

## CARACTERIZACION DE MATERIALES MEDIANTE TECNICAS DE ANALISIS CON HACES DE IONES

*J. García López<sup>1,2</sup>, F.J. Ferrer<sup>1</sup>, M.C. Jiménez Ramos<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>CNA (U. Sevilla, J. Andalucía, CSIC), Av. Thomas A. Edison 7, 41092 Sevilla, Spain, fjgl@us.es

<sup>2</sup>Dept. de Física Atómica, Molecular y Nuclear. Universidad de Sevilla. Av. Reina Mercedes s/n. 41012 Sevilla, Spain

**Resumen:** Los métodos analíticos con haces de iones, comúnmente conocidos como técnicas IBA (del inglés Ion Beam Analysis), utilizan iones ligeros tales como protones o núcleos de He con energías entorno al MeV para determinar, de manera no destructiva, concentraciones pequeñas de elementos cerca de la superficie de un sólido. En este trabajo describiremos brevemente los fundamentos físicos de algunas de estas técnicas: Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), Particle Induced X-Ray Emission (PIXE), Nuclear Reaction Analysis (NRA) y canalización iónica. Típicamente, combinando varios métodos IBA se pueden analizar de manera cuantitativa todos los elementos presentes en un sólido, con sensibilidades del orden de varias ppm y resolución en profundidad  $\approx 100 \text{ \AA}$ .

Como ejemplos de aplicación de estas técnicas en el campo de la Ciencia de Materiales, comentaremos algunos trabajos realizados en colaboración con diversos grupos de investigación, como la determinación de los coeficientes de reparto del N en aceros superduplex, la caracterización de capas finas de silicio poroso con burbujas de He o la creación de semiconductores magnéticos mediante implantación iónica.

**Palabras clave:** haces de iones, RBS, PIXE, NRA, canalización iónica.

### 1. INTRODUCCIÓN.

Los pequeños aceleradores de partículas, como los que se encuentran en el Centro Nacional de Aceleradores (CNA) de Sevilla (Fig. 1), producen haces de iones estables de prácticamente cualquier elemento de la tabla periódica con un rango de energía típico entre centenares de keV y algunos MeV.



**Figura 1.** Acelerador Tandem de 3 MV del CNA.

Una aplicación de gran utilidad en Ciencia de Materiales consiste en irradiar un material con iones para modificar sus propiedades físicas mediante implantación iónica. Las fluencias típicas empleadas varían entre  $10^{12}$ – $10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>, con tiempos típicos de implantación entre algunos minutos y algunas horas. Por otro lado, los iones más ligeros (H<sup>+</sup>, D<sup>+</sup>, He<sup>+</sup>...) se suelen emplear para obtener la composición y estructura de las muestras a través del análisis de los productos inducidos entre el haz incidente y los átomos del blanco (rayos X, partículas retrodispersadas, productos de reacciones nucleares). Estos métodos analíticos, comúnmente conocidos como técnicas IBA (del inglés Ion Beam Analysis), constituyen una potente

herramienta de caracterización de la superficie de un sólido y en numerosas ocasiones proporcionan valiosa información complementaria con otros métodos de análisis comúnmente empleados (SEM-EDX, XPS, SIMS, ICP-MS, etc.).

De manera general, las técnicas IBA son [1]:

- insensibles a la estructura físico-química de las muestras, proporcionando un **análisis elemental**. Combinando varias técnicas IBA se puede obtener información sobre **todos los elementos** presentes en una muestra (desde H hasta Pu)
- de carácter **no destructivo** para muestras estables (metales, semiconductores, óxidos); las muestras delicadas (plásticos, papel, etc.) pueden ser modificadas por calentamiento o descomposición química.
- de una **sensibilidad elevada**, con límites de detección de varias ppm o  $10^{12}$ - $10^{13}$  at/cm<sup>2</sup>
- **superficiales**: limitadas a las **primeras micras** de un sólido, con una **resolución en profundidad  $\approx 10$ - $100 \text{ nm}$**
- **rápidas**: el tiempo de medida de un espectro es generalmente de algunos minutos
- susceptibles de proporcionar una **resolución lateral de algunas micras** si se dispone de una microsonda nuclear
- poco exigentes frente a la preparación previa de las muestras, las cuales se pueden **analizar en vacío o aire**.
- capaces de proporcionar **cantidades absolutas** de átomos de una especie o de un isótopo dado en la muestra analizada.

