

Departamento de Física Aplicada

FACULTAD DE CIENCIAS



**ESTUDIO DE LA DESORCIÓN
ESTIMULADA POR IONES DE
ADSORBATOS EN SUPERFICIES DE
INTERÉS TECNOLÓGICO (Al, Cu)**

Tesis Doctoral

Memoria presentada por

María del Pilar Lozano Bernal

Para optar al título de Doctora en Ciencias Físicas

Dirigida por el Prof. **D. José Luis de Segovia Trigo**

Madrid, 10 de mayo de 2004

CERN LIBRARIES, GENEVA



CM-P00051906

**ESTUDIO DE LA DESORCIÓN
ESTIMULADA POR IONES DE
ADSORBATOS EN SUPERFICIES DE
INTERÉS TECNOLÓGICO (Al, Cu)**

María Pilar LOZANO BERNAL

#2504739

Thesis - 2004 - Lozano Bernal

Departamento de Física Aplicada

FACULTAD DE CIENCIAS



**ESTUDIO DE LA DESORCIÓN
ESTIMULADA POR IONES DE
ADSORBATOS EN SUPERFICIES DE
INTERÉS TECNOLÓGICO (Al, Cu)**

Tesis Doctoral

Memoria presentada por

María del Pilar Lozano Bernal

Para optar al título de Doctora en Ciencias Físicas

Dirigida por el Prof. **D. José Luis de Segovia Trigo**

Madrid, 10 de mayo de 2004

A mi familia

A mis amigos y amigas

Agradecimientos

En primer lugar quiero expresar mi más sincero agradecimiento al profesor José Luis de Segovia por su insustituible labor como director de tesis.

Como tutor de este trabajo en la Universidad Autónoma de Madrid, agradezco a José María Sanz la presentación del mismo en el departamento de Física Aplicada.

Como supervisor de este trabajo en el CERN, agradezco a Noël Hilleret toda su dedicación y apoyo ofrecidos para realizar este trabajo. Gracias especialmente por su asesoramiento en el diseño y desarrollo del trabajo experimental.

Muchas gracias a Pierre Strubin, jefe del grupo de vacío del Cern, por su acogida en el grupo como estudiante de doctorado.

Agradezco al Grupo de Superficies y Materiales del CERN su estímulo para comenzar este trabajo de investigación que ha concluido en mi tesis doctoral. Gracias a las ideas de Cristoforo Benvenuti y a Paolo Chiggiato porque gracias a ellos me interesé más aún en la física del ultra-alto vacío.

Gracias a Mauro Taborelli por su colaboración en las medidas de caracterización.

Muchas gracias a Bernard Henrist, por su colaboración para realizar la instalación del sistema de vacío, por facilitarme todas las herramientas que necesitaba para realizar el trabajo experimental y por ser mi mejor compañero de laboratorio durante la realización de esta tesis.

Gracias a todos los miembros del Grupo de Vacío y del Grupo de Superficies y Materiales en el Cern, por su amistad, su apoyo y porque siempre han estado disponibles para cualquier consulta que tuviera que hacerles.

Muchas gracias a los compañeros del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid y del departamento de Física Aplicada de la UAM por su amistad y su apoyo para terminar este trabajo.

Agradezco todos los comentarios y sugerencias de Juanjo, Inma, Yves, Elisa, Isabel y Luis.

Gracias a todas mis amistades, en el CERN, en Madrid y en Valencia, siempre han estado a mi lado, dándome su cariño y aliento.

Gracias a mi familia, por darme su comprensión y su cariño en cada momento, a pesar de la distancia.

INDICE

	Pag.
ABSTRACT	1
RESUMEN	4
1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES y OBJETIVO	7
1.1 Laboratorio Europeo de Física Nuclear, CERN, y el proyecto del gran colisionador de hadrones, LHC	7
1.2 Fenómeno de desorción estimulada por iones en los aceleradores	11
1.3 Antecedentes de estudios de desorción estimulada por iones	14
1.4 Objetivo	18
1.5 Presentación de la memoria	20
2. FUNDAMENTOS TEORICOS	21
2.1 Interacción de iones con superficies	21
2.1.1 Fenomenología de la interacción de iones con superficies	21
2.1.2 Pulverización catódica	23
2.2 Interacción gas-superficie	30
2.2.1 Adsorción	31
2.2.2 Fisisorción	33
2.2.3 Quimisorción	34
2.2.4 Quimisorción disociativa	35
2.2.5 Adsorción localizada, móvil e inmóvil	36
2.2.6 Cinética de ad-desorción	37
2.3 Desorción de adsorbatos mediante impacto iónico	40
2.3.1 Fenomenología de la desorción estimulada por iones	40
2.3.2 Cinética de la interacción ion adsorbato	43
2.3.3 Eficiencia de desorción estimulada por iones	44
2.3.4 Sección eficaz de desorción	46
2.4 Técnicas de XPS y SIMS	47

	Pag.
3. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	50
3.1 Cámara principal para el estudio de la desorción	51
3.2 Espectrómetro de masas tipo cuadrupolo (QMS)	52
3.3 Generación de iones	59
3.4 Línea de introducción de gases	60
3.5 Preparación de las muestras	60
3.6 Propiedades físico-químicas de los materiales estudiados	62
4. METODO DE MEDIDA Y ANÁLISIS EXPERIMENTAL	63
4.1 Identificación de gases mediante el QMS	63
4.1.1 Fragmentación y sensibilidad del QMS para cada gas	64
4.1.2 Determinación de la presión parcial de cada gas	67
4.2 Velocidad de bombeo del sistema	70
4.3 Metodología y análisis de los datos experimentales	72
4.3.1 Eficiencia de desorción en función de la dosis de iones incidentes	76
4.3.2 Sección eficaz de desorción	76
4.4 Determinación de la incertidumbre de las medidas	79
4.4.1 Magnitudes de entrada	79
4.3.2 Magnitudes de salida	80
4.5 Reproducibilidad de las medidas	82
4.5.1 Reproducibilidad de las medidas en muestras 'as received'	82
4.5.2 Reproducibilidad de las medidas en muestras de cobre OFHC después de calentar a 200°C durante 24 horas	87

	Pag.
5. RESULTADOS y DISCUSIÓN	89
5.1 Estudio del vacío residual	89
5.2 Caracterización de las superficies	91
5.2.1 Caracterización mediante XPS de las muestras en estado 'as received'	91
5.2.2 Caracterización de las superficies por SIMS negativo de las muestras en condiciones 'as received'	94
5.2.3 Influencia del tratamiento térmico en la composición superficial de las muestras después del tratamiento térmico a 200°C durante 24 horas	97
5.3 Eficiencias de desorción inducida por iones	99
5.3.1 Eficiencias de desorción de los materiales en el estado de 'as received'	99
5.3.2 Eficiencias de desorción de los materiales después del tratamiento térmico	106
5.3.3 Eficiencia de desorción total para los distintos materiales y tratamientos térmicos	113
5.4 Estudio comparativo de la eficiencia de desorción inducida para los distintos gases y materiales	115
5.4.1 Estudio comparativo de materiales en estado 'as received'	115
5.4.2 Estudio comparativo de materiales después de hornear 24 horas a 80°C	117
5.4.3 Estudio comparativo de materiales después de hornear 24 horas a 120°C	119
5.4.4 Estudio comparativo de los materiales después de hornear 24 horas a 150°C	121
5.4.5 Estudio comparativo de los materiales después de hornear 24 horas a 200°C	123
5.4.6 Resumen del estudio comparativo de los materiales según sus condiciones y tratamiento	125
5.5 Sección eficaz de desorción estimulada por iones	126
5.5.1 Determinación de las secciones eficaces de desorción	126
5.5.2 Relación de la sección eficaz de desorción con la energía impartida	128
5.5.3 Número inicial de moléculas adsorbidas y su relación con la presión de cada gas	130

	Pag.
6. MODELO DE ADSORCIÓN, DESORCIÓN Y REACCIONES DE SUPERFICIE	134
7. CONCLUSIONES	146
Apéndice A. CÁLCULOS DE INCERTIDUMBRE DE LAS MEDIDAS	150
Apéndice B. TASAS DE DESORCIÓN	163
Bibliografía	169
Lista de símbolos	174
Publicaciones y comunicaciones	175

ABSTRACT

In large ultra-high vacuum systems, like particle accelerators and fusion machines, the achievement of pressure in this range is limited, between another phenomena, because of ion induced desorption from inner walls of the system. This limitation was observed in ISR (Ion Storage Ring) of CERN (European Organisation for Nuclear Research). The proton beam running in particle accelerators ionises the residual vacuum gas and these ions are repelled against the vacuum chamber walls. The ion impact on the surfaces induces the desorption of molecules adsorbed and the residual pressure increases. The increase of residual gas is ionised and more ions are impinging on the surfaces. Then, this phenomena has a positive feedback and produces the instability of the beam and it is a limitation for the proton beam current.

The criteria for material selection to build the pipes containing the proton beam is based on different parameters like the cost, the mechanical and electrical properties, and in a special way, on the degassing characteristics under the particle or thermal interaction. In the present report the ion induced desorption is studied for technological materials used for building the vacuum chamber of LHC (Large Hadron Collider). These materials are OFHC copper, electro deposited copper on stainless steel and aluminium.

In order to perform the experiments on samples of these materials, it was designed and setting up an ultra-high vacuum experimental system. The sample holder allows the placement of eight samples, then it is possible to compare different materials exposed to the same residual vacuum gas conditions. The design and placement of a known conductance on the gas introduction line is an advantage to determine experimentally the vacuum pumping speed of the main chamber. The quadrupole mass analyser has been calibrated against a reference Bayard-Alpert ion gauge. The differential pumping chambers of the ion gun have been setting up with electrostatic lenses to allow the ion beam focusing and deflection when is needed. In order to focalise the beam on the main chamber and to determine the beam diameter, a dummy sample able to move by a known angle was used. The experiments have been performed

by argon ions. The reasons to choose this gas are the following, in one hand the neutral gases are not chemical active when they interact on the surfaces and in the other hand, the atomic mass (40 uma.) is the more similar to the more heavy ion produced from the residual gas, i.e. CO₂ (44 uma.). In the framework study on this work, only the collision phenomena are took into account and the ion induced desorption is higher for a larger ion mass.

The phenomenological research reported here has been performed on various samples at five different states of surface preparation: as received samples and after heating the samples and the whole vacuum system during 24 hours at 80, 120, 150 and 200°C. The typical bake-out is performed on ultra-high vacuum systems at higher temperatures, but the reason of using these lower temperatures is motivated for the limitation of some sectors at LHC which will not permit high baking temperatures.

The results obtained in this work can be separated in three groups, following its order of importance:

- (1) For the first time, the ion induced desorption yield of H₂, H₂O, Ar, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₆ and C₃H₈ has been determined as a function of the ion dose on the surfaces materials, and in the five surfaces preparation mentioned above.
- (2) The molecular desorption rate as a function of the desorbed molecules has been used to determine the desorption cross section of H₂, H₂O, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₆ and C₃H₈, on the three materials studied and in the five surfaces preparation states.
- (3) The surfaces characterisation has been carried out by means of XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) and SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) techniques. The study was done as a function of the ion dose using argon at 3 keV impinging energy. The XPS technique was used on as received surfaces and after the treatment at 200°C. The SIMS was used on as received samples.

Due to the technical character of these materials, the study of the standard deviation and errors of measurements has been carefully taken into account for the results discussion and interpretation.

In order to make easy the correlation between different materials and surface states, the total desorption yield has been defined as the sum of the desorption yield of each gas. The results are compared for one material at different states and also for one state of surface preparation the three materials are compared.

The surface characterization and the desorption yield have been correlated with the adsorbates and as an important conclusion of this work, a model of adsorption, desorption and recombination induced by the ion interaction is proposed.

RESUMEN

La presente memoria recoge el trabajo de investigación sobre la desorción de adsorbatos inducida por la interacción de iones con superficies de interés tecnológico de Al y Cu, requerido para su aplicación en la construcción del “Gran Colisionador de Hadrones”, LHC, con el objetivo de estudiar la reducción de las tasas de desorción por tratamiento térmico e impacto iónico. Por ello, en la primera parte de este capítulo se describe brevemente el CERN (Laboratorio Europeo de Física Nuclear) y el LHC donde se ha realizado la parte experimental de esta investigación. En los grandes sistemas de ultra-alto vacío como los aceleradores de partículas y los reactores de fusión, la obtención de presiones en esta región está limitada, entre otros fenómenos, por la desorción estimulada por iones en las superficies interiores del sistema. Esta limitación se observó por primera vez en el acelerador ISR (Anillo de almacenamiento de iones) del CERN (Centro Europeo de investigación nuclear). La interacción del haz de protones que circula por el anillo con el gas residual produce iones que son repelidos hacia las paredes de los tubos que lo contienen. El impacto de estos iones estimula la desorción y por tanto el aumento de presión del gas residual. El incremento de gas residual se traduce en un incremento de iones que bombardean las paredes del sistema, produciéndose así un fenómeno de realimentación positiva que provoca la inestabilidad del acelerador, o bien en el caso de los reactores de fusión, el enfriamiento del plasma.

En el futuro acelerador del CERN, LHC (Gran Colisionador de Hadrones), el 90% de las cámaras de ultra-alto vacío por donde circulará el haz de protones estarán a temperaturas criogénicas. Así, las paredes del sistema contribuyen a su bombeo y aumentan la velocidad de bombeo efectiva asegurando su estabilidad, según se ha mostrado en estudios anteriores a este. Sin embargo, en la zona del LIIC que permanece a temperatura ambiente, las condiciones de estabilidad no están aseguradas. Este trabajo de tesis contribuye al estudio de estas partes del acelerador.

El criterio de selección de los materiales utilizados para la construcción de los tubos por donde circulará el haz de protones se basa en diferentes parámetros como el coste, las propiedades mecánicas, las propiedades eléctricas y de forma muy especial, en sus

características de degasificación bajo el impacto de partículas o térmicamente. En este trabajo se ha estudiado la desorción estimulada por iones en materiales técnicos que serán utilizados para la construcción de las cámaras de vacío del LHC (Gran colisionador de hadrones). Estos materiales son el cobre OFHC, el cobre electro depositado en acero inoxidable y el aluminio.

Para realizar las medidas de desorción estimulada por iones en estos materiales, se ha diseñado y puesto a punto un sistema experimental específico para este estudio. En el porta-muestras se han instalado hasta 8 muestras, y esto ha permitido comparar los distintos materiales entre sí, al encontrarse expuestos a las mismas condiciones. El diseño de la línea de introducción de gases permite determinar experimentalmente la velocidad de bombeo para cada gas estudiado. El espectrómetro de masas de tipo cuadrupolar se ha calibrado in-situ tomando como referencia el manómetro de ionización del tipo Bayard-Alpert y para gases puros iguales a los que se encuentran en el vacío residual del sistema. Las cámaras de bombeo diferencial del cañón de iones han sido equipadas con lentes electrostáticas que permiten la focalización y deflexión del haz incidente en las muestras. Para realizar esta focalización y para determinar el diámetro del haz de iones incidentes, se ha instalado una 'muestra móvil' utilizada como pantalla de las muestras. Como iones incidentes se han utilizado los de argón. Por una parte porque es conveniente utilizar gases neutros para evitar reacciones químicas entre los adsorbatos y el ion incidente y, de otra, porque su masa atómica (40 uma.), es la más parecida al ión más pesado que puede producirse a partir del gas residual, i.e. el CO₂ (44 uma.). Es evidente que la desorción estimulada por iones es mayor para iones con mayor masa atómica, pues la desorción, en principio, obedece al intercambio energético producido en el choque inelástico entre el ion incidente y el adsorbato.

Se ha estudiado la desorción inducida en las muestras en condiciones 'as received' es decir, cuando no se realiza ningún tratamiento especial en los materiales, y después de efectuar tratamientos térmicos que consisten en calentar durante 24 horas el conjunto muestras-sistema experimental. Los tratamientos térmicos se han realizado a 80, 120, 150 y 200°C. En los sistemas de ultra-alto vacío se suele realizar el 'horneado', conocido familiarmente como 'bake-out', a temperaturas superiores a las mencionadas y hasta el presente se han realizado estudios de desorción en superficies tratadas a temperaturas superiores. El presente estudio se realiza con temperaturas inferiores porque algunas zonas del futuro LHC, en especial las zonas de los detectores, no podrán ser horneadas a altas temperaturas.

Los resultados obtenidos en este trabajo se pueden separar en tres grupos, ordenados aquí según su importancia:

- (1) Se han determinado, por primera vez, los valores de la eficiencia de desorción del H_2 , H_2O , Ar , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 y C_3H_8 estimulada por iones en función de la dosis de iones incidentes en las superficies de estos materiales, y en los cinco estados de preparación de las muestras: 'as received', y después de 24 horas de un tratamiento térmico a $80^\circ C$, $120^\circ C$, $150^\circ C$ y $200^\circ C$
- (2) Además, la tasa de moléculas desorbidas en función del número total de moléculas desorbidas se ha utilizado para determinar la sección eficaz de desorción para el H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 y C_3H_8 en estos materiales y estados de preparación de las superficies.
- (3) Se ha realizado la caracterización de las superficies mediante las técnicas de análisis XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) y SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), y en función de la dosis de iones de argón de 3 keV incidentes en las muestras. La técnica XPS se ha utilizado para caracterizar las superficies 'as received' y después del tratamiento a $200^\circ C$ durante 24 horas, mientras que la técnica SIMS sólo se ha utilizado para el estudio de las superficies 'as received'.

Debido al carácter técnico de los materiales, en este trabajo se ha realizado un cuidadoso estudio de la desviación estándar y la incertidumbre de los resultados. La dispersión de los resultados obtenidos, para el mismo material y en el mismo estado de preparación, se ha considerado en la interpretación de las medidas realizadas.

Para facilitar la comparación de los resultados en los diferentes materiales y estados, se ha definido la eficiencia de desorción total, que consiste en la suma de las eficiencias para cada gas. Por una parte se ha estudiado la eficiencia en cada material, sin compararlo con los otros, y en los diferentes estados de preparación de superficies, y por otra parte se han comparado los materiales entre sí para el mismo estado de preparación de superficies.

La caracterización de las superficies mediante las técnicas XPS y SIMS se ha relacionado con el estado de los adsorbatos en la superficie. Como conclusión de este trabajo se propone un modelo de adsorción, desorción y reacciones de recombinación inducidas por la interacción de los iones en los materiales estudiados.

1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES y OBJETIVO

La presente memoria recoge el trabajo de investigación sobre la desorción de adsorbatos inducida por la interacción de iones con superficies de interés tecnológico de Al y Cu, requerido para su aplicación en la construcción del “Gran Colisionador de Hadrones”, LHC. Por ello, en la primera parte de este capítulo se describe brevemente el CERN (Laboratorio Europeo de Física Nuclear) y el LHC donde se ha realizado la parte experimental de esta investigación. A continuación se describen los antecedentes sobre este tipo de interacciones. En primer lugar los trabajos realizados en el CERN, tanto para el proyecto LHC como para proyectos anteriores a éste y, en segundo, los antecedentes históricos. Por último, se exponen los objetivos de esta investigación y su importancia para los grandes sistemas de ultra-alto vacío.

1.1 Laboratorio Europeo de Física Nuclear, CERN, y el proyecto del Gran Colisionador de Hadrones, LHC

El CERN [1] es el mayor centro mundial de investigación en física de partículas. Creado en 1954, este laboratorio fue una de las primeras empresas comunes europeas y ha llegado a ser un ejemplo relevante de colaboración internacional. De los 12 firmantes iniciales de la convención del CERN, el número de estados miembros ha aumentado a los 20 actuales. El laboratorio está situado en la frontera Franco-Suiza, al oeste de Ginebra y al pie de las montañas del Jura. La mitad de los físicos de partículas del mundo, alrededor de 7000 científicos de unas 500 universidades y más de 80 nacionalidades, utilizan sus instalaciones. El objetivo de este centro de investigación es estudiar la estructura de la materia y el comportamiento de sus fragmentos.

Si bien la investigación fundamental es la razón de su existencia, este centro también desempeña un papel primordial en el desarrollo de tecnologías del futuro. Pues desde la ciencia de materiales hasta la informática, la física de partículas exige realizaciones tecnológicas muy avanzadas, y así el CERN es un importante banco de ensayos para la industria. Sin lugar a dudas, los aceleradores de partículas y los detectores son los mayores y más complejos instrumentos científicos que actualmente existen y la misión de este laboratorio es proporcionar a los físicos haces de partículas de alta energía para emplearlos en

sus experimentos. Los aceleradores disponibles en este centro, lineales y circulares, suministran diferentes tipos de partículas que permiten realizar toda clase de experimentos.

La principal característica técnica de los aceleradores de partículas y colisionadores es que utilizan potentes campos eléctricos para aumentar la energía del haz de partículas y campos magnéticos que se emplean para mantener el haz estrechamente focalizado, y en las máquinas circulares, para guiar las partículas en el interior del anillo. Sin embargo, para que el haz de partículas pueda circular con intensidad suficiente y de manera estable para realizar los experimentos de colisiones de partículas, es **fundamental que la presión de las cámaras de vacío por donde circulan los haces se encuentren a presiones menores que 10^{-8} Pa**. Como se describe más adelante, los resultados de este trabajo de tesis aportan parámetros fundamentales en el estudio del comportamiento dinámico de la presión de sistemas de vacío y para reducir la inestabilidad producida por este aumento de la presión residual.

El gran colisionador de hadrones, LHC, es actualmente el proyecto más importante para el CERN. Su construcción fue aprobada por el consejo del centro en diciembre de 1994. En esta máquina se provocarán colisiones protón-protón con energía de 14 TeV en el centro de masas y luminosidad de 10^{34} $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. También producirá colisiones de iones pesados (Pb) con una energía en el centro de masas de más de 1000 TeV y una luminosidad que excederá los 10^{27} $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ [2]. Este acelerador se instalará en el túnel subterráneo, ya existente, del Gran Colisionador de Electrones y Positrones (LEP), de 27 Km de perímetro. El esquema básico del LHC consiste en 8 secciones rectas y 8 arcos. Los imanes superconductores de curvamiento tienen que operar a temperaturas de 1.9 K para alcanzar el campo magnético de 9 T requerido; por esta razón, estarán montados en un criostato, el cual contendrá en su interior los dos tubos por donde circularán los dos haces de protones en sentidos opuestos, cada uno de ellos con una energía de 7 TeV y 530 mA. En la figura 1.1 se observa un diseño de un criostato que incluye un dipolo y los dos tubos por donde circularán los haces de protones. En las secciones curvas la cámara de vacío estará en contacto con el helio a 1.9 K que es la temperatura de los imanes superconductores y, por tanto, las paredes de la cámara supondrán una excelente bomba criogénica [3]. El diseño general del sistema de vacío se ha presentado en varias conferencias [4-7].

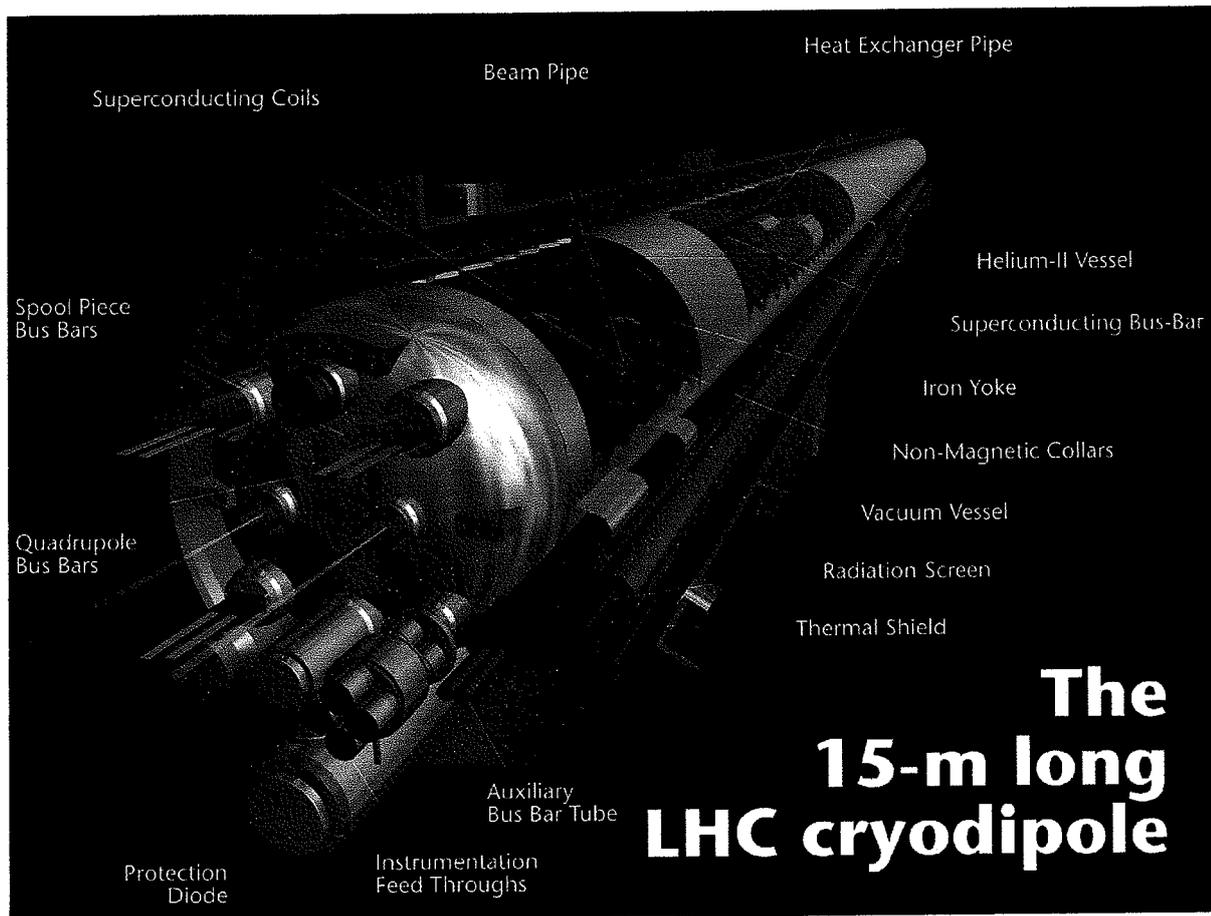


Figura 1.1 Diseño de un criostato conteniendo un dipolo para el futuro LHC [1].

El LHC será el primer anillo de almacenamiento de alta energía con parte de su **sistema de vacío a temperaturas criogénicas** y que estará expuesto a una intensa radiación sincrotrón emitida por el haz de protones. Para reducir el consumo de potencia criogénica, la carga de calor de la radiación sincrotrón emitida por el haz de protones y la disipación de potencia resistiva de las corrientes de imagen serán absorbidas por una pantalla del haz que operara entre 5 y 20 K y estará situada en el interior de la cámara de vacío. Esta pantalla consistirá en una capa interna de cobre con un grosor compatible con los requerimientos de impedancia y suficientemente fina para minimizar las fuerzas inducidas por el campo magnético del tubo que la contiene y que además es un material de baja permeabilidad magnética, y buena resistencia mecánica, como el acero inoxidable. Entre 5 K y 20 K, el H_2 absorbido en la pantalla del haz tiene una presión de vapor que aumenta rápidamente cuando el cubrimiento se aproxima a una monocapa. Para evitar este inconveniente, la pantalla estará perforada con orificios que comunicarán el interior de la cámara por donde circulará el haz con el criostato a 1.9 K. [8]. En la figura 1.2 se muestra una fotografía de un prototipo de tubo con la pantalla interior perforada.

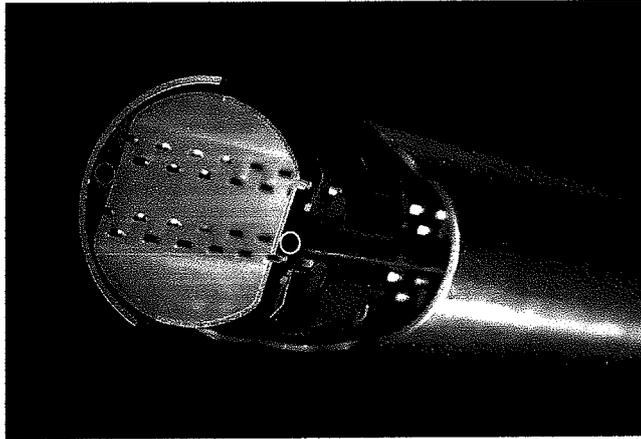


Figura 1.2 Fotografía de un prototipo del tubo con pantalla perforada por donde circularán los haces de protones en el futuro LHC.

Una parte del LHC, las secciones rectas y las áreas de los experimentos, funcionará a temperatura ambiente. En las cámaras de vacío de las secciones rectas se utilizarán tubos similares a los utilizados en los criostatos, i.e. de cobre OFHC colaminado o electro depositado en tubos de acero inoxidable. En la cámara de vacío interior donde se realizan los experimentos se utilizará el aluminio, por su transparencia a la radiación y por otras consideraciones como su coste y facilidad de mecanizado[9]. En la figura 1.3 se muestran las áreas de los experimentos.

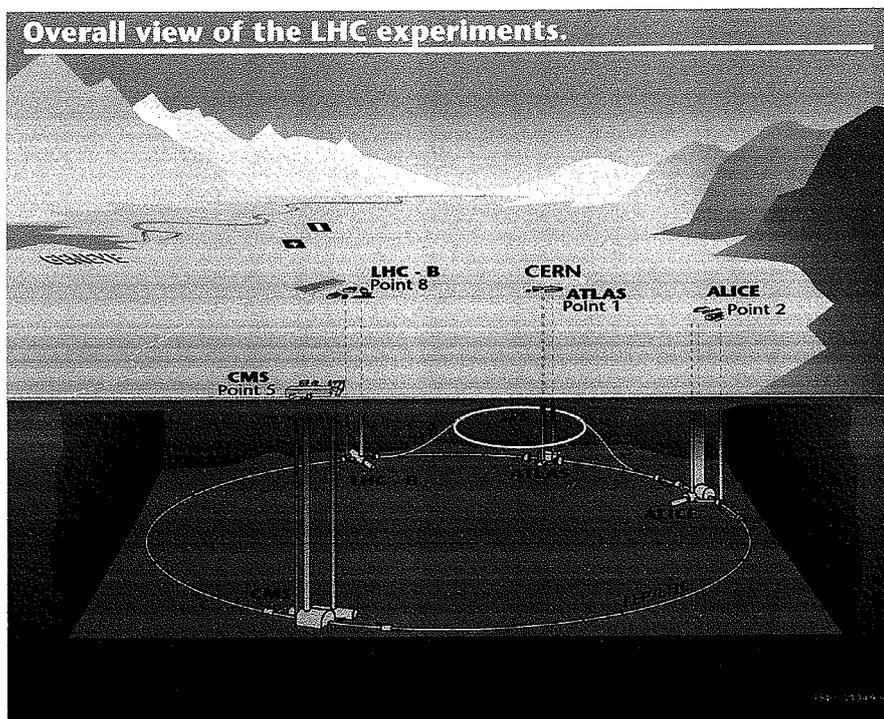


Figura 1.3 Vista del LHC y de las áreas de los experimentos CMS, ATLAS, ALICE y LHC-B.

