ANALISIS CON IONES RETRODISPERSADOS</b>   | <b>62</b> |
| IV.A. Conceptos básicos   | 62        |
| IV.A-1 Energía transferida de un proyectil a un núcleo blanco en un choque elástico de dos cuerpos. |           |
| IV.A-2 Detección de impurezas con un haz de iones   | 63        |
| IV.A-3 Sección eficaz de choque   | 63        |
| IV.A-4 Pérdida de energía de un ión moviéndose a través de medio denso                              | 64        |
| IV.A-5 Resolución en masa   | 68        |

|  |     |
|--|-----|
| IV.A-6 Stragging   | 68  |
| IV.B Aplicación al estudio de Difusión en Sólidos                    | 70  |
| IV.B-1 N° de canal - Penetración del difundente                      | 71  |
| IV.B-2 Conversión: N° de cuentas - Densidad del difundente           | 77  |
| IV.B.3 Penetración máxima  | 80  |
| IV.B-4 Criterio para la elección del haz                             | 81  |
| IV.B-5 Resolución del detector y Stragging                           | 90  |
| BIBLIOGRAFIA   | 92  |
| <br>   |     |
| PARTE EXPERIMENTAL   | 93  |
| <br>   |     |
| CAPÍTULO V: MEDICIONES DE LA DIFUSION EN LA FASE HCP                 | 94  |
| V Preparación de las muestras  | 94  |
| V.A HIRBS  | 98  |
| V.A-1 Detalle del análisis para un ejemplo                           | 98  |
| V.A-2 Difusión de Zr en $\alpha$ -Ti                                 | 104 |
| V.A-3 Difusión de Hf en $\alpha$ -Ti                                 | 107 |
| V.A-4 Difusión de Hf en $\alpha$ -Zr                                 | 110 |
| V.B RBS  | 113 |
| V.B-1 Difusión de Hf en $\alpha$ -Ti                                 | 114 |
| V.B-2 Difusión de Zr en $\alpha$ -Ti                                 | 117 |
| V.C SECCIONAMIENTO DIRECTO   | 120 |
| V.C-1 Difusión de $^{60}\text{Co}$ en $\alpha$ -Ti                   | 122 |
| V.C-2 Difusión de $^{181}\text{Hf}$ en $\alpha$ -Ti                  | 125 |
| V.D RESULTADOS DE OTROS AUTORES                                      | 126 |
| V.D-1 Autodifusión de $\alpha$ -Ti                                   | 126 |
| V.D-2 Autodifusión en $\alpha$ -Zr con diferentes contenidos de Fe   | 127 |
| V.D-3 Difusión de Hf en $\alpha$ -Zr y en $\alpha$ -Zr ultrapuro     | 128 |
| V.D-4 Difusión de Ti en $\alpha$ -Hf                                 | 129 |
| BIBLIOGRAFIA   | 130 |
| <br>   |     |
| CAPITULO VI: ANALISIS DE DATOS Y DISCUSION                           | 131 |
| VI.1 El uso del método de HIRBS en el estudio de la difusión sólidos | 131 |
| VI.2 La difusión en los elementos del grupo IV B en su fase hcp      | 135 |
| VI.3 Nuevas perspectivas   | 146 |
| BIBLIOGRAFIA   | 149 |
| <br>   |     |
| CONCLUSIONES   | 150 |
| <br>   |     |
| APENDICE A: Errores  | 154 |
| APENDICE B: Presentaciones a congresos y Publicaciones               | 156 |

## INTRODUCCION

Ti, Zr y Hf son elementos del grupo IV-B de la tabla periódica que tienen importantes aplicaciones en tecnologías de avanzada: industria aeroespacial e industria nuclear. Ti y sus aleaciones, en la industria aeroespacial; Zr y sus aleaciones, como material de envasado de elementos combustibles y tubos de presión de los reactores CANDU; Hf para barras de control y otros usos en el reactor.

La importancia de los estudios de difusión en estos materiales surge claramente, pues en la mayoría de los procesos metalúrgicos a que se verán sometidos habrá transporte de materia.

La obtención de la dependencia de las difusividades con la temperatura y, por ende, de los parámetros  $Q$  (energía de activación) y  $D_0$  (factor de frecuencia) es de gran importancia ya que dicha dependencia contiene información sobre las propiedades de los defectos involucrados en el proceso, como por ejemplo sus energías de formación y migración. Esta información es utilizada en el modelado de creep y crecimiento de aleaciones de Zr bajo irradiación cuya comprensión es de vital importancia para predecir la performance de componentes estructurales en reactores nucleares y en muchas otras aplicaciones de interés tecnológico.

Ti, Zr y Hf presentan una fase bcc ( $\beta$ ) estable a altas temperaturas y a  $0.68 T_{m\alpha}^1$ ,  $0.62 T_{m\alpha}$  y  $0.82 T_{m\alpha}$  respectivamente, una transición de fase a una fase hcp ( $\alpha$ ) más compacta. Los coeficientes de difusión en la fase bcc no cumplen con la ley de Arrhenius, sino que se observa una pronunciada curvatura positiva excepto en el caso del Hf donde el rango de temperaturas de existencia de la fase  $\beta$  es muy corto como para observarla.

Luego de 20 años de investigaciones en el área se ha llegado a una comprensión del mecanismo de difusión que provoca esta anomalía en la fase bcc, en función de un ablandamiento fonónico de la red bcc a temperaturas cercanas a la de transición de fase. Una explicación de este modelo es dado en el Capítulo II, luego de que en el Capítulo I se expongan los principios elementales de la teoría de difusión en sólidos.

En la fase hcp la situación era esencialmente distinta. Salvo un reciente estudio de la autodifusión en  $\alpha$ -Zr, prácticamente se carecía de datos de elementos que puedan difundir a través de un mecanismo de vacancias en esta matrices. En el Capítulo III se resumen los datos disponibles de la difusión en la fase  $\alpha$ , esencialmente de elementos que difunden en

---

<sup>1</sup>  $T_{m\alpha}$  es la temperatura de fusión hipotética de la fase hcp.

forma ultrarrápida, presumiblemente por un mecanismo intersticial y se analiza el trabajo de la autodifusión de  $\alpha$ -Zr que tampoco cumple con la ley de Arrhenius. Se discute si este comportamiento anómalo es intrínseco a la fase hcp del Zr o si se debe a la influencia de impurezas que se encuentran en la matriz, especialmente de aquellas que difunden en forma ultrarrápida. Se analizan los modelos existentes y se concluye que sin acumular un cuerpo de datos más importantes no es posible plantear un modelo que vaya más allá de la mera especulación.

La escasez de datos disponible en la fase hcp está principalmente ligada a la extrema lentitud de los procesos difusivos involucrados. La medición de coeficientes de difusión a temperaturas en que  $D < 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$  se hace prácticamente imposible con los métodos convencionalmente usados.

Es el propósito de esta tesis, entonces, el de desarrollar y/o aplicar métodos experimentales que no eran tradicionalmente usados en el estudio de la difusión y que permitan medir coeficientes de difusión menores a  $10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ ; comprobar experimentalmente que los resultados obtenidos con estos métodos son comparables con los de los métodos convencionales; aumentar el cuerpo de datos disponible en el área de la difusión de elementos sustitucionales en la fase hcp de los metales del grupo IV B, en particular en la base  $\alpha$ -Ti donde la solubilidad de los difusores ultrarrápidos, como los metales de transición, es mayor que en el caso del  $\alpha$ -Zr y finalmente hacer una contribución, en base a estos nuevos datos, a la comprensión del problema de los hcp anómalos.

En los últimos años han comenzado a aplicarse técnicas que permiten analizar los primeros miles de Å de un material, al estudio de la difusión en sólidos; técnicas como el Ion Beam Sputtering (IBS) y Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) con iones livianos a 1 o 2 MeV de energía.

Estos valores de análisis tan pequeños, que se reflejan en el valor medio de la penetración del difundente presentan dos problemas. Por un lado, el que dada la cercanía a la superficie de la región de análisis, los resultados obtenidos se vean enmascarados por efectos de superficie, lo que podría no hacerlos representativos del comportamiento en volumen. Y por el otro, como veremos luego, el que para valores intermedios de  $D$ , los recocidos de difusión serían excesivamente largos para los métodos convencionales, pero, a la vez, excesivamente cortos para IBS y RBS.

Para subsanar estos problemas se ha implementado en esta tesis y por primera vez, el uso de iones pesados a energías justo por debajo de la barrera coulombiana para la medición de coeficientes de difusión. Este método denominado HIRBS (Heavy Ions Rutherford Backscattering Spectrometry) permite ampliar la región de análisis y trabajar con

penetraciones del difundente del orden del  $\mu\text{m}$ .

En el Capítulo IV se describen los conceptos básicos del HIRBS, para luego pasar a detallar el desarrollo hecho para su aplicación a la difusión en sólidos, junto con el algoritmo matemático que permite convertir los espectros de HIRBS en perfiles de difusión, algoritmo original de esta tesis. Se establece el rango de validez de su aplicación y se dan las pautas para su utilización como herramienta de estudio de la difusión en sólidos.

En el Capítulo V se exhiben las mediciones efectuadas en la fase hcp de estos elementos; utilizando las distintas técnicas disponibles: seccionamiento directo con micrótopo, RBS y HIRBS. En la última sección del capítulo se presentan los resultados de otros autores en el área, que fueron hechos durante el transcurso de la tesis y que se complementan con los nuestros.

En el Capítulo VI se discute la bondad de los resultados obtenidos con la técnica de HIRBS al compararlo con los resultados de las otras técnicas y se puntualizan las mejoras obtenidas con su aplicación. Se discuten los resultados obtenidos y el comportamiento en difusión de los elementos del grupo IV B en su fase hcp a la luz de estos resultados, para finalmente dar un panorama de las nuevas perspectivas abiertas a partir de esta tesis.



# CAPITULO I: DIFUSION EN CRISTALES

En este primer capítulo se hará una descripción de la teoría de difusión en cristales y de las leyes que la gobiernan, prestando especial atención al significado físico de los parámetros macroscópicos involucrados y su relación con el comportamiento microscópico del cristal.

El estudio se restringirá a la autodifusión y a la heterodifusión a dilución infinita en volumen, casos que abarcan la totalidad de las mediciones efectuadas en esta tesis.

## ***1.1: Hipótesis básicas:***

Básicamente supondremos para el cálculo la ausencia de un gradiente químico, por consecuencia el valor medio del desplazamiento, en ausencia de fuerzas exteriores, es nulo.

De este modo, en el estudio de la difusión en un metal puro A (idealmente un monocristal) de un isótopo  $A^*$  del mismo, o de otro elemento B a dilución infinita (de forma de tener un gradiente químico casi nulo) la fuerza que causa la difusión es únicamente la entropía de mezcla de  $A^*$  (o B) en A.

Como la concentración de  $A^*$  (o B) en A es baja, la probabilidad de que átomos difundentes sean vecinos es despreciable, por lo cual se puede considerar que los saltos de los átomos difundentes son independientes unos de otros.

Por otra parte, no siempre es posible considerar que los saltos sucesivos de un mismo átomo difundente son independientes entre sí (con lo cual se estaría en las condiciones de un movimiento browniano en el cristal), en especial cuando el mecanismo de salto involucrado es el de vacancias. En estos casos habrá un factor de correlación entre saltos que deberá ser tenido en cuenta.

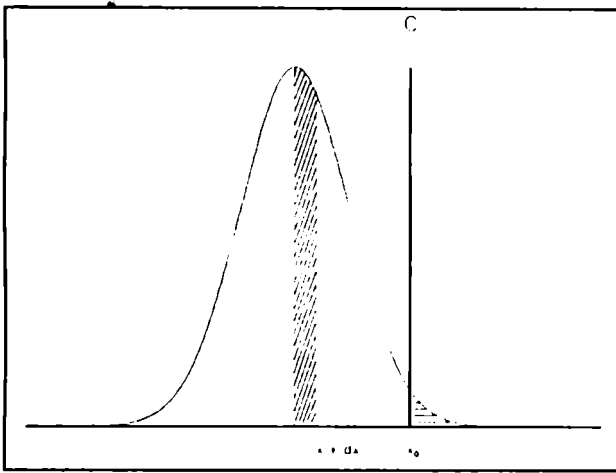
Finalmente es conveniente definir una función de distribución tal que:  $f(X,t) dX$  sea la probabilidad de que una partícula cualquiera efectúe durante un tiempo  $t$  un recorrido de proyección  $X$  en un entorno  $dX$ .

La función está normalizada de forma que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(X, t) dX = 1$$

No vamos aquí a determinar la forma analítica de esta función, pero si remarcaremos que bajo estas hipótesis es una función par en X, es decir que  $f(X,t) = f(-X,t)$ .

### **I.2: Cálculo del flujo de átomos difundentes:**



**Figura 1.1:** Contribución al flujo difusivo de los átomos ubicados en la franja  $[x, x+dx]$ .

Calcularemos, en adelante, el flujo de átomos que durante un intervalo de tiempo  $t$  atraviesan un plano de superficie unitaria situado en la posición  $x_0$ .

Consideremos también un volumen diferencial, situado a la izquierda de  $x_0$ , limitado por los planos  $x$  y  $x+dx$ , que a  $t=0$  tenía una concentración de átomos difundentes igual a  $c(x) dx$ .

Todos los átomos que saltan en la dirección  $x$  una distancia superior a  $X=x_0-x$ , durante un tiempo  $t$ , contribuirán al flujo de izquierda a derecha que atraviesa  $x_0$ . El número total de estos átomos es:

$$c(x) dx \int_{x_0-x}^{\infty} f(X, t) dX \tag{I.1}$$

y la contribución de todos los elementos de volumen a izquierda de  $x_0$  hacen que el flujo sea:

$$J(-) = \int_{-\infty}^{x_0} c(x) \left\{ \int_{x_0-x}^{\infty} f(X, t) dX \right\} dx \tag{I.2}$$

En forma análoga se puede calcular el flujo a derecha, obteniéndose:

$$J(+) = \int_{x_0}^{\infty} c(x) \left\{ \int_{-\infty}^{x_0-x} f(X, t) dX \right\} dx \tag{I.3}$$

El flujo total estará dado por la suma de ambos.

Hagamos un desarrollo en serie de  $c(x)$  en un entorno de  $x_0$ :

$$c(x) = c(x_0) + \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x_0} (x-x_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right|_{x_0} (x-x_0)^2 + \dots + \frac{1}{n!} \left. \frac{\partial^n c}{\partial x^n} \right|_{x_0} (x-x_0)^n \quad (\text{I.4})$$

Si introducimos este desarrollo en la ecuación (I.2) nos queda una suma de  $n$  términos donde el término enésimo tiene la forma:

$$\frac{1}{n!} \left. \frac{\partial^n c}{\partial y^n} \right|_{x_0} \int_{-\infty}^{x_0} (x-x_0)^n \int_{x_0-x}^{\infty} f(X, t) dX dx \quad (\text{I.5})$$

Integremos por partes el término enésimo:

$$\int u dv = uv - \int v du$$

siendo:

$$\begin{aligned} dv &= (x-x_0)^n & v &= \frac{(x-x_0)^{n+1}}{n+1} \\ u &= \int f(X, t) dX & du &= d \left[ \int_{x_0-x}^{\infty} f dX \right] = f(x-x_0, t) \end{aligned}$$

y nos queda:

$$\left[ \frac{(x-x_0)^{n+1}}{n+1} \int_{x_0-x}^{\infty} f(X, t) dX \right]_{-\infty}^{x_0} - \frac{1}{n+1} \int_{-\infty}^{x_0} (x-x_0)^{n+1} f(x_0-x, t) dx$$

El término entre corchetes es nulo luego de la evaluación en los extremos, ya que  $(x-x_0)^{n+1} = 0$  en  $x-x_0$  y la función de distribución se anula en  $\pm \infty$

La integral correspondiente al término enésimo del flujo de derecha a izquierda, a su vez, es (ahora  $du = -f(x_0-x, t)$ ):

$$[nulo] + \frac{1}{n+1} \int_{x_0}^{\infty} (x-x_0)^{n+1} f(x_0-x, t) dx$$

El término enésimo del flujo total es, en definitiva:

$$\frac{-1}{n+1} \int_{-\infty}^{\infty} (x-x_0)^{n+1} f(x_0-x, t) dx \quad (\text{I.6})$$

y como  $X = x_0 - x$ , entonces  $(x-x_0)^{n+1} = (-1)^{n+1} X^{n+1}$  y se puede reescribir I.6 de forma que:

$$\frac{(-1)^n}{n+1} \int X^{n+1} f(X, t) dX = \frac{(-1)^n}{n+1} \langle X^{n+1} \rangle \quad (\text{I.7})$$

Finalmente si consideramos todos los términos de la sumatoria del flujo total tendremos que:

$$J \cdot t = c(x_0) \langle X \rangle - \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x_0} \frac{\langle X^2 \rangle}{2!} + \left. \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right|_{x_0} \frac{\langle X^3 \rangle}{3!} + \dots \quad (\text{I.8})$$

Los términos impares se anulan dado que la función de distribución es par en X. Despreciando términos de orden  $\langle X^4 \rangle$  y definiendo el coeficiente de difusión como:

$$D_x = \frac{\langle X^2 \rangle}{2t} \quad (\text{I.9})$$

tenemos que:

$$J_x = -D_x \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{I.10})$$

expresión conocida como la primera ley de Fick.

### **I.3: Coeficiente de difusión:**

Trataremos de poner ahora D, el coeficiente de difusión, en función de parámetros cristalinos o, lo que es lo mismo,  $\langle X^2 \rangle$  en función de dichos parámetros.

En la forma más general posible, un átomo que está en el origen a  $t=0$ , luego de n saltos estará en:

$$\vec{R}_n = \vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \dots = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \quad (\text{I.11})$$

donde los  $\mathbf{r}_i$  son vectores que representan los distintos saltos. El módulo al cuadrado esta dado por:

$$\begin{aligned} \vec{R}_n \cdot \vec{R}_n &= R_n^2 = \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_1 + \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 + \dots + \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_n + \\ &\quad \vdots \\ &\quad + \vec{r}_n \cdot \vec{r}_1 + \vec{r}_n \cdot \vec{r}_2 + \dots + \vec{r}_n \cdot \vec{r}_n \\ &= \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} \vec{r}_i \cdot \vec{r}_{i+j} \end{aligned}$$

Escribiendo el producto escalar como  $\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+j} = |\mathbf{r}_i| \cdot |\mathbf{r}_{i+j}| \cos[\Theta_{i,i+j}]$ , tenemos finalmente:

$$R_n^2 = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} |\vec{r}_i| |\vec{r}_{i+j}| \cos[\theta_{i,i+j}] \quad (\text{I.12})$$

Hasta aquí no se han hecho restricciones sobre la aleatoriedad o la longitud de los saltos, los valores permitidos de  $\Theta_{i,i+j}$  o el número de dimensiones en los cuales el átomo salta.

Si los saltos son de igual magnitud:

$$R_n^2 = nr^2 \left( 1 + \frac{2}{n} \sum \sum \cos[\theta_{i,i+j}] \right) \quad (\text{I.13})$$

Efectuando un promedio sobre N átomos que saltan n veces, el resultado se puede escribir como:

$$\overline{R_n^2} = nr^2 \left( 1 + \frac{2}{n} \overline{\sum \sum \cos[\theta_{i,i+j}]} \right) \quad (\text{I.14})$$

Si los saltos se efectúan en un tiempo t, se define la frecuencia de salto  $\Gamma = n/t$ . Asimismo si definimos el factor de correlación como:

$$f = \left( 1 + \frac{2}{n} \overline{\sum \sum \cos[\theta_{i,i+j}]} \right) \quad (\text{I.15})$$

tenemos que:

$$\overline{R_n^2} = \Gamma t r^2 f \quad (\text{I.16})$$

Si los sucesivos saltos de un mismo átomo están descorrelacionados entre si, la doble sumatoria es nula y por lo tanto  $f=1$ .

La componente del desplazamiento en una dirección  $x$  dada será:

$$\langle X^2 \rangle = \Gamma t \Delta x^2 \quad (\text{I.17})$$

Por lo tanto (I.9) queda:

$$\boxed{D_x = \frac{\Gamma}{2} \Delta x^2} \quad (\text{I.18})$$

Las formas de  $\Gamma$  y  $\Delta x^2$  dependen de la estructura cristalina. Uno supone, por regla general, que el átomo salta a un sitio vecino. Sea  $\sigma$  el número de primeros vecinos ( $\sigma = 12$  en hcp y fcc, 8 en bcc, 6 en cúbica simple, etc.), designemos con  $s$  a la dirección vecina y  $\Gamma_s$  a la frecuencia de salto en esa dirección. La frecuencia de salto total es:

$$\Gamma = \sum_{s=1}^{\sigma} \Gamma_s \quad (\text{I.19})$$

Consideremos una serie infinita de saltos sucesivos, habrá una fracción  $\Gamma_s/\Gamma$  de saltos de tipo  $s$ . Siendo:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta x_i^2 = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \left[ n \frac{\Gamma_1}{\Gamma} \delta x_1^2 + \dots + n \frac{\Gamma_s}{\Gamma} \delta x_s^2 + \dots \right]$$

donde  $\delta x_s$  designa la proyección sobre el eje  $x$  del salto  $\delta l_s$ , efectuado en la dirección. Entonces:

$$\Delta x^2 = \frac{1}{\Gamma} \sum_{s=1}^{\sigma} \Gamma_s \delta x_s^2 \quad (\text{I.20})$$

Finalmente:

$$D_x = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{\sigma} \Gamma_s \delta x_s^2 \quad (\text{I.21})$$

#### **I.4: Segunda ley de Fick:**

La primera Ley de Fick relaciona la concentración del difundente con el flujo de materia, pero en general la medición experimental de un flujo suele ser algo engorroso; además no puede ser utilizada para calcular el perfil de concentración en función del tiempo. Por ello es que se combina la primera ley con la ley de conservación de la materia a fin de relacionar explícitamente el gradiente de concentración con la velocidad a la cual la concentración cambia con el tiempo en un elemento de volumen fijo en el cristal.

Consideremos un elemento de volumen de dimensión 1 m.1 m.  $\Delta x$  con  $\Delta x \ll 1$  m.

Al tiempo  $t$  la concentración de difundente por unidad de volumen será  $C(t)$ , y puesto que el elemento de volumen es de  $\Delta x$  m<sup>3</sup>, contendrá  $\Delta x \cdot C(t)$  átomos de difundente. Al tiempo  $t + \Delta t$  contendrá  $\Delta x \cdot C(t + \Delta t)$ : El cambio del número de átomos de difundente en un  $\Delta t$  es:

$$\Delta x [C_i(t + \Delta t) - C_i(t)] = \Delta n^{\text{e}} \quad (\text{I.22})$$

Sea  $J(x)$  el flujo de átomos. Por la cara izquierda en un  $\Delta t$  entran  $\Delta t \cdot J(x)$  átomos al elemento de volumen, mientras que por la cara derecha salen  $\Delta t \cdot J(x + \Delta x)$ . Es decir que la variación de átomos de difundente en el elemento de volumen es, en total:

$$\Delta t [J_i(x) - J_i(x + \Delta x)] = \Delta n^{\text{e}} \quad (\text{I.23})$$

Igualando (I.22) y (I.23) y dividiendo por  $\Delta x \cdot \Delta t$ :

$$\frac{C_i(t + \Delta t) - C_i(t)}{\Delta t} = - \frac{J_i(x) - J_i(x + \Delta x)}{\Delta x}$$

Tomando límite con  $\Delta x$  y  $\Delta t$  tendiendo a cero, se obtiene:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = - \frac{\partial J_i}{\partial x} \quad (\text{I.24})$$

y reemplazando en la primera ley de Fick (I.10):

$$\boxed{\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right)} \quad (\text{I.25})$$

expresión conocida como la segunda ley de Fick.

Estas dos leyes son rápidamente extensibles al caso tridimensional:

$$J_i = -D_i \nabla(C_i) \quad (\text{I.10}')$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla [D_i \nabla(C_i)] \quad (\text{I.25}')$$

### **I.5 Soluciones a la 2<sup>o</sup> ley de Fick:**

Si  $D_i$  no varía con la posición en la muestra, es decir, si es independiente de la composición o si la muestra es químicamente homogénea, cosa que ocurre en la autodifusión y en la difusión a dilución infinita, la ecuación (I.24) se reduce a:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (\text{I.25}'')$$

Proponiendo una separación de variables del tipo:

$$C_i(x, t) = X(x) T(t)$$

tenemos:

$$X\dot{T} = -D_i T\ddot{X} \quad \rightarrow \quad \frac{\dot{T}}{T} = -D_i \frac{\ddot{X}}{X}$$

$$\dot{T} = -D_i k^2 T \quad \rightarrow \quad T = \text{cte} \cdot e^{-k^2 D_i t}$$

$$\ddot{X} = k^2 X \quad \Rightarrow \quad X = A' \cos(kx) + B' \sin(kx)$$

Por lo tanto la solución más general a la 2<sup>o</sup> ley de Fick es:

$$C_i = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} [A_k \cos(kx) + B_k \sin(kx)] e^{-k^2 D_i t} dk \quad (\text{I.26})$$



- Condición de depósito infinitamente delgado:

Si inicialmente se tiene todo el material a difundir en el plano  $x=0$  (experimentalmente esto equivale a tener un depósito muy delgado respecto del valor cuadrático medio de la distancia que recorre el difundente), es decir que  $C(t=0) = C_0 \delta(x)$ , la ecuación (I.26) queda:

$$C_0 \delta(x) = \frac{C_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} [(\delta(x) \cos(kx)) \cos(kx) + (\delta(x) \sin(kx)) \sin(kx)] dk$$

escrita en la base ortonormal  $\{\cos(kx), \sin(kx)\}$ . Calculando los valores medios indicados:

$$C_0 \delta(x) = \frac{C_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} [\cos(0) \cos(kx) + \sin(0) \sin(kx)] dk$$

$$\begin{aligned} C_0 \delta(x) &= \frac{C_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \cos(kx) dk = C(x, t=0) = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} [A_k \cos(kx) + B_k \sin(kx)] e^{-0} dk \end{aligned}$$

Observando esta igualdad tenemos que  $B_k=0$  y  $A_k = C_0$  para todo  $k$ . Por lo tanto:

$$C_i(x, t) = \frac{C_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \cos(kx) \exp(-k^2 D_i t) dk$$

integral cuya primitiva tiene la forma gaussiana:

$$C_i(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{4\pi D_i t}} e^{-\frac{x^2}{4D_i t}} \quad (\text{I.27})$$

Esta solución corresponde a tener una matriz de material  $A$  a ambos lados del depósito, extendiéndose hasta el infinito (10 veces el valor cuadrático medio del desplazamiento del difundente puede ser considerado como infinito). Para el caso semiinfinito, que se ajusta más a la situación experimental, alcanza con considerar una reflexión en el plano  $x=0$  y cambiar  $C_0$  por  $2 C_0$ .

## Dependencia de D con la temperatura

El coeficiente de difusión D se comporta con la temperatura siguiendo una ley de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{K_B T}\right) \quad (I.28)$$

ley que, en forma empírica, se ha comprobado en numerosos sistemas.

Trataremos de probar esta ley empírica a través de cálculos estadísticos.

La teoría del movimiento aleatorio, según la ecuación (I.18) nos muestra que el coeficiente de difusión es proporcional a la frecuencia de salto  $\Gamma_s$ :

$$D = \gamma a^2 \Gamma_s$$

donde  $\gamma$  es una constante geométrica que relaciona el parámetro de red  $a$  con la longitud de salto  $\Delta x$  y que depende del sistema cristalino.

Veamos como varía  $\Gamma_s$  con la temperatura.

### **I.6 Demostración elemental:**

Si el mecanismo de difusión involucrado es de vacancias, la frecuencia de salto  $\Gamma$  estará dada por el producto entre la probabilidad de encontrar un sitio vacante ( $p_v$ ) en un primer vecino y la frecuencia de salto ( $\Omega$ ) hacia ese primer vecino, este o no vacante.

Si la concentración de vacancias es muy diluída se puede considerar que  $p_v$  es igual a la fracción de sitios vacantes  $N_v$  (número de sitios vacantes dividido el número de sitios totales de la red), esto es:

$$\Gamma = p_v \Omega \approx N_v \Omega \quad \Rightarrow \quad D = \gamma a^2 N_v \Omega$$

El conocimiento y comprensión de  $\Omega$  y  $N_v$ , nos llevarán al conocimiento del comportamiento de D.

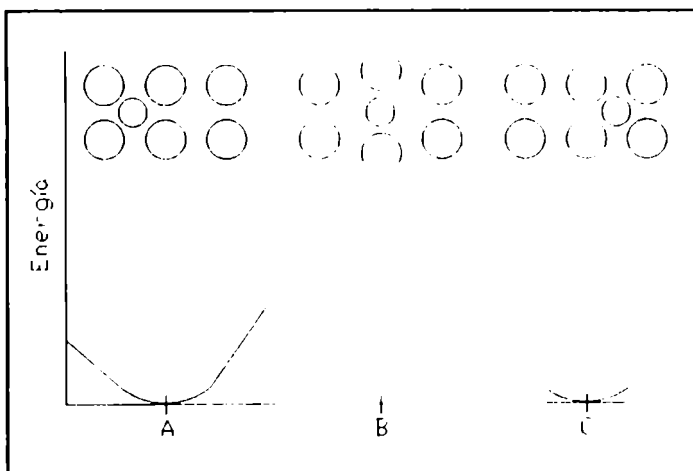
- *Concentración de vacancias en equilibrio:*

Se puede demostrar en forma sencilla [1] que el número de vacancias, y su dependencia con T, en un metal puro está dada por:

$$N_v = e^{\frac{\Delta S_v}{k_B}} e^{-\left[\frac{\Delta H_v}{k_B T}\right]} = e^{-\frac{\Delta G_v}{k_B T}} \quad (I.29)$$

donde  $\Delta S_v$  es el incremento en la entropía de la red debido al cambio en el espectro de vibración de los átomos de la red debido a la adición de una vacancia;  $\Delta H_v$  es el cambio en la entalpía por la adición de una vacancia y refleja el cambio local en las energías de configuración atómica y electrónica de la red. Ambas cantidades serán independientes de  $N_v$ , en soluciones metal-vacancia muy diluídas, donde las vacancias no interactúan entre sí.

- *Frecuencia de salto  $\Omega$ :*



**Figura 1.2:** Salto difusivo en función de la barrera de potencial a atravesar.

En la figura se muestran esquemáticamente las distintas etapas del salto, (a) y (c) son los estados inicial y final, mientras que (b) es un estado intermedio en el que el átomo difundente está en el punto de ensilladura de la barrera, y es referido como "estado activado".

Para que la difusión ocurra deberán ocurrir dos cosas simultáneamente: que el átomo migrante se mueva hacia la derecha lo suficiente

como para alcanzar el sitio vacante, y que los restantes átomos se aparten una distancia tal que permitan el paso de átomos difundentes.

En este tratamiento simplificado se ignora el detalle del movimiento de los átomos involucrados y se pasa a calcular la concentración de "complejos activados" o regiones que contienen un átomo en el punto medio entre dos estados de equilibrio.

Se postula que estos complejos activados tienen una vida media que les permite

alcanzar el equilibrio térmico con el resto de la red, con lo cual la definición de potenciales termodinámicos para dichos estados activados es posible. En consecuencia el número de complejos activados (si hay  $N$  sitios en la red), será:

$$\frac{n_m}{N} = N_m \cdot e^{-\left(\frac{\Delta G_m}{K_B T}\right)} = \exp\left(\frac{-\Delta H_m + t \Delta S_m}{K_B T}\right) \quad (\text{I.30})$$

donde  $\Delta G_m$  es el incremento en la energía libre en una región donde un átomo se mueve de su sitio normal, en forma reversible, hasta colocarse en un punto de ensilladura.

El número de átomos que difunden por segundo es obtenido multiplicando el número de complejos activados por la velocidad promedio de los átomos que se mueven en las cercanías del punto de ensilladura, dividido el ancho de la barrera a atravesar  $\delta$ :  $\Omega = N_v v / \delta$ . Un simple análisis dimensional muestra que  $v/\delta$  tiene unidades de frecuencia por la cual:

$$\Omega = v e^{-\left(\frac{\Delta G_m}{K_B T}\right)} \quad (\text{I.31})$$

Uniendo las ecuaciones I.28, 29 y 31 tenemos la siguiente expresión para  $D$ :

$$D = \left[ \gamma a^2 v \exp\left(\frac{\Delta S_v + \Delta S_m}{K_B}\right) \right] \exp\left(\frac{-\Delta H_v - \Delta H_m}{K_B T}\right) \quad (\text{I.32})$$

El término entre corchetes es  $D_0$ , mientras que  $Q$  es la suma de la entalpías de formación y migración de vacancias.

Este tratamiento elemental tiene varios puntos oscuros, en particular es discutible la existencia de un equilibrio termodinámico entre el complejo activado y la red. Asimismo el valor de la frecuencia no está definido, por lo que en general suele aproximarse su valor por el de la frecuencia de corte de Debye de la matriz. Finalmente, mencionaremos, que se ha simplificado el tratamiento considerando el problema de un solo cuerpo en un potencial promedio, lo que nos hace perder el detalle de los fenómenos locales que, seguramente, estarán involucrados en el proceso de la difusión.

No obstante, este modelo es utilizado ampliamente en la literatura, dado que un gran cuerpo de datos experimentales lo avalan, en especial los de difusión en metales con estructura fcc.

### **I.7 Reglas empíricas para la obtención de $Q$ y $D_0$ :**

Es aceptado que el mecanismo de vacancias es el que opera en la autodifusión de la mayoría de los elementos estudiados. Los datos existentes permiten establecer relaciones conocidas como características "normales" de un proceso de autodifusión. Estos son:

- \* La dependencia de  $D$  con  $T$  sigue una ley de Arrhenius como la de la ecuación (1.28).
- \* La energía de activación cumple, dentro de un 10 a 20 % con las relaciones:  $Q = 34 T_m$  o  $Q = 16.5 L_m$  donde  $T_m$  es la temperatura absoluta de fusión y  $L_m$  es el calor latente de fusión ( $Q$  en cal/mol).
- \*  $D_0$  toma valores en el rango  $5 \cdot 10^{-6} \leq D_0 \leq 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{seg}$

Asimismo los estudios sistemáticos de difusión de impurezas, revelan un comportamiento que es considerado normal cuando:

- \* Se cumple la ley de Arrhenius también para  $D_{imp}$ .
- \* Las energías de activación de auto ( $Q_a$ ) y heterodifusión ( $Q_h$ ) cumplen la relación:  $-0.25 \leq (Q_h - Q_a)/Q_a \leq 0.25$ .
- \* Se cumple que  $5 \cdot 10^{-6} \leq D_{0 \text{ imp}} \leq 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{seg}$ , por lo que  $D_{imp}$  no difiere en mucho más que un orden de magnitud que la autodifusión.
- \* Para algunos sistemas se cumple que a mayor valencia del difundente, respecto a la matriz, mayor coeficiente de heterodifusión y viceversa.

### **I.8 Modelo de Vineyard:**

En este modelo [3] se da un paso más en el problema del salto del átomo difundente tratándolo como un problema de muchos cuerpos, y conservando la expresión (I.31) que es válida cuando se considera el salto del defecto en forma individual.

Las suposiciones básicas hechas aquí son:

- 1- La temperatura es más alta que la de Debye,  $T > \Theta_D$ , de esta forma nos mantendremos en el límite clásico.
- 2- Se usa una aproximación armónica.
- 3- Se admite la existencia de estados de equilibrio bien definidos, tanto para el sistema con los átomos en sus posiciones de equilibrio como para el sistema de transición, correspondiente a un átomo cerca del punto de ensilladura. Esto significa que cualquier interacción que no es parte del espacio de fases bajo consideración es despreciada.

Sea un cristal que contiene  $N/3$  átomos con masas  $m_j$  y una vacancia que puede saltar con una frecuencia  $\Gamma$  a posiciones vecinas. Conviene definir las coordenadas  $y_j = x_j \sqrt{m_j}$  (siendo las  $x_j$  las coordenadas fijas al cristal).

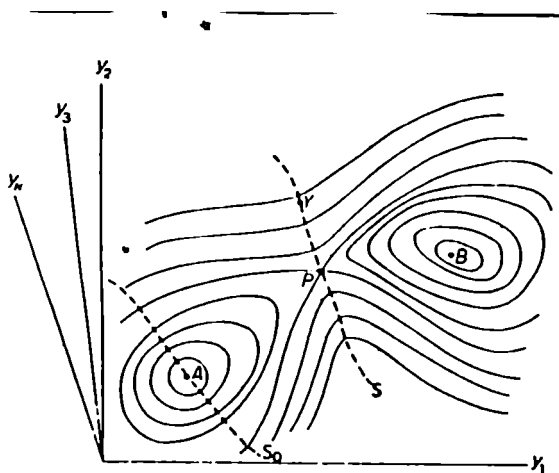


Figura I.3: Hipersuperficies de energía potencial constante en el espacio de configuraciones N-dimensional.

La energía potencial del cristal  $\phi = \phi(y_1, \dots, y_N)$  es una hipersuperficie en el espacio de configuraciones que posee muchos mínimos correspondientes a los sitios de equilibrio para los átomos de la red. En la figura I.3 A y B corresponden a sitios de equilibrio ocupados por un átomo y una vacancia y las líneas llenas corresponden a contornos de energía potencial constante.

Cada trayectoria que va de A a B, pasa a través de un máximo. El menor de estos máximos, llamado P en la figura I.3, es el punto de ensilladura. Existe una única hipersuperficie S que pasa por P y es perpendicular a los contornos de  $\phi$  constante. Cualquier punto que alcance S desde la izquierda con una velocidad finita, cruzará a la región cercana a B. En un sistema en equilibrio hay un número definido de puntos en la región izquierda de S cercana a A,  $Q_A$ , y de puntos I (por segundo) que cruzan S desde la izquierda hacia la derecha. Así la tasa de migración de vacancias es igual a la vida media de los puntos en la región cercana a A:

$$\Omega = \frac{1}{\tau} = \frac{I}{Q_A} \quad (\text{I.33})$$

Para un sistema clásico, ya que la densidad de puntos en el espacio de fases puede ser escrita como  $\delta = \delta_0 e^{-\frac{\phi(A)}{k_B T}}$ ,  $Q_A$  esta dada por:

$$Q_A = \int_A \delta dv = \delta_0 \int_A e^{-\frac{\phi(A)}{k_B T}} dv \quad (\text{I.34})$$

donde  $\delta_0$  es una constante de normalización y la integración es hecha sobre la porción del espacio de fases a la "izquierda" de S.

En un punto dado Y que pertenece a S, el número de puntos representativos por unidad de volumen con una velocidad V dentro de un rango dV es:

$$\delta(Y, V) dV = \delta_1 \exp\left(-\frac{\phi(Y)}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{V^2}{2k_B T}\right) dy_1 \dots dy_N$$

En particular vale la relación:

$$Q_A = \int_A \int \delta(Y, V) dV dY = \delta_1 (2\pi k_B T)^{N/2} \int_A e^{-\left(\frac{\phi(Y)}{k_B T}\right)} dY \quad (I.35)$$

Igualando las expresiones (I.34) y (I.35) vemos que  $\delta_1 = \delta_0 (2\pi k_B T)^{-N/2}$ . La corriente  $I$  está dada por:

$$I = \delta_0 \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \int_S e^{-\left(\frac{\phi(Y)}{k_B T}\right)} dS \quad (I.36)$$

y la frecuencia de salto de la vacancia se obtiene de la ecuación (I.33):

$$\Omega = \delta_0 \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \frac{\int_S e^{-\left(\frac{\phi(Y)}{k_B T}\right)} dS}{\int_A e^{-\left(\frac{\phi(A)}{k_B T}\right)} dV} \quad (I.37)$$

Esta frecuencia es entonces proporcional al cociente de dos funciones de partición en el espacio de configuraciones. Este formalismo es ampliamente utilizado en la literatura para efectuar cálculos computacionales; se plantean potenciales  $\phi$  realistas que modelan correctamente las interacciones de cada sistema en particular, pudiendo ser estos anarmónicos e incluir términos de interacción de pares, de apantallamiento electrónico, etc. [4]

La integral del denominador se calcula modelando una red perfecta e introduciendo una vacancia en ella para luego dejar relajar la red a través del potencial realista. Una vez encontradas las nuevas posiciones de equilibrio, se hace una aproximación armónica (calculando la derivada segunda de  $\phi$  respecto de la posición) en un entorno del punto A.

$$\phi \approx \phi(A) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (2\pi\nu_j)^2 q_j^2$$

donde  $q_1, \dots, q_N$  y  $\nu_1, \dots, \nu_N$  son las coordenadas y las frecuencias normales.

La integral del numerador, análogamente, se efectúa introduciendo dos vacancias y un átomo en el punto de ensilladura (para representar el estado activado), que está constreñido a moverse en la superficie S. Se deja relajar el sistema (sin el grado de libertad recién enunciado) con el potencial  $\phi$  realista, para luego hacer una aproximación armónica en un entorno del punto P.

$$\Phi \sim \Phi(P) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N-1} (2\pi \nu_j)^2 q_j^2$$

las coordenadas y frecuencias normales primadas corresponden al sistema constreñido a moverse en  $S^*$ .

Sustituyendo en la expresión (I.37) tenemos la siguiente expresión para  $\Omega$ :

$$\Omega = \bar{\nu} \exp\left(-\frac{\Phi(P) - \Phi(A)}{k_B T}\right) \quad (I.38a)$$

$$\bar{\nu} = \frac{\prod_{j=1}^N \nu_j}{\prod_{j=1}^{N-1} \nu_j} \quad (I.38b)$$

que tiene la misma forma que (I.31), donde ahora la frecuencia es un promedio de las frecuencias del sistema.

Este modelo es ampliamente utilizado por quienes hacen simulaciones por computadora de propiedades de redes, sin embargo tiene sus limitaciones.

En particular la existencia del estado activado, como un estado al que se pueden asignar propiedades termodinámicas no está comprobada; asimismo se considera que esas propiedades son esencialmente idénticas a las de los estados de equilibrio salvo en la coordenada de reacción. Esto último nos lleva a que el  $\Delta G$  que se puede extraer de la ecuación (I.37) esté dado por el cociente de dos funciones de partición con distintos grados de libertad y esto no representa el trabajo hecho por ningún proceso físico simple.

### **I.9 Modelo Dinámico:**

En este modelo, desarrollado por Rice [5,6], se busca tratar el problema del salto difusivo como un problema de muchos cuerpos, pero sin utilizar el problemático estado activado.

Por otra parte, cuando se quieren hacer cálculos realistas a partir de los otros modelos, tanto en la parte entrópica como en la frecuencia media de vibración, se hacen análisis usando parámetros macroscópicos {p.ej: las constantes elásticas y la frecuencia promedio (I.38b)}, despreciando los detalles dinámicos locales, que en realidad son los que dominan en el proceso del salto, dada la proximidad del defecto.



Empecemos el cálculo considerando la expresión de Einstein para el coeficiente de difusión, ecuación (I.18'), reescribiendo la expresión para  $\Gamma$  la frecuencia de salto:

$$D = \gamma a^2 \sum_{1^{\circ}v.} \phi P(\{\delta\}) \quad (I.39)$$

donde:  $\phi$  es la fracción de sitios vacantes (si la concentración de vacancias es baja siendo posible despreciar las correlaciones entre átomo y vacancia); y  $P(\{\delta\})$  es la frecuencia de ocurrencia de una configuración en la cual el átomo central tiene una amplitud de vibración grande, orientada en la dirección apropiada y en la que hay un movimiento fuera de fase de los átomos adyacentes que permiten su paso (el símbolo  $\{\delta\}$  se refiere a dicha configuración). La suma es hecha sobre todos los átomos que pueden saltar a la vacancia; estos, en general, son los primeros vecinos, por ello se lo indica como "1°v".

Se trata a  $P(\{\delta\})$  como al producto de la frecuencia con la cual el átomo central alcanza la amplitud crítica  $q_0$ , a partir de la cual el salto ocurre, y la función de distribución de multipartícula que describe la configuración de todos los átomos involucrados cuando la alcanza, en el espacio de configuraciones crítico. Esta aproximación no es estrictamente necesaria, pero simplifica la matemática involucrada.

Se trabaja con un sistema de coordenadas fijas al cristal  $q_i$ , y se supone que los modos normales del cristal, en los cuales se han incluido el efecto de los defectos, es conocido. Así si llamamos  $q_1$  al desplazamiento sobre la línea que une al átomo central y a la vacancia,  $q_1$  escrito en coordenadas normales queda:

$$q_1 = \sum_i \alpha_{1,i} Q_i \quad (I.40a)$$

$$Q_i = \sqrt{\epsilon_i} \cos[2\pi(\nu_i + \delta_i)] \quad (I.40b)$$

Se trabajará con un cristal grande con una densidad de vacancias baja; de esta forma en cada sitio vacante existe un elemento de volumen suficientemente amplio, en el cual el movimiento de un átomo en la celda adyacente a la vacancia en una dirección arbitraria esta descorrelacionado con el movimiento de los átomos fuera de este volumen. Bajo estas circunstancias el resto del cristal funciona como un baño térmico para el subvolumen bajo consideración.

La energía  $\epsilon_i$  y la fase  $\delta_i$  del modo  $i$  sólo cambian a través de la interacción con el baño térmico. Este formalismo permite computar el comportamiento del cristal utilizando una cantidad finita de átomos e incluir al resto en las condiciones de borde cuando las fluctuaciones antedichas no puedan ser despreciadas.

Bajo estas hipótesis consideremos la primer parte de  $P(\{\delta\})$ . El átomo central salta cuando la coordenada  $q_1$  alcanza un valor crítico  $q_0$  (que es introducido como una valor arbitrario, por ejemplo la mitad de la distancia entre átomo y vacancia). Para que esto ocurra la contribución a  $q_1$  de las coordenadas normales debe satisfacer la relación:

$$\sum_i |\alpha_{1,i}| \sqrt{\epsilon_i} > q_0 \quad (\text{I.41})$$

Si hay  $n$  modos que contribuyen a la coordenada  $q_1$ , la energía total es:

$$U = \sum_{i=1}^n \epsilon_i \quad (\text{I.42})$$

donde  $n$  puede ser mucho menor que el número total de modos de la red. La simetría nos permite descartar modos y otros son quitados pues sus contribuciones son muy pequeñas. La energía mínima que satisface la ecuación (I.41) es de la forma:

$$U_0 = \frac{q_0^2}{\sum_{i=1}^n \alpha_{1,i}^2} \quad (\text{I.43})$$

Enfaticemos que  $U_0$  es la energía mínima que el átomo requiere para alcanzar la amplitud crítica y no la energía de activación.

La combinación de la condición de salto (I.41) con la expansión (I.40a) nos lleva a la siguiente definición de configuración crítica a partir de la cual el salto ocurre:

$$q_1 - q_0 = \sum_{i=1}^n \alpha_{1,i} \sqrt{\epsilon_i} \cos[2\pi(\nu_i + \delta_i)] - q_0 = 0 \quad (\text{I.44})$$

Consideremos un ensamble de subvolúmenes como el descrito, si la frecuencia con que la energía total del subvolumen fluctúa (por intercambio con el resto del cristal, que seguimos considerando como un baño térmico) es mucho mayor que la frecuencia con la cual  $q_1 - q_0$  se anula viniendo de la región  $q_1 - q_0 < 0$  (es decir la frecuencia de salto), es posible reemplazar el promedio en el ensamble por el comportamiento promedio en el tiempo de la suma (I.44).

Si llamamos  $M(\{\epsilon_i\})$  a la frecuencia de ceros de la ecuación (I.44) definida como:

$$M(\{\epsilon_i\}) = \text{frec. de } 0 \text{ de } \left\{ \frac{1}{2} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \left[ \frac{1}{\tau} \sum_{i=1}^n \alpha_{1,i} \sqrt{\epsilon_i} \cos[2\pi(\nu_i + \delta_i)] \right] - q_0 \right\}$$

el  $\frac{1}{2}$  viene de descontar los ceros que se alcanzan desde la región  $q_1 - q_0 > 0$ .

La frecuencia total a la cual el átomo alcanza la amplitud crítica  $\Gamma_1$  es igual a la probabilidad de encontrar el sistema con una energía promedio igual a la dada por la ecuación (I.42) multiplicada por la frecuencia de ceros promedio correspondiente a esa energía total, integrada sobre todos los valores de energía mayores que un límite inferior  $U_0$ , esto es:

$$\Gamma_1 = \int_{U > U_0} M \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^n \epsilon_i\right] \frac{d\epsilon_1}{k_B T} \cdots \frac{d\epsilon_n}{k_B T} \quad (\text{I.45})$$

La frecuencia de ceros de una suma trigonométrica fue encontrada por Kac [8] y es:

$$M = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\cos(q_0 x)}{y^2} \prod_{i=1}^n \left\{ J_0(\alpha_{1,i} \sqrt{\epsilon_i} x) - J_0[\alpha_{1,i} [\epsilon_i (x^2 + 4\pi y^2 v_i^2)]^{1/2}] \right\} dx dy \quad (\text{I.46})$$

Introduciendo (I.46) en (I.45) y haciendo las integraciones indicadas se llega a:

$$\Gamma_1 = \bar{v} e^{-\frac{U_0}{k_B T}} \quad (\text{I.47a})$$

donde  $U_0$  está dado por la ecuación (I.43) y la frecuencia promedio es:

$$\bar{v}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_{1,i}^2 v_i^2}{\sum_{i=1}^n \alpha_{1,i}^2} \quad (\text{I.47b})$$

Es de notar que a diferencia del modelo de Vineyard, en el cual la frecuencia de vibración del átomo central es un promedio de todas las frecuencias del sistema, en el modelo dinámico la frecuencia es ahora un promedio pesado por las  $\alpha_{1,i}$  de las frecuencias de los  $n$  modos que contribuyen al salto, que en general son modos locales altamente influenciados por la presencia del defecto hacia el que se salta, por lo que puede diferir apreciablemente del valor dado por la ecuación (I.38b).

Para completar este modelo y obtener el valor total de la frecuencia de salto atómico es necesario analizar el comportamiento del resto de los átomos que deben moverse para que la difusión ocurra.

volumen  $d\tau_1$  alrededor de  $q_1, \dots$  y una molécula  $h$  en un elemento de volumen  $d\tau_h$  alrededor de  $q_h$  está dada por:

$$P^{(h)}(q_1, \dots, q_h) = \frac{\int \dots \int e^{-\frac{U}{k_B T}} d\tau_{h+1} \dots d\tau_N}{\int \dots \int e^{-\frac{U}{k_B T}} d\tau_1 \dots d\tau_N} \quad (\text{I.48})$$

En un cristal la densidad de probabilidad de muchos cuerpos puede ser expresada como el producto de la densidad de probabilidades en el espacio de pares. A diferencia del caso de gases y líquidos, este principio de superposición es exacto en un cristal armónico. A fin de ilustrar esto consideremos que sólo dos átomos deben moverse para proveer un agujero suficientemente grande para la difusión. La densidad de probabilidad en el espacio triplete puede ser descompuesta como:

$$P^{(3)}(q_1, q_2, q_3) = \frac{P^{(2)}(q_1, q_2) P^{(2)}(q_1, q_3) P^{(2)}(q_2, q_3)}{P^{(1)}(q_1) P^{(1)}(q_2) P^{(1)}(q_3)} \quad (\text{I.49})$$

Es conveniente definir la función de correlación de pares  $g_{kl}^2$  como:

$$P^{(2)}(q_k, q_l) = P^{(1)}(q_k) P^{(1)}(q_l) g_{kl}^2 \quad (\text{I.50})$$

y así poder reescribir (I.49) de la forma:

$$P^{(3)}(q_1, q_2, q_3) = P^{(1)}(q_1) P^{(1)}(q_2) P^{(1)}(q_3) g_{12}^{(2)} g_{13}^{(2)} g_{23}^{(2)} \quad (\text{I.51})$$

de acuerdo a la ecuación (I.48) la función de correlación de pares queda:

$$g_{kl}^{(2)} = v^2 \frac{\int \dots \int e^{-\frac{U}{k_B T}} d\tau_1 \dots d\hat{\tau}_k \dots d\hat{\tau}_l \dots d\tau_N}{\int \dots \int e^{-\frac{U}{k_B T}} d\tau_1 \dots d\tau_N} \quad (\text{I.52})$$

el sombrero indica que sobre esa variable no se integra, y es:

$$v P^{(1)} = e^{-\frac{U_k}{k_B T}} \quad (\text{I.53})$$

donde  $U_k$  es la energía requerida para poner a la partícula  $k$  a una distancia  $q_k$  de su punto de equilibrio en la red y  $v$  es el volumen disponible para un átomo, el volumen de una celda. Escribiendo la energía total del cristal como:

$$2U = \sum_{i < j} a_{ij} q_i q_j \quad (1.54)$$

la integral del denominador de la ecuación (I.52), haciendo un análisis con los modos normales de los  $N$  átomos, nos conduce a un resultado bien conocido:

$$\prod_{\mu=1}^{3N} \left[ \frac{k_B T}{2\pi m v_{\mu}^2} \right]^{1/2}$$

La integral del numerador requiere de un análisis diferente en el cual las coordenadas de las partículas  $k$  y  $l$  son omitidas de la diagonalización de la forma cuadrática. Las cuentas involucradas en este proceso son extensas y están detalladas en [5] y [6], nosotros las omitiremos.