### 2.- FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS IBA.

#### Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

Consideremos la dispersión elástica de un proyectil de masa  $M_1$ , número atómico  $Z_1$  y energía inicial  $E_0$  a un ángulo  $\Theta$  ( $> 90^\circ$ ) por un átomo  $M_2$ ,  $Z_2$  que se encuentra en la superficie de nuestro blanco. Tras la colisión, la energía del ion dispersado  $E$ , viene determinada por la conservación de la energía cinética y el momento lineal del sistema a través del factor cinemático  $K$  [1]:

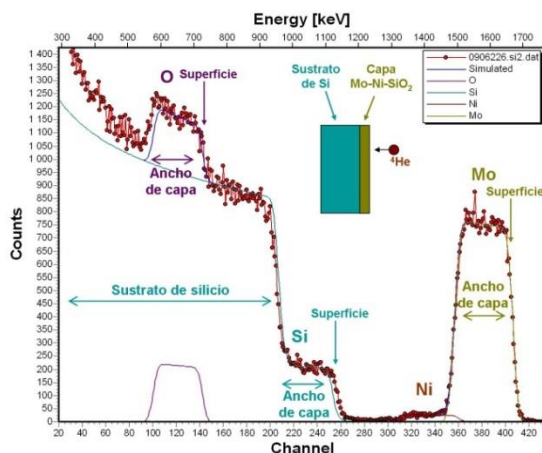
$$E = K(M_1, M_2, \Theta) \times E_0, \quad (K < 1) \quad (1)$$

Fijando el ángulo de detección, la medida de  $E$  proporciona el valor de  $M_2$  de manera que podemos identificar los distintos elementos presentes en la muestra. Sin embargo no es posible distinguir entre dos átomos pesados puesto que  $K$  es una función creciente con  $M_2$  y tiende asintóticamente a la unidad.

La probabilidad de que se produzca la dispersión viene gobernada por la fórmula de Rutherford:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2}{4E_0 \sin^2 \frac{\theta}{2}} \right)^2 \quad (2)$$

Esta expresión analítica permite la cuantificación del número de átomos de la especie considerada. En el caso de muestras gruesas, los iones incidentes van perdiendo su energía de manera progresiva a medida que penetran en el sólido, debido principalmente a colisiones inelásticas con los electrones del blanco. La energía con la que los iones dispersados llegan al detector dependerá tanto de la masa del núcleo dispersor como de la profundidad a la que se encuentra. Es este proceso el que permite determinar los perfiles de composición de los blancos analizados. La Fig. 2 muestra un espectro típico de RBS para estudiar el espesor y la composición de una capa delgada.

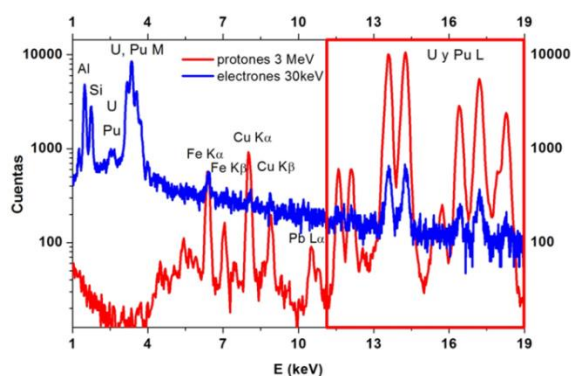


**Figura 2.** Espectro RBS de una capa fina de Mo-Ni-Si-O depositada sobre un sustrato de Si.

### Particle Induced X-Ray Emission (PIXE)

Al penetrar en la materia los iones incidentes producen la ionización de los átomos del blanco. El proceso de desexcitación del átomo viene acompañado por la emisión de rayos X, cuyas energías son características de los elementos presentes en la muestra y cuyas intensidades son proporcionales a la concentración de dichos elementos. El espectro de rayos X resultante se analiza utilizando detectores de semiconductores, cuya