1.2 Fenómeno de la desorción estimulada por iones en los aceleradores

Como ya se ha mencionado, una condición fundamental para el funcionamiento estable de los aceleradores es que las cámaras de vacío por donde circulan los haces de partículas se encuentren a una presión menor que 10^{-8} Pa. Al igual que en todos los sistemas de alto y ultra-alto vacío la presión límite alcanzable, así como la composición del gas residual, está limitada por los procesos de adsorción y desorción [10-13]. Por otra parte, los principales mecanismos de liberación de gases de las superficies internas en sistemas de ultra-alto vacío son la desorción térmica, la desorción inducida por el impacto de electrones, iones y fotones, la vaporización, la difusión de gas desde el sólido con su resultante desorción y la penetración de gas a través de las paredes [14].

Los problemas encontrados en el diseño de las cámaras de vacío de los aceleradores, con la complicación adicional al estar las superficies a temperaturas criogénicas han sido discutidos por Mathewson [15]. En las cámaras de vacío de los aceleradores de partículas la limitación de la presión se debe principalmente a los fenómenos de desorción estimulada por fotones, iones y electrones [16]. Por todo esto, las características del vacío de un acelerador de partículas están condicionadas por la desgasificación dinámica durante su funcionamiento y las posibles inestabilidades que podría provocar en el haz, con lo que la presión estática pasa a un segundo plano.

En el presente trabajo se ha estudiado la desorción estimulada por iones. Este fenómeno es una de las principales causas de desgasificación en los grandes colisionadores de hadrones y aceleradores de partículas, pero también en las máquinas de fusión (imposibilitando la obtención de la fusión) y, en general, en todos los sistemas de ultra-alto vacío en los que se produzcan plasmas que interaccionen con las paredes de las cámaras [17-21]. En el caso de los aceleradores de partículas, además este fenómeno limita la intensidad del haz de partículas. Las fases del proceso son como sigue: (1) antes de inyectar el haz de partículas en el acelerador, la presión residual del sistema de vacío debe ser inferior a 10^{-8} Pa, (2) cuando se inyecta el haz de protones y se incrementa su corriente, su interacción con el gas residual produce iones que son repelidos hacia las paredes y producen el aumento del gas residual (3) al incrementar de nuevo la intensidad del haz, se producen más iones a partir del gas residual que se ha incrementado y así se produce un fenómeno de avalancha que hace

imposible el funcionamiento del acelerador [17, 22]. Este fenómeno se observó, por primera vez, en el anillo de almacenamiento de iones, ISR (Ion Storage Ring), del CERN [23]. Además, este fenómeno produce un cambio en la composición del gas residual. En condiciones estáticas, en la composición del gas residual del vacío último, se encuentra principalmente H_2 y algunas trazas de CO , CO_2 y CH_4 . Cuando comienza la ionización del gas residual debida a la interacción del haz de protones, la mayoría de los iones provienen del H_2 , con masa 2. Sin embargo, cuando estos iones inciden en las paredes desorben moléculas más pesadas, por ejemplo en el ISR se observó el aumento de la presión parcial del CO , y debido que la sección eficaz de ionización por el haz de protones para las moléculas del gas residual más pesadas es mayor, se producen más iones pesados, que son más eficientes para desorber las moléculas adsorbidas en las paredes de las cámaras, es decir que el fenómeno se reproduce más rápidamente, y de ahí el nombre de avalancha o 'pressure bump'.

Para el proyecto del LHC, en 1996 se realizó un análisis teórico de la estabilidad en colisionadores superconductores de protones de altas energías en presencia del fenómeno de desorción estimulada por iones [24]. Para que el sistema sea estable las superficies tendrán que desorber el menor número posible de moléculas y la velocidad de bombeo tendrá que ser suficiente para evacuar las moléculas desorbidas. En este estudio se define la eficiencia de desorción estimulada por iones, η_i , como el número neto de moléculas desorbidas del gas i , por cada ión incidente sobre la pared. El límite de estabilidad se expresa mediante la condición de que el producto de la intensidad del haz de protones acelerados I por la eficiencia de desorción tiene que ser menor que un valor crítico dado por la velocidad efectiva de bombeo del sistema, S_{eff}

$$(\eta_i I)_{crit} = \frac{e}{\sigma} S_{eff} \quad (1.1)$$

donde e es la carga del electrón y σ la sección de ionización de las moléculas del gas residual en fase gas para protones de alta energía. En las partes que operan a temperaturas criogénicas, las paredes de las cámaras de vacío ofrecen un sistema de bombeo lineal con una alta velocidad de bombeo efectiva y de esta forma el valor crítico se ve incrementado. Para el H_2 la estabilidad estará asegurada si el producto $\eta_i I$ no excede de 1300 A, mientras que para el CO este valor es de 700. Para un valor inicial típico de η_i de alrededor de 5 moléculas/ion, el producto $\eta_i I$ es inferior al valor crítico, sin embargo, a medida que aumentan las capas adsorbidas en la superficie, aumenta el valor de la eficiencia de desorción alcanzando valores de 10^4 moléculas/ion para varias monocapas [25]. Esto implica que inicialmente la superficie

interior de la pantalla del haz tendrá que estar lo mas libre posible de gases que puedan desorberse.

En las zonas del colisionador que operan a temperatura ambiente, en particular las zonas de los experimentos donde los haces colisionan, no está garantizada la estabilidad de la presión residual. En estas zonas la velocidad de bombeo efectiva es menor, pues la distancia entre las bombas es mayor que en el resto de las secciones y además no se puede contar con el efecto de bombeo lineal criogénico que ofrecen las paredes a temperatura del helio líquido. Otro problema añadido es que, debido al difícil acceso a estas zonas que se encuentran en el interior de los equipos experimentales, existe la posibilidad de que algunas secciones no sean expuestas a los ciclos térmicos necesarios para reducir la degasificación, o bien que la temperatura de calentamiento sea lo menor posible, pues el sistema de vacío se encuentra rodeado de complejos sistemas electrónicos.

Con el propósito de evaluar la estabilidad del LHC en las zonas a temperatura ambiente, se realizaron estudios y simulaciones de la evolución de la presión del sistema de vacío del colisionador en las condiciones más aproximadas a las reales [26-28]. Pero en todos los estudios teóricos y simulaciones es fundamental la cuantificación de la **eficiencia de desorción**, η , y su valor dependerá de la energía y las masas de los iones que inciden y del blanco adsorbidos en las paredes de la cámara, procedentes del gas residual. La energía varía según la óptica del haz y la masa del ion. Los iones más ligeros experimentarán una mayor aceleración e interaccionarán con las superficies a más alta energía que los iones más pesados; en 1999 se realizó un estudio teórico obteniendo valores desde cientos de eV hasta decenas de keV, dependiendo de la zona del acelerador [29, 30].

Como se puede deducir de lo expuesto hasta aquí, uno de los parámetros más importantes a determinar es la eficiencia de desorción estimulada por iones para los materiales candidatos a la construcción del colisionador, en las mismas condiciones de temperatura que se encontrarán y utilizando iones incidentes en el campo de energías calculado para el LHC.

1.3 Antecedentes de estudios de desorción estimulada por iones

Desde la observación en el ISR de los incrementos de presión, llamados 'pressure bumps' o avalanchas, se han realizado estudios y medidas de η . Estas medidas se realizaron a temperatura ambiente [31-34] durante el periodo de funcionamiento del ISR. Cuando se aprobó el proyecto LHC, también se realizaron a temperaturas criogénicas [25, 35, 36]. Como la estabilidad en las zonas a temperatura criogénica esta asegurada, la presente investigación se ha focalizado hacia los **estudios realizados a temperatura ambiente**.

Acerca de las investigaciones previas de la desorción estimulada por iones, en los años 70 se realizaron varios trabajos en el CERN. Como ya se ha comentado anteriormente, esto fue debido a la importancia de este fenómeno en la estabilidad del colisionador ISR. El objetivo de los trabajos realizados en esa época era encontrar los materiales para los sistemas de vacío y los tratamientos de los mismos que asegurasen la estabilidad del colisionador, mediante la disminución de la eficiencia de desorción [37, 38]. En este colisionador todo el sistema de vacío estaba a temperatura ambiente y la energía de los iones incidentes en las paredes de las cámaras de vacío se estimó en 2 keV. En 1976 se midieron las eficiencias de desorción del titanio, aluminio y acero inoxidable 316LN, todos ellos materiales tecnológicos utilizados para el ISR [34]. Las medidas se realizaron con un cañón de iones de $^{15}\text{N}_2^+$ y la energía de los iones incidentes utilizados en los experimentos iba desde 0.5 a 3 keV. Se observó que el bombardeo con iones producía una significativa desorción de H_2 , CH_4 , CO y CO_2 . Se determinaron las eficiencias de desorción estimulada por iones para cada gas y para cada material en las condiciones siguientes:

- (1) Antes de hornear el sistema que contenía las muestras
- (2) Después de calentar el sistema a 300°C y a 200°C , durante periodos de diferente duración: 6, 12, 18 y 24 horas.

Para cada tratamiento se utilizó un grupo de muestras nuevo. También se realizaron medidas en las diferentes muestras antes y después de limpiar la superficie mediante una descarga de argón o de $^{14}\text{N}_2$, en las muestras no horneadas y después de un tratamiento térmico durante 24 horas a 300°C . Por último, se realizaron medidas en muestras expuestas a plasmas de 90% argón y 10% oxígeno, pero esta descarga se realizó en un sistema externo. Antes de calentar se determinaron valores de eficiencia total del orden de 20 moléculas/ión. Después de los tratamientos a 300°C , siendo el más eficiente el de 24 horas de duración, este valor se reducía a 5 moléculas/ión. Para los ciclos a 200°C , se observaron diferencias menos significativas

entre los diferentes tiempos de tratamientos térmicos, siendo también en este caso el ciclo de 24 horas de duración es el más eficiente con un resultado de una eficiencia total del orden de 9 moléculas/ión. En general los valores de η_{H_2} y η_{CO} resultaron 10 veces mayores que η_{CO_2} y η_{CH_4} independientemente de la temperatura y tiempo de tratamiento térmico. En el caso de la limpieza de las superficies mediante el plasma de argón, el valor de la eficiencia total era un orden de magnitud menor que el mínimo medido después del horneado a 300°C. Sin embargo, después de este tratamiento se observó la desorción de argón implantado en la superficie. Para el caso de la descarga con nitrógeno, los resultados obtenidos eran similares, pero la desorción observada para la masa 28 aumentaba debido a la implantación de nitrógeno en la superficie. Esto se comprobó mediante el análisis Auger de la superficie, que revelaba una concentración de nitrógeno del orden del 45 %. La descarga gaseosa externa de 90% argón y 10% oxígeno reducía el valor de la eficiencia total a 2.46 moléculas/ión. Después de las descargas gaseosas se hornearon las muestras a 300°C durante 24 horas y se midió un valor de η total de 1.86 moléculas/ión siendo el valor de $\eta_{CO} = 0.49$ moléculas/ión, el mayor de entre los gases medidos.

En 1976 se realizaron medidas en Inconel 600 e Inconel 625, materiales de interés en la construcción de las cámaras de vacío de los reactores de fusión [39] llegando a conclusiones similares a las anteriores en cuanto a la eficiencia de los tratamientos térmicos y limpieza por descarga de gases. En este caso, además de experimentar con los plasmas de argón y nitrógeno, también se utilizó plasma de hidrógeno. Después de exponer las muestras a este plasma se observó un aumento relativo de la desorción de CH_4 , que se asociaba a la implantación de iones de hidrógeno en el material y su posterior desorción como metano al reaccionar en la superficie con el C. En ese mismo año se realizó otra serie de medidas en acero inoxidable, cobre OFHC, titanio y aluminio [31] con iones incidentes de K^+ en el campo de energías de 0 a 2 keV. Se observó que los valores de η_i medidos para cada gas i , aumentaban con la energía de los iones incidentes, tanto para las muestras antes del horneado como después de un horneado de 24 horas a 300°C. Los resultados con estos iones, K^+ , resultaron similares a los obtenidos en las medidas precedentes con iones de $^{15}N_2^+$, pues la diferencia de la masa de estos iones es relativamente pequeña.

Para los materiales de interés tecnológico citados en los párrafos anteriores, se realizó un estudio semejante de desorción estimulada por iones de K^+ y electrones, con energía incidente de 1400 eV, comparando el efecto de la temperatura de horneado en la eficiencia de

desorción [33]. La similitud de los resultados obtenidos para todos los materiales se explicó asumiendo la existencia de una capa superficial de óxido porosa que presenta una gran absorción de gases.

Con el objetivo de explicar la evolución en la composición del gas residual durante los aumentos de presión producidos en el ISR, se investigó la desorción estimulada por iones de diferente masa [32]. El material estudiado fue el acero inoxidable en el que se realizaron experimentos a varias temperaturas (300 K, 77 K, 4,2 K). En este trabajo se determinó la eficiencia de desorción relativa al hidrógeno, o sea que para un gas i la eficiencia de desorción relativa se define como η_i/η_{H_2} . Según los resultados obtenidos, los iones incidentes más pesados son más eficientes en desorber moléculas, y la eficiencia es mayor para las moléculas más pesadas, como el CO y el CO₂. No se observó influencia de la temperatura de la superficie en la eficiencia de desorción, excepto para los casos en que se modificaba el cubrimiento de la superficie debido al bombeo criogénico.

También en los años 70, en otros laboratorios aparte del CERN, se realizaron estudios de desorción estimulada por iones en materiales de interés en la construcción de aceleradores de partículas y reactores de fusión, con el objetivo de encontrar materiales y tratamientos para obtener la menor eficiencia de desorción. Se estudiaba el valor de eficiencia total para comparar entre los diferentes tiempos y temperaturas de horneado, como se ha explicado previamente, y también se estudiaba la influencia de los tratamientos de limpieza de las muestras. Por ejemplo, se comparaba el efecto sobre el acero inoxidable del tratamiento de desengrasado y de limpieza ácida mediante un concentrado de HF. En los resultados se observó una influencia significativa en el valor de la eficiencia de desorción de estos procesos de limpieza. Las muestras se estudiaban mediante la interacción de iones de argón a 1000 eV y también mediante desorción estimulada por electrones de 500 eV [40].

Con el objetivo de estudiar el mecanismo de la desorción inducida por iones, en 1980 se estudió la influencia, en el valor de η_i , del acero inoxidable 304L, cuando su superficie se exponía previamente a diferentes gases [41]. Los experimentos se realizaban a temperatura ambiente, con iones de argón a una energía ~520 eV. La influencia más importante en la desorción se observaba después de la exposición de la superficie a H₂O y a O₂. El incremento de η_i después de exponer la superficie a estos gases mostraba que el mecanismo de la desorción inducida por iones estaba gobernado por un mecanismo más complejo que un

simple proceso de adsorción-desorción, donde las moléculas de las especies expuestas mantienen su identidad. El modelo propuesto explica el cambio de η_i en términos de las reacciones químicas en la capa de óxido del acero inoxidable.

El estudio de la interacción de iones con materiales también es fundamental en otros campos como por ejemplo en la pulverización catódica para depositar capas finas. En 1981 se revisaron los procesos físicos relevantes cuando se utiliza esta técnica y entre éstos se encuentra la desorción estimulada por iones de los gases adsorbidos en la superficie [42]. La energía de los iones incidentes en ese estudio es del orden de 1 keV.

Como algunos sistemas de ultra-alto vacío no pueden ser horneados 'in-situ', con el fin de conseguir la menor tasa de degasificación, la elección del material y su tratamiento en estos casos es aún de mayor importancia. Con el propósito de obtener el material más apropiado para cada aplicación, se han realizado estudios comparativos entre diferentes materiales expuestos al mismo tratamiento, por ejemplo entre el acero inoxidable 304 y el aluminio 6061/63, aunque en estos casos sólo se ha comparado la degasificación térmica [43].

En definitiva, en los estudios realizados hasta el presente no se han encontrado los valores de las eficiencias de desorción del aluminio y cobre OFHC en las condiciones que interesan para el proyecto LHC, es decir, a temperatura ambiente, para iones incidentes a 3 keV y cuando el material no se somete a ningún tratamiento térmico, es decir, en condiciones 'as received' o con tratamientos térmicos a temperaturas inferiores a 200°C.

1.4 Objetivo

El trabajo de investigación tecnológico desarrollado en esta tesis surge de la necesidad, entre otras, de obtener condiciones estables de presión y bajas tasas de desgasificación inducida en los grandes sistemas de ultra-alto vacío, como son los aceleradores de partículas de altas energías, anillos de almacenamiento y máquinas de fusión, que aseguren su correcta operación. Como ya hemos indicado uno de los fenómenos que provoca la inestabilidad de su funcionamiento es el aumento de la presión residual debido a la interacción de iones con las paredes de las cámaras de vacío, fenómeno conocido como **desorción estimulada por iones**. Por ello el objetivo básico de la presente investigación ha sido el de determinar los parámetros de la desorción inducida por iones de argón en materiales de interés tecnológico Al y Cu expuestos al vacío residual y diferentes tratamientos térmicos con el **fin de reducir al mínimo las tasas de desgasificación**.

El criterio de selección de los materiales utilizados para la construcción de los tubos por donde circulará el haz de protones se basa en diferentes parámetros como el coste, la longitud de radiación, las propiedades mecánicas, las propiedades eléctricas y de forma muy especial, en sus características de desgasificación bajo el impacto de partículas o térmicamente. Los materiales investigados en este trabajo han sido: **cobre OFHC, aluminio y cobre OFHC electro depositado**. Estos materiales son de interés porque en las regiones de inyección de haces al acelerador, el apantallamiento del haz consiste en un tubo de acero inoxidable con un recubrimiento interior de Cobre OFHC (Oxygen Free High Conductivity) colaminado o electro depositado; por otra parte, el aluminio se utilizará en las zonas experimentales del colisionador. El objetivo específico de esta investigación han sido el estudio de los tratamientos térmicos de superficies de cobre OFHC y aluminio de para la reducción de las tasas de desgasificación por desorción estimulada por iones.

Según se ha mencionado en los experimentos realizados para estudiar la estabilidad en el ISR, el resultado de la eficiencia de desorción estimulada por iones para materiales a temperatura ambiente concluía que el valor de η total, como era de esperar, es mayor para las superficies no tratadas térmicamente que para las superficies expuestas a ciclos de horneado o a limpieza por plasma de argón. En esos casos, los ciclos térmicos se realizaban a 200°C y

300°C. En este trabajo los ciclos térmicos se realizarán a temperaturas inferiores, a las que hasta el momento no se ha realizado ningún estudio.

En el laboratorio hemos realizado las medidas con iones de argón. Por una parte porque es conveniente utilizar gases neutros para evitar reacciones químicas entre los adsorbatos y el ion incidente y, de otra, la elección de este gas se basa en que su masa atómica (40 uma.) es la más parecida al ion más pesado que puede producirse a partir del gas residual, i.e. el CO₂ (44 uma.). Es evidente que la desorción estimulada por iones es mayor para iones con mayor masa atómica, pues la desorción, en principio, obedece al intercambio energético producido en el choque inelástico entre el ion incidente y el adsorbato [32]

En este proyecto de investigación se abordan otros objetivos más específicos con el fin de ampliar el conocimiento de los parámetros de la desorción a materiales y tratamientos que no había sido abordados previamente. Dentro de éstos destaca estudio de la disminución de la eficiencia de desorción, cuando el material se expone a ciclos térmicos durante 24 horas a hasta temperaturas de 200°C. Otro objetivo ha sido determinar, la eficiencia de desorción para energía del ion incidente previamente determinadas para el LHC de 3 keV, pues en los casos estudiados hasta el presente en materiales a temperatura ambiente, los iones incidentes tenían menor energía. En esta investigación se introduce un nuevo método de estudio de la desorción estimulada por iones que consiste en investigar la variación de la desorción en función del tiempo de bombardeo de la superficie, es decir, en función de la dosis de iones incidentes. Con este nuevo tipo de medidas se puede predecir la evolución de la eficiencia de desorción en función del tiempo de funcionamiento del sistema estudiado, ya sea un acelerador de partículas o anillo de almacenamiento o bien una máquina de fusión.

Como se ha mencionado ya, en el CERN se está desarrollando el proyecto LHC, y la investigación presentada en esta tesis de la desorción estimulada por iones es de gran importancia para prevenir la inestabilidad en su funcionamiento. Además, este fenómeno está estrechamente relacionado con la intensidad máxima obtenible del haz de partículas almacenado en el colisionador. Este estudio también es de aplicación a la tecnología de vacío en general y, muy especialmente, a la preparación de superficies mediante pulverización catódica y deposición por plasma.

La parte experimental de esta tesis se ha desarrollado en el Grupo de Vacío del CERN, pero con la dirección de tesis, análisis e interpretación de resultados en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC). Es de señalar la gran colaboración entre la dirección de la tesis y el laboratorio del CERN.

1.5 Presentación de la memoria

La presente memoria se ha organizado en 7 capítulos. El **capítulo 1** contiene la **introducción, los antecedentes y el objetivo** de esta investigación, el estado actual de la desorción inducida por iones y la investigación a desarrollar, objetivo de esta tesis. En el **capítulo 2**, se explican las **bases teóricas** del fenómeno de la interacción de iones con superficies, de la interacción del gas residual con las superficie y la cinética de los fenómenos de desorción. En los **capítulos 3 y 4** se describen el **sistema experimental y el método de medida** de la eficiencia de desorción, además de las medidas para el calibrado del analizador para gases residuales y de la velocidad de bombeo de cada gas, también se analiza la **fiabilidad e incertidumbre de las medidas**. A continuación, en el **capítulo 5** se exponen los **resultados de la eficiencia y sección eficaz de desorción** y la **discusión** sobre la investigación realizada en los diferentes materiales de interés tecnológico, el aluminio, el cobre OFHC y el cobre electro depositado. Los **resultados de las medidas de caracterización** de las muestras mediante XPS y SIMS también se exponen en este capítulo. El **modelo propuesto** como explicación de la fenomenología de adsorción, desorción y reacciones de superficie estimuladas por iones, se presenta en el **capítulo 6**. En el **capítulo 7** se presentan las **conclusiones generales** de este trabajo de investigación. Se incluyen al final de la memoria, la lista de **símbolos** y la **bibliografía**. Por último, se citan las **publicaciones y comunicaciones** presentadas y relacionadas con este trabajo.

2. FUNDAMENTOS TEORICOS

2.1 Interacción de iones con superficies

En este capítulo se exponen los fenómenos que tienen lugar durante la interacción de iones con superficies. Un aspecto básico en la presente investigación es la desorción de los ‘adsorbatos’ por el impacto iónico, lo que podemos identificar como ‘pulverización superficial’. Se comentan con mayor detalle las principales características del proceso de la pulverización catódica, ya que está más implicado con el modelo propuesto de los resultados obtenidos en esta investigación.

2.1.1 Fenomenología de la interacción de iones con superficies

En la interacción de partículas, cargadas o neutras, con superficies intervienen fenómenos físicos y químicos. Cuando un ión se aproxima a una superficie puede ocurrir su neutralización, con la consiguiente emisión de electrones [1], y durante las siguientes colisiones con los átomos del material, el ión puede transferir suficiente energía como para desplazar los átomos de la red (daño por radiación) y liberar átomos de la superficie o del sólido (pulverización catódica o “sputtering”). Finalmente el ion se queda atrapado en el material o es re-emitado debido a un cambio de cantidad de movimiento [2, 3]. El fenómeno analizado en este trabajo es el aumento de la presión de los gases residuales debido a la interacción de los iones con el material, que forma parte de las paredes interiores del sistema, con la consecuente liberación de moléculas o átomos adsorbidos en la superficie o absorbidos en el sólido, proceso conocido como **desorción estimulada por iones**. Además de este fenómeno, que es el objetivo de esta tesis, los efectos observados cuando se produce la interacción ión-sólido se pueden dividir según dos procesos básicos [4]:

1) **Procesos elásticos**: que consisten en la transferencia de cantidad de momento del ión incidente al átomo del sólido sin cambio de los estados electrónicos internos. Las consecuencias de estas colisiones son:

- Retro-dispersión del ión incidente
- Pulverización catódica o “sputtering” de los átomos o moléculas adsorbidas de la superficie
- Daño por radiación
- Penetración y atrapamiento del ión incidente

2) **Procesos inelásticos:** que ocurren cuando se producen cambios de los estados internos del ión incidente y/o del átomo del sólido durante el impacto. Efectos de esta clase de proceso son:

- Neutralización del ión incidente
- Emisión de electrones e iones del blanco
- Excitación de los electrones ligados al ión incidente y al átomo del sólido con la subsiguiente foto-emisión o auto-ionización

Las características de cada uno de estos procesos dependen de la energía del ión incidente y de la estructura cristalográfica del blanco. En particular, la cara cristalográfica de la superficie expuesta puede afectar a la retro-dispersión, pulverización catódica, atrapamiento y emisión de electrones a cualquier energía del ión incidente. En este trabajo no se considera el efecto de la estructura cristalográfica, pues los materiales estudiados son policristalinos y, por tanto, las superficies expuestas a los iones no presentan direcciones cristalinas definidas. En el intervalo de energías del ion incidente próximo a la utilizada en este trabajo (3 keV), la importancia de cada mecanismo durante la interacción ion-superficie es la siguiente [4]:

- la **retro-dispersión** de los iones incidentes es menos probable comparada con la retro-dispersión a energías de iones más bajas.
- La probabilidad de **atrapamiento** se aproxima a la unidad.
- La distancia internuclear más próxima durante la colisión es mucho menor que el espaciado interatómico en el sólido, entonces las distancias de **penetración** son relativamente grandes (> 100 constantes de red).
- En caso de tratarse de sólidos cristalinos, el atrapamiento y penetración estarían influenciados por el efecto conocido como **canalización**, que consiste en la focalización de los iones que inciden a lo largo de ciertas direcciones del cristal.
- La **pulverización catódica** o “sputtering” y el **dañado** producido por las colisiones de los iones incidentes con los átomos del sólido se incrementan con la energía.
- La velocidad de los iones incidentes es suficiente para producir la **excitación de los electrones ligados al ión incidente y al sólido**, en particular para las colisiones que se producen con un gran ángulo de incidencia.

2.1.2 Pulverización catódica

Entre los fenómenos de interacción de iones con superficies, probablemente la pulverización catódica o "sputtering" es el más extensamente estudiado. Este fenómeno es de importancia en diversos campos, como por ejemplo en física de vacío, física de superficies, análisis de superficies, capas finas, microscopía electrónica, colisiones atómicas, implantación de iones y física de plasmas. Por esta razón, para facilitar la comunicación interdisciplinar acerca de este fenómeno, se han realizado recopilaciones en las que se recoge la información experimental y teórica disponible hasta el momento de su primera publicación, y muestra las aplicaciones de este proceso [5-7].

Hace más de un siglo se observó, por primera vez, el fenómeno de la pulverización catódica o "sputtering"; esto se produjo en el cátodo de un tubo de descarga gaseosa dando lugar al oscurecimiento del vidrio que contenía el plasma, debido a la deposición del material evaporado del cátodo por el impacto de los iones, y de ahí viene el nombre de este fenómeno [8]. La pulverización catódica consiste en sublimar átomos de una superficie debido al bombardeo con partículas energéticas, que pueden ser iones, átomos neutros, neutrones, electrones o fotones energéticos. La erosión producida en el material se caracteriza por la **eficiencia de pulverización Y** , que indica el número de átomos sublimados de la superficie del sólido por partícula incidente. Entre las partículas emitidas predominan los átomos neutros en su estado fundamental y, generalmente, menos de un 5% son iones positivos y negativos. Una cierta fracción puede ser emitida como grupos de átomos. Cuando se mide Y sólo se incluyen los átomos sublimados del sólido, mientras que las partículas incidentes, que son reflejadas o re-emitidas no se tienen en cuenta [4].

El fenómeno de la pulverización catódica puede dividirse en dos clases: la pulverización física y la química o reactiva [6]. En el caso de la pulverización química hay una reacción entre el ión incidente y el material, y se forman compuestos que pueden desorberse. En este caso, la energía cinética del ión incidente es de menor importancia. Por otra parte, la pulverización física resulta de la colisión entre el ión incidente y el átomo de la red, y el proceso depende de la energía del ión incidente [9, 10]. En la mayoría de los experimentos que se realizan en este campo de investigación se utilizan iones de gases inertes para evitar la influencia de las reacciones químicas, como es el caso del presente trabajo.

Después de las primeras observaciones de la pulverización catódica, y con el fin de obtener más resultados acerca de este fenómeno se utilizaron técnicas de descarga gaseosa [11]. Sin embargo, con la utilización de esta técnica no se podían obtener resultados acerca de la influencia de los parámetros que determinan el proceso, tales como la naturaleza y carga del ión incidente, energía del ión y el ángulo de incidencia con la superficie [6].

La eficiencia de pulverización, Y , depende de la energía del ión incidente, de su masa, ángulo de incidencia, masa de los átomos del blanco, de sus propiedades cristalinas y la orientación de la superficie expuesta a la interacción, de la energía de enlace en la superficie del blanco y de la geometría del experimento, pero es independiente de la temperatura [7]. Los valores experimentales de Y suelen estar en el intervalo de valores de 10^{-5} a 10^3 átomos por ión incidente.

El mecanismo que predomina en la pulverización de los blancos metálicos se conoce comúnmente como pulverización “knock-on” [9, 10, 12]. Consiste en una cascada de colisiones atómicas elementales donde el ión incidente choca con los átomos del blanco en su posición de equilibrio, de manera que son desplazados dentro del sólido, producen más colisiones y, eventualmente, causan la expulsión de átomos de la superficie del blanco o del sólido. En la figura 2.1, se ilustran cualitativamente los tres fenómenos de pulverización por colisiones entre los iones incidentes y los átomos del sólido:

1. El régimen “knock-on” simple, cuando los iones incidentes transfieren la energía a los átomos del blanco, que serán expulsados de la superficie del sólido después de algunas colisiones más, si superan las fuerzas de enlace. En este caso el ion incide directamente con el átomo del sólido que será expulsado.
2. El régimen de cascada lineal, cuando el átomo que recibe el impacto del ión incidente tiene suficiente energía para generar otros impactos secundarios o de orden superior en otros átomos, de los cuales algunos pueden aproximarse a la superficie del blanco y superar la barrera para ser expulsados.
3. El régimen “spike”, similar al régimen de cascada lineal, pero con mayor densidad de átomos en movimiento.