Finalmente se tiene que:

$$P^{(h)} = \prod_j e^{-\frac{U_j}{k_B T}} \prod_{(k>l)} g_{kl}^{(2)}(q_k, q_l) \quad (I.55)$$

La expresión del coeficiente de difusión, reemplazando en la ecuación (I.39) las expresiones (I.47a) y (I.55) queda:

$$D = \gamma a^2 \phi \int \left\{ \sum_{ij}^{1 \cdot v} \bar{v} e^{-\frac{U_0}{k_B T}} \prod_j e^{-\frac{U_j}{k_B T}} \prod_{k>l} g_{kl}^{(2)}(q_k, q_l) \prod_{j=1} \delta(q_j - q_{j0}) \right\} dq_j \quad (I.56)$$

Los valores críticos  $q_{j0}$ , que son los desplazamientos del resto de los átomos para que la difusión ocurra, quedan fijados por la elección de  $q_0$  y por la geometría del sistema. En rigor de verdad la integración sobre las variables  $q_j$  debería ser hecha sobre todos los valores mayores que  $q_{j0}$ , pero dado que la probabilidad de que  $q_j$  alcance el valor  $q_{j0}$  es de por sí pequeña, la probabilidad de que alcance un valor mayor puede ser despreciada y así, introducir la delta de Dirac.

A fin de reobtener una expresión de tipo Arrhenius para el coeficiente de difusión, vamos a definir el potencial de fuerza media  $W_{kl}$  de la siguiente forma:

$$W_{kl} = \Delta H_{kl} - T \Delta S_{kl} = -k_B T \ln[g_{kl}^{(2)}] \quad (I.57)$$

y así reemplazando también la fracción de sitios vacantes  $\Phi$  por su expresión en función de la entalpía y la entropía de formación de vacancias  $\Delta H_v$  y  $\Delta S_v$ , la expresión de D queda:

$$D = \gamma a^2 \nu \exp\left[-\frac{U_0 + \sum_j U_j}{k_B T}\right] \exp\left[-\frac{\sum_{k>1} W_{kl}}{k_B T}\right] \exp\left[-\frac{\Delta H_v - T\Delta S_v}{k_B T}\right] \quad (\text{I.58})$$

Si ahora definimos la entalpía de activación como:

$$\frac{\partial \ln D}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta \tilde{H}}{k_B T} \quad (\text{I.59})$$

rápidamente encontraremos que:

$$\Delta \tilde{H} = U_0 + \sum_j U_j + \sum_{k>1} \Delta H_{kl} + \Delta H_v \quad (\text{I.60})$$

En forma similar la entropía de activación puede ser definida:

$$\Delta \tilde{S} = \Delta S_v + \sum_{k>1} \Delta S_{kl} \quad (\text{I.61})$$

para finalmente reobtener la expresión de Arrhenius (I.28), pudiendo calcularse los valores de  $D_0$  y  $Q$  a partir del conocimiento de las funciones de correlación de pares  $g_M^2$ . El cálculo de estas funciones de correlación no es directo, motivo por el cual este modelo no ha sido tan utilizado en la literatura como el modelo de Vineyard; sin embargo es sumamente interesante dado que permite proveer una única definición para todos los parámetros involucrados en la fórmula semiempírica (I.28) y su cálculo a partir de las relaciones microscópicas, teniendo especial interés el hecho de poder relacionar el factor preexponencial  $D_0$  directamente con los modos localizados en la vacancia y que participan en el salto.

## BIBLIOGRAFIA:

- [1] Y. Adda et J. Philibert: "La diffusion dans les solides" Presses Universitaires de France (1966).
- [2] P.G. Shewmon: "Diffusion in solids", Mc Graw-Hill Book Company (1963).
- [3] G.H. Vineyard: J. Phys. Chem. Solids 3 (1957) 121.
- [4] A.M. Monti: Phys. Rev. B, (1991)
- [5] S.A. Rice: Phys. Rev. 112 (1958) 3.
- [6] O.P. Mantey and S.A. Rice: Phys. Rev. 117 (1960) 3.
- [7] C. Zener: Jour. of App. Phys. 22 4 (1951).
- [8] M. Kac: J. Math 65 (1943) 609.

**DIFUSION EN LOS ELEMENTOS DEL  
GRUPO IV-B**

Ti, Zr y Hf son elementos del grupo IV-B de la tabla periódica que tienen importantes aplicaciones en tecnologías de avanzada: industria aeroespacial e industria nuclear. Ti y sus aleaciones, en la industria aeroespacial; Zr y sus aleaciones, como material de envainado de elementos combustibles y tubos de presión de los reactores CANDU; Hf para barras de control y otros usos en el reactor.

La importancia de los estudios de difusión en estos materiales surge claramente entonces, pues en la mayoría de los procesos metalúrgicos a que se verán sometidos habrá transporte de materia.

La obtención de la dependencia de las difusividades con la temperatura y, por ende, de los parámetros  $Q$  (energía de activación) y  $D_0$  (factor de frecuencia) es de gran importancia ya que dicha dependencia contiene información sobre las propiedades de los defectos involucrados en el proceso, como por ejemplo sus energías de formación y migración. Esta información es utilizada en el modelado de creep y crecimiento de aleaciones de Zr bajo irradiación cuya comprensión es de vital importancia para predecir la performance de componentes estructurales en reactores nucleares y en muchas otras aplicaciones de interés tecnológico.

Los tres elementos tienen similares, aunque anómalas, propiedades termofísicas [1]:

- \* La estructura del cristal a altas temperaturas (bcc) es dinámicamente inestable a bajas temperaturas, donde la estructura es hcp.
- \* Los coeficientes de autodifusión de la fase bcc no siguen una ley de Arrhenius [2]<sup>1</sup>.
- \* Las constantes elásticas para la fase hcp muestran una fuerte dependencia con la temperatura [3], la cual no es originada en la expansión térmica [4].
- \* Un análisis de la capacidad calorífica  $C_v$ , teniendo en cuenta interacciones de tipo electrón-fonón y la dependencia con la energía de la densidad de estados electrónicos, muestran que la frecuencia fonónica promedio en la fase hcp decrece rápidamente cuando la temperatura crece, mientras que en la fase bcc se incrementa. La cantidad  $C_p - C_v$  es pequeña, lo cual prueba que los corrimientos en las frecuencias fonónicas no están relacionados en forma primaria con la expansión térmica.

Todos estos elementos, junto con la reciente medición de la autodifusión en  $\alpha$ -Zr [5], hacen que nos planteemos si el comportamiento anómalo en difusión encontrado en la fase bcc, y que es descrito en el Capítulo II, es extensible a la fase hcp, hecho que discutiremos en el capítulo III.

---

<sup>1</sup> El comportamiento del Hf en autodifusión sólo puede ser estudiado en un rango de temperaturas muy estrecho de temperaturas, dado que la  $T_m = 0.8 T_{0.0}$ , motivo por el cual apartamientos a la ley de Arrhenius son difíciles de detectar.



## CAPITULO II: DIFUSION ANOMALA EN LA FASE bcc:

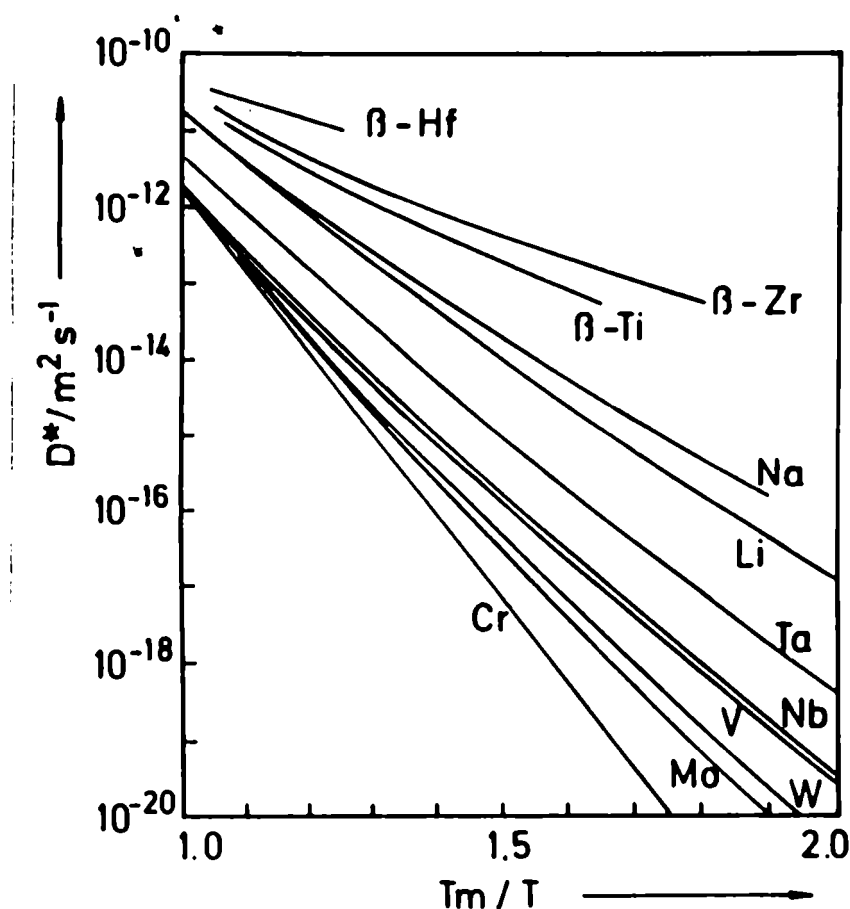


Figura II.1: Dependencia con  $T$  de la autodifusión en metales bcc [9]. La temperatura en el gráfico de Arrhenius está normalizada al punto de fusión  $T_m$ .

elementos de los grupos IV, V y VI-B (figura II.1) muestran que los valores de las difusividades pueden encontrarse en un amplio rango que cubre siete órdenes de magnitud y que, con excepción del Cr, la representación en un gráfico de Arrhenius es curva.

Este apartamiento de las reglas semiempíricas de la sección I-7, es llamado comportamiento "anómalo" y, como vemos, los elementos del grupo IV-B son los más "anómalos", es decir, presentan mayor curvatura y menores  $Q$  y  $D_0$ .

También se detecta un comportamiento anómalo en otros metales bcc como  $\delta$ -Ce,  $\Gamma$ -La,  $\beta$ -Zr,  $\beta$ -Gd,  $\Gamma$ -Yb,  $\Gamma$ -U y  $\epsilon$ -Pu, todos los cuales presentan una (o varias) transformación de la fase bcc a fase hcp.

Experimentos de autodifusión en la fase de alta temperatura de los metales de transición del grupo IV-B,  $\beta$ -Ti [6],  $\beta$ -Zr [7] y  $\beta$ -Hf [8] exhiben una pronunciada curvatura en sus gráficos de Arrhenius ( $\ln D$  vs  $1/T$ ) para los dos primeros como se muestra en la figura II-1; teniendo, especialmente a temperaturas cercanas a la de transición de fase, valores inusualmente bajos de  $Q$  y  $D_0$ .

Por otro lado, difusividades comparativamente bajas, con altos valores de  $Q$  y  $D_0$  son obtenidos en estudios de metales en el grupo VI-B, Cr y Mo. Estudios en

### **II-1: Mecanismos de la difusión anómala:**

Diferentes modelos y mecanismos de difusión han sido propuestos a fin de comprender la difusión anómala. Podemos separarlos en dos grandes grupos:

Uno supone que a la difusión vía monovacancias se le superpone la influencia de un segundo defecto que comienza a ser dominante a partir de una cierta temperatura. Esta influencia podría estar dada por un exceso de vacancias producida por impurezas, como el oxígeno, por dislocaciones y/o por divacancias. En estos casos sería:

$$D(T) = D_{01} e^{-\frac{Q_1}{k_B T}} + D_{02} e^{-\frac{Q_2}{k_B T}} \quad (\text{II.1})$$

donde los subíndices 1 corresponden a las contribuciones de las monovacancias y los 2 a los del defecto considerado responsable.

El segundo grupo postula que el comportamiento anómalo se debe a una dependencia de la entropía y la entalpía de activación con la temperatura, siendo el mecanismo de monovacancias el único mecanismo actuante.

Las explicaciones aportadas por el primer grupo han sido desechadas, habiéndose acumulado un amplio cuerpo de datos para ello.

Distintas experiencias en Ti y Zr, que van desde la limpieza de la superficie con sputtering y depósito de radiotrazador en la misma atmósfera en que se realizaron los recocidos de difusión, sin contacto con el aire, a fin de reducir al mínimo el contenido de oxígeno; hasta incrementos en el contenido de este último desde 100 wt ppm hasta 770 wt ppm, no provocaron cambios significativos en las difusividades medidas [10].

Se especulaba con que un gran número de dislocaciones se producen al calentar las muestras desde temperatura ambiente hasta la temperatura de difusión pasando por la temperatura de transición de fase  $T_{\alpha-\beta}$ . En particular, para explicar los valores de las difusividades en  $\beta$ -Zr y  $\beta$ -Ti, haría falta una inusual cantidad de dislocaciones, del orden de  $10^{10}$  a  $10^{11}$  por  $\text{cm}^2$ . Además experiencias en las que se deposita el radiotrazador in situ a la misma temperatura de difusión, haciéndose el recocido a continuación no muestran diferencias ni con las experiencias en que se calienta desde temperatura ambiente, ni con experiencias sobre muestras que han sido cicladas varias veces a través de la transición  $\text{bcc} \rightarrow \text{hcp}$  a fin de incrementar (supuestamente) la densidad de dislocaciones [11 y 12].

Finalmente, la contribución de divacancias al proceso de difusión, debería hacerse

importante a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión  $T_m$ , a la cual el número de divacancias aumenta. Sin embargo es a temperaturas próximas a  $T_{\alpha-\beta}$  cuando los valores de  $Q$  y  $D_0$  se alejan más de las reglas empíricas. Por otra parte evidencia directa obtenida por scattering quasi-elástico de neutrones en  $\beta$ -Ti a 1730 °K [13] demuestra que la autodifusión ocurre vía monovacancias.

Todas estas experiencias confirman que las explicaciones deberán encontrarse en el segundo grupo antes mencionado.

## ***II-2: El origen de la autodifusión anómala en metales IV-B:***

Una vez aceptado que el mecanismo operante en la autodifusión es el de monovacancias, distintos modelos intentaron explicar la dependencia con la temperatura de la entalpía  $H_v$  y la entropía  $S_v$  de formación de vacancias.

El modelo de Gilder y Lazarus [14] asocia esta dependencia a un defecto tipo vacancia altamente relajado en el cual la anarmonicidad de los modos de la red elevan el coeficiente de expansión térmica del defecto. Este modelo está basado esencialmente en experimentos de la dependencia con la presión de la autodifusión de Zn y Cd, donde el coeficiente de expansión térmica de la vacancia relajada  $\beta_v$  observado es mucho mayor que el coeficiente  $\beta_0$  correspondiente a la red perfecta. El modelo propone una dependencia del tipo  $\beta_v \propto T^{-1}$  para todos los metales y se ajusta bien a la dependencia con la temperatura de la autodifusión de Na, K, Ag, Zn y Cu. Sin embargo el modelo no puede explicar las curvaturas en  $\beta$ -Ti, dado que sería necesario que  $\beta_v$  tomara valores de 6 a 8 órdenes de magnitud mayores que los encontrados para Zn y Cd.

El modelo de Aaronson y Shewmon [15] parte de un resultado de Zener [16] que predice que la constante elástica  $\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$  decrecería a cero si un metal bcc que transforma a una estructura compacta a bajas temperaturas es llevado a la temperatura de transformación. Aaronson y Shewmon demuestran que si esta predicción es correcta entonces la entalpía de activación para la migración de monovacancias se aproxima a cero también, lo que podría explicar el decrecimiento de  $Q$  y  $D_0$  cuando la temperatura decrece en  $\beta$ -Ti y  $\beta$ -Zr. Este modelo no ha podido ser confirmado experimentalmente; por otra parte, las constantes elásticas están asociadas a comportamientos promedio macroscópicos de la red, mientras que, como hemos razonado en el primer capítulo, el salto de la vacancia a primeros vecinos está esencialmente relacionado con modos de vibración localizados por el defecto.

Los trabajos de Sanchez y De Fontaine [17] marcaron un considerable progreso

en la comprensión de la autodifusión "anómala". Ellos sugieren que el incremento en la difusividad en metales bcc IV-B está relacionado con la habilidad de estos metales de formar una fase metaestable  $w$  que favorece el proceso de difusión.

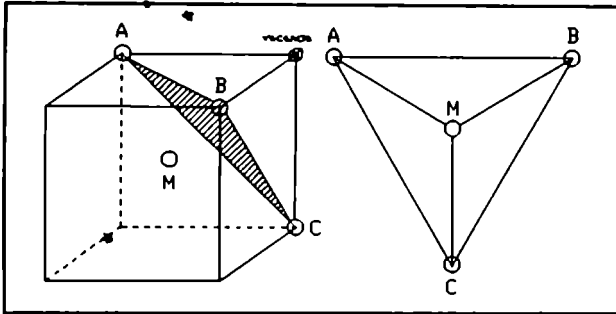


Figura II.2: Relación entre saltos a primeros vecinos en la red bcc y la estructura de los embriones  $w$ .

Una característica de esta fase  $w$  es la formación de una ligadura trigonal entre los átomos de dos planos (111) adyacentes, dejando un tercer plano inalterado. Es de notar que esta configuración es idéntica a la del complejo activado correspondiente al salto de una vacancia en una estructura bcc. La situación es mostrada en la figura II.2. Para que el átomo  $M$  intercambie su lugar con la vacancia debe pasar a través de dos configuraciones atómicas triangulares, una a un tercio ( $ABC$ ) y la otra a dos tercios de la distancia de salto; ambos representan puntos de ensilladura del proceso de salto. La configuración activada de  $M$  en el primer punto de ensilladura representa la unidad estructural de la fase  $w$  y es llamada embrión  $w$ . Si estos embriones  $w$  son formados por fluctuaciones atómicas cooperativas en el proceso de formación de esta fase, la entalpía de migración de vacancias se reducirá. Cerca de la temperatura de transición  $\beta$ - $w$ ,  $T_w$ , la energía de formación de los embriones  $w$   $G^w$  será muy pequeña, por lo cual habrá una alta concentración de complejos activados respecto de los metales bcc normales, aumentando en esta forma la difusividad a bajas temperaturas. A altas temperaturas la concentración de embriones  $w$  decrece, haciéndose más "normales" los valores de  $Q$  y  $D_0$ .

Sanchez y De Fontaine postulan una relación entre  $G^w$  y la entalpía de migración de vacancias normal  $G_v$  del tipo:

$$G^w = G_m \left( 1 - \frac{T_w}{T} \right) \quad (\text{II.2})$$

Una combinación de esta expresión con la ecuación (I.28) conduce a:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{H_m T_w}{k_B T^2}\right)$$

siendo:

$$Q = H_m + H_v - T_w S_m \quad (\text{II.4})$$

Baños en experimentos que indican la existencia de estructuras tipo  $w$  bien arriba de la temperatura de transición, Sanchez y De Fontaine calcularon la concentración de embriones  $w$  como función de  $T$  y la compararon con los datos de autodifusión en  $\beta$ -Zr. Para obtener una buena concordancia tuvieron que agregar un segundo tipo de complejo activado, que denominaron normal y que asociaron con los que existirían si no hubiese fase  $w$ . De esta forma pudieron expresar  $D(T)$  como la suma de dos términos exponenciales, lo cual es esencialmente distinto de la ecuación (II.3) del modelo. Además este procedimiento no se justifica ya que no hay diferencia formal ni medible entre ambos tipos de complejos activados.

No obstante, y dado que hay evidencias experimentales de la existencia de embriones  $w$  a altas temperaturas, este trabajo muestra una conexión entre la difusión anómala y la transición de fase  $\beta \rightarrow w$ , lo cual está íntimamente relacionado con una inestabilidad de la red, común a las estructuras bcc al ser sometidas a esfuerzos en la dirección  $\langle 111 \rangle$ . De esta inestabilidad resulta un mínimo local en la curva de dispersión de fonones del modo LA  $\langle 111 \rangle$  [18], que actualmente es considerado como la llave para comprender, no sólo el comportamiento en difusión de los metales IV-B bcc, sino de todos los metales bcc en general.

### ***II-3: Ablandamiento fonónico y comportamiento en difusión en metales bcc:***

El modo LA  $\frac{2}{3} \langle 111 \rangle$  está directamente relacionado con el proceso de salto a un primer vecino como se muestra en la figura II.3. Desplazamientos de los planos  $\langle 111 \rangle$  son excitados por este modo de forma que dos planos adyacentes (2 y 3) se mueve uno hacia otro dejando el 1 sin cambios. Este desplazamiento facilita la promoción del átomo central migrante a través del punto de ensilladura hacia la posición de la vacancia. De hecho la formación de la fase  $w$  puede verse como un desplazamiento de este tipo lo suficientemente grande como para hacer colapsar dos planos  $\langle 111 \rangle$ . Se espera, entonces, un incremento en el ablandamiento de este modo a medida que la temperatura se aproxima a  $T_w$ . El decrecimiento de la frecuencia de este modo está directamente relacionado con una reducción de las fuerzas de restauración para desplazamientos atómicos en las direcciones  $\langle 111 \rangle$ , lo que resulta en un decrecimiento de la entalpía libre de migración de los metales bcc.

Hasta el momento sólo se ha desarrollado una expresión muy simple [9] a fin de relacionar las componentes de las fuerzas de restauración en el modo LA  $\frac{2}{3} \langle 111 \rangle$  y  $H_m$

en metales bcc, relación que pasamos a detallar.

Si llamamos  $u_{2/3}$  a la amplitud del desplazamiento de este modo, la energía correspondiente (en la aproximación armónica es  $u_{2/3} \ll a$ : parámetro de red) es:

$$\Delta E_{2/3} = \frac{m\omega_{2/3}^2 u_{2/3}}{2} \quad (\text{II-5})$$

siendo  $m$  la masa atómica y  $\omega_{2/3} = 2\pi\nu_{2/3}$  la frecuencia del modo, la cual es obtenida de la rama longitudinal acústica  $\langle 111 \rangle$  con un vector de onda reducida  $q = 2/3 \cdot 2\pi\sqrt{3}/a$ . La cantidad  $m\omega_{2/3}^2$  depende de las componentes de las fuerzas de restauración de este modo y describe, en primera aproximación, la interacción mutua entre el átomo central con los tres átomos en el primer punto de ensilladura.

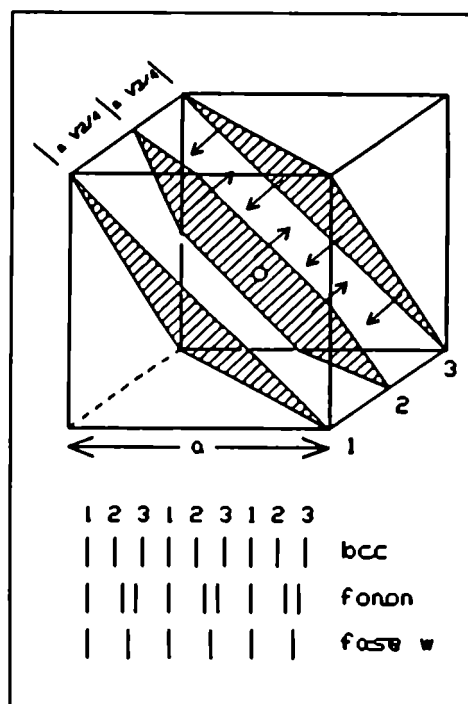


Figura 11.3: Desplazamiento de los planos  $\langle 111 \rangle$  asociados con el modo fonónico LA  $2/3 \langle 111 \rangle$ .

El salto difusivo, según lo propuesto por Flynn [19], ocurrirá si la amplitud del movimiento de un átomo vecino a la vacancia excede un cierto valor crítico  $\Delta u$ :

$$\frac{\langle \Delta u^2 \rangle}{a^2} = c_1 \quad (\text{II-6})$$

siendo  $c_1$  una constante para todos los metales que tengan la misma estructura.

Para temperaturas mayores que la temperatura de Debye  $\Theta_D$ , el cuadrado del desplazamiento térmico relativo es expresado como:

$$\frac{\langle \Delta u^2 \rangle}{a^2} = \frac{9 k_B T}{a^2 m \omega_D^2} \quad (\text{II-7})$$

$\omega_D$  es la frecuencia de Debye.<sup>2</sup>

Si hacemos la aproximación de que el modo LA  $2/3 \langle 111 \rangle$  es el único que contribuye al salto, se puede reemplazar  $\Delta u$  en la ecuación (II-6) por  $u_{2/3}$ . De esta forma se puede pensar al salto difusivo en una estructura bcc como un proceso *inducido por fonones*, que ocurre cuando la amplitud del desplazamiento del átomo central en el modo fonónico LA  $2/3$

<sup>2</sup> En el modelo de Debye sin embargo, la red es tratada como un medio elástico isótropo continuo, donde las propiedades anisotrópicas del espectro de vibración del cristal real son despreciadas.

$\langle 111 \rangle$  excede un cierto valor crítico. De esta forma la entalpía de migración  $H_m$  puede ser estimada a partir de las ecuaciones (II.5) y (II.7):

$$H_m = \frac{C_1}{2} m \omega_{2/3}^2 a^2 \quad (\text{II.8})$$

A fin de obtener una expresión más general para  $H_m$  aplicaremos el criterio empírico de Lindemann [17] que propone que en el punto de fusión  $\frac{\langle \Delta u^2 \rangle}{a^2}$  es una constante para todos los metales, lo que nos lleva a que la ecuación (II.7) en  $T_m$  tome la expresión:

$$\phi^2 = \frac{9 k_B T_m}{m a^2 \omega_D^2} \quad (\text{II.9})$$

El valor de la constante  $\phi$  es aproximadamente 0.11. En analogía con esta regla de Lindemann, que es válida para un medio continuo e isótropo, es posible hallar una expresión similar para el desplazamiento térmico cuadrático del átomo resultante de vibraciones en la dirección  $\langle 111 \rangle$ , reemplazando  $\omega_D$  por la frecuencia  $\omega_{0.1}$  de la rama fonónica LA  $\langle 111 \rangle$  con vector de onda  $q = \frac{2\pi \cdot 0.1}{a\sqrt{3}}$  [la cual es elegida como representativa del comportamiento elástico continuo del material en la dirección  $\langle 111 \rangle$ ] en la ecuación (II.9); esto nos conduce a:

$$T_m = c_2 m \omega_{0.1}^2 a^2 \quad (\text{II.10})$$

Como se ilustra en la figura II.4 la ecuación (II.10) es cumplida bastante bien por los metales bcc. Dividiendo (II.8) por (II.10) llegamos a una relación semiempírica simple para  $H_m$ :

$$\frac{H_m}{T_m} = \frac{C_1}{2 C_2} \left( \frac{\omega_{2/3}}{\omega_{0.1}} \right)^2 \quad (\text{II.11})$$

La figura II.5 muestra un gráfico de  $Q = H_v + H_m$  normalizado a  $T_m$  versus el cuadrado del cociente de frecuencias  $\frac{\nu_{2/3}}{\nu_{0.1}}$ , encontrándose una

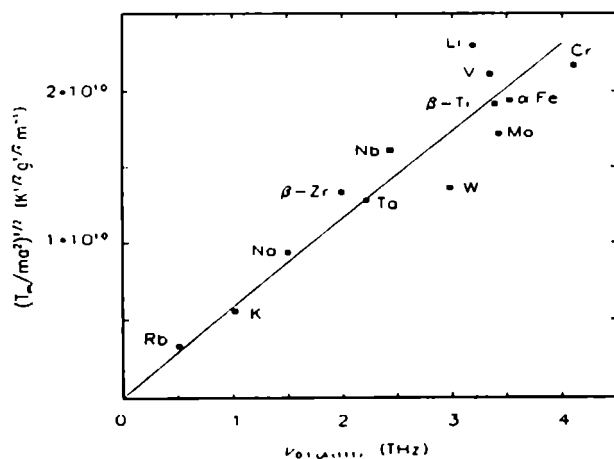


Figura 11.4: Relación entre  $T_m$  y la frecuencia  $\omega_{0.1}$  LA  $\langle 111 \rangle$  en metales bcc de acuerdo a (II.10).

buena correlación lineal. Los valores de  $\nu_{2/3}$  y  $\nu_{0.1}$  fueron obtenidos en experiencias de scattering inelástico de neutrones. Como la mayor parte de estos experimentos fueron realizados

a temperatura ambiente, los valores de  $Q$  seleccionados fueron los correspondientes al rango de bajas temperaturas de los respectivos gráficos de Arrhenius.

La correlación de la figura II.5 muestra que el comportamiento en difusión de todos los metales bcc se relaciona sistemáticamente con sus frecuencias fonónicas LA  $\frac{2}{3} \langle 111 \rangle$ , siendo los metales del grupo IV-B los que tienen valores más bajos de  $Q$ , esto es mayor ablandamiento fonónico. En adelante trataremos de explicar porque.

Como ya dijimos hay una estrecha relación entre  $H_m$  y las componentes de las fuerzas atómicas restitutivas de este modo fonónico.

Así, el amplio espectro de valores de autodifusión (figura II.1) resulta de un

cambio sistemático en las fuerzas restitutivas de los desplazamientos en la dirección  $\langle 111 \rangle$ . En los metales alcalinos el ablandamiento de este modo es simplemente un efecto de la geometría de la misma estructura bcc. En los metales de transición se agrega un efecto adicional, ya que la interacción ión-ión puede ser tanto apantallada como reforzada, dependiendo del grado de localización de la carga de los electrones  $d$  en la dirección  $\langle 111 \rangle$ .

La relación entre la distribución de la densidad de cargas de los electrones  $d$  y las componentes anisotrópicas de las fuerzas ión-ión es estudiada por Ho et.al. [21]. En particular en  $\beta$ -Zr la densidad de carga está concentrada en las ligaduras  $d$ , las cuales forman una cadena a lo largo de la dirección  $\langle 111 \rangle$  con muy poca interacción entre cadenas vecinas. Debido a esto, las fuerzas iónicas restitutivas se ven fuertemente apantalladas, resultando entonces una fuerte disminución en el valor de la frecuencia de la rama fonónica LA  $\frac{2}{3} \langle 111 \rangle$  (ver figura II.6-b).

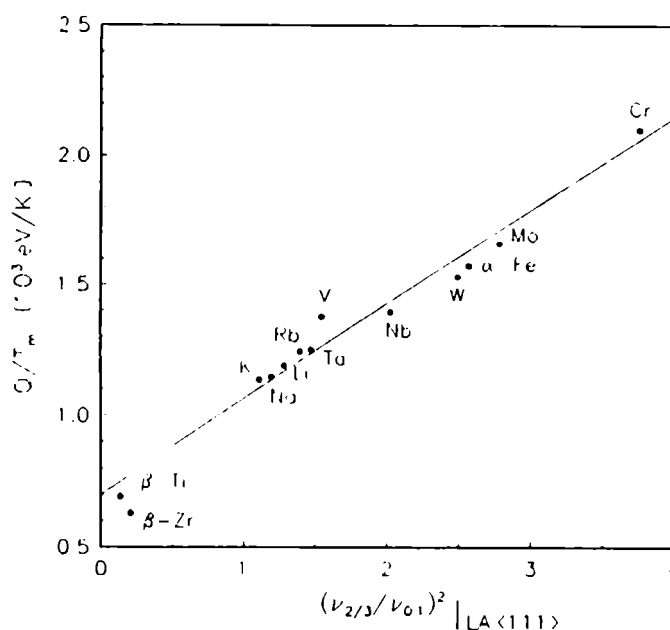


Figura II.5: Relación entre  $Q$  para autodifusión en metales bcc y el cuadrado de  $v_{2/3}$ .  $Q$  es normalizada a  $T_m$  y  $v_{2/3}$  a  $v_{01}$ .



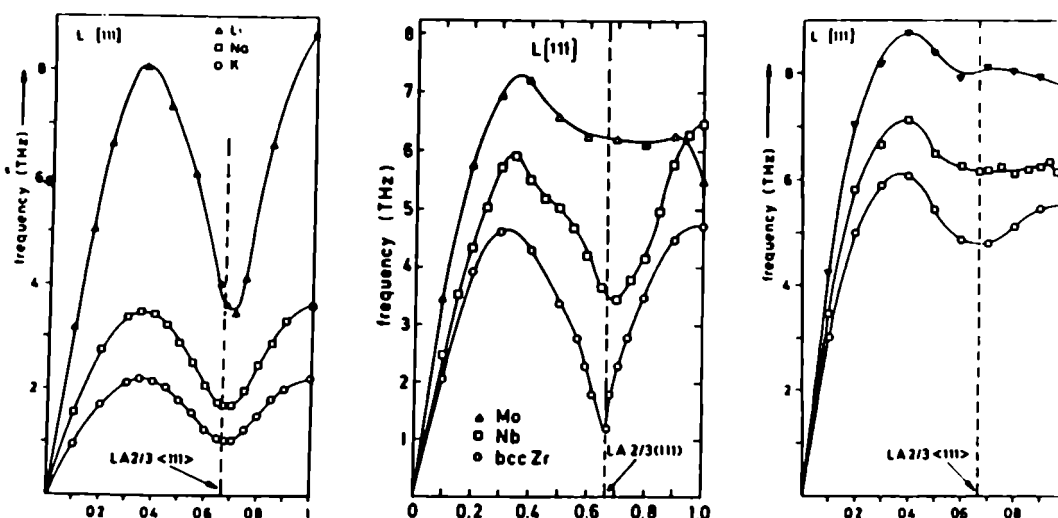


Figura 11.6: Curvas de dispersión de fonones LA  $\langle 111 \rangle$  en metales bcc: a) Metales alcalinos. b) (Mo, Nb,  $\beta$ -Zr). c) Metales del grupo VI-B.

En Nb, perteneciente al grupo V-B, el apantallamiento es mucho menos efectivo, mientras que cuando vamos al grupo VI-B, como en el caso del Mo, los estados d extra aumentan las fuerzas restitutivas iónicas y reducen el ablandamiento del modo. Desde el punto de vista de la difusión ese endurecimiento de la red se refleja en un aumento de la entalpía de migración.

En cuanto a la variación con la temperatura, la contribución más importante a la curvatura del gráfico de Arrhenius (al menos en metales IV B) es la dependencia con la temperatura de la entalpía de migración  $H_m$  [22].  $H_m$  puede decrecer (en metales IV B) o incrementarse (Mo, Cr) con el descenso de la temperatura, de acuerdo a que haya una futura desestabilización (IV B) o estabilización (Cr, Mo) de la red con respecto a los desplazamientos atómicos de baja frecuencia en la dirección  $\langle 111 \rangle$ . No obstante un modelo formal incluyendo esta dependencia con la temperatura no ha sido desarrollado aún.

#### ***II-4: Una posible continuación al problema de la fase bcc:***

Como acabamos de ver existe la suficiente evidencia experimental como para determinar cuales son las causas de las distintas curvaturas en los gráficos de Arrhenius para la autodifusión en el caso de la fase bcc. El modelo planteado por Herzig et al. explica satisfactoriamente la relación entre los valores de la autodifusión a temperaturas cercanas a  $T_{\alpha-\beta}$  en los distintos elementos de la Tabla Periódica; sin embargo el modelo deberá continuarse hasta formalizar la dependencia con la temperatura del coeficiente de difusión.

En efecto, es posible extender la validez de la ley de Arrhenius cuando sus parámetros dependen de la temperatura. Volvamos a la expresión (I.29) para la densidad de vacancias en equilibrio térmico:

$$N_V = e^{\left[\frac{\Delta S_V}{k_B}\right]} \cdot e^{-\left[\frac{\Delta H_V}{k_B T}\right]}$$

y supongamos que la entalpía de formación depende de la temperatura, entonces en lugar de obtener  $H_V$  de la pendiente del gráfico lineal del  $\ln(N_V)$  versus  $1/k_B T$ , la obtendremos de la derivada:

$$-\frac{\partial \ln(N_V)}{\partial(1/k_B T)} = T^2 \left( \frac{\partial S_V}{\partial T} \right) - T \left( \frac{\partial H_V}{\partial T} \right) + H_V = H_V(T) \quad (\text{II.12})$$

donde hemos usado la relación termodinámica  $S = -(\partial G / \partial T)_p$  de la que se desprende que  $T(\partial S / \partial T)_p = (\partial H / \partial T)_p$ . Se puede hacer una cuenta análoga para la entalpía asociada a la migración de acuerdo al formalismo elegido para modelar la dependencia de  $D$  con la temperatura. De esta forma se puede obtener  $Q$  a partir de:  $Q = H_V + H_M = \frac{\partial [\ln D]}{\partial(1/k_B T)}$

A partir de relaciones termodinámicas generales y de esta expresión para  $Q$ , es posible obtener una expresión análoga para  $S_V$  y  $S_M$ . En este punto, si pensamos el problema desde el punto de vista del modelo de Rice, comentado en la sección 1.9, creemos que es posible formalizar correctamente la dependencia de  $D$  con la temperatura en el caso de los bcc anómalos.

Empecemos por notar que la propuesta de Herzig de reemplazar  $\Delta U$  en la ecuación (II.6) por  $\Delta U_{2/3}$  es equivalente a considerar que sólo un modo normal (el LA  $\frac{2}{3} <111>$ ) contribuye a la coordenada  $q_1$  de salto definida en las ecuaciones (I.40a y b). Por otra parte, el criterio de Flynn [19] de la ecuación (II.6) está fijando el valor crítico de la coordenada  $q_0$  que requiere el modelo de Rice.

A partir de esta equivalencia es posible estudiar el comportamiento de  $D_0$  con la temperatura en forma sencilla. Recordemos que la expresión para  $D_0$  en el modelo de Rice está dada por:

$$D_0 = \gamma a^2 \bar{v} \exp(\Delta \tilde{S}) = \gamma a^2 \bar{v} \exp\left(\Delta S_V + \sum_{k>1} \Delta S_{k1}\right) \quad (\text{II.13})$$

en donde  $\bar{\nu}$  es un promedio pesado de las frecuencias de los modos normales que contribuyen al salto, en este caso simplemente la frecuencia del modo LA  $\frac{2}{3} \langle 111 \rangle$ . El bajo valor de  $D_0$  a temperaturas cercanas a  $T_{\alpha-\beta}$  puede entonces relacionarse directamente con la baja frecuencia de este modo, como la medida en  $\beta$ -Zr por Stassis et al. [18]. (La contribución del término entrópico no es considerada por el momento, pero no hay que descartarla).

El posterior incremento del valor de  $D_0$  podría estudiarse al conocerse la variación de la curva de fonones con la temperatura. Recientemente se efectuaron mediciones de los espectros fonónicos con la técnica de dispersión inelástica-coherente de neutrones para  $\beta$ -Ti [23],  $\beta$ -Zr [24] y  $\beta$ -Hf [25] para distintas temperaturas.

Las variaciones con la temperatura de la frecuencia de los fonones LA  $\frac{2}{3} \langle 111 \rangle$  medidas son insignificantes y no alcanzan para justificar el aumento en  $D_0$ . Sin embargo se ha encontrado que otras ramas fonónicas como la  $T_1[\xi \xi 0]$  y la  $T_1[\xi \xi 2\xi]$ , son fuertemente dependientes de la temperatura. La forma más sencilla de pensar el problema es considerar que otros modos, que si dependan de la temperatura y tengan una componente en la dirección de salto, comienzan a activarse y se incorporan a la sumatoria (I.47b) que define a  $\bar{\nu}$  con frecuencias propias mayores que la del modo LA  $\frac{2}{3} \langle 111 \rangle$ .

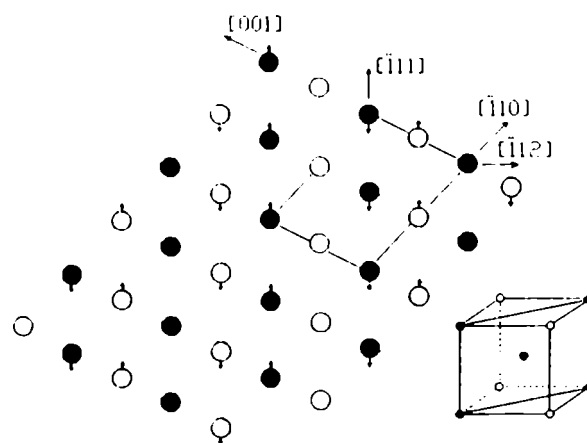
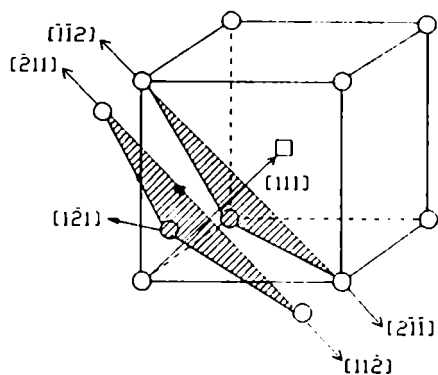


Figura II.7

La manera exacta de tratar el problema es calcular como se modifica la energía total del cristal  $U$  definida en la ecuación (I.54) al considerar la dependencia con  $T$  del espectro fonónico en su conjunto.

En la figura II.7 se puede observar que desplazamientos obtenidos por el modo  $L \frac{2}{3} (\bar{1}, 1, 1)$  son idénticos a desplazamientos de un fonón transversal en la dirección  $[\bar{\xi} \xi \bar{2}\xi]$  con una polarización  $[\bar{1} 1 1]$  y  $\xi = 1/3$ . Cambiando índices que son equivalentes llegamos a que el modo  $L \frac{2}{3}(1, 1, 1)$  es equivalente a  $T_1 \frac{1}{3}(1, 1, 2)$  con una polarización  $[1 1 \bar{1}]$ . Con argumentos similares se puede demostrar que el modo  $T_{[1\bar{1}0]} \frac{1}{2}(1, 1, 0)$  es idéntico al  $T_1 \frac{1}{2}(1, 1, 2)$  con polarización  $[110]$ . En otras palabras ambos fonones pertenecen a la misma rama fonónica no simétrica  $T_1[\xi \xi 2\xi]$ .

Si ahora observamos la figura II.8 notaremos que en el proceso de salto en la direc-



**Figura 11.8:** Geometría y desplazamientos de los átomos durante el salto difusivo en la dirección  $\langle 111 \rangle$ .

ción  $[111]$  los vecinos que deben desplazarse en las cantidades  $q_{j0}$  requeridas por el modelo de Rice y ya determinadas al fijar el valor de  $q_0$  con el criterio de Flynn, deben hacerlo en direcciones del tipo  $[112]$ . De esta forma la variación con la temperatura de la rama fonónica  $T_1[\xi \xi 0]$  tendrá una fuerte influencia en el movimiento de estos vecinos. Evidencia experimental de este fenómeno es dada por la medición de la variación con la temperatura del efecto isotópico en  $\beta$ -Zr [8], en donde si se acepta que el único mecanismo actuante es el de monovacancias ( $f=0.727$ , constante para toda  $T$ ), se está midiendo directamente  $\Delta K^3$ , es decir, la energía requerida para mover a los vecinos en el proceso de salto.

Aplicaremos el modelo de Rice considerando que sólo los tres vecinos de la figura II.8 son los que deben moverse a fin de simplificar la idea; es decir que nos restringimos al espacio triplete de la ecuación (I.49). Si al calcular los modos normales del sistema, asociamos a las autofrecuencias los valores medidos y su dependencia con la temperatura, se puede obtener para las funciones de correlación de pares  $g_{kl}^2$  definidas por la ecuación (I.52) una expresión dependiente de la temperatura. A través de estas funciones el potencial de fuerza media  $W_{kl}$  de la ecuación (I.57) depende ahora de la temperatura, así como  $Q$  y  $D_0$  que incluyen a este potencial.

La realización de esta cuenta va más allá de los objetivos de esta tesis, más aún si consideramos que no hemos encontrado en la literatura ningún cálculo que ajuste valores experimentales de coeficientes de difusión utilizando el modelo de Rice, por lo que parece más conveniente comenzar este tipo de cálculos en sistemas menos complejos que los bcc anómalos.

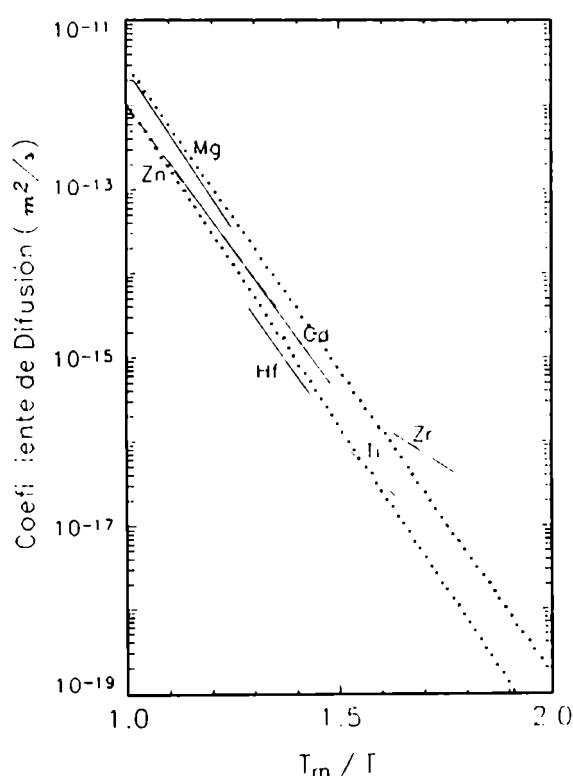
<sup>3</sup> Para la definición de  $\alpha K$  ver sección III.2: El problema del efecto isotópico.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] G.Grimvall: *Rev.Int.Hautes Tempér.Réfract,Fe.* **16** (1979) 411
- [2] E.S.Fischer and C.J.Renken: *Phys Rev.* **135A** (1964) 482
- [3] E.S.Fischer and M.H.Manghnani: *J.Phys.Chem.Solids* **32** (1971) 657
- [4] G.Grimvall: *Inst.Phys.Conf.(ser N°39) Transition Metals Conference, Toronto 1978,* 174.
- [5] J.Horvath, F.Dyment and H.Mehrer: *J.Nucl.Mat.* **126** (1984) 206.
- [6] J.Murdok, T.S.Lundy and E.E.Stansbury: *Acta metall.* **12** (1964) 1033.  
 U.Köler and Chr.Herzig: *Phys.Stat.Sol.(B)* (1987).
- [7] J.L.Federer and T.S.Lundy: *Trans. AIME* **227**, (1963) 592.
- [8] C.Herzig and H.Eckeseler: *Z.Metallk.* **70** (1979) 215.
- [9] Chr. Herzig and U.Köler: *Mater.Sci.Forum* **15-18** (1987) 301.  
 U.Köler and Chr. Herzig: *Phil.Mag.A* **58** (1988) 769.
- [10] Th.Flottmann, W.Petry, G.Volg and A.Heiming: *Proc. Int. Conf. on Vacancies and Interstitials in Metals and Alloys. BERLIN (1986) Mat. Sci. Forum, Trans. Tech. Publ. SWITZERLAND.*
- [11] Chr.Herzig and H.Eckeseler: *Z.Metallkde.* **70** (1979) 215.
- [12] G.Kidson and J.McGunn: *Can.J.Phys.* **39** (1961) 1196.
- [13] B.Chelluri, D.Lazarus and C.A.west: *Phys.Rev.B* **23** (1981) 4849.
- [14] H.M.Gilder and D.Lazarus: *Phys. Rev. B* **11** (1975) 4916.
- [15] H.I.Aaronson and P.G.Shewmon: *Acta Metall.* **15** (1967) 385.
- [16] C.Zener: "Elasticity and Anelasticity of Metals". Chicago, 111: Univ. of Chicago Press. (1948)
- [17] J.M.Sanchez and D.De Fontaine: *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975) 227.  
 J.M.Sanchez and D.De Fontaine: *Acta Metall.* **26** (1978) 1083.
- [18] C.Stassis, J.Zarestsky and N.Wakabajashi: *Phys. Rev.Lett.* **41** (1978) 1726.
- [19] C.P.Flynn: *Phys. Rev.* **171** (1968) 682.
- [20] F.A.Lindemann: *Phys Z* **14** (1910) 609.
- [21] K.-M.Ho, C.L.Fu and B.N.Harmon: *Phys. Rev. B* **29** (1984) 1575.
- [22] C.Herzig and U.Köler: *Mat.Sci.Forum* **15-18** (1987) 301.
- [23] W.Petry, A.Heiming, J.Trampenau, M.Alba, C.Herzig, H.R. Schober and G.Volg: *Phys.Rev.B* **43** (1991) 10993.
- [24] A.Heiming, W.Petry, J.Trampenau, M.Alba, C.Herzig, H.R. Schober and G.Volg: *Phys.Rev.B* **43** (1991) 10948.
- [25] J.Trampenau, A.Heiming, W.Petry, M.Alba, C.Herzig, H.R. Schober and G.Volg: *Phys.Rev.B* **43** (1991) 10963.

### CAPITULO III: DIFUSION EN LA FASE hcp

Ti y Zr presentan una transformación de fase a  $0.68 T_{m\alpha}$  y  $0.62 T_{m\alpha}$  respectivamente [donde  $T_{m\alpha}$  es la temperatura de fusión hipotética de la fase  $\alpha$  calculada primeramente por Ardell [1] y corregida según nuevos datos termodinámicos [2]  $T_{m\alpha}(\text{Ti}) = 1700 \text{ K}$  y  $T_{m\alpha}(\text{Zr}) = 1835 \text{ K}$ ; en tanto que el Hf lo hace a  $0.82 T_{m\alpha}$  [ $T_{m\alpha} = 2420 \text{ K}$ ].



**Fig. III.1:** Autodifusión en metales hcp en función de la temperatura reducida.

Las mediciones de la autodifusión de estos tres elementos IV-B, realizadas en material policristalino utilizando el método de Gruzin [3,4,5], son mostrados en la figura III.1 (junto con las de otros metales hcp que no presentan transición de fase alguna [6,7,8]) en un gráfico de Arrhenius con temperatura reducida a  $T_m$ .

Como podemos observar, particularmente en el caso del  $\alpha$ -Zr, los valores de  $Q$  y  $D_0$  son nuevamente bajos para estos elementos, comparándolos con los valores de los otros metales hcp que no presentan transición de fase alguna. Si este comportamiento anómalo está relacionado, como en el caso de la fase bcc, con la transición de fase o no, era la pregunta que se planteaba al inicio de esta tesis.

También se realizaron mediciones a una única temperatura (1124 K) en monocristales de  $\alpha$ -Zr [9], obteniéndose valores de las difusividades en las direcciones paralela y perpendicular al eje  $c$  de la red hexagonal, que son aproximadamente 20 veces más bajas que los valores reportados en [3]. Hood [9] y más tarde Peterson [10] atribuyeron esta discrepancia a un efecto de difusión aumentada por dislocaciones en materiales policristalinos.

Obviamente, en esta situación, mediciones cuidadosas en la fase  $\alpha$  bajo condiciones experimentales en las que las influencias de las dislocaciones y los bordes de grano sean

despreciables, así como a temperaturas lejanas a la transformación de fase resultaban indispensables. Las principales razones por las que tales mediciones no se hubiesen realizado residen en la dificultad para crecer monocristales de la fase  $\alpha$ , dada la transformación de fase existente, junto con el hecho de que la difusión en la fase hcp de los elementos del grupo IV B es un proceso muy lento.

En efecto, aún usando el método de seccionamiento directo con micrótopo, que permite seccionar capas de espesores del orden del micrón, se requieren penetraciones mínimas del difundente de alrededor de  $20 \mu\text{m}$ . Si a esto le sumamos el que los tiempos de recocido de difusión están acotados superiormente por la vida media del radiotrazador utilizado como difundente y, en el caso de radiotrazadores de vida media larga, por un criterio de orden práctico, (consideremos que estos tiempos oscilan entre el mes y el año) nos encontraremos con que los valores mínimos de  $D$  medibles con las técnicas convencionales son:

$$D_{\text{mín}} = \frac{4 \sigma_{\text{mín}}^2}{t_{\text{MAX}}} \approx 0.5 \sim 1.0 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{seg} \quad (\text{III.1})$$

Por lo tanto, se hacía indispensable el desarrollo y/o uso de nuevas técnicas de medición que permitieran reducir el valor mínimo de penetración del difundente y, por ende, el tiempo de recocido de difusión.