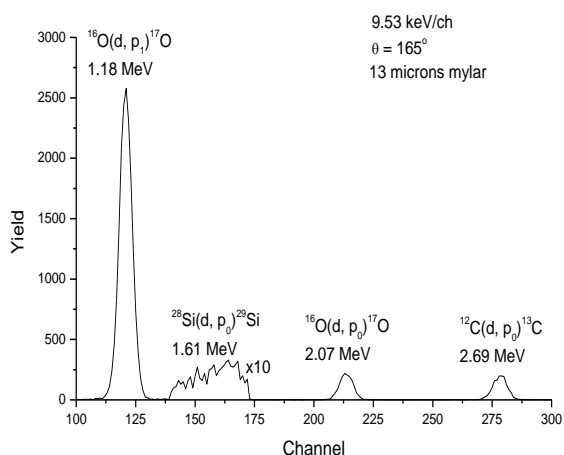
ventana de entrada filtra los fotones de baja energía ( $< 1$  keV), por lo que la técnica PIXE permite la cuantificación simultánea de todos los elementos de una muestra más pesados que el Ne. El análisis cuantitativo incluye la probabilidad de ionización atómica y posterior emisión de los rayos X, la pérdida progresiva del haz en el blanco y la atenuación de los rayos X en la misma muestra. En muchos aspectos, el PIXE es equivalente a la bien conocida técnica EDX pero utilizando iones (generalmente protones) en lugar de electrones. Esto proporciona una de las principales ventajas del PIXE frente a EDX, ya que el fondo producido por la radiación de frenado de las partículas incidentes es despreciable para los protones en comparación con el observado en microscopía electrónica, debido a la gran diferencia entre las masas de ambos proyectiles. El fondo característico en PIXE procede principalmente de la radiación de frenado de los electrones secundarios producidos y de la radiación gamma proveniente de reacciones nucleares. Esto limita la sensibilidad de esta técnica, aunque con todo ello el PIXE presenta unos límites de detección mucho menores que el EDX (Fig. 3), siendo típicamente de decenas de ppm.



**Figura 3.** Espectros PIXE y EDX de una partícula radiactiva. El detector PIXE porta un filtro que atenúa los rayos X por debajo de 4 keV.

### Nuclear Reaction Analysis (NRA)

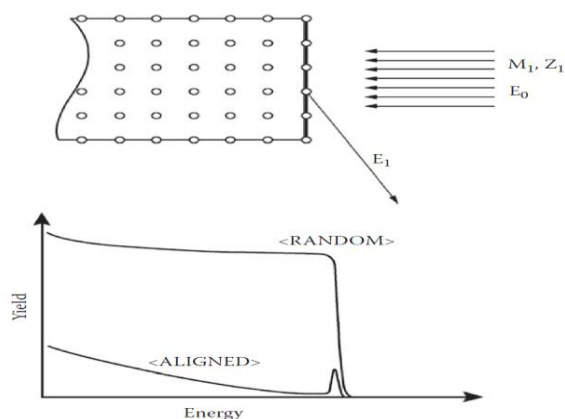
A las energías del orden del MeV un ion puede penetrar la barrera coulombiana de los núcleos ligeros presentes en el blanco produciendo una reacción nuclear. En la notación más convencional [1], la reacción nuclear se escribe como  $X(a, b)Y$ , donde  $a$  representa el ion incidente que interacciona con el núcleo  $X$  dando lugar a una partícula ligera  $b$  (o a un fotón  $\gamma$ ) que se detectará y a otra más masiva  $Y$  llamada núcleo residual. Los siguientes ejemplos muestran reacciones nucleares utilizadas comúnmente para el análisis de elementos ligeros:  $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}(p, \alpha)^8\text{Be}$ ,  $^{14}\text{N}(d, \alpha)^{12}\text{C}$ ,  $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}$  (ver Fig. 4),  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ . La técnica NRA se aplica principalmente para determinar perfiles de concentración de elementos ligeros presentes en matrices más pesadas. Sin embargo, contrariamente a las técnicas multielementales RBS y PIXE, en NRA debido a la especificidad de las reacciones nucleares, generalmente se requiere unas condiciones experimentales distintas para cada isótopo analizado.