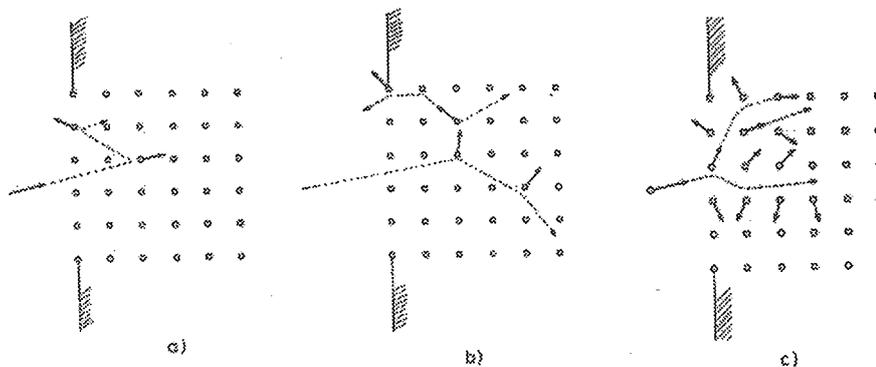


Figura 2.1 a-c. Tres fenómenos de pulverización por colisiones elásticas. a) El fenómeno de “knock on” simple. Los átomos del sólido que colisionan con el ión incidente reciben suficiente energía para ser pulverizados, pero no generan cascadas. b) El régimen de cascada lineal. Los átomos que interaccionan con el ión incidente tienen suficiente energía para chocar contra otros átomos del sólido, pero las colisiones entre átomos en movimiento son poco frecuentes. c) El régimen “spike”. La densidad de los átomos que interaccionan con el ión incidente generan otras colisiones en un cierto volumen del sólido (el volumen “spike”) en el cual la mayoría de los átomos están en movimiento.

En las figuras 2.2 y 2.3 se muestran algunos resultados de la eficiencia de pulverización en blancos de Al y Cu, respectivamente, para diferentes iones incidentes, en función de su energía. Se observa en estas figuras, una energía umbral menor que 0,1 kV, a partir de la cual se produce la pulverización del material. Desde su valor inicial, la eficiencia crece rápidamente con la energía del ion incidente hasta valores de 1 kV, y entre 10 kV y 100 kV el aumento de la eficiencia es más lento. Dependiendo de la masa del ion incidente, se observa una disminución de la eficiencia de pulverización. En el caso de iones de argón incidentes a 3 kV, la eficiencia de pulverización es de 6 y 5 átomos/ion, para aluminio y cobre respectivamente, este valor se utilizará en la discusión de los resultados de este trabajo de investigación.

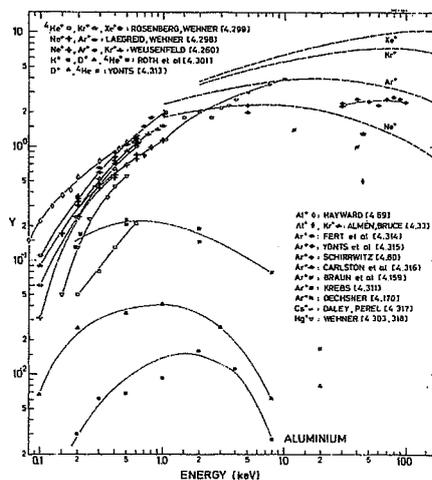


Figura 2.2 Medidas de la eficiencia de pulverización en blancos de Al [7].

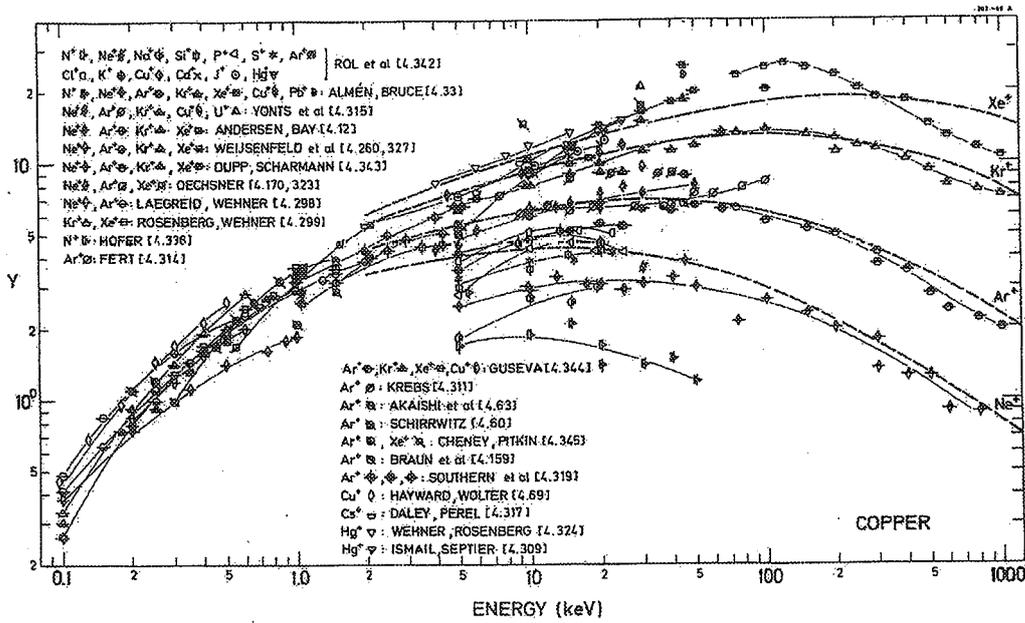


Figura 2.3 Medidas de la eficiencia de pulverización en blancos de Cu [7].

Para ilustrar el efecto de la pulverización catódica o “sputtering” de un material, en la figura 2.4 se muestran los resultados de una simulación por el método de Monte Carlo realizada para iones de argón incidentes a una energía de 4 keV en un blanco de átomos de Cu distribuidos aleatoriamente. En la figura se muestra la trayectoria del proyectil incidente (a) es la trayectoria de 10 partículas incidentes, (b) es la distribución resultante del retroceso, mientras en (c) se muestran los eventos de pulverización resultantes de 50 iones incidentes. Se muestra claramente que la mayoría de las partículas pulverizadas se originan en la primera o segunda capa de átomos de la superficie.

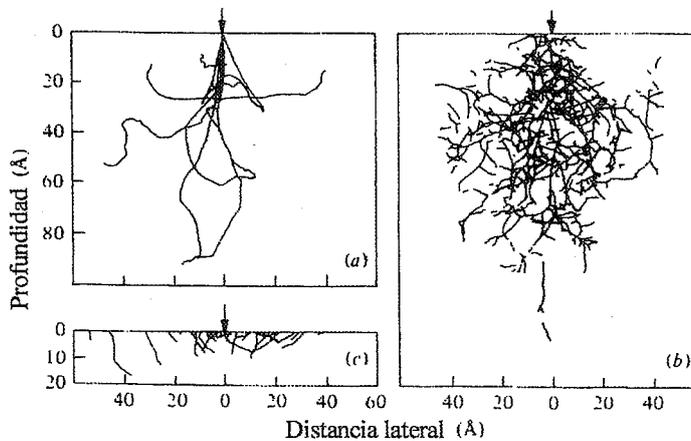


Figura 2.4 Resultados de cálculos utilizando el método de Monte Carlo para iones de argón a 4 keV incidentes en un blanco de átomos de cobre distribuidos aleatoriamente. (a) muestra la trayectoria de 10 partículas incidentes, (b) la distribución resultante del retroceso y (c) los eventos de pulverización resultantes de 50 iones incidentes.

Sigmund desarrolló una teoría analítica semi-empírica suponiendo que el efecto está dominado por la cascada más lenta de átomos de retroceso [13]. Esta teoría es más simple para un blanco consistente en átomos idénticos distribuidos de forma aleatoria. Experimentalmente, también es más sencillo el estudio de blancos elementales limpios para la caracterización y normalmente se toman muestras policristalinas para aproximarse al modelo aleatorio. Según estas consideraciones Sigmund demostró que una teoría de colisiones múltiples resultaría en una función para la eficiencia de pulverización catódica S (número de átomos pulverizados por ión incidente) en función de la energía que podría expresarse de forma:

$$S(E) = AF(x, E) \quad (2.1)$$

Siendo $F(x, E)$ una función de la energía depositada dependiente de la distancia x respecto a la superficie. De esta manera la pulverización depende de la cantidad de energía impartida a la superficie ($x = 0$). El parámetro A , que depende de la naturaleza del material del blanco, viene dado por:

$$A = \frac{0.042}{NU_0} \quad (2.2)$$

donde N es la densidad atómica del material del blanco (en unidades de \AA^{-3}) y U_0 la energía de enlace de los átomos de la superficie, tomada normalmente como la energía de sublimación del material. Además la función de la energía impartida puede ser escrita como:

$$F(0, E) = \alpha N S_n(E) \quad (2.3)$$

con $S_n(E)$ el potencial de frenado nuclear, que se toma normalmente para el rango de energía de interés, siendo en este caso dominado más por el frenado elástico (pérdida de energía por la dispersión) que por el frenado electrónico, mientras que α es un parámetro dependiente de la relación de la masa del átomo del blanco M_2 y la masa del ión incidente M_1 . La evaluación final de estas funciones requiere la utilización de una forma específica para la sección eficaz de dispersión elástica utilizada para determinar el frenado elástico. Sigmund utiliza una parametrización simple de estos y a bajas energías (i.e. energías < 1 keV) el resultado es particularmente simple y conduce a la expresión:

$$S(E) = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \left(\frac{T_{\max}}{U_0} \right) \quad (2.4)$$

donde T_{max} es la máxima energía de retroceso de los átomos del blanco y el factor α se muestra en la figura 2.5 en función de la relación de masas para bajas energías. Para energías más altas la expresión de $S(E)$ es más compleja. Sin embargo, esta teoría permite comparar el efecto que tiene en la eficiencia de pulverización, el cambio de la especie y energía del ión incidente y el material del blanco.

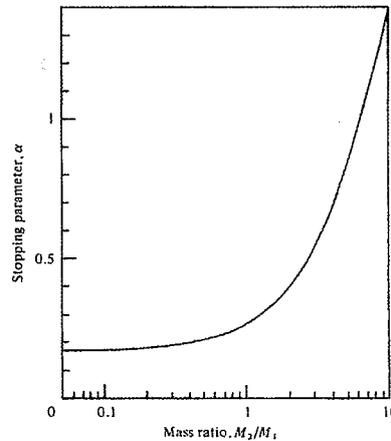


Figura 2.5 Factor α en función de la relación de masas para bajas energías

Como ejemplo, la dependencia de la pulverización del cobre con iones de argón se muestra en la figura 2.6, que muestra la predicción de la fórmula para bajas energías (líneas a trazos) y la fórmula para energía alta (línea continua) y una recopilación de algunos resultados experimentales de blancos policristalinos. Es importante notar como la expresión anterior para la eficiencia de pulverización es sólo válida para energías muy bajas y, en general, la dependencia con la energía es más pequeña. En efecto, a energías más altas la eficiencia de pulverización disminuye otra vez.

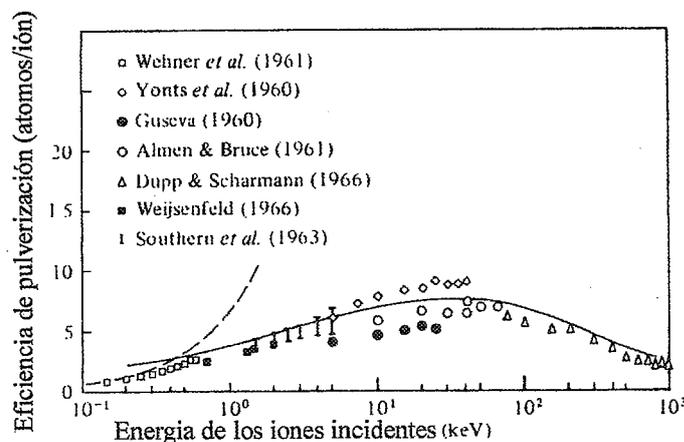


Figura 2.6 Recopilación de datos experimentales de eficiencia de pulverización de Cu por átomos de argón a varias energías comparados con la teoría utilizando la fórmula para bajas energías (línea a trazos) y la fórmula más general para altas energías (línea continua)

La variación en la eficiencia de pulverización catódica con el material esta notablemente influenciada por la energía de enlace de la superficie, aunque otros factores como la relación entre las masas M_2/M_1 y la sección eficaz de la dispersión elástica también intervienen. Para energías más altas de los iones incidentes, la eficiencia de pulverización catódica en función de la energía, $S(E)$, se escribe de la forma:

$$S(E) = \beta U_0 \quad (2.5)$$

β es una función del número atómico de los átomos del blanco y U_0 la energía de enlace de los átomos de la superficie. En la figura 2.7 se muestra el cálculo de β a partir de la fórmula para altas energías de Sigmund como una función de Z para los iones incidentes de 1 keV a 5 keV de Ne^+ , Ar^+ y Xe^+ . Evidentemente la dependencia de β con Z no es muy fuerte excepto para los elementos ligeros donde los iones incidentes más pesados producen un incremento en la pulverización catódica. Este efecto disminuye según el ión incidente se hace más pesado que los átomos del blanco, en particular para los iones de energías más bajas.

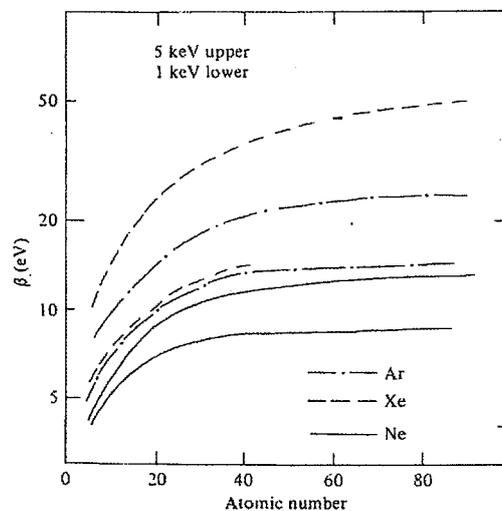


Figura 2.7 Valores calculados de β para iones de neón, argón y xenón de 1 keV y 5 keV en función del número atómico de las especies del blanco.

Por otra parte la eficiencia de pulverización de diferentes materiales varía sustancialmente; como ejemplo se muestran en la figura 2.8 medidas de eficiencia de pulverización catódica de varios blancos para iones incidentes de Xe^+ a 400 eV. También se muestran los valores teóricos, que incluyen los valores estimados de U_0 , en general, se puede ver que existe un buen acuerdo. La energía de enlace de los átomos en la superficie es, como se esperaba, un parámetro determinante en la eficiencia de pulverización relativa de diferentes blancos. Por lo tanto la teoría de Sigmund da una adecuada descripción de la eficiencia de

pulverización de blancos elementales policristalinos y la influencia del tipo de blanco, del tipo de ión y de su energía.

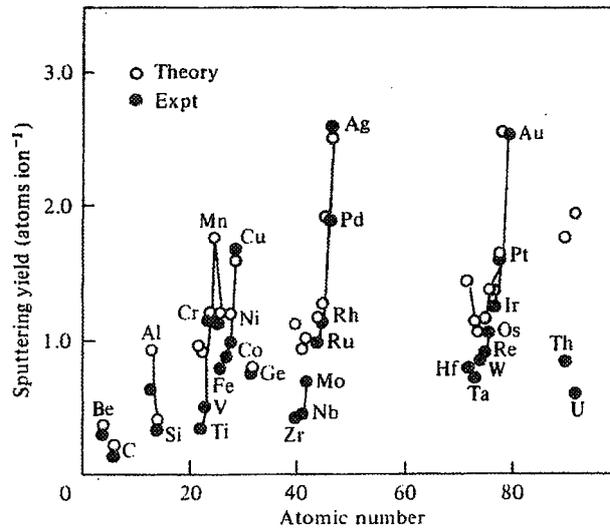


Figura 2.8 Valores calculados y experimentales de la eficiencia de pulverización para iones de xenón de 400 eV para diferentes especies.

2.2 Interacción gas-superficie

Dentro del estudio de la interacción ión-adsorbato es necesario conocer los mecanismos de la interacción gas-sólido. La interacción gas-sólido consiste en dos tipos de procesos de superficie: adsorción y desorción, y de volumen: absorción y difusión.

Según la teoría cinética de gases el número de moléculas que incide sobre una superficie por unidad de área y por unidad de tiempo viene dado por:

$$v = 3,5 \cdot 10^{22} (M T)^{-1/2} \quad \text{moléculas} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1} \quad (2.6)$$

donde M es su masa molecular y T es la temperatura termodinámica del gas.

Cuando una molécula llega a la superficie pueden ocurrir diferentes procesos:

- (1) Puede ser reflejada especularmente sin pérdida de energía.
- (2) Puede sufrir una redistribución de su cantidad de movimiento y ser difractada por la superficie, también sin pérdida de energía.
- (3) También sucede, y es más usual, que pierda energía en su choque con los átomos de la superficie por excitarlos de manera vibracional o electrónica. Si

sólo pierde una pequeña fracción de su energía y no se llega a enlazar a la superficie es reflejada inelásticamente.

- (4) Por otra parte, puede perder energía suficiente para permanecer enlazada efectivamente a la superficie con una fuerza de enlace que depende de la naturaleza de los átomos implicados en el proceso. Si esto ocurre, se dice que la molécula está *acomodada* a la superficie, tiene una energía igual a la temperatura de la superficie y llega a ser *adsorbida*.

Cuando una molécula se encuentra acomodada en la superficie y después de un tiempo τ , conocido como tiempo de estancia o 'sojourn time', existe cierta probabilidad de que la molécula pueda difundirse por la superficie hasta obtener suficiente energía de fluctuaciones térmicas para dejar de nuevo la superficie o *desorberse*. El término *desorción* significa la ruptura del enlace con el resultado de la eyección de las partículas adsorbidas de la superficie. Por supuesto, procesos más complejos pueden ocurrir. Por ejemplo, una molécula incidente puede disociarse antes de ser adsorbida por el sustrato, proceso conocido como adsorción disociativa.

2.2.1 Adsorción

Mientras que los átomos en el sólido están coordinados con los que le rodean, no ocurre así en la superficie, por lo que ejercen una fuerza de atracción normal al plano de la superficie. Como consecuencia las moléculas que llegan a la superficie pueden ser adsorbidas. Este gas puede ser desorbido, dependiendo de las condiciones de temperatura y presión, y constituye la principal fuente de gas en los sistemas de vacío. La concentración de moléculas en la superficie excede a la del volumen en órdenes de magnitud. Esta propiedad de la superficie es la que se utiliza en la tecnología del vacío en las bombas llamadas de "sorción".

El término adsorción se limita a la acumulación de adsorbatos en la fase superficial. Para adsorbentes porosos, las moléculas del gas pueden difundirse por capilares y canales y ser adsorbidos en sus paredes, fenómeno que ocurre en los óxidos. Las moléculas de gas también pueden penetrar la red del adsorbente por un proceso similar a la disolución. En estos casos recibe el nombre de absorción. El proceso en el que se producen ambos, adsorción y absorción, se llama sorción; la Figura 2.9 muestra los tres procesos.

La adsorción de un gas en la superficie de un sólido es un proceso espontáneo y la energía libre G del sistema gas-sólido decrece. Además, el estado adsorbido es más ordenado que el estado gaseoso debido a la pérdida de un grado de libertad, y el incremento de entropía es negativo. Entonces, y teniendo en cuenta la relación,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.7)$$

se deduce que el incremento de entalpía, ΔH , es negativo, i.e. la adsorción es un proceso exotérmico, el calor liberado se llama calor de adsorción, q .

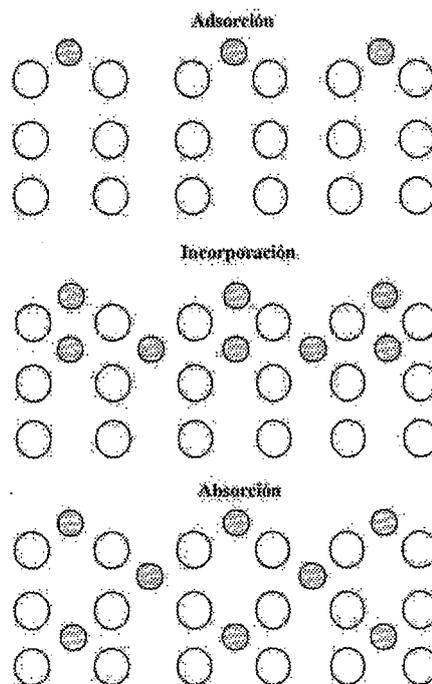


Figura 2.9 Esquema representativo de la adsorción, incorporación y absorción.

En general, las cantidades físicas medidas directamente son la cantidad de gas sorbido y la masa del adsorbente. En el caso de un adsorbente físicamente uniforme, el área de la superficie está directamente relacionada con su masa y para una superficie uniforme, la cantidad adsorbida, a una temperatura y presión determinadas del adsorbato en la fase gas, es directamente proporcional al área de la superficie. La cantidad adsorbida se expresa frecuentemente en términos de monocapa, n_m , i.e. la cantidad necesaria para cubrir toda la superficie con una capa adsorbida del espesor de una molécula. La relación entre la cantidad adsorbida, n , y la necesaria para formar una monocapa completa es la fracción de monocapa θ

$= n/n_m$. A altas presiones y bajas temperaturas, la capacidad de formar una monocapa puede ser excedida por la formación de multicapas, es decir una capa con un espesor de varias moléculas. La cantidad de gas adsorbido se expresa, entonces, como un múltiplo del contenido de una monocapa.

2.2.2 Fisisorción

Dependiendo del tipo de la fuerza del enlace, hay una distinción entre adsorción física o fisisorción y adsorción química o quimisorción. En la fisisorción las fuerzas de enlace son del tipo de van der Waals, similares a las causantes de la licuefacción de los gases. Por tanto la entalpía de fisisorción, o la energía de enlace del adsorbato es de mismo orden de magnitud que el correspondiente calor de condensación del adsorbato en fase gas (i.e. $< 10 \text{ kJ mol}^{-1}$)

La figura 2.10 muestra esquemáticamente la energía potencial de una molécula en función de su distancia a la superficie para el caso de una adsorción no-activada. La molécula es atraída hacia la superficie y llega a una posición de equilibrio cuando su energía potencial es mínima. Esta energía es el calor de adsorción H_A , que es igual que la energía de desorción E_D y puede ser medida con un calorímetro. La naturaleza del enlace responsable de la fisisorción es no direccional y no químico por naturaleza y, en principio, depende de la distancia y polarizabilidad del adsorbato [4].

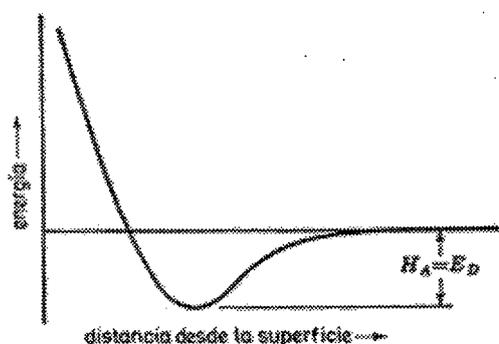


Figura 2.10 Energía potencial de una molécula en estado de adsorción no-activada. H_A es el calor de adsorción; E_D es la energía de desorción.

2.2.3 Quimisorción

La quimisorción se puede considerar como la reacción química entre las moléculas del adsorbato y los átomos de la superficie del metal. Así pues, la fuerza que actúa es similar a la responsable de la formación de un compuesto químico con transferencia de electrones. Después de la formación de una monocapa fuertemente enlazada, la quimisorción puede continuar en singularidades de la superficie; también una segunda capa puede ser adsorbida. En general el enlace resultante es direccional y localizado. La situación se complica frecuentemente por adsorciones simultáneas con diferentes energías. El calor de quimisorción es mayor que en el caso de la adsorción física, en casos extremos supera 200 kcal/mol (236 kcal/mol para la adsorción inicial de oxígeno en titanio). A menudo se requiere una energía de activación, como se muestra en la figura 2.11 donde se representa la energía en función de la distancia de la molécula a la superficie. En ese caso la molécula primero se adsorbe físicamente y si se le proporciona suficiente energía, pasa a adsorción química activada, a una distancia de la superficie menor. La energía de desorción es $E_D = E_A + H_C$, donde H_C es el calor de quimisorción y E_A la energía de activación para la quimisorción. En la quimisorción activada, la cantidad de gas adsorbido puede aumentar con la temperatura. Es bien conocido que la adsorción de H_2O en acero inoxidable es mayor a alta temperatura, debido a la disociación y difusión del H y O en el sólido. La quimisorción también es un proceso exotérmico. Los gases inertes sólo pueden ser fisisorbidos.

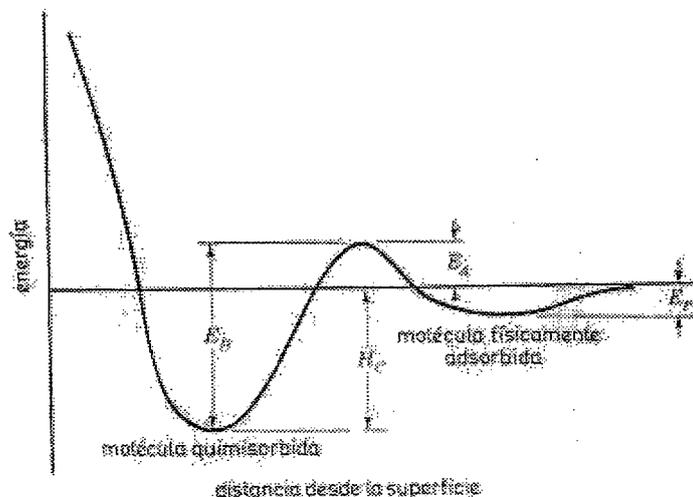


Figura 2. 11 Energía potencial para la quimisorción activada. Adsorción molecular.

2.2.4 Quimisorción disociativa

Las moléculas del adsorbato pueden disociarse al adsorberse en sus componentes y/o radicales. Las especies adsorbidas (o ad-especies) comprenden entonces los átomos adsorbidos (o ad-átomos) y/o los radicales adsorbidos (o ad-radicales). Este proceso se conoce como quimisorción disociativa. En la Figura 2.12 se han representado las curvas de energía potencial de la molécula a la superficie y la del átomo disociado con la superficie y en la que $E(H-H)$ sería la energía de disociación de la molécula a la distancia infinita de la superficie y $E(M-H)$ la energía metal-átomo. La molécula es primeramente fisisorbida con una energía q_p . Si ocurre que ésta energía es inferior a la correspondiente al punto de corte de ambas curvas de energía potencial, la molécula es disociada y el átomo quimisorbido con una energía de adsorción q_c . En caso de que la energía de quimisorción sea inferior a la correspondiente al punto de corte, la molécula requeriría un cierta energía de activación para la quimisorción disociativa activada, E_a . En resumen, la molécula sería adsorbida disociativamente si ocurre que:

$$q_c = 2(M-H) - E(H-H) < E_p \quad (2.8)$$

Cuando las ad-especies tienen la misma forma que la molécula del adsorbato, se utiliza el término de quimisorción asociativa. Algunos adsorbatos pueden presentarse en las dos formas de quimisorción en el mismo metal, si bien la quimisorción disociativa es favorecida a altas temperaturas. En algunos casos la quimisorción disociativa tiene lugar en presencia de enlaces metálicos no saturados de la superficie. Con el hidrógeno como adsorbato, dos átomos adyacentes en el metal reaccionan con la molécula de hidrógeno. Cuando la energía ganada para formar dos enlaces entre el átomo del metal y el ad-átomo de hidrógeno excede la energía de disociación de la molécula de hidrógeno libre, i.e. $2E(M-H) > E(H-H)$, la quimisorción disociativa es termodinámicamente posible, ver Figura 2.12. La quimisorción de la mayoría de los gases en metales de transición corresponde a un proceso no activado [14].

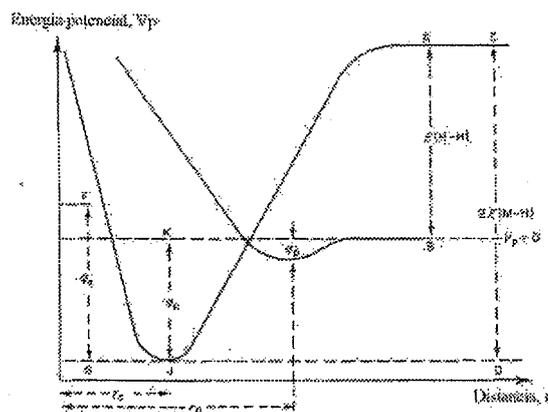


Figura 2.12 Gráfico de la energía potencial para la quimisorción disociativa del hidrógeno con energía de activación cero. AB representa la energía de disociación la molécula libre de hidrógeno; CD es el doble de la energía de enlace del átomo de hidrógeno a la superficie del metal y FG representa $E(M-H)$ (i.e. $\frac{1}{2} CD$). La energía de desorción para dar a una molécula de hidrógeno libre es KJ, y FG es la energía para desorber un átomo de hidrógeno con $q_a > q_c$, donde el calor de quimisorción de la molécula de hidrógeno q_c es igual a $2E(M-H)-E(H-H)$.

Los metales de transición son particularmente activos en la quimisorción, y sus propiedades magnéticas y eléctricas se modifican en el proceso. Por esta razón, esta actividad se ha correlacionado con la presencia de electrones d no apareados en el metal y su participación en la formación de enlaces fuertes de quimisorción. Los metales como la plata y el oro tienen carácter sp y la energía de enlace (M-H) es más débil y no es suficiente para producir una quimisorción disociativa. De todas formas, los átomos de hidrógeno son fuertemente atraídos a estos metales a bajas temperaturas con energías de enlace de 200 a 220 kJ mol^{-1} , no es mucho menor que en el caso de los metales de transición (270-310 kJ mol^{-1}).