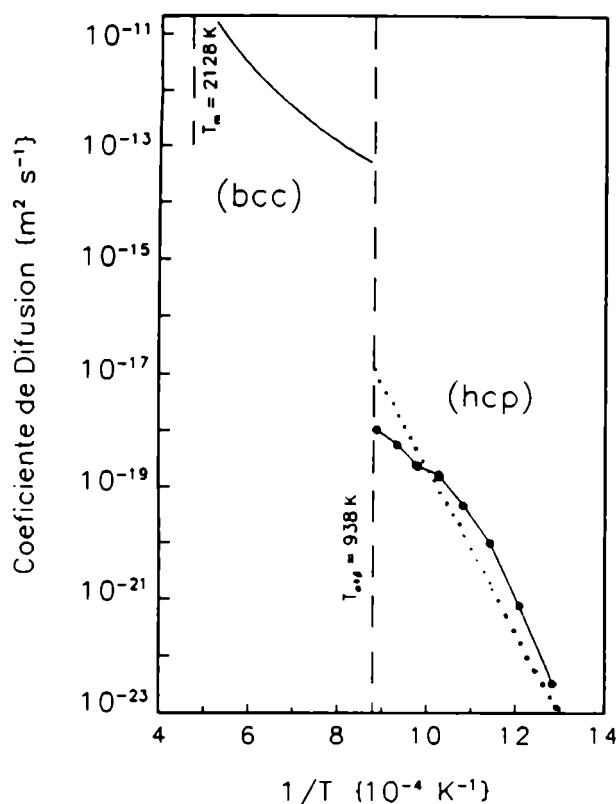
### **III-1: Autodifusión de $\alpha$ -Zr:**

En 1984 se efectuaron mediciones de la difusión de  $^{95}\text{Zr}$  en  $\alpha$ -Zr con la técnica de Ion Beam Sputtering (IBS) [11], usando un monocristal a fin de evitar los efectos de los bordes de grano.

Esta técnica había sido aplicada satisfactoriamente a la obtención de perfiles de difusión en una amplia serie de materiales [12,13]. Es posible medir difusividades tan bajas como  $10^{-24} \text{ m}^2/\text{s}$  si la vida media del isótopo empleado lo permite. Penetraciones típicas de esta técnica varían entre las decenas a unas pocas centenas de nm.

Una ventaja adicional de esta técnica, es que, dado que la distancia media entre dislocaciones es mucho mayor que la penetración media del difundente, la contribución a la difusión debida a estas puede ser despreciada.

Las mediciones se realizaron en un monocristal de Zr de 99.99% de pureza (con un contenido de Fe de 20 ppm), orientado a  $36^\circ$  del eje c.



**Figure III.2:** Gráfico de Arrhenius de la autodifusión en  $\alpha$  y  $\beta$ -Zr.

Como puede observarse en la figura III.2, el comportamiento en autodifusión del Zr no sigue una ley de Arrhenius, observándose una curvatura, de forma tal que uno puede obtener valores tan apartados como  $D_0 = 1.59 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  y  $Q = 1.16 \text{ eV}$  para los dos puntos de más alta temperatura, y  $D_0 = 10.8 \text{ m}^2/\text{s}$  y  $Q = 3.64 \text{ eV}$  para los dos más bajos.

En la figura III.2 la línea punteada está descrita por la ecuación:

$$D = 5 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-2.85 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ m}^2/\text{s}$$

**III.2**

la cual fue propuesta por Hood [9] asumiendo un comportamiento "normal" del  $\alpha$ -Zr luego de la medición de una única temperatura y aplicando la "regla del punto de fusión" [14].

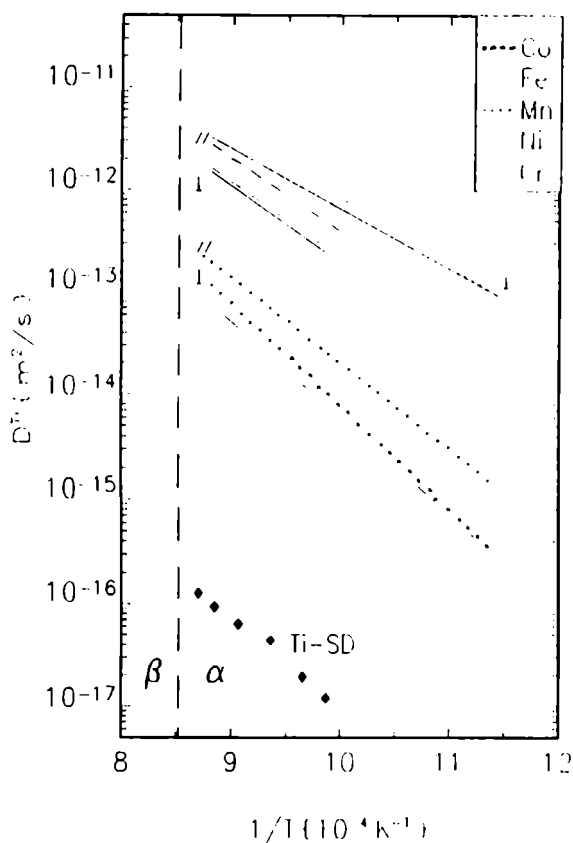
Si observamos la figura III.2 notaremos que hay una diferencia de 5 órdenes de magnitud entre las autodifusiones en fase  $\alpha$  y en fase  $\beta$ . Recordemos (ver capítulo II) que la difusión en  $\beta$ -Zr es mucho más rápida que en otros metales bcc normales.

Además estos valores son dos órdenes de magnitud inferiores a los datos de policristales [3], en tanto que el valor medido en [9] se les aproxima más, hay sólo un factor 5 de diferencia.

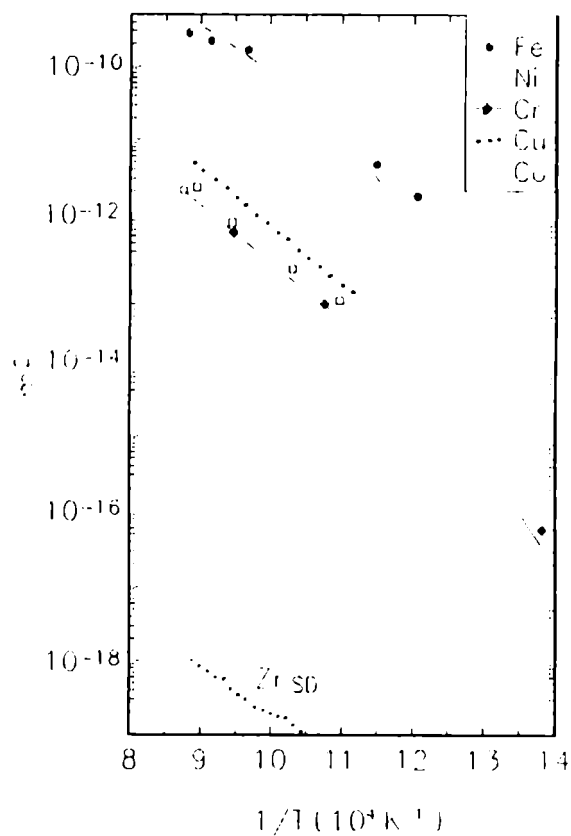
Esta dispersión entre los valores medidos a temperaturas cercanas a la de transición de fase y, en particular, la curvatura encontrada en el gráfico de Arrhenius, han sido objeto de distintas interpretaciones y abierto un campo de debate entorno a si esta anomalía se origina en alguna característica intrínseca de la red de  $\alpha$ -Zr, o a algún tipo de interacción con los defectos presentes en el material (dislocaciones, cierto tipo de impurezas, etc.), sin llegarse, hasta el momento de iniciarse esta tesis, a ninguna explicación concluyente.



### III-2: Los difusores ultrarrápidos:



**Figura III.3:** Dependencia con la temperatura de la difusión de Co[15], Fe[16], Ni[17], Mn[18] y Cr[19] en  $\alpha$ -Ti.



**Figura III.4:** Dependencia con la temperatura de la difusión de las impurezas Fe[21], Co[22], Ni[23], Cu[24], Cr[25] en  $\alpha$ -Zr.

Otra de las características de los metales del grupo IV B es que los metales de transición (Fe, Co y Ni) [15,16,17] [21,22,23] junto con otros elementos [18,19] [24,25] (ver figuras III.3 y III.4), exhiben una difusión muy rápida, de tres a ocho órdenes de magnitud mayor que la autodifusión. En particular, la difusión en la dirección paralela al eje c de la celda hexagonal - cuando fueron realizadas mediciones en monocristales - es mayor que en el plano basal.

En general es aceptado que la autodifusión y la difusión de la mayor parte de las impurezas metálicas que disuelven en la red en forma sustitucional, ocurre a través de un mecanismo de vacancias. En tales casos se espera que el coeficiente de difusión de la impure-

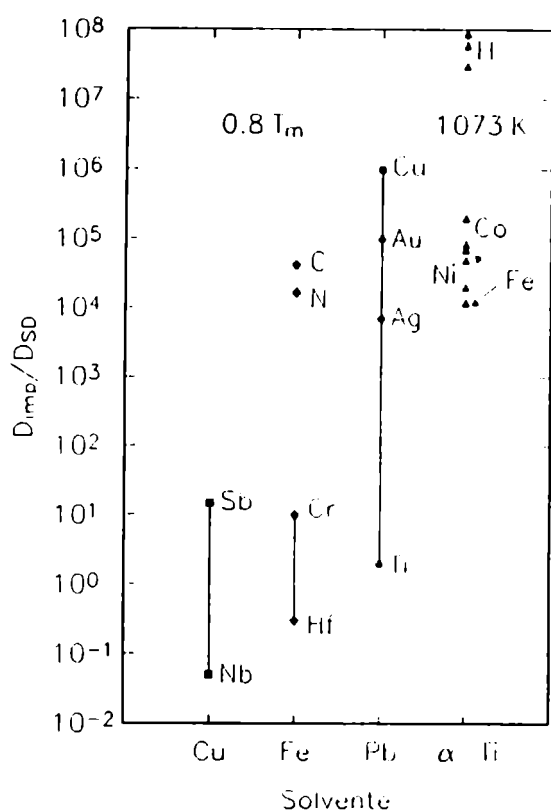


Fig. III.5: Proporción entre la difusividad de varias impurezas y la autodifusión de 4 matrices metálicas, Cu, Fe, Pb y  $\alpha$ -Ti.

za  $D_i$  tenga una magnitud similar a la de la autodifusión del solvente  $D_{SD}$ .

En la figura III.5 mostramos la relación  $D_i/D_{SD}$  para Cu, Fe, Pb y  $\alpha$ -Ti. En cobre, Sb es el difusor más rápido de entre varios solutos metálicos y Nb es el más lento, en tanto que la relación  $D_i/D_{SD}$  varía entre 1/30 y 20. En Fe la variación es entre  $10^{-1}$  y 10, pero C y N tienen difusividades muy altas, ya que ocupan posiciones intersticiales en esta matriz y la difusión ocurre por un mecanismo intersticial. Finalmente mostramos lo que ocurre en  $\alpha$ -Ti: en él y también en Zr y Hf los metales de transición tales como Fe, Co y Ni son difusores muy rápidos. Aún cuando los detalles del mecanismo de esta difusión rápida son todavía controvertidos, se cree que algún tipo de mecanismo intersticial está operando, en base a las siguientes consideraciones.

### (1) Efectos de la transformación de fase en la difusión:

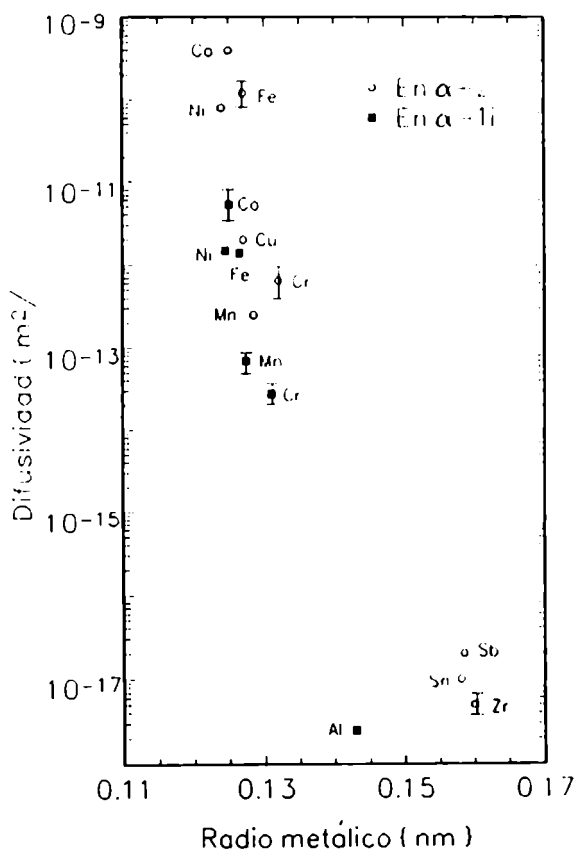
En la transformación de fase  $\alpha$  (hcp) a  $\beta$  (bcc), la difusividad muestra algunos cambios. Las proporciones  $D_\beta/D_\alpha$  a la temperatura de transformación de fase, 1155 K, son:

| Ti  | Cr  | Mn  | Fe  | Co  | Ni  | P   |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 310 | 1.7 | 1.0 | 0.4 | 0.2 | 0.8 | 1.2 |

donde  $D_\alpha$  es el valor promediado sobre todas las direcciones cristalográficas. Mientras

que el coeficiente de autodifusión exhibe un gran incremento con la transformación los otros elementos muestran un cambio relativamente pequeño. Si estas impurezas difundieran por un mecanismo de vacancias, como en el caso de la autodifusión, se observaría un incremento de la difusividad del mismo orden de magnitud; por lo tanto algún otro tipo de mecanismo es el operante. Los valores de incremento cercanos a la unidad estarían indicando uno de tipo intersticial.

(2) Efecto del tamaño atómico:



Se ha podido demostrar en forma empírica que hay una correlación entre el tamaño atómico y la difusión de impurezas [26] en Pb y  $\alpha$ -Zr; átomos de tamaño pequeño difunden más rápido. Una correlación similar se puede observar en la figura III.6, donde la difusividad de varias impurezas en  $\alpha$ -Ti y  $\alpha$ -Zr son graficadas como función de los tamaños atómicos (los valores numéricos de los tamaños atómicos fueron tomados de [27] donde se los calcula a partir del espaciado de la red, del elemento respectivo, asumiendo un modelo de esferas rígidas). Como se puede ver en la figura, la tendencia a que átomos más pequeños difundan más rápido es evidente; en particular, Co, Fe y Ni son los más pequeños y los más rápidos en  $\alpha$ -Ti.

Figura III.6: Difusividad vs. radio atómico a 1100 K en  $\alpha$ -Ti y  $\alpha$ -Zr.

### (3) Solubilidad vs difusividad:

Es conocido que los difusores rápidos tienen generalmente muy baja solubilidad en la matriz. En la figura III.7 se grafica la solubilidad de varios elementos en  $\alpha$ -Ti y  $\alpha$ -Zr a 1100 K en función de la difusividad a 1100 K, mostrándose alguna correlación entre las dos cantidades.

Es interesante recordar aquí la regla empírica para la formación de soluciones sólidas propuesta por Hume-Rothery et al. [28], que predice que una solución sólida extendida sólo podrá formarse si la diferencia en los tamaños atómicos de los dos elementos es menor que aproximadamente el 15%. En términos del volumen molar, el valor crítico es de 38.6 %; átomos de soluto con un volumen relativo menor que 61.4% del solvente no formarán una solución sólida extendida. En  $\alpha$ -Ti, los elementos Co, Fe y Ni son menores que el valor crítico, como se ve en la figura III.6. Se podría entonces considerar que estos elementos son demasiado pequeños como para ocupar, en forma estable, posiciones sustitucionales y que alguna fracción de ellos estará ocupando posiciones intersticiales.

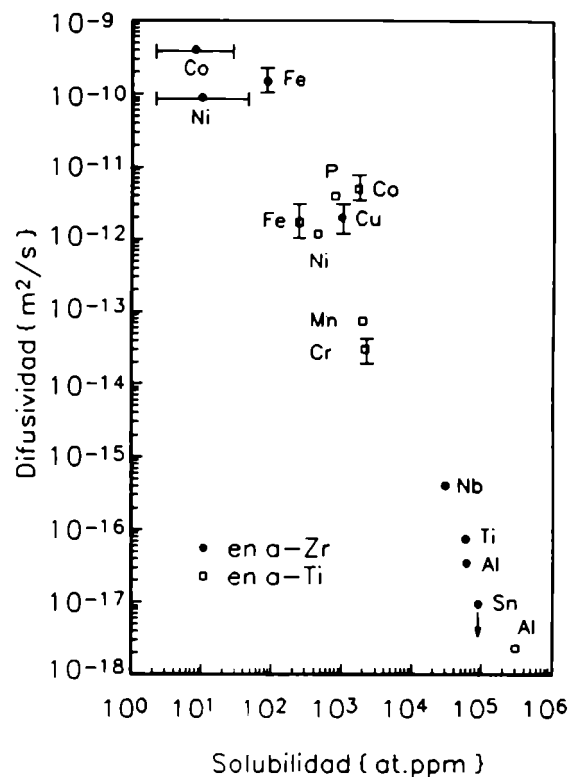


Figura III.7: Difusividad vs. solubilidad de varios elementos en  $\alpha$ -Ti y  $\alpha$ -Zr.

### (4) Efecto del oxígeno en la difusión de impurezas:

Ti y Zr son elementos reactivos que comercialmente se obtienen con algunos cientos de ppm de O. Se han hecho investigaciones sobre el efecto del O en la difusión de

Fe [29], Ni [30] y Mn [31] en  $\alpha$ -Ti policristalino. La figura III.8 muestra la dependencia con la temperatura de las difusividades en función de la concentración de O.

Se puede observar que la adición de O sólo reduce levemente las difusividades de Fe, Ni y Mn. Los gráficos de Arrhenius son lineales y se van desplazando hacia abajo a medida que la concentración de O se incrementa.

En otras palabras, la energía de activación se mantiene sin cambios, pero el valor de  $D_0$  decrece. Tal comportamiento puede ser entendido en función de un efecto de bloqueo: La difusividad del O es de uno a tres órdenes de magnitud inferior a las de Fe, Ni y Mn, de esta forma podemos considerar que los sitios ocupados por oxígenos son sitios inmóviles bloqueados por un átomo de O.

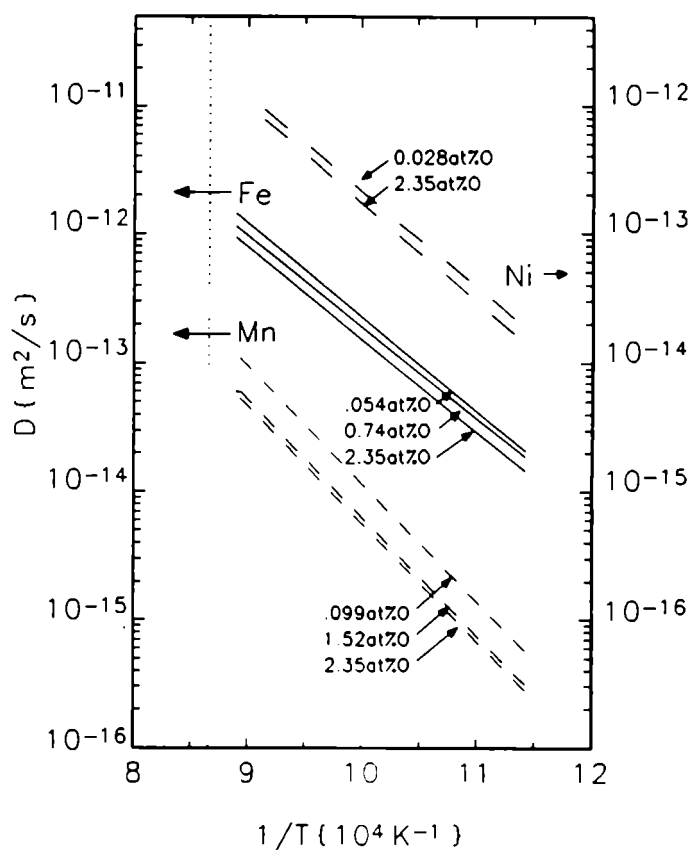


Figura III.8: Dependencia con la temperatura de las difusividades de Fe, Ni y Mn en  $\alpha$ -Ti dopado con O.

La idea es la siguiente:

El oxígeno y estos difusores (Fe, Ni y Mn) comparten una red común formada por los intersticios de la red hexagonal compacta del titanio. El oxígeno no ejerce ninguna atracción química sobre los difusores, simplemente reduce sus difusividades por el sólo efecto bloqueante de su presencia ocupando los sitios intersticiales que dejan así, de estar disponibles para los difusores.

En base a estos efectos es que se cree que algún tipo de mecanismo intersticial está operando en el proceso de la difusión rápida.

### *El problema del efecto isotópico:*

El efecto isotópico ha sido siempre considerado muy útil cuando se trata de identificar

los mecanismos operantes en un proceso difusivo. Hagamos una breve descripción del mismo.

Es conocido que el coeficiente de difusión depende de la masa isotópica  $m$  del difusor. Cuantitativamente el efecto isotópico  $E$  es definido como:

$$E = \frac{\partial(\ln D)}{\partial[\ln(m^{-1/2})]} \quad (\text{III.3})$$

Para situaciones simples tales como la autodifusión vía monovacancias en metales puros, el efecto isotópico puede ser expresado como:

$$E = f \cdot \Delta K \quad (\text{III.3a})$$

donde  $f$  es el factor de correlación y  $\Delta K$  es el llamado factor cinemático.

**TABLA III-1: Efecto isotópico en sólidos**

| Mecanismo                                    | E         |
|--|-----------|
| Intersticial                                 |           |
| Li, C -> Metales                             | 0.9~1     |
| He, Ne -> Cuarzo                             | 0.9~1     |
| H, D -> Metales                              | 0.4~1     |
| Vacancias                                    |           |
| Autodifusión                                 |           |
| fcc (Cu, Ag, Pd, Au, $\Gamma$ -Fe, etc)      | 0.65~0.90 |
| bcc (Na, $\alpha$ -Fe, $\delta$ -Fe, etc.)   | 0.43~0.70 |
| hcp (Zn)                                     | 0.67~0.75 |
| Difusión anómala ( $\beta$ -Zr, $\beta$ -Hf) | 0.28~0.41 |
| Difusión de impurezas                        | 0.1~0.9   |
| Difusión rápida                              |           |
| Cu, Ag, Au, Cd, Hg -> Pb                     | 0.12~0.26 |
| Ag -> Sn paralelo al eje c                   | 0.01      |
| perpendicular a c                            | 0.40      |
| Co -> $\alpha$ -Ti paralelo al eje c         | 0.10      |
| perpendicular a c                            | 0.30      |

Como se puede ver en la Tabla III.1 los valores de  $E$  para un mecanismo intersticial simple, como es el caso de la difusión de Li y C en metales o Ne y He en cuarzo, los valores de  $E$  se aproximan a la unidad; los valores más pequeños para isótopos de H en metales han sido adjudicados a efectos cuánticos. En el caso de los difusores rápidos, los valores de  $E$  son comparativamente menores que los de los difusores intersticiales normales. Este hecho ha sido considerado como una dificultad para aceptar una difusión de tipo intersticial para

estos difusores rápidos.

Sin embargo la ecuación (III.3a) es válida sólo cuando el factor de correlación tiene la forma:

$$f = \frac{u}{(u + v)}$$

donde  $v$  es la frecuencia de salto del difusor y  $u$  es independiente de  $v$ . Esta es la única forma en que el efecto isotópico mide el valor del factor de correlación  $f$  si uno asume un valor determinado para la magnitud  $\Delta K$ . Para un mecanismo intersticial simple la ecuación equivalente a (III.3a) es:

$$E = \Delta K \quad (\text{III.3b})$$

Se ha sugerido y estudiado la posibilidad [32] de que  $\Delta K$  pueda ser considerablemente menor que la unidad para algún tipo de difusión intersticial. Si bien es necesario profundizar en la investigación teórica a fin de clarificar este punto, se puede decir, al menos, que el pequeño valor del efecto isotópico no es necesariamente inconsistente con un mecanismo de difusión intersticial.

### **III-3: Los modelos propuestos:**

Hörvath et al. proponen, para explicar la diferencia entre sus datos para la autodifusión de  $\alpha$ -Zr [11] y las mediciones previas, que estas últimas [3] y [9] fueron realizadas bajo condiciones experimentales donde la difusividad observada  $D_{eff}$  está aumentada por un efecto de difusión a lo largo de dislocaciones. De acuerdo a los trabajos desarrollados por Le Claire y Rabinovitch [33,34,35] este efecto puede ser parametrizado, bajo la condición de que el  $(Dt)^{1/2}$  sea cinco veces mayor que el espaciado medio entre dislocaciones, por la ecuación:

$$D_{eff} = D \left[ 1 + \left( \frac{D'}{D} - 1 \right) \pi a^2 \rho_d \right] \quad (\text{III.4})$$

donde  $D'$  es la difusión a lo largo de una dislocación,  $a$  es el radio y  $\rho_d$  es la densidad de dislocaciones.

Un valor estimado de la relación entre la difusividad intrínseca y a lo largo de una dislocación  $D'/D$  es el de  $10^7$ . Si además consideramos que el radio de una dislocación es aproximadamente  $a = 5 \cdot 10^{-10}$  m, la ecuación (III.4) queda:

$$D_{eff} = D (1 + 0.785 \cdot 10^{-11} \rho_d) \quad (\text{III.4a})$$

con  $\rho_d$  debe ser expresada en dislocaciones por  $m^2$ . Las discrepancias encontradas pueden ser explicadas entonces con un contenido de dislocaciones de entre  $0.6 \cdot 10^{12} m^{-2}$  y  $15.2 \cdot 10^{12} m^{-2}$ . Si bien en ninguno de los referidos trabajos se ha medido la densidad de dislocaciones, los contenidos antes mencionados son razonables. Por otra parte estas densidades corresponden a un espaciado interdislocaciones de entre 1 y  $0.2 \mu m$  mientras que la penetración promedio del radiotrazador fue de varios  $\mu m$ , lo que habilita la utilización de la ecuación (III.4), por lo menos en [3].

Por su parte los valores de  $(Dt)^{1/2}$  en [11] varían entre  $1.3 \cdot 10^{-8}$  y  $2.3 \cdot 10^{-7}$  m por lo que (III.4) no es aplicable por ser esta distancia mucho menor que el espaciado medio entre dislocaciones. En [34] Le Claire y Rabinovitch proponen una expresión válida para este caso:

$$D_{eff} = D (1 + \pi a^2 M \rho_d) \quad (\text{III.5})$$

El factor M depende de  $D'/D$  y de  $a/(Dt)^{1/2}$ , cuyos valores numéricos son calculados en [31]. Si como antes asumimos  $D'/D = 10^7$  y  $a = 5 \cdot 10^{-10}$  m ( $M \approx 10^3$  según fig. 8 en [34]) tenemos:

$$D_{eff} = D (1 + 0.8 \cdot 10^{-15} \rho_d) \quad (\text{III.5a})$$

Para una densidad de dislocaciones del orden de  $10^{12} m^{-2}$  el incremento obtenido según (III.5a) es despreciable, por lo que la influencia de las dislocaciones en las mediciones hechas en [11] puede ser considerada despreciable también y la aplicación de la ecuación (III.4), cuando corresponda, explica las diferencias entre las distintas mediciones hechas de la autodifusión en  $\alpha$ -Zr.

En cuanto a la curvatura en el gráfico de Arrhenius en [11] los autores se plantean la posibilidad de que el comportamiento anómalo encontrado en la fase  $\beta$  del Zr y su relación con la transición de fase  $\alpha$ - $\beta$  (ver capítulo II), sea extensible a la fase  $\alpha$ , pero sin profundizar en el tema.

**Hood et al.**[36] plantean una explicación a dicha curvatura en torno a la interacción de las vacancias de la red con las impurezas ultrarrápidas que se presentan como contaminantes.

La base del modelo se encuentra en un trabajo de Miller [37] en el que se determina que la autodifusión del Pb se ve fuertemente incrementada por pequeñas adiciones de Au o Ag ( $10^{-1}$  -  $10^{-2}$  at %) que son difusores rápidos, poco solubles en Pb y presentan un radio



iónico pequeño comparados con los intersticios de la red del Pb.

Las mediciones en aleaciones diluídas de Pb (Au,Ag) muestran una relación lineal en un gráfico log/log entre el incremento en la autodifusión y la fracción  $D^i/D$  que puede ser expresada como:

$$\frac{(D_m - D)}{D} = 10^{-2} C_i \left( \frac{D^i}{D} \right)^{0.74} \quad (\text{III.6})$$

donde  $D_m$  es el coeficiente de autodifusión medido,  $D$  el intrínseco,  $D^i$  el coeficiente de difusión del soluto en el solvente (Pb) puro y  $C_i$  la concentración del soluto (at %).

La expresión empírica (III.6) puede ser justificada, al menos en parte, a partir de la siguiente deducción. Partimos de una expresión general para el incremento en la difusividad, dada por:

$$D_m = D \left( 1 + b_1 C_i + b_2 C_i^2 + b_3 C_i^3 + \dots \right)$$

Para pequeñas cantidades de soluto nos podemos quedar a primer orden, siendo  $b_1 \cdot C_i$ , en esta aproximación, el único término responsable del incremento en la difusividad. Cuando la autodifusión y la difusión de la impureza son debidas a un mecanismo de vacancias (siendo, además,  $D^i \gg D$ , lo cual implica una energía de ligadura soluto-vacancia alta) el factor de incremento  $b_1$  toma el valor extremo  $b_1(\text{ext}) \approx 2 D^i/D$  [38]. Pero experimentos de espectroscopía Mössbauer muestran que el Fe disuelve, al menos en parte, en forma intersticial; el exponente empírico 0.74 de la ecuación (III.6), entonces, estaría dando cuenta de esta disolución intersticial. El valor del factor de incremento se aleja del extremo  $b_1(\text{ext})$  que corresponde a una disolución totalmente sustitucional, para tomar el valor  $b_1 = (D^i/D)^{0.74}$ , con lo que se reobtiene la expresión:

$$D_m = D \left[ 1 + 10^{-6} C_i \left( \frac{D^i}{D} \right)^{0.74} \right] \quad (\text{III.6a})$$

El segundo sumando originaría el incremento en el coeficiente de autodifusión medido. Dado que  $D^i$  es un valor varios órdenes de magnitud mayor que  $D$ , pequeñas cantidades de soluto dan origen a un fuerte incremento en  $D_m$ . Además estos elementos rápidos son poco solubles y, en general, la solubilidad disminuye con la temperatura, el soluto precipita y deja de influir en el proceso de difusión, disminuyendo  $C_i$ . Este sería el origen de la curvatura en los valores medidos.

El modelo planteado se esquematiza en la figura III.9. A altas temperaturas (región I)  $D_m$  es el originado por el mecanismo de vacancias intrínseco; al decaer la temperatura, la contribución del soluto se hace importante (II), hasta que eventualmente la contribución

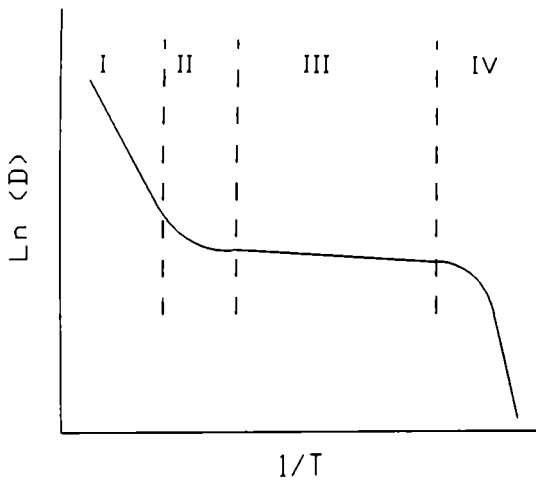


Figura III.9 Ilustración esquemática de la dependencia de  $D$  con la temperatura según Miller-Hood.

pudiendo ser observadas las zonas I y II debido a que la transición de fase ocurre a una temperatura relativamente baja.

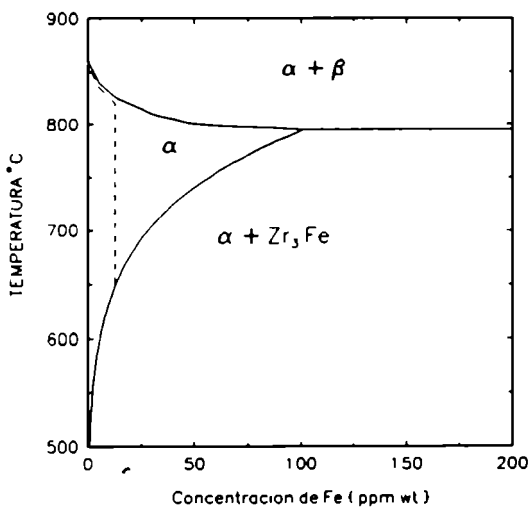


Figura III.10: Diagrama de fase Fe-Zr según [39]

[39] y que puede ser parametrizada por:

extrínseca se hace dominante (III). Finalmente, el soluto comienza a precipitar (IV).

Un comportamiento similar se observa en cristales iónicos para la difusividad y la conductividad eléctrica, donde la región III es asociada con el transporte iónico originado en el exceso de defectos generados para proveer la compensación de cargas requerida para balancear la carga del soluto iónico cuando esa difiere de la del ión del solvente.

Si se aplica este modelo a la autodifusión del Zr [11], la región [950-1130 K] con un  $Q = 1.19$  eV, sería la región III originada en la presencia de las impurezas ultrarrápidas Fe, Co y/o Ni, en tanto que la región de baja temperatura ( $Q = 3.5$  eV) sería la zona IV, no

En su trabajo [36] Hood efectúa un cálculo para  $T = 1120$  K considerando que tiene un contenido de impurezas rápidas (entre Fe y Ni) de  $5 \cdot 10^{-4}$  at %, que  $D_m = 10^{-18}$  m<sup>2</sup>/s [11] y  $D^i = 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s<sup>1</sup>. Reemplazando estos valores en la ec. (III.6) se obtiene que  $D \approx 10^{-21}$  m<sup>2</sup>/s, valor que coincide con el valor "normal" propuesto en la ecuación (III.2).

A partir de la misma expresión (III.6), hagamos ahora la cuenta extendida a todo el rango de temperaturas. Para  $D$  tomamos el de la ecuación (III.2), para  $D^i$  los valores medidos en [21] para la difusión de Fe en  $\alpha$ -Zr, y como  $C_i$  la línea punteada de la figura III.10, esto es 20 ppm (= 12.3 wt ppm) de Fe entre 690 y 820 °C y la curva de solubilidad del Fe medida en

<sup>1</sup> El valor de  $D^i$  es el correspondiente a la difusión de Fe en  $\alpha$ -Zr a 1120 K [21].

$$C_{Fe} = 5 \cdot 10^7 \exp\left[-\frac{14000 K}{RT}\right] \text{ ppm wt}$$

La zona comprendida entre 820 y 862°C para este contenido de Fe, es un campo bifásico  $\alpha+\beta$ . Aquí el modelo no tiene en cuenta la presencia de zonas de fase  $\beta$  (en donde el coeficiente de difusión es 5 órdenes de magnitud superior) y simplemente seguiremos la curva dada por la línea llena.

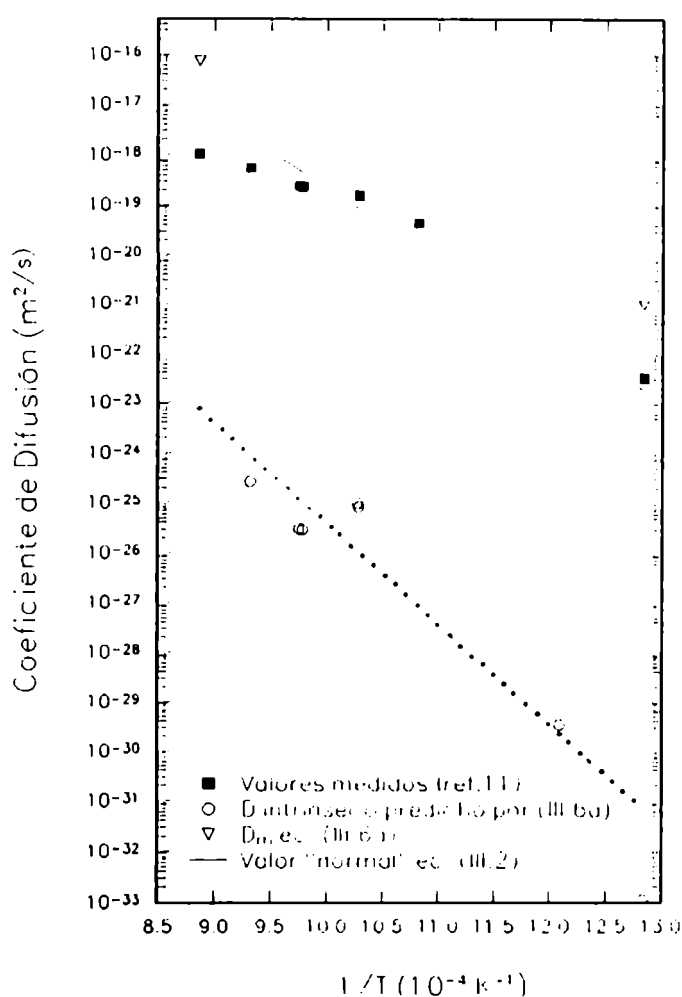


Figura III.11: Valores predichos por el modelo de Miller-Hood para el coeficiente de autodifusión en  $\alpha$ -Zr.

particular las rápidas, en el proceso difusivo.

**W. Frank** [40], por su parte, propone un modelo aún más especulativo. Postula que el encuentro de monovacancias en equilibrio térmico con "alguna clase" de átomo extraño

En todos los casos, esta suma implica un aumento en los valores de  $D_m$ , es decir, un apartamiento mayor de los resultados experimentales [11]<sup>2</sup>.

Podemos ahora hacer la cuenta inversa, considerar como  $D_m$  a los resultados [11] y calcular cual sería el valor del coeficiente intrínseco  $D$  necesario para satisfacer la relación (III.6). Los resultados de este cálculo son representados por los círculos de la figura III.11.

Como podemos observar estos valores ni obedecen la ley de Arrhenius, ni se comportan en forma "normal" en valor medio (la línea de puntos nos da un valor medio con  $Q = 4$  Ev y  $D_0 = 6 \cdot 10^{-6}$

Este análisis nos lleva a descartar el modelo, aunque no a descartar la influencia de las impurezas, en

<sup>2</sup>Sumandos provenientes de impurezas cuyo  $D'$  sea mucho menor (2 órdenes de magnitud o más) a  $D^{**}$ , serán despreciables frente al término de incremento correspondiente al Fe que recién calculáramos. Esto nos deja como candidatos al Co y al Ni, de los cuales solamente el Ni se haya presente como impureza.

que se encuentre en la matriz como impureza, favorece la formación de un par vacancia-impureza, el cual migra extremadamente rápido en comparación con sus componentes aislados. Si esos pares permanecen constituidos hasta cubrir una distancia  $A$  mucho mayor que el parámetro de red  $a$  y aún mayor que la separación media entre átomos extraños, la autodifusión se verá incrementada por efecto de estos pares rápidos, de la forma que vamos a modelar a continuación.

La concentración de vacancias ( $N_v$ ) en equilibrio es la expresada en la ecuación (I.29) y migran con una difusividad:

$$D_v = \gamma a^2 v \exp\left(\frac{S_m}{K_b}\right) \exp\left(-\frac{H_m}{K_b T}\right) \quad (\text{III.8})$$

en tanto que no interfieran con otros defectos. Cuando una vacancia encuentra un átomo de impureza puede formar un par rápido, y realizar lo que Frank llama un "super salto" sobre una distancia  $A$ . Esto da origen a una super difusividad:

$$D_{v, \text{super}} = \gamma^* A^2 v^* \exp\left(\frac{S_m^*}{K_b}\right) \exp\left(-\frac{H_m^*}{K_b T}\right) \quad (\text{III.9})$$

donde las cantidades con asterisco pueden diferir de las correspondientes cantidades (sin asterisco) para vacancias aisladas. De esta forma, si omitimos la contribución de las monovacancias aisladas, el coeficiente de difusión aumentado por la presencia de pares rápidos puede ser escrito como:

$$D_m \approx f^* D_{v, \text{super}} N_v^* C_i \approx f^* A^2 v^* \exp\left[\frac{(S_v^* + S_m^*)}{k_B}\right] \exp\left[-\frac{(H_v^* + H_m^*)}{k_B T}\right] C_i \quad (\text{III.10})$$

siendo  $C_i$  la fracción atómica de átomos extraños apareados con monovacancias. Frank desprecia las diferencias entre las cantidades con y sin asterisco y finalmente llega a:

$$D_m = \left(\frac{A}{a}\right)^2 C_i D_0 \exp\left[-\frac{Q}{k_B T}\right] \quad (\text{III.11})$$

donde  $D_0$  y  $Q$  son los valores normales definidos en la ecuación (I.32).

Apliquemos ahora este modelo a la autodifusión en  $\alpha$ -Zr. En el rango de bajas temperaturas [779-875 K] en el cual  $D_m$  [11] obedece, en forma aproximada, la ley de Arrhenius,  $A$  está presumiblemente determinada por la distancia media recorrida por los pares rápidos hasta alcanzar un sumidero de vacancias (p. ej. dislocaciones). Bajo estas condiciones  $A$  es independiente de la temperatura.  $Q = H_m + H_v$  es el valor normal, según

Hood [36]  $\approx 3.5$  eV, de acuerdo con el valor experimental de 3.6 eV, en tanto que el alto valor de  $D_0^m$  medido comienza a ser comprensible, si notamos que el valor pre-exponencial en la ecuación (III.11) es:

$$D_0^m = \left(\frac{A}{a}\right)^2 C_i D_0 \quad (\text{III.12})$$

y que  $A \gg a$ .

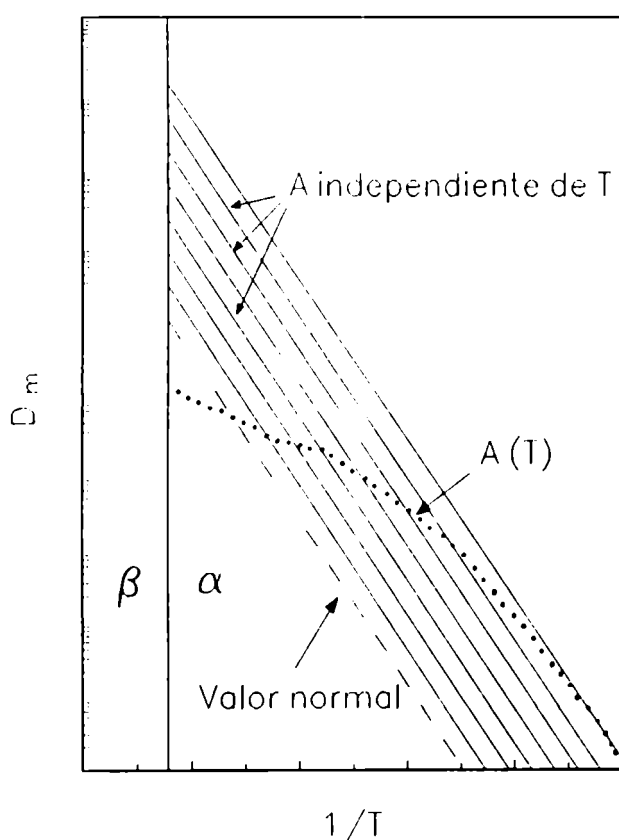


Figura III.12: Diagrama esquemático de la dependencia con  $T$  del coeficiente de autodifusión en  $\alpha$ -Zr  $D_m$  según el modelo de Frank [40].

explícito al respecto).

Finalmente una importante predicción del modelo es que el coeficiente de autodifusión  $D_m$  y el coeficiente de difusión de la impureza rápida que forma el par con la vacancia, están relacionados por:

$$D_m = C_i D_i \quad (\text{III.13})$$

Consideremos ahora la dependencia con la temperatura de  $D_m$  predicha por este modelo. A medida que se incrementa la temperatura el camino libre medio  $A$  del par vacancia-impureza rápida decrece, haciendo decrecer el valor del factor  $D_0^m$ , en consecuencia la gráfica  $\ln D$  vs  $T^{-1}$  va intersectando las diferentes rectas que representan la ecuación (III.11) para distintos valores de  $A$  fijos (ver figura III.12) y se va curvando a fin de que decrezcan los valores de  $D_0^m$ . En el extremo de altas temperaturas la gráfica debería seguir la recta correspondiente a la no formación de los pares rápidos, el valor "normal". Como se puede ver en la fig. III.12 en esta zona, cercana a la  $T_{\alpha\beta}$ , los datos experimentales siguen la línea punteada sin ajustarse a los valores supuestamente normales, por lo que el autor supone la existencia de otro mecanismo (nos habla de la influencia potencial de un ablandamiento fonónico, sin ser más

De acuerdo a esta ecuación Nakajima et al.[21] encontraron que la difusividad del Fe en  $\alpha$ -Zr muestra una dependencia con T parecida a la autodifusión del  $\alpha$ -Zr pero 8 o 9 órdenes de magnitud mayor. De aquí Frank concluye que en el trabajo de Hörvath et al.[11] se produjeron estos pares rápidos y que la cantidad de Fe disponible para la formación de estos pares era de  $10^{-9}$  a  $10^{-8}$ .

Es de notar que el valor de la energía de activación Q en la región en que A depende de la temperatura no es predicha por el modelo, ni aún se explica, al menos en forma cualitativa, la dependencia de Q con T. Por otra parte tampoco se da una ley de variación para el camino libre medio A, que no sea aquella que se extrapola de los datos medidos y sirve para ajustarlos. Veamos en forma numérica cual es el valor de A, evaluando la ecuación (III.11) en la zona de baja temperatura, donde es independiente de T.

El valor experimental medido  $D_0^m$  es  $10.5 \text{ m}^2/\text{s}$  [11], en tanto que el valor normal se estima en  $D_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ . Tomemos como parámetro de red  $a = 2.95 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  y finalmente para la concentración de la impureza rápida, en este caso el Fe, evaluemos dos casos, a) usando la máxima concentración de Fe disponible a 779 K,  $C_{Fe} = 20 \text{ ppm at}$ ; b) usando la cantidad estimada por Frank a través de la ecuación (III.13) para ajustar los valores de la difusión del fe en  $\alpha$ -Zr [21]:  $C_{Fe} \approx 10^{-8} - 10^{-9}$ . Los resultados obtenidos en ambos casos son: a)  $A = 4 \cdot 10^{-5} \text{ m}$  y b)  $A = 2 \sim 6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ . El caso a) es un límite inferior para el camino libre medio A, siendo el de b) el verdadero valor predicho por la teoría y que se deduce del número de átomos de Fe asociados a la formación de pares rápidos. En ambos casos A es mucho mayor que la penetración media del radiotrazador en la medición [11]: dos veces  $\sqrt{4DE} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ .

Este valor de A, hace que su significado físico no tenga una interpretación clara y, en nuestra opinión, invalida el modelo que, no obstante, es usado como referencia por varios autores, motivo por el cual lo hemos reseñado.

#### ***III-4: La situación al inicio de esta tesis:***

Como hemos visto en el capítulo II, la comprensión del mecanismo de difusión en la fase bcc de estos materiales, que presentan valores anómalos, ha requerido de más de 20 años de estudio, en los cuales diversos modelos (algunos contradictorios entre sí) fueron propuestos. Se requirió de un amplio cuerpo de datos experimentales para poder analizar la bondad de los mismos y es recién a partir de estos datos que se ha podido comenzar a plantear un modelo cerrado.

El caso de la fase hcp distaba de estar en estas condiciones al inicio de esta tesis. Como vimos, los modelos planteados son esencialmente especulativos, principalmente a causa de la escasa cantidad de datos experimentales disponibles, en particular, de datos de elementos sustitucionales que difundan a través de un mecanismo de vacancias y cuyos comportamientos puedan ser comparados con los de la autodifusión. Esta escases de datos está principalmente ligada a la extrema lentitud de los procesos difusivos involucrados.

Es el propósito de esta tesis, entonces, el de desarrollar y/o aplicar métodos experimentales que no eran tradicionalmente usados en el estudio de la difusión y que permitan medir coeficientes de difusión menores a  $10^{-17}$  m<sup>2</sup>/s; comprobar experimentalmente que los resultados obtenidos con estos métodos son comparables con los de los métodos convencionales; aumentar el cuerpo de datos disponible en el área de la difusión de elementos sustitucionales en la fase hcp de los metales del grupo IV B, en particular en la base  $\alpha$ -Ti donde la solubilidad de los difusores ultrarrápidos como los metales de transición es mayor que en el caso del  $\alpha$ -Zr y finalmente hacer una contribución, en base a estos nuevos datos, a la comprensión del problema de los hcp anómalos.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A.Ardell: Acta Met.11 (1963) 591.
- [2] Chr.Herzig, R.Willecke and K.Vieregge: Phil.Mag.A,63 (1991) 949.
- [3] F.Dymant and C.M.Libanati: J.Mater. Sci. 3 (1968) 349.
- [4] C.M.Libanati and F.Dymant: Acta Met. 11 (1963) 1263.
- [5] F.Dymant: Titanium'80 Science and Technology, TMS-AIME, New York (1980) 519.
- [6] P.G.Shewnon: Trans AIME 206 (1956) 918.
- [7] E.S.Wajda, G.A.Shirn, and H.B.Huntington.
- [8] N.L.Peterson and S.J.Rothman: Phys.Rev.A 136 (1967) 568.
- [9] G.M.Hood and R.J.Shultz: Acta Met. 22 (1974) 459.
- [10] N.L.Peterson: Camm. Solid St. Phys. 8 (1978) 93.
- [11] J.Horvat, F.Dymant and H.Mehrer: J.Nucl.Mat. 126 (1984) 206.
- [12] K.Maier and W. Shüle: Euratom Report EUR 5234d (1974)
- [13] H.Mehrer, K.Maier, G.Hettich, H.J.Mayer and G. Rein: J. Nucl. Mater. 69/70 (1978) 545.
- [14] A.D.Le Claire: "Diffusion in Body Centered Cubic Metals ASM Metals Park, OHIO, (1965) 3.
- [15] H.Nakajima, M.Koiwa and S.Ono: Scr. Metall. 17 (1983) 1431.
- [16] H.Nakajima, M.Koiwa, Y.Minonishi and S.Ono: Trans. Jpn. Inst. Met. 24 (1983)

655.

- [17] H.Nakajima and M.Koiwa: Titanium, science and Technology. Gesellschaft für Metallkunde e.V., Oberursel (1985) 1759.
- [18] Y.Nakamura, H.Nakajima, S.Ishioka and M.Koiwa: Acta Metall. **36** (1988) 2787.
- [19] H.Nakajima, K.Ogasawara, S.Yamaguchi and M.Koiwa: Philos. Mag. A **53** (1986) 427.
- [20] H.Nakajima, J.Nakazawa, M.Koiwa and Y.Minonishi: Mater. Trans., JIM **31** (1990) 249.
- [21] H.Nakajima, G.M.Hood and R.J.Schultz: Phil.Mag.B, **58** (1988) 319.
- [22] G.V. Kidson: Phil.Mag.A **44** (1981) 341.
- [23] G.M.Hood and R.J.Schultz: Phil.Mag.A **26** (1972) 239.
- [24] G.M.Hood and R.J.Schultz: Phys.Rev. **B11** (1975) 3780.
- [25] G.M.Hood and R.J.Schultz: J.of Nuc.Mat. **200** (1993) 141.
- [26] G.M.Hood: Phys. Rev. **B23** (1981) 4253.
- [27] W.B.Pearson: "The crystal chemistry and physics of metals and alloys" Wiley New York (1972) 135.
- [28] W.Hume-Rothery, G.W.Malbott and K.M.Channel-Evans: Philos. Trans. R. Soc. **A223** (1934).
- [29] H.Nakajima, M.Ohno, S.Yamaguchi and M.Koiwa: Scr. Metall. **22** (1988) 1455.
- [30] H.Nakajima, S.Ishioka and M.Koiwa: Phi. Mag. **A52** (1985) 743.
- [31] G.M.Hood: J.Nucl.Mat. **135** (1985) 292
- [32] M.Koiwa, no publicado.
- [33] A.D.Le Claire and A.Rabinvitch: J.Phys. C **14** (1981) 3863.
- [34] A.D.Le Claire and A.Rabinvitch: J.Phys. C **15** (1982) 3455.
- [35] A.D.Le Claire and A.Rabinvitch: J.Phys. C **16** (1983) 2087.
- [36] G.M.Hood: J.Nucl.Mat. **139** (1986) 179.
- [37] J.W.Miller: Phys.Rev.B2 (1970) 1624.
- [38] A.B.Lidiard: Phil.Mag. **5** (1963) 1171.
- [39] R.Borelli,P.Merle and L.Adami: J.Nucl.Mat.**170** (1990) 147.
- [40] W.Frank: Defect and Diffusion Forum, **66-69** (1989) 387.