**Figura 4.** Espectro NRA de una capa delgada de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 78 nm de espesor depositada sobre un sustrato de Si. La señal que aparece a alta energía es debida a la presencia de una pequeña cantidad de C en superficie.

### Canalización iónica (Channeling)

Cuando el haz de iones se hace incidir sobre la dirección de un eje principal o de un plano de una muestra monocristalina, las colisiones sucesivas con los átomos del blanco regularmente espaciados están altamente correlacionadas. Esto tiene una gran influencia en el movimiento de los iones a través de la red, dando lugar al efecto de canalización iónica o “channeling” [2] que mantiene a los iones lejos de los planos o hileras de átomos induciendo una fuerte disminución en el rendimiento observado en RBS, PIXE o NRA (Fig. 5).



**Figura 5.** Espectros RBS adquiridos en geometría “random” y en canalización a lo largo de un eje principal de un monocristal, en cuyo caso la señal decrece unos dos órdenes de magnitud.

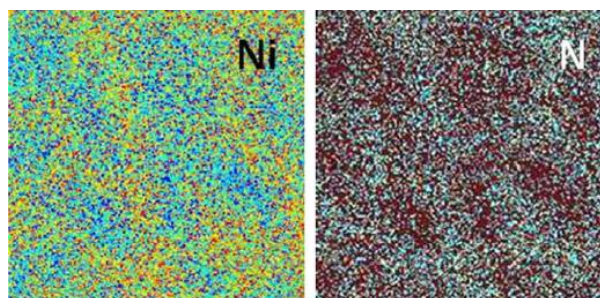
El efecto de la canalización tiene diversas aplicaciones en Ciencia de Materiales, como el estudio de crecimiento epitaxial de capas finas, la localización de impurezas dentro de una red cristalina o al análisis de defectos cristalinos en función de la profundidad.

### 3.- EJEMPLOS.

#### Determinación de los coeficientes de reparto del N en aceros inoxidables superduplex [3]

Los aceros inoxidables superduplex (SDSSs) combinan el buen comportamiento mecánico de la fase ferrita ( $\alpha$ -Fe) con la alta resistencia a la corrosión de la fase austenita ( $\gamma$ -Fe). Las propiedades de estos aceros dependen en gran medida del reparto de los distintos elementos que forman la aleación. La ferrita está generalmente enriquecida en P, Si, Cr y Mo mientras que el contenido en Ni, Mn y Cu en la fase austenita es mayor. El nitrógeno es un estabilizador potente de la austenita y su presencia incrementa la dureza y la resistencia a la corrosión en ambientes acuosos.

Si bien el contenido global del N en los SDSSs puede ser determinado fácilmente mediante analizadores elementales, la solubilidad de este elemento en las distintas fases metálicas requiere del uso de una técnica que combine una buena sensibilidad (contenido global de N  $\sim$  0,4 % en peso) con una buena resolución lateral (tamaño de grano típico de unas pocas micras). A priori, se podría pensar en utilizar la técnica SEM-EDX trabajando con un detector sin ventana, pero la baja energía de los rayos X característicos del N ( $K_\alpha = 392$  eV) excluyen esta posibilidad debido a la fuerte autoabsorción de los fotones en la propia muestra. En su lugar, se utilizó una microsonda nuclear con un haz de deuterones de 1.8 MeV focalizado hasta 5 micras. Se realizaron simultáneamente mapas de PIXE para determinar el contenido y distribución de los elementos metálicos (P, Si, Ni, etc...) y NRA para las medidas de N mediante la reacción nuclear  $^{14}\text{N}(d, \alpha)^{12}\text{C}$  (Fig. 6).