2.2.5 Adsorción localizada, móvil e inmóvil

La energía potencial sobre una superficie de metal uniforme varía de forma aproximadamente sinusoidal [14]. La energía de enlace de las ad-especies es máxima en el mínimo de esta energía potencial; a estas localizaciones nos referimos como los sitios de adsorción. La altura de la barrera de energía potencial que restringe el movimiento de sitio a sitio de las ad-especies es pequeña comparada con la energía de enlace del sitio; en consecuencia, las ad-especies son móviles a temperaturas no muy altas para la desorción, ver figura 2.13. En cualquier caso, si la mayoría del tiempo de vida de migración de las ad-especies se utiliza en el mismo sitio de adsorción, entonces la adsorción es localizada. Incluso a altas temperaturas, en que las ad-especies son móviles, la quimisorción es principalmente

localizada. A temperaturas suficientemente bajas, la difusión superficial puede ser casi completamente inhibida, entonces se obtiene una capa adsorbida inmóvil.

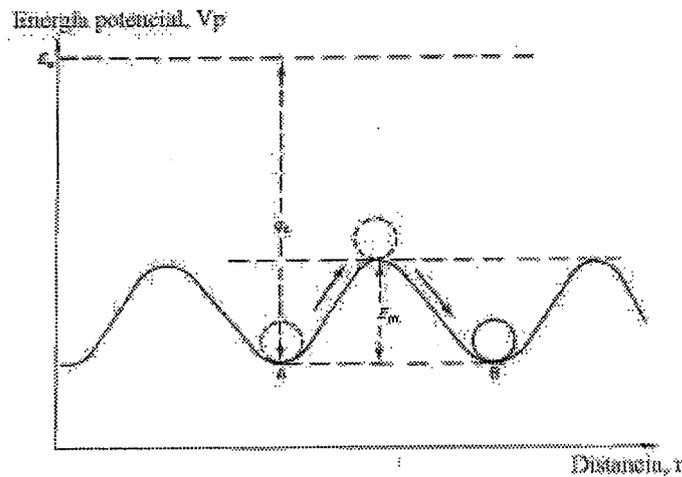


Figura 2.13 Variación de la energía potencial a través de una superficie ideal. E_m es la energía de activación para una molécula adsorbida inicialmente en A para migrar a un sitio inicialmente inocupado, B, con $E_m \ll q_c$

2.2.6 Cinética de ad-desorción

El número de moléculas que pueden adsorberse sobre una superficie viene dado por:

$$\frac{dn}{dt} = 2,63 \times 10^{22} s(\theta) \cdot p \cdot (MT)^{-\frac{1}{2}} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.9)$$

donde p es la presión, *mbar*
 M masa molecular, *uma*
 T temperatura de la molécula o átomo incidente, *K*
 $s(\theta)$ probabilidad de captura, dependiente del cubrimiento de la superficie, o probabilidad de que una molécula o átomo que choque con la superficie sea adsorbido

En cálculos prácticos es más conveniente expresar la cantidad de gas adsorbido en términos de $p \cdot V$:

$$\frac{dn}{dt_{p,v}} = 2,74 \times s(\theta) \cdot p \cdot \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.10)$$

El número de moléculas contenidas en una monocapa de un cm^2 , supuesto que los centros de los átomos o moléculas están separados por un distancia igual a su diámetro, es:

$$1 \text{ monocapa (cm}^2\text{)} = \frac{4}{\pi \cdot d^2} \text{ moléculas} \quad (2.11)$$

Por ejemplo para H_2 con $d=2,7 \cdot 10^{-8}$ cm la monocapa tendría $1,74 \cdot 10^{15}$ moléculas, mientras que por cm^3 a una presión de 10^{-6} mbar habría $3,3 \cdot 10^{10}$ moléculas.

El coeficiente de captura en definitiva representa la probabilidad de que una molécula sea quimisorbida, ver Figura 2.11. Primero la molécula es fisisorbida. En este estado existe una competición entre las moléculas que retornan a la fase gas y las que pasan definitivamente al estado quimisorbido. El coeficiente de captura es dependiente del cubrimiento, hasta que para una monocapa completa se hace cero. Su valor depende de la naturaleza del gas y de la superficie y está comprendido entre 0,1 y 1, a partir de 0,5 monocapa comienza a disminuir rápidamente. La Figura 2.14 representa los coeficientes de captura de para algunos de los gases más comúnmente encontrados en el vacío residual de los sistemas metálicos [15].

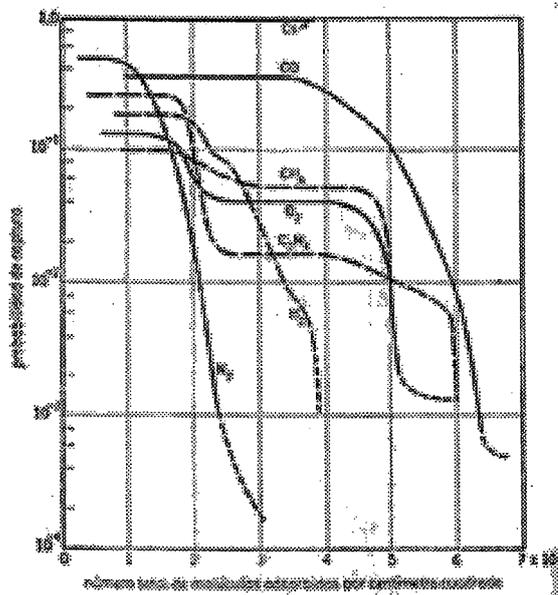


Figura 2.14 Coeficientes de captura [15].

Determinamos, ahora, la tasa de desorción de moléculas quimisorbidas no disociativamente y consideramos que sea una desorción de primer orden:

$$\frac{dn}{dt} = n \cdot \frac{kT}{h} \frac{f^{++}}{f_a} e^{-\frac{E_D}{RT}} \text{ moléculas cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.12)$$

donde E_D es la energía de activación para la desorción, ver Figura 2.2

f^{++} y f_a las funciones de partición del complejo activado y del estado adsorbido.

T la temperatura de la superficie, K

El cociente f^{++}/f_a es muy próximo a la unidad y

$$\nu^1 = \frac{kT}{h} \text{ s}^{-1} \quad (2.13)$$

es el llamado factor de frecuencia, que representa la frecuencia de vibración de la molécula normal a la superficie de valor 10^{13} s (Frenkel 1924). En definitiva la tasa desorción de primer orden, es decir sin recombinación de las especies adsorbidas, viene dada por:

$$\frac{dn}{dt} = \nu^1 \cdot n \cdot e^{-\frac{E_p}{RT}} \quad \text{moléculas cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.14)$$

En el caso de desorción de segundo orden, es decir, con recombinación de las especies adsorbidas:

$$\frac{dn}{dt} = n^2 \cdot \nu^2 \cdot e^{-\frac{E_p}{RT}} \quad \text{moléculas cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.15)$$

Para dar algunos ejemplos de energías de desorción, en la tabla se muestran los valores de algunos átomos adsorbidos en una superficie de wolframio [16].

	q (kcal/mol)
Na	62,9
K ⁺	58,8
Rb	60,0
Rb ⁺	43,8
Cs	64,4
Cs ⁺	47,1
Ba	87,2
H	67
O	147

Tabla 2.1 Energías de desorción en una superficie de wolframio

2.3 Desorción de adsorbatos mediante impacto iónico

2.3.1 Fenomenología de la desorción estimulada por iones

El bombardeo de superficies con una capa de gas adsorbida representa un caso muy particular de “pulverización catódica”. La diferencia básica consiste en que las especies atómicas y moleculares son diferentes de la del sustrato. Mientras que en la pulverización catódica del material sólido la fuente de átomos es prácticamente ilimitada, en el caso de adsorbatos esta limitada a una capa de dos dimensiones, aunque pueden existir átomos que se encuentren en las capas internas del sólido. Por ello hay que tener en consideración algunas particularidades, aunque la física del proceso no es demasiado diferente. Otro aspecto importante es que una monocapa de gas adsorbido puede influir muy significativamente en la eficiencia de pulverización de los átomos del sólido. Por tanto el estudio de la desorción por impacto iónico de capas adsorbidas es de gran importancia. Es bien conocido su utilización en la investigación de superficies en la preparación y limpieza de las muestras. Como ya hemos indicado anteriormente la liberación de iones de gases adsorbidos de las paredes de los grandes aceleradores tiene una gran influencia en el tiempo de vida de los haces de partículas y lo mismo ocurre en los generadores de fusión.

Aquí vamos a tratar de los aspectos particulares de la desorción inducida por bombardeo iónico de capas de gases adsorbidas sobre las superficies de Al, Cu y Cu electro depositado sobre acero inoxidable.

Según la teoría de Winters y Sigmund [17] la desorción inducida por iones de impurezas adsorbidas en la superficie de un material se produce por tres mecanismos, siempre y cuando la energía del ión incidente o de los excitados del sólido proporcionen al adsorbato una energía mayor que la energía de desorción:

- (1) Colisión directa del ión incidente con el adsorbato
- (2) Colisión de un ión reflejado con el adsorbato
- (3) Colisión con un átomo pulverizado procedente del sustrato.

En este modelo no se consideran los procesos que envuelven dos o más átomos de adsorbato.

A continuación se ilustran estos tres mecanismos, en la Figura 2.15 se muestra una capa de adsorbatos (3) en una superficie de un material (2) y bombardeada con un ion (1):

- I. El ion incide con un átomo del adsorbato. El adsorbato es reflejado del retículo del material directamente o si la energía es alta después de cierta penetración.
- II. El ion penetra en el material pero es reflejado. En su trayectoria hacia el exterior choca con un átomo del adsorbato que es desorbido. En este caso también, la pulverización depende de la reflexión de los adsorbatos de la superficie.
- III. El ion causa un flujo de salida de átomos del material, i.e., el flujo de pulverización del material. Algunos de estos átomos pueden golpear los átomos del adsorbato en su trayectoria al exterior y provocar su desorción.

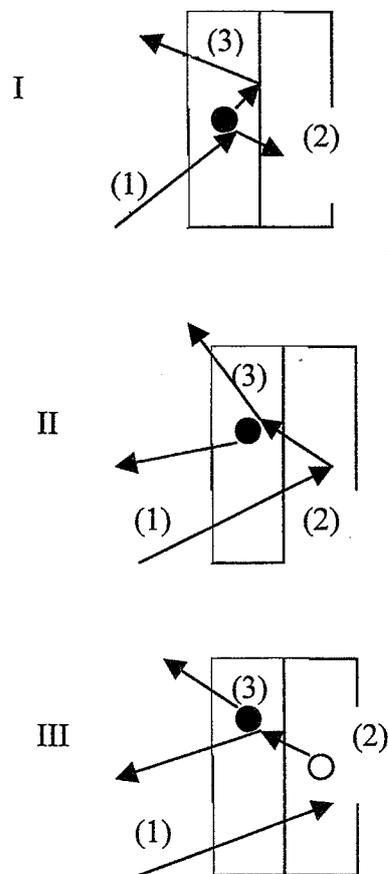


Figura 2.15 Esquema de los tres mecanismos de pulverización de adsorbatos.

Dependiendo de la **energía del ión incidente** prevalece uno o varios de los mecanismos anteriores. A la energía de los iones utilizada de 3 keV la contribución a la desorción producida por el tercer proceso sería la mas importante. A continuación se describen los factores que lo determinan.

Desde un punto de vista cualitativo, el mecanismo III es insignificante a bajas energías, pues la pulverización de los átomos del material es pequeña, ver por ejemplo la figura 2.2 ,donde se mostraban las eficiencias de pulverización del Cu por impacto de iones de argón.

Por otra parte, cuando la energía del ión incidente es baja, para iones incidentes con energías menores que 2 keV, la **relación entre las masas** del adsorbato y del sustrato es el factor que controla el proceso, debido a que la transferencia de energía cinética depende de la diferencia de la masa del adsorbato y del material, siendo ineficiente cuando sus masas son muy diferentes. Si las masas del ión y del sustrato son similares, la eficiencia en la transferencia de energía promueve la pulverización del sustrato, que es necesario para la desorción según el mecanismo III. En la figura 2.16 se representa la fracción máxima de energía tranferida por el ion incidente a los adsorbatos en función de la masa del adsorbato.

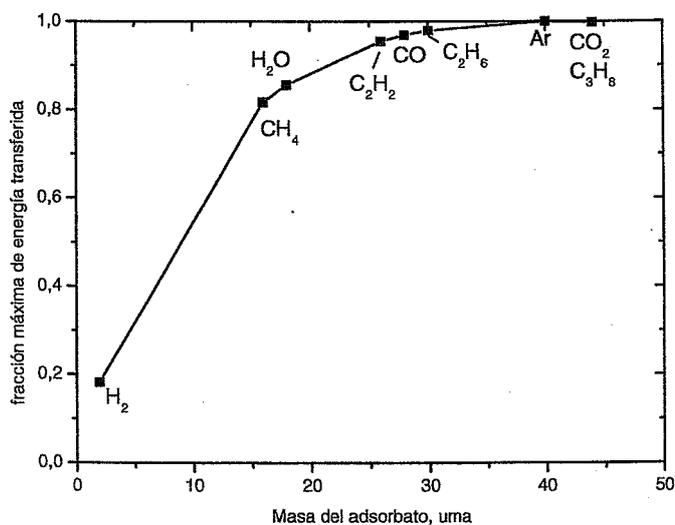


Figura 2.16 Fracción máxima de energía transferida por el ion de argón incidente al adsorbato

En el rango de energías para el que predomina el mecanismo III, la eficiencia de desorción de los átomos adsorbidos será menor que la eficiencia de pulverización del

material. Al contrario, en el caso de que predominen los mecanismos I y II, la eficiencia de desorción de adsorbatos será alta comparada con la eficiencia de pulverización del material. Estas consideraciones se basan en el supuesto de **energías de enlace** comparables de las dos especies que son pulverizadas. La distinción entre los mecanismos I y II necesita de argumentos cuantitativos.

Las condiciones que aumentan la **reflexión** tal, como una gran diferencia entre las masas del ión incidente o el adsorbato y el sustrato, aumentan la posibilidad de que la desorción se produzca según los mecanismos I y II. En el supuesto de que sólo tuviera lugar el mecanismo I, la eficiencia de desorción del adsorbato varía como la inversa del coseno del ángulo de incidencia.

Finalmente, la desorción es afectada por la energía de enlace entre el adsorbato y el sustrato independientemente del mecanismo de desorción. La presencia de estos mecanismos se hace evidente en los experimentos de desorción inducida por iones realizados en distintos sustratos y con diferentes adsorbatos y energía de iones incidentes [18].

2.3.2 Cinética de la interacción ión adsorbato

Cuando el ión interacciona con la superficie y produce la modificación de su composición debido a la desorción de los adsorbatos, su modificación puede ser determinada por varios procesos:

- (1). Mediante las técnicas de análisis de superficie, XPS, AES, SIMS, etc, se puede determinar con facilidad la composición relativa de la superficie. La composición absoluta es más difícil, ya que se requieren muestras patrones para realizar las medidas
- (2). El análisis de los gases desorbidos por el impacto iónico mediante la espectrometría de masas es de relativa facilidad y permite un análisis cuantitativo.

En este trabajo se optó por esta última técnica de análisis, aunque supone un gran trabajo la cuantificación de los resultados ya que es necesaria la determinación de coeficientes de sensibilidad, así como la determinación de los fragmentos producidos por el bombardeo electrónico de las moléculas del gas desorbido en la cámara de ionización del mismo, como

se discutirá mas adelante. En los experimentos de desorción se determinan dos cantidades relacionadas con un combinación ión incidente y átomo o moléculas del blanco:

La eficiencia de desorción. Relación entre el número de moléculas desorbidas y el número de iones incidentes.

La sección eficaz de desorción. Probabilidad de que una molécula del blanco sea desorbida.

2.3.3 Eficiencia de desorción estimulada por iones

La eficiencia de desorción estimulada por iones para un gas i , η_i , se calcula mediante la relación:

$$\eta_i = \frac{\frac{dn_{di}}{dt}}{\frac{dn_{i+}}{dt}} \quad (2.16)$$

con $\frac{dn_{di}}{dt}$, número de moléculas del gas i desorbidas por segundo, y $\frac{dn_{i+}}{dt}$, número de iones incidentes en la muestra por segundo. Para obtener $\frac{dn_{di}}{dt}$ se ha determinado experimentalmente el flujo de moléculas desorbido, Q_i , y se ha considerado que:

$$\frac{dn_{di}}{dt} = Q_i \cdot k \quad (2.17)$$

donde k es el factor de conversión de unidades que se obtiene a partir de la ecuación de los gases ideales:

$$p_i V = n_i RT \quad (2.18)$$

y por ejemplo es igual a $3,27 \cdot 10^{19}$ moléculas/l, para $p_i = 1$ Torr, $V = 1$ l y $T = 295$ K.

Para obtener el flujo de moléculas desorbidas se considera el principio de conservación de la masa, que prevalece durante la desorción en el sistema de ultra-alto vacío:

$$V \frac{dp_i}{dt} = Q_i - p_i S_i \quad (2.19)$$

donde V es el volumen de la cámara de vacío, Q_i es el flujo de gas en el sistema (debido a la degasificación, fugas, etc.) y S_i es la velocidad de bombeo efectiva del sistema para el gas i entonces:

$$Q_i = V \frac{dp_i}{dt} + p_i S_i \quad (2.20)$$

Suponemos que $V \frac{dp_i}{dt}$ es despreciable frente a $p_i S_i$ (esta aproximación se ha comprobado experimentalmente) y entonces nos queda que:

$$Q_i = p_i S_i \quad (2.21)$$

La presión del gas i en el sistema no se debe solamente a la desorción inducida por los iones, también se debe al flujo de degasificación producido por otras fuentes como la degasificación térmica, permeación de gas de la atmosfera, etc. Entonces el flujo de gas i desorbido por la interacción de iones en la muestra se obtiene a partir del incremento de la presión p_i inducido por esta interacción, Δp_i . Según esto y combinando las ecuaciones y nos queda que:

$$\frac{dn_{di}}{dt} = \Delta p_i \cdot S_i \cdot k \quad (2.22)$$

Por otra parte, la tasa iones incidentes de argón:

$$\frac{dn_{i+}}{dt} = \frac{I_{Ar}^+}{e} \quad (2.23)$$

donde I_{Ar}^+ es la corriente de iones incidente en la muestra y e es la carga del electrón. Y entonces la expresión para eficiencia de desorción para el gas i será:

$$\eta_i = \frac{\Delta p_i S_i k}{\frac{I_{Ar}^+}{e}} \quad (2.24)$$

2.3.4 Sección eficaz de desorción

Durante el proceso de desorción estimulada por iones la cantidad de gas adsorbido en la superficie del material disminuye, por esta razón la mayoría de autores presentan como resultado la sección eficaz de desorción, σ_D , en lugar de la eficiencia de desorción, η , que depende del cubrimiento. Cualquier señal proporcional a n_{ads} puede tomarse para determinar σ_D , por ejemplo, señales obtenidas por espectroscopia de electrones Auger (AES) [19], dispersión de iones de superficie (ISS) [20, 21], desorción térmica [17, 22], emisión de electrones secundarios [23], emisión de partículas secundarias, iones [21] o neutros [24].

La tasa de moléculas desorbidas, $\frac{dn_{des}}{dt}$, por la interacción de un flujo de corriente primaria de iones J_o (iones/cm²) corresponde a:

$$-\frac{dn_{des}}{dt} = J_o \sigma_D n_{ads}(t) \quad (2.25)$$

donde $n_{ads}(t)$ son las moléculas adsorbidas. En este trabajo se detectan las moléculas desorbidas, las moléculas adsorbidas en la superficie en función del tiempo son las moléculas adsorbidas para el tiempo inicial $t=0$, n_{max} , menos las moléculas desorbidas:

$$n_{ads}(t) = n_{max} - n_{des}(t) \quad (2.26)$$

Combinando las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$-\frac{dn_{des}}{dt} = J_o \sigma_D n_{max} - J_o \sigma_D n_{des}(t) \quad (2.27)$$

Como se puede observar de esta ecuación, la representación en escala lineal de $\frac{dn_{des}}{dt}$ frente a $n_{des}(t)$ es una recta, a partir de la pendiente de esta recta se obtiene σ_D y del punto de corte de la recta con el eje que representa $n_{des}(t)$ se obtiene el número de moléculas adsorbidas para $t=0$, n_{max} . A partir de la ecuación (2.27) se obtiene que el recubrimiento de adsorbato n_{ads} (número de partículas adsorbidas por unidad de área, con un cubrimiento inicial al principio del proceso de desorción a $t=0$) obedece la simple relación:

$$n_{ads}(t) = n_{max} e^{-J_o \sigma_D t} \quad (2.28)$$

y entonces:

$$n_{des}(t) = n_{max} - n_{max} e^{-J_o \sigma_D t} \quad (2.29)$$

2.4 Técnicas de XPS y SIMS

En este apartado se describen los procesos básicos de las técnicas de análisis de superficies conocidas como XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) y SIMS (Secondary Iona Mass Spectroscopy). Estas técnicas se han utilizado en el análisis superficial de las muestras de cobre OFHC, aluminio y cobre electro depositado. Los resultados obtenidos se muestran en el apartado 5.2.

La espectroscopia XPS también conocida como ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis), permite caracterizar el estado de oxidación de los elementos existentes y cuantificar su contenido porcentual en capas de espesores tan pequeños como 1 nm sobre materiales conductores y no conductores.

El origen de la espectroscopia de fotoelectrones XPS se encuentra en el descubrimiento de Hertz en 1887 del efecto fotoeléctrico, aunque fue en 1905 cuando Einstein explicó este efecto por primera vez. La técnica de XPS fue desarrollada en los años 60 por Siegbahn y el primer instrumento comercial aparece entre 1969 y 1972.

Las espectroscopias de electrones analizan las energías de los electrones que son emitidos por las transiciones electrónicas producidas en estas técnicas por la radiación. El análisis de superficies mediante estas técnicas se realiza irradiando la muestra, en condiciones de ultra-alto vacío, con la radiación producida en un cátodo sometido a bombardeo electrónico. Las energías de los fotones comúnmente utilizadas son $AlK\alpha$, $h\nu=1486.6$ eV o $MgK\alpha$, $h\nu=1253.6$ eV. Se analiza la energía de electrones emitidos al des-excitarse el átomo emisor, después de irradiar el material con fotones. La energía cinética de los electrones detectados en el analizador, KE , viene dada por:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad (2.30)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, BE es la energía de enlace del orbital atómico desde el cual se origina el electrón y ϕ_s es la función de trabajo del espectrómetro. Este proceso básico se ha ilustrado en la figura 2.17.

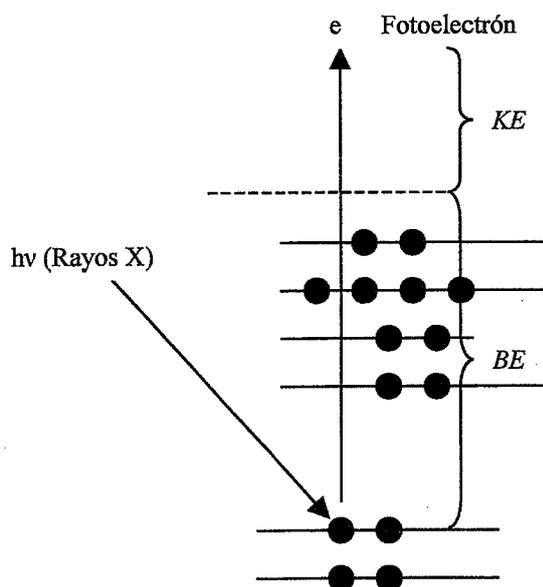


Figura 2.17 Esquema básico del proceso de fotoemisión.

Así se obtiene un espectro con una serie de picos a unas energías de enlace características del estado químico de cada elemento. La composición de los materiales en la superficie se determina utilizando el área de los picos (corregidas con los factores de sensibilidad adecuados y restando el fondo). Se detectan todos los elementos excepto el H y He (por su sección eficaz demasiado pequeña). La información obtenida permite determinar el estado químico de los elementos de la superficie.

Esta técnica de análisis es sensible a la superficie y típicamente proporciona información de 1-5 nm de profundidad, correspondientes a 1-20 mono capas atómicas o moleculares, según el material y los parámetros del experimento. El área analizada varía entre 5-500 μm^2 con un límite en la sensibilidad de 0.1-1 % de una mono capa, correspondiente a 10^{12} - 10^{13} átomos/ cm^2 o 10^{-15} - 10^{-16} g dentro del volumen analizado.

En la técnica SIMS un haz de iones primarios, típicamente con energía entre 1-20 keV, se dirige hacia el área de la muestra que se desea analizar. Como consecuencia del impacto de estos iones se produce la emisión de iones secundarios de la superficie de la muestra que proporcionan información acerca de la composición molecular, isotópica y elemental de las capas atómicas más superficiales. Esta es la base de la técnica SIMS. Debido a su naturaleza se trata de una técnica destructiva (pulverización o 'sputtering' del material). Durante la medida la muestra es erosionada lentamente y esto permite medir perfiles de profundidad y realizar medidas tridimensionales. En este trabajo se ha utilizado esta técnica de manera cualitativa en la caracterización de la composición de la superficie. La dosis de iones primarios se mantiene por debajo de $1 \cdot 10^{12}$ iones/cm². Como ya se ha comentado en apartados anteriores, uno de los fenómenos más notables que tiene lugar cuando un haz de iones interacciona con un material es la emisión de partículas neutras y también de especies cargadas positiva y negativamente. Las partículas cargadas con una determinada polaridad (iones secundarios) se pueden extraer del área pulverizada con la ayuda de campos eléctricos entre la muestra y unas lentes de extracción. Este haz de iones secundarios se conduce entonces a un espectrómetro de masas, en el que los iones son seleccionados según su masa y energía y finalmente detectados. A diferencia de la técnica XPS, utilizando la técnica SIMS se detecta el hidrógeno y sus compuestos.

3. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el dispositivo experimental de ultra-alto vacío diseñado y construido para realizar las medidas de desorción estimulada por iones. También se detallan las características físico-químicas de los materiales estudiados y como se preparan las muestras para realizar las medidas. La Figura 3.1 muestra el esquema del sistema de ultra-alto vacío utilizado para los experimentos de desorción estimulada por iones:

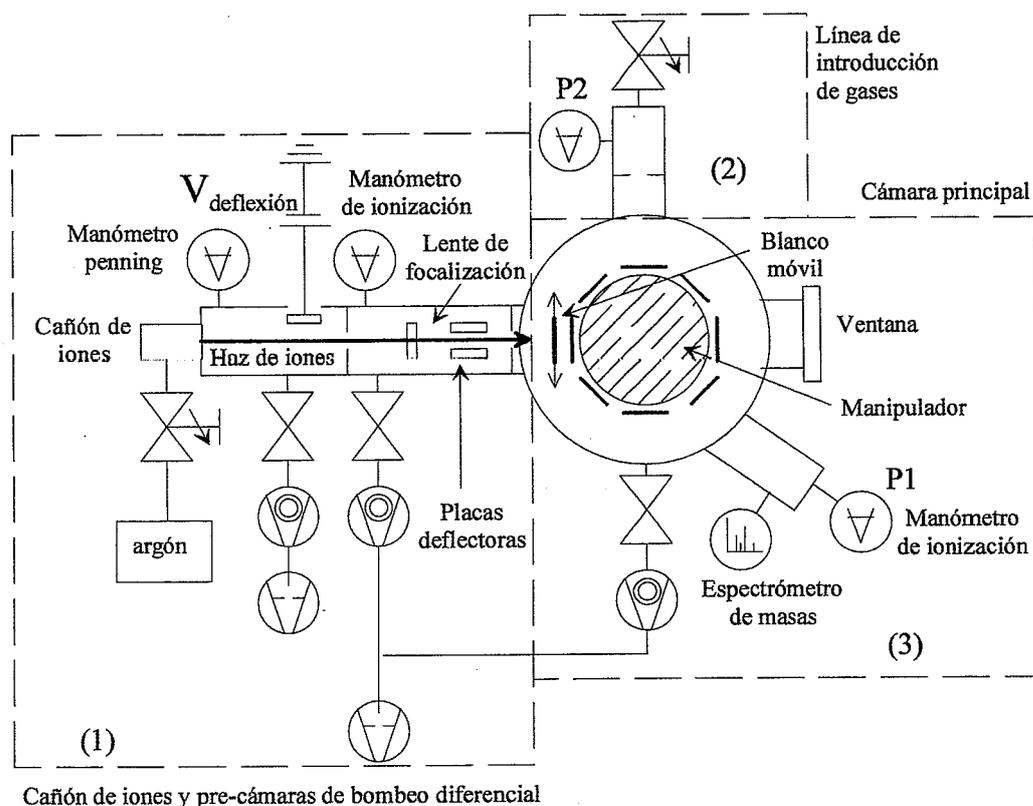


Figura 3.1 Esquema del sistema experimental de ultra-alto vacío utilizado para los experimentos de desorción estimulada por iones

El sistema consiste en una cámara de ultra-alto vacío de acero inoxidable equipada con la instrumentación necesaria para realizar los experimentos de desorción, que se ha agrupado en tres partes, señaladas por líneas de puntos como se indica en la figura 3.1:

- (1) Cañón de iones y pre-cámaras de bombeo diferencial
- (2) Línea de introducción de gases
- (3) Cámara principal para el estudio de la desorción

3.1 Cámara principal para el estudio de la desorción

En la cámara principal se realizan las medidas de eficiencia de desorción estimulada por iones. Esta cámara contiene:

- (1) Manipulador y carrusel portamuestras
- (2) Blanco móvil
- (3) Ventana de observación
- (4) Grupo de bombeo
- (5) Manómetro de ionización
- (6) Espectrómetro de masas del tipo cuadrupolo

(1) Manipulador y carrusel portamuestras

El manipulador permite el desplazamiento del carrusel porta-muestras a lo largo de los tres ejes ortogonales x, y, z y la rotación alrededor del eje z. Hasta ocho muestras de 5x5 cm² pueden fijarse en el carrusel. Este carrusel está aislado eléctricamente y, mediante un pasamuros de corriente, se conecta a un amplificador que permite medir la corriente de los iones incidentes en la muestra.