**HEAVY IONS RUTHERFORD  
BACKSCATTERING SPECTROMETRY**

Como vimos en los capítulos anteriores, para conocer los valores del coeficiente de difusión a temperaturas por debajo de  $0.5 T_f$  ( $T_f$ =temperatura de fusión) es necesario desarrollar nuevas técnicas experimentales que permitan su medición. Esta necesidad se agudiza en los elementos del grupo IV-B de la tabla periódica que estamos estudiando, dado que presentan una transición de fase de estado sólido, que no nos permite extrapolar valores de  $D$  desde las altas temperaturas.

Si tenemos en cuenta que  $D$  varía con la temperatura de la forma  $D \propto e^{-\frac{cTe}{T}}$ , que el valor medio de la penetración  $(4Dt)^{1/2}$  debe ser, para los métodos de seccionamiento convencionales, de entre varias decenas de  $\mu\text{m}$  a varios  $\text{mm}$ , dependiendo, de la herramienta utilizada para seccionar o desbastar (micrótopo, papel esmeril, torno de precisión, etc.) y que los tiempos de recocido tienen una cota superior dada por la vida media del radiotrazador usado como difundente (y en muchos casos también por la disponibilidad de hornos en un laboratorio) de unos pocos meses, la medición de coeficientes de difusión a temperaturas en que  $D < 10^{-17} \text{ m}^2/\text{seg}$  se hace prácticamente imposible con estos métodos.

El desarrollo de técnicas que redujeran las profundidades de análisis mínimas se hizo entonces indispensable. La primera referencia en la literatura de la aplicación de la espectrometría con protones y partículas  $\alpha$  retrodispersadas de 1 a 2 MeV a la medición de coeficientes de difusión data de 1959 [1], sin embargo su utilización sistemática como herramienta de medición para la difusión en sólidos, comienza recién en los últimos 4 o 5 años.

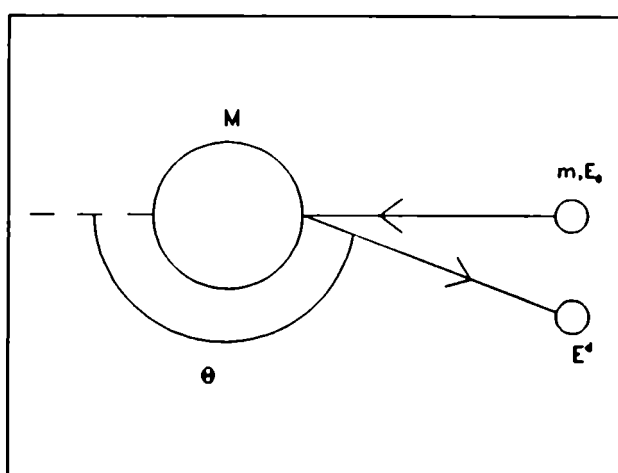
Sólo difundentes más pesados moviéndose en matrices livianas pueden ser estudiados con esta técnica, en un rango máximo de penetración que va de entre varios cientos a algunos miles de  $\text{Å}$ . dependiendo de la diferencia de masas entre difundente y matriz. Estos valores tan pequeños para el valor medio de la penetración del difundente presentan dos problemas. Por un lado, el que dada la cercanía a la superficie de la región de análisis, los resultados obtenidos se vean enmascarados por efectos de superficie, lo que podría no hacerlos representativos del comportamiento en volumen. Y por el otro, como veremos luego, el que para valores intermedios de  $D$ , los recocidos de difusión serían excesivamente largos para los métodos convencionales, pero, a la vez, excesivamente cortos (pocos minutos a algunos segundos) para RBS.

Para subsanar estos problemas se ha implementado en esta tesis y por primera vez el uso de iones pesados a energías justo por debajo de la barrera coulombiana para la medición de coeficientes de difusión. Este método denominado HIRBS (Heavy Ions Rutherford Backscattering Spectrometry) permite ampliar la región de análisis y trabajar con penetraciones del difundente del orden del  $\mu\text{m}$ .

## CAPITULO IV: ANALISIS CON IONES RETRODISPERSADOS

### IV.A. Conceptos básicos

#### ***IV.A-1: Energía transferida de un proyectil a un núcleo blanco en un choque elástico de dos cuerpos.***



**Figura IV.1:** Colisión elástica entre un proyectil de masa  $m$  y energía inicial  $E_0$  y un átomo de masa  $M$  mucho mayor, inicialmente en reposo.

Cuando una partícula de masa  $m$  (uno de los iones que componen el haz monoenergético) moviéndose con velocidad constante colisiona con una partícula en reposo de masa  $M$  (el átomo del difundente), parte de la energía de la partícula en movimiento es transferida a la partícula en reposo, de forma tal que el momento y la energía del sistema de dos partículas se conserve después de la colisión.

Esto nos conduce, cuando  $m < M$ , a:

$$E^d = K \cdot E_0 \quad (\text{IV.1})$$

donde:  $E_0$ : energía del proyectil antes de la colisión

$E^d$ : energía del proyectil después de la colisión

$$K_M = \left\{ \frac{\sqrt{M^2 - m^2 \cdot \sin^2 \theta} + m \cos \theta}{M + m} \right\}^2 \quad (\text{IV.2})$$

Para que esta interacción entre dos átomos quede bien descrita por un simple choque elástico de dos partículas aisladas se deben cumplir estas condiciones:

- (1) La energía inicial del proyectil  $E_0$  debe ser mucho mayor que la energía de ligadura de los átomos blanco. Esto da un límite inferior a la energía del haz (Siendo la energía de ligadura del orden de 10 eV,  $E_0$  no debe ser inferior a 1 KeV).
- (2) No debe haber reacciones nucleares ni resonancias. Esto impone un límite superior

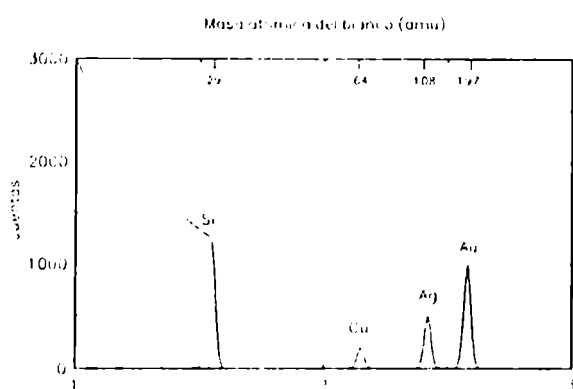
a la energía del haz, que debe ser tenido en cuenta, especialmente cuando se trabaja con iones pesados. Este límite superior es el de la barrera coulombiana, y que está aproximadamente dada por:

$$E_{b.c.} [MeV] = \frac{1.44 z Z}{1.22(M^{1/3} + m^{1/3}) + 2 [fm]} \cdot \left[1 + \frac{m}{M}\right] \quad (IV.3)$$

donde  $z = N^\circ$  atómico del proyectil.

$Z = N^\circ$  atómico del blanco.

#### **IV.A-2: Detección de impurezas con un haz de iones:**



**Figura IV.2:**  $^4\text{He}$  de 2.8 MeV de energía, incidiendo en un sustrato de Si con impurezas superficiales de Cu, Ag y Au.

Si observamos las ecuaciones (IV.1) y (IV.2) notaremos que la energía después de la colisión  $E^d$  determina en forma unívoca la identidad del átomo con que se colisiona a través de la expresión de  $K_M$ .

Así, si en la superficie de un sólido liviano como el Si, tenemos una serie de impurezas desconocidas más pesadas, podremos identificarlas a través del valor de la energía después de la colisión del ión incidente con la impureza, en cada caso como se ve en la figura IV-2, en donde se muestra la relación entre la energía del ión

detectada y la masa del blanco.

#### **IV.A-3: Sección eficaz de choque:**

El número de cuentas que tiene un pico asociado a una determinada impureza, está relacionado con la densidad superficial de dicha impureza, que el ión encuentra al colisionar.

En efecto si un haz de iones colimado incide sobre un blanco de ancho  $\delta x$  y  $N$  átomos por unidad de volumen, como en la figura IV.3, y se coloca un detector ideal formando un ángulo  $\Theta$  respecto de la dirección de incidencia, se define la sección eficaz de scattering como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N \cdot \delta x} \frac{Q}{d\Omega/dQ} \quad (\text{IV.4})$$

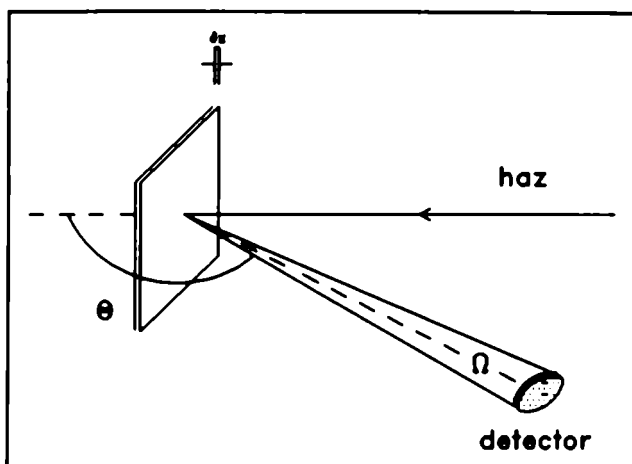


Figura IV.3: Esquema de un experimento de RBS con un blanco delgado.

donde:

$d\Omega$  = diferencial de ángulo sólido subtendido por el detector.

$Q$  = N° total de partículas que inciden.

$dQ$  = N de partículas recogidas por el detector.

Si estamos trabajando dentro de los límites impuestos para  $E_0$  en (IV.A-1), la interacción ión-blanco es esencialmente coulombiana, por lo cual:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Zze^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\text{sen}^4 \theta} \frac{[1 - (m/M \text{sen} \theta)^2]^{1/2} + \cos \theta}{[1 - (m/M \text{sen} \theta)^2]^{1/2}} \quad (\text{IV.5})$$

Bajo estas condiciones experimentales el n° total de partículas detectadas al que llamaremos C será:

$$\begin{array}{l} \text{(n° de partículas)} \\ \text{detectadas} \end{array} = \sigma \Omega * \begin{array}{l} \text{(n° de part.)} \\ \text{incidentes} \end{array} * \begin{array}{l} \text{(n° de blancos)} \\ \text{por u. de área} \end{array}$$

$$C = \sigma \Omega * Q * N \delta x \quad (\text{IV.6})$$

Esta ecuación nos permite, conocidas  $\sigma$ ,  $\Omega$  y la dosis total  $Q$ , conocer el número de átomos por unidad de área  $N \delta x$ .

#### **IV.A-4: Pérdida de energía de un ión moviéndose a través de medio denso.**

Como la sección eficaz de choque definida en (IV.A-3) es pequeña (del orden del barn =  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>) un ión rápido puede introducirse profundamente en el material antes de colisionar.

A medida que la partícula se introduzca en el material se irá deteniendo y, por ende,

perdiendo energía cinética. El monto de la  $\Delta E$  pérdida al atravesar una distancia  $\Delta x$ , depende de la identidad del proyectil, de la composición del blanco y, lo que lo hace más difícil de determinar, de su propia velocidad, que es también una función de  $x$ .

Experimentalmente se puede determinar dicha pérdida haciendo incidir un haz de energía  $E_0$  sobre un blanco delgado de ancho  $\Delta x$  y midiendo la energía  $E_0 - \Delta E$  de la partícula luego de atravesar el blanco.

Se define, entonces, la pérdida de energía como:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta E}{\Delta x} \right) = \frac{dE}{dx}(E) \quad (IV.7)$$

Tablas experimentales del stopping power para los iones H y He en los límites de energía consignados en (IV.A-1) han sido bien determinados por varios autores [2] y [3].

Para iones con  $Z > 2$  (iones pesados) en general no se cuenta con tablas tan detalladas. Distintos programas de computación basados en modelos físicos plausibles y complementados con valores medidos y consideraciones semiempíricas, son utilizados para obtener los valores de stopping power a distintas energías.

El más utilizado de estos es el programa conocido como TRIM [4] cuyas hipótesis básicas y modelos físicos utilizados pasaremos a describir.

Se utiliza el método de Monte Carlo para simular por computadora el scattering y la pérdida de energía de iones en un material<sup>1</sup>.

Las claves para conocer el funcionamiento del programa son:

- \* Se sigue la "historia" de un gran número de iones o partículas individuales en un blanco. Cada historia comienza con una dada energía, posición y dirección.
- \* Los cambios de dirección son el resultado de colisiones nucleares binarias.
- \* Los movimientos entre colisiones son rectos, los llamamos ffp (Free-Flight-Paths).
- \* La energía disminuye como resultado de pérdidas de energía nuclear y electrónica (inelástica).
- \* La historia se termina cuando la energía cae por debajo de un nivel preestablecido o cuando sale del blanco.

---

<sup>1</sup> Este programa permite también, además del estudio de la transmisión y reflexión de iones, que es el tema de nuestro interés, el estudio de la implantación de iones, el cálculo del daño por radiación y el sputtering.

- \* Se consideran blancos amorfos, por lo que se desprecian las propiedades direccionales de la red.
- \* Es aplicable a energías de incidencia de 0.1 KeV a varios MeV.
- \* En el límite inferior se incluyen sólo colisiones binarias. En el superior se desprecian los efectos relativistas. No se incluyen reacciones nucleares.
- \* A altas energías se introduce una dependencia con la energía del ffp (más largo a altas energías).
- \* A bajas energías, donde el scattering nuclear es particularmente importante, se realiza un análisis basado en el potencial interatómico de Moliere [5]:

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{a \cdot R} \Phi(R) \quad (\text{IV.6})$$

- con:  $R = r/a$  : Separación interatómica reducida.
- $a = \frac{0.8853 a_0}{(\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2})^{2/3}}$  : Longitud de apantallamiento.
- $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$  : Radio de Bohr.
- $\Phi(R) = 0.35 e^{-0.3R} + .55 e^{-1.2R} + .1 e^{-6R}$  : Función de apantallamiento de Moliere.

- \* El potencial de Coulomb sin apantallar es suficiente para tratar el scattering a altas energías.
- \* En la pérdida de energía electrónica a baja energía se usa el tratamiento dependiente de la velocidad de Lindhard y Scharff [6] y a altas, la formulación de Bethe-Bloch.
- \* El gap entre bajas y altas energías se cubre con un interpolación formulada y justificada en [7] y [8].
- \* Se usa un intervalo de tiempo de integración  $\tau$  de forma que su influencia en el cálculo sea mínima, salvo a energías inferiores a 1 KeV.

El programa es aplicable a una gran variedad de combinaciones ión-blanco. Provee información sobre el rango del ión, las características del daño y las propiedades de reflexión y transmisión de blancos planares.

Dado que la pérdida de energía por interacción inelástica con los electrones es la más significativa en los rangos de energía en los que trabajaremos, vamos a considerarla con un poco más de detalle.

A altas energías la pérdida de energía inelástica o electrónica es tratada independientemente de la pérdida de energía nuclear.

Despreciando la dependencia con el parámetro de impacto y el straggling, la relación entre la pérdida de energía electrónica durante el trayecto entre colisiones  $L$  es  $\Delta E = L N S_e(E)$  donde  $S_e(E)$  es la sección eficaz de frenado electrónico y es igual a bajas energías a:

$$S_L = K \cdot E^p \quad (\text{IV.9})$$

con  $K =$  parámetro de frenado independiente de la velocidad.

Usando la fórmula de Lindhard-Schaff [6]:

$$K = K_L = \frac{1.212 Z_1^{7/6} Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2} \sqrt{M_1}} \quad eV^{1/2} \text{ \AA}^2 \quad (\text{IV.10})$$

$$p = 1/2$$

Para velocidades del ión  $v > v_0 \cdot Z_1^{2/3}$  y  $v > v_0 \cdot Z_2^{2/3}$  con  $v_0 = e^2/h - c/137$ , la formulación de Bethe-Bloch comienza a ser válida y toma la forma, para energías no relativistas:

$$S = \frac{8\pi Z_1^2 e^4}{I_0 \epsilon_B} \ln(\epsilon_B) \quad \text{con:} \quad \epsilon_B = \frac{2m_e v^2}{Z_2 I_0} \quad (\text{IV.12})$$

$Z_2 I_0$  es la energía de excitación principal. La constante de Bloch  $I_0$  puede ser representada por:

$$I_0 = \begin{cases} 12 + 7 Z_2^{-1} & Z_2 < 13 \\ 9.76 + 58.5 Z_2^{-1.19} & Z_2 \geq 13 \end{cases} \quad (\text{IV.13})$$

La transición entre las ecuaciones (IV.9) y (IV.12) se hace con una interpolación propuesta por J. Biersack [7] y [8]:

$$S_e = (S_L^{-1} + S_B^{-1})^{-1} \quad (\text{IV.14})$$



Siendo  $S_i$  la función definida en la ecuación (IV.9) y  $S_{ii}$  la definida en la ecuación (IV.12) levemente modificada a fin de obtener una buena superposición con los datos experimentales en la región de la intersección:

$$S_B = \frac{8\pi Z_1^2 e^4}{I_0 \epsilon_B} \ln\left(\epsilon_B + 1 + \frac{5}{\epsilon_B}\right) \quad (IV.15)$$

Por último diremos que la  $K$  usada en la ecuación (IV.9) es la  $K_i$  de la (IV.10) multiplicada por una constante que va entre 1 y 2, a fin de ajustar los datos experimentales. Así mismo, el valor de  $p$  en la (IV.9) puede variar con el mismo fin.

#### **IV.A-5: Resolución en masa**

En la práctica es conveniente que cuando un blanco contenga dos tipos de átomos distintos que difieren en sus masas en una cantidad  $\Delta M$ , se produzca una variación  $\Delta E^d$  tan grande como sea posible en el cambio de energía  $E^d$  de la energía del proyectil después de la colisión.

En términos cuantitativos  $\Delta E^d$  y  $\Delta M$  están relacionados uno con el otro por:

$$\Delta E^d = E_0 \frac{\partial K}{\partial M} \Delta M \quad (IV.16)$$

que para  $M \gg m$  se convierte en:

$$\Delta E^d = E_0 \left\{ [4 - (\pi - \theta)^2] \frac{m}{M^2} \right\} \cdot \Delta M \quad (IV.17)$$

Esto nos indica que tendremos mejor resolución en masa cuando:

- (i) Se incremente la energía del haz  $E_0$ .
- (ii) Se use un proyectil de gran masa  $m$  (menor que  $M$ ).
- (iii) Se mida a grandes ángulos de scattering  $\theta$ .

#### **IV.A-6: Straggling:**

Una partícula energética que se mueve en un medio denso pierde energía en muchos encuentros individuales. Este proceso está sujeto a fluctuaciones estadísticas. Como re-

sultado, partículas con la misma velocidad inicial, no tienen todas exactamente la misma energía luego de atravesar un espesor  $\Delta x$  de materia homogénea. La pérdida de energía  $\Delta E$  está sujeta a fluctuaciones. Este fenómeno mostrado en la figura IV.4 es llamado straggling.

Las fluctuaciones son esencialmente producidas por interacción con los electrones del material. Dado que el número de electrones por unidad de área sobre la longitud  $\Delta x$  es  $N Z_{bl} \Delta x$  ( $N$  = densidad volumétrica de átomos blanco) y que la probabilidad de choque con un parámetro de impacto entre  $b$  y  $b + db$  es  $2\pi b db$ ; el número promedio de choques que generan un cuanto de pérdida de energía en la dirección perpendicular a la trayectoria del ión  $E_{\perp}$  es:

$$d[\Delta n(E_{\perp})] = NZ_2 \Delta x 2\pi b db \quad (IV.18)$$

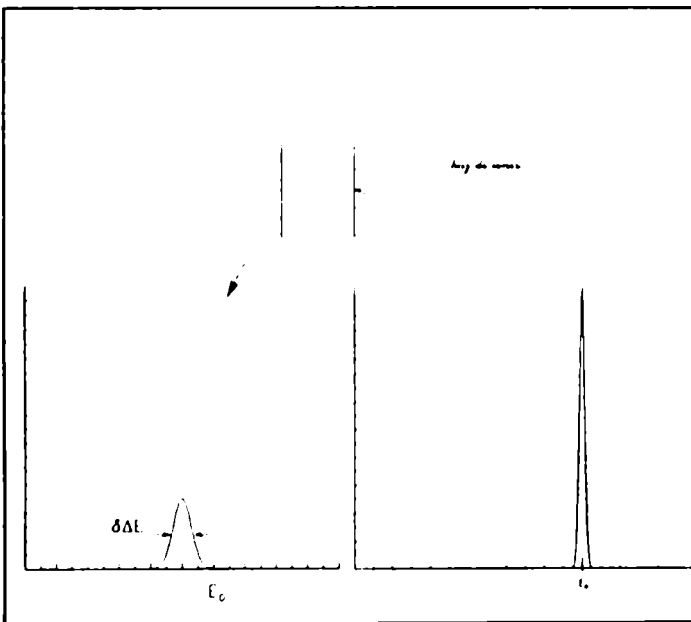


Figura IV.4: Ensanchamiento por straggling del espectro de energía de un haz cuasi monoenergético al atravesar un blanco de espesor  $\Delta x$ .

El número real de choques fluctuará alrededor de este valor medio  $d[\Delta(E_{\perp})]$ . Si asumimos una distribución de Poisson para esta distribución la desviación standard será  $E_{\perp} \{d[\Delta n(E_{\perp})]\}^{1/2}$ . En realidad la desviación de este número de su valor promedio causará desviaciones al valor diferencial promedio con que estas colisiones contribuyen a la pérdida total  $\Delta E$ . Si a estas desviaciones las llamamos  $d[\delta(E)]$ , su desviación standard será  $E_{\perp} \{d[\Delta n(E_{\perp})]\}^{1/2}$

La varianza de colisiones con un parámetro de impacto entre  $b$  y  $b +$

$db$  es:

$$d\langle(\delta \Delta E)^2\rangle = E_{\perp}^2 NZ_2 x 2\pi b db \quad (IV.19)$$

Colisiones con otros parámetros de impacto provocan fluctuaciones similares. Si consideramos estas fluctuaciones independientes, sus correspondientes varianzas se suman incoherentemente:

$$\langle (\delta \Delta E)^2 \rangle = NZ_2 \times 2\pi \int_{b_{\min}}^{b_{\max}} E_1^2 b \, db \quad (\text{IV.20})$$

y si el proyectil tiene velocidad  $v_1$  mientras que el blanco esta en reposo, la energía transfe-

rida en la dirección perpendicular es  $E_{\perp} = \frac{2}{m_e} \left( \frac{Z_1 e^2}{b v_1} \right)^2$  y la integral nos lleva a:

$$\langle (\delta \Delta E)^2 \rangle = \frac{NZ_2}{m_e v_1^2} (Z_1 e^2)^2 (E_{\max} - E_{\min}) \quad (\text{IV.21})$$

donde  $E_{\max}$  y  $E_{\min}$  son las pérdidas de energía con  $b_{\min}$  y  $b_{\max}$  respectivamente. La mayor energía transferida en una colisión entre un proyectil de masa  $M_1$  y un electrón de masa  $m_e$  «  $M_1$  es  $2 m_e v_1^2$ , siendo además  $E_{\min} \ll E_{\max}$  es:

$$\langle (\delta \Delta E)^2 \rangle = NZ_2 4\pi (Z_1 e^2)^2 x \quad (\text{IV.22})$$

Este resultado es conocido como el valor de Bohr de la varianza para el straggling de energía y se lo escribe por convención como:

$$\Omega_B^2 = s^2 x \quad (\text{IV.23})$$

siendo:

$$s^2 = NZ_2 4\pi (Z_1 e^2)^2 \quad (\text{IV.24})$$

Esta teoría de Bohr predice que el straggling no depende de la energía del proyectil y que el valor r.m.s. de la energía se incrementa con la raíz cuadrada de la densidad electrónica por unidad de área ( $NZ_2 \Delta x$ ) en el blanco.

## IV.B. Aplicación al estudio de Difusión en Sólidos

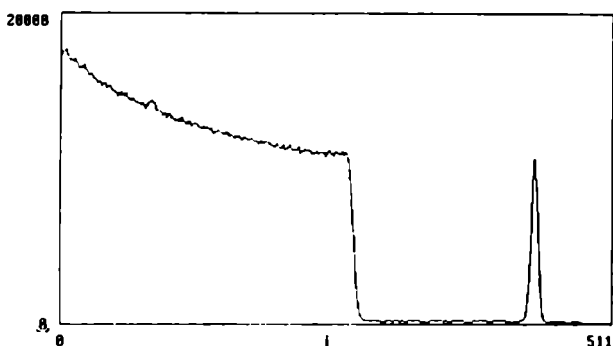


Figura IV.5: Depósito delgado de un material A en una matriz más liviana B.

Si sobre una matriz sólida de un material B se hace un depósito muy delgado (idealmente una monocapa) de otro material más pesado A, el espectro obtenible al irradiar con un haz de iones monoenergético será como el de la figura IV.5.

Esta situación experimental satisface la condición de depósito infinitamente delgado que da una solución gaussiana a la segunda ley de Fick:

$$N(x,t) = \frac{N_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left\{-\frac{x^2}{4Dt}\right\} \quad (\text{IV.25})$$

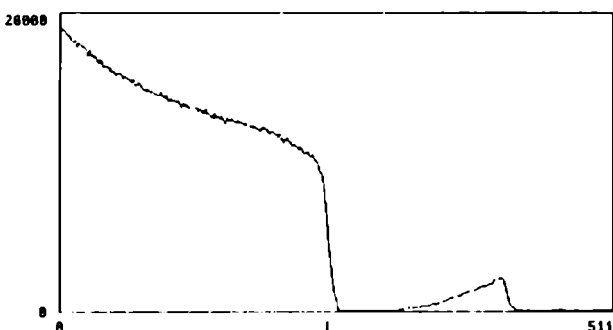


Figura IV.6: A difundido en B después de un recocido durante un tiempo  $t$  a temperatura constante.

Por lo tanto luego de exponer al par A-B a un recocido a una temperatura  $T$  constante, durante un tiempo  $t$  conocido, se obtendrá un espectro como el de la figura IV.6.

Notemos que de la energía detectada  $E_i^d$  (o lo que es lo mismo, del número de canal  $i$ ) se puede conocer la profundidad a la cual se produjo la colisión, mientras

que el número de cuentas en dicho canal, contiene información sobre la densidad de átomos blanco (o átomos de difundente) que el proyectil encuentra a esa profundidad. Una descripción detallada de la obtención de esta información será dada posteriormente.

Conocidos los pares  $N$ - $x$ , es posible conocer el valor del coeficiente de difusión a dilución infinita  $D_B^A$  graficando el logaritmo natural de  $N$  versus  $x$  al cuadrado, ya que: por lo que el gráfico será una recta de cuya pendiente es obtenible  $D$ :

$$D = -\left(\frac{1}{4 \cdot t \cdot \text{pendiente}}\right) \quad (\text{IV.27})$$

$$\ln(N) = \ln\left(\frac{N_0}{\sqrt{4\pi Dt}}\right) - \frac{x^2}{4Dt} =$$

$$= \text{cte} - x^2 \cdot \text{pendiente} \quad (\text{IV.26})$$

#### **IV.B-1 N° de canal - Penetración del difundente:**

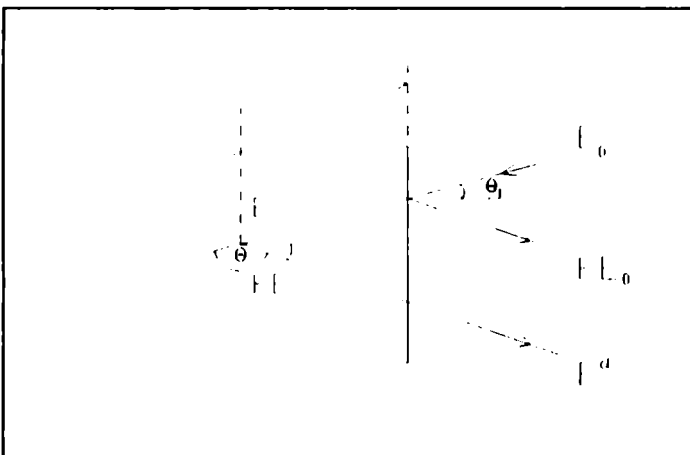


Figura IV.7: Trayectoria del ión en la materia.

Inmediatamente después de adentrarse en la materia, de acuerdo a IV.A-4, la energía  $E$  del ión incidente es inferior a  $E_0$  en una cantidad igual a la pérdida de energía a través del camino de entrada. Impacta en el blanco y vuelve a perder energía en el camino de salida. Luego la energía  $E^d(x)$  de la partícula detectada depende de la profundidad a la cual la colisión ocurre como antes dijimos.

De acuerdo a la definición (IV.8) y a lo desarrollado en la sección IV.A-4, se puede relacionar la energía  $E^d$  con la profundidad  $x$  en el camino de entrada como:

$$\frac{x}{\cos\theta_1} = - \int_{E_0}^E \frac{dE}{(dE/dx)} \quad (\text{IV.28})$$

donde el signo menos viene de que  $E < E_0$  y  $dE/dx$  es definida positiva. Análogamente para el trayecto de salida:

$$\frac{x}{\cos\theta_2} = - \int_{KE}^{E^d} \frac{dE}{(dE/dx)} \quad (\text{IV.29})$$

Notemos que  $E_0 - E - \Delta E_{in}$  es la pérdida de energía durante el trayecto de entrada, mientras que  $KE - E^d - \Delta E_{out}$  el de la salida. Pero E no es una cantidad medible como  $E_0$  y  $E^d$ .

Por otra parte  $dE/dx(E)$  no tiene una expresión analítica unívoca, como vimos en IV.A-4., dado que esta definida a tramos, de acuerdo a cual es el proceso físico preponderante a cada energía, y a menos de constantes (K y p en la ecuación (IV.10) por ejemplo) usadas para ajustar los datos experimentales en cada blanco; por lo que la integración de las ecuaciones (IV.28) y (IV.29), en principio, no es directa.

Para hallar x en función de  $E_0$  y  $E^d$  hay dos formas principales de encarar el problema: (1) Asumir algún valor constante para  $dE/dx$  en los trayectos de entrada y salida y transformar las integrales (IV.28) y (IV.29) en deltas de energía. (2) Integrar las (IV.28) y (IV.29), ya sea numéricamente o buscando una forma funcional para la dependencia de  $dE/dx$  con la E del ión para hacer una integración analítica.

#### **IV.B-1**

##### **a) Aproximación de superficie:**

Si uno asume un valor constante de  $dE/dx$  en cada trayecto, las ecuaciones (IV.28) y (IV.29) se reducen a:

$$E - E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} \quad (IV.30)$$

y

$$E^d - KE - \frac{x}{\cos \theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{out} \quad (IV.31)$$

donde "in" y "out" hacen referencia a los valores (constantes) de  $dE/dx$  en los trayectos de entrada y salida respectivamente.

Eliminando E de ambas ecuaciones tenemos:

$$KE_0 - E^d - \left[ \frac{K}{\cos \theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{out} \right] x \quad (IV.32)$$

Llamando  $\Delta E$  a la diferencia de energías entre  $E^d$  y  $KE_0$ , se puede escribir:

$$\Delta E = [S]x \quad (IV.33)$$

donde:

$$[S] = \frac{K}{\cos \theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{out} \quad (IV.34)$$

es el llamado factor de pérdida de energía.

En la aproximación de superficie se asume que:  $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} = \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0}$  y  $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{out} = \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE_0}$ , siendo el factor de pérdida de energía en esta aproximación:

$$[S_0] = \frac{K}{\cos \theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE_0} \quad (IV.35)$$

También es posible escribir la energía justa antes de la colisión como:

$$E = \frac{\frac{1}{\cos \theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} E^d + \frac{1}{\cos \theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{out} E_0}{[S]} \quad (IV.36)$$

Notemos que en esta aproximación estamos asumiendo que:

- \* La energía del haz a lo largo del trayecto de entrada es constante e igual a  $E_0$ .
- \* La energía del haz a lo largo del trayecto de salida es constante e igual a  $KE_0$ .
- \* Al tomar un valor constante para  $[S_0]$  estamos dando una relación lineal entre el  $n^\circ$  de canal y la profundidad  $x$  a la cual se produce la colisión.

Estas aproximaciones son válidas para partículas  $\alpha$  de 1 MeV, ya que  $[S_0]$  es de unos  $100 \text{ Ev}/\text{\AA}$ , y para profundidades de análisis del orden de los  $1000 \text{ \AA}$  da un  $\Delta E \sim 100 \text{ KeV}$  es decir una pérdida del 1 %.

#### **IV.B-1**

##### ***b) Aproximación del valor medio:***

En la figura IV.8 la curva sólida muestra la relación general entre la pérdida de

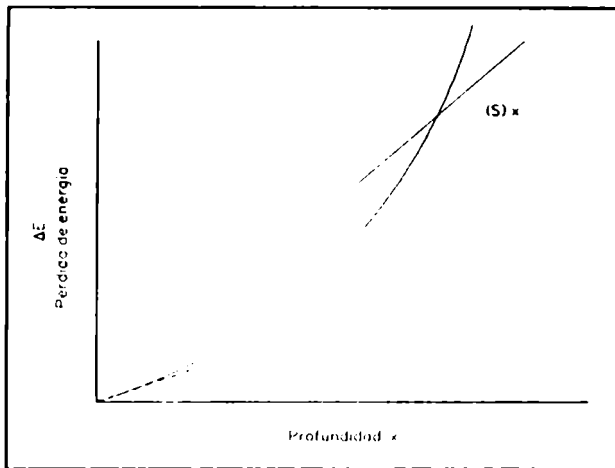


Figura IV.8: La relación lineal  $\Delta E = [S]x$  es exacta sólo para una profundidad, aquella en que la recta corta a la curva.

energía  $\Delta E$  y la profundidad a la cual la colisión ocurre. La relación lineal  $\Delta E = [S_0] \cdot x$  es representada con línea punteada.

Cuando  $x$  se hace grande la aproximación de superficie se degrada y una mejor aproximación puede obtenerse seleccionando un valor constante  $dE/dx$  a alguna energía intermedia, como se puede ver en la figura.

En la aproximación del valor medio uno asume que:

$$\overline{E}_{in} = \frac{1}{2}(E + E_0) \quad \overline{E}_{out} = \frac{1}{2}(E^d + KE)$$

El valor de  $E$  en ambas ecuaciones es desconocido, pero puede ser estimado en varias formas. Para estimaciones rápidas se puede pensar que la pérdida  $\Delta E$  está subdividida simétricamente entre el camino de entrada y el de salida. Así  $E$  es aproximadamente  $E_0 - \frac{1}{2}\Delta E$ . Esto da:

$$\overline{E}_{in} = E_0 - \frac{1}{4}\Delta E \quad (a) \quad \overline{E}_{out} = E^d + \frac{1}{4}\Delta E \quad (b) \quad (IV.37)$$

Se introducen estos valores en la definición (IV.34) y obtenemos una aproximación particularmente buena cuando  $K \approx 1$  y  $\Theta_1 \approx \Theta_2$  que sirve para estimaciones de los órdenes de magnitud con que se trabaja, en forma rápida.

#### **IV.B-1**

##### ***c) Integración analítica:***

La forma exacta de encontrar la profundidad a la que la colisión ocurre (o lo que es lo mismo, a que profundidad se encuentra el difundente) en función del número de canal, es integrar las (IV.28) y (IV.29) teniendo en cuenta la variación de  $dE/dx$  con la energía del ión.

Si bien esta integración exacta no difiere mayormente de los resultados obtenidos con la aproximación de superficie cuando el ión utilizado es He, ya que la pérdida de energía del ión antes de colisionar es de sólo algunas decenas de KeV, no lo es cuando se utili-



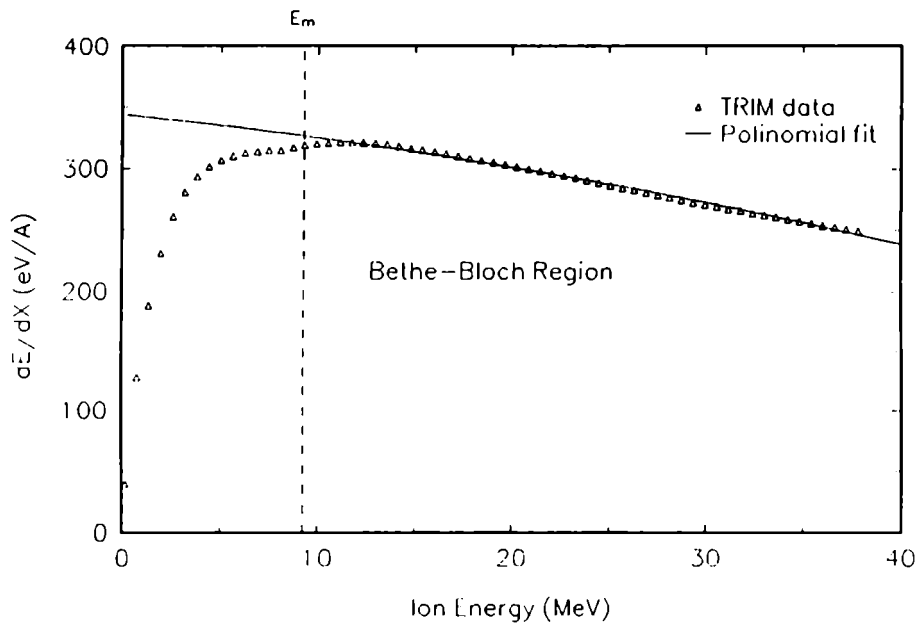


Figura IV.9: Variación del stopping power en función de la energía del ión  $^{19}\text{F}$  moviéndose en una matriz de Ti, entre 0 y 40 MeV.

Como ya consignamos en (IV.A-4), no existe una expresión analítica unívoca para la dependencia del stopping power con la energía. En la figura IV.9 mostramos la variación de  $dE/dx$  entre 0 y 40 MeV para el ión  $^{19}\text{F}$  moviéndose en una matriz de Ti. En general el comportamiento de cualquier ión en la materia es como el de este ejemplo: a partir de un cierto valor  $E_m$  en el cual el stopping power toma su valor máximo, la variación es suave.

Esta zona de comportamiento suave coincide aproximadamente con la región de Bethe-Bloch y es posible hacer la aproximación:

$$\frac{dE}{dx} = b_0 + b_1 E + b_2 E^2 \quad (\text{IV.39})$$

en esta zona (línea llena en la figura IV.9).

Poniendo esta aproximación en las ecuaciones (IV.28) y (IV.29), nos queda:

$$\frac{x}{\cos \theta_1} = \int_{E_0}^E \frac{dE}{b_0 + b_1 E + b_2 E^2} \quad (\text{IV.28}')$$

zan iones pesados. Para analizar penetraciones del orden del  $\mu\text{m}$ , en este último caso, la pérdida de energía puede ser de varios MeV y un tratamiento apropiado de los datos requiere de una integración más elaborada.

$$\frac{x}{\cos \theta_2} - \int_{KE} \frac{E^d}{b_0 + b_1 E + b_2 E^2} \quad (\text{IV.29}')$$

La primitiva de este tipo de integrales es de la forma:

$$\int \frac{dy}{b_0 + \tilde{b}_1 E + b_2 E^2} = \frac{1}{2\sqrt{\quad}} \ln \left[ \frac{b_2 y + \tilde{b}_1 - \sqrt{\quad}}{b_2 y + \tilde{b}_1 + \sqrt{\quad}} \right] \quad (\text{IV.39})$$

siendo:

$$\tilde{b}_1 = b_1/2 \quad \text{si } \tilde{b}_1^2 - b_0 b_2 \geq 0$$

$$\sqrt{\quad} = \sqrt{\tilde{b}_1^2 - b_0 b_2}$$

Utilizando estos resultados en las (IV.28') y (IV.29'):

$$x = \frac{\cos \theta_1}{2\sqrt{\quad}} \left\{ \ln \left[ \frac{b_2 E + \tilde{b}_1 - \sqrt{\quad}}{b_2 E + \tilde{b}_1 + \sqrt{\quad}} \right] - \ln \left[ \frac{b_2 E_0 + \tilde{b}_1 - \sqrt{\quad}}{b_2 E_0 + \tilde{b}_1 + \sqrt{\quad}} \right] \right\} \quad (\text{IV.40a})$$

$$x = \frac{\cos \theta_1}{2\sqrt{\quad}} \left\{ \ln \left[ \frac{b_2 E^d + \tilde{b}_1 - \sqrt{\quad}}{b_2 E^d + \tilde{b}_1 + \sqrt{\quad}} \right] - \ln \left[ \frac{b_2 KE + \tilde{b}_1 - \sqrt{\quad}}{b_2 KE + \tilde{b}_1 + \sqrt{\quad}} \right] \right\} \quad (\text{IV.40b})$$

Igualando en x y utilizando propiedades del logaritmo queda la siguiente expresión:

$$\left[ \frac{b_2 E_0 + \tilde{b}_1 - \sqrt{\quad}}{b_2 E_0 + \tilde{b}_1 + \sqrt{\quad}} \cdot \frac{b_2 E + \tilde{b}_1 + \sqrt{\quad}}{b_2 E + \tilde{b}_1 - \sqrt{\quad}} \right]^{\cos \theta_1} = \left[ \frac{b_2 KE + \tilde{b}_1 - \sqrt{\quad}}{b_2 KE + \tilde{b}_1 + \sqrt{\quad}} \cdot \frac{b_2 E^d + \tilde{b}_1 + \sqrt{\quad}}{b_2 E^d + \tilde{b}_1 - \sqrt{\quad}} \right]^{\cos \theta_2} \quad \text{IV.41}$$

De la igualdad (IV.41) se puede obtener el valor de E, la energía antes de la colisión, utilizando un método numérico. Conocido el valor de E, se evalúa x usando, indistintamente, alguna de las expresiones (IV.40).

Si recordamos que  $E^d = \alpha + \epsilon \cdot i$ , con  $i =$  número de canal, hemos encontrado una relación entre la profundidad y el número de canal, con el agregado de conocer el valor de la energía del ión en el momento de la colisión que corresponde a esa profundidad.

### IV.B-2. Conversión: N° de cuentas - Densidad del difundente:

Si aplicamos la ecuación (IV.7) desarrollada en (IV.A-3) a un blanco grueso, tendremos para el número de cuentas almacenadas en el canal  $i$  que:

$$C_i = \sigma(E) \Omega Q N_i \frac{\delta x_i}{\cos \theta_i} \quad (IV.7')$$

Notemos que, si se trabajase con un detector de resolución infinita, en cada canal se almacena la información de la densidad de átomos de difundente que se encuentra en una rodaja de material de ancho  $\delta x_i = x_i - x_{i-1}$ , donde los valores de los  $x_i$  pueden ser obtenidos de alguna de las ecuaciones (IV.40), con:  $E^d = \alpha + \epsilon \cdot i$ .

Estas rodajas son de ancho variable y en lo que sigue trataremos de encontrar una expresión funcional para el valor de este ancho para cada  $i$ , para poder luego, al hacer mediciones concretas, comparar si el valor de las restas de los valores obtenibles de las ecuaciones (IV.40) se adecuan a esta expresión y así garantizar la autoconsistencia del método.

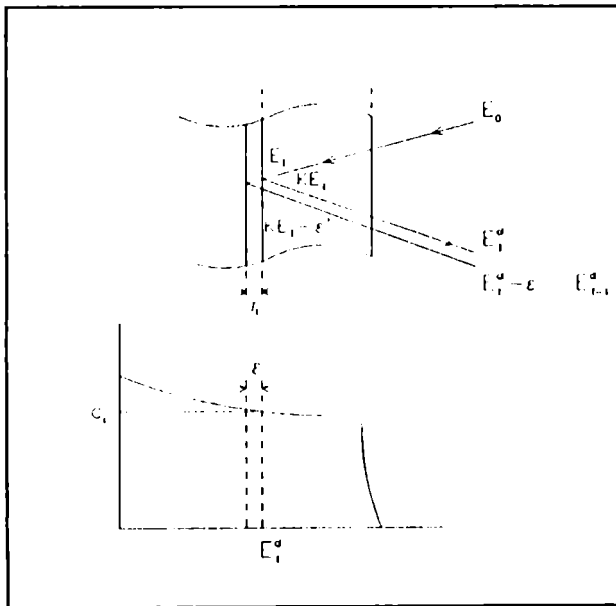


Figura IV.10: Espesor de la capa  $i$  en un blanco grueso y su relación con el ancho energético del espectro.

Para un blanco grueso como el de la figura IV.10 tendremos que encontrar una expresión para  $\tau_i$  (el espesor de la rodaja analizada en el canal  $i$ ) en función de parámetros medibles en la experiencia.

De acuerdo a lo mostrado en la figura IV.10, el haz de energía  $E_0$  incide en la muestra y tras recorrer una distancia  $x_i$  queda con una energía  $E_i = E_0 - \Delta E_{in}$ , que al colisionar con un átomo del blanco, se transforma en  $KE_i$ . A la salida recorrerá nuevamente  $x_i$  perdiendo  $\Delta E_{out}$ , y será recogida por el detector con  $E_d^i$ .

Si ahora el haz recorre una distancia  $x_i + \tau_i$  hasta colisionar con un átomo, habrá una pérdida de energía en la entrada de  $\Delta E_{i+\epsilon_{in}}$ ; Luego del choque será  $K(E_i - \epsilon_{in})$ .

Al recorrer  $\tau_i$  a la salida se perderá una  $\epsilon_{out}$ , es decir que en  $x_i$  tendremos una energía  $KE_i - K\epsilon_{in} - \epsilon_{out}$ . Llamaremos  $\epsilon' = K\epsilon_{in} + \epsilon_{out}$  a la diferencia de energías en  $x_i$  a la salida entre una partícula que colisionó en  $x_i$  y otra que lo hizo en  $x_i + \tau_i$ .

Si dentro de cada capa de ancho  $\tau_i$  consideramos que  $dE/dx$  es una constante igual a  $dE/dx(E_i)$  para la entrada y  $dE/dx(KE_i)$  a la salida, tendremos que la diferencia de energías entre la entrada a la capa  $i$  y la salida, que llamamos  $\epsilon'$ , de acuerdo a (IV.33) será:

$$\epsilon' = [S(E_i)] \cdot \tau_i - \quad (IV.42)$$

$$= \left[ \frac{K}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_i} + \frac{1}{\cos\theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_i} \right] \cdot \tau_i$$

Dado que  $\epsilon'$  no es una cantidad medible, habrá que hallar una relación entre  $\epsilon'$  y  $\epsilon$ . Esta relación saldrá de hacer consideraciones sobre la pérdida de energía del ión en su camino de salida.

Consideremos dos partículas, una que colisiona a una profundidad  $x$  y sale con  $KE$  recorre el camino de salida y llega al detector con  $E^d$ . La otra colisiona en  $x + \tau$  ( $\tau \ll x$ ) y emerge con una energía  $KE - \epsilon'$ , llegando al detector con  $E^d - \epsilon$ .

De acuerdo a la fórmula (IV.29):

$$\frac{x}{\cos\theta_2} = - \int_{KE}^{E^d} \frac{dE}{dE/dx} \quad (IV.43)$$

$$\frac{(x + \tau)}{\cos\theta_2} = - \int_{KE - \epsilon'}^{E^d - \epsilon} \frac{dE}{dE/dx}$$

Como asumimos que  $\tau \ll x$ , vale que  $x + \tau \approx x$ , podemos aproximar:

$$\int_{KE}^{E^d} \frac{dE}{dE/dx} = \int_{KE - \epsilon'}^{E^d - \epsilon} \frac{dE}{dE/dx} \quad (IV.44)$$

La segunda suposición es que tanto  $\epsilon$  como  $\epsilon'$  son mucho menores que  $E^d$  y  $KE$  (típicamente 2 KeV contra 800 y 650 KeV en el acelerador de partículas  $\alpha$  y 20 KeV contra 38 y 25 MeV en el acelerador de iones pesados), pudiendo ser tratadas como cantidades diferenciales:

$$\int_{KE-\epsilon'}^{E^d-\epsilon} \frac{dE}{dE/dx} \approx \int_{KE}^{E^d} \frac{dE}{dE/dx} + \left[ -\frac{\epsilon}{dE/dx|_{E^d}} \right] - \left[ -\frac{\epsilon'}{dE/dx|_{KE}} \right] -$$

$$\text{por (IV.44) :} \quad - \int_{KE}^{E^d} \frac{dE}{dE/dx}$$

Finalmente llegamos a:

$$\epsilon' = \epsilon \left( \frac{dE/dx|_{KE}}{dE/dx|_{E^d}} \right) \quad (\text{IV.45})$$

Esto implica que:

$$\delta x_i = \frac{\epsilon'}{[S(E_i)]} = \frac{\epsilon}{[S(E_i)]} \cdot \left( \frac{dE/dx|_{KE}}{dE/dx|_{E^d}} \right) \quad (\text{IV.46})$$

Finalmente, luego de calcular  $\delta x_i$  de algunas de estas dos formas, la energía a la cual se evalúa la sección eficaz de colisión definida en (IV.5), es la que tiene el ión al llegar a la profundidad  $x_i$ , la  $E$  de la ecuación (IV.40) y es también función de  $i$ .

Por la tanto podemos reescribir la (IV.7') como:

$$N_i = \frac{C_i \cos \theta_i}{\Omega Q \sigma(E_i) \delta x_i} \quad (\text{IV.47})$$

y así con estos pares es posible obtener el valor de  $D$  a partir de la ecuación (IV.27).

### **IV.B.3. Penetración máxima:**

Como hemos visto, dado un sistema A-B (Difundente-Matriz) iones que colisionen en superficie con átomos de A y de B darán una señal que está separada una  $\Delta E^d = E_0(K_A - K_B)$

Veamos como esto implica una profundidad máxima de análisis.

En efecto, iones que colisionen con átomos de A a una profundidad tal que su energía a la salida sea igual a  $K_A E_0$  producirán una señal que se superpondrá con la señal originada por colisiones con átomos de B en la superficie y no podrán ser analizadas.

Por otra parte si  $K_B E_0$  es menor que la  $E_m$  a partir de la cual la aproximación polinomial del stopping power es válida, colisiones a profundidades tales que la energía de salida sea menor que  $E_m$  tampoco son analizables por el método de la sección anterior (de ser necesario se podría aproximar esta sección del stopping power por otro polinomio e integrar las (IV.28) y (IV.29) en partes, pero, en general, alcanza con llegar a  $E_m$ ).

Luego si definimos:

$$\Delta E = K_A E_0 - \max(K_B E_0, E_m) \quad (IV.48)$$

y utilizamos una aproximación de valor medio, que siempre es buena para estimar órdenes de magnitud, encontramos que:

$$x_{MAX} = \frac{\Delta E}{[\bar{S}(E)]} \quad (IV.49)$$

La obtención de perfiles de difusión con técnicas de seccionamiento, requiere de una profundidad de análisis mínima que depende del número de capas y del espesor de las mismas, espesor que depende, a su vez, de la herramienta de seccionamiento.

El seccionamiento directo con micrótopo requiere una  $\sigma_{min} = \frac{x_{min}}{2} = 20 \mu$  que con un tiempo de recocido del orden del mes nos lleva a la existencia de un valor mínimo de D medible con técnicas convencionales de :

$$D_{min}(SEC) = \frac{\sigma_{min}}{4 t_{max}} \approx 10^{-17} \text{ m}^2/\text{seg} \quad (IV.50)$$

Es justamente para medir D inferiores a este valor que usamos las técnicas de Back-scattering. Sin embargo, dado que existe un valor máximo de análisis dado por (IV.49), y que recocidos en horno por tiempos inferiores a 30 minutos no garantizan que la muestra se estabilice termicamente, tenemos ahora un valor máximo del coeficiente de difusión que se puede medir dado por:

$$D_{max}(HIRBS) = \frac{x_{max}/2}{4 t_{min}} = \frac{\Delta E}{2 [S(\bar{E})]} \cdot \frac{1}{4 \cdot 30'} \quad (IV.51)$$

Es conveniente para poder cubrir todo el rango de temperaturas elegir el ión adecuado que nos permita medir en condiciones tales que  $D_{\text{máx}} (\text{HIRBS}) \geq D_{\text{mín}} (\text{SEC})$ .

#### **IV.B-4. Criterio para la elección del haz:**

Antes de realizar un experimento, sólo una cosa está determinada, se quiere medir como difunde un elemento A de masa  $M_A$  en una matriz sólida B de  $M_B$ , pero hay una cantidad de magnitudes que uno debe determinar y/o definir para poder realizarlo, a saber:

- \* La profundidad máxima que uno quiere analizar  $x_{\text{máx}}$  (en general se intenta elegir un orden de magnitud acorde a las necesidades del estudio que se esté realizando, a priori de la iniciación de la experiencia).
- \* El ión más conveniente a utilizar de acuerdo a la elección del  $x_{\text{máx}}$ .
- \* La energía inicial con que el acelerador deberá proveerlo.