**Figura 6.** Mapas de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  de distribución de Ni y de N en un acero superduplex.

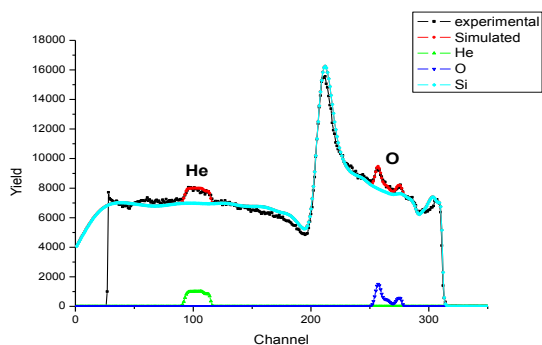
Como se puede observar, existe una clara correlación entre ambas imágenes, los granos que contienen una mayor concentración de Ni presentan a su vez un mayor contenido en N, hecho que corrobora la disolución preferencial del N en la fase austenita. El análisis cuantitativo de los espectros de NRA indican que los coeficientes de reparto ( $\kappa_N = \text{wt}\%N(\alpha)/\text{wt}\%N(\gamma)$ ) en estos aceros presentan valores  $\kappa_N = 0,34 - 0,66$ .

#### Medidas de He en capas de silicio poroso

Recientemente se ha desarrollado una nueva metodología para producir recubrimientos amorfos de silicio poroso utilizando plasmas de helio mediante la técnica de magnetron sputtering, la cual permite un control de la porosidad y por tanto del índice de refracción del recubrimiento [4]. Los estudios por microscopía electrónica de transmisión (TEM) en combinación con la espectroscopía de pérdida de



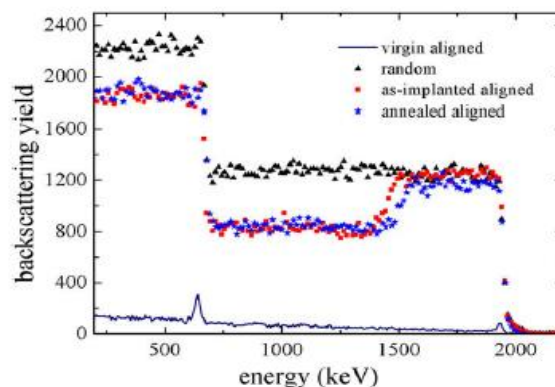
energía de electrones (EELS) indican que el uso de He da lugar a una estructura con poros cerrados en los cuales este elemento queda atrapado de manera estable. Sin embargo, estas técnicas no proporcionan una cuantificación absoluta de la cantidad de He en las capas. El análisis composicional del recubrimiento poroso se puede realizar mediante RBS utilizando protones de 2,3 MeV (Fig. 7). En esas condiciones, debido a los efectos nucleares, la probabilidad de dispersión para elementos ligeros no obedece a la fórmula de Rutherford (2) y en el caso del He se incrementa un factor 300, aumentando de manera considerable la sensibilidad para detectar este elemento.



**Figura 7.** Espectro RBS de un recubrimiento de Si poroso. Las señales de O y He son claramente visibles sobre el fondo del sustrato de Si. El He está distribuido de manera uniforme (5% atómico) a lo largo de las primeras 2,5  $\mu\text{m}$  de la capa mientras que el O presenta un perfil de concentración.