(2) Blanco móvil

El blanco móvil consiste en una placa de aluminio de 3x3 cm² fijada a un eje giratorio mediante una varilla de acero inoxidable. A través de un pasamuros se puede girar el eje y desplazar el blanco, de manera que este puede colocarse a la salida del cañón de iones cuando se focaliza el haz o bien a un lado de la cámara cuando se realizan las medidas sobre las muestras. Se utiliza para focalizar el haz de iones de argón y para medir su diámetro. Se encuentra conectado a un pasamuros de corriente que permite la medida de la corriente de iones cuando se realiza la focalización del haz. La medida del diámetro del haz, d , se realiza mediante consideraciones geométricas: se utiliza el ángulo de giro del eje necesario para hacer que la corriente llegue a la muestra, Φ , la longitud de la varilla que lo fija al eje, L , y las dimensiones del blanco, D , de manera que:

$$\text{sen}\Phi = \frac{d + D}{L} \quad (3.1)$$

(3) Ventana de observación

A través de esta ventana se puede observar la posición de las muestras respecto a la salida del haz de iones y, al mismo tiempo, es el puerto utilizado para introducir las muestras en el carrusel.

(4) Grupo de bombeo

El grupo de bombeo de la cámara principal consiste en una bomba turbo-molecular (Balzers TPU 240), con una velocidad de bombeo nominal de 170 l/s para el nitrógeno, y en una bomba rotatoria que permite realizar la evacuación previa y de apoyo, necesaria para que entre en funcionamiento la bomba turbo-molecular.

(5) Manómetro de ionización

El manómetro de ionización, P1, situado donde indica la figura 3.1 es del tipo Bayard-Alperd [65]; se utiliza para medir la presión total en la cámara principal y también para determinar la sensibilidad relativa para cada gas del QMS.

3.2 Espectrómetro de masas del tipo cuadrupolo (QMS)

El espectrómetro de masas del tipo cuadrupolo, modelo QMG 112 de Balzers, (QMS, en adelante) se utiliza para medir la presión parcial de los gases presentes en el sistema. Su funcionamiento está estructurado en tres etapas: **ionización**, **separación** y **detección**. En la figura 3.2 se muestra el esquema básico del QMS con sus 3 partes diferenciadas:

- (1) Ionización. En la fuente de iones el gas neutro es ionizado y, posteriormente, los iones son acelerados y focalizados hacia el filtro de masas-carga.
- (2) Separación. En el filtro, los iones que llegan de la fuente son separados de acuerdo con su relación masa/carga (m/q).
- (3) Detección. El colector y su amplificador permiten determinar la corriente iónica para cada valor de m/q .

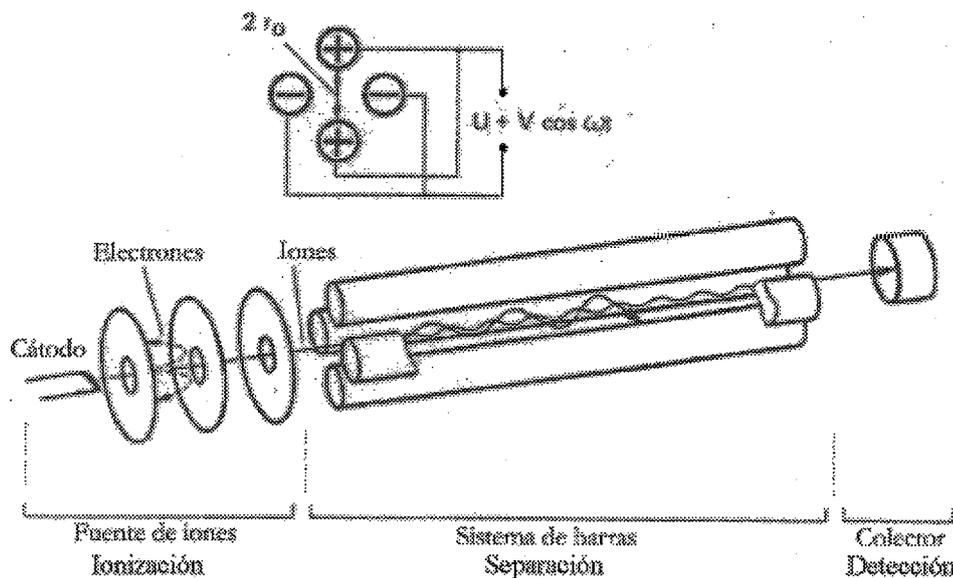


Figura 3.2 Estructura del espectrómetro de masas tipo cuadrupolo

A continuación se describen las características de estas tres partes con mayor detalle.

(1) Fuente de iones

La **ionización** de un gas por un haz de electrones de baja energía procedente de un cátodo de wolframio ha sido largamente estudiada [66, 67]. Es un proceso de primer orden, pues un electrón sólo puede producir un ión. El número de iones producidos por unidad de tiempo, i.e. la corriente de iones i^+ , se puede calcular a partir de la siguiente relación:

$$i^+ = \bar{i} \cdot l \cdot s \cdot p \quad (3.2)$$

donde: \bar{i} es la corriente de electrones ionizantes en amperios, l es la longitud en cm del recorrido libre medio de los electrones en el espacio de ionización, s es la probabilidad de ionización ($\text{cm}^{-1}\text{mbar}^{-1}$) y p es la presión parcial del gas medido (mbar). La probabilidad de ionización indica el número de iones producidos por un electrón en un recorrido de 1 cm a cierta temperatura del gas y a una presión de 1 mbar.

Como se puede ver en la figura 3.3, el proceso de ionización comienza a una energía mínima de los electrones, energía umbral o 'threshold', y el número de iones formados crece rápidamente con el incremento de la energía, alcanzando un máximo entre los 40-150 eV. A partir de estos valores, según aumenta la energía de impacto de los electrones, el número de iones formados decrece lentamente. Aunque este comportamiento es idéntico para todos los

gases, la posición del máximo y la probabilidad de ionización en este máximo varía de un gas a otro. Además de crearse iones con una sola carga, a energías más altas también se producen iones con cargas múltiples. De acuerdo con estos resultados se suelen utilizar electrones de energías del orden de 100 eV para obtener una eficiencia alta de ionización y, por tanto, mejor sensibilidad.

El inconveniente de las fuentes de iones es que el filamento produce el calentamiento de su entorno y, consecuentemente, tiene lugar la desorción térmica de los gases adsorbidos en los distintos componentes, por lo que el vacío residual se modifica.

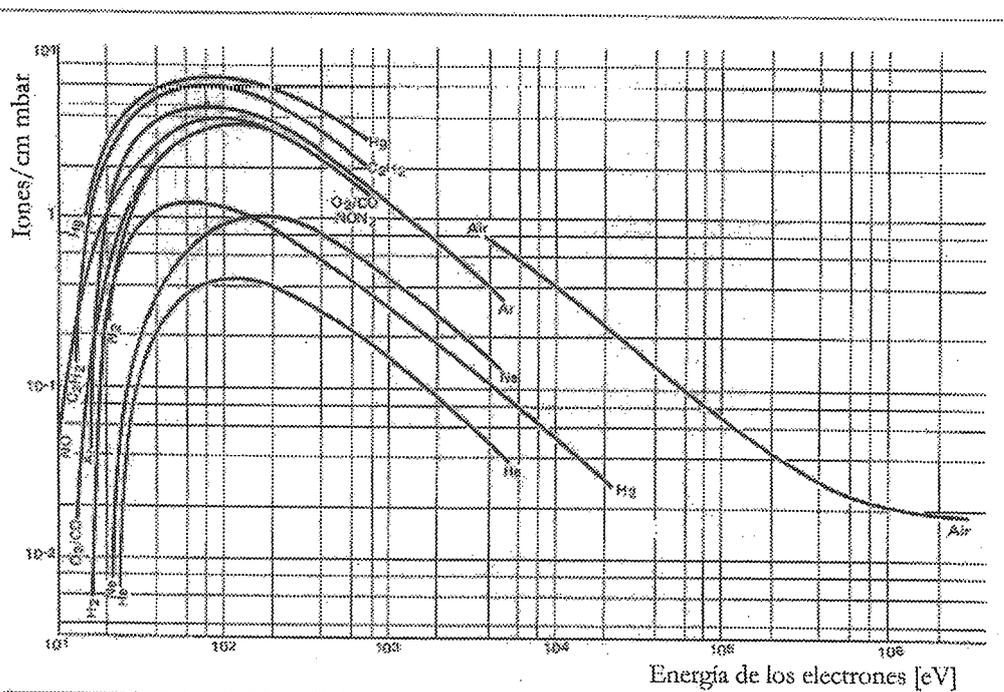


Figura 3.3 Probabilidad de ionización por impacto de electrones en función de la energía de los electrones, para diferentes gases

(2) Filtro cuadrupolar

La separación de los diferentes iones creados se realiza según su relación masa/carga. El espectrómetro de tipo cuadrupolo, QMS, es el más extendido para el análisis de gases residuales en sistemas de ultra-alto vacío y utiliza una combinación de campos eléctricos continuos y alternos para realizar la separación de las masas. En la Figura 3.2 se puede ver el diseño básico del sistema de barras de radio r_0 separadas una distancia de $2 r_0$. Idealmente un campo eléctrico de alta frecuencia es generado por cuatro electrodos hiperbólicos separados a una distancia de $2 r_0$ desde sus vértices. La diferencia de potencial entre estos electrodos está compuesta de un componente de alta frecuencia $V \cos \omega t$ y un componente superpuesto de tensión continua U .

Cuando los iones se introducen en este sistema de separación en la dirección del eje de las barras, los iones están sujetos a un potencial de la forma:

$$\phi = (U + V \cos \omega t)(x^2 - y^2) / r_0^2 \quad (3.3)$$

La trayectoria del ion se determina mediante las ecuaciones diferenciales:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + 2e(U + V \cos \omega t) \frac{x}{r_0^2} = 0 \quad (3.4)$$

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} + 2e(U + V \cos \omega t) \frac{y}{r_0^2} = 0 \quad (3.5)$$

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = 0 \quad (3.6)$$

La solución para el movimiento en el eje z es trivial, pues $dz/dt = \text{constante}$, o sea que la velocidad de los iones no cambia a lo largo de este eje. Las soluciones de x e y son series infinitas de dos tipos: (1) soluciones estables o resonantes para las que x e y son valores finitos para todo valor de t , y (2) soluciones inestables para las que x e y tienden a infinito cuando t tiende a infinito. Físicamente esto significa que los iones con una m/e específica pasan a través del analizador, mientras que otros chocan con las barras y son neutralizados, o pasan a través de ellas y se pierden hacia las paredes.

La Figura 3.4 muestra el diagrama de estabilidad e indica en que condiciones se tienen valores de x e y resonantes, la estabilidad del movimiento varía con los parámetros:

$$q = \frac{2eV}{mr_o^2 \omega^2} \quad a = \frac{4eU}{mr_o^2 \omega^2} \quad (3.7)$$

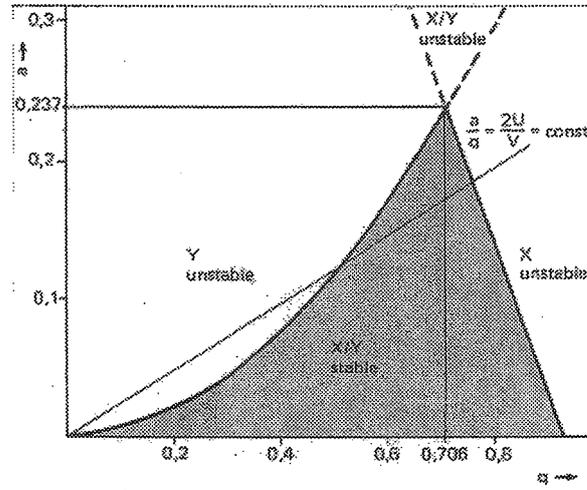


Figura 3.4 Diagrama de soluciones estables para el filtro de masas cuadrupolar

Cuando los parámetros V , U , ω y r_o están fijados, sólo los iones de un intervalo de masas pueden pasar a través del campo de separación. El valor de $\beta = U/V$ define la anchura de este intervalo. En el ápice de la región de soluciones resonantes, cuando $\beta \approx 0.168$ existe sólo un valor de masa resonante que viene dado por la expresión:

$$m = 5,65 \left(\frac{Ve}{r_o^2 \omega^2} \right) \quad (3.8)$$

Entonces, sólo los iones que cumplan esta última condición podrán atravesar el cuadrupolo y ser detectados, los demás iones oscilarán con amplitudes crecientes en las direcciones x e y , siendo neutralizados cuando choquen con las barras del cuadrupolo. Si el analizador se ajusta para operar precisamente en el ápice de la región de valores resonantes la resolución será infinita, pero en ese caso la intensidad del haz de iones sería prácticamente cero y en la práctica se selecciona un valor de $\beta = U/V$ algo menor que 0,168.

El barrido de las masas se puede realizar de dos formas: (1) variando la frecuencia ($m \sim 1/\omega^2$) y manteniendo los valores de tensión rf y dc constantes, o (2) variando los valores de tensión de rf y dc (manteniendo β constante) y con una frecuencia constante. Como se

puede ver a partir de la condición $m=5.65(Vq/r_0^2\omega^2)$, el segundo método conduce a un barrido lineal y es por tanto el que se utiliza principalmente en la mayoría de los instrumentos. Para determinar la presión total se puede operar con $U = 0$, en ese caso el cuadrupolo opera como un filtro que deja pasar los iones de masas altas, y a baja amplitud de la alta frecuencia los iones de casi todas las masas se mueven en trayectorias estables y llegan hasta el detector.

Para ambos métodos de barrido la relación de la tensión de rf respecto a la dc, β , se mantiene constante, entonces la resolución $R=m/\Delta m$ es constante e independiente del valor de la masa, es decir R depende sólo de β . Sin embargo, muy pocos cuadrupolos operan con un valor de resolución constante. Si se realiza el barrido lineal (utilizando la variación del voltaje) es conveniente mantener Δm constante, para eso se varia continuamente β de manera que se establece un barrido con Δm constante. En la práctica se hace $\Delta m=1$, pero si se opera de este modo hay que tener en cuenta que la sensibilidad decrece con el incremento de m , haciendo el análisis cuantitativo más difícil.

(3) Colector y amplificador

La detección de los iones, una vez separados, se realiza electronicamente según su relación masa/carga. Los métodos de detección varían según los requisitos en sensibilidad y velocidad de detección.

La detección en el **modo Faraday** es el caso más simple y el menos afectado por errores sistemáticos. En este caso los iones son colectados por una típica caja de Faraday. La corriente resultante se convierte en una señal de salida proporcional al número de iones. Este modo de detección no se ha utilizado en el presente trabajo porque sólo se puede utilizar cuando las señales de corriente iónica son mayores que 10^{-7} A.

La detección mediante un multiplicador de electrones secundarios (SEM), se utiliza cuando las corrientes iónicas son menores que 10^{-7} A o si los procesos se producen rápidamente. Con este modo se pueden detectar presiones parciales de $\sim 10^{-11}$ Pa. El esquema básico del SEM se muestra en la figura 3.5. Los iones inciden en el primer dinodo del multiplicador; la superficie de los dinodos está formada por un material con una eficiencia alta de emisión de electrones secundarios, i.e. para cada ión incidente se emite más de un electrón secundario. Los electrones secundarios producidos son acelerados hacia un segundo

dinodo de este mismo material, en esta producirán más electrones secundarios que nuevamente son acelerados hacia un tercer dinodo. Esta cascada creciente se repite sucesivamente y finalmente los electrones son atrapados en el colector. De esta manera es posible conseguir ganancias en la corriente entre 10^4 a 10^8 , es decir por cada ión incidente se colectan entre 10^4 y 10^8 electrones secundarios.

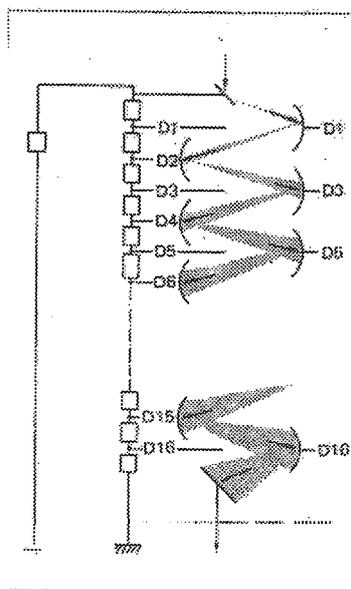


Figura 3.5 Principio del multiplicador de electrones secundarios

La detección en modo SEM para la cuantificación de los resultados conduce a ciertas incertidumbres y fuentes de error. El número de electrones emitidos en el dinodo de conversión por ión incidente no sólo depende de la masa y el tipo de ión (ión atómico, molecular, etc) también depende de la energía del ión. En el cuadrupolo la energía del ión incidente corresponde a la tensión del primer dinodo del SEM. Además, la contaminación de las superficies que producen los electrones secundarios puede cambiar la ganancia. En la mayoría de casos prácticos, para un análisis cualitativo, el SEM tiene un comportamiento estable. Para medidas cuantitativas que requieran más precisión se realizan controles de la ganancia a intervalos frecuentes.

La sensibilidad de un espectrómetro de masas se expresa como la relación entre la corriente iónica en el colector y la presión parcial en la fuente de iones. Durante la operación del QMS, éste debe resultar inerte en la medida de lo posible y no influir en el fenómeno investigado, es decir no debe contaminar el sistema ni bombear gases. Este requisito no se puede satisfacer completamente, pero pueden realizarse las operaciones adecuadas para aproximarse a esta condición, por ejemplo realizando el horneado del QMS y la degasificación

del cátodo de la fuente de iones. El QMS utilizado en este trabajo se utiliza con 1 mA de corriente en el filamento y una tensión de 1760 V en el multiplicador de electrones secundarios (SEM).

3.3 Generación de iones de Ar

El **cañón de iones** se utiliza con argón o con otros gases inertes, por ejemplo helio o neón, y su esquema se muestra en la figura 3.6. Para evitar el flujo de los gases residuales y del gas de trabajo hacia la cámara principal donde se realizan las medidas, se ha diseñado y construido una cámara formada por dos etapas con bombeo diferencial. El haz de iones se focaliza sobre el blanco móvil de la cámara principal mediante el ajuste de los potenciales de la óptica electrónica que se encuentra en las etapas de bombeo diferencial. El cañón utiliza una fuente de cátodo frío y la descarga está confinada mediante un electroimán. Una lente interna de focalización permite el control del tamaño de la sección del haz hasta varios mm^2 . El gas de trabajo se introduce en el cañón mediante una válvula de fuga controlada. La corriente del haz depende de la presión del gas de trabajo y del potencial en el electrodo de aceleración; pueden obtenerse densidades de corriente de iones sobre la muestra desde $2,5 \cdot 10^{-8}$ a $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. Cuando se realizan los experimentos con estos valores de densidades de corriente el área de la muestra bombardeada es de aproximadamente $0,4 \text{ cm}^2$. La energía de los iones puede variarse entre 1 y 10 keV. La brida de conexión comunica con la primera pre-cámara de bombeo diferencial, en la que se defleca el haz de iones con la aplicación de una diferencia de potencial $V_{\text{deflexión}}$. En esta pre-cámara se utiliza un manómetro de tipo Penning para controlar la presión del gas de trabajo. En la segunda pre-cámara de bombeo se realiza el ajuste del haz para optimizar el paso del mismo a través de la salida del cañón.

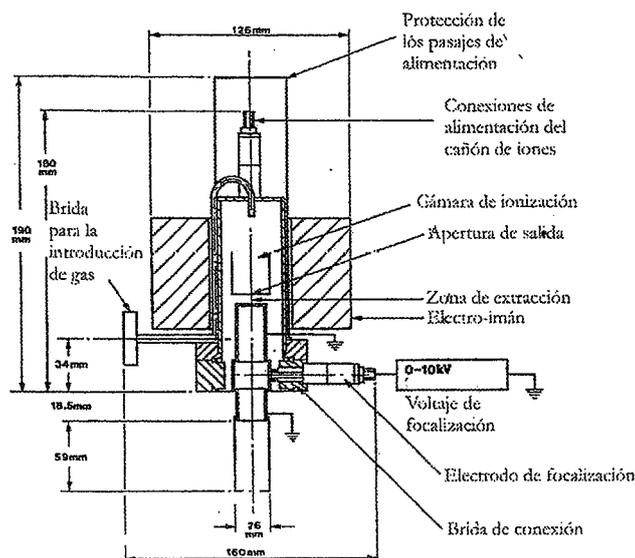


Figura 3.6 Esquema del cañón de iones

3.4 Línea de introducción de gases

La **línea de introducción de gases**, mostrada en la parte superior de la figura 3.1, está compuesta de una válvula de fuga para controlar la presión de los gases, un manómetro de ionización del tipo Bayard-Alperd, P2, y un disco perforado con una conductancia de 8.4 l/s para el nitrógeno. A través de esta línea se introducen los gases en la cámara principal con el fin de realizar la calibración del espectrómetro de masas cuadrupolar utilizando como referencia el manómetro de ionización. Para determinar la velocidad de bombeo para cada gas en la cámara principal, utilizamos la conductancia conocida y el manómetro P2. La metodología de su utilización se explica en el capítulo 4.

3.5 Preparación de las muestras

Como ya se ha indicado, el estudio de la desorción estimulada por iones se ha realizado en cobre, aluminio y cobre electro depositado policristalinos. Las muestras de los materiales estudiados consisten en placas de $45 \times 45 \text{ mm}^2$ de superficie y 1 mm de espesor.

En cuanto a las muestras de **aluminio** y **cobre**, antes de introducirlas en el sistema de ultra-alto vacío se someten al siguiente proceso de limpieza:

1- Desengrasado en baño de ultrasonidos con el detergente NGL 17.40:

Tiempo: de 10 a 30 minutos

Temperatura: 45°C

Concentración: 10 g/l (agua desmineralizada)

Ultrasonidos: 5 W/l

2- Enjuague:

Agua desmineralizada: 0.2 $\mu\text{ohm.cm}$ mínimo

3- Secado:

Con aire limpio o nitrógeno

Por otra parte, las muestras de **cobre electro depositado** consisten en un substrato de acero inoxidable 316 LN sobre el cual se ha depositado cobre mediante electrolisis. Este proceso ha sido realizado por el laboratorio de tratamientos químicos del CERN. Antes de realizar la electro deposición el substrato de acero inoxidable se limpia según el procedimiento indicado anteriormente. Después de esta limpieza química el substrato se somete a un tratamiento térmico a 950°C en vacío ($P < 1.10^{-5}$ Torr). Por último, para la deposición de cobre (0,85 mm de espesor) sobre el acero inoxidable se siguen los siguientes pasos: (1) desengrasado electrolítico, (2) activación en ácido sulfúrico, (3) deposición de 1 μm de níquel y (4) deposición de cobre de 0,85 mm por electrolisis.

3.6 Propiedades físico-químicas de los materiales estudiados

Las muestras de aluminio y cobre OFHC provienen de los materiales de construcción utilizados en el CERN. Las especificaciones del proveedor de estos materiales se resumen en la tabla 3.1. Otras características físico-químicas se muestran en la tabla 3.2.

	Aluminio 99,5 %	Cobre de alta conductividad libre de oxígeno 99,99 %
Símbolo de la aleación	ISO Al 99,5 EN AW-1050 A	Cu -OFE REF. UNS C10100 Grado 1
Composición química	Al = 99.5 % Cu = 0.05% max. Zn = 0.07% max. Si = 0.25% max. Fe = 0.04% max. Mn = 0.05% max. Ti = 0.03% max. Mg = 0.05% max. otros = 0.05% max.	Cu = 99.99% min. O ₂ = 5 ppm max.

Tabla 3. 1 Características de las muestras de aluminio y cobre OFHC según el proveedor.

	Cobre OFHC	Aluminio
Número atómico (u.m.a.)	29	13
Masa atómica	63.546	26.981538
Diámetro atómico (m)	$2.551 \cdot 10^{-10}$	$2.8635 \cdot 10^{-10}$
Volumen atómico (cm ³ /mol)	7.09	9.999
Punto de fusión (°C)	1084.62	660.32
Punto de ebullición (°C)	2562	2519
Densidad a 293 K (kg/m ³)	8960	2698.4
Entalpía de vaporización (kJ/mol)	304.6	293.72
Estructura del cristal	Cúbica centrada en las caras	
Número de átomos por celda unidad	4	4
Parámetros de red a 293 K (Å)	3.6147	4.05

Tabla 3. 2 Propiedades físico-químicas del aluminio y cobre OFHC.

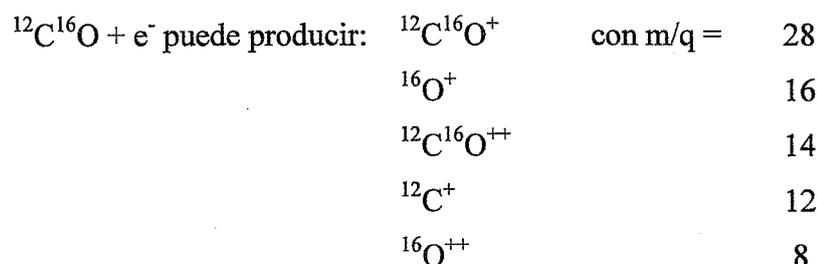
4. MÉTODO DE MEDIDA Y ANÁLISIS EXPERIMENTAL

En este capítulo se explica el método de medida que permite obtener la eficiencia y la sección eficaz de desorción en cada experimento realizado. Como ya se ha dicho en el capítulo 2, para determinar la tasa de moléculas desorbidas de cada gas, es necesario conocer la velocidad de bombeo y la variación de la presión parcial en la cámara de análisis para cada gas. En los siguientes apartados se muestra como se ha utilizado el QMS para determinar la presión parcial de cada gas y como se utiliza la línea de introducción de gases para obtener experimentalmente la velocidad de bombeo para cada gas. En el último apartado se explica como se ha realizado cada experimento, y como se han utilizado las señales registradas para llegar al resultado de la eficiencia y sección eficaz de desorción.

4.1 Identificación de gases mediante el QMS

Según se ha descrito en el apartado 3.2, el QMS se utiliza para determinar la presión parcial de los gases presentes en el sistema de ultra-alto vacío; su identificación puede resultar muy laboriosa teniendo en cuenta los aspectos que se describen a continuación.

Las moléculas ionizadas son complejas, ya que el número de posibles especies iónicas resultantes crece rápidamente. Aparte del ión molecular con cargas múltiple o simple también se producen fragmentos de la molécula principal ionizados. Por ejemplo para la molécula de CO:



Al mismo tiempo se producen las señales correspondientes a las moléculas que están compuestas por los isótopos de los átomos que las componen. Esta fragmentación de la molécula principal se conoce como fragmentación, o “craking pattern”.

La abundancia relativa de los fragmentos formados es característica de cada molécula y se presentan en relaciones bien definidas respecto a la masa principal, por ejemplo en el caso anterior respecto al CO^+ . Aunque es una característica propia de cada gas, esta proporción depende además del espectrómetro de masas utilizado. Gracias a este fenómeno se pueden distinguir las proporciones de los gases que contribuyen mayoritariamente a una misma masa, cuando se realiza un barrido para todas las corrientes m/q . Por ejemplo el N_2 y el CO contribuyen a la masa 28 y una mezcla de estos dos gases produciría las siguientes señales m/q :

m/q	Ión o Fragmento
28	CO^+ N_2^+
16	O^+
14	CO^{++} N^+
12	C^+
8	O^{++}
7	N^{++}

4.1.1 Fragmentación y sensibilidad del QMS para cada gas

Para el QMS utilizado en este trabajo hemos determinado experimentalmente la fragmentación y la sensibilidad de los gases comúnmente encontrados en los sistemas de ultra-alto vacío y para los gases esperados de la desorción estimulada por iones, es decir se ha realizado la calibración del QMS. Cada uno de estos gases se introduce en el sistema de manera que la presión medida en la cámara principal se incrementa respecto a la presión residual medida antes de la introducción del gas. En estas condiciones se registran en el QMS las señales m/q producidas por la fragmentación del gas introducido y con su medida se calculan las proporciones respecto a la más abundante, es decir se determina su fragmentación. El resultado obtenido para diferentes gases se muestra en la tabla 4.1. Como se puede observar en esta tabla no se muestran todos los m/q posibles que se obtienen con la introducción de cada gas, ya que los valores más pequeños se han omitido, o bien en la celda correspondiente se ha utilizado un guión. La estimación de los errores cometidos se detalla en el apéndice A.

m/q	H ₂	CH ₄	H ₂ O	Ne	C ₂ H ₂	N ₂	CO	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	Ar	CO ₂
2	1	0,03	-					-	-			
12		0,02			0,025		0,03	0,005	-	-		0,07
13		0,065			0,07		-	0,01	-	-		-
14		0,135			-	0,08	0,01	0,035	0,06	0,02		-
15		0,84			-	-		0,04	0,006	0,06		0
16		1	-				0,01	-	-			0,14
17		0,01	0,25									
18		-	1								-	
20			-	1							0,17	
22				0,095								0,02
24					0,06			-	-			
25					0,23			0,04	0,11	0,008		
26					1			0,23	0,61	0,09		
27					0,02			0,33	0,64	0,41		
28					-	1	1	1	1	0,63		0,11
29						-	0,011	0,21	0,02	1		0,003
30						-	0,002	0,24	-	0,02		
39										0,18		
40										0,025	1	
41										0,14		
42										0,05		
43										0,242		
44										0,3		1
45										-		0,012

Tabla 4.1 Fragmentación para el QMS utilizado en las medidas de eficiencia de desorción

El incremento de la presión medida en la cámara principal por el manómetro de ionización se considera como la presión del gas introducido. El incremento en la presión medida por el manómetro de ionización para un gas se determina a partir del incremento de la corriente en el colector del manómetro y de los valores de la corriente de emisión y sensibilidad para el gas i del manómetro, de manera que el incremento de la presión en el sistema del gas i , Δp_i , medido por el manómetro es:

$$\Delta p_i = \frac{\Delta I_{BA}^+}{S_{BA}(i) \cdot I_{e,BA}^-} \quad (4.1)$$

donde ΔI_{BA}^+ es la corriente en el colector del manómetro, $S_{BA}(i)$ es la sensibilidad del manómetro para el gas i y por último $I_{e,BA}^-$ es la corriente de emisión del filamento del manómetro. El manómetro utilizado fue calibrado en el CERN, y las sensibilidades que se obtuvieron para el hidrógeno y el nitrógeno se muestran en la tabla 4.2.

Gas	Sensibilidad Pa ⁻¹
H ₂	0.14
N ₂	0.32

*Incertidumbre: 2%

Tabla 4.2 Sensibilidad del manómetro de ionización Bayard-Alpert para el hidrógeno y el nitrógeno

Su sensibilidad para otros gases no fue determinada experimentalmente y se han utilizado los factores de corrección medios respecto a la sensibilidad del nitrógeno obtenidos para una serie de manómetros de características similares, es decir del mismo modelo y fabricante [68]. Estos valores se muestran en la Tabla 4.3.