Si uno determina cual es la profundidad que quiere analizar en una cantidad fija X (es decir  $x_{\text{máx}} = X$ ) y define:

$$E_s = \text{máx}(K_B E_0, E_m) \quad (\text{IV.52})$$

por (IV.49) se tiene que:

$$X = \frac{K_A E_0 - E_s}{[S(\bar{E})]} \quad (\text{IV.49}')$$

En principio, entonces, con aumentar el valor de  $E_0$  se podría alcanzar el valor X deseado. Sin embargo, como hemos visto,  $E_0$  no puede ser mayor que la energía de la barrera coulombiana  $E_C$  del ión elegido al colisionar con átomos A.

Tomar  $E_0 = E_C$  podría no alcanzar. Si se aumenta la masa del ión m,  $E_C$  aumenta y, en principio otra vez, podríamos alcanzar el valor de X deseado. Sin embargo hay otros factores que también varían con m, pero en forma contraria a nuestras necesidades.

En efecto  $E_M$ , [la energía del ión a partir de la cual el comportamiento del stopping power es aproximable por (IV.39)] también aumenta con m, y si  $E_M$  es mayor que  $K_B E_C$ , entonces aumentará  $E_s$ , si vemos (IV.49) la resta  $K_A E_C - E_s$  podría hasta disminuir respecto de un ión más liviano.

Además varía el stopping power que divide en (IV.49') y en general (aunque hay numerosas excepciones de acuerdo al valor de la densidad de la matriz B) aumenta con m.

Finalmente la masa del ión debe ser significativamente menor que la del blanco, por lo que los iones utilizables están limitados por  $M_A$ .

Como vemos el problema involucra demasiadas variables, algunas de las cuales varían en forma poco previsible. Encontrar una ecuación que nos determine (dado un sistema A-B al que se quiere estudiar hasta una profundidad X) el ión a utilizar (a  $E_0 = E_C$ ) no es una tarea sencilla y lo que es peor, habría tantas excepciones que no tendría utilidad práctica.

Nuestra idea entonces, es encontrar numéricamente, para un ión determinado, el valor M del difusor mínimo a partir del cual es posible realizar un análisis hasta la profundidad X. Si  $M_A$  es mayor que este valor mínimo, el ión es utilizable.

Se realizarán estos cálculos para los iones más comunes provistos por aceleradores de energías medias como el TANDAR, de la siguiente manera:

Utilizando la aproximación de energía media (que es adecuada para la determinación de órdenes de magnitud) las (IV.28) y (IV.29) se transforman en:

$$\frac{X}{\cos \theta_1} = \frac{E_0 - E}{\left. \frac{dE}{dx} \right|_{\bar{E}_{in}}} \quad \frac{X}{\cos \theta_2} = \frac{K_M E - E_s}{\left. \frac{dE}{dx} \right|_{\bar{E}_{out}}}$$

Siendo el stopping power considerado el correspondiente a un ión moviéndose en la matriz de B puro.

Igualando en E y despejando  $K_M$ :

$$K_M = \left[ \frac{E_s \cos \theta_2 + X \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\bar{E}_{out}}}{E_0 \cos \theta_1 - X \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\bar{E}_{in}}} \right] \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2} \quad (IV.53)$$

Para encontrar el valor M mínimo para este X elegido tomaremos  $E_0 = E_C$ . Pero  $E_C$  es también una función de M

Habíamos visto que:

$$E_C [MeV] = \frac{1.44 Z_{ión} Z_{blanco}}{1.22 (m^{1/3} + M^{1/3}) + 2 [fm]} \cdot \left[ 1 + \frac{m}{M} \right] \quad (IV.3)$$



Por ejemplo para el ión  $^{12}\text{C}$  los valores que toma  $E_C$  para toda la tabla periódica son los que se muestran en la figura IV.11. En línea llena se muestra un ajuste hecho para el valor que toma la energía de Coulomb en función de la masa  $M$  del átomo blanco; este ajuste es para el caso del ión  $^{12}\text{C}$ :

$$E_C = -3.312 \cdot 10^5 + 3.52 \cdot 10^5 M - 478.7594 M^2$$

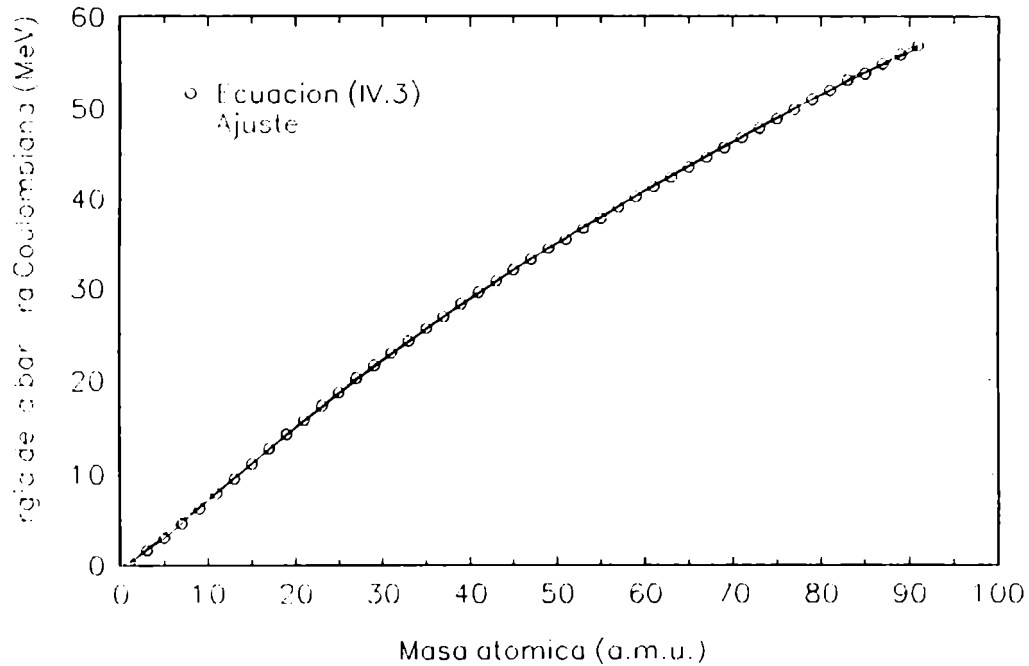


Figura IV.11: Variación del valor de la energía de la barrera coulombiana en función de la masa del blanco: Según la ecuación (IV.3) y según el ajuste.

En general, para cualquier ión es posible realizar un ajuste del tipo:

$$E_C = e_0 + e_1 M + e_2 M^2 \quad (\text{IV.54})$$

Asimismo,  $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{in}$  y  $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{out}$  son funciones de  $M$ , pues de acuerdo a (IV.37) y (IV.38)

tenemos que:

$$\bar{E}_{in} = E_0 - \left( \frac{K_A E_s}{4} \right) = E_0 \left[ 1 + \frac{K_B - K_M}{4} \right] \quad (\text{IV.55a})$$

$$\bar{E}_{out} = E_s + \left( \frac{K_M E_0 - E_s}{4} \right) = \frac{1}{4} (E_s + K_A E_0) = E_0 \left[ \frac{3K_B + K_M}{4} \right] \quad (\text{IV.55b})$$

Estos valores medios, entonces son funciones de  $M$ , a través de  $E_0$  y  $K_M$  que también lo son. Tenemos entonces:

$$K_M - \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2} \left\{ \frac{E_s \cos \theta_2 + X \frac{dE}{dx} \left[ \frac{(3E_s + K_M E_0)}{4} \right]}{E_0 \cos \theta_1 - X \frac{dE}{dx} \left[ E_0 \left( 1 - \frac{K_M}{4} \right) - \frac{E_s}{4} \right]} \right\} \quad (\text{IV.53}') \quad (1)$$

Si  $K_B * E_0 > E_m$ , entonces tomamos como valor de salida  $E_s = K_B * E_0$  (en caso contrario se toma  $E_s = E_M$  y al no depender de  $M$ , la solución es más sencilla):

$$K_M - \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2} \left\{ \frac{K_B E_0 \cos \theta_2 + X \frac{dE}{dx} \left[ \frac{E_0}{4} (3K_B + K_M) \right]}{E_0 \cos \theta_1 - X \frac{dE}{dx} \left[ E_0 \left( 1 + \frac{K_B - K_M}{4} \right) \right]} \right\} \quad (\text{IV.53}'') \quad (2)$$

Se reemplaza  $E_0$  por la ecuación (IV.54) con las constantes adecuadas, es decir expresándola en función de la  $M$  del difundente que es nuestra incógnita, mientras que para el stopping power se utiliza la expresión dada por (IV.39) especializada en los valores de energía que se encuentran entre corchetes.

El valor de  $M$  que satisface la ecuación (IV.53'') con estos reemplazos es encontrado en forma numérica.

Las tablas IV-I, IV-II y IV-III corresponden a los iones  $^{12}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{32}\text{S}$ . En cada una de ellas se consignan el valor de los coeficientes que ajustan el stopping power (los  $b_0$ ,  $b_1$  y  $b_2$  de la (IV.-39)) para ese ión en cuestión y para los elementos más significativos de la tabla periódica que pueden ser utilizados como matriz, la  $E_m$  a partir de la cual este ajuste es válido y, para profundidades máximas de análisis  $X = 0.5, 1$  y  $2 \mu\text{m}$ , el valor mínimo de  $\delta M$  a partir del cual dicho análisis es posible con ese ión, junto al correspondiente valor de  $E_c (=E_0)$  que deberá usarse.

Recalquemos que  $\delta M$  es la diferencia entre las masas del difundente y el difusor y que en todas las matrices y para todos los iones, los resultados obtenidos muestran que la relación entre  $\delta M$  y la profundidad de análisis  $x$  es lineal, es decir, que se pueden extrapolar linealmente valores entre  $0,5$  y  $2 \mu\text{m}$  en forma lineal así como también extenderse a profundidades mayores.

La forma de utilizar estas tablas es la siguiente: si se decide estudiar la difusión en un sistema difundente ( $M_A$ ) y difusor ( $M_B$ ) dado, en cualquiera de las tablas dadas se lee, en la fila que se requiere en el experimento. Si  $M_B - M_A$  es mayor que ese  $\delta M$  entonces la experiencia se

puede hacer con dicho haz. Si es menor, habrá que optar entre reducir la profundidad de análisis (con lo que el nuevo  $\delta M$  será menor) o cambiar de haz y pasar a la siguiente tabla.

Si se requiere de una profundidad de análisis distinta de 0.5  $\mu\text{m}$  o 2  $\mu\text{m}$  se puede hacer una extrapolación lineal del valor de  $\delta M$  asociado, como ya se dijera. Si se quiere utilizar un haz distinto de C, F o S, el programa desarrollado para calcular las tablas IV-I, IV-II y IV-III puede ser aplicado en forma sencilla a cualquier otro haz con sólo conocer los valores de los coeficientes del polinomio de ajuste del stopping power para ese ión en particular moviéndose en la matriz que nos interesa estudiar, ajuste que se hace a partir de los valores del stopping power dados por el programa TRIM.

En la sección V,A-1 se ejemplificará para el caso del estudio de la difusión del Zr en la matriz Ti, el uso de estas tablas.

Tabla IV.I: Ión Carbono

|    |    |     |          |         |         |
|----|----|-----|----------|---------|---------|
| Pd | 46 | 106 | 364.6264 | -6.3699 | 4.75234 |
| Ag | 47 | 108 | 305.8347 | -5.2729 | 3.99045 |
| Sn | 50 | 119 | 200.3621 | -3.4951 | 2.63400 |
| Ba | 56 | 137 | 98.4195  | -1.7368 | 1.31256 |
| Sm | 62 | 152 | 201.868  | -3.4178 | 2.4467  |
| Hf | 72 | 178 | 249.302  | -2.6772 | 1.07258 |

Tabla IV.II: Ión Fluór.

| Símbolo quí-<br>mico | Z  | A    | $b_0$<br>(eV/Å) | $b_1$<br>( $10^4/\text{Å}$ ) | $b_2$<br>( $10^{14}/\text{Å eV}$ ) | $E_{\text{max}}$<br>MeV | Energía del ión (MeV) |         |         |          |         |         |
|----------------------|----|------|-----------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------|-----------------------|---------|---------|----------|---------|---------|
|                      |    |      |                 |                              |                                    |                         | .5 $\mu$              | 1 $\mu$ | 2 $\mu$ | .5 $\mu$ | 1 $\mu$ | 2 $\mu$ |
| Si                   | 14 | 28.1 | 221.304         | -1.751                       | -1.6513                            | 11                      | 33                    | 35.3    | 40      | 52.6     | 58.6    | 71.2    |
| P                    | 15 | 30.9 | 164.985         | -1.7324                      | -0.34051                           | 10                      | 30                    | 32      | 34      | 44       | 47.3    | 54      |
| S                    | 16 | 32.1 | 180.936         | -2.1444                      | 0.14484                            | 6                       | 29                    | 30      | 33      | 39.5     | 43      | 50      |
| Ca                   | 20 | 40.1 | 122.551         | -1.1312                      | 0.30844                            | 10                      | 30                    | 31      | 33      | 34       | 36.4    | 41.3    |
| Ti                   | 22 | 48   | 386.385         | -2.7385                      | -2.73852                           | 10                      | 32                    | 35      | 39      | 30.6     | 37.5    | 50.6    |
| Cr                   | 24 | 52   | 525.062         | -3.1154                      | -2.26822                           | 10                      | 34                    | 38      | 46      | 30.4     | 41.3    | 63      |
| Fe                   | 26 | 55.8 | 566.484         | -5.2294                      | 2.19564                            | 11                      | 35                    | 39      | 48      | 30.4     | 42      | 67.4    |
| Co                   | 27 | 58.9 | 593.381         | -5.1387                      | 1.99519                            | 11                      | 35                    | 40      | 51      | 28       | 40      | 72      |
| Ni                   | 28 | 58.7 | 597.558         | -4.4131                      | 1.2381                             | 11                      | 36                    | 40      | 52      | 28.5     | 41      | 74.2    |
| Cu                   | 29 | 63.5 | 545.329         | -3.3718                      | 0.45786                            | 12                      | 35                    | 40      | 52      | 22.6     | 37.2    | 71.4    |
| Zn                   | 30 | 65.4 | 433.813         | -2.9358                      | 0.69884                            | 11                      | 34                    | 38      | 48      | 18.5     | 30      | 57.6    |
| Se                   | 34 | 78.9 | 249.101         | -1.2537                      | 0                                  | 12                      | 36                    | 39      | 46      | 10       | 19.3    | 37.7    |
| Zr                   | 40 | 91.2 | 352.763         | 1.8373                       | -0.9136                            | 11                      | 37                    | 46      | 58      | 14       | 28      | 55      |
| Nb                   | 41 | 92.1 | 521.467         | -4.6972                      | 1.95816                            | 11                      | 44                    | 51      | 62      | 19.7     | 38.3    | 74.2    |
| Pd                   | 46 | 106  | 618.795         | -4.5747                      | 1.38994                            | 11                      | 51                    | 58      | 72      | 25.6     | 50.1    | 99.1    |
| Ag                   | 47 | 108  | 511.305         | -2.8377                      | -0.93826                           | 15                      | 40                    | 46      | 56.5    | 31.4     | 63      | 131     |
| Sn                   | 50 | 119  | 340.484         | -2.5471                      | -0.83464                           | 11                      | 51                    | 56      | 65      | 15       | 29.5    | 58.3    |
| Ba                   | 56 | 137  | 167.049         | -1.2687                      | 0.41763                            | 12                      | 55                    | 57      | 62      | 8        | 16      | 31.2    |
| Sm                   | 62 | 152  | 345.719         | -2.5257                      | 0.72563                            | 12                      | 62                    | 66      | 75      | 17.3     | 34.3    | 68.4    |
| Hf                   | 72 | 178  | 422.544         | -0.9225                      | -0.97838                           | 12                      | 72                    | 78      | 89      | 28.6     | 57.5    | 119.7   |

Tabla IV.III: Ión Azufre

| Símbolo químico | Z  | A    | $b_0$<br>(eV/Å) | $b_1$<br>( $10^6/\text{Å}$ ) | $b_2$<br>( $10^{13}/\text{Å eV}$ ) | $E_{max}$<br>MeV | Energía del ión (MeV) |         |         |         |         |         |
|-----------------|----|------|-----------------|------------------------------|------------------------------------|------------------|-----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
|                 |    |      |                 |                              |                                    |                  |                       |         |         |         |         |         |
|                 |    |      |                 |                              |                                    |                  | 0.5 $\mu$             | 1 $\mu$ | 2 $\mu$ | 5 $\mu$ | 1 $\mu$ | 2 $\mu$ |
| Ca              | 20 | 40.1 | 240.972         | -0.7354                      | 0.96305                            | 25               | 75.5                  | 77.5    | 81      | 84      | 87.5    | 94.4    |
| Ti              | 22 | 48   | 720.854         | -2.2781                      | 2.25586                            | 25               | 74                    | 85      | 95.5    | 83      | 93.4    | 114.5   |
| Cr              | 24 | 52   | 1077.43         | -3.2236                      | 3.1633                             | 25               | 82                    | 90.3    | 106.2   | 84      | 100     | 132.6   |
| Fe              | 26 | 55.8 | 1119.25         | -3.1044                      | 2.53161                            | 25               | 82.4                  | 91      | 108     | 81      | 97.6    | 132     |
| Co              | 27 | 58.9 | 1147.79         | -2.1421                      | -3.4978                            | 25               | 83                    | 92.3    | 111     | 79      | 97      | 135     |
| Ni              | 28 | 58.7 | 1171.27         | -1.5802                      | -6.643                             | 27               | 86                    | 95      | 113     | 84.3    | 102.5   | 140.6   |
| Cu              | 29 | 63.5 | 1069.94         | -0.6011                      | -10.933                            | 27               | 76.7                  | 77.2    | 78.2    | 62.7    | 63.7    | 65.6    |
| Zn              | 30 | 65.4 | 850.71          | -0.8095                      | -6.1594                            | 27               | 82                    | 87.5    | 97      | 70.8    | 81.2    | 100.3   |
| Se              | 34 | 78.9 | 500.95          | -2.1544                      | -4.5978                            | 29               | 80.4                  | 84.6    | 93      | 54.1    | 62      | 78.1    |
| Zr              | 40 | 91.2 | 707.254         | -0.9466                      | -3.1085                            | 27               | 82                    | 88      | 99      | 44.8    | 55.7    | 78      |
| Nb              | 41 | 92.1 | 1036.97         | -2.8789                      | 2.9368                             | 29               | 87.6                  | 96.5    | 114     | 53.9    | 71.5    | 109.3   |
| Pd              | 46 | 106  | 1225.42         | -1.9792                      | -3.9722                            | 27               | 86                    | 97.3    | 123     | 37.4    | 59.5    | 117.6   |
| Ag              | 47 | 108  | 1016.97         | -1.3141                      | -4.1084                            | 27               | 84.5                  | 94      | 117     | 32.9    | 50.6    | 100     |
| Sn              | 50 | 119  | 671.614         | -1.0583                      | -2.0093                            | 27               | 82                    | 91      | 107     | 17.6    | 34.6    | 68.2    |
| Ba              | 56 | 137  | 330.061         | -0.5577                      | -0.8729                            | 27               | 87.5                  | 92      | 101     | 9.2     | 18.2    | 36      |
| Sm              | 62 | 152  | 688.124         | -1.1592                      | -2.1071                            | 27               | 99.3                  | 108.5   | 125     | 19.7    | 39.1    | 78      |
| Hf              | 72 | 178  | 868.498         | 0.73787                      | -11.884                            | 30               | 117.4                 | 130.4   | 153     | 31.2    | 63      | 130     |

#### IV.B-5. Resolución del detector y Straggling:

En principio, al incidir un haz en una monocapa de A se debería obtener por señal una delta en el canal  $i_A$  correspondiente a la energía  $K_A \cdot E_0$ . Sin embargo la señal es una gaussiana, centrada en  $i_A$ , dado que todo sistema de detección tiene una incapacidad intrínseca para diferenciar partículas con energías entre  $E - \sigma_d$  y  $E + \sigma_d$ , siendo  $\sigma_d$  el ancho de la gaussiana (ver fig. IV.5).

Independientemente, además, como vimos en la sección (IV.A-6), si consideramos una distribución de Poisson para la fluctuación del valor medio de las colisiones de los iones con los electrones del medio, tendremos que, luego de atravesar una cantidad  $\Delta x$  de materia (ver figura IV.4), el haz inicialmente monoenergético pasa a tener una distribución gaussiana de energías de ancho  $\Omega_{\text{th}}$  dado por la ecuación (IV.25).

Entonces lo que se mide en un espectro no es el  $C_i$  requerido en (IV.46), sino la convolución con estas gaussianas:

$$\hat{C}_i = \int_0^{E_0} C_i(E^d) \exp\left[-\frac{(E^d)^2}{\sigma_d^2 + \sigma_s^2}\right] dE^d \quad (\text{IV.56})$$

con:  $\sigma_s^2 = K \Omega_{\text{in}}^2 + \Omega_{\text{out}}^2 = K s^2 \frac{x}{\cos \theta_1} + s^2 \frac{x}{\cos \theta_2}$

Si las condiciones experimentales permiten aproximar  $\sigma(E)$  en IV.6' por algún valor medio  $\sigma(\bar{E})$  para todo  $i$ , a la vez que tener  $\delta x_i$  aproximadamente constantes,  $\delta x_i = \tau$ , tendremos:

$$C_i = \frac{\Omega Q}{\cos \theta_1} \sigma(\bar{E}) \tau N_i = \text{cte } N_i \quad (\text{IV.6''})$$

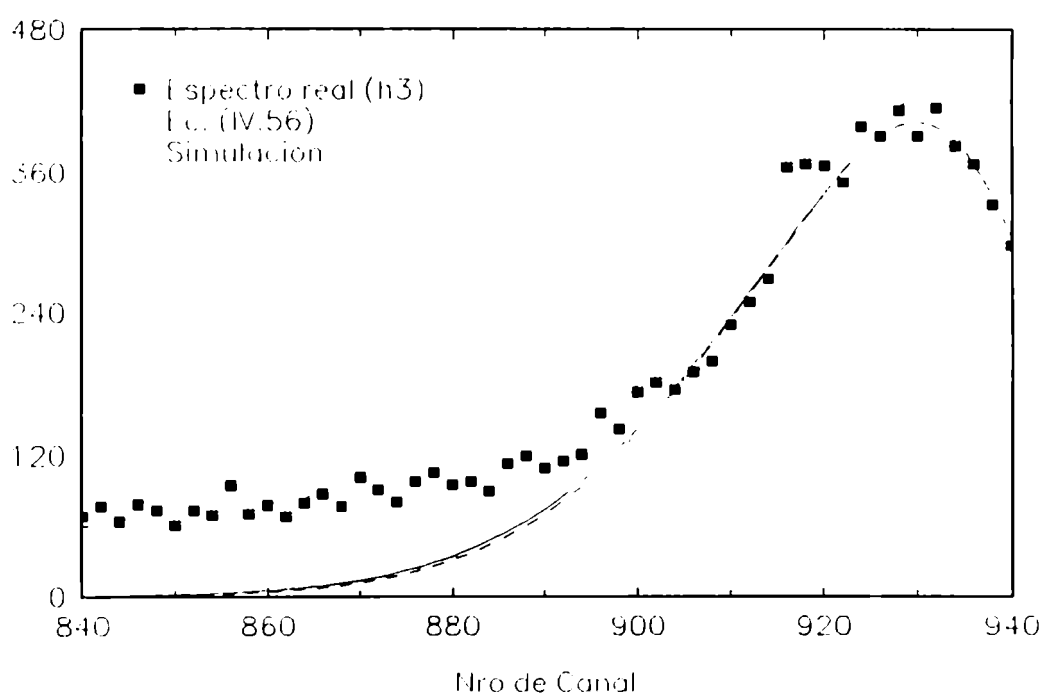
Esto significa que C sigue aproximadamente la forma de N, la densidad del difundente, que es también una gaussiana en x de ancho  $(4Dt)^{1/2}$ . Si ponemos todas las cantidades en función de una sola variable, el número de canal  $i$ , tenemos que:  $E^d = \alpha + \epsilon \cdot i$  y  $x = (i_A - i)$ , con esta aproximación.

Como la convolución de dos gaussianas es una nueva gaussiana de ancho:

$$\sigma_T = \sqrt{\frac{(\sigma_d^2 + \sigma_s^2)}{e^2} + \frac{4Dt}{\tau^2}} \quad (\text{IV.57})$$

la diferencia entre  $\hat{C}_i$  y  $C_i$  estará dada esencialmente por la relación entre  $\frac{(\sigma_d^2 + \sigma_s^2)^{1/2}}{\epsilon}$  y  $\frac{(4DT)^{1/2}}{\tau}$ . Cuando sean del mismo orden (esto es, cuando el valor medio de la penetración del difundente sea grande) será necesario hacer la deconvolución de  $\hat{C}_i$ .

Sin embargo, cuando las penetraciones son del orden del micrón,  $\frac{4DT}{\tau^2}$  es lo suficientemente grande como para que esta convolución no sea necesaria, como luego se verá al mostrar los resultados obtenidos.



**Figura IV.12**

En la figura IV.12 se muestra en línea punteada el valor de  $C_i$  para un experimento simulado, y en línea llena el valor de la integral (IV.56) hecha para cada  $C_i$  sin aproximaciones, para una penetración máxima de  $1,2 \mu\text{m}$   $\{ (4Dt)^{1/2} = 0,6 \mu\text{m} \}$  y una resolución del detector de  $300 \text{ KeV}$  ( $\epsilon = 55 \text{ KeV/canal}$ ).

Notese el corrimiento en el máximo de  $\hat{C}_i$  respecto a la posición  $K_A * E_0$ . Es de 6 canales, aproximadamente  $300/55$ , la resolución del detector en canales y se debe a que la integración en (IV.55) es asimétrica (falta la contribución entre  $K * E_0$  y  $2K * E_0$  en cada integral). Corrimiento que es observable en los experimentos.



Por lo demás,  $C_i \sim \hat{C}_i$  a todos los efectos prácticos.

#### **BIBLIOGRAFIA:**

- [1] R.F.Sippel: Phys.Rev. **115** (1959) 1441.
- [2] J.F.Ziegler and W.K.Chu: At.Data Nucl.Data Tables **13** (1974) 483.
- [3] H.M.Andersen and J.F.Ziegler: "Hydrogen stopping powers and ranges in all elements" Pergamon, Oxford (1977).
- [4] J.Biersack and G.Haggmark: Nucl.Inst. and Meth. **174** (1980) 257.
- [5] G.Moliere: Z Naturforsch **A21** (1947) 133.
- [6] J.Lindhard and M.Scharff: Phys.Rev. **124** (1961) 128.
- [7] J.P.Biersak and D.Fink: "Ion implantation in semiconductors" Ed. S. Namba, Plenum Press, N.Y. (1974).
- [8] J.P.Biersak and D.Fink: "Atomic collision in solids" Vol.2, Plenum Press N.Y. (1975) 737.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

## **CAPITULO V: MEDICIONES DE LA DIFUSION EN LA FASE HCP**

### ***V. Preparación de las muestras:***

**Tabla V.1:** Contenido de impurezas del Ti de partida.

| Imp            | $\mu\text{g/g}$ |
|----------------|-----------------|
| Ag             | < 10            |
| Al             | < 50            |
| Co             | < 10            |
| Cu             | < 30            |
| Fe             | < 150           |
| K              | < 10            |
| Li             | < 10            |
| Mg             | < 10            |
| Mo             | < 10            |
| Na             | < 10            |
| Ni             | < 50            |
| Pb             | < 20            |
| Si             | < 50            |
| Ta             | < 10            |
| Zr             | < 10            |
| O <sub>2</sub> | < 800           |
| N <sub>2</sub> | < 35            |

El primer paso al realizar una experiencia de difusión es el de preparar pares de difusión adecuados a las condiciones que requiera el experimento. Esta preparación consta de varias etapas:

### **\* TRATAMIENTO DE CRECIMIENTO Y ESTABILIZACION DEL GRANO**

La estructura hexagonal de los elementos del grupo IV B en su fase de baja temperatura hace que varias de sus propiedades, en particular el coeficiente de difusión, sean anisotrópicas. Es por ello que lo ideal es trabajar en matrices que sean monocristalinas y cuya orientación cristalográfica sea conocida. Asimismo se evita la contribución a la difusión de bordes de granos.

Sin embargo la obtención de monocristales en metales que presentan una o varias transiciones de fase alotrópicas no es sencilla.

Los materiales de los que se parte son Ti policristalino de tamaño de grano del orden de las decenas de  $\mu\text{m}^2$ , de 99.99% de pureza, cuyas impurezas son detalladas en la Tabla V.1, en forma de barra cilíndrica de 9 mm de diámetro y Zr policristalino de forma irregular, cuyas impurezas son detalladas en la Tabla V.2.

Se cortaron probetas de entre 2 y 4 mm de espesor, que fueron pulidas con papel esmeril de diferente granulometría, comenzando con papel 220 y terminando con papel 1000, dejando las caras de las muestras paralelas entre sí. Una vez pulidas son limpiadas con acetona en ultrasonido y lavadas con agua destilada hirviendo. Ya limpias, se las envuelve en Ta laminado (que ha sido sometido al mismo proceso de limpieza), cuidando de minimizar los puntos de contacto Ta-Ti y colocadas en un tubo de cuarzo. Este tubo debe ser sellado en una atmósfera de Ar de alta pureza (99.99%). Esta envoltura debe efectuarse y es imprescindible a fin de evitar

reacciones entre el cuarzo y el Ti a altas temperaturas. Con las muestras así preparadas se procede a efectuar el tratamiento térmico que permite el crecimiento de grano y, eventualmente, la obtención de monocristales.

Se inicia el tratamiento con una hora a 1200 °C. Con esto se aprovecha la transición de fase alotrópica (a 882 °C para el Ti y a 863 °C para el Zr) para introducir fuertes deformaciones en el seno del cristal, debidas al cambio de estructura que implica un cambio de volumen. Estas deformaciones son las que proveen la energía necesaria para que los bordes de grano puedan migrar en la siguiente etapa del tratamiento térmico, que consiste en 10 días de recocido a 860 °C, ya en fase hcp pero a una temperatura cercana a la de transición de fase. A esta temperatura y con la energía provista por la deformación previa, los bordes de grano comienzan a migrar. Algunos granos se ven favorecidos en su crecimiento y lo hacen a expensas de los otros a fin de minimizar las energías configuracionales y superficiales de los granos. El ciclo (una hora a 1200 °C y 10 días a 850 °C) se repite tres veces y luego se enfría en horno.

Tabla V.2: Contenido de impurezas del Zr

| Imp | µg/g |
|-----|------|
| C   | 29   |
| N   | 11   |
| O   | < 50 |
| Fe  | 50   |
| Hf  | < 50 |
| Si  | 30   |

Luego del recocido, las probetas son repulidas con papeles esmeriles 600 y 1000 y se hace un pulido fino con un paño Mol de Struers, en el que se depositan cenizas de dicromato de amonio y ácido fluorhídrico al 0.5%, hasta obtener una superficie especular sin ningún tipo de rayas y plana dentro del orden de los centenares de Å, según se puede comprobar por interferometría óptica.

En general con este tratamiento se obtienen probetas policristalinas de grano grande (del orden de decenas de mm<sup>2</sup>) con no más 4 o 5 granos por muestra, según se observa metalográficamente. En tres oportunidades se obtuvieron monocristales. Los policristales de grano grande (que en algunos casos son bicristales) al ser observados en el microscopio óptico con luz polarizada (luego del tratamiento metalográfico antes descrito), no presentan gran diferencia de color y/o luminosidad, lo que indica que el material así tratado queda texturado.

Con este procedimiento, entonces, se obtienen muestras texturadas, con una proporción de borde de grano despreciable (nulo en el caso de los monocristales) y con un tamaño de grano que no se modificará durante los tratamientos térmicos de difusión.

## \* DEPOSITO DEL DIFUNDENTE

Se trató de trabajar en las condiciones de depósito infinitamente delgado a fin de poder aplicar la solución a la ley de Fick dada por la ecuación (I.27). Para ello se requiere que al inicio de la difusión ( $t=0$ ) todo el difundente se encuentre en el plano de la superficie de la probeta ( $x=0$ ). Esta condición es razonablemente satisfecha efectuando un depósito metálico delgado por evaporación en vacío, sobre la superficie de las probetas pulidas según lo descrito anteriormente.

Las evaporaciones de radiotrazador para las experiencias de la sección V.C, fueron hechas en una metalizadora no comercial construida en CNEA en una campana en la que se puede efectuar un vacío de entre  $10^{-4}$  y  $10^{-5}$  torr. con el agregado de una campana interior mas pequeña y aislada del resto del sistema (para evitar la contaminación del mismo) en cuyo interior se lleva a cabo la metalización. El radioisótopo fue provisto en forma de  $^{60}\text{Co}$  y  $^{181}\text{Hf}$  en solución acuosa. Una microgota de esta solución es colocada sobre una navecilla de W descartable y es dejada secar al aire durante un día. Ya seca, la navecilla es conectada a los bornes de tensión del equipo. El conjunto es cubierto por la campana interior, consistente en un tubo de vidrio de 10 cm de diámetro con una tapa de Al descartable. A esta tapa se le practican agujeros de un diámetro ligeramente menor al de las probetas, en donde estas son apoyadas. Se entrega tensión con un variac, calentando el sistema navecilla-radiotrazador, hasta que comienza la emisión de luz blanca, momento en que se produce la evaporación del Co; no se posee otro control de la temperatura que el óptico. Se deja enfriar en vacío y para verificar la eficiencia de la metalización se mide la actividad de las probetas y se comprueba la existencia del espectro de radiación típico del  $^{60}\text{Co}$  o del  $^{181}\text{Hf}$ , en cada caso, en un detector de pozo de INa.

Los difundentes utilizados en los estudios con retrodispersión de iones son naturales y se los evapora a partir de su estado sólido. En las primeras experiencias de RBS (sección V.B) las evaporaciones se efectuaron a partir de virutas de Hf y Zr en la misma metalizadora, cambiando la navecilla de W por un filamento de W en forma de espiral a fin de incrementar la temperatura en el eje del filamento y de minimizar el contacto entre las virutas y el W, dado el eutéctico que presentan tanto Hf como Zr con W. Al analizar estos depósitos por RBS se encontró una fuerte contaminación de W, de alrededor del 5% y pequeñas cantidades de otros elementos como Fe y Cu provenientes de la evaporación parcial de los bornes de la evaporadora.

A partir de esta comprobación, en particular para los experimentos de HIRBS (sección V.A), se utilizó una evaporadora por arco de marca LEIBOL, modelo UNIVEX-HYRAEUS perteneciente al Departamento de Física-TANDAR, que alcanza un vacío del orden de  $10^{-6}$  torr. En ella el material a evaporar es un bloque sólido que se coloca en una cazoleta

cerámica. Los análisis de los espectro de HIRBS en los pares de difusión preparados de esta forma no muestran contaminación debida a la evaporación. Los espesores de los depósitos son medidos con un cristal de cuarzo cuya oscilación varía de acuerdo a la masa del material que se deposita sobre el mismo.

#### \* RECOCIDOS DE DIFUSION:

Las distintas probetas fueron envueltas en Ta laminado respetando todos los cuidados que han sido descritos en el primer párrafo y puestas en tubos de cuarzo que fueron sellados con una atmósfera de Ar tal que, a la temperatura del tratamiento térmico de cada una, tuviesen una ligera sobrepresión.

Los recocidos de difusión fueron hechos en hornos eléctricos que garantizan la estabilidad de la temperatura en  $\pm 1^\circ\text{C}$ . El horno es llevado a la temperatura requerida y se lo deja regulando durante por lo menos una hora antes del recocido, para garantizar su estabilidad. Al introducir el tubo de cuarzo, que está a temperatura ambiente, se produce un transitorio hasta que este alcanza la temperatura del horno, que dura algunos minutos. Este transitorio introduce un error que puede ser apreciable en los recocidos de menos de una hora de duración. Para corregir este error se implementó un programa de computación que efectúa una corrección por tiempo de acuerdo a la fórmula:

$$t_{eff} = t_a + (t_0 - t_1) \quad (V.1)$$

donde:  $t_{eff}$  = tiempo efectivo de recocido después de la corrección por la baja inicial de temperatura.  $t_0$  = tiempo total del recocido.  $t_1$  = tiempo en el que se llega a la temperatura

de equilibrio.  $t_a = \frac{\int e^{-\frac{Q}{K_B T(t)}} dT}{e^{-\frac{Q}{K_B T_{eq}}}}$

con:  $T(t)$  = temperatura en función del tiempo.  $T_{eq}$  = temperatura de equilibrio (la de difusión).  $Q$  = energía de activación.

## **V.A: HIRBS**

### **V.A-1 Detalle del análisis para un ejemplo:**

A fin de mostrar como funcionan los mecanismos de cálculo y la autoconsistencia de las aproximaciones que es necesario hacer, se realizarán a continuación en forma detallada los cálculos enunciados en el capítulo anterior para una experiencia en particular a modo de ejemplo: Difusión de Zr en  $\alpha$ -Ti a 792 °C durante 6 horas y 30 minutos.

#### ***Elección del haz:***

En los pares de difusión Zr-Ti la diferencia de masas es  $\Delta M = 90 - 48 = 42 \text{ a.m.u.}$

Queremos analizar una profundidad de 1 micrón dentro de la muestra. Observando la Tabla I vemos que para  $^{19}\text{F}$  la diferencia de masas mínima entre el titanio y un difundente cualquiera, para observar difusiones de hasta un micrón, es de 33 a.m.u. mientras que para observar hasta 2 micrones es de 50 a.m.u., quedando el Zr justo entre ambas.

La energía de la barrera coulombiana del F es de acuerdo a la fórmula (IV.3)  $E_c = 38.2 \text{ MeV}$ , por lo cual un haz de F a 38 MeV fue utilizado en todos los experimentos incidiendo en forma normal sobre la muestras con un detector de barrera colocado en un ángulo de scattering  $\Theta = 170^\circ$ .

#### ***Calibración en energías:***

Films delgados (espesores menores a los 100 Å) de distintos elementos x fueron depositados en un substrato de aluminio (M=26) a fin de encontrar una relación entre el número de canal del espectro y la energía con que el ión llega al detector.

Dado que las colisiones, en estos blancos, ocurren en superficie, la energía detectada es  $E_x = 38 \text{ MeV} \cdot K_x$ , con x la masa del elemento patrón en cuestión (Au, Hf, Ag, Zr y Co).

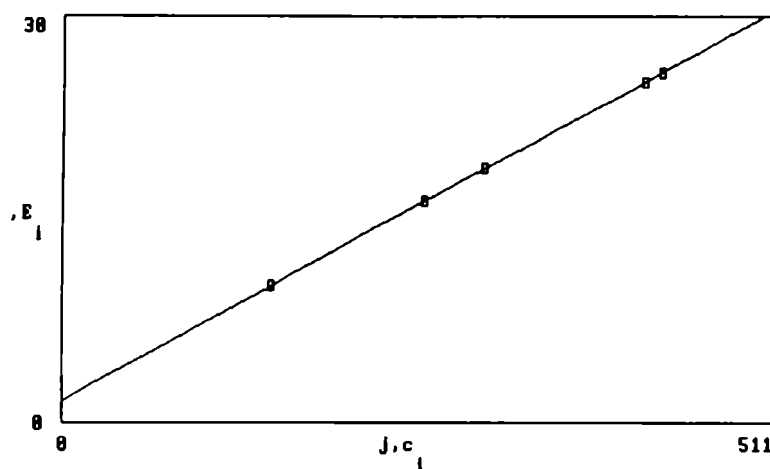


Figura V.21: Recta de calibración en energías.

La relación entre  $i_x$  y  $E_x$  es lineal, siendo la pendiente de la recta de calibración y la ordenada al origen en esta experiencia:

$$\epsilon = 55978.5 \text{ eV/canal} \quad \text{y} \quad \alpha = 1.69 \text{ eV}$$

### ***Máxima penetración analizable:***

Antes de realizar las conversiones exactas planteadas en las secciones (IV.B-1c) y (IV.B-2), hagamos unas cuentas aproximadas de control.

Con la geometría de este experimento tenemos que  $K_{Ti} = 0.18891$  y  $K_{Zr} = 0.42705$ . La energía después de una colisión con un átomo de Zr, mínima detectable sin que haya superposición con el canto del Ti es  $E_m = 0.189 \cdot 38 \text{ MeV} = 7.17 \text{ MeV}$ . La aproximación polinomial (IV.39) (ver Tabla IV.I) es aplicable entre 9 y 38 MeV, por lo cual tomaremos  $E_m = 9 \text{ MeV}$  de acuerdo a la definición (IV.52).

El stopping power es aproximado entonces por el polinomio:

$$\frac{dE}{dx} = 386.386 - 4.67 \cdot 10^{-6} E + 2.74 \cdot 10^{-14} E^2$$



El apartamiento máximo entre los valores dados por este polinomio y los dados por el TRIM ocurre a los 10.1 MeV: El valor dado por el TRIM es a esta energía 320.39 eV/Å mientras que el valor dado por el polinomio es 324.87, esto implica que en el peor caso la aproximación conlleva un error del 1.4 %.

Dado que los valores de stopping power dados por el TRIM tienen un error del 10 % esta discrepancia es irrelevante.

Si a este ejemplo le aplicamos los cálculos de (IV.B-3) tenemos que:

$$\Delta E = 38 \text{ MeV} \cdot (K_{Zr} - K_{Ti}) = 9.25 \text{ MeV}$$

Haciendo una aproximación de valor medio se toma como  $[S(\bar{E})] = [S(35.5)] = 557 \text{ eV/Å}$ .

Reemplazando estos valores en (IV.49) finalmente tenemos que la máxima penetración analizable en este experimento es:

$$X_{MAX} = \frac{9.25 \cdot 10^6 \text{ eV}}{557.35 \text{ eV/Å}} = 16600 \text{ Å}$$

### ***Conversión N° de canal vs Penetración del difundente:***

Aplicaremos ahora el desarrollo de la sección (IV.B-1c). Un ión flúor que colisione en superficie con un átomo de Zr dará origen a una señal que será almacenada en el canal:

$$\frac{K_{Zr} E_0 - \alpha}{e} = 260$$

mientras que el borde del Ti aparecerá en el canal:

$$\frac{K_{Ti} E_0 - \alpha}{e} = 99$$

pero como estamos usando la aproximación polinomial y esta sólo es válida a partir de energías del ión de 9 MeV, la máxima profundidad de análisis corresponde al canal:

$$\frac{9 \cdot 10^6 \text{ eV} - \alpha}{e} = 131$$

Si resolvemos la ecuación (IV.40), siendo  $E^d = \alpha + \epsilon \cdot i$  con  $i$  yendo desde 131 hasta 263, la energía antes de la colisión varía con el número de canal como:

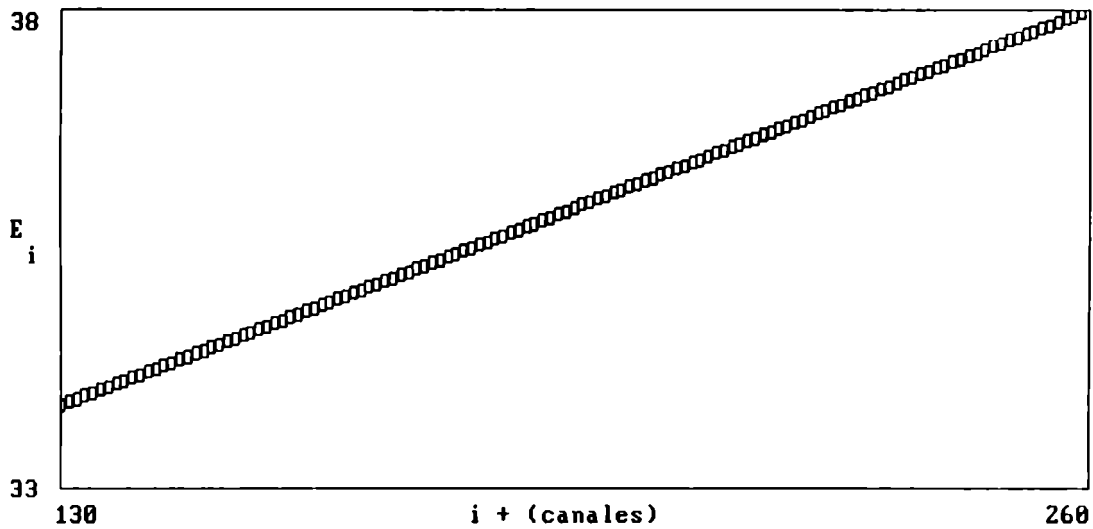


Figura V.2: Variación de la energía justo antes de la colisión con el número de canal.

Usando estos valores de  $E_i$  en la ecuación (IV.41), con los mismos valores de  $E^d$  que antes, la relación entre la profundidad y el número de canal es:

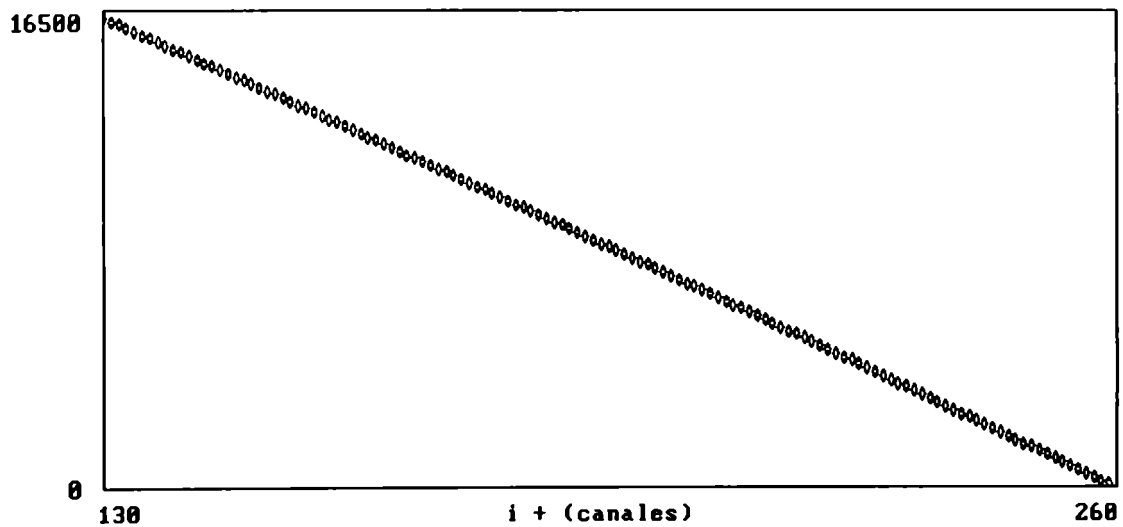


Figura V.3: Profundidad a la que se encuentra la capa analizada, en función del número de canal.

### ***Espesor analizado en cada canal:***

Para hacer la conversión de la sección (IV.B-2) tenemos dos formas para calcular el ancho de la rodaja analizada en el canal  $i$ :

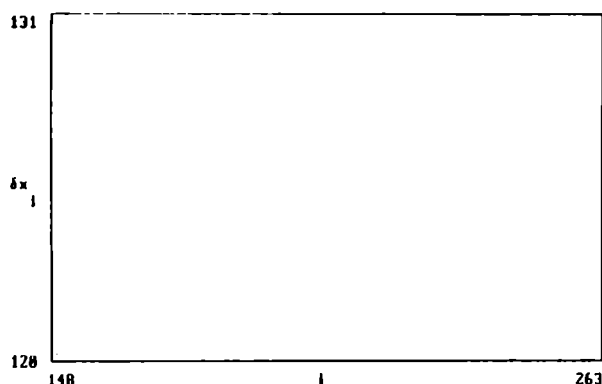


Figura V.4a

\* Una es la simple resta de los valores  $x_i$  recién obtenidos:

$$\delta x_i = x_i - x_{i-1}$$

Graficando el ancho de la rodaja analizada versus el canal, obtenemos la figura V.4a.

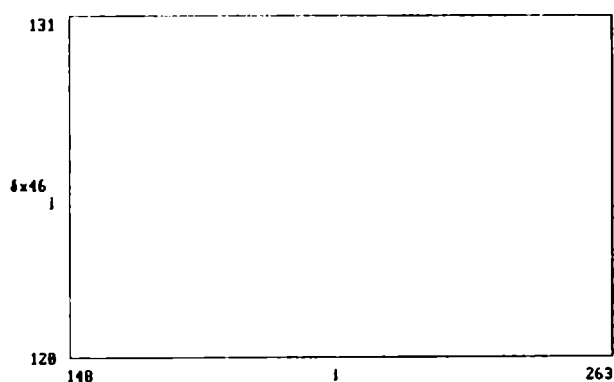


Figura V.4b

\*La otra forma es resolver la ecuación (IV.46) evaluando  $[S(E)]$  en las energías antes de la colisión  $E_i$  recién obtenidas y poniendo los valores de stopping power dados por el TRIM (sin usar la aproximación de superficie). Ver fig V.4b.

Si observamos ambos gráficos  $\delta x$  versus  $i$  vemos que ambos cálculos dan el mismo resultado, lo que garantiza la autoconsistencia del método.

**COMENTARIO:** Si bien las rodajas analizadas son de espesor variable, esta variación es pequeña. En efecto  $\delta x_{260} = 130.34 \text{ \AA}$ , la rodaja colindante a la superficie, mientras que  $\delta x_{131} = 120.15 \text{ \AA}$  la capa más profunda. Es decir que la variación máxima es de:

$$\frac{(\delta x_{260} - \delta x_{131})}{\delta x_{260}} \cdot 100 \% = 7.8 \%$$

Esto nos permitirá, cuando sea necesario, tratar a las distintas rodajas como si tuvieran igual espesor sin cometer un error significativo. Esto podría no ser válido en sistemas en los que se puedan estudiar penetraciones de varios micrones.

**Perfil de difusión:**

Finalmente al espectro obtenido y que se muestra en la figura V.5, se le aplica la ecuación (IV.47), usando cualquiera de los valores recién obtenidos para  $\delta x_i$ , y evaluando la sección eficaz coulombiana en la energía  $E_i$  antes de la colisión.

El valor de  $\Omega Q$  puede ser estimado a partir del número de cuentas en el canto del titanio y así obtener la densidad de difundente  $N_i$  en átomos/cm<sup>3</sup>. Para simplificar el cálculo pondremos  $\Omega Q = 1$  y  $N_i$  quedará en unidades arbitrarias.

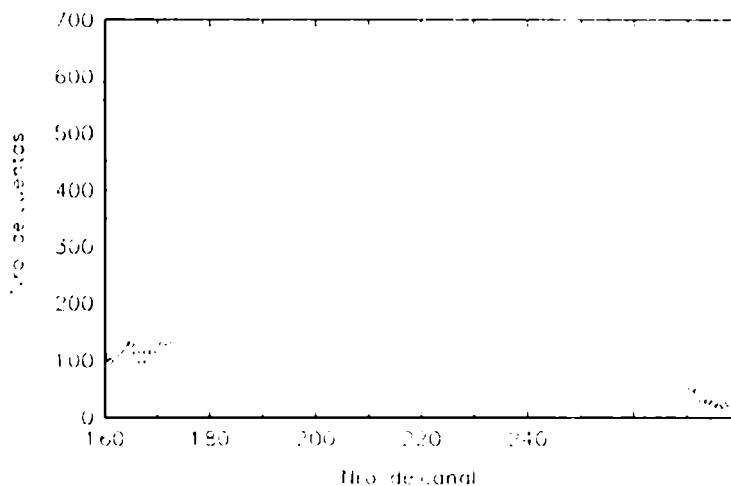
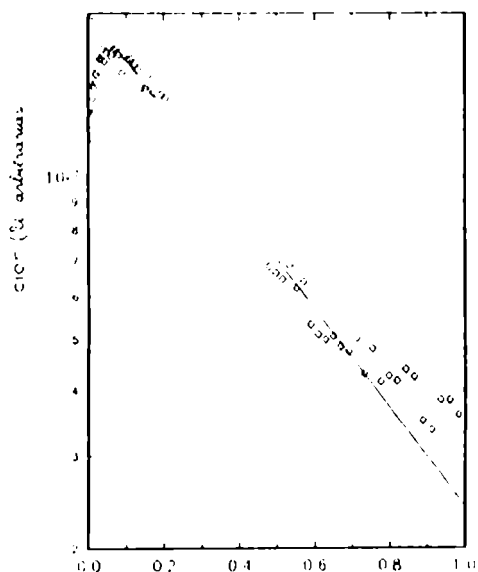


Figura V.5: Espectro de HIRBS para la difusión de Zr en  $\alpha$ Ti; 6,5 hs a 792 °C.



En la figura V.6 vemos un gráfico del logaritmo de la densidad versus la penetración al cuadrado.

La pendiente de la recta graficada es la que utilizamos para evaluar  $D_{792\text{ °C}}$  vía la ecuación (IV.22), siendo  $t = 23400$  segundos, el tiempo de recocido.

$$D_{(792\text{ °C})} = \frac{1}{4 \cdot 23400 \text{ seg} \cdot 5 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}} = 5.6 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}^2}{\text{seg}}$$

Figura V.6: Perfil de difusión correspondiente al espectro de la fig. V.5.