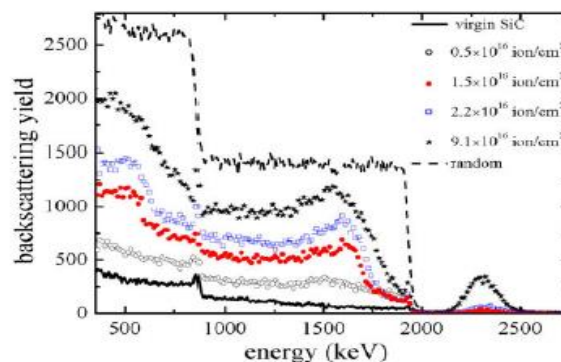
#### Estudio estructural de monocristales de SiC

El estudio de materiales semiconductores que exhiban al mismo tiempo propiedades ferromagnéticas ha suscitado un enorme interés científico en los últimos años debido a las posibilidades de desarrollar nuevos dispositivos opto-electrónicos con características avanzadas basados no solamente en la carga del electrón sino también en su spin [5]. El carburo de silicio (SiC) es un semiconductor de ancho gap (3,26 eV para el politipo 4H) que presenta unos coeficientes de difusión bajísimos para la mayoría de los dopantes, por lo que la única forma efectiva de producir el dopaje magnético es mediante implantación iónica. Las fluencias necesarias para inducir ferromagnetismo son bastante elevadas (del orden de  $10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$ ), lo cual puede introducir daño estructural durante el proceso de implantación. La técnica de canalización iónica permite determinar la distribución en profundidad de los defectos cristalinos. En la Fig. 8 se observan diversos espectros de RBS de un monocristal de SiC [6]. El bajo rendimiento del espectro canalizado del sustrato virgen es un indicativo de la excelente calidad cristalina de este material. Tras la implantación a temperatura ambiente ( $1 \times 10^{16}$   $\text{Ni}^+$ / $\text{cm}^2$ , 850 keV), una parte del espectro canalizado alcanza el nivel del random, lo cual significa que se ha producido amorfización del cristal en esa región, que abarca desde la superficie hasta la primera micra de profundidad.



**Figura 8.** Espectros RBS/C de una muestra de SiC antes y después de la implantación a RT

Para evitar la amorfización, la implantación debe realizarse a alta temperatura, de manera que se promueva un “annealing” dinámico [6]. Esto puede verse en la Fig. 9, donde las irradiaciones se realizaron a 450°C. En ese caso, aunque se produce un importante desorden cristalino creciente con la fluencia, ninguna de las muestras se llega a amorfizar. Por otro lado, la señal que aparece a alta energía, correspondiente al Ni implantado, permite cuantificar y determinar la distribución de este elemento dentro de la matriz.



**Figura 9.** Espectros RBS/C de una muestra de SiC antes y después de la implantación a 450°C.

#### 4.- REFERENCIAS

- [1] J.P. Hirvonen. Handbook of Modern Ion Beam Material Analysis. Material Research Society, Eds. J.R. Tesmer y M.Nastasi, Pittsburgh, 1995.
- [2] L.C. Feldman, J.W. Mayer, S.T. Picraux. Materials analysis by ion channeling, Acad. Press., New York (1982).
- [3] C. Muñoz, Y. Morilla, J. Garcia Lopez, A. Paul, J.A. Odriozola. Nucl. Instr. Meth. B 267 (2009) 2208-2211.
- [4] V. Godinho, J. Caballero Hernandez, D. Jamon, T.C. ojas, R. Schierholz, J. Garcia Lopez, F.J. Ferrer, A. Fernandez. Nanotechnology 24 (2013) 275604
- [5] S.J. Pearton et al. J. Appl. Phys. 93 (2003) 1.
- [6] J. Garcia Lopez, Y. Morilla, J.C. Cheang Wong, G. Battistig, Z. Zolnai, J.L. Cantin. Nucl. Instr. Meth. B 267 (2009) 1097-1100.