Gas	Sensibilidad relativa S_i/S_{N_2}
CH ₄	1.4
C ₂ H ₂	1.9
CO	1.1
CO ₂	1.4
C ₂ H ₆	2.6
Ar	1.2
He	0.15
H ₂ O	1.1

*Incertidumbre: 4%

Tabla 4.3 Sensibilidad del manómetro de ionización relativa al nitrógeno para varios gases

La sensibilidad del QMS para un gas es la proporción entre una señal m/q producida por su introducción en el sistema y la presión medida, que corresponde a la presión parcial de dicho gas. En general se elige la señal m/q más abundante, por ejemplo en el caso del CO, la sensibilidad del QMS, $S_{QMS}(CO)$ corresponde a:

$$S_{QMS}(CO) = \frac{\Delta I_{28}^+(CO)}{\Delta p_{CO} \cdot I_{e,QMS}^-} \quad (4.2)$$

Para cada gas se ha seleccionado un valor m/q representativo y se obtienen los valores de sensibilidades relacionados en la tabla 4.4, que se han normalizado al valor de la sensibilidad del nitrógeno.

Gas (m/q representativo)	S relativa QMS (S_i/S_{N_2})
H ₂ (2)	3,107 ± 0,023
CH ₄ (15)	0,930 ± 0,007
C ₂ H ₂ (26)	1,635 ± 0,007
CO (28)	0,578 ± 0,005
CO ₂ (44)	0.519 ± 0,005
C ₂ H ₆ (28)	1.327 ± 0,021
N ₂ (28)	1,000 ± 0,007
Ar (40)	0.727 ± 0,015

Tabla 4.4 Sensibilidad relativa del QMS determinada para cada gas respecto al nitrógeno

4.1.2 Determinación de la presión parcial de cada gas

La presión parcial de los gases presentes en el sistema se determina a partir del conjunto de señales m/q medidas por el detector del QMS. Como punto de partida se registran todos los valores $I_{m/q}^+$ entre $m/q=1, \dots, 50$, pues dentro de este intervalo se encuentran las contribuciones de los principales gases presentes en los sistemas de ultra-alto vacío. A cada m/q pueden contribuir tanto iones principales de diferentes gases como de los fragmentos, por lo tanto se plantea que cada m/q es el resultado de la combinación lineal de todos los posibles fragmentos y masas principales. A priori es imposible predecir cuales serán los gases presentes y por tanto se asume que están todos los posibles. Extendiendo este método se plantea un sistema de ecuaciones que puede ser resuelto con la ayuda de un ordenador.

Supongamos que los gases que pretendemos identificar son $G(1), G(2), G(3), \dots, G(n)$ y las intensidades correspondientes al fragmento principal del gas: $I(1), I(2), I(3), \dots, I(n)$. Por ejemplo, en el caso del agua, H₂O ($m=18$ uma), $I^+(18)$ representaría la intensidad correspondiente al ión principal, H₂O⁺.

Las intensidades registradas por el espectrómetro de masas: $i(1), i(2), i(3), \dots, i(m)$ corresponden a los valores de m/q : 1, 2, 3, ..., m

Como a cada intensidad de m/q contribuyen todos los fragmentos que tienen la misma m/q , será una combinación lineal de todas ellas, es decir:

$$i_1^+ = a_{11}I_1^+ + a_{21}I_2^+ + a_{31}I_3^+ + \dots + a_{n1}I_n^+$$

$$i_2^+ = a_{12}I_1^+ + a_{22}I_2^+ + a_{32}I_3^+ + \dots + a_{n2}I_n^+$$

$$i_3^+ = a_{13}I_1^+ + a_{23}I_2^+ + a_{33}I_3^+ + \dots + a_{n3}I_n^+$$

...

$$i_m^+ = a_{1m}I_1^+ + a_{2m}I_2^+ + a_{3m}I_3^+ + \dots + a_{nm}I_n^+$$

en el que las a_{nm} representan la fracción con que el gas $G(n)$ contribuye a la intensidad del pico que aparece en $m/q=n$.

Los coeficientes a_{nm} son conocidos para cada gas, bien porque los da el fabricante del instrumento, o porque los determina el laboratorio, introduciendo al sistema el gas del que se desea conocer sus productos de descomposición. En este trabajo se han determinado experimentalmente.

Son bien conocidos los métodos de resolución que existen para un sistema de ecuaciones lineales, en los que siempre ocurre que $m \geq n$, es decir, el número de ecuaciones es igual o mayor que el de incógnitas, es decir los gases a identificar.

En el presente trabajo se ha abordado la resolución del sistema lineal con igual número de incógnitas que de ecuaciones. De manera que la resolución del sistema anterior, ahora escrito en forma de matrices:

$$\begin{pmatrix} i_1 \\ i_2 \\ i_3 \\ \vdots \\ i_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} & a_{31} & \cdots & a_{n1} \\ a_{12} & a_{22} & a_{32} & \cdots & a_{n2} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} & \cdots & a_{n3} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{1n} & a_{2n} & a_{3n} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix} (I_1 \quad I_2 \quad I_3 \quad \cdots \quad I_n)$$

Se resuelve multiplicando la matriz inversa de los coeficientes por el vector columna de las corrientes m/q registradas.

En esta investigación se ha determinado que los principales gases desorbidos por la interacción de los iones con la superficie son: H_2 , H_2O , CO , CO_2 , C_2H_6 , CH_4 , C_2H_2 , C_3H_8 y Ar. Para obtener los valores de presión parcial según la calibración realizada se determina:

$I_2^{H_2}$, $I_{18}^{H_2O}$, I_{28}^{CO} , $I_{44}^{CO_2}$, $I_{28}^{C_2H_6}$, $I_{15}^{CH_4}$, $I_{26}^{C_2H_2}$, $I_{29}^{C_3H_8}$ y I_{40}^{Ar} . Por simplificar, el símbolo $I_{m/q}^i$ es la contribución principal al pico m/q debida al gas i . En el QMS se registran las señales de corriente m/q : 2, 15, 18, 26, 28, 30, 40, 43 y 44, que se representan como $I_{m/q}$. En el caso del H_2 y H_2O el valor total registrado en las masas 2 y 18, I_2 y I_{18} corresponde a $I_2^{H_2}$ y $I_{18}^{H_2O}$, porque la contribución de otros gases a estas señales es despreciable. Por otra parte, $I_{29}^{C_3H_8}$ se obtiene directamente a partir de la fragmentación del C_3H_8 , pues $I_{43} = K_{43}^{C_3H_8} I_{29}^{C_3H_8}$. El símbolo $K_{m/q}^i$ corresponde a la fragmentación del gas i en la señal m/q . Para obtener los valores característicos de los otros gases se plantea el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} I_{15} &= I_{15}^{CH_4} + I_{15}^{C_2H_6} + I_{15}^{C_3H_8} = I_{15}^{CH_4} + K_{15}^{C_2H_6} I_{28}^{C_2H_6} + K_{15}^{C_3H_8} I_{29}^{C_3H_8} \\ I_{26} &= I_{26}^{C_2H_2} + I_{26}^{C_2H_6} + I_{26}^{C_3H_8} = I_{26}^{C_2H_2} + K_{26}^{C_2H_6} I_{28}^{C_2H_6} + K_{26}^{C_3H_8} I_{29}^{C_3H_8} \\ I_{28} &= I_{28}^{CO} + I_{28}^{CO_2} + I_{28}^{C_3H_8} + I_{28}^{C_2H_6} = I_{28}^{CO} + K_{28}^{CO_2} I_{44}^{CO_2} + K_{28}^{C_3H_8} I_{29}^{C_3H_8} + I_{28}^{C_2H_6} \\ I_{30} &= I_{30}^{C_2H_6} + I_{30}^{C_3H_8} = K_{30}^{C_2H_6} I_{28}^{C_2H_6} + K_{30}^{C_3H_8} I_{29}^{C_3H_8} \\ I_{40} &= I_{40}^{Ar} + I_{40}^{C_3H_8} = I_{40}^{Ar} + K_{40}^{C_3H_8} I_{29}^{C_3H_8} \\ I_{44} &= I_{44}^{CO_2} + I_{44}^{C_3H_8} = I_{44}^{CO_2} + K_{44}^{C_3H_8} I_{29}^{C_3H_8} \end{aligned}$$

Una vez calculada la corriente correspondiente al gas i en la señal característica registrada m/q y conociendo el valor de la sensibilidad del QMS para el gas i se puede obtener la presión parcial de ese gas, p_i , sustituyendo en la ecuación:

$$p_i = \frac{I_{m/q}(i)}{S_{QMS}(i) \cdot I_{e,QMS}} \quad (4.3)$$

La sensibilidad del QMS para un gas i depende del envejecimiento del multiplicador de electrones secundarios, SEM, y del calentamiento al que se haya sometido. Por esta razón la ganancia del QMS se determina para cada medida realizada, el método consiste en multiplicar el resultado de las presiones calculadas por un factor de corrección. La medida de presión total registrada en el manómetro P1 se utiliza para normalizar los valores de presión parcial obtenidos. Es decir, la suma de las presiones parciales obtenidas a partir de la medida del QMS tendría que ser igual que la presión total medida en el manómetro. La relación entre la presión total calculada a partir de suma de presiones parciales y la presión total medida por el manómetro nos proporciona la constante de normalización por la cual se dividen los valores de presiones parciales calculadas y se obtienen los valores de presiones parciales normalizadas. Con este sencillo cálculo se tiene en cuenta el envejecimiento del SEM y por tanto se asegura la reproducibilidad de las medidas.

4.2 Velocidad de bombeo del sistema

Para conocer la tasa de moléculas de cada gas desorbido cuando el haz de iones interacciona con la muestra, se necesita determinar la velocidad de bombeo del sistema de vacío para cada gas residual. En este trabajo la velocidad de bombeo del sistema se ha obtenido experimentalmente para cada gas con la ayuda de la conductancia de valor conocido para cada gas i , C_i , situada en la línea de introducción de gases y con los manómetros P1 y P2. La situación de estos instrumentos se puede ver esquematizada en la figura 4.1.

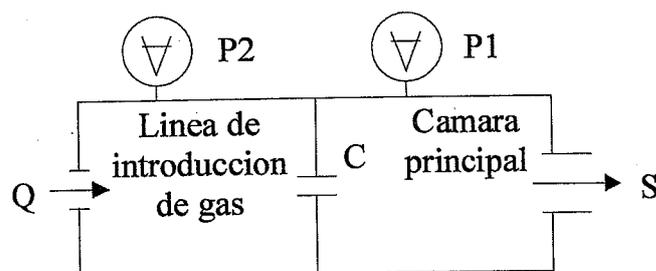


Figura 4.1 Disposición de manómetros y conductancia en la línea de introducción de gases

Las medidas se han realizado en régimen molecular, es decir, cuando las moléculas del gas solo interaccionan con las paredes de la cámara y no entre ellas. En este caso el valor de la conductancia es independiente de la presión. A presiones más elevadas, el régimen es turbulento y el movimiento de las moléculas se debe principalmente al choque entre ellas. En este caso la conductancia es función de la viscosidad del gas y de la presión media en la cámara. El valor de C_i en régimen molecular se ha calculado a partir de la expresión [10] :

$$C_i = 3.64 \left(\frac{T}{M_i} \right)^{1/2} A \quad (\text{l/s}) \quad (4.4)$$

siendo A el área del orificio en centímetros cuadrados y M_i la masa molecular del gas i . Los valores de esta conductancia para cada gas a una temperatura $T = 298$ K se muestran en la tabla 4.5.

Gas	Conductancia (l/s)
H ₂	31.5
CH ₄	11.1
C ₂ H ₂	8.7
CO	8.4
CO ₂	6.7
C ₂ H ₆	8.1
N ₂	8.4

*Incertidumbre: 0,6%

Tabla 4.5 Conductancia de la línea de introducción de gases para cada gas.

Las medidas se realizan cuando la presión residual en la cámara principal es del orden de 10^{-8} Pa y se encuentra en un estado de equilibrio. Entonces el gas inyectado produce un incremento de la presión medida en P1 y P2 y de nuevo se estabilizan sus valores, de manera que el incremento de la presión total en el sistema es el producido por gas introducido. A partir de la ecuación de balance de masa, el flujo de gas introducido es igual al flujo de gas bombeado en la cámara principal:

$$C_i \cdot (\Delta P_2 - \Delta P_1) = \Delta P_1 \cdot S_i \quad (4.5)$$

se calcula la velocidad de bombeo para cada gas i , S_i :

$$S_i = C_i \cdot \left(\frac{\Delta P_2}{\Delta P_1} - 1 \right) \quad (4.6)$$

Las velocidades de bombeo del sistema de vacío obtenidas para distintos gases, se muestran en la tabla 4.6.

Gas	Velocidad de bombeo (l/s)
H ₂	166
CH ₄	126
C ₂ H ₂	124
CO	106
CO ₂	89
C ₂ H ₆	106
N ₂	106

*Incertidumbre: 8%

Tabla 4.6 Velocidad de bombeo para cada gas en la cámara principal

4.3 Metodología y análisis de los datos experimentales

A continuación se explica el procedimiento utilizado para realizar los experimentos y las medidas de desorción inducida por iones.

La primera operación consiste en focalizar el haz de iones, para hacer esto se coloca el blanco móvil entre la muestra y el cañón de iones. Se ajusta el haz de iones mediante los potenciales de las lentes y placas deflectoras que lo conducen desde la cámara donde se forma el plasma hasta la cámara principal donde incide en el blanco móvil. Una vez ajustado el haz, el aumento de $V_{\text{deflexión}}$ por un factor 100 produce la desviación total del haz de forma que los iones no llegan a bombardear el blanco móvil. Entonces se desplaza el blanco móvil, y comienza el registro de las señales medidas. Cuando se toman datos suficientes que representen en estado residual, se reajusta $V_{\text{deflexión}}$ a su valor anterior, de manera que ahora el haz bombardea la muestra y da comienzo la desorción estimulada por iones en ese material. Para evitar una influencia significativa de la readsorción por las paredes de la cámara principal, la corriente del haz de iones se ajusta a un valor tal que ΔP_i no resulte mayor del 10% del máximo en la escala de medida de la presión total residual.

El registro de las medidas se ha realizado utilizando un PC. En un fichero de extensión .txt se registran tres señales en función del tiempo:

1. Corriente de iones incidente en la muestra
2. Presión total, indicada por el manómetro Bayard-Alpert más próximo al QMS
3. Corriente iónica registrada por el QMS correspondiente a cada una de las señales m/q de los gases que se desorben.

Esta última señal se registra durante 1 segundo, al cabo de este tiempo el programa de control del QMS envía automáticamente la señal que cambia la masa seleccionada en el QMS y registra la siguiente masa durante 1 segundo. Los ficheros de extensión .txt presentan la forma que indica la tabla 4.7.

Tiempo (s)	Presión total (mbar)	Presión total Γ_{Ar} muestra (A)	Intensidad de corriente iónica para cada m/q (A)														
			I_2	I_{15}	I_{18}	I_{26}	I_{27}	I_{28}	I_{30}	I_{40}	I_{41}	I_{43}	I_{44}				
0.59	2.69E-08	4.98E-10		4.50E-11													
3.41	2.69E-08	4.95E-10		3.86E-09													
5.92	2.69E-08	4.98E-10		3.05E-11													
8.37	2.69E-08	4.95E-10			5.53E-11												
10.88	2.69E-08	5.00E-10				2.34E-10											
13.42	2.69E-08	5.00E-10															
15.85	2.69E-08	5.02E-10															
18.43	2.69E-08	5.02E-10												9.29E-11			
20.88	2.68E-08	5.00E-10												2.73E-11			
23.42	2.68E-08	5.00E-10													4.36E-11		
25.85	2.69E-08	4.97E-10	1.02E-09														
28.38	2.68E-08	5.00E-10		4.51E-11													
30.87	2.68E-08	5.00E-10			3.85E-09												
33.39	2.68E-08	5.02E-10				3.04E-11											
35.87	2.68E-08	4.98E-10															
38.36	2.68E-08	4.98E-10													2.37E-10		
40.88	2.68E-08	4.97E-10														1.75E-11	
...

Tabla 4.7 Forma que presentan por las medidas experimentales para la obtención de la eficiencia y sección eficaz de desorción estimulada por iones

En las figuras 4.2 y 4.3 se muestran, como ejemplo, las gráficas en escala semilogarítmica de todas las señales registradas durante un experimento típico en función del tiempo. En la figura 4.2 se representan las señales de presión total y la corriente de iones de argón incidentes y en la figura 4.3 se representan los valores de las señales m/q preseleccionadas en el QMS, en función del tiempo de realización del experimento. En ambas figuras se ha indicado el periodo de tiempo en el que el haz de iones interacciona con la muestra, se observa como produce el incremento en las señales de corriente medidas por el QMS y en la presión total indicada por el manómetro Bayard-Alpert. En la parte derecha puede observarse la disminución producida en las corrientes iónicas al deflectar el haz, que recupera el valor inicial.

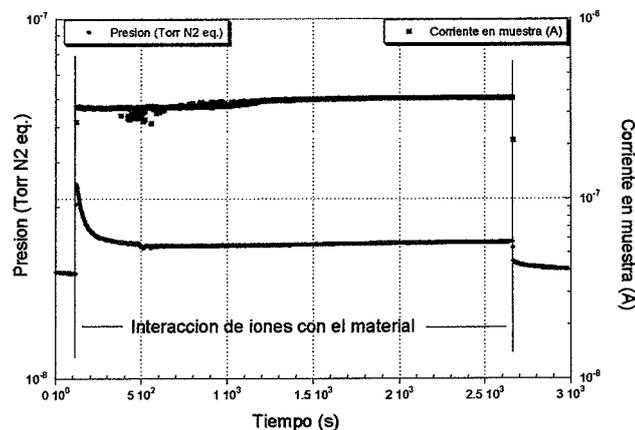


Figura 4.2 Medida de presión y corriente en muestra durante un experimento de desorción estimulada por iones de argón a 3 keV.

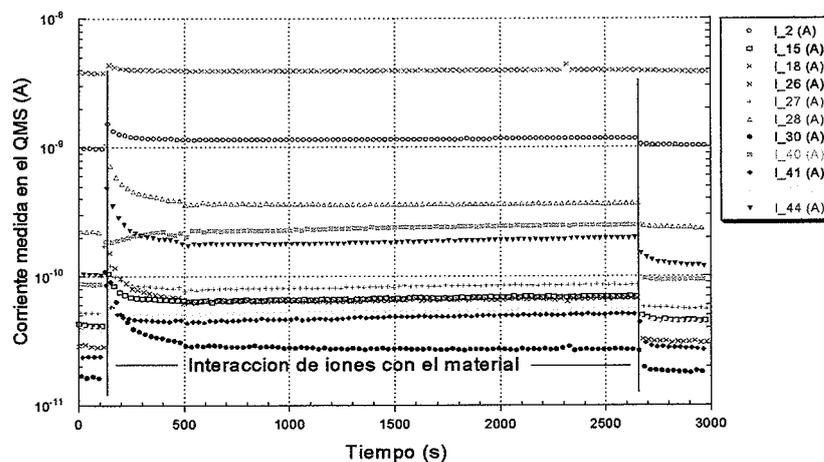


Figura 4.3 Señales de corriente medidas por el QMS para las masas previamente seleccionadas en una medida de desorción inducida con iones de argón incidentes a 3 keV.

Antes de realizar los cálculos de eficiencia y sección eficaz de desorción, con estas medidas se realizan 3 análisis:

1) Para calcular la eficiencia y la sección eficaz de desorción estimulada por iones se utiliza la **variación** de la presión parcial del gas i , y por tanto se utilizan los valores de corrientes del QMS y de presión **substrayendo los valores residuales**, que son registrados antes de la interacción de los iones en la muestra.

2) La variación en las señales del QMS y en la presión total son **proporcionales a la corriente de iones de argón incidentes en la muestra**. Para que las fluctuaciones de la corriente de iones incidentes de argón no afecte a la medida, se han utilizado en todos los cálculos los valores de las señales registradas por el QMS y el manómetro Bayard-Alpert divididos por la corriente en muestra en el momento del registro de la señal con el fin de normalizar estas señales de corriente a la misma corriente de iones de argón incidentes en la muestra.

3) Como se puede observar en la tabla 4.8, a cada medida de tiempo, presión y corriente en muestra corresponde una medida de corriente del QMS para una sola señal m/q . Para obtener el valor de corriente del QMS para todas las relaciones m/q en **cada valor de tiempo registrado**, es decir, en forma continua, se realiza una **interpolación** y se obtiene una tabla de valores en la que a cada valor de tiempo se le hace corresponder el valor de presión, corriente en muestra y corriente del QMS para cada una de las señales m/q .

Como la teoría y el procedimiento para obtener la variación de presión parcial de cada gas desorbido a partir de las señales del QMS y de la presión total se ha mencionado anteriormente, aquí sólo señalaremos que a partir de estas medidas y con la fragmentación del QMS se calcula la señal de corriente iónica de cada gas mediante un sistema de ecuaciones lineales. A partir de la corriente iónica de cada gas y su sensibilidad en el QMS se calcula la presión parcial. Por último, cuando ya se han obtenido las presiones parciales de cada gas, se corrigen sus valores con la medida de la presión total, pues la suma de las presiones parciales calculadas se debe ajustar a la presión total medida por el manómetro Bayard-Alpert.

4.3.1 Eficiencia de desorción en función de la dosis de iones incidentes

Como ya se demostró en el capítulo 2, a partir de la variación de presión parcial, ΔP_i , y la velocidad de bombeo del sistema, para un gas i , S_i , y la corriente de iones incidente en la muestra, I_{Ar}^+ , que produce esa variación de presión, se calcula la eficiencia de desorción inducida por iones mediante la expresión:

$$\eta_i = \frac{\Delta P_i \cdot S_i \cdot k}{\frac{I_{Ar}^+}{e}} \quad (4.7)$$

donde k es la constante de normalización que transforma las unidades de mbar.l en moléculas y e la carga del electrón. El valor de η_i se obtiene para cada valor de tiempo en el que se han registrado los datos experimentales. El diámetro del haz de iones se ha medido experimentalmente, y por tanto la dosis de iones en la muestra se conoce para cada tiempo registrado. De esta manera se obtienen los resultados de eficiencia de desorción estimulada por iones para cada gas i , η_i , en función de la dosis total de iones de argón en la muestra.

4.3.2 Sección eficaz de desorción

Según se ha comentado en el capítulo 2, para obtener la sección eficaz de desorción, σ_D , de los diferentes gases desorbidos se utiliza la ecuación de la tasa de desorción en función del número de moléculas desorbidas:

$$-\frac{dn_{des}}{dt} = J_o \sigma_D [n_{max} - n_{des}(t)] \quad (4.8)$$

donde: dn_{des}/dt es la tasa de desorción (moléculas/s), J_o es la densidad de corriente de iones incidentes (iones/cm²s), n_{max} las moléculas adsorbidas en la superficie antes de comenzar la interacción de los iones de argón y $n_{des}(t)$ las moléculas totales desorbidas en función del tiempo. La tasa de moléculas desorbidas se obtiene a partir de la variación de presión parcial en función del tiempo. Cuando la variación de la presión en función del tiempo es prácticamente nula se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las desorbidas por la interacción de los iones. Por esta razón suponemos que en ese instante la tasa de moléculas desorbidas es cero. Esta condición aplicada al cálculo de la sección eficaz de

desorción supone que para obtener la tasa de moléculas desorbidas, la variación de presión considerada será la diferencia de la presión medida y la presión final alcanzada antes de terminar el bombardeo, es decir, cuando se produce el equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las desorbidas. Las moléculas desorbidas en función del tiempo se obtienen a partir de la integral de la tasa de moléculas desorbidas en función del tiempo. Por ejemplo para el caso del hidrógeno en el cobre OFHC como recibido los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.4. En esta figura se muestra la tasa de moléculas desorbidas en función de las moléculas desorbidas de la muestra. Como se observa en la figura los resultados se ajustan a dos rectas, y a partir de la pendiente obtenida y de la ecuación anterior se determinan las secciones eficaces de desorción σ_{D1} y σ_{D2} .

En la figura 4.5 se muestra un diagrama de flujo que resume el procedimiento comentado en los apartados precedentes .

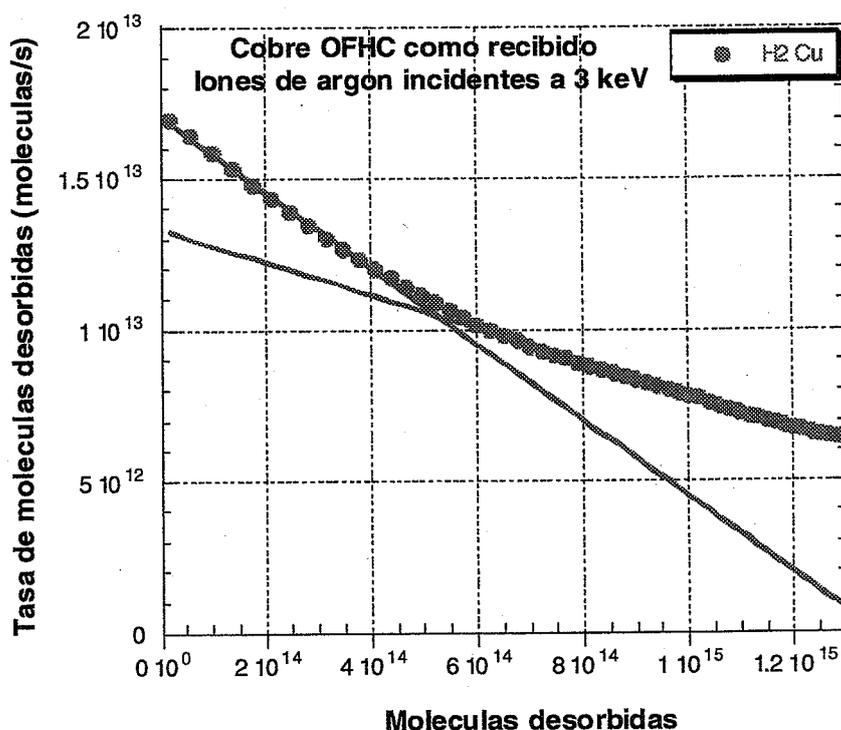


Figura 4.4 Tasa de desorción en función de las moléculas desorbidas de hidrógeno para el cobre OFHC en estado 'as received'.

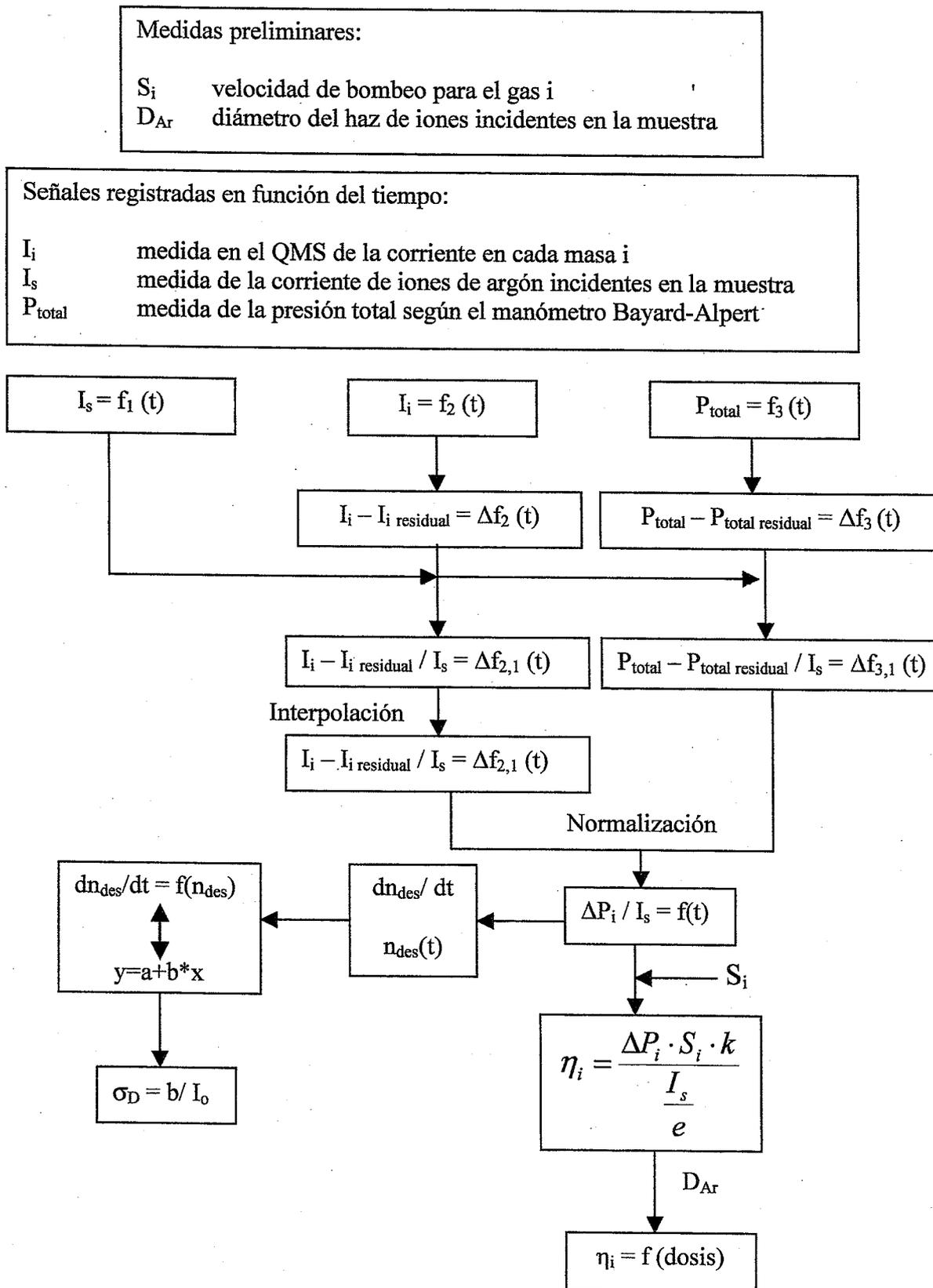


Figura 4.5 Metodología para la obtención de la eficiencia y la sección eficaz de desorción estimulada por iones.

4.4 Determinación de la incertidumbre de las medidas

En este apartado se presenta la determinación de la incertidumbre de las magnitudes de entrada, que son medidas realizadas directamente del sistema experimental y las magnitudes de salida, obtenidas a partir del análisis de las magnitudes de entrada.

4.4.1 Magnitudes de entrada

En la tabla 4.8 se muestran las magnitudes de entrada, su símbolo y su incertidumbre. La incertidumbre en estas medidas directas viene determinada por la precisión del aparato de medida que se ha utilizado, o bien por la comparación con un patrón de referencia.