El uso del método de HIRBS para la obtención de perfiles de difusión fue reportado en la J. of Nuc. Mat. 186 (1992) 206.

### **V.A-2 Difusión de Zr en $\alpha$ -Ti:**

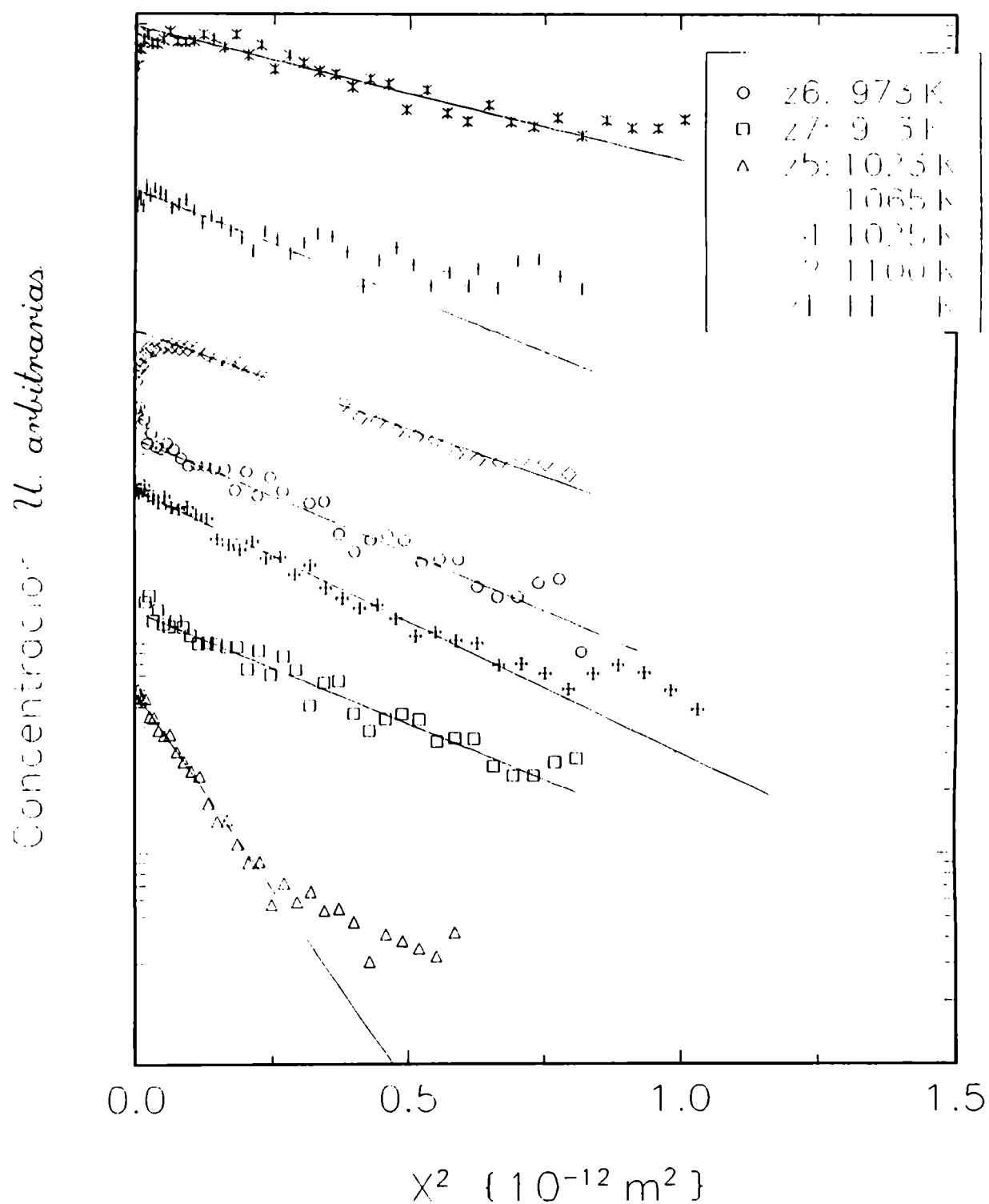
Se estudió la difusión de Zr en  $\alpha$ -Ti en el rango de temperaturas de 973 a 1133 K, a partir de un depósito, efectuado por evaporación, de Zr de un 99.9% de pureza hasta obtener un film de aproximadamente 300 Å en todos los casos. Las penetraciones máximas analizadas son del orden del micrón.

Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla V.3:

Tabla V.3: Resultados de la difusión de Zr en  $\alpha$ -Ti obtenidos por HIRBS.

|    | Temp. (K) | Tiempo re-cocido (s) | Profundidad máxima (m) | Coef. de Difusión ( $m^2/s$ )  |
|----|-----------|----------------------|------------------------|--------------------------------|
| z1 | 1133      | $2.4 \cdot 10^3$     | $.9 \cdot 10^{-6}$     | $4.7 (\pm 1.0) \cdot 10^{-17}$ |
| z2 | 1100      | $7.2 \cdot 10^3$     | $.9 \cdot 10^{-6}$     | $2.4 (\pm 0.4) \cdot 10^{-17}$ |
| z3 | 1065      | $2.34 \cdot 10^4$    | $.9 \cdot 10^{-6}$     | $5.0 (\pm 1.0) \cdot 10^{-18}$ |
| z4 | 1025      | $9 \cdot 10^4$       | $.7 \cdot 10^{-6}$     | $1.4 (\pm 0.3) \cdot 10^{-18}$ |
| z5 | 1023      | $3.9 \cdot 10^4$     | $.5 \cdot 10^{-6}$     | $7.4 (\pm 1.2) \cdot 10^{-19}$ |
| z6 | 973       | $6.12 \cdot 10^4$    | $.45 \cdot 10^{-6}$    | $2.1 (\pm 0.4) \cdot 10^{-19}$ |
| z7 | 973       | $5.88 \cdot 10^5$    | $.8 \cdot 10^{-6}$     | $1.7 (\pm 0.4) \cdot 10^{-19}$ |

Los perfiles de difusión correspondientes se pueden ver en la figura V.7:

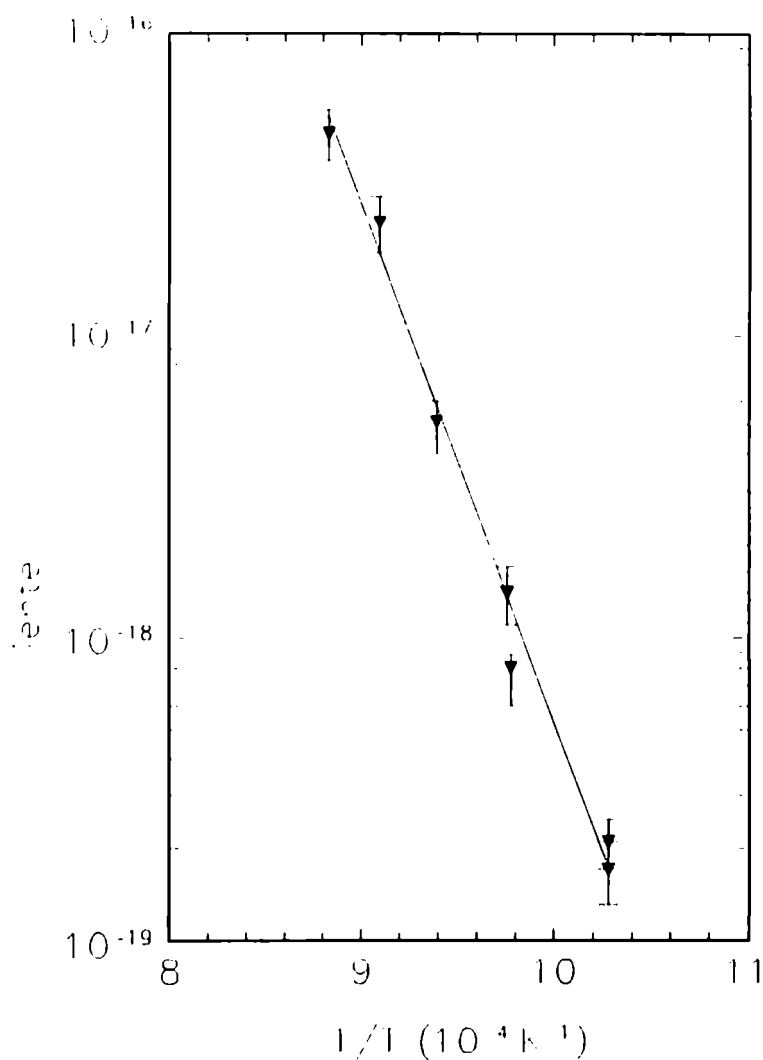


**Figura V.7:** Perfiles de difusión correspondientes a los resultados de la Tabla V.3.

Según estos resultados la dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura es:

$$D_{Zr-Ti} = 5.6 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{-3.4 \pm 0.4 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ m}^2/\text{s} \quad (\text{V.2})$$

Esta dependencia es observable en el gráfico de Arrhenius de la figura V.8:



**Figura V.8:** Gráfico de Arrhenius para la difusión de Zr en  $\alpha$ -Ti.

### V.A-3 Difusión de Hf en $\alpha$ -Ti:

Se estudió la difusión de Hf en  $\alpha$ -Ti en el rango de temperaturas de 902 a 1145 K. Se efectuó un depósito por evaporación de Hf con un 2.7 % de Zr (la mejor calidad de Hf que se pudo obtener) de un film de aproximadamente 300 Å en todas las muestras utilizadas. Las penetraciones máximas analizadas son del orden del micrón y medio.

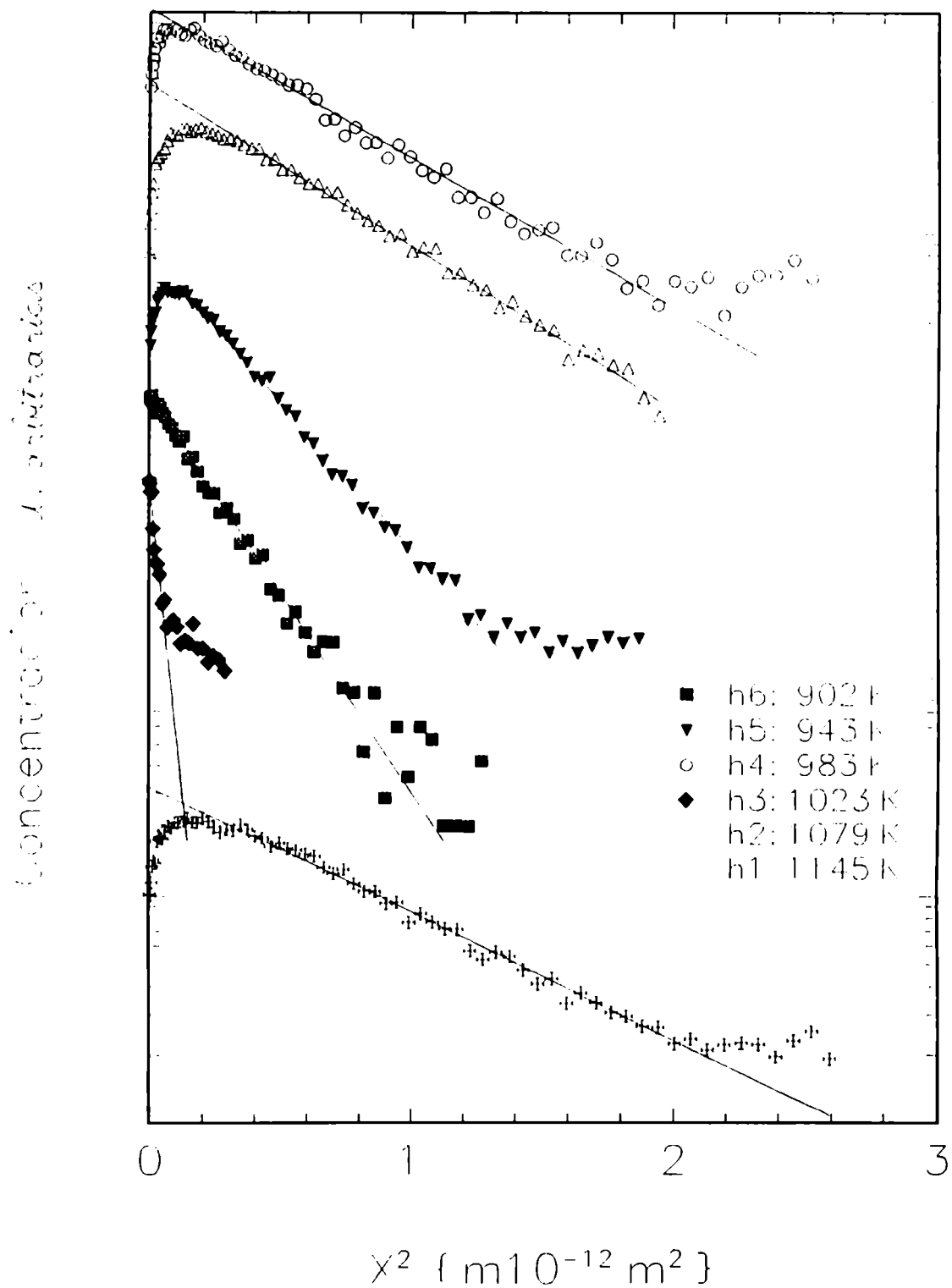
Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla V.4:

Tabla V.4: Resultados de la difusión de Hf en  $\alpha$ -Ti obtenidos por HRBS.

|    | Temp. (K) | Tiempo recocido (s) | Profundidad máxima (m) | Coef. de Difusión ( $m^2/s$ )  |
|----|-----------|---------------------|------------------------|--------------------------------|
| h1 | 1145      | $1.44 \cdot 10^4$   | $1.4 \cdot 10^{-6}$    | $1.1 (\pm 0.3) \cdot 10^{-17}$ |
| h2 | 1079      | $1.04 \cdot 10^5$   | $1.4 \cdot 10^{-6}$    | $1.8 (\pm 0.4) \cdot 10^{-18}$ |
| h3 | 1023      | $2.916 \cdot 10^4$  | $.25 \cdot 10^{-6}$    | $3.5 (\pm 1.0) \cdot 10^{-19}$ |
| h4 | 983       | $1.2 \cdot 10^4$    | $2.5 \cdot 10^{-6}$    | $1.2 (\pm 0.3) \cdot 10^{-19}$ |
| h5 | 943       | $2.15 \cdot 10^6$   | $1.2 \cdot 10^{-6}$    | $3.8 (\pm 0.9) \cdot 10^{-20}$ |
| h6 | 902       | $9.4 \cdot 10^6$    | $1.0 \cdot 10^{-6}$    | $6.5 (\pm 1.3) \cdot 10^{-21}$ |

Los perfiles de difusión correspondientes se pueden ver en la figura V.9:



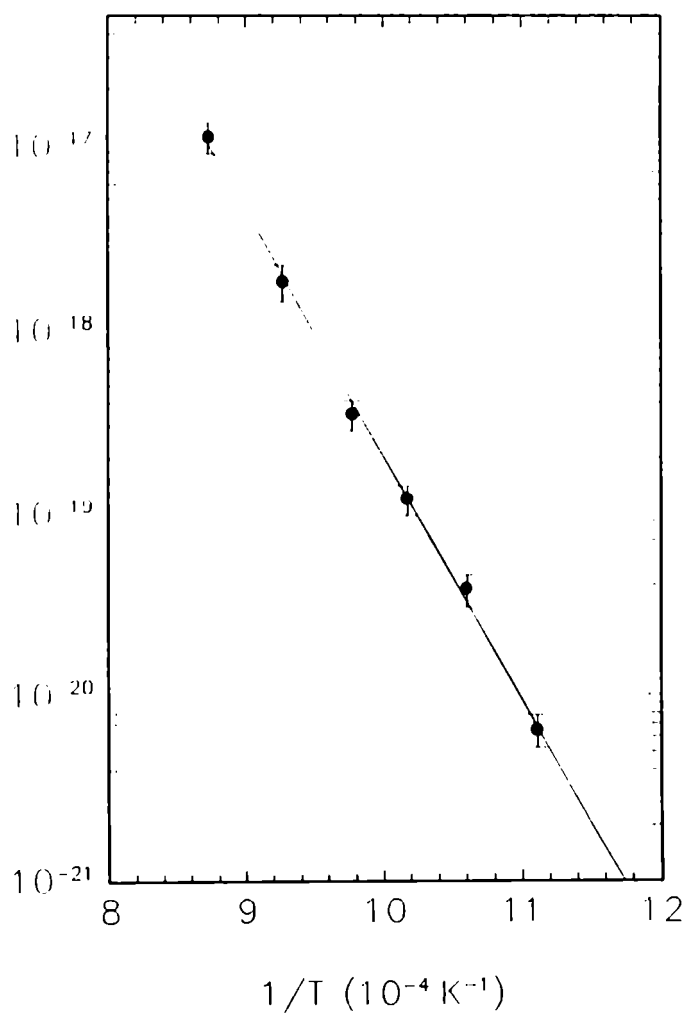


**Figura V.9:** Perfiles de difusión correspondientes a los resultados de la Tabla V.4.

Según estos resultados la dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura es:

$${}^{HIRBS}D(T)_{Hf-Ti} = 4 (\pm 2) \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-2.6 \pm 0.3 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ m}^2/\text{s} \quad (\text{V.3})$$

Esta dependencia es observable en el gráfico de Arrhenius de la figura V.10:



**Figura V.10:** Gráfico de Arrhenius para la difusión de Hf en  $\alpha$ -Ti.

Estos resultados fueron aceptados par su publicación en la revista J. of Nuc. Mat. (1993) (en prensa).

### **V.A-4 Difusión de Hf en $\alpha$ -Zr:**

Se estudió la difusión de Hf en  $\alpha$ -Zr en el rango de temperaturas de 924 a 1129 K. Se efectuó un depósito por evaporación de Hf con un 2.7 % de Zr (la mejor calidad de Hf que se pudo obtener) de un film de aproximadamente 300 Å en todas las muestras utilizadas. Las penetraciones máximas analizadas son del orden del micrón.

Los resultados obtenidos, que se pueden ver en la Tabla V.5, no obedecen la ley de Arrhenius al igual que en el caso de la autodifusión, motivo por el cual no hemos expresado la dependencia de D con T en la forma usual.

Tabla V.5: Resultados de la difusión de Hf en  $\alpha$ -Zr obtenidos por HRBS.

|   | Temperatura (K) | Tiempo recocido (s) | Profundidad máxima (m) | Coef. de Difusión ( $m^2/s$ )  |
|---|-----------------|---------------------|------------------------|--------------------------------|
| 1 | 1129            | $1.26 \cdot 10^4$   | $.6 \cdot 10^{-6}$     | $3.1 (\pm 0.6) \cdot 10^{-18}$ |
| 2 | 1049            | $2.34 \cdot 10^4$   | $.4 \cdot 10^{-6}$     | $2.0 (\pm 0.4) \cdot 10^{-18}$ |
| 3 | 973             | $8.784 \cdot 10^5$  | $1.2 \cdot 10^{-6}$    | $1.6 (\pm 0.3) \cdot 10^{-19}$ |
| 4 | 924             | $8.9 \cdot 10^6$    | $1.4 \cdot 10^{-6}$    | $1.0 (\pm 0.2) \cdot 10^{-19}$ |

Los perfiles de difusión correspondientes se pueden ver en la figura V.11:

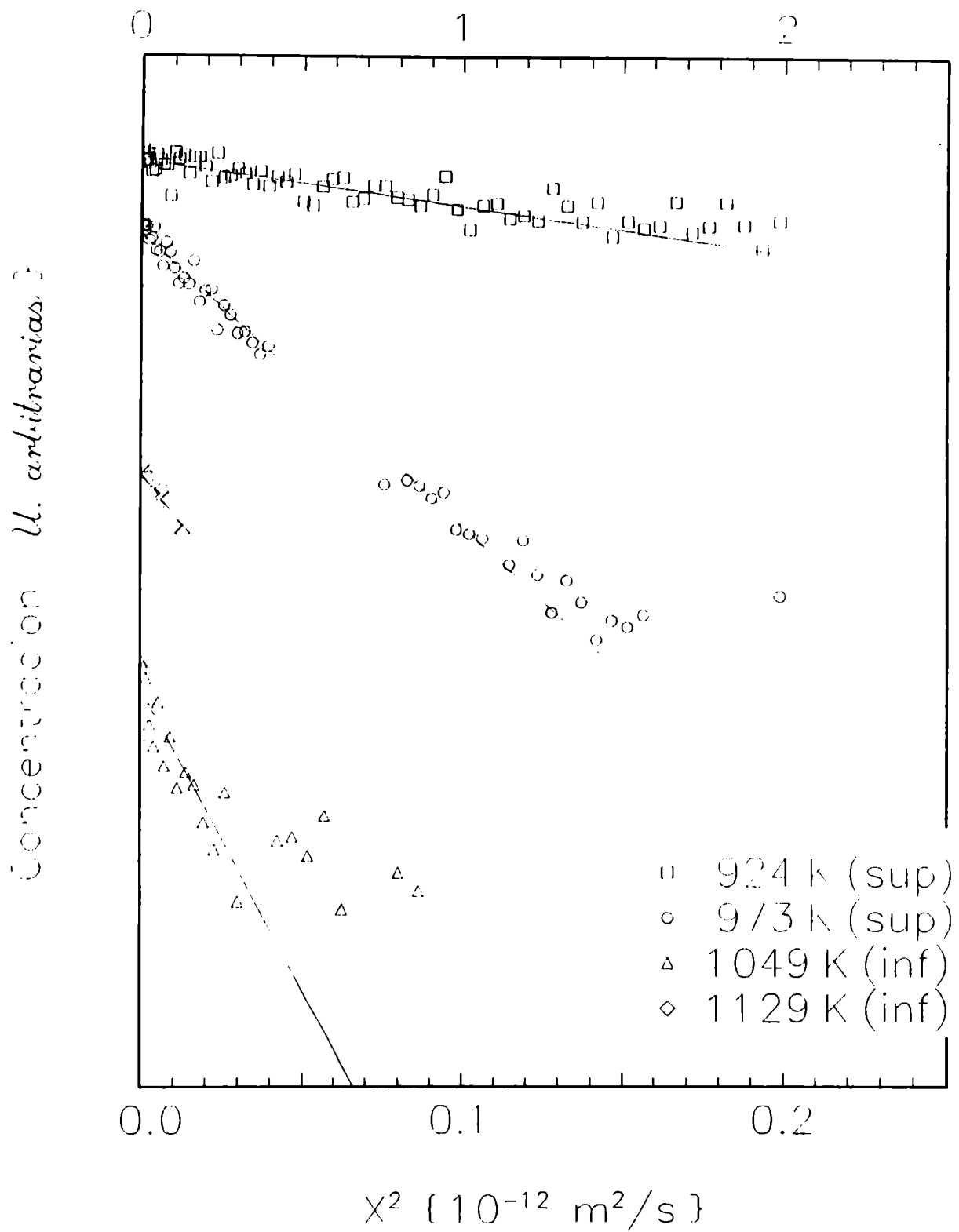
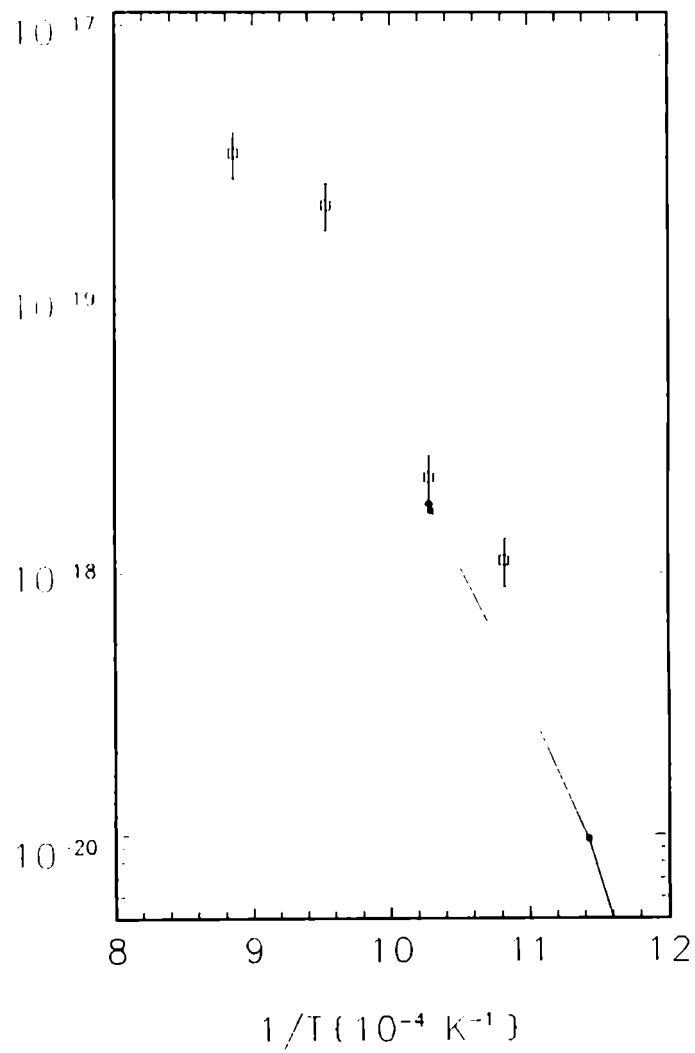


Figura V.11: Perfiles de difusión de Hf en  $\alpha$ -Zr reseñados en la Tabla V.5. (inf) indica que la absisa corresponde a la escala inferior, en tanto que (sup) a la superior.

En la figura V.12 se muestran estos resultados en un gráfico de Arrhenius en conjunto con los datos de autodifusión de la referencia [11] del capítulo III, a fin de resaltar el carácter no lineal de la relación de Arrhenius en estas experiencias de difusión de Hf en  $\alpha$ -Zr.



**Figura V.12:** Gráfico de Arrhenius donde: la línea llena corresponde a la autodifusión de Zr y los cuadrados a las experiencias de la Tabla V.5.

### **V.B: RBS**

Cronológicamente los estudios de difusión se iniciaron utilizando la técnica de RBS con aceleradores de bajas energías. La difusión de Hf en  $\alpha$ -Ti se hizo con el acelerador del Instituto de Física de la Universidad Federal de Río Grande do Sul (IF-UFRGS) de 400 KeV (que se amplía a 800 KeV acelerando iones de He 2 veces ionizados  $^2\text{He}$ ) ubicado en la ciudad de Porto Alegre en Brasil. La difusión de Zr en  $\alpha$ -Ti en el acelerador de 2 MeV del INP, KfK, en Kalsruhe, Alemania.

Con este tipo de aceleradores la pérdida de energía del He es de sólo algunas decenas de KeV en todos los casos. Esto implica que la variación del stopping power sea despreciable y se pueda utilizar la aproximación de valor medio descrita en IV.B-1a); esto significa que hay una relación lineal entre la penetración del difundente y el número de canal del espectro de RBS y entre la densidad de difundente por unidad de área y el número de cuentas.

La desventaja de este método es la baja resolución en masa y, en consecuencia, la baja resolución en profundidad. De esta forma los depósitos iniciales, que fueron de entre 150 a 300 Å no pueden ser considerados como infinitamente delgados frente a penetraciones que van de sólo varios centenares de Å a 2000 Å en el mayor de los casos.

Por simplicidad se considera que el depósito inicial corresponde a una gaussiana. Esta condición inicial puede ser asimilada a una difusión ficticia durante un tiempo  $t_0$  elegido de forma tal de ajustar el espectro medido antes de efectuar el recocido de difusión. Esto es:

$$C_0(x, t_0) = \frac{A}{\sqrt{\pi D t_0}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t_0}\right) = \frac{4 A}{\sqrt{\pi} \sigma_0} \exp\left(-\left(\frac{x}{\sigma_0}\right)^2\right) \quad (\text{V.4})$$

Luego del recocido de difusión la solución a la segunda ley de Fick sigue siendo gaussiana:

$$C_f(x, t_f) = \frac{A}{\sqrt{\pi D t_f}} e^{-\frac{x^2}{4 D t_f}} = \frac{4 A}{\sqrt{\pi} \sigma_f} e^{-\left(\frac{x}{\sigma_f}\right)^2} \quad (\text{V.5})$$

El tiempo real de difusión es  $t = t_f - t_0$ , por lo tanto  $\sigma_f^2 = 4D(t + t_0) = \sigma^2 + \sigma_0^2$  donde  $\sigma^2 = 4Dt$  que es la cantidad que queremos conocer.

En síntesis el valor de  $D$  se conoce a partir de la medición del ancho de la gaussiana antes del recocido de difusión  $\sigma_0$  y después del recocido de difusión  $\sigma_f$ :

$$D = \frac{\sigma_f^2 - \sigma_0^2}{4t} \quad (\text{V.6})$$

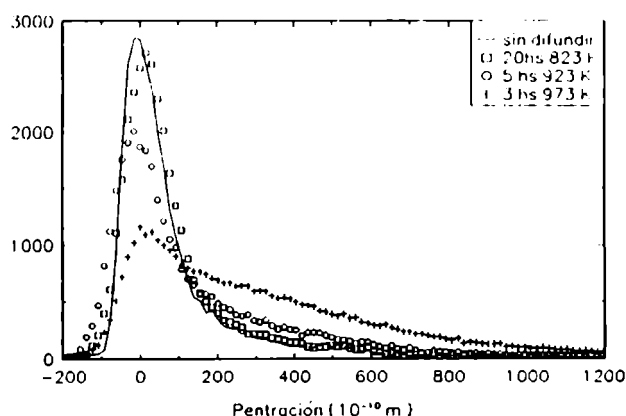
### **V.B-1: Difusión de Hf en $\alpha$ -Ti**

Las mediciones fueron hechas usando un haz de  $^2\text{He}$  de 760 KeV de energía provisto por el acelerador del IF-UFRGS. Con este haz la resolución es:  $(K_{\text{Hf}} - K_{\text{Ti}}) \cdot 760 \text{ KeV} = 107.5 \text{ KeV}$ , si además evaluamos  $[S_0]$  a través de la ecuación (IV.35) con los valores correspondientes a este caso el resultado es  $S_0 = 100 \text{ eV/\AA}$  obteniendo una penetración máxima de aproximadamente 1000 Å.

Por otra parte, dada la lejanía del acelerador y a fin de aprovechar al máximo la disponibilidad del mismo, se ha utilizado una misma muestra para hacer recocidos sucesivos de difusión a distintas temperaturas en la mayoría de los casos.

Se utilizaron tres muestras sobre las que se evaporó una capa de aproximadamente 150 Å con la evaporadora no comercial.

La muestra A fue recocida durante 20 hs a 823 K, luego 5 hs a 923 K y finalmente 3 hs a 973 K. Los sucesivos espectros de RBS se muestran en la figura V.13 en donde la absisa ha sido convertida a Å.



**Figura V.13:** Espectros sucesivos de RBS sobre la muestra A. El eje de absisa es convertido a penetración del difuyente.

La muestra B fue recocida 14 hs a 873 K y luego 21 minutos a 1023 K. Los respectivos espectros se muestran en la figura V.14.

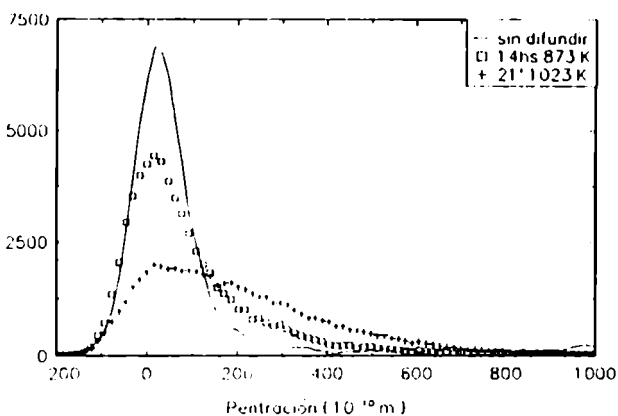


Figura V.14: Espectros sucesivos de RBS, muestra B.

La muestra C fue recocida 15 minutos a 1023 K a fin de poder aplicar el algoritmo descrito en IV.B-1c) que aplicamos a los resultados de HIRBS, a fin de corroborar la autoconsistencia de las mediciones. En este caso tenemos un sólo recocido en la muestra C y una penetración máxima del orden de los 1000 Å contra un depósito de 150 Å, la solución (I.27) a la ley de Fick es aproximadamente aplicable. El espectro de RBS antes y después de la difusión es mostrado en la figura V.15a) y el perfil de difusión en V.15b).

En todos los casos (muestra B, muestra C y usando el algoritmo de HIRBS) el resultado es el consignado en la Tabla V.6 dentro del rango de error indicado.

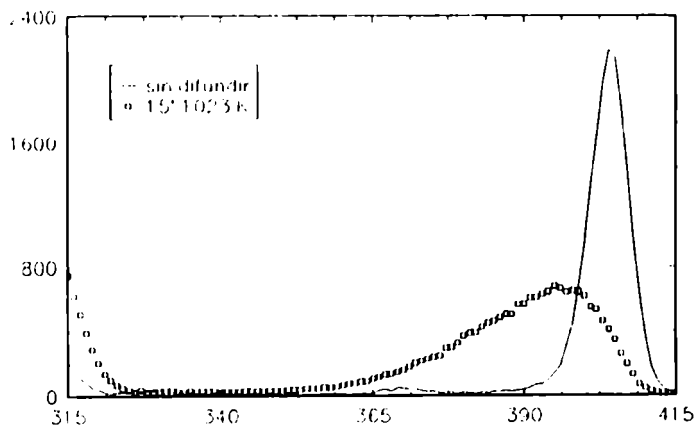


Figura V.15a: Espectro de RBS para la difusión de Hf en  $\alpha$ -Ti a 1023 K.

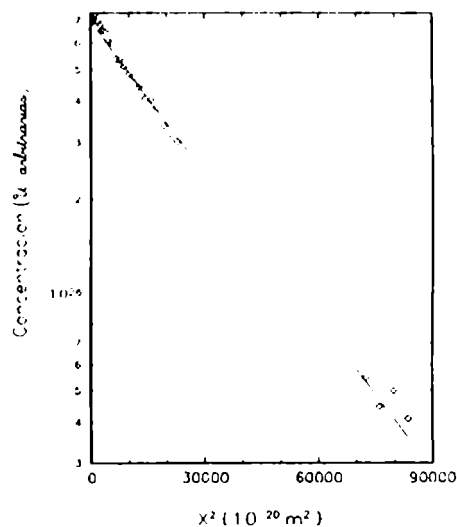


Figura V.15b: Perfil de difusión correspondiente

Los resultados obtenidos hasta aquí son consignados en la Tabla V.6. La dependencia de D con la temperatura esta dada por:

$$D(T) = 1,25 \cdot 10^{-5} e^{-\frac{2,74 \text{ eV}}{k_B T}} \text{ m}^2/\text{s} \tag{V.7}$$



Tabla V.6: Resultados de RBS de la difusión de Hf en  $\alpha$ -Ti

| Temp. (K) | Tiempo (seg)      | Coef. de difusión ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) |
|-----------|-------------------|---|
| 1023      | $9 \cdot 10^2$    | $(4 \pm 0.8) \cdot 10^{-19}$                |
| 973       | $1.08 \cdot 10^4$ | $(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-19}$              |
| 923       | $1.8 \cdot 10^4$  | $(1.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-20}$              |
| 873       | $2.5 \cdot 10^4$  | $(1.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-21}$              |
| 823       | $6.1 \cdot 10^4$  | $(1.2 \pm 1) \cdot 10^{-22}$                |

en donde el punto de 823 K ha sido excluido en el cálculo dado que (ver figura V.13), la penetración del difundente ha sido muy escasa y la determinación del valor del coeficiente de difusión es sólo aproximada.

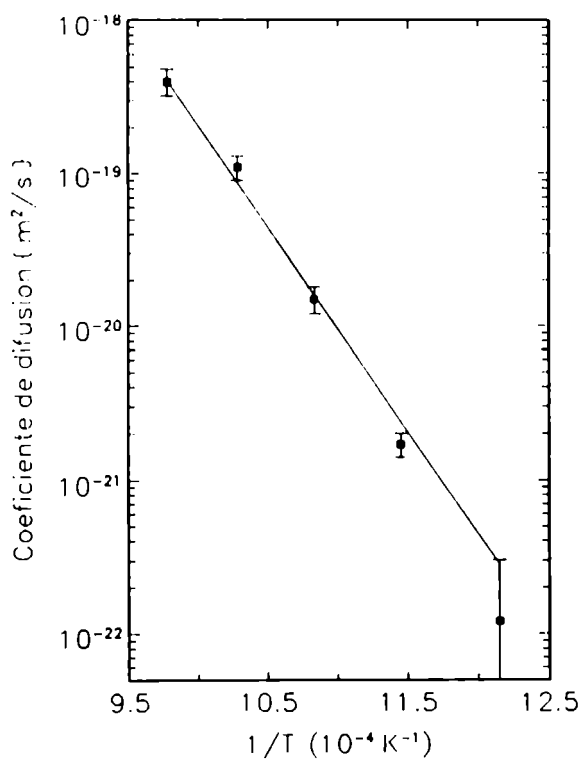


Figura V.16: Gráfico de Arrhenius para la difusión de Hf en  $\alpha$ -Ti según datos de Tabla V.6.

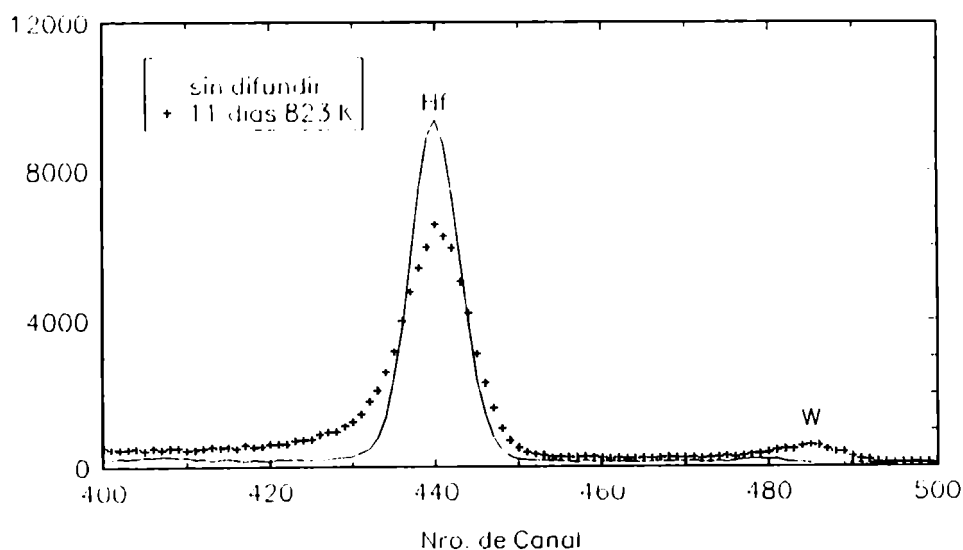
Estos resultados fueron publicados en la revista *Phil. Mag. A*, **63** (1991) 967.

### **V.B-2 Difusión de Zr en $\alpha$ -Ti:**

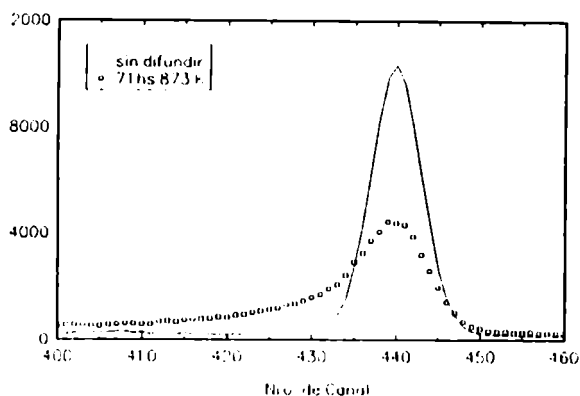
Se estudió la difusión de Zr en  $\alpha$ -Ti en el rango de temperaturas de 823 a 995 K utilizando un haz de He de 2 MeV de energía provista por el acelerador del INFP, KfK en Karlsruhe, Alemania. El trabajo se realizó enviando las muestras por correo luego de la evaporación de un depósito de aproximadamente 300 Å con la evaporadora no comercial en donde se obtuvieron los espectros iniciales, devueltas a Bs As donde se hicieron los recocidos de difusión indicados en la Tabla V.7 y reenviadas a Alemania.

Esta forma de trabajo hizo que, si bien cronológicamente estas mediciones fueran las primeras en iniciarse, resultaron ser las últimas en completarse. Por otra parte, dado que se carecía, en un principio, de datos sobre los posibles valores de la difusión de elementos sustitucionales en  $\alpha$ -Ti a esas temperaturas, de las primeras tandas de muestras no se pudieron obtener resultados numéricos concretos, pero sí valiosa información para acotar los valores posibles de los coeficientes de difusión y optimizar el tratamiento y la preparación de las muestras, necesarios para efectuar buenas mediciones. Estos datos fueron luego utilizados para la obtención de los resultados presentados en V.A-2,3,4 y V.B-1 y se resumen en lo aclarado en el inicio de esta sección V.B.

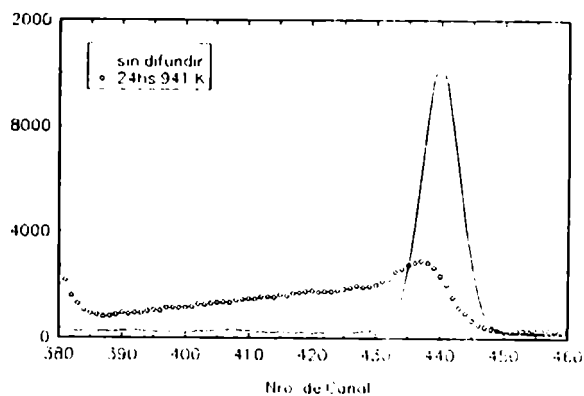
Hemos decidido concretarnos a la presentación de los experimentos en los que se pudieron obtener resultados numéricos. Los espectros de RBS obtenidos antes y después de cada tratamiento térmico de difusión son mostrados en las figuras V.17.



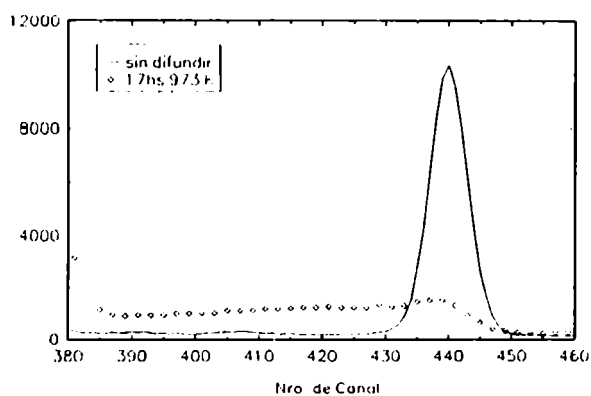
**Figura V.17a:** Espectros de RBS de la muestra z8



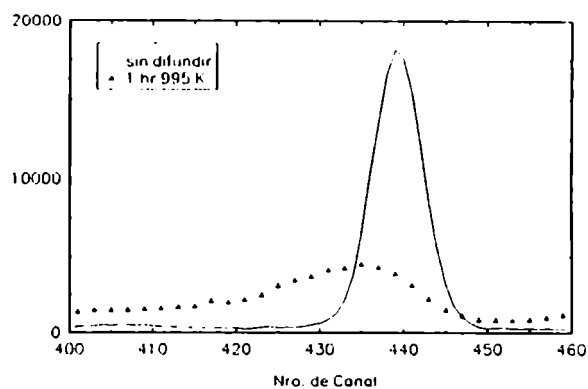
**Figura V.17b:** Espectros de RBS de la muestra z6.



**Figura V.17c:** Espectros de RBS de la muestra z9.



**Figura V.17d:** Espectros de RBS de la muestra z10.



**Figura V.17e:** Espectros de RBS de la muestra z11.

La contaminación de aproximadamente un 10% de W que se puede observar en la figura V.17a se repite sistemáticamente en las otras 5 muestras. Por otra parte la muestra z6 es la misma que posteriormente fue recocida hasta completar 17 hs y medida por HIRBS.

A partir de estos espectros se obtuvieron los resultados de la Tabla V.7:

|     | Temp. (K) | Tiempo recocido (s) | Coef. de Difusión (m <sup>2</sup> /s) |
|-----|-----------|---------------------|---------------------------------------|
| z8  | 995       | 3.6*10 <sup>3</sup> | 9.0 (± 1.8)*10 <sup>-19</sup>         |
| z6  | 973       | 6.0*10 <sup>4</sup> | 5.3 (± 1.1)*10 <sup>-19</sup>         |
| z9  | 941       | 9.6*10 <sup>4</sup> | 1.6 (± 0.3)*10 <sup>-19</sup>         |
| z10 | 874       | 2.6*10 <sup>5</sup> | 2.1 (± 1.0)*10 <sup>-21</sup>         |
| z11 | 823       | 9.3*10 <sup>5</sup> | 5.2 (± 3.0)*10 <sup>-22</sup>         |

Según estos valores la dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura es:

$${}^{RBS}D(T)_{Zr-Ti} = 5.6 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{3,3 \pm 0,6 \text{ eV}}{K_B T}\right) \text{ m}^2/\text{s} \quad (\text{V.8})$$

Esta dependencia es observable en el gráfico de Arrhenius de la figura V.18:

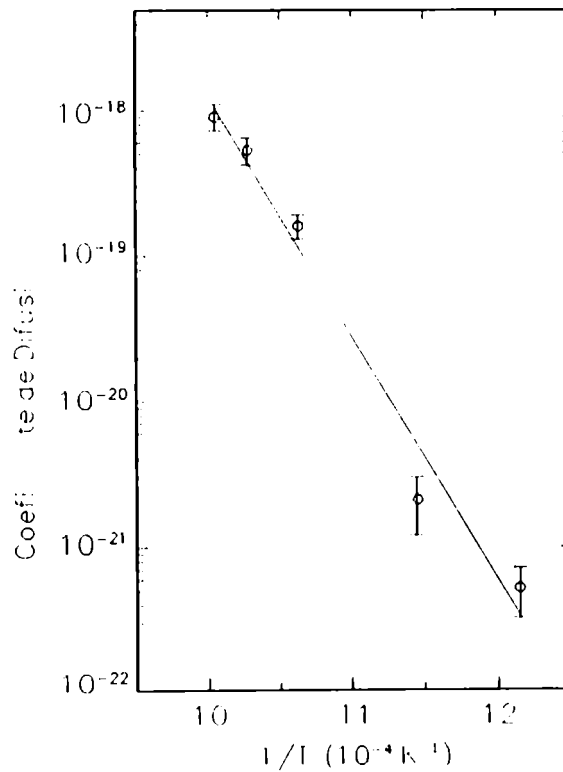


Figura V.18: Gráfico de Arrhenius para la difusión de Zr en  $\alpha$ -Ti.

## **V.C SECCIONAMIENTO DIRECTO**

El método de seccionamiento directo con diferentes herramientas y utilizando como difundente un radiotrazador ha sido el método usualmente utilizado para la determinación experimental de coeficientes de difusión. Es importante, cuando sea posible, el obtener datos con esta técnica a fin de comparar y validar los resultados de HIRBS y RBS.

La preparación de las muestras es la misma que lo antes descrito, habiéndose utilizado  $^{60}\text{Co}$  (V.C-1) y  $^{181}\text{Hf}$  (V.C-2) como difundentes, que fueron provistos en forma de cloruros en solución acuosa. Se los depósito por evaporación en vacío en la evaporadora no comercial.

Después de los recocidos de difusión se eliminan de 200 a 300  $\mu\text{m}$  del borde de la probeta, ya que en ellos se ha producido una difusión en superficie que es, por razones de geometría, varios órdenes de magnitud mayor y podrían enmascarar los resultados. A tal efecto se dispone de un torno de dentista que puede ser montado en la torreta de un torno mecánico de precisión. En el torno mecánico se coloca la probeta y se la hace girar en sentido contrario al de giro de la piedra del torno de dentista. El avance de este último es controlado por un tornillo micrométrico. Todo el proceso debe ser realizado en un recinto cerrado descartable, que impida la salida de virutas contaminadas al exterior, debiendo luego ser cuidadosamente limpiadas las pocas partes de ambos tornos que quedan dentro del recinto.

### **\* Descripción del seccionamiento:**

Para obtener el perfil de concentración de radiotrazador, que es directamente proporcional a su actividad específica, se efectuó un seccionamiento directo usando un micró-tomo.

La probeta a seccionar es colocada sobre un soporte cilíndrico de bronce con una ligera depresión en una de sus bases, que es torneado especialmente para cada probeta, al cual es adherida por medio de un epoxi que, además, cumple la segunda función de amortiguar el golpe producido por el corte. Este soporte es sujetado por una abrazadera a una base móvil que puede hacer un movimiento de avance y retroceso a una velocidad que puede ser modificada en cada uno de los movimientos independientemente. Esta base está montada sobre un pivote que permite inclinarla en cualquier dirección mediante el uso combinado de dos tornillos. Finalmente el micró-tomo cuenta con una cuchilla montada sobre un cabezal, que efectúa un movimiento arriba-abajo. El descenso mínimo es de 1  $\mu\text{m}$ , pudiendo este ser aumentado en pasos de a 1  $\mu\text{m}$ . En el momento del corte la cuchilla está

fija, siendo la probeta la que se mueve desde adelante hacia atrás. La posición de la cuchilla descende con cada pasada en la cantidad de  $n$  micrones seleccionada (donde  $n$  puede ir de uno en adelante, en pasos de  $1 \mu\text{m}$ ).

El primer y más delicado paso a realizar para obtener un buen corte, es poner a la línea que define el filo de la cuchilla en el mismo plano en que está la superficie de la muestra a seccionar. Para ello se utilizan los tornillos mencionados previamente, ajustándolos por prueba y error en el corte de la primer capa. Una vez alineadas probeta y cuchilla, se van cortando capas cada una de un espesor nominal de  $n$  micrones aproximadamente. Estas capas son tomadas con una pinza y colocadas en recipientes plásticos de la misma forma y tamaño, que han sido numerados previamente.

### **\* Obtención y tratamiento de datos:**

El espesor exacto del corte es determinado pesando cada capa de acuerdo a:

$$e_i = \frac{P_i - P_T}{\rho \pi (d/2)^2}$$

donde:  $p_i$  = peso de la capa  $i$ ;

$p_T$  = peso de la tara (papel de Al colocado sobre el platillo de la balanza para evitar la contaminación del mismo).

$\rho$  = densidad del titanio.

$d$  = diámetro de la probeta medido con micrómetro.

Cada capa, colocada en su recipiente, de manera tal de tener todas la misma geometría, es colocada en un detector de pozo de INa para hacer un conteo de su actividad. El tiempo de conteo fue elegido en cada capa para obtener una buena estadística en los picos de emisión característicos del radiotrazador. La actividad específica es definida como:

$$Act. ESP_i = \frac{\frac{C_i}{t_i} - \frac{C_f}{t_f}}{e_i}$$

$c_i$  = suma del número de cuentas en los picos característicos para la capa  $i$ .

$c_f$  = número de cuentas de la medición del fondo.

$t_i$  = tiempo de conteo de lo actividad de la capa  $i$ .

$t_f$  = tiempo de conteo del fondo.

$e_i$  = espesor de la capa  $i$ .

Las características de esta experiencia se ajustan a la solución gaussiana de la ley de difusión de Fick (I.27), donde  $x$  es la penetración del radiotrazador respecto de la superficie de la probeta y se define como:

$$X_i - X_{i-1} + \left( \frac{e_i - e_{i-1}}{2} \right)$$

El valor del coeficiente de difusión se mide, entonces, a partir de la pendiente de la recta que queda al graficar el logaritmo de la actividad específica en función de la penetración del radiotrazador al cuadrado.