Magnitud de entrada	Símbolo	Incertidumbre
Corriente iónica medida en el manómetro Bayard-Alpert	I_{BA}^+	$u(I_{BA}^+) = I_{BA}^+ \times 0,06$
Corriente electrónica de emisión del manómetro Bayard-Alpert	$I_{e,BA}^-$	$u(I_{e,BA}^-) = I_{e,BA}^- \times 0,01$
Sensibilidad del manómetro Bayard-Alpert correspondiente al N_2	$S_{BA}(N_2)$	$u(S_{BA}(N_2)) = S_{BA}(N_2) \times 0,02$
Sensibilidad del manómetro Bayard-Alpert correspondiente al gas M	$S_{BA}(M)$	$u(S_{BA}(M)) = S_{BA}(M) \times 0,04$
Corriente iónica medida en el QMS para la masa m/q	$I_{m/q}^+$	$u(I_{m/q}^+) = I_{m/q}^+ \times 0,005$
Corriente electrónica de emisión del QMS	$I_{e,QMS}^-$	$u(I_{e,QMS}^-) = I_{e,QMS}^- \times 0,01$
Corriente medida en la muestra (A)	I_{Ar}^+	$u(I_{Ar}^+) = I_{Ar}^+ \times 0,02$
Diámetro del haz de iones incidentes en la muestra (cm)	d	$u(d) = d \times 0,15$
Diámetro de la conductancia utilizada para determinar la velocidad de bombeo (cm)	d_c	$u(d_c) = d_c \times 0,1$

Tabla 4.8 Magnitudes de entrada y su incertidumbre.

4.4.2 Magnitudes de salida

En las siguientes tablas se resumen los resultados obtenidos como incertidumbres absolutas y relativas para las magnitudes de salida. El detalle de los cálculos se presenta en el apéndice A. En las tablas 4.9 y 4.10 se presentan los valores e incertidumbres de la sensibilidad y fragmentación del QMS respectivamente. Por último, en la tabla 4.11 se resumen las incertidumbres relativas de las magnitudes obtenidas y de los resultados discutidos.

Gas, M	$S_{QMS}(M), \text{mbar}^{-1}$	$u(S_{QMS}(M)), \text{mbar}^{-1}$
Ar	251	5
N ₂	345	2
C ₂ H ₂	564	2
C ₂ H ₆	458	7
C ₃ H ₈	349.1	1.1
CO	199.5	0.7
CO ₂	179.2	0.7
CH ₄	321	2
H ₂ O	124	2
H ₂	1072	8

Tabla 4. 9 Sensibilidad del QMS para cada gas estudiado y su incertidumbre

	$K_{m/q}(M)$	$u(K_{m/q}(M))$
$K_{43}(C_3H_8)$	24,2	0,04
$K_{44}(C_3H_8)$	29,4	0,2
$K_{40}(C_3H_8)$	2,48	0,02
$K_{30}(C_3H_8)$	2,12	0,01
$K_{28}(C_3H_8)$	63,09	0,05
$K_{26}(C_3H_8)$	9,16	0,02
$K_{15}(C_3H_8)$	5,72	0,02
$K_{30}(C_2H_6)$	24,5	0,5
$K_{26}(C_2H_6)$	23,0	0,1
$K_{15}(C_2H_6)$	4,43	0,07
$K_{28}(CO_2)$	10,85	0,05

Tabla 4. 10 Fragmentación e incertidumbre del QMS utilizados en determinar las presiones parciales de los gases estudiados.

Magnitud de salida	Incertidumbre (%)
Presión total medida por el manómetro Bayard-Alpert	6
Velocidad de bombeo	8
Eficiencia de desorción estimulada por iones	10
Dosis de iones incidentes acumulada	7
Sección eficaz de desorción	8
$I_{29}^+(C_3H_8)$	0,5
$I_{40}^+(Ar)$	0,5
$I_{44}^+(CO_2)$	0,5
$I_{15}^+(CH_4)$	0,6
$I_{28}^+(C_2H_6)$	0,6
$I_{26}^+(C_2H_2)$	0,7
$I_{28}^+(CO)$	0,9

Tabla 4.11 Resumen de incertidumbres relativas

4.5 Reproducibilidad de las medidas

Como se ha indicado, en este trabajo se han estudiado muestras de los materiales tecnológicos, cobre OFHC, aluminio y cobre OFHC electro depositado en acero inoxidable. Debido a que estos materiales no presentan superficies estequiométricas, cabe esperar a priori una gran dispersión entre los resultados de varias muestras del mismo material preparadas siguiendo el mismo procedimiento. Asimismo se espera que las muestras del mismo material en estado 'as received' presenten más diferencias en los resultados que las muestras sometidas a tratamientos térmicos, debido a que este tratamiento limpia la superficie y hace más reproducibles las distintas medidas de las características del material en diferentes muestras.

En este apartado se resumen los resultados de los estudios de la reproducibilidad de las medidas en cuatro muestras de cada material en estado 'as-received'. Para estimar la reproducibilidad en el caso de las muestras sometidas a ciclos térmicos se han medido dos muestras diferentes de cobre OFHC después del ciclo de horneado a la temperatura más alta utilizada en este estudio, a 200°C. También se resumen los resultados de los cálculos de incertidumbre de todas las magnitudes medidas y determinadas para obtener los resultados de eficiencia y sección eficaz de desorción.

4.5.1 Reproducibilidad de las medidas en muestras 'as-received'

Con el fin de estudiar la reproducibilidad de las medidas de desorción en el cobre OFHC, se han realizado cuatro experimentos por separado en cuatro muestras diferentes de este material, identificadas como muestra 1, 2, 3 y 4. Antes de introducirlas en el sistema experimental, se han preparado según el procedimiento de limpieza descrito en el capítulo 3. Después de instalarlas en el porta muestras se bombea el sistema durante 24 horas, con el fin de obtener las mismas condiciones en cada medida y minimizar la influencia de la presión del gas residual con el material, y después se realiza el experimento. En la figura 4.6 se han representado la presión total y la corriente de iones de argón durante el experimento realizado en cada muestra en función del tiempo, con el fin de mostrar las diferencias entre los valores registrados en cada medida, antes de realizar el análisis de los datos para determinar de la eficiencia de desorción. Se observa en esta figura que la presión residual a $t=0$ en cada experimento es distinta para cada experimento, lo que indica que el número de moléculas

inicialmente adsorbidas en la superficie de cada muestra será diferente. Además, la corriente incidente de iones utilizada en cada experimento también varía, pues los valores varían entre 2×10^{-7} y 1×10^{-6} A. Además, para cada experimento realizado, esta corriente es inestable durante el tiempo de interacción del haz con la muestra, debido a la inestabilidad del plasma de argón en la fuente de iones. Como se comentó en el capítulo anterior este cambio en la corriente de iones incidentes se ha tenido en cuenta, ya que los cálculos se han realizado teniendo en cuenta la corriente de iones de argón incidentes en función del tiempo y las señales de presión y de m/q del QMS se han normalizado antes de realizar la determinación de la eficiencia de desorción.

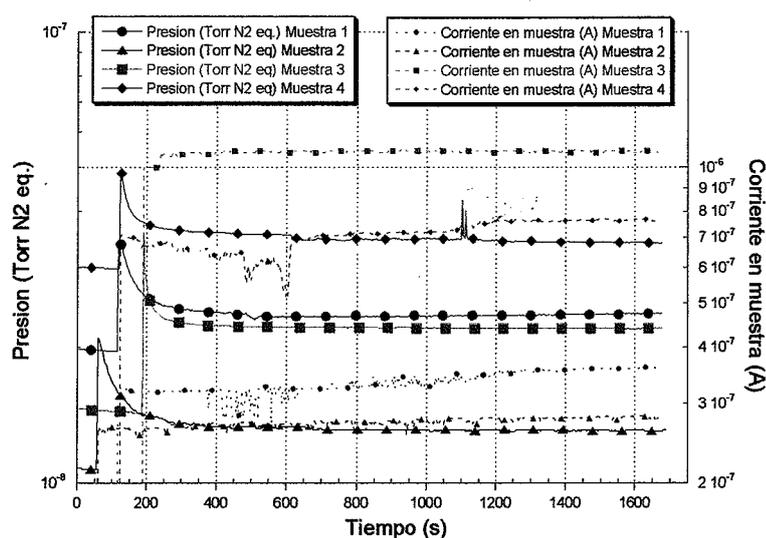


Figura 4.6 Presión total y corriente en muestra registradas en cuatro experimentos de desorción estimulada por iones incidentes de argón a 3 keV en muestras de cobre OFHC 'as received'.

En la figura 4.7 se muestran los resultados de la eficiencia total de desorción estimulada por iones incidentes de argón de 3 keV en función de la dosis de iones acumulada para estas cuatro muestras de cobre OFHC 'as received'. Esta eficiencia total es la suma de las eficiencias de desorción obtenidas para cada gas i , según la metodología explicada en el capítulo anterior. Utilizando los valores de eficiencia de desorción de la figura 4.7 se obtiene el valor medio y la desviación estándar mostrados en la figura 4.8. El valor de la desviación estándar es del 20%.

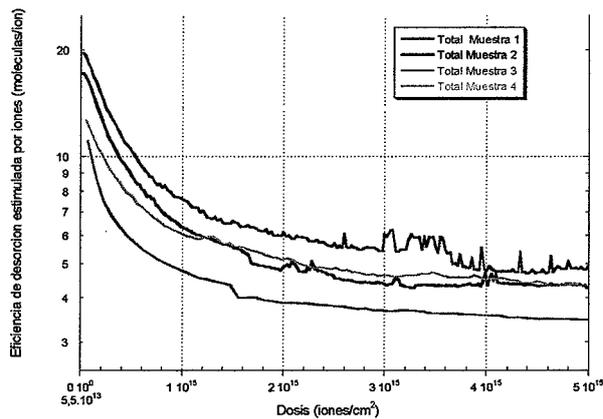


Figura 4.7 Eficiencia total de desorción estimulada por iones incidentes a 3 keV en cuatro muestras de cobre OFHC ‘as received’.

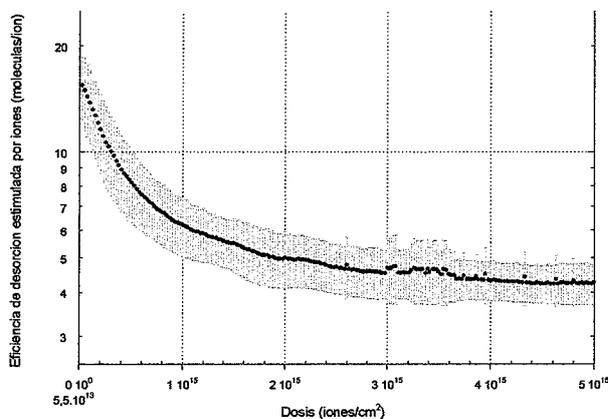


Figura 4.8 Valor medio y desviación estándar de la eficiencia de desorción estimulada por iones incidentes de argón a 3 keV en cobre OFHC ‘as received’.

Como en el caso anterior, para estudiar la reproducibilidad de los resultados en el aluminio, se realizan cuatro experimentos en las muestras denominadas muestra 1, 2, 3 y 4, preparadas utilizando el mismo procedimiento de limpieza. En los cuatro experimentos el tiempo desde la introducción de las muestras en el sistema hasta el momento de realizar las medidas es de 24 horas. En la figura 4.9 se presentan los resultados de eficiencia de desorción total estimulada por iones de argón incidentes a 3 keV. El valor medio de los resultados de eficiencia de desorción total y la desviación estándar, en este caso del 15%, para las medidas en aluminio “as received” se muestran en la figura 4.10.

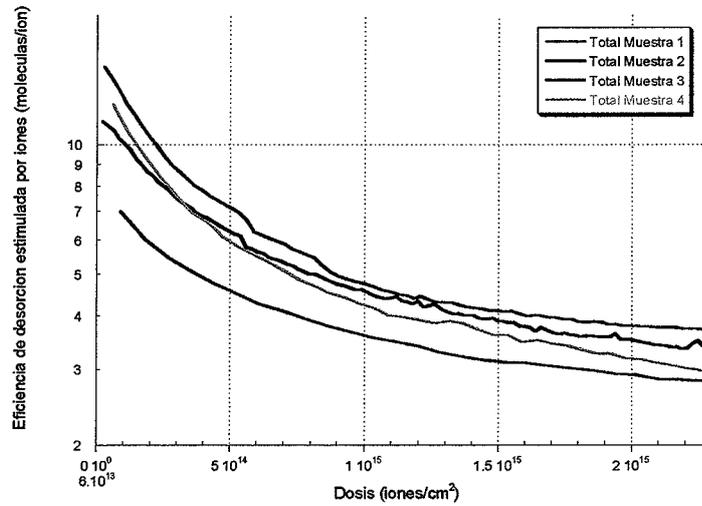


Figura 4.9 Eficiencia total de desorción estimulada por iones incidentes a 3 keV en cuatro muestras de aluminio 'as received'.

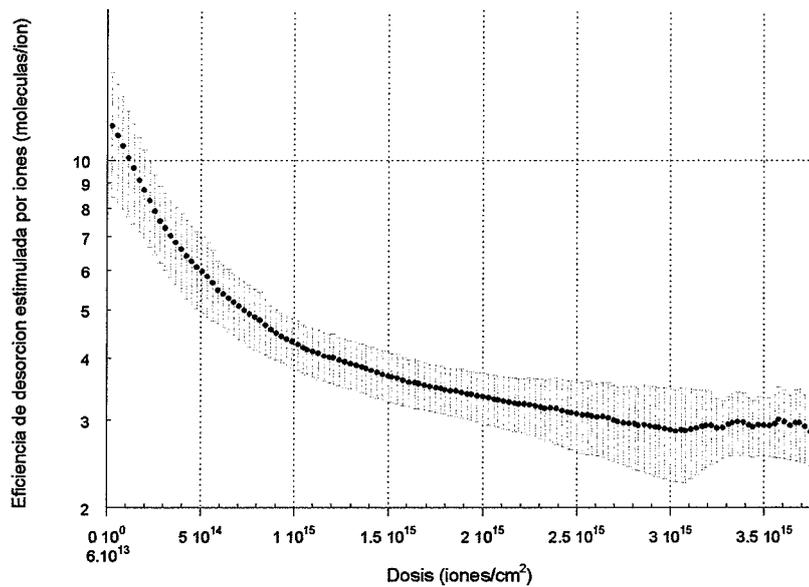


Figura 4.10 Valor medio y desviación estándar de la eficiencia de desorción estimulada por iones incidentes de argón a 3 keV en aluminio 'as received'

El estudio de la reproducibilidad de los resultados en el cobre electro depositado también se realiza en cuatro muestras, y de la misma manera, se denominan muestra 1, 2, 3 y 4. Los resultados de eficiencia de desorción estimulada por iones de argón incidentes a 3 keV en el caso de 4 muestras de cobre electro depositado 'as received' se muestran en la figura 4.11. Tomando estas medidas para calcular la media y la desviación estándar de los resultados, se obtiene el resultado de la figura 4.12. En este caso la desviación estándar es del 30%.

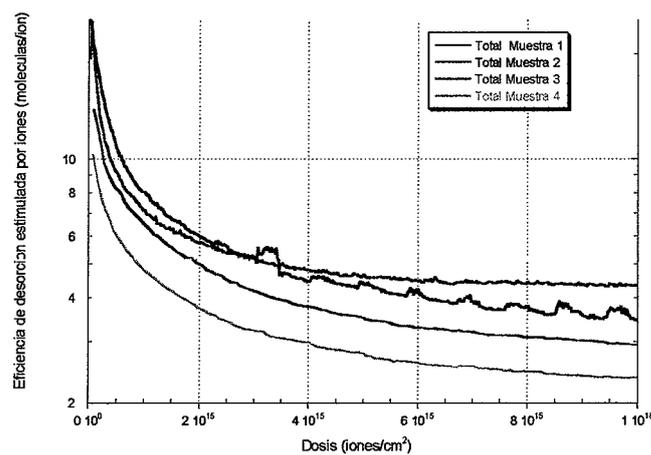


Figura 4.11 Eficiencia total de desorción estimulada por iones incidentes a 3 keV en cuatro muestras de cobre electro depositado 'as received'.

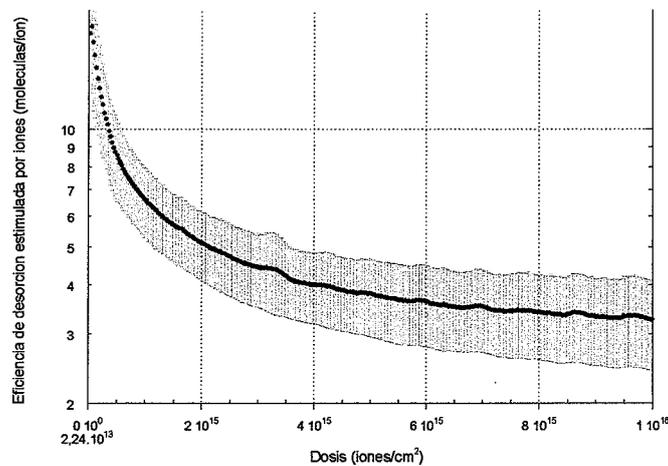


Figura 4.12 Valor medio y desviación estándar de la eficiencia de desorción estimulada por iones incidentes de argón a 3 keV en cobre electro depositado 'as received'.

4.5.2 Reproducibilidad de las medidas en muestras de cobre después de hornear a 200°C durante 24 horas

La reproducibilidad de los resultados obtenidos para el cobre OFHC después de hornear a 200°C durante 24 horas se estudia a partir de dos experimentos realizados por separados en las muestras denominadas muestra 1 y 2. En la figura 4.13 se comparan los resultados obtenidos de las medidas de eficiencia de desorción total. Al igual que en los experimentos precedentes, los iones de argón inciden con una energía de 3 keV. Se observa en esta figura que las dos muestras presentan una eficiencia de desorción total muy parecida para dosis de iones menores de 10^{14} iones/cm². En la figura 4.14 se presenta el valor medio y la desviación estándar. Esta dispersión en las medidas da una idea de la mínima dispersión entre las muestras del mismo material estudiadas en las mismas condiciones. Para dosis mayores de $3 \cdot 10^{14}$ iones/cm² la desviación estándar es del 25 % mientras que para los resultados a menor dosis la desviación estándar es del 7%.

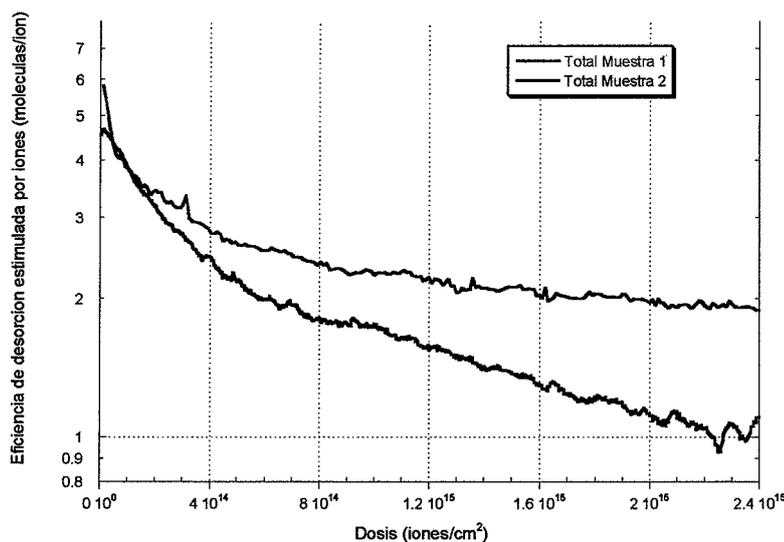


Figura 4.13 Eficiencia total de desorción estimulada por iones incidentes a 3 keV en dos muestras de cobre OFHC después del horneado a 200°C durante 24 horas.

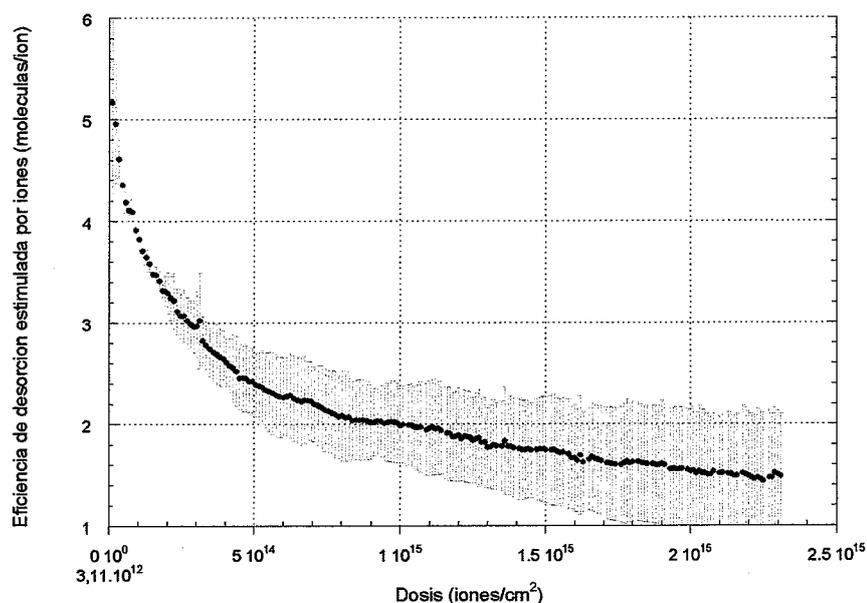


Figura 4.14 Valor medio y desviación estándar de la eficiencia de desorción estimulada por iones incidentes de argón a 3 keV en cobre OFHC después de horneado a 200°C durante 24 horas.

En la tabla se resumen los valores obtenidos para la reproducibilidad de los resultados de la eficiencia de desorción estimulada por iones. Como se esperaba, se observa que la mejor reproducibilidad se obtiene para el cobre OFHC después del tratamiento a 200°C durante 24 horas. Para el cobre electro depositado se obtiene la desviación estándar más alta.

Material - Estado	Desviación estándar
Cobre OFHC – ‘as received’	20 %
Aluminio – ‘as received’	15 %
Cobre electro depositado - ‘as received’	30 %
Cobre OFHC – Después de tratamiento a 200°C durante 24 horas	7 % (dosis < 3.10 ¹⁴ iones/cm ²) 25 % (dosis mayores)

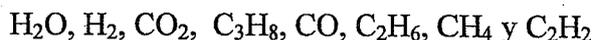
Tabla 4.12 Resumen de los valores de la desviación estandar obtenidos para los resultados de la eficiencia de desorción estimulada por iones de argón a 3 keV en los materiales estudiados.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Estudio del vacío residual

La composición del vacío residual se ha determinado mediante el método de análisis de espectros explicado en el capítulo 4. Es de esperar que con el tratamiento térmico del conjunto sistema-muestra, el vacío residual cambie con la temperatura correspondiente. Como ya se ha mencionado, las medidas se han realizado siempre a temperatura ambiente.

La cuantificación de la composición del vacío residual se presenta en valores absolutos en la tabla 5.1 y las proporciones relativas de cada gas en la figura 5.1. Estos resultados indican que en la composición del vacío residual al que se exponen las superficies de los materiales estudiados, los gases más abundantes por orden de importancia en el estado 'as received' son:



Las muestras de los diferentes materiales estudiados se encuentran instaladas en el carrusel de la cámara de análisis de tal forma que durante los tratamientos térmicos todas las muestras están sometidas al mismo vacío residual.

Antes de realizar tratamiento térmico alguno, más del 90 % del gas residual consiste en H_2O , pero su concentración disminuye muy significativamente a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico. A partir de 80°C tiene lugar la mayor desorción de agua molecularmente adsorbida en las superficies del sistema, mientras que la posterior disminución a partir de 150°C puede deberse a la disminución de radicales OH y H en las superficies tanto del sistema como de las muestras, pues ambos se calientan simultáneamente, y su desorción como consecuencia de la reacción $\text{OH}+\text{H}$. La presión parcial del H_2 permanece prácticamente constante y a medida que la proporción de H_2O disminuye su concentración relativa aumenta. La presión de H_2 en los sistemas metálicos es imposible de eliminar, pues su mayor fuente proviene de H atómico disuelto en el material de las paredes.

Estado del sistema:	Sin horneado	Después del tratamiento a 80°C	Después del tratamiento a 120°C	Después del tratamiento a 150°C	Después del tratamiento a 200°C
Gas:					
H ₂ O	1,43.10 ⁻⁸	2,65.10 ⁻¹⁰	1,75.10 ⁻¹⁰	7,82.10 ⁻¹¹	1,49.10 ⁻¹⁰
H ₂	5,31.10 ⁻¹⁰	8,06.10 ⁻¹¹	2,20.10 ⁻¹⁰	1,76.10 ⁻¹⁰	5,98.10 ⁻¹⁰
CO ₂	2,00.10 ⁻¹⁰	4,02.10 ⁻¹¹	4,72.10 ⁻¹¹	2,37.10 ⁻¹¹	7,77.10 ⁻¹¹
CO	1,40.10 ⁻¹⁰	2,67.10 ⁻¹¹	3,85.10 ⁻¹¹	1,93.10 ⁻¹¹	1,12.10 ⁻¹⁰
CH ₄	6,77.10 ⁻¹¹	7,48.10 ⁻¹³	1,48.10 ⁻¹²	1,55.10 ⁻¹²	5,36.10 ⁻¹²
C ₂ H ₆	7,86.10 ⁻¹¹	1,28.10 ⁻¹²	3,12.10 ⁻¹²	4,31.10 ⁻¹²	7,56.10 ⁻¹²
C ₃ H ₈	3,50.10 ⁻¹⁰	1,8.10 ⁻¹²	5,11.10 ⁻¹²	5,54.10 ⁻¹²	8,11.10 ⁻¹²
C ₂ H ₂	4,13.10 ⁻¹²	-	7,75.10 ⁻¹⁴	-	4,21.10 ⁻¹²
Ar	-	6,75.10 ⁻¹³	-	-	-

Tabla 5.1 Composición del gas residual en la cámara de análisis en cada estado de preparación de las superficies estudiadas.

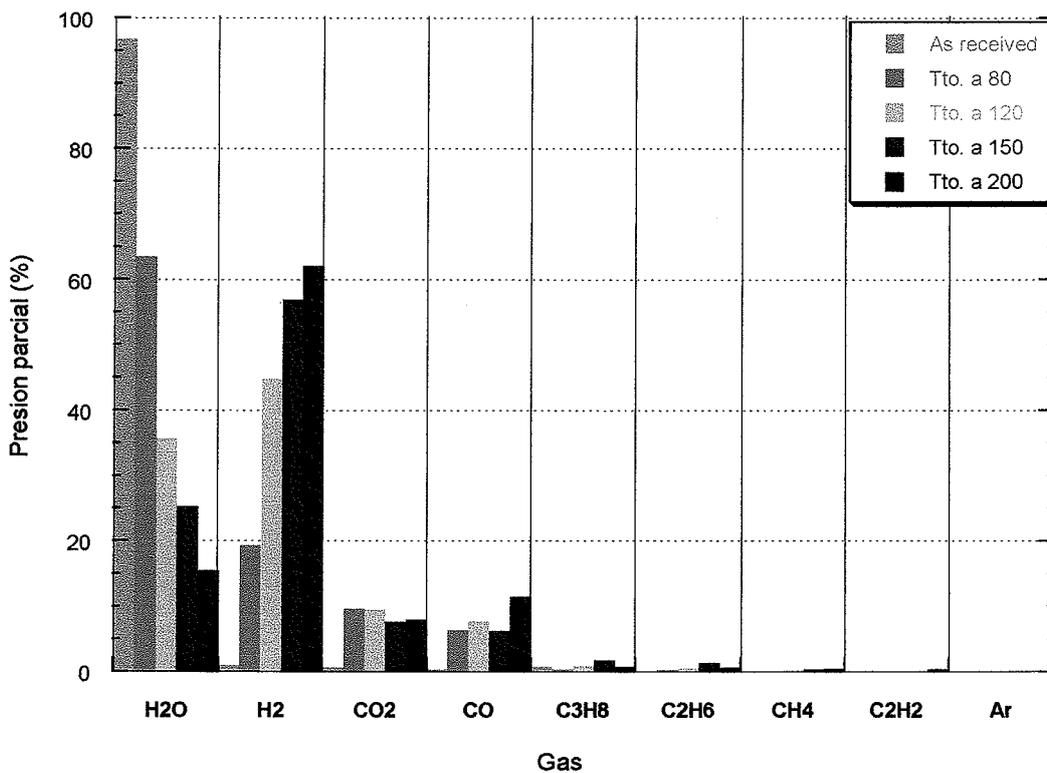


Figura 5.1 Composición relativa del gas residual en la cámara de análisis antes de realizar los experimentos de desorción en los diferentes materiales estudiados.

5.2 Caracterización de las superficies

Para la caracterización de la superficie se han utilizado las técnicas de Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos-X (XPS) y Espectroscopía de Iones Secundarios negativos (SIMS), cuyos principios básicos fueron descritos en el capítulo 2. Tanto con la técnica de XPS como con el SIMS negativo se han estudiado las superficies de los materiales: cobre OFHC, cobre electro depositado y aluminio, en las condiciones que hemos llamado 'as received', es decir sin tratamiento alguno excepto el de su exposición al vacío residual del sistema durante 24 horas antes de realizar el análisis. También se han estudiado las superficies de las muestras mediante la técnica XPS después de un tratamiento térmico junto con el sistema de ultra alto vacío a 200°C durante 24 horas. En este caso no se ha utilizado la técnica SIMS, pues el soporte de muestras de este sistema no permitía su calentamiento. Las muestras fueron preparadas por el mismo procedimiento que las utilizadas para las medidas de los experimentos de desorción estimulada por iones.

Los espectros de XPS y SIMS negativo se realizan en función de la dosis de iones incidentes de argón con una energía de 3 keV. La superficie de la muestra bombardeada es de aproximadamente $6 \times 9 \text{ mm}^2 = 54 \text{ mm}^2$, determinada por la erosión causada por la pulverización del haz incidente, tanto para las medidas realizadas de XPS como SIMS.

5.2.1 Caracterización mediante XPS de las muestras en estado "as received"

La figura 5.2 muestra las concentraciones relativas de C, O y Cu o Al obtenidas mediante las intensidades correspondientes a las transiciones electrónicas C 1s O 1s y Al 2p y Cu 2p, en función de la dosis de iones de argón. Es interesante observar que en el caso de la muestra de Al, también se detectó la presencia de Si. En los tres materiales se observa que la concentración de C disminuye con el bombardeo de iones. A partir de un dosis de iones de 1.10^{13} iones/cm² la disminución es mucho más rápida que a dosis inferiores.