### ***V.C-1 Difusión de $^{60}\text{Co}$ en $\alpha\text{-Ti}$ :***

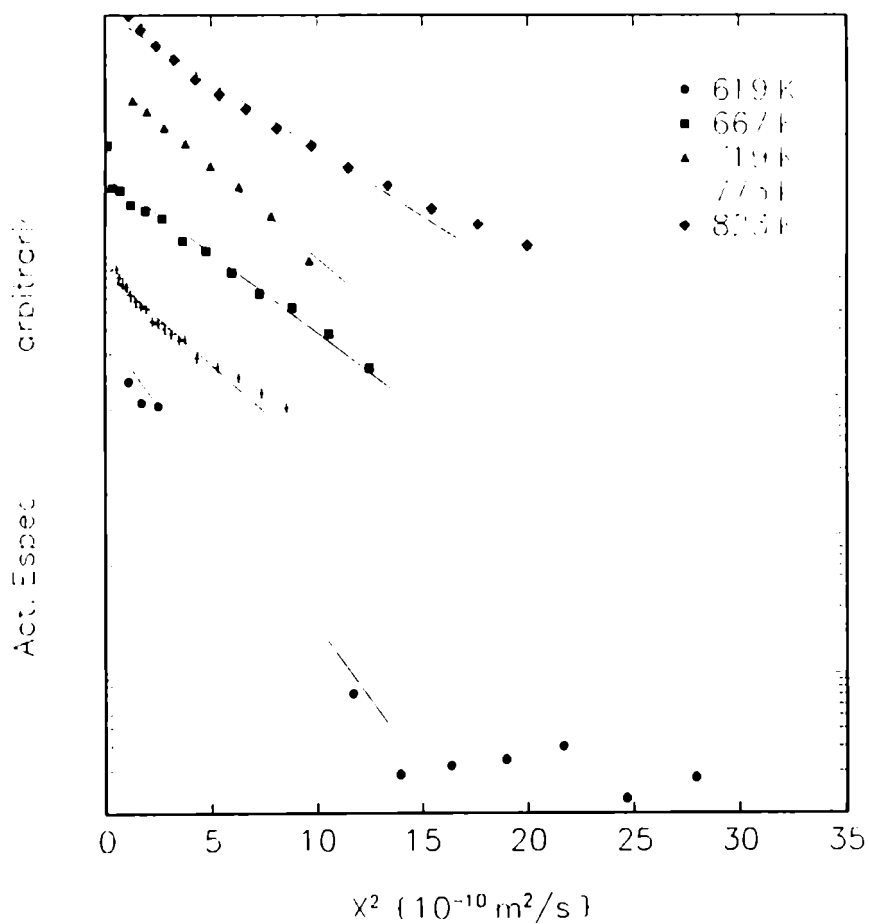
La difusión de Co en  $\alpha\text{-Ti}$  fue estudiada por Nakajima et.al. (referencia [15] del capítulo III) en el rango de temperaturas de 871 a 1135 K, así como el de otros difusores rápidos según vimos en III-2. Ninguno de ellos (ver fig. III.3) se estudió por debajo de los 850 K.

Tanto el modelo de Hood como el de Frank postulan una relación entre el comportamiento en difusión de los difusores rápidos y los difusores sustitucionales. Por otra parte se ha planteado en la literatura [1], que los valores obtenidos para la autodifusión en  $\alpha\text{-Ti}$  [2] no corresponderían a los valores intrínsecos sino a una zona III extendida del modelo de Hood (ver fig. III.9) dado que la zona IV recién sería observable a temperaturas mucho menores que en el caso del  $\alpha\text{-Zr}$  dada la mayor solubilidad de Fe, Co y Ni en Ti. En el capítulo VI nos extenderemos en este tema, pero lo que queremos recalcar es que si bien las mediciones de difusores sustitucionales por debajo de 800 K, aún con los métodos de RBS e IBS, no es accesible a fin de observar la hipotética curvatura de transición de la zona III a la IV, se espera un comportamiento de los difusores rápidos similar al del caso de la difusión de Fe en  $\alpha\text{-Zr}$  (referencia [21] del capítulo III), en la que se observa una curvatura en el gráfico de Arrhenius a la misma temperatura en la que se estima, dicha transición ocurre. Es posible, entonces, confirmar o no la existencia de dicha transición en  $\alpha\text{-Ti}$  a partir de la medición del comportamiento en difusión de los difusores ultrarrápidos a bajas temperaturas.

A partir de estas consideraciones es que se decidió extender el rango de temperaturas estudiado en la difusión de Co en  $\alpha\text{-Ti}$ . Se efectuaron mediciones entre 619 y 823 K según se consigna en la Tabla V.8.

**Tabla V.8:** Resultados de la difusión de  $^{60}\text{Co}$  en  $\alpha\text{-Ti}$  obtenidos por seccionamiento directo.

|    | Temperatura (K) | Tiempo re-cocido (s) | Profundidad máxima (m) | Coef. de Difusión ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) |
|----|-----------------|----------------------|------------------------|---|
| c1 | 823             | 4800                 | $40 \cdot 10^{-6}$     | $2.3 (\pm 0.4) \cdot 10^{-14}$              |
| c2 | 775             | 12960                | $40 \cdot 10^{-6}$     | $6.4 (\pm 1.0) \cdot 10^{-15}$              |
| c3 | 719             | 58800                | $35 \cdot 10^{-6}$     | $1.7 (\pm 0.2) \cdot 10^{-15}$              |
| c4 | 667             | 149460               | $25 \cdot 10^{-6}$     | $4.1 (\pm 1.0) \cdot 10^{-16}$              |
| c5 | 619             | 1642740              | $37 \cdot 10^{-6}$     | $3.2 (\pm 0.9) \cdot 10^{-17}$              |



**Figura V.19:** Perfiles de la difusión de  $^{60}\text{Co}$  en  $\alpha\text{-Ti}$  correspondientes a los datos de la Tabla V.8.

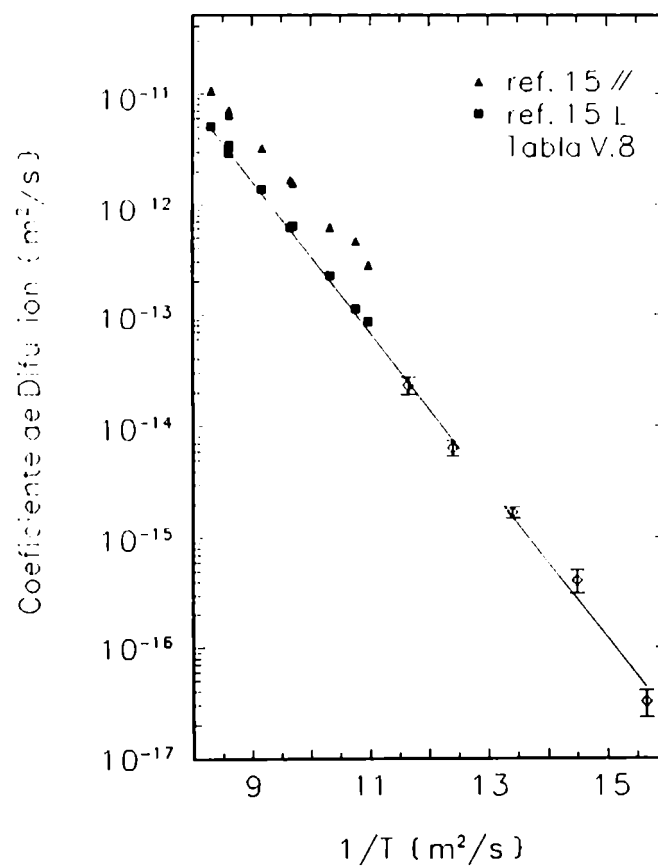


Los perfiles de difusión correspondientes a estas experiencias son expuestos en la figura V.19.

Los valores obtenidos para las distintas temperaturas se comportan de acuerdo a la fórmula:

$$D_{Co-Ti}(T) = 5.3 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{1,36 \pm 0,15 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ m}^2/\text{s} \quad (\text{V.9})$$

Estos valores son representados en un gráfico de Arrhenius junto con los valores obtenidos por Nakajima et.al. (referencia [15] del capítulo III) a temperaturas mayores en la figura V.20:

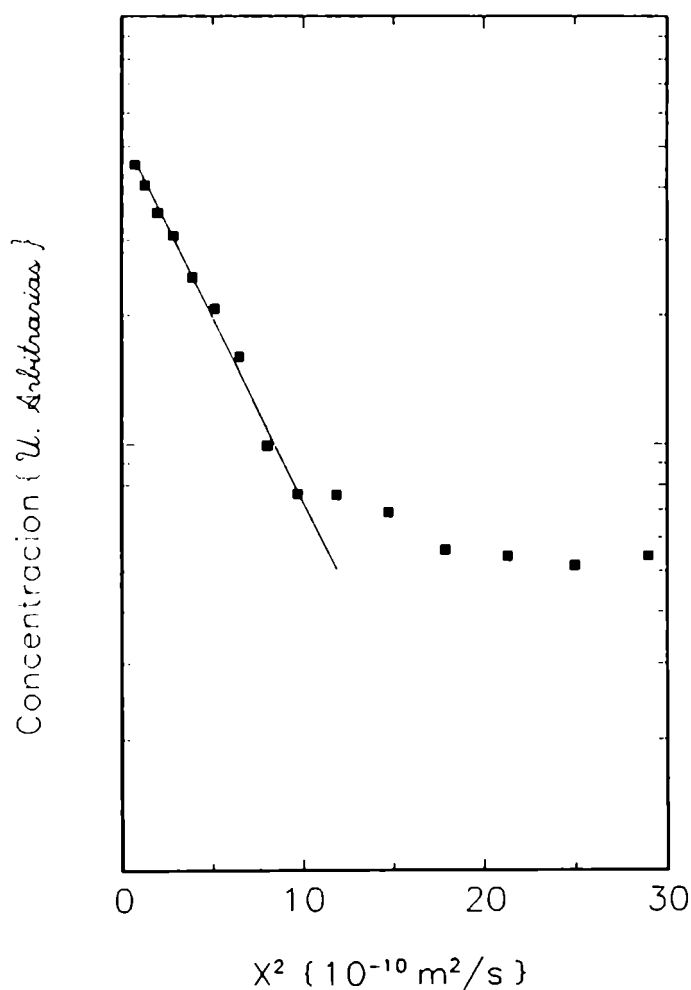


**Figura V.20:** Gráfico de Arrhenius de la difusión de  $^{60}\text{Co}$  en  $\alpha\text{-Ti}$ . Los resultados de esta tesis se presentan junto con los de la referencia [15] del capítulo III.

### V.C-2 Difusión de $^{181}\text{Hf}$ en $\alpha\text{-Ti}$ :

A fin de comparar los valores de la difusión de Hf en  $\alpha\text{-Ti}$  obtenidos con iones retrodispersados y con penetraciones del difundente de 1 a 2 órdenes de magnitud menores que en el método tradicional de seccionamiento directo con micrótopo, encaramos el estudio con radiatrazador con este último método en una temperatura en que tal medición resulte accesible.

El resultado es el perfil de seccionamiento obtenido después de un recocido de 140 días a 1123 K que se muestra en la figura V.21.



**Figura V.21:** Perfil de difusión de  $^{181}\text{Hf}$  en  $\alpha\text{-Ti}$  (140 días a 1123 K) obtenido por seccionamiento directo.

A partir de la recta del perfil de esta figura se obtiene un valor para el coeficiente de difusión de:

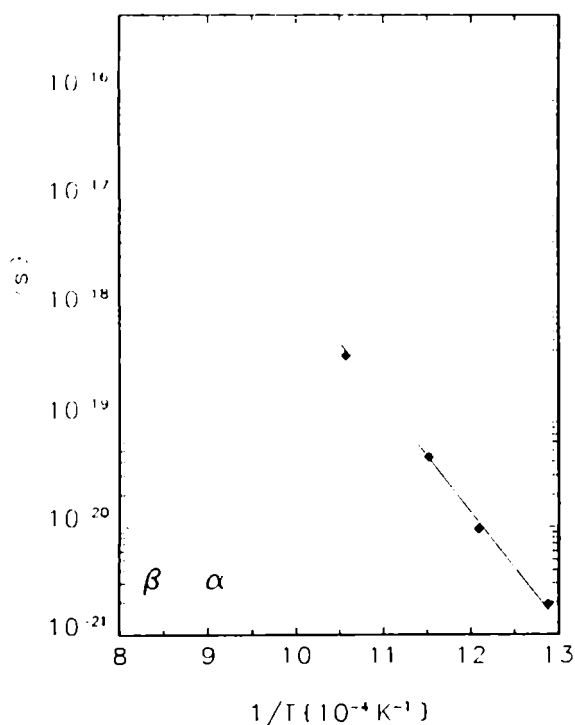
$$D_{\text{Hf-Ti}}(1123 \text{ K}) = (1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$$

## **V.D RESULTADOS DE OTROS AUTORES:**

El estudio de la difusión de los elementos del grupo IV-B en su fase de baja temperaturas, es en la actualidad de interés en varios centros de investigación en el mundo, como: el *Institut für Metallforschung, Universität Münster, FRG* en ALEMANIA; *AECL Research, Chalk River Laboratory* en CANADA; el *Department of Metal Science and Technology, Kyoto University* y el *Institut for Materials Research, Tohoku University* en JAPON.

A la par que se obtenían los resultados presentados hasta aquí, en estos centros de investigación se fueron produciendo resultados que se complementan y eventualmente compiten con los nuestros, obtenidos por técnicas que permiten profundidades de análisis de unos pocos miles de Å, como IBS, SIMS y también RBS con He. Por esta razón pasamos a detallarlos.

### **V.D-1 Autodifusión de $\alpha$ -Ti:**



**Figura V.22:** Autodifusión en  $\alpha$ -Ti en monocristales [2] y en policristales ([5] del Capítulo III).

ecuación:

La difusión de  $^{44}\text{Ti}$  en monocristales de  $\alpha$ -Ti, en el rango de 776 a 1132 K, fue realizada en 1991 [2]. La orientación de los monocristales era aproximadamente perpendicular al eje c y se efectuó un microseccionamiento con Ion Beam Sputtering hasta profundidades de entre 2000 y 4000 Å. A 1132 K dos muestras fueron recocidas simultáneamente hasta obtener una penetración de unos 40  $\mu\text{m}$  para obtener los perfiles de difusión por seccionamiento directo con micrótopo.

Los resultados se presentan en el gráfico de Arrhenius de la figura V.22 junto con los resultados de 1980 obtenidos en policristales (referencia [5] del capítulo III).

Como podemos observar los resultados siguen la ley de Arrhenius de acuerdo a la

$$D_{\alpha\text{-TiSD}}(T) = 1.7 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{2,00 \pm 0,03 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ m}^2/\text{s} \quad (\text{V.10})$$

### V.D-2 Autodifusión en $\alpha$ -Zr con diferentes contenidos de Fe:

A fin de dar evidencia experimental a los modelos que proponen que la autodifusión en  $\alpha$ -Zr es controlada por la presencia de Fe en solución, Lubbehusen et al. [3] se propusieron estudiar la autodifusión en muestras de  $\alpha$ -Zr con distintos contenidos de Fe.

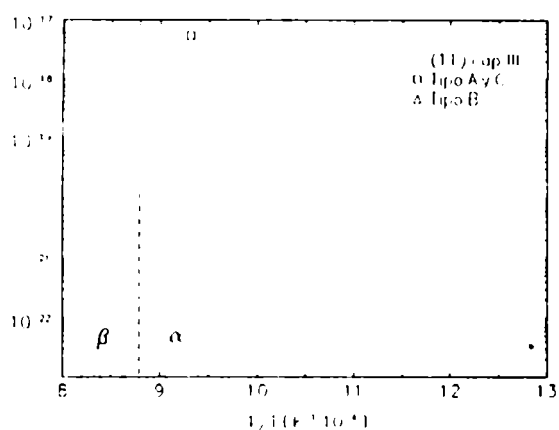


Figura V.23: Gráfico de Arrhenius para la autodifusión  $\alpha$ -Zr según [3] y (11) del capítulo III)

Para tal fin utilizaron muestras obtenidas de tres barras monocristalinas distintas. Dos nominalmente puras y una consistente en una aleación de composición nominal Zr-0.1 at% Fe designadas como A, B y C.

Sin embargo los análisis químicos realizados para determinar el contenido real de Fe en las muestras están sujetos a una gran incerteza, en parte debida a los métodos de análisis y en parte también a la inestabilidad de las aleaciones Zr-Fe. En efecto, se deter-

minó que el Fe que se encuentra por encima del límite de solubilidad, precipita en volumen como  $Zr_2Fe$  y que en recocidos prolongados en la fase  $\alpha$  se produce una redistribución del Fe que es exudado a las superficies libres, donde reprecipita como  $Zr_3Fe$ .

Mediciones del contenido de Fe en dos muestras del *lingote A* dieron como resultado 98 y 196 ppm atómicos. Del *lingote C* se cortó una muestra que fue recocida antes de su uso en la difusión y se midió un contenido de 90 ppm at de Fe; una medición en otra muestra, pero luego del recocido de difusión, dio una concentración de 230 ppm at. El *lingote B* tenía un contenido de 177 ppm de Fe según el fabricante. Estas fuentes de incerteza hacen que los autores consideren que todas sus muestras tienen un contenido de  $160 \pm 70$  ppm atómicos en todos los casos.

Los perfiles de la difusión de  $^{95}Zr$  en  $\alpha$ -Zr se obtuvieron con el método de IBS con penetraciones que van de los 300 a los 1000 Å. Los resultados obtenidos, que se muestran en la figura V.23, son sistemáticamente mayores que los resultados previos (ref. [11] del capítulo III) producto del mayor contenido de Fe de estas muestras.

### V.D-3 Difusión de Hf en $\alpha$ -Zr y en $\alpha$ -Zr ultrapuro:

Hood et al.[4] estudiaron la difusión de Hf en dos clases de Zr, nominalmente puro (NP) y ultrapuro (UP), en el rango de temperaturas de 873 a 1111 K. Los análisis de los perfiles de difusión fueron hechos con Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS.

Los análisis químicos para determinar el contenido de Fe en los dos tipos de muestras utilizados, fueron realizados por tres métodos distintos en cada una y se muestran en la Tabla V.9. Las siglas de la tabla significan: GDMS: Glow Discharge Mass Spectroscopy. ICPEES: Inductively-Coupled Plasma Emission Spectroscopy. EM: Electron Microprobe.

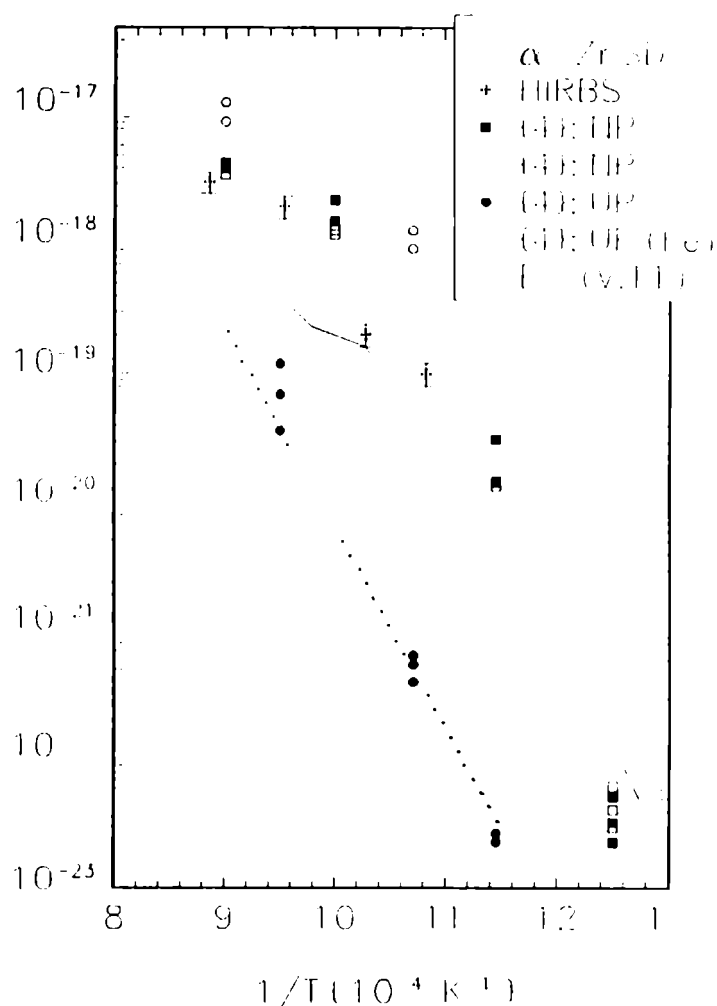


Figura V.24: Gráfico de Arrhenius para la difusión de Hf en  $\alpha$ -Zr obtenidos en [4] junto con nuestros resultados de HIRBS.

Los autores toman como válidos los contenidos de Fe dados por la técnica de SIMS para Zr UP ( $\approx 0.5$  ppm) y de ICPEES para Zr NP (49 ppm). Las muestras de Zr NP son monocristalinas, en tanto que en Zr UP se tienen policristales de granos de 1 a 2 mm de diámetro. Dos de las muestras de Zr UP fueron repulidas y posteriormente dopadas con Fe hasta tener nominalmente 50 ppm y se efectuaron las mediciones indicadas como UP(Fe).

Las penetraciones analizadas fueron de entre 1000 y 3000 Å. A partir de estas mediciones Hood et al. proponen una dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura dada por:

Tabla V.9: Contenido de impurezas en las dos clases de Zr: NP y UP.

|          | C | O  | N | Si  | Sc | Fe      | Co     | Ni     | Rb | Hf  |
|----------|---|----|---|-----|----|---------|--------|--------|----|-----|
| UP:GDMS  | 8 | 23 | 4 | 1.2 | .6 | < .0006 | <.0006 | <.0015 | .2 | 100 |
| UP:SIMS  |   |    |   |     |    | ~ 0.5   |        |        |    |     |
| UP:EM    |   |    |   |     |    | < 20    |        |        |    |     |
| NP:GDMS  | 3 | 13 | 1 | 2   | .1 | 3       | <.0003 | .02    | .1 | 28  |
| NP:ICPES |   |    |   |     |    | 49      |        |        |    |     |
| NP:EM    |   |    |   |     |    | 24      |        |        |    |     |

$$D_{Hf-Zr}^{SIMS}(T) = 2.6 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{3.1 \text{ eV}}{k_B T}\right) \text{ m}^2/\text{s} \quad (\text{V.11})$$

obtenida a partir de un ajuste por cuadrados mínimos de los resultados en UP.

#### **V.D-4 Difusión de Ti en $\alpha$ -Hf:**

La difusión de  $^{44}\text{Ti}$  en monocristales de  $\alpha$ -Hf [1] en el rango de temperaturas entre 1075 y 1858 K. Los análisis de los perfiles de difusión se efectuaron por seccionamiento directo con micrótopo entre 1553 y 1858, en tanto que entre 1075 y 1599 por SIMS.

Las mediciones se realizaron en las direcciones paralela y perpendicular al eje c. La anisotropía en la difusión es menor que el error con que se efectuaron las mediciones. El contenido de impurezas expresada en wt ppm es: Al < 25, Co < 5, Fe < 50, Ni < 25, O < 50, Ti < 25, Zn < 50 y Zr = 129.

El acuerdo obtenido entre ambas técnicas es muy bueno, como se muestra en la figura V.25. Se propone una dependencia de D con la temperatura dada por:

$$D_{Ti-Hf}(T) = (2.7_{-0.9}^{+1.4}) \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{(3.3 \pm 0.05) \text{ eV}}{k_B T}\right) \quad (\text{V.12})$$

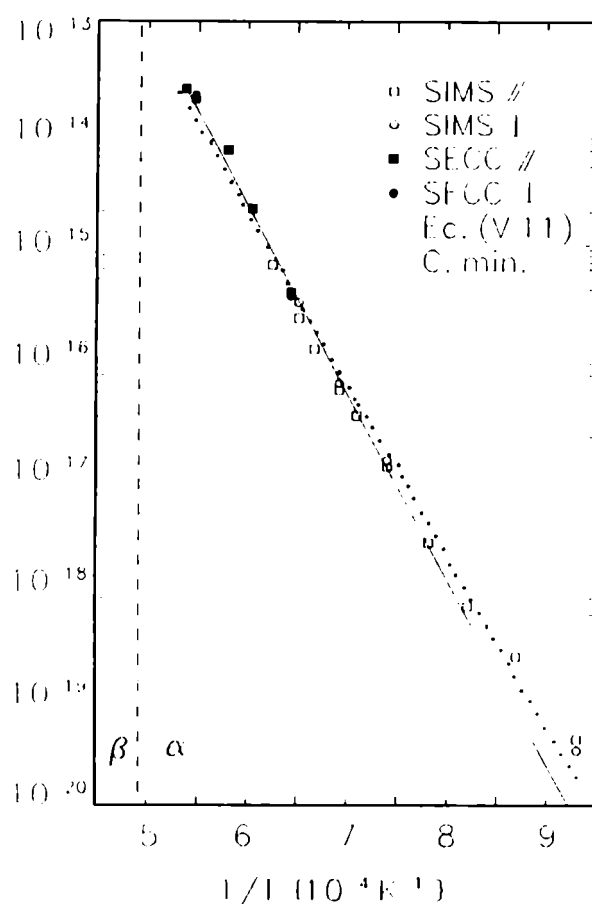


Figura V.25: Gráfico de Arrhenius de la difusión de Ti en  $\alpha$ -Hf según [1].

en donde se han descartado los puntos correspondientes a las dos últimas temperaturas medidas, arguyendo que a estas temperaturas se está en la zona II del modelo de Miller-Hood, en tanto que la ecuación (V.11) representa el comportamiento intrínseco de la zona I. En la figura (V.25) en línea punteada se representa un ajuste de todos los valores medidos que nos servirá en la posterior discusión a realizar en el siguiente capítulo.

## **BIBLIOGRAFIA:**

- [1] M.Köppers, Chr.Herzig, U.Södervall and A.Lodding: Proc.2nd. Idetani Conf. Diffusion in Materials DIMAT-92 (Trans. Tech. 1993) 783.
- [2] K.Vieregue and Chr.Herzig: J.Nucl.Mat. **173** (1990) 118
- [3] M.Lubbehusen, K.Vieregue, G.M.Hood, H.Mehrer and Chr.Herzig: J.Nucl.Mat. **182** (1991) 164.
- [4] G.M.Hood, H.Zou, RJ.Schultz, J.A.Roy and J.A.Jackman: J.Nucl.Mat. **189** (1992) 226.

## **CAPITULO VI:** **ANALISIS DE DATOS Y DISCUSION**

### **VI.1 El uso del método de HIRBS en el estudio de la difusión sólidos:**

En el mundo, los aceleradores de iones pesados de altas energías del tipo del TANDAR han comenzado a ser utilizados en la investigación en el área de la física del sólido y de la ciencia de los materiales en los últimos años. En particular su uso para la realización de experiencias de Rutherford Backscattering Spectrometry fue recién reportada en 1981 [1] como técnica para detectar distintas impurezas cuyas masas fuesen muy próximas; asimismo se exploraron su buena resolución en masas y la posibilidad de aumentar las profundidades de análisis [2,3]. Sin embargo su uso sistemático como herramienta de medición no fue realizado hasta esta tesis.

Su aplicación al estudio de la difusión en sólidos es inédita y fue reportada por primera vez en el transcurso de esta tesis, como fue consignado en V.A. Recientemente el uso de HIRBS en la medición del coeficiente de difusión de Pb en Si fue reportado en [4], por lo cual consideramos que su utilización en el futuro es promisoría.

El desarrollo del algoritmo de análisis de los espectros de HIRBS que ha sido utilizado para la obtención de los perfiles de difusión consignados, es absolutamente original y su aplicación no se limita a los sistemas analizados, sino que, a través de lo expuesto en las secciones IV.B-3 y IV.B-4, se tienen las pautas necesarias para extenderlo a numerosos sistemas con las limitaciones impuestas por los datos de las Tablas IV.I, II y III y de la ecuación (IV.53’’).

Además, el estudio de procesos difusivos tan lentos como los de esta tesis, con técnicas cuyas profundidades de análisis son del orden de unos pocos miles de Å, como en el caso del IBS y el RBS con partículas  $\alpha$ , presentan varios inconvenientes: el intervalo de valores que va entre  $5 \cdot 10^{-19}$  y  $10^{-17}$  m<sup>2</sup>/s es de difícil o imposible medición, dado que los tiempos de los recocidos de difusión implicados resultarían extremadamente cortos, como ya explicáramos en detalle en la sección IV.B-3. Por otra parte, no estaba claro hasta que punto el proceso difusivo que ocurre en los primeros miles de Å de un material, en donde los efectos de superficie son importantes, se parece o es comparable a la difusión a varios micrones de la superficie, es decir en el volumen propiamente dicho, "bulk", del material.

Varios puntos deben ser tenidos en cuenta cuando la difusión ocurre en zonas próximas a la superficie, según nuestro criterio:



\* Cuando el espesor del depósito del difundente no puede ser considerado despreciable frente a la profundidad de la difusión, no sólo cambia la solución a la ley de Fick (I.25), que es un problema fácilmente subsanable, sino que lo que se puede estar midiendo no es el coeficiente de difusión a dilución infinita, sino el coeficiente correspondiente a un proceso de interdifusión química.

\* Los potenciales de interacción (particularmente considerando a la difusión como un problema de muchos cuerpos) que definen las energías de formación y migración de defectos pueden ser notoriamente distintas a las del proceso en el "bulk", debido a distintos efectos de superficie (presencia de óxidos superficiales, exudación de impurezas a las superficies libres, etc.).

\* Cuando las rugosidades en la superficie son del mismo orden de magnitud que las profundidades de análisis no queda bien determinado el plano  $x=0$  a partir del cual se establece la coordenada de difusión en la ecuación de Fick. Esto conlleva una incerteza en las mediciones que puede ser grande.

\* Las experiencias de RBS con partículas  $\alpha$ , en particular cuando se cuenta con detectores de barrera de superficie de buena resolución (5 a 10 KeV), permiten analizar penetraciones tan pequeñas como 50 Å y entonces a los problemas mencionados antes se les suma el hecho de que la ecuación de Fick es válida para un medio continuo y estas penetraciones corresponden a alrededor de una decena de parámetros de red.

La técnica de HIRBS nos permite análisis intermedios, del orden del micrón, entre estas técnicas (que analizan miles de Å) y las técnicas convencionales que miden a decenas de micrones de la superficie como mínimo.

En la figura VI.1 se pueden observar las mediciones efectuadas de la difusión de Hf en  $\alpha$ -Ti por los tres métodos del capítulo V en el mismo gráfico de Arrhenius.

La recta que se dibuja corresponde a la ecuación (V.3) que es obtenida ajustando solamente los resultados de HIRBS.

El resultado obtenido por seccionamiento directo está levemente por encima de la recta, hecho que puede ser atribuido a la contribución de las dislocaciones a la difusión, contribución que es despreciable en los estudios por HIRBS y RBS. Si además consideramos que estamos comparando una experiencia que requirió un recocido de difusión de tres meses, con experiencias de sólo algunas horas en el horno (muestras h1 y h2 de la Tabla V.4), podemos decir que el comportamiento en difusión en el primer micrón es representativo del comportamiento en el "bulk".

La coincidencia en los resultados de HIRBS y RBS, especialmente en el rango de

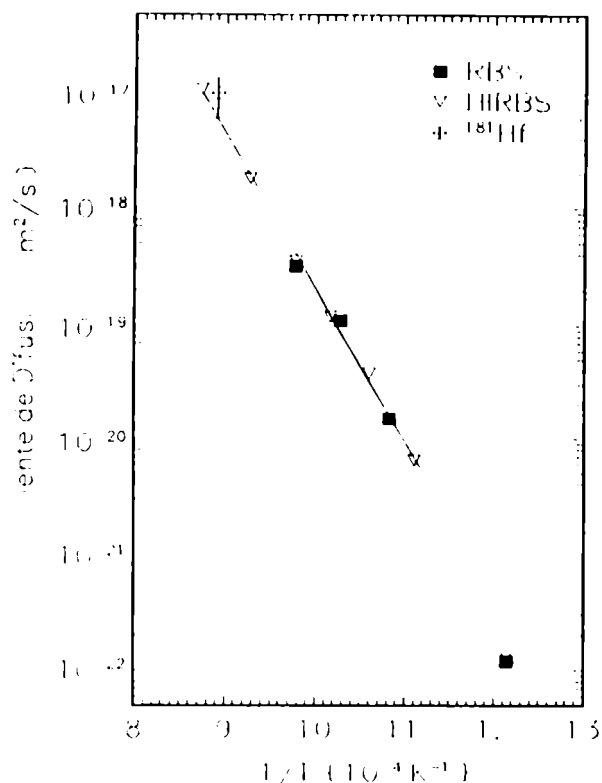


Figura VI.1: Gráfico de Arrhenius para la difusión de Hf en  $\alpha$ -Ti medida por RBS, HIRBS y seccionamiento directo. El ajuste se hizo con los resultados de HIRBS.

temperaturas en que se superponen, 900 a 1023 K, es excelente. La excepción corresponde al punto de 823 K que está por debajo de la recta del ajuste. Si observamos la figura V.13, el espectro de RBS que corresponde a este punto es el indicado con los cuadrados; la penetración del Hf en este caso es del orden de los 100 Å, en tanto que el espesor del depósito inicial es de 150 Å. Nos encontramos claramente frente a dos de los problemas recién enunciados, por un lado estaríamos obteniendo el coeficiente de difusión correspondiente a un proceso de interdifusión química, pero además es discutible la consideración de un medio continuo (la penetración media corresponde a unos 10 parámetros de red). En un trabajo sobre la difusión de Hf en  $\alpha$ -Zr [5] realizado por RBS, con penetraciones de entre 50 y 100 Å en todas las temperaturas medidas se han encontrado valores más de

2 ordenes de magnitud inferiores a los resultados de HIRBS de la sección V.A-4 y a las mediciones de Hood et al. de V.D-3 efectuadas por SIMS. Estos resultados deben ser descartados o bien tratados con un formalismo distinto.

Descartado entonces el punto de 823 K la correlación entre los resultados de HIRBS y RBS en el caso de la difusión del Hf en  $\alpha$ -Ti es excelente. En principio esperábamos resultados más parecidos al caso de la difusión de Zr en  $\alpha$ -Ti de la figura VI.2. En este caso, tenemos una buena correlación de los resultados de HIRBS entre sí y una mayor dispersión en los datos de RBS.

A partir de esta comparación podemos proponer que la interacción del Zr con los defectos e impurezas que se acumulan en la superficie es mucho más fuerte que con el Hf. En particular si tenemos en cuenta que las evaporaciones en las experiencias de RBS incluyeron una serie de impurezas, por los motivos que ya explicáramos, que no se presentan en las muestras preparadas para ser medidas por HIRBS; podemos ver que las mediciones por RBS de la difusión de Zr en  $\alpha$ -Ti están sistemáticamente por encima de la recta de ajuste de los resultados de HIRBS.

Otra notable mejora que introduce el uso de HIRBS se relaciona con el problema de

la rugosidad superficial de las muestras, especialmente si tenemos en cuenta que hay trabajos en la literatura, como por ejemplo el reportado en V.D-3, en donde las profundidades de análisis de los perfiles (en ese caso obtenidos por SIMS) son de entre 2000 y 3000 Å, en tanto que la rugosidad superficial reportada es de entre 1000 y 3000 Å, medida por interferometría óptica según datos del propio trabajo.

Este es un caso extremo, pero en general si se tiene una superficie plana con un único escalón, sobre la que se hace incidir luz monocromática, al observar el patrón de interferencia la altura del escalón estará dada por:

$$h = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{\bar{d}}{\bar{n}} \quad (\text{VI.1})$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz,  $\bar{n}$  la separación media entre las franjas de interferencia y  $\bar{d}$  es el corrimiento medio en una misma franja debido a la presencia del escalón. Para una longitud de onda de 5000 Å y considerando que el corrimiento mínimo observable en una misma franja es de un 10% del espaciado medio entre franjas, la altura del escalón mínima detectable es de 250 Å.

En el caso de las rugosidades no se tiene una única línea de separación entre dos superficies que están a distintas alturas, lo que permite medir un corrimiento promedio, sino que se las observa como ondulaciones en las franjas de interferencia. En esta caso se puede utilizar en forma aproximada la fórmula (VI.1) reemplazando  $\bar{d}$  por la altura de la ondulación en la franja de interferencia provocada por la rugosidad. La determinación de dicha altura conlleva una incerteza mayor que la determinación del valor de  $\bar{d}$ . Consideremos ahora que la ondulación mínima observable oscila entre un 20% y un 40% del espaciado medio entre franjas de interferencia; tendremos entonces que las rugosidades mínimas detectables son de entre 500 y 1000 Å.

En la figura VI.3 se muestra el espectro de HIRBS real de la muestra z2 de la Tabla V.3 junto con una simulación de la experiencia por computadora, teniendo en cuenta la resolución del detector y el stragglings según lo desarrollado en la sección IV.B-5. Se ha som-

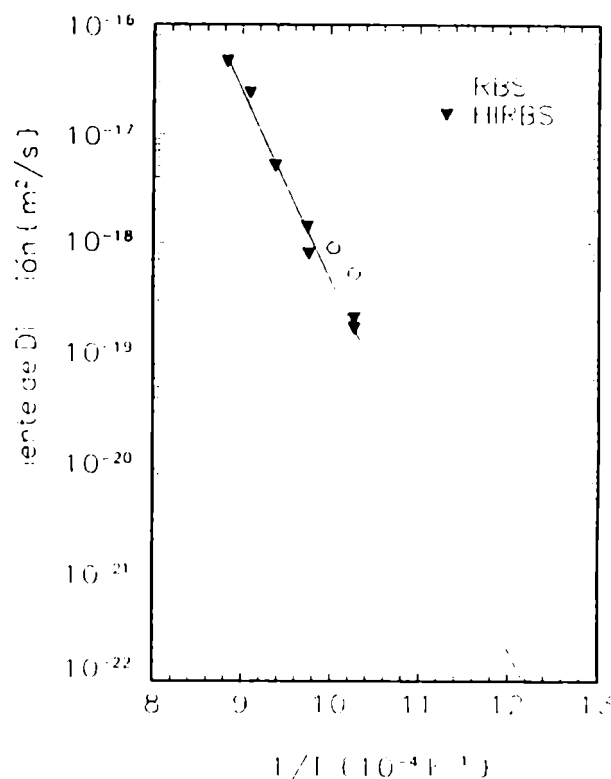


Figura VI.2: Gráfico de Arrhenius de la difusión de Zr en  $\alpha$ -Ti medida por HIRBS y RBS. El ajuste se hizo con los resultados de HIRBS solamente.

breado la zona en la que la simulación y el espectro real no coinciden, que corresponde a un poco más de 1500 Å a partir de la superficie. En principio uno podría pensar en una falta de difundente en las proximidades de la superficie. Pero en realidad lo que se mide es la densidad volumétrica del difundente y en el análisis se supone una superficie perfectamente plana, por lo tanto el volumen considerado es mayor que el real, que se ve disminuído por la rugosidad.

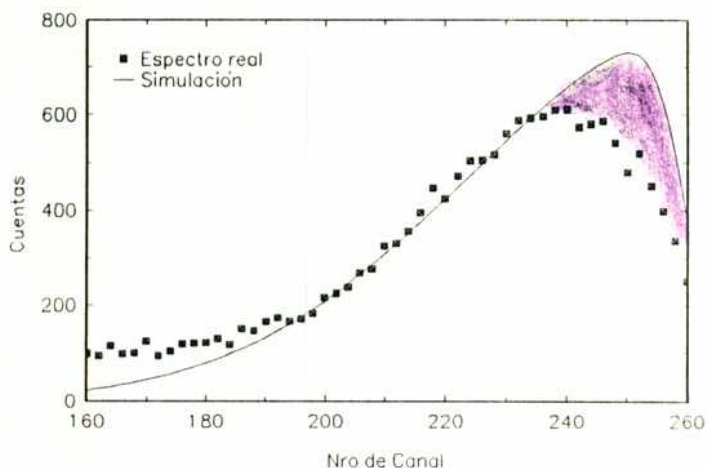


Figura VI.3: Simulación de la experiencia z2 de la Tabla V.3 junto con el espectro de HIRBS real.

A partir de la comparación entre el espectro real y la simulación es posible, entonces, determinar el rango de la rugosidad y medir el coeficiente de difusión a partir de los puntos que no se ven afectados por la misma.

Este también es un caso límite, en el que el pulido no ha sido óptimo, como en el caso de la simulación mostrada en la figura IV.12 correspondiente a la muestra h3, en donde la profundidad de las rugosidades es considerablemente inferior. Sin embargo es importante poder hacer este tipo de análisis, dadas las características casi "artesanales" del pulido utilizado en estas experiencias, lo que permite leves fluctuaciones en la planeidad de las superficies de muestra en muestra. Descartando los primeros puntos es posible independizarse de estas fluctuaciones.

En el caso de las mediciones con penetraciones del difundente menores, se puede estar en la zona sombreada de la figura VI.3 en casi todo el rango de la medición, lo que resulta en una gran ventaja de las mediciones de HIRBS por sobre las mediciones de IBS y RBS.

## **VI.2 La difusión en los elementos del grupo IV B en su fase hcp:**

A partir de los resultados presentados en el capítulo V algunas de las preguntas planteadas al inicio de esta tesis se han contestado, pero han surgido otras.

Es indiscutible que las mediciones que tienen como matriz al  $\alpha$ -Zr se ven fuertemente influenciada por la presencia de pequeñas cantidades de impurezas ultra-rápidas como el Fe, como puede verse especialmente en los resultados de Lubbehusen y Hood de las secciones V.D-2 y V.D-3 respectivamente. Así la adición de 50 ppm de Fe en Zr nominalmente puro

puede producir un cambio en la difusión de Hf de dos órdenes de magnitud a 1110 K y 3 órdenes y medio a 934 K, en tanto que en la autodifusión hay una variación de menos de un orden de magnitud a temperaturas cercanas a  $T_{\alpha-\beta}$  para luego ir decreciendo con la temperatura cuando se comparan los resultados de Hörvath et al. ([11] cap.III) con 20 a 30 ppm de Fe y los de Lubbehusen et al. ([2] cap.V) con aproximadamente  $160 \pm 70$  ppm.

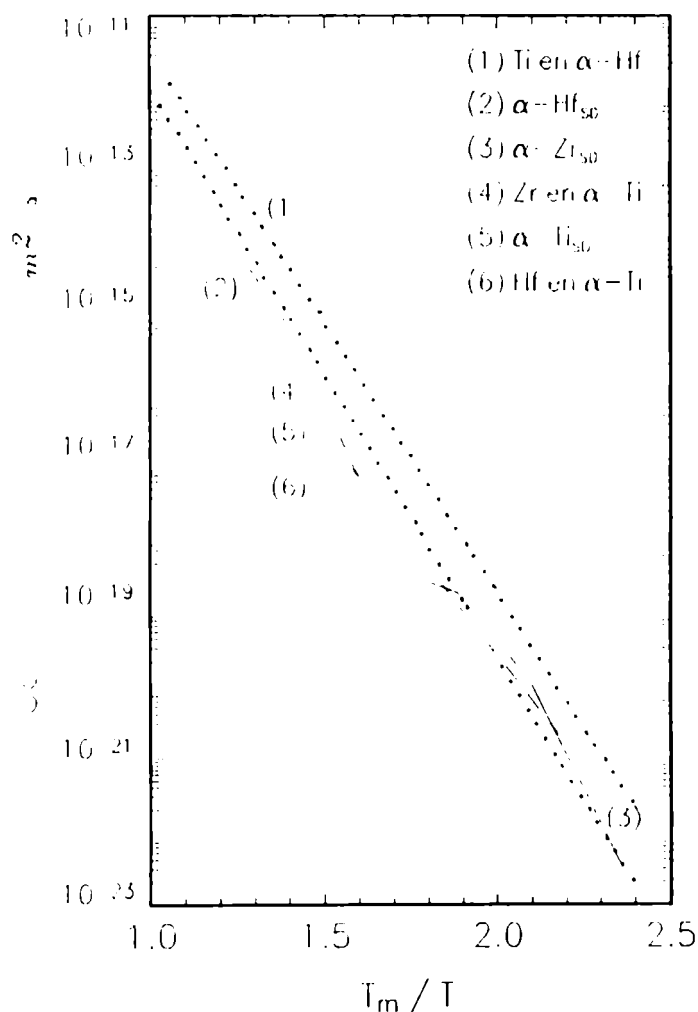
Sin embargo estos resultados son de difícil interpretación por variados motivos. En principio cantidades de impurezas tan pequeñas están en el límite de la detección de los métodos de medición; además las concentraciones de las impurezas son muy inestables durante los tratamientos térmicos en la fase  $\alpha$ , dada su alta movilidad y su tendencia a exudar hacia la superficie [6] y entonces las concentraciones pueden ser distintas antes y después del recocido de difusión. Asimismo la precipitación de la fase  $Zr_2Fe$  cuando la cantidad de Fe supera el límite de solubilidad y su posterior reprecipitación en las superficies libres como  $Zr_3Fe$  después de los recocidos [7], tiene como resultado efectivo el que las distintas mediciones no se hagan sobre el mismo tipo de muestras.

Si consideramos juntos estos dos efectos: la alta sensibilidad a pequeñas variaciones en el contenido de impurezas y su tendencia a exudar a la superficie; y tenemos en cuenta que, por ejemplo, las mediciones de la autodifusión de Zr de Lubbehusen et al. se efectuaron sobre perfiles de entre 300 y 1000 Å y a esto le sumamos el efecto de la rugosidad enunciado en la sección anterior, se puede justificar ampliamente la gran dispersión en los resultados obtenidos por un mismo autor sobre muestras nominalmente iguales (por ejemplo, en la difusión de Hf en  $\alpha$ -Zr de Hood et al. que se pueden observar en la figura V.24, las mediciones en muestras policristalinas "ultrapuras" a 1052.6 K varían entre  $3.7 \cdot 10^{-20}$  y  $1.2 \cdot 10^{-19}$  m<sup>2</sup>/s, casi un orden de magnitud para un mismo tipo de muestras a una misma temperatura).

Teniendo todos estos elementos en cuenta, se puede aprovechar estos resultados, que nos permiten afirmar que las mediciones que tienen como matriz al Zr en fase hcp hechas hasta el momento no corresponden a los valores intrínsecos del proceso difusivo, incluyendo las de Hörvath et al., que era una de las preguntas que se plantearon al inicio de esta tesis. Sin embargo su contribución a elucidar la validez de los modelos planteados en la sección III-3 es escasa, dado que no es posible determinar con algún grado de certeza valores para los parámetros de dichos modelos. En particular el comportamiento del Hf, cuyo coeficiente de difusión entre  $\alpha$ -Zr ultrapuro y con el aditamento de 50 ppm de Fe se incrementa al descender la temperatura, va en contra de todos los modelos planteados.

La extrapolación de parámetros intrínsecos de la difusión en la matriz  $\alpha$ -Zr a partir de las mediciones efectuadas sigue siendo una cuestión de índole especulativa que tiene su interés en el planteo de nuevas líneas de investigación a desarrollar.

El grueso de las mediciones de esta tesis se ha efectuado en la matriz  $\alpha$ -Ti a fin de evitar este tipo de problemas. A priori se podía pensar que el efecto de las impurezas ultrarápidas en el Ti tendrían una influencia menor, debido a que su solubilidad es aproximadamente un orden de magnitud mayor que en  $\alpha$ -Zr y que el comportamiento en difusión de dichas impurezas, como se vio en la figura III.3, carece de las complicaciones que se presentan en el  $\alpha$ -Zr: se cumple la ley de Arrhenius y los perfiles de difusión son gaussianos.



**Figura VI.4:** Difusión en la fase  $\alpha$  de los metales IV B. Las líneas punteadas se extrapolan del comportamiento de otros metales hcp que no tienen transición de fase (Mg, Cd, Zn).

fusión. A partir de la medición de la energía de formación de vacancias [8] por aniquilación de positrones:  $H^F = 1.27 \pm 0.05$  eV y que se corresponde con el valor obtenido en un cálculo teórico previo [9]  $1.30 - 1.34$ , se deduce que la entalpía de migración es de  $H^M \approx 0.7$  eV; los autores [2 cap.III] destacan que este bajo valor para la migración de vacancias es similar al obtenido en varias experiencias de recuperación de daño por radiación en  $\alpha$ -Zr y  $\alpha$ -Ti [10], con la salvedad de que estos experimentos, por supuesto, fueron realizados bajo

Esta suposición inicial se vio ampliamente confirmada por los resultados propios y de otros autores que se pueden observar en la figura VI.4. En ella podemos observar que el comportamiento en difusión de Ti, Zr y Hf en  $\alpha$ -Ti (líneas punteadas) obedece a la ley de Arrhenius, si bien el valor de las energías de activación y de los factores preexponenciales merecen un análisis cuidadoso y por separado.

Empezando por los valores obtenidos para la autodifusión por Herzig et al. [2 cap.V], nos encontramos con que los valores de  $Q = 2.0 \pm 0.03$  eV y en particular  $D_0 = 1.7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ , son menores que los predichos por los modelos semiempíricos de la sección I.7.

En efecto los valores de  $Q$  predichos varían entre 2.6 y 3 eV según se use la regla del calor latente de fusión o el de la temperatura de

condiciones de equilibrio termodinámico.

En cuanto al bajo valor de  $D_0$  los autores no hacen comentario alguno. Notemos que el valor de  $D_0$  es dos órdenes y medio menor que el de las reglas semiempíricas.

Hagamos un análisis desde el punto de vista de los modelos teóricos que soportan la dependencia de  $D$  con la temperatura, parametrizándolos con los valores correspondientes al Ti. Empecemos por recordar la expresión para  $D_0$ :

$$D_0 = \gamma a^2 f \nu \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) \quad (\text{VI.2})$$

en donde  $\gamma$  es un factor geométrico:,  $a$  es el parámetro de la red hcp del Ti:  $2.95 \cdot 10^{-10}$  m,  $f$  el factor de correlación: entre 0.7 y 0.8 para un mecanismo de vacancias,  $\nu$  la frecuencia de oscilación del átomo migrante y  $\Delta S$  la suma de las entropías de formación y migración de la vacancia.

La forma más simple es utilizar el modelo elemental de la sección 1.6, en el que  $\nu$  es sencillamente la frecuencia de Debye de corte del sistema. Para evaluarla usaremos la medición experimental de la curva de dispersión de fonones del  $\alpha$ -Ti ( $Z(\omega)$  vs  $\omega$ ) hecha por Stassis et al.[11] y ajustada con un modelo de Born-van Kármán. Dentro de la aproximación armónica el desplazamiento cuadrático medio del átomo en la red es:

$$\langle u_i^2 \rangle = \int_0^{\omega_D} \frac{h}{4\pi M} \coth\left[\frac{h\omega}{2k_{BT}}\right] \frac{Z(\omega)}{\omega} d\omega \quad (\text{VI.3})$$

y puede ser usado para calcular la frecuencia de Debye, dado que a altas temperaturas vale la relación:

$$\langle u_i^2 \rangle = \frac{3k_B T}{\Omega_D^2 M} \quad (\text{VI.4})$$

que a la temperatura de transición de fase  $T=1155$  K da  $\Omega_D = 7.94 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . La evaluación de la ecuación (VI.2) resulta en:

$$D_0 = (2.951 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 \cdot 0.75 \cdot 7.94 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) \\ \approx 1 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right)$$

a partir de este valor, y dado que con este modelo elemental no se pueden hacer cálculos para el término entrópico, el valor de  $\Delta S$  para ajustar el resultado experimental es  $\Delta S = -4 k_B$ . Valores negativos para la variación de entropía contradicen el modelo de Zener [12], que es uno de los tradicionales en el área. Sin embargo en el marco de este modelo se predice que la constante elástica  $C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$  decrecería a cero si un metal bcc que transforma a una estructura compacta a bajas temperaturas es llevado a la temperatura de transformación; en esto se basaba el modelo de Aaronson y Shewmon [14 cap.II] para explicar el comportamiento de los bcc anómalos, que presentáramos en la sección II-2. A partir de las mediciones de la curva de dispersión de fonones efectuadas por Petry et al. [23,24 y 25 cap.II], tanto en  $\beta$ -Ti, como en  $\beta$ -Zr y  $\beta$ -Hf, se puede determinar que  $C'$  es estrictamente distinta de cero en todos los casos. Este resultado pone en duda la aplicabilidad del modelo de Zener a estos metales, por lo que, en principio, no hay restricciones a los valores posibles de  $\Delta S$ .

Recientemente se han efectuado cálculos teóricos basados en el modelo de Vineyard para  $\alpha$ -Zr y  $\alpha$ -Ti, cuyas propiedades pueden simularse básicamente por la elección del tipo de potenciales interatómicos introducidos en el cálculo y que son usados para representar la interacción atómica de cada material. Los primeros cálculos utilizan un potencial de pares [13]. El cálculo más reciente [14] se hizo con dos potenciales de muchos cuerpos del tipo EAM (embeded atom model) distintos, uno de corto rango CR (con influencias de hasta terceros vecinos) y otro de largo rango LR (hasta octavos vecinos). Ambos potenciales predicen que  $H_V \approx 1.55$  eV en tanto que  $H_M$  es 0.65 y 0.9 eV para CR y LR respectivamente, lo cual confirma este valor pequeño para la entalpía de migración como una propiedad intrínseca de la red hcp del Ti.

En cuanto al factor preexponencial, los resultados obtenidos tienen una gran variación entre sí.  $S_M$  en la dirección basal toma el valor  $-0.15 k_B$  con potenciales CR ( $-0.58 k_B$  en la dirección del eje c), en tanto que con potenciales LR es de  $12.51 k_B$  ( $8.87 k_B$ ) en tanto que  $\nu$  es de aproximadamente  $2 \times 10^{13} s^{-1}$  en ambos casos. Con estos valores el factor preexponencial es, en cada caso:  $D_{0\parallel} = 8.83 \times 10^{-7}$  y  $D_{0\perp} = 1.67 \times 10^{-6} m^2/s$  con potenciales CR y para potenciales LR  $1.53$  y  $3.79 \times 10^{-2} m^2/s$  respectivamente. Aún en el caso de potenciales de corto rango la diferencia con el  $D_0$  medido es de un orden de magnitud.

Finalmente pensaremos el problema desde el modelo de Rice aunque, como dijéramos en la sección II.4, no hemos encontrado en la literatura ningún cálculo que ajuste valores experimentales de coeficientes de difusión utilizando este modelo y no haremos ninguna cuenta.

En la ecuación (II.13) podemos ver la expresión de  $D_0$  para este modelo:



$$D_0 = \gamma a^2 \bar{\nu} \exp\left(\Delta S_v + \sum_{k>1} \Delta S_{k1}\right) \quad (\text{II.13})$$

en donde  $\gamma$ ,  $a$  y  $\Delta S_v$  (la diferencia de entropía entre la red perfecta y la red con una vacancia ya relajada) tienen el mismo valor que en el modelo de Vineyard, en tanto que  $\bar{\nu}$  es un promedio pesado de las frecuencias de los modos normales que contribuyen al salto (no la frecuencia promedio del sistema) y se ha reemplazado a la entropía de migración (la diferencia de entropías entre la red con una vacancia en una posición de equilibrio y el estado activado) por el término  $\Delta S_{k1}$  que depende directamente de las funciones de correlación de pares  $g_{k1}^2$  sin tener que asignarle potenciales termodinámicos de equilibrio al estado activado.

Si en una primera aproximación al problema no consideramos la posible variación del término entrópico, la discrepancia entre el  $D_0$  experimental y el  $D_{01}$  calculado con potenciales de corto rango en el modelo de Vineyard se podría subsanar si la frecuencia asociada decrece en un orden de magnitud. Cálculos teóricos [15] muestran que los modos normales de la red hcp del Ti con una vacancia en una posición basal relajada, tienen un modo localizado de baja frecuencia asociado a la dirección de salto. Si consideramos (como ya postuláramos en el caso de los bcc) que este es el único modo con una componente en la dirección de salto que está activo, la autofrecuencia asociada al modo es directamente  $\bar{\nu}$ . Si a este valor, que no alcanza a ser un orden de magnitud inferior a la frecuencia promedio, se le agregara el cálculo de  $\Delta S_{k1}$  dentro del formalismo dinámico, se podría llegar al valor del  $D_0$  medido para la autodifusión

El comportamiento en difusión del Hf en  $\alpha$ -Ti por su parte, es el esperable en un elemento sustitucional, que tiene una solubilidad total con el Ti, similares características electrónicas y cuyo mecanismo de difusión es el de vacancias como en el caso de la autodifusión.

Los puntos medidos están sistemáticamente por debajo de los valores de autodifusión como era de esperarse dados el mayor radio atómico de los átomos de Hf ( $r_{\text{Ti}} = 1.47 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Hf}} = 1.59 \text{ \AA}$ ) y la mayor masa (47.9 a.m.u. y 178 a.m.u. respectivamente). Los valores de  $Q = 2.6 \pm 0.3 \text{ eV}$  y  $D_0 = (4 \pm 2) 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  se encuentran dentro del rango de los valores considerados normales según las reglas de la sección I-7 lo que confirma que los valores que se están midiendo en la matriz  $\alpha$ -Ti son valores intrínsecos y no se ven influenciados por la presencia de impurezas ultrarrápidas (en nuestras muestras hay 150 wt ppm de Fe y 40 wt ppm en las que se midió la autodifusión [2 cap.V]).

Köppers et al. [1 cap.V] en sus mediciones de la difusión de Ti en  $\alpha$ -Hf postulan que el apartamiento de los tres últimos puntos medidos de la recta definida por la ecuación

(V.12), ver figura V.25, se deben al inicio de la zona II aceptando que los resultados responden al modelo de Miller-Hood, en tanto que los puntos que son ajustados por la recta corresponden a la zona I, es decir que corresponden a valores intrínsecos. Por otra parte en ese mismo trabajo se da como posible el que los bajos valores de  $Q$  y  $D_0$  medidos en la autodifusión del Ti se deban a que los mismos no correspondan a los valores intrínsecos, sino que pertenezcan a una zona III extendida.

Recordemos que en el modelo de Miller-Hood (ver sección III-3) la curvatura medida en la autodifusión de  $\alpha$ -Zr es explicada diciendo que a temperaturas cercanas a la de transición de fase la contribución de las impurezas ultrarrápidas acelera el proceso difusivo, en tanto que al bajar la temperatura la solubilidad de estas impurezas disminuye y se desacelera la difusión, entrando en la zona IV. En el caso de la autodifusión en  $\alpha$ -Ti, nuevamente las zonas I y II no son accesibles debido a la transición de fase, en tanto que dada la mayor solubilidad de las impurezas ultrarrápidas en esta matriz, el precipitado de las mismas y la entrada a la zona IV, ocurre a temperaturas menores que 776 K, la mínima alcanzada en la medición [2 cap.V], por lo cual se observa una recta en el gráfico de Arrhenius pero con parámetros extrínsecos.

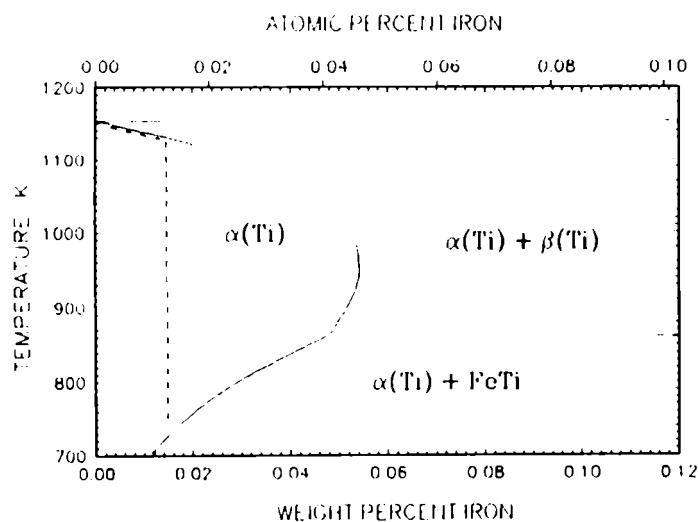


Figura VI.5: Diagrama de fases del binario Fe-Ti [16].

tener que comparar distintos tipos de muestras, dada la gran indeterminación que hay en la medición de cantidades de impurezas tan pequeñas, haremos un análisis sobre nuestras propias muestras.

En la figura VI.5 podemos ver el diagrama de fases del binario Fe-Ti [16], en el se puede observar el fenómeno de solubilidad retrógrada del Fe en el Ti, con una solubilidad extremadamente baja a la temperatura de transición de fase, un máximo de 500 wt ppm a 973 K y aproximadamente 50 wt ppm a temperatura ambiente. La línea quebrada representa la

Si este fuera el caso, nuestras mediciones de la difusión de Hf en  $\alpha$ -Ti se verían afectadas por los 150 wt ppm de Fe en solución que se encuentran en la matriz. De acuerdo a la magnitud del incremento pronosticado por la ecuación (III.6a) y dado el menor contenido de Fe en las muestras de los experimentos de autodifusión, los factores de masa y radio atómico se verían ampliamente compensados y se tendrían que haber medido valores superiores a los de [2 cap.V]. Más aún y a fin de evitar el

concentración de Fe en solución en función de la temperatura en nuestras muestras. Es decir que a partir de los 1125 K la cantidad de Fe en solución es menor a los 150 wt ppm nominales, en particular durante el experimento a 1145 K, muestra h1, la cantidad de Fe en solución fue de aproximadamente 30 wt ppm, por lo cual el proceso difusivo se vería desacelerado y el punto medido debería estar por debajo de la recta de la figura VI.1. Nada de eso ocurre y aún cuando la cantidad de Fe en solución varía con la temperatura, la ley de Arrhenius se cumple en todo el rango medido.

Volviendo a los resultados de Köppers et al., los autores reportan que en los últimos tres puntos los perfiles de difusión presentan colas no gaussianas a diferencia del resto de los puntos medidos, pero desprecian la influencia de las mismas al valor final de D. En la figura V.25 son estos tres últimos puntos los que se apartan de la recta de la ecuación (V.12). Otra forma de analizarlo es ajustar todos los puntos, incluyendo los tres últimos, esto da la nueva recta punteada en la figura V.25, cuyos parámetros están dentro del rango de error de los parámetros de la ecuación (V.12). Observando la recta se ve que el apartamiento de los dos últimos puntos es similar al de los tres primeros, por lo que el descartar unos y no otros nos parece arbitrario. Podría, entonces, interpretarse que el comportamiento en difusión del Ti en  $\alpha$ -Hf cumple con la ley de Arrhenius en todo el rango de temperaturas sin pasar por el modelo de Miller-Hood.

El comportamiento del Zr, ahora como difusor en  $\alpha$ -Ti, también es en este caso sustancialmente distinto al Ti y al Hf. Los valores de  $Q = 3.4 \pm 0.4$  eV y  $D_0 = 0.056$  m<sup>2</sup>/s son claramente superiores a los de la autodifusión y de la difusión de Hf en  $\alpha$ -Ti y se parecen a los valores para la autodifusión en  $\alpha$ -Zr a bajas temperaturas [11 cap.III]  $Q = 3.5$  eV y  $D_0 = 1.1$  m<sup>2</sup>/s (considerando los tres últimos puntos medidos). Un hecho a remarcar es que el gráfico de Arrhenius recto de la figura VI.2, aún a temperaturas cercanas a  $T_{\alpha-\beta}$ , indica nuevamente que la concentración de Fe en solubilidad no modifica la difusividad del Zr y que nuevamente el modelo de Miller-Hood no es aplicable.

Pensémoslo desde el modelo de Frank [40 cap.III], que sólo requiere de pequeñas cantidades de impureza ultrarrápida y no de toda la que hay en solución. En el se proponía que un par Fe-vacancia, altamente estable, se forma en la matriz del  $\alpha$ -Zr y tiene una alta movilidad. La matriz  $\alpha$ -Ti no se aparta demasiado de la normalidad en el caso de la autodifusión y, especialmente, en la difusión de Hf; pensemos entonces que lo que se forma es un complejo entre un átomo de Zr y uno o varios átomo de Fe colocados en posiciones intersticiales adyacentes al Zr (sin descartar que se incorpore un átomo de algún tipo de impureza, como por ejemplo O) y que a él se asocie una vacancia para relajar localmente a la red. Este complejo puede ser considerado como un germen de alguna de las fases estables  $Zr_2Fe$  o  $Zr_3Fe$  con una energía de formación alta; asimismo si se le asocia una energía de

migración mayor que la de un átomo de Ti en la red  $\alpha$ -Ti (de por sí baja, como ya viéramos), a temperaturas cercanas a  $T_{\alpha-\beta}$  el complejo dispondrá de la energía térmica suficiente como para tener una alta movilidad, en tanto que a medida que la temperatura baje, su movilidad disminuirá rápidamente, motivo por el cual se produce el cruce con la recta correspondiente a los valores del coeficiente de autodifusión o, en forma análoga, se explica lo empinado de la recta de la gráfica de Arrhenius.

El hecho de que el valor de  $D_0$  esté muy por encima de los valores predichos por los criterios semiempíricos, es similar a lo que ocurre en la autodifusión en  $\alpha$ -Zr a bajas temperaturas. En este último caso el modelo de Frank planteaba un "supersalto" del par Fe-vacancia de longitud  $A$  mucho mayor que el parámetro de red  $a$ ; lo primero que se puede pensar es tomar esta idea de "supersalto" y aplicarlo en ambas matrices ( $\alpha$ -Zr y  $\alpha$ -Ti) a este complejo Zr-Fe-vacancia. Sin embargo, como ya viéramos en la sección III-3, la magnitud del parámetro  $A$  para ajustar estos valores de  $D_0$  carece de sentido físico.

Lo más razonable es pensar en un aumento del término entrópico asociado al complejo respecto de la migración de un único átomo en cualquiera de las dos matrices. Para hacer plausible esta hipótesis volvamos por un momento a los cálculos de las entropías de migración hechas con el modelo de Vineyard. Recordemos que cuando se usa un potencial de corto rango el valor de  $D_0$  predicho se aproxima a los valores medidos para la autodifusión y la difusión de Hf; en tanto que cuando se usa un potencial de largo rango que incluye la interacción con hasta octavos vecinos, el valor calculado es de entre 1.5 y 0.038  $m^2/s$ . Si aceptamos que el movimiento del complejo como un todo distorciona a la red del elemento matriz hasta posiciones más lejanas que un único átomo migrando, podemos pensar que la inclusión de vecinos más lejanos en el cálculo de la entropía harán aumentar el valor de la misma.

En la autodifusión en  $\alpha$ -Zr a temperaturas inferiores a aproximadamente 600 °C, podría estarse midiendo la difusión del complejo Zr-Fe-vacancia, con una energía de activación similar y un término entrópico igualmente alto. A temperaturas superiores se plantea la posibilidad de que exista una segunda transformación de fase [17] pero en el sistema binario Fe-Zr o aún en el ternario Zr-Fe-O que, dado el mayor número de grados de libertad, no ocurriría a una temperatura y/o a una composición fija, lo que explicaría la amplia dispersión de los valores medidos en la matriz  $\alpha$ -Zr nunca libre del Fe y el O como impurezas.

En este punto es conveniente aclarar que no existe ninguna evidencia experimental que soporte la existencia de un complejo Zr-Fe-vacancia de este tipo, ni cálculo formal alguno que lo parametrize. Simplemente estamos especulando con la posibilidad de su existencia para intentar explicar el comportamiento distinto del Zr no sólo como matriz sino como difundente

en otras matrices, especulación que nos parece menos arriesgada que pensar que un par Fe-vacancia pueda dar un "supersalto" que puede llegar a ser mayor que el espesor de las muestras utilizadas para efectuar las mediciones.

Finalmente revisemos los resultados obtenidos para difusores ultrarrápidos y su posible relación con la autodifusión. Al medir la difusión de Fe en  $\alpha$ -Zr (con impurezas de Fe=8.8, Co=3 y Ni=1  $\cdot 10^{-3}$  at%) Nakajima et al. [16 cap.III] encontraron una dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura similar al caso de la autodifusión pero aproximadamente 8 órdenes de magnitud mayor, como puede observarse en la figura VI.6. Los perfiles de difusión medidos presentaban numerosos apartamientos al comportamiento gaussiano tales como: alta actividad en la superficie de la muestra, mínimos de actividad en la superficie, colas de dislocaciones, perfiles generalmente curvos, etc.

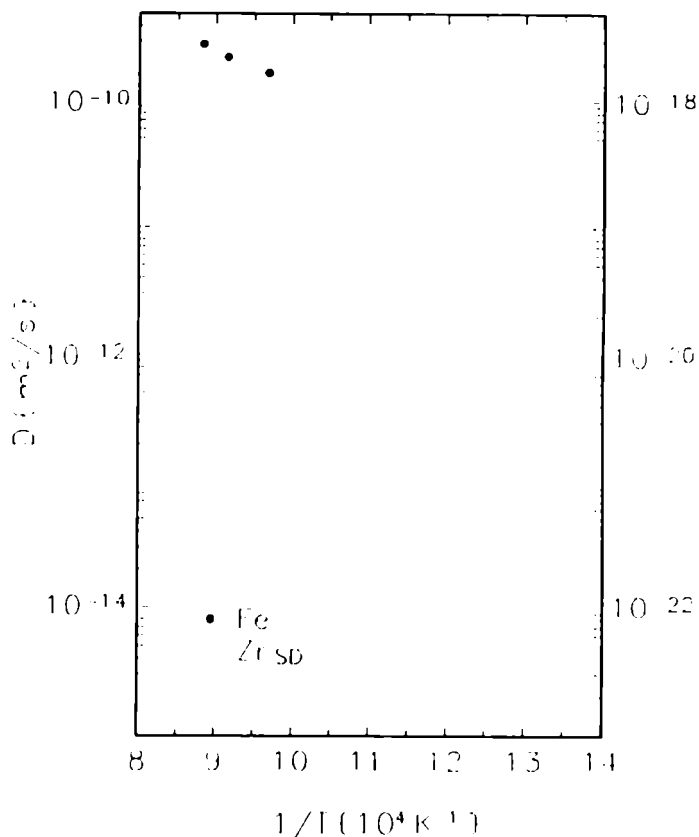


Figura VI.6: Dependencia con la temperatura de la autodifusión y la difusión de Fe en  $\alpha$ -Zr.

Estos resultados fueron usados por Frank, como ya consignáramos en la sección III.2, para introducir la ecuación (III.13):  $D_m = C_i D_i$  con una concentración de átomos de Fe disponibles para la formación de pares rápidos  $C_i \approx 10^{-8}$ .

Nakajima et al. asocian este comportamiento a que a partir de aproximadamente 1000 K la solubilidad del Fe decrece y precipita como  $Zr_3Fe$ : a temperaturas cercanas a  $T_{\alpha-\beta}$  los átomos Fe migran libremente a través de la red con su frecuencia de salto característica; a medida que la temperatura decrece, los átomos de Fe comienzan a quedar "atrapados" en los precipitados de  $Zr_3Fe$  durante un cierto "tiempo de demora" relativamente largo que demoraría el proceso difusivo. Este razonamiento intenta acoplarse al modelo de Miller-Hood, sin embargo mediciones de la difusión de Fe en aleaciones nominales de Zr-0.28%at Fe hechas en el mismo trabajo dan valores de  $D(Fe)$  sistemáticamente menores a las hechas con Zr puro, aún a temperaturas cercanas a  $T_{\alpha-\beta}$ , comportamiento exactamente contrario al medido en la autodifusión en  $\alpha$ -Zr con distintos contenidos de Fe, sección V.D-2 [3 cap.V].

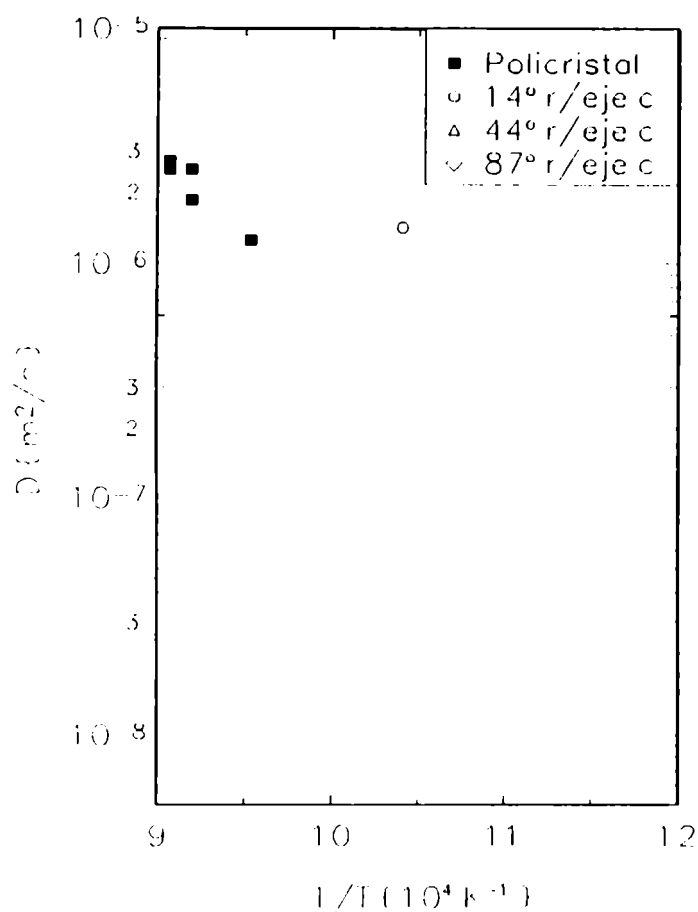


Figura VI.7: Difusión de  $^{59}\text{Co}$  en  $\alpha\text{-Zr}$  según datos de [8].

cuidadoso de datos.

La dependencia de  $D(\text{Co})$  con la temperatura más que ser curvo, es errático, como si el resultado dependiera fuertemente de las condiciones de cada experimento en sí.

Por el contrario, la difusión de elementos ultrarrápidos en base  $\alpha\text{-Ti}$ , principalmente realizados por Nakajima et al. [15, 16 y 17 cap.III] (figura III.4) cumplen con la ley de Arrhenius en todo el rango de temperaturas medido con tan poca dispersión que incluso pueden medirse pequeñas anisotropías según la orientación de los monocristales usados para la medición.

Si aceptamos que las anomalías encontradas en la difusión de  $\text{Co}$  y  $\text{Fe}$  en  $\alpha\text{-Zr}$  se deben exclusivamente a una disminución de la solubilidad de estos elementos en la matriz y que estos problemas no se observan en  $\alpha\text{-Ti}$  porque la solubilidad en esta matriz es mayor, es de esperar que a temperaturas menores a las medidas, donde la solubilidad de  $\text{Co}$  y  $\text{Fe}$  en  $\alpha\text{-Ti}$  sea comparable a la solubilidad en  $\alpha\text{-Zr}$  a temperaturas entre 600 y 700 °C, se presenten los mismos problemas. Más aún, si aceptamos como válida la ecuación (III.13) y

Es interesante detenernos en un trabajo muy cuidadoso de Kidson [22 cap.III] que ha estudiado la difusión de  $^{59}\text{Co}$  en  $\alpha\text{-Zr}$  por seccionamiento directo. Aquí se está en el volumen propiamente dicho del material en donde los fenómenos de superficie pueden ser despreciados, sin embargo, como puede verse en la figura VI.7, la dispersión en los resultados es importante. En el trabajo se reporta, como en el caso de la difusión de  $\text{Fe}$ , que los perfiles no son estrictamente gaussianos, con diferentes anomalías en cada uno de ellos que son analizadas una a una en el trabajo.

Las mediciones fueron hechas en material policristalino y en monocristales con distintas orientaciones: 14°, 44° y 87° respecto del eje  $c$ , obteniéndose un juego completo y

la interpretación de Köppers et al. [1 cap.V], cuando la autodifusión del  $\alpha$ -Ti alcance la temperatura en que hipotéticamente se entra en la zona IV del modelo de Miller-Hood, (alguna temperatura menor que las accesibles a la medición aún con IBS o SIMS, lo que hacía improbable la predicción de Köppers) se vería acompañada por una curvatura en el gráfico de Arrhenius de los difusores rápidos a esa temperatura.

La extensión del rango de temperaturas de la difusión de  $^{60}\text{Co}$  en  $\alpha$ -Ti hecho por seccionamiento directo con micrótopo y reportado en la sección V.C-1 hasta temperaturas tan bajas como 350 °C, donde la solubilidad del Co en  $\alpha$ -Ti (ppm) es más baja que la del Fe o el Co en  $\alpha$ -Zr a, por ejemplo 900 K, no responde a estas expectativas.

Por el contrario el comportamiento, ahora medido en material policristalino, sigue la ley de Arrhenius y se ajusta perfectamente a los datos previos [15 cap.III] como se puede ver en la figura V.20. Pensemos que con solubilidades del Co en  $\alpha$ -Zr del mismo orden de magnitud que la del Co en  $\alpha$ -Ti a estas bajas temperaturas, Kidson encuentra una gran dispersión entre sus propios datos medidos en un mismo tipo de muestras, mientras que nosotros podemos ajustar los datos obtenidos en policristales con datos de otro autor, obtenidos en monocristales de  $\alpha$ -Ti y con un contenido de impurezas absolutamente distinto.

Este comportamiento nos lleva a concluir que los valores medidos en la matriz  $\alpha$ -Ti representan el comportamiento intrínseco de los difusores estudiados (excepto en el caso del Zr, como ya explicáramos), en tanto que las anomalías encontradas en la matriz  $\alpha$ -Zr no pueden ser adscriptas únicamente a la curva de solubilidad de los difusores ultrarrápidos.

### **VI.3 Nuevas perspectivas**

El uso del método de HIRBS como herramienta sistemática de medición y su aplicación al estudio de la difusión en sólidos es original de esta tesis y ha sido probado en forma satisfactoria, encontrándose una buena correlación en las mediciones efectuadas, tanto entre los distintos valores obtenidos aplicando la técnica, como con resultados obtenidos por otras técnicas como el seccionamiento directo con micrótopo y RBS con partículas  $\alpha$ .

El algoritmo matemático desarrollado para parametrizar la profundidad del análisis en función de la energía del ión retrodispersado y su interacción con la materia puede ser aplicado a otros métodos de análisis que usan iones pesados y que permitirían estudiar la difusión de elementos cuyas masas atómicas sean similares o menores que la de la matriz, que no pueden ser medidas con la técnica de HIRBS.

Así se han comenzado a hacer estudios preliminares para la aplicación del método

Coulombian Excitation Backscattering Spectrometry (CEBS) en el estudio de la difusión de Pd en Ag y que fueran presentados en [18]. Con esta técnica es posible medir difundentes que, como el Pd, presentan una resonancia nuclear que es excitada irradiando con un haz de iones a una energía ligeramente superior a la de Coulomb del núcleo blanco, quien luego se desexcita emitiendo una radiación gamma característica junto con la retrodispersión del ión colisionante. Si la partícula y el cuanto gamma son detectados en coincidencia es posible obtener un espectro del difundente libre de la señal de la matriz, evitándose los problemas de la separación de masas entre difundente y difusor del RBS. El desarrollo del CEBS como técnica para detectar impurezas de masas similares fue hecho integralmente en las instalaciones del acelerador TANDAR [19]. Asimismo se puede aplicar la técnica de Elastic Recoil Detected Angle (ERDA) para medir perfiles de difundentes livianos en matrices pesadas.

La técnica de HIRBS aplicada a la difusión en sólidos, que permite análisis a profundidades del orden del  $\mu\text{m}$ , abre un amplio campo de investigaciones que nos estaba vedado. Con su uso es posible efectuar mediciones de coeficientes de difusión menores que  $10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$  a profundidades lo suficientemente grandes como para que estas mediciones sean representativas del comportamiento en el volumen propiamente dicho del material.

A partir de nuestras mediciones de Hf en  $\alpha\text{-Zr}$  y, principalmente a partir de los resultados de otros autores, se infiere que el contenido de impurezas que difunden en forma ultrarrápida, como Fe, Co y Ni, influyen en la anomalía de los valores medidos. Sin embargo los modelos postulados para modelar esta anomalía no son consistente a la hora de dar valores concretos a sus parámetros, de forma tal de ajustar los distintos resultados obtenidos.

Por el contrario las mediciones en base  $\alpha\text{-Ti}$ , tanto de elementos que difunden por un mecanismo de vacancias, como de difusores ultrarrápidos, cumplen con la ley de Arrhenius en todo el rango de temperaturas medido, que en el caso de los últimos, son tan bajas como  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . A partir de consideraciones sobre la variación de la solubilidad de los elementos ultrarrápidos con la temperatura y de su comportamiento en difusión, se infiere que los valores medidos son los valores intrínsecos y no se ven influenciados por la presencia de impurezas, salvo en el caso de la difusión del Zr en  $\alpha\text{-Ti}$ .

Así como se planteó que a través del formalismo dinámico de Rice se puede formalizar el conocimiento que se tiene de la dependencia de D con la temperatura en el caso de los bcc anómalos, considerando que las autofrecuencias de los modos normales de la red son dependientes de la temperatura (sección II-4); es posible, con el mismo formalismo, pensar que el bajo valor de  $D_0$  medido en la autodifusión del Ti [2. cap.V] es su valor intrínseco y resulta de asociar el salto difusivo a un único modo localizado de baja



frecuencia, aunque para ajustar exactamente el valor medido sería necesario un cálculo del término entrópico, cálculo que está más allá del propósito de esta tesis.

Con la técnica de HIRBS como herramienta de análisis, junto con el futuro desarrollo de las técnicas de CEBS y ERDA aplicadas a la difusión en sólidos y complementándolas con el seccionamiento directo a altas temperaturas y RBS con partículas  $\alpha$  a bajas energías, será posible aumentar el cuerpo de datos disponible y con ello el conocimiento que se tiene hasta aquí de la difusión de los elementos IV B en su fase hcp, a través de un estudio sistemático de distintos elementos que puedan difundir en estas matrices con un mecanismo de vacancia (estos estudios ya han comenzado con la difusión de Au en Ti [20]).

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] R.T.Sullins, C.V.Barros Leite and E.A.Schweikert: IEEE Trans.on Nuc. Science **28** (1981) 1831.
- [2] K.M.Yu, J.M.Jaklevic and E.E.Haller: Nuc.Inst.& Meth.in Phys.Research B **10/11** (1985) 606.
- [3] D.J.O'Connor and Tan Chunyu: Nuc.Inst.& Meth.in Phys.Research B **36** (1989) 178.
- [4] L.Yu, S.Steemstrep, A.Johansen, S.Kristensens and K.K.Bourdelle: Nuc.Inst.& Meth.in Phys.Research B **64** (1992) 78.
- [5] F.Dyment, M.Behar, H.Dhers, P.L.Grande, E.Savino and F.C.Zawislak: Appl.Phys.
- [6] G.M.Hood and R.J.Schultz: Defect and Diffusion Forum **66-69** (1989) 371.
- [7] G.M.Hood and R.J.Schultz: "Zirconium in the Nuclear Industry"Eds.L.van Swam and C.Eucken, ASTM-STP 1023 (ASTM Philadelphia, 1989) 435.
- [8] E.Hashimoto, E.A.Smirnov and T.Kino: J.Phys.F **14** (1984) 2215.
- [9] D.J.Bacon and J.W.Martin: Phil.Mag. **43** (1981) 883.
- [10] G.M.Hood: J.Nuc.Mater. **159** (1988) 122.
- [11] C.Stassis, D.K.Arch, B.N.Harmon and N.Wakabayachi: Phys.Rev.B **19** (1979) 181.
- [12] C.Zener: "Imperfections in Nearly Perfect Crystals". Ed.Shockley, Hollomon, Maurer and Seitz. John Wiley & Sons (New York 1952).
- [13] A.M.Monty: Phys.Stat.Sol.B **167** (1991) 37.
- [14] J.R.Fernández and A.M.Monty: Phys.Stat.Sol.B **179** (1993) aceptado para su publicación.
- [15] J.R.Fernández: Comunicación privada.
- [16] J.L.Murray: Bulletin of Alloy Phase Diagrams **2** (1981) 320.
- [17] Q.Chen, X.F.Wu and T.Ko: Script.Metall. et Mat. **29** (1993) 49.
- [18] G.G.Bermudez, D.Aabriola, M.A.Cardona, A.Filevich, H.Somacal, M.Alurralde, F.Dyment and R.A.Perez: "International workshop on Ion Implantation". Gramado, April 26-30, 1993.
- [19] G.G.Bermudez, D.Aabriola, M.Alurralde, M.A.Cardona and A.Filevich: Nuc.Inst.& Meth.in Phys.Research B **47** (1990) 439.
- [20] J.R.Maltez, M.Behar, P.Fishtner, R.A.Perez and F. Dyment: Appl.Phys. bajo referato.

## **CONCLUSIONES:**

Se aplicó por primera vez la técnica de Heavy Ions Rutherford Backscattering Spectrometry al estudio de la difusión en sólidos.

A tal efecto se desarrolló un algoritmo matemático original que permite la conversión de espectros de HIRBS en perfiles de difusión. Este algoritmo es aplicable, con ligeras modificaciones a otras técnicas como ERDA y CEBS, que podrían ser utilizadas también en el estudio de la difusión en sólidos.

La aplicación de esta técnica nos ha permitido el acceso al estudio de la difusión en los elementos del grupo IV B de la tabla periódica en su fase hcp de baja temperatura, estudio que no era accesible con las técnicas convencionales de medición.

A partir de un tratamiento simplificado del problema, se dan las pautas necesarias para extender la aplicación de la técnica a otros sistemas difundente-difusor que los estudiados en esta tesis; así mismo se ha establecido un criterio para la elección del haz de iones adecuado al sistema bajo estudio y a los requerimientos para obtener una profundidad de análisis adecuada. Estas pautas están presentadas en forma de tablas en las que se considera el uso de los iones C, F y S en los sólidos más significativos. Es posible realizar un análisis similar para cualquier otro ión y/o elemento de la tabla periódica no consignados en estas tablas, usando un programa sencillo desarrollado a partir del tratamiento simplificado consignado en la sección IV.B-4.

Los resultados obtenidos son consistentes entre sí y concuerdan con mediciones efectuadas en esta misma tesis y por otros autores, con otras técnicas de uso no convencional en la medición de coeficientes de difusión (RBS, IBS y SIMS) y con la técnica de seccionamiento directo con radiotrazador que es normalmente usada en este área de estudio.

Se ha obtenido un importante cuerpo de datos de la difusión de elementos sustitucionales, particularmente en la matriz  $\alpha$ -Ti y también en  $\alpha$ -Zr, cuerpo de datos que es complementado por investigaciones contemporáneas a esta tesis efectuadas en otros centros de investigación.

La autodifusión y la difusión de elementos sustitucionales en  $\alpha$ -Zr se ve fuertemente influenciada por la presencia de pequeñas cantidades (decenas a cientos de ppm) de metales de transición (Fe, Co y Ni) que se encuentran inevitablemente en la matriz como impurezas y que difunden en ella en forma ultrarrápida; por lo que se concluye

que los coeficientes de difusión medidos (que no siguen la ley de Arrhenius) no corresponden a los valores intrínsecos de la difusión en  $\alpha$ -Zr.

Los modelos propuestos para explicar este comportamiento anómalo, no ajustan los datos experimentales obtenidos, en particular para el modelo de Miller-Hood se deduce un valor intrínseco del coeficiente de autodifusión que dista de ser el valor propuesto como normal por el mismo modelo; en tanto que en el modelo de Frank el valor del parámetro de super-salto A que ajusta los datos experimentales, es de varios mm, lo cual carece de sentido físico.

Consideramos que la propuesta de nuevos modelos y en particular la deducción de los valores intrínsecos de la autodifusión y la difusión de elementos sustitucionales en  $\alpha$ -Zr, no puede ir más allá de la mera especulación, dado que la determinación de cantidades tan pequeñas de impurezas como las aquí involucradas están en el límite de detección de las técnicas experimentales y que además la determinación de la forma en que estas impurezas se disponen en la matriz, ya sea en solución o formando distintos tipos de precipitados, es una cuestión dinámica que varía de experiencia en experiencia, aún tratándose de muestras procedentes de un mismo lingote hechas por un mismo grupo de autores.

Por el contrario los estudios realizados en la matriz  $\alpha$ -Ti cumplen con la ley de Arrhenius y, en principio, no se ven influenciados por la presencia de impurezas ultrarrápidas, al menos no en forma tan significativa como en el caso del  $\alpha$ -Zr, dado que de ser así y de acuerdo a las curvas de solubilidad, debería notarse un apartamiento a la ley de Arrhenius a temperaturas cercanas a la de transición de fase que no ha sido observado. Se concluye entonces que los coeficientes medidos corresponden a los valores intrínsecos para la autodifusión y la difusión de elementos sustitucionales en la matriz  $\alpha$ -Ti.

Si comparamos las difusividades medidas en la matriz de  $\alpha$ -Ti con los valores extrapolados a partir del comportamiento de otros metales hcp que no presentan una transición de fase (Mg, Cd, Zn), los primeros son algo inferiores a esta extrapolación (no más de un orden de magnitud). Si, en cambio, hacemos la comparación de los parámetros Q y  $D_0$  medidos con los valores predichos por las reglas semiempíricas de la sección I.7, encontramos que: para la autodifusión medida por Herzig et al. [2 cap.V] Q y en particular  $D_0$ , son algo menores a los predichos; para Hf y Au difundiendo en  $\alpha$ -Ti son aproximadamente coincidentes y para Zr en  $\alpha$ -Ti son bastante mayores.

La difusividad del Hf en  $\alpha$ -Ti es levemente inferior a la autodifusión en todo el rango de temperaturas medido, como es de esperarse dados el mayor radio atómico y la mayor masa del Hf respecto del Ti. Lo mismo ocurre con los primeros valores

obtenidos para la difusión de Au en  $\alpha$ -Ti obtenidos por RBS.

El comportamiento del Zr, ahora como difundente en la matriz  $\alpha$ -Ti, nuevamente es distinto al del resto de los elementos sustitucionales. Si bien la difusión de Zr en  $\alpha$ -Ti cumple la ley de Arrhenius, el valor de  $Q$  y en particular el de  $D_0$  son altos y muy similares a los de la autodifusión de  $\alpha$ -Zr a bajas temperaturas (inferiores a 600 °C). Se postula, para explicar este comportamiento del Zr, la formación de un complejo entre el Zr y distintos tipos de impurezas (Fe y O principalmente) que migra en forma conjunta. La formación de este tipo de complejos fue ya propuesta por Frank, pero en lugar de explicar el alto valor de  $D_0$  con un super-salto del complejo, cuya longitud carece de sentido físico, consideramos que se produce un aumento del factor entrópico debido a la mayor distorsión en la red provocada por la migración del complejo respecto de la distorsión provocada por la migración de un único átomo de Zr.

Proponemos la utilización del formalismo dinámico de Rice para modelar el comportamiento en difusión de los elementos del grupo IV B, hasta el momento llamados anómalos. En este formalismo la frecuencia asociada al átomo migrante es la dada por el promedio pesado únicamente de los modos que contribuyen al salto. En general hay uno o varios modos localizados cuyas frecuencia se alejan del valor promedio de las frecuencias del sistema, que tienen una contribución preponderante. En la sección II-4 se comenta como a través de este formalismo y asociando la frecuencia de salto al modo LA  $\frac{2}{3} \langle 111 \rangle$ , sería posible explicar la progresiva disminución del  $D_0$  de la autodifusión en metales de estructura bcc a la temperatura de transición de fase, cuando se va del grupo VI al IV B de la tabla periódica. De esta forma el bajo valor de  $D_0$  estará directamente relacionado al bajo valor de la frecuencia del modo LA  $\frac{2}{3} \langle 111 \rangle$  producto del ablandamiento del mismo. Asimismo la variación con la temperatura de los parámetros de autodifusión podría ser relacionada con la variación con la temperatura de la rama fonónica  $T_1[\xi\xi 0]$  medida por dispersión inelástica-coherente de neutrones.

En el caso de la fase hcp, cálculos teóricos realizados por Fernández y Monti revelan la existencia (en la red con una vacancia relajada) de modos de baja frecuencia localizados en la vacancia que podrían asociarse al salto del átomo difundente y explicar el bajo valor de  $D_0$  medido en la autodifusión del  $\alpha$ -Ti.

La extensión del rango de temperaturas de la difusión de Co en  $\alpha$ -Ti hasta 350° en donde su solubilidad es tan baja como en  $\alpha$ -Zr a temperaturas cercanas  $T_{\alpha-\beta}$ , encontrándose que se cumple la ley de Arrhenius en todo el rango, demuestra que los apartamientos a dicha ley y la forma no gaussiana de los perfiles obtenidos en la difusión tanto de Fe como de Co en  $\alpha$ -Zr, no son sólo un problema de solubilidad de

los difundentes en la matriz.

Algunos de los modelos propuestos postulan una posible curvatura en el gráfico de Arrhenius de la autodifusión de  $\alpha$ -Ti como en el caso de  $\alpha$ -Zr pero a temperaturas menores que las medidas, de acuerdo a las distintas solubilidades de las impurezas ultrarrápidas en una y otra matriz. Estos mismos modelos predicen que esta curvatura se verá acompañada por una curvatura similar en los Arrhenius de dichas impurezas a la misma temperatura. Al no observarse este comportamiento en el caso de la difusión de Co en  $\alpha$ -Ti aún a temperaturas (y solubilidades) tan bajas como 350°C, debemos descartar esos modelos.

Finalmente diremos que ahora que hemos comprobado la bondad de la técnica de HIRBS aplicada al estudio de la difusión en sólidos y dada la facilidad con que podría aplicarse el algoritmo de conversión de espectros en perfiles de difusión a otras técnicas que permitirán el estudio de la difusión de elementos más livianos en matrices pesadas, hemos abierto un amplio campo de investigación. En particular se podrá realizar un estudio sistemático de la difusión de distintos elementos en las matrices hcp de los metales del grupo IV B; estudio que es altamente necesario para terminar con la comprensión de su comportamiento en difusión que hemos iniciado en esta tesis y que ha demostrado ser un tema complejo, con un gran número de variables que considerar.

## APENDICE A: ERRORES

Si bien el tratamiento de errores en las experiencias de difusión es simple, hemos optado por hacer este apartado para mostrar cual es el tratamiento correspondiente a las técnicas de uso no convencional utilizadas en esta tesis (RBS y HIRBS) para demostrar que el factor de error preponderante es el introducido por la indeterminación en los valores del stopping power.

Comencemos por recordar que una vez obtenido el perfil de difusión, el coeficiente de difusión está dado por la pendiente de la recta obtenida en ese perfil (en adelante  $p$ ):

$$D = \frac{1}{4pt}$$

Si consideramos que el error introducido en la determinación del tiempo de recocido de difusión es despreciable (menor cuanto más largo es este recocido), el error en la determinación de  $D$  es simplemente:

$$\delta D = \frac{1}{4t} \left[ \frac{1}{p^2} \delta p \right] = D \frac{\delta p}{p} \quad (\text{A.1})$$

Por su parte la pendiente de la recta esta dada por:

$$p = \frac{Y}{X} \rightarrow \delta p = \frac{\delta Y}{X} + \frac{Y}{X^2} \delta X = \frac{Y}{X} \frac{\delta Y}{Y} + \frac{Y}{X} \frac{\delta X}{X}$$

En definitiva el error en la determinación de la pendiente es:

$$\delta p = p \left[ \frac{\delta Y}{Y} + \frac{\delta X}{X} \right] \quad (\text{A.2})$$

Introduciendo la ecuación (A.2) en la ecuación (A.1):

$$\delta D = D \left[ \frac{\delta Y}{Y} + \frac{\delta X}{X} \right] \quad (\text{A.3})$$

en donde los valores de la abscisa y la ordenada son respectivamente:

$$Y = \ln N \quad X = x^2$$

siendo N la densidad volumétrica de átomos del difundente y x la distancia a la superficie a la que el difundente se encuentra luego del recocido.

Para evaluar el error con que se determina la penetración x usamos una aproximación de valor medio en la ecuación (IV.33):

$$x = \frac{KE_0 - E^d}{[\bar{S}]} \rightarrow \delta x = \frac{KE_0 - E^d}{[\bar{S}]^2} \delta[\bar{S}] + \frac{\delta E^d}{[\bar{S}]} \quad (\text{A.4})$$

donde  $\delta E^d$  es la resolución del detector, que antes llamáramos  $\sigma_d$  y  $[\bar{S}]$  es el factor de pérdida de energía definido por la ecuación (IV.34) y cuyo error puede estimarse a partir de:

$$\delta[\bar{S}] = \frac{K}{\cos\theta_1} \delta\left(\frac{dE}{dx}\Big|_{in}\right) + \frac{1}{\cos\theta_2} \delta\left(\frac{dE}{dx}\Big|_{out}\right) \quad (\text{A.5})$$

y queda directamente remitido al error con que se determina el valor del stopping power.

Este error que es de entre un 10 y un 15% lo notaremos como err, esto es:  $\delta\left(\frac{dE}{dx}\Big|_{in/out}\right) \sim \text{err} \frac{dE}{dx}\Big|_{in/out}$

(con err entre 0.1 y 0.15). Reemplazando en (A.5):

$$\delta[\bar{S}] = \frac{K}{\cos\theta_1} \text{err} \cdot \frac{dE}{dx}\Big|_{in} + \frac{1}{\cos\theta_2} \text{err} \cdot \frac{dE}{dx}\Big|_{out} = \text{err} \cdot [\bar{S}]$$

volviendo a la expresión (A.4) para el error en x:

$$\delta x = \frac{KE_0 - E^d}{[\bar{S}]^2} \text{err} \cdot [\bar{S}] + \frac{\sigma_d}{[\bar{S}]} = \text{err} \cdot \frac{KE_0 - E^d}{[\bar{S}]} + \frac{\sigma_d}{[\bar{S}]} = \text{err} \cdot x + \frac{\sigma_d}{[\bar{S}]}$$

lo que implica que:

$$\frac{\delta x}{x} = \text{err} + \frac{\sigma_d/[\bar{S}]}{x} \quad (\text{A.6})$$

Para la determinación del error en la coordenada Y comencemos con la expresión (IV.47) que relaciona la densidad del difundente con el número de cuentas detectadas, en donde usamos que la sección eficaz de colisión puede escribirse como:  $\sigma(E) = \text{cte} \cdot E^{-2}$ . Entonces:



$$N = \frac{C \cos \theta}{\sigma(E) \Omega Q \Delta x} = \frac{E^2 C \cos \theta}{cte \Delta x}$$

$$\rightarrow \delta N = \frac{E C \cos \theta}{cte \Delta x} 2 \delta E + \frac{E^2 C \cos \theta}{cte (\Delta x)^2} \delta(\Delta x) = N \left[ \frac{2 \delta E}{E} + \frac{\delta(\Delta x)}{\Delta x} \right] \quad (\text{A.7})$$

en donde podemos considerar que  $\Delta x = \frac{\epsilon}{[\bar{S}]}$  con  $\epsilon$  la pendiente de la recta de calibración de

los espectros, cuyo error podemos despreciar. Por lo tanto:

$$\delta(\Delta x) = \frac{\epsilon}{[\bar{S}]^2} \delta[\bar{S}] = err \cdot \frac{\epsilon}{[\bar{S}]} = err \cdot \Delta x \quad (\text{A.8})$$

Por su parte E es la energía justo antes de la colisión y puede ser evaluada como:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{in}$$

con lo que el error en la determinación de esta energía es:

$$\delta E = \frac{\delta x}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{in} + \frac{x}{\cos \theta_1} \delta \left( \frac{dE}{dx} \Big|_{in} \right) = err \frac{x}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{in} + \frac{x}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{in} err$$

por lo que:

$$\delta E = 2 \cdot err \frac{x}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{in} = 2 \cdot err (E_0 - E) \quad (\text{A.9})$$

Reemplazando (A.8) y (A.9) en (A.7), el error relativo en la densidad volumétrica de átomos del difundente es:

$$\frac{\delta N}{N} = 4 \cdot err \left| \frac{E_0}{E} - 1 \right| + err \quad (\text{A.10})$$

Volvamos a la expresión (A.3) en donde:  $\frac{\delta X}{X} = \frac{2x \delta x}{x^2} = 2 \frac{\delta x}{x}$ , en tanto que

$\frac{\delta Y}{Y} = \frac{\delta N}{N \ln N}$  por lo cual:

$$\frac{\delta D}{D} = \frac{\delta N}{N \ln N} + 2 \frac{\delta x}{x} \quad (\text{A.11})$$

y reemplazando los valores obtenidos en las ecuaciones (A.10) y (A.6) finalmente queda la expresión para la estimación del error con que se obtiene el coeficiente de difusión D:

$$\frac{\delta D}{D} = 2 \cdot err + 2 \frac{\sigma_d / [\bar{S}]}{x} + \frac{err}{\ln N} \left( 4 \left| \frac{E_0}{E} - 1 \right| + 1 \right) \quad (A.12)$$

Evaluemos cada uno de los tres términos que componen este error. En el tercero si tenemos en cuenta que la pérdida de energía del ión antes de la colisión, aún a las mayores profundidades de análisis, no es mayor que un 10%; por ello este término es aproximadamente (1,4 err) dividido por el (ln N), siendo N del orden de  $10^{20}$  el tercer término finalmente es aproximadamente (0.07 err) y puede ser despreciado frente al primero.

El primer término es de fácil evaluación dado que la indeterminación en el stopping power es de entre un 10 y un 15%, por lo cual (err=0,1 ~ 0,15) por lo que (2 err) está entre 0,2 y 0,3.

Finalmente el segundo término debe ser evaluado con más cuidado. Para el caso de HIRBS (con un haz de F a 38 MeV) la resolución del detector es de entre 200 y 300 KeV, en tanto que el valor de  $[\bar{S}]$  es de entre 500 y 600 eV/Å, por lo que  $\sigma_d / [\bar{S}] = 500 \text{ \AA}$ . Esto implica que la evaluación numérica del error esta dada por:

$$\frac{\delta D}{D} = 0,2 \sim 0,3 + \frac{500}{x[\text{en \AA}]}$$

El error en los primeros puntos es grande, pero estos puntos no son considerados en el cálculo por efecto de la rugosidad; en tanto que para la máxima profundidad analizada en esta tesis 1,5  $\mu\text{m}$  la contribución del segundo término es de 0,03.

En general podemos considerar que el error oscila entre un 20 y un 40%. Sin embargo este es un error esencialmente sistemático. El error consignado en las tablas es el obtenido a través de la regresión lineal por cuadrados mínimos de los puntos que constituyen el perfil de difusión y, como puede observarse, oscilan entre un 20 y 30 %.

## **APENDICE B:** **PRESENTACIONES A CONGRESOS Y PUBLICACIONES**

Los distintos desarrollos y resultados obtenidos en la presente tesis fueron presentados en los siguientes congresos:

- a) "Difusión de  $^{60}\text{Co}$  en  $\alpha\text{-Ti}$ ".  
75° Reunión anual de la AFA. La Plata. Octubre de 1990.
- b) "Hafnium diffusion in  $\alpha\text{-Ti}$ "  
Adriático Research Conference: DEFECTS IN HEXAGONAL CLOSE-PACKED CRYSTALS" ICTP, Trieste 14 al 17 de agosto 1990.
- c) "Aplicación de HIRBS al estudio de difusión en sólidos"  
XIV Reunión de trabajo en Física Nuclear. TANDAR-CNEA 1991.
- d) "Medición de difusividades por análisis con iones pesados retrodispersados (HIRBS)"  
76° Reunión anual de la AFA. Tucumán. Octubre de 1991.
- e) "Mediciones de difusión de Hf en la fase hcp del Ti por técnicas de HIRBS y RBS".  
Symposium Franco-Bresilien sur la Science des Materiaux. Ouro Preto, BRASIL. 1992.
- f) "HIRBS: Una aplicación a la medición de la difusión de elementos del grupo IV B en su fase hcp."  
Segundo Congreso Internacional IBEROMET II, Ciudad Satélite, MEXICO (1992).
- g) "Difusión de elementos sustitucionales en  $\alpha\text{-Ti}$  en su fase hcp."  
XII Jornadas metalúrgicas SAM. San Carlos de Bariloche Abril de 1993 233.
- h) "The use of high energy heavy ion beams produced by a large accelerator to study the depth profile of elements embedded en materials".  
International Workshop on Ion Implantation. Porto Alegre (Gramado) Mayo de 1993.

i) "Heavy Ion Beams applied to the study of diffusion in solids".

International Workshop on Ion Implantation. Porto Alegre (Gramado) Abril de 1993.

En donde el asterisco indica que la presentación del trabajo fue realizada por el autor de la tesis.

Las siguientes publicaciones han sido originadas en esta tesis:

- "Diffusion of Hf in  $\alpha$ -Ti": M.Behar, F.Dyment, R.A.Perez, J.H.R.dos Santos, R. L.Maltez and E.J.Savino. *Phil.Mag.A* **63** (1991) 967.

- "Determination of diffusion rates en  $\alpha$ -Ti by HIRBS": R.A.Perez, F.Dyment, D.Abriola, G.G.Bermudez and H.Somacal. *J.Nuc.Mat.* **186** (1992) 206.

- "HIRBS: Una aplicación a la medición de la difusión de elementos del grupo IV B en su fase hcp.": R.A.Perez, F.Dyment, G.G.Bermudez, H.Somacal and D.Abriola. *Proceedings of IBEROMET II* **2** (1992) 355.

- "Measurements of Hf diffusion in  $\alpha$ -Ti by HIRBS": R.A.Perez, F.Dyment, G.G.Bermudez, H.Somacal and D.Abriola. *J.Nuc.Mat.* (1993) aceptado para su publicación.

- "Au diffusion in  $\alpha$ -Ti": R. L.Maltez, M.Behar, P.Fichtner, R.A.Perez and F.Dyment. *Appl.Phys.* bajo referato.

- "Difusión de elementos sustitucionales en  $\alpha$ -Ti en su fase hcp.": R.A.Pérez y F.Dyment. *Resúmenes de la XII Jornadas metalúrgicas SAM* (1993) 233.

Los siguientes trabajos, que están en proceso de escritura para su presentación a revistas internacionales, también fueron originados en esta tesis:

- "<sup>60</sup>Co diffusion in  $\alpha$ -Ti": R.A.Perez and F.Dyment.

- "Zr diffusion in  $\alpha$ -Ti by RBS and HIRBS": R.A.Perez, F.Dyment, H.Dhers, G.Linker and Hj.Matzke.

- "The use of heavy ion beams to study the depth profile of elements embedded in materials": R.A.Perez, G.G.Bermudez, H.Somacal and D.Abriola.