Las concentraciones de los materiales base Al y Cu comienzan a crecer cuando según se elimina la capa de C. Esta disminución de las concentraciones de C y O sugiere la presencia en la superficie de C amorfo y moléculas de CO, H₂O y C_xH_y que son despobladas de la superficie por la acción de pulverización del haz de iones incidentes. Este comportamiento es el que observa generalmente en todos los estudios de superficies donde las muestras, como consecuencia de su exposición a la atmósfera, siempre presentan una alta concentración inicial de C y que, precisamente, se utiliza el bombardeo iónico con iones de Ar para su eliminación [1, 2]. Es

interesante hacer notar el comportamiento del O en las muestras de Al, que cuando desaparece el C aumenta hacia un valor estable a las máximas dosificaciones de iones incidentes observadas. Este comportamiento puede explicarse en base a la acción de los iones de Ar. A medida que se va eliminado la capa de adsorbatos se revela la presencia de O disuelto en el Al. La presencia de algo de Si en la superficie de la muestra de aluminio es probablemente debida a silicatos provenientes del baño de limpieza, los cuales no pueden ser eliminados con el enjuague

En definitiva, podemos concluir que el bombardeo de iones de Ar es muy eficiente para la despoblación de C y especies conteniendo C y que las muestras de Cu y Cu/SS muestran concentraciones iniciales de C mayores que las de Al. El O permanece en las muestras hasta las mayores dosificaciones con los iones de Ar. En el caso del Al, incluso a las dosis de iones más altas la concentración de O es la más importante.

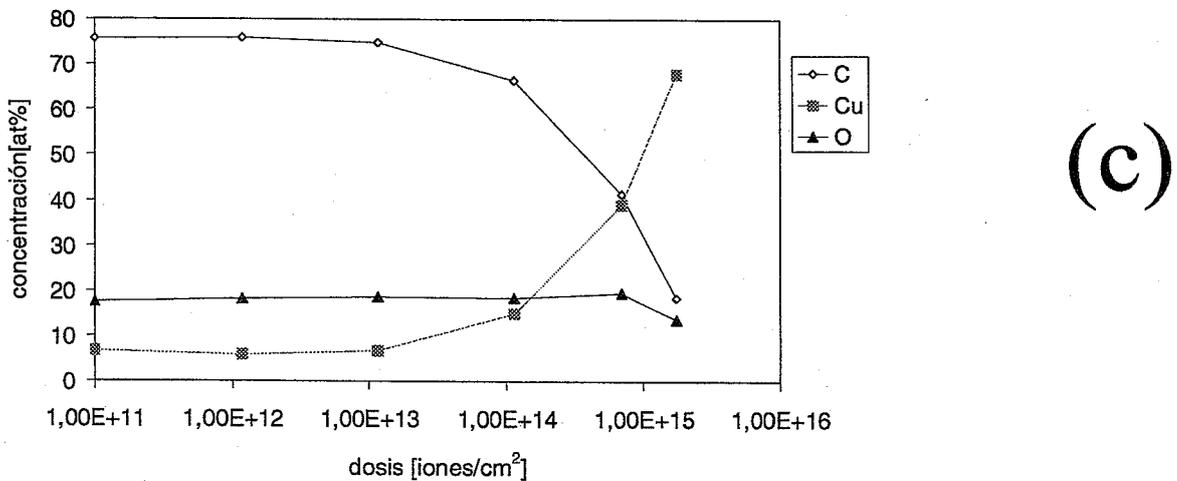
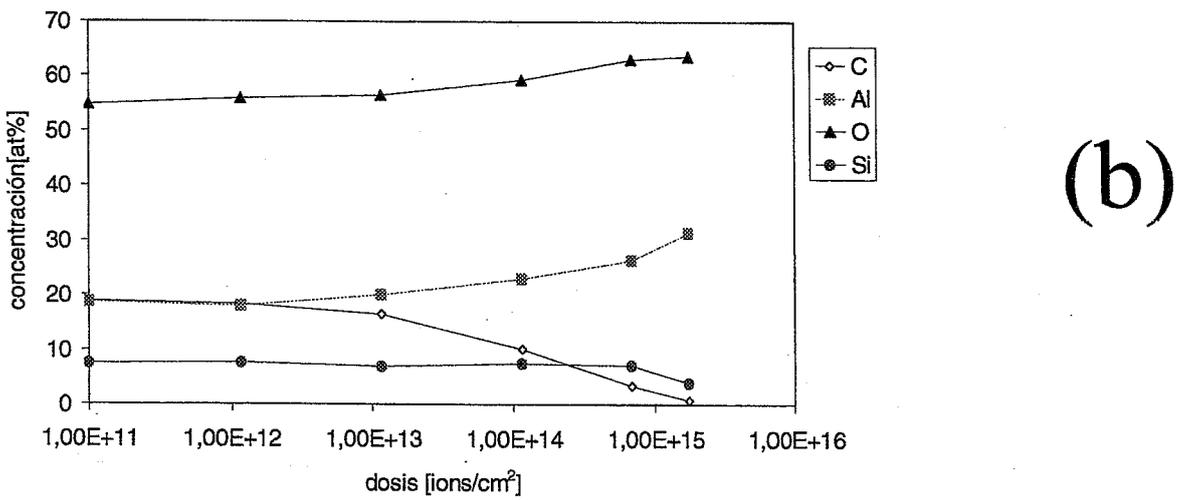
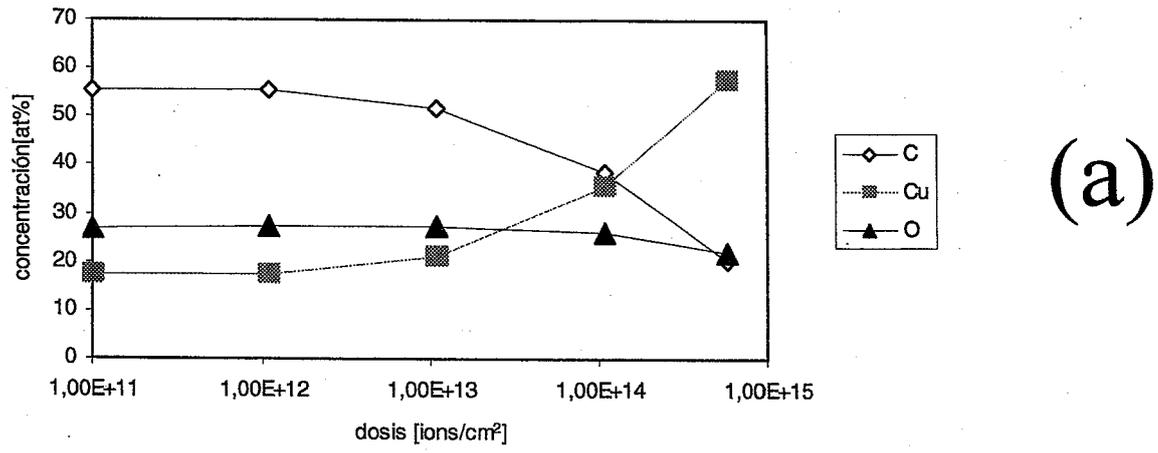


Figura 5.2 Concentración relativa de las transiciones C 1s, Cu 2p y O 1s en función de la dosis de iones de Ar de las muestras en condiciones de "as received": (a) Cu. (b) Al y (c) Cu/SS

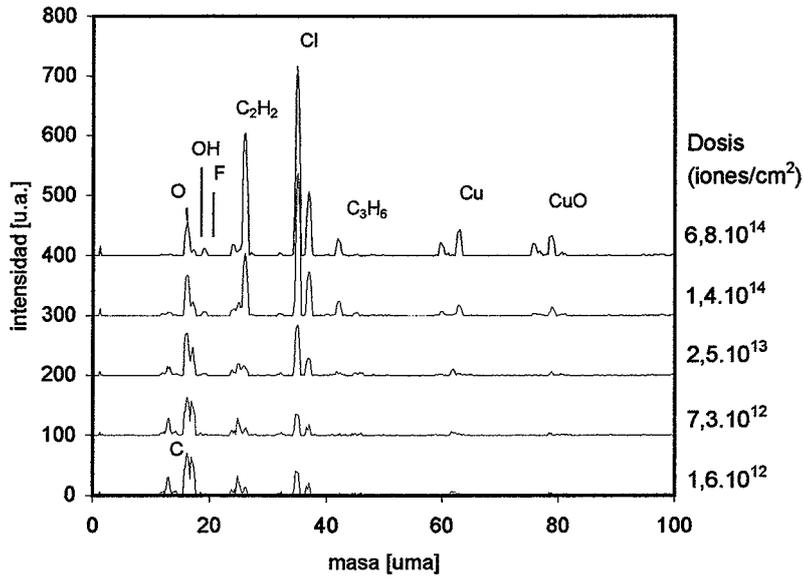
5.2.2 Caracterización de las superficies por SIMS negativo de las muestras 'as received'

La figura 5.3 muestra los espectros de SIMS negativo, normalizados a la misma intensidad de oxígeno (16 uma), para las tres superficies de Cu, Cu/SS y Al, obtenidos en las mismas condiciones que los experimentos de desorción inducida por el bombardeo iónico con iones de argón, es decir a una energía del haz incidente de iones de argón de 3 kV. En la tabla 5.1 se resumen las señales m/q detectadas al principio y al final de la dosificación para los tres materiales y las especies moleculares adsorbidas de donde proceden.

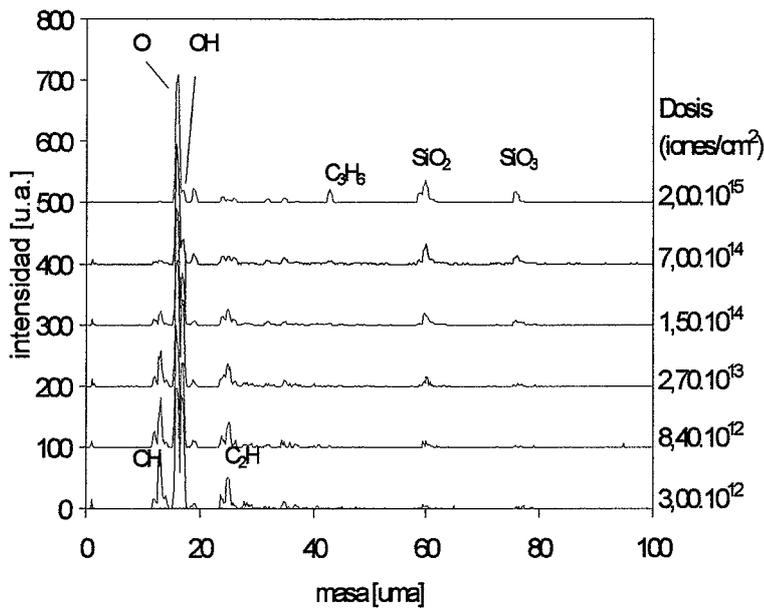
Para la muestra de Cu los resultados se presentan en la figura 5.3 (a) a las dosis indicadas. Las señales identificadas a la dosis de $1,6 \cdot 10^{12}$ iones/cm² son las siguientes: 12 (C⁻), 13 (CH⁻), 17 (OH⁻), 24 (C₂⁻), 25 (C₂H⁻), 26 (C₂H₂⁻) y 35 (Cl⁻). A partir de la intensidad relativa de las diferentes masas detectadas en el espectro se observa que una dosis de $2 \cdot 10^{13}$ iones/cm² es suficiente para modificar la superficie. Por ejemplo se puede considerar la relación de intensidades entre el Cl (35) y el O (16), OH (17) y O (16), y CH (13) y O (16). En cuanto a la influencia de la dosis de iones, se observa que las intensidades de las masas 12, 13 y 17 disminuyen, mientras que las intensidades en las masas 19 (F⁻), 26 (C₂H₂⁻), 35 (Cl⁻), 42 (C₃H₆⁻), 63 (Cu) y 79 (CuO) aumentan con la dosis de iones.

El efecto de la dosis de iones de argón a 3 keV incidentes en aluminio 'as received' según los espectros SIMS negativos se muestra en la figura 5.3 (b). Para la dosis inicial de $3 \cdot 10^{12}$ iones/cm² se detectan señales en las masas 12 (C⁻), 13 (CH⁻), 16 (O⁻), 17 (OH⁻), 19 (F⁻), 24 (C₂⁻), 25 (C₂H⁻), 26 (C₂H₂⁻) y 35 (Cl⁻). El efecto de la dosis de iones en la relación de las intensidades de los picos correspondientes a los iones OH/O (picos a 17 y 16 uma respectivamente) es visible desde dosis muy bajas, a 10^{13} iones/cm². Con el aumento de la dosis de iones se observa la disminución de las intensidades relativas de las masas 17 (OH⁻), 24 (C₂⁻) y 25 (C₂H⁻), y el aumento de las señales 19 (F⁻) y 35 (Cl⁻). Los picos a 60 y 76 uma se adscriben a SiO₂ y SiO₃.

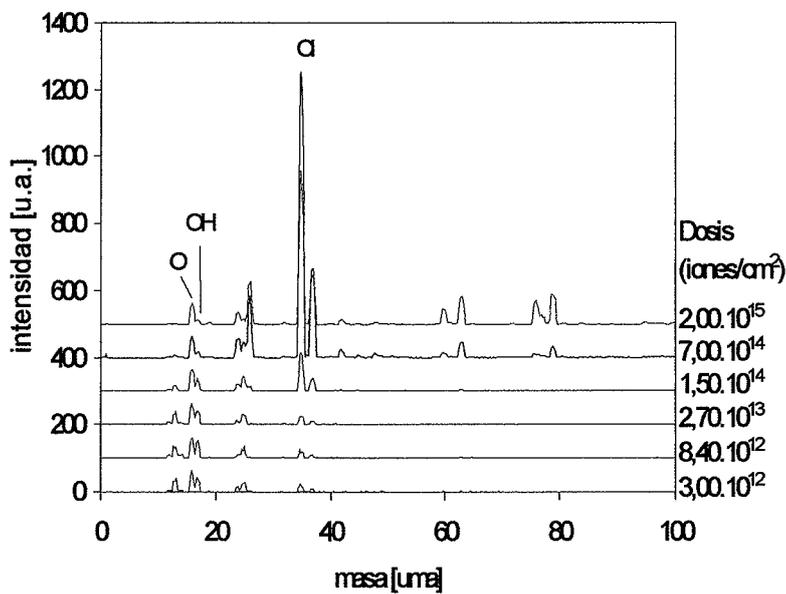
Los resultados para los espectros SIMS negativos del Cu/SS se muestran en la figura 5.3 (c). Los iones presentes en los espectros y la dependencia de las señales con la dosis de iones incidentes es la misma que se observaba en las muestras de cobre OFHC. A partir de la intensidad relativa de varios picos del espectro se observa que una dosis entre $2 \cdot 10^{13}$ y $1 \cdot 10^{14}$ iones/cm² es suficiente para modificar la superficie.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.3 Espectros SIMS negativos en función de la dosis de iones incidentes de argón a 3 keV para las muestras en estado "as received": (a) Cu (b) Al y (c) Cu/SS. Los espectros están normalizados a la m/e =16 , O

m/q	Ion de superficie	As received			Después de una dosis de 2.10^{15} iones/cm ²		
		Cu	Cu/SS	Al	Cu	Cu/SS	Al
1	H ⁻			Traza	traza		
12	C ⁻	Si	Si	Traza			
13	CH ⁻			Si			
16	O ⁻	Si	Si	Si	Si	Si	Si
17	OH ⁻	Si	Si	Si	traza	Traza	Si
19	F ⁻			Traza	traza		Si
24	C ₂ ⁻		Traza	Traza	Si	Si	Traza
25	C ₂ H ⁻	Si	Traza	Si			Traza
26	C ₂ H ₂ ⁻			Traza	Si	Si	Traza
35	Cl ⁻	Si	Traza	Traza	Si	Si	Traza
43	C ₃ H ₇ ⁻				Si	Si	Si
60	SiO ₂ ⁻				Si	Si	Si
63	Cu ⁻				Si	Si	
76	SiO ₃ ⁻				Si	Si	Si
79	CuO ⁻				Si	Si	

Tabla 5.2 Resumen las m/e detectadas al principio y al final de la dosificación para los tres materiales

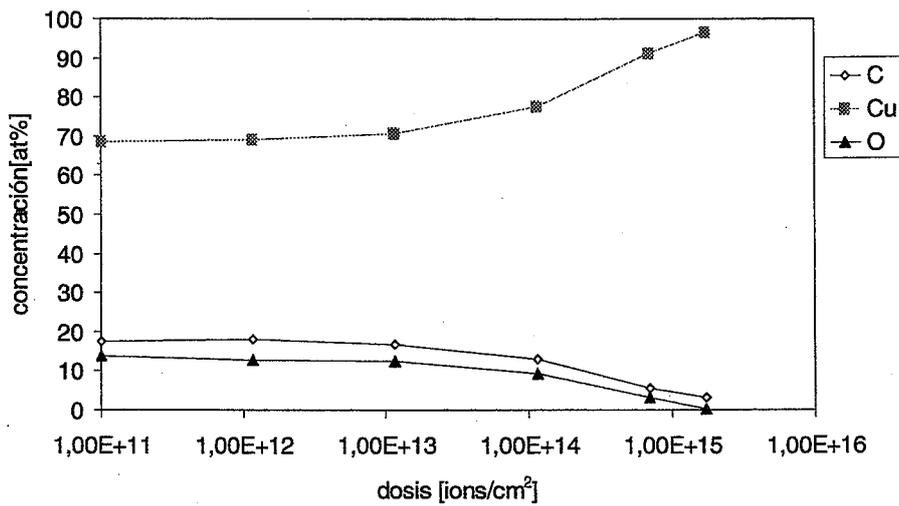
A la dosis inicial los tres materiales muestran concentraciones O y OH de cierta intensidad. Una diferencia significativa, a esta dosis inicial, es la presencia de especies CH y C₂H en el Al, que no es observada en las muestra de Cu y Cu/SS. Por otra parte la señal de Cl es mucho menor en el caso del Al que en el Cu y Cu/SS. La presencia de esta señal de Cl y también la del F, se debe a impurezas de las muestra. El caso del F es similar, también, para muchos experimentos de superficies, donde es observado y sin que hasta la fecha se haya podido determinar cual es su origen [3]. A la dosis más alta de los experimentos de 2.10^{15} iones/cm² se producen cambios muy importantes. El C ha desaparecido de todas las muestras, lo que está de acuerdo con las observaciones de XPS. También es interesante la revelación de la presencia de C₂H₂ que inicialmente no existían y que tienen su origen en reacciones de superficie inducidas por el bombardeo iónico especies C₂ y C₂H₂ en las muestra que contienen Cu, mientras que en el caso del Al se detectan con muy poca intensidad. En definitiva el SIMS negativo confirma las observaciones realizadas con XPS, en cuanto al comportamiento del C, pero, además, revela la existencia de reacciones superficiales inducidas por el bombardeo iónico. También se concluye que los procesos de limpieza de las muestras abandonan Si en las superficie.

5.2.3 Influencia del tratamiento térmico en la composición superficial de las muestras después del tratamiento térmico a 200°C durante 24 horas en ultra alto vacío

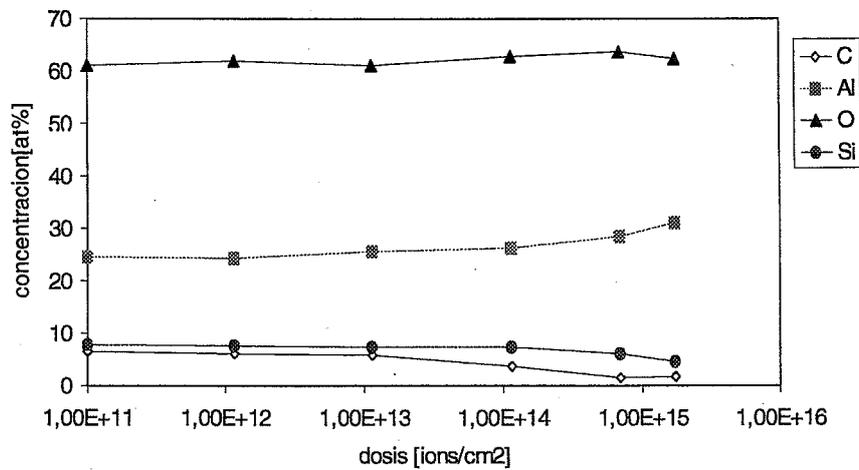
Como hemos indicado, para la caracterización de las muestras después del calentar a 200°C durante 24 horas sólo se ha podido utilizar la técnica de XPS, y los resultados se presentan en la figura 5.4. Los resultados para la muestra de Cu OFHC después de calentar a 200°C durante 24 horas se muestran en la figura 5.4 (a). Prácticamente desde el principio la muestra se encuentra en estado casi metálico, con una cantidad baja de carbón y oxígeno. El efecto del bombardeo con iones se manifiesta por la disminución del C y O para dosis más altas que 10^{13} iones/cm². La principal diferencia respecto a la muestra en condiciones 'as received' es la reducida cantidad de contaminantes y óxido. La cantidad de carbono por debajo del 20%, según la figura 5.4 (a), comparada con más del 75% en la muestra en estado 'as received' en la figura 5.2 (a), muestra que parte de los contaminantes que proceden de la exposición al aire son desorbidos térmicamente. También el óxido es probablemente reducido: esto es visible por la baja relación O/Cu, que indica una baja cantidad de oxígeno. La capa de óxido que permanece sobre la superficie es, por lo tanto, muy fina.

En la figura 5.4 (b) se muestran los resultados para el aluminio después de hornear a 200°C durante 24 horas. Se observa un comportamiento bastante distinto entre la superficie de Al y las de muestras contienen Cu. El Si detectado disminuye al final de la dosificación, pero el O permanece prácticamente constante durante todo el bombardeo. El efecto más remarcable es la disminución de carbono en la superficie (6% en lugar de 19% antes del horneado). El óxido no muestra ninguna traza de reducción. Un ligero incremento de la concentración de oxígeno es probablemente debido a la disminución de C y la ausencia de más contaminación de O embutida en la capa de hidrocarburos, como en el caso de la muestra en condiciones 'as received'.

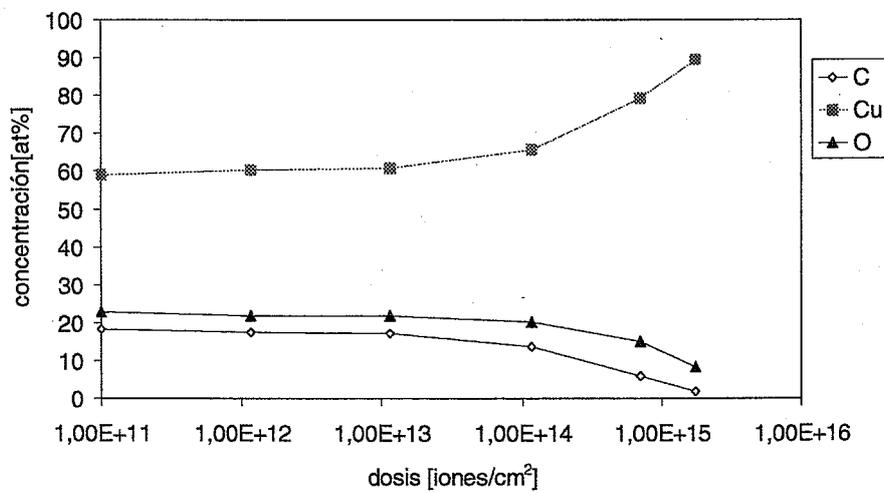
Los resultados para la superficie de Cu electro depositado en acero inoxidable después de calentar a 200°C durante 24 horas se muestran en la figura 5.4 (c). Las modificaciones causadas por la dosis de iones incidentes son más evidentes que en la muestra 'as received' y pueden detectarse después de 10^{13} iones/cm² en las concentraciones de carbono y cobre. El comportamiento del cobre electro depositado y del cobre OFHC después del horneado es similar excepto por el hecho de que el O alcanza un valor más bajo a dosis altas en el caso del cobre OFHC. En conformidad con la concentración del cobre que alcanza el 100% en el caso del cobre OFHC y el 90% en el caso del cobre electro depositado. Esto es probablemente debido a los efectos de sombras de la rugosidad del cobre electro depositado.



(a)



(b)

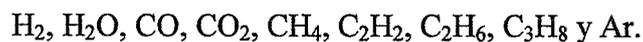


(c)

Figura 5.4 Análisis XPS de las muestras en función de la dosis de iones después del tratamiento térmico durante 24 horas a 200°C: (a) Cu (b) Al y (c) Cu/SS.

5.3 Eficiencias de desorción inducida por iones

En este apartado se presentan y discuten los resultados obtenidos de las eficiencias de desorción estimulada por iones de los principales gases desorbidos en cada material y en función de la dosis de iones de argón incidentes a 3 kV. Los resultados se presentan en escala semilogarítmica para facilitar su observación en las gráficas. Los gases detectados son:



Como se muestra en los siguientes apartados, el valor de la eficiencia de desorción de cada gas depende del material, de la dosis de iones incidentes y del tratamiento térmico. Para facilitar la comparación entre los materiales estudiados y el efecto de los tratamientos térmicos en la eficiencia de desorción, se ha definido la eficiencia de desorción total como la suma de las eficiencias de desorción para cada gas. En este apartado se presentan los resultados de la eficiencia total de desorción de cada material para comparar el efecto de los diferentes tratamientos en función de la dosis.

5.3.1 Eficiencias de desorción de los materiales en el estado de 'as received'

En la **figura 5.6** se presentan los resultados de la eficiencia de desorción para los diferentes gases desorbidos en función de la dosis de iones de argón incidentes a 3 keV en una muestra representativa de **cobre OFHC** en estado 'as received'. Se observa que la eficiencia de desorción del H_2O predomina en comparación con el resto de los gases. Las eficiencias de desorción del H_2 , CO y CO_2 siguen al H_2O en orden de importancia y por último eficiencias menores se encuentran para el C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_2 y CH_4 . Es interesante hacer notar que la eficiencia de desorción del Ar crece para dosis bajas, este comportamiento es consecuencia de la implantación de los iones incidentes en el material. Como ya se indicó en los fundamentos teóricos, a este rango de energías la probabilidad de atrapamiento de los iones de argón en el material es prácticamente la unidad. Por último, todas las eficiencias de desorción, incluida la del argón, tienden a un valor estable para dosis superiores a $3 \cdot 10^{15}$ iones/cm². Se puede considerar que esta dosis de iones incidentes diferencia dos zonas en la gráfica de los resultados, antes de este valor las eficiencias decrecen rápidamente y a partir de esta dosis tienden a valores estables.

Para relacionar el estado del cobre a esta dosis de iones de argón ($3 \cdot 10^{15}$ iones/cm²) se ha utilizado el programa de simulación de interacción de iones en la materia conocido como SRIM. Realizando la simulación de la interacción de iones de argón de 3 keV de energía incidente con un ángulo normal a la superficie de cobre, se obtiene la distribución máxima de los iones de argón en la superficie a 27 Å, el resultado se observa en la figura 5.5.

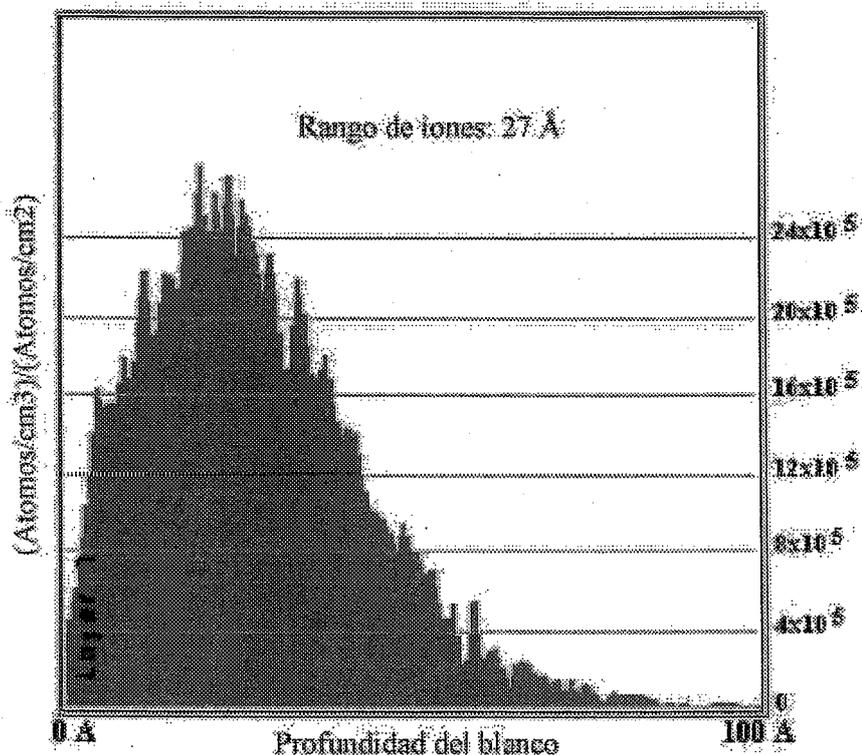


Figura 5.5 Resultados obtenidos mediante el programa de simulación SRIM de la distribución de iones de argón incidentes a 3 keV en Cu.

Para el cobre, según los resultados experimentales encontrados en la bibliografía y que se mostraron en el capítulo 2, la eficiencia de pulverización es de aproximadamente 5 átomos de aluminio por ion incidente de argón a 3 keV. Considerando esta eficiencia de pulverización para el cobre, y **para la dosis incidente de $3 \cdot 10^{15}$ iones/cm²**, i.e. la dosis a la que las eficiencias de desorción tienden a un valor estable, **se han pulverizado $1,5 \cdot 10^{16}$ átomos/cm²** de cobre. Teniendo en cuenta los parámetros de red del cobre se obtiene una densidad superficial de $1,53 \cdot 10^{15}$ átomos/cm², entonces se han pulverizado **9,8 monocapas** de cobre. Si consideramos que una monocapa tiene un espesor del diámetro atómico, i.e. 2,55 Å, se obtiene que la dosis de $3 \cdot 10^{15}$ iones/cm² equivale a la pulverización de **25 Å de cobre**. Este espesor coincide prácticamente con la distribución máxima de iones en la superficie. A partir de estas consideraciones se puede concluir que las eficiencias de desorción tienden a valores estables cuando la superficie del cobre alcanza una situación de saturación de iones de argón implantados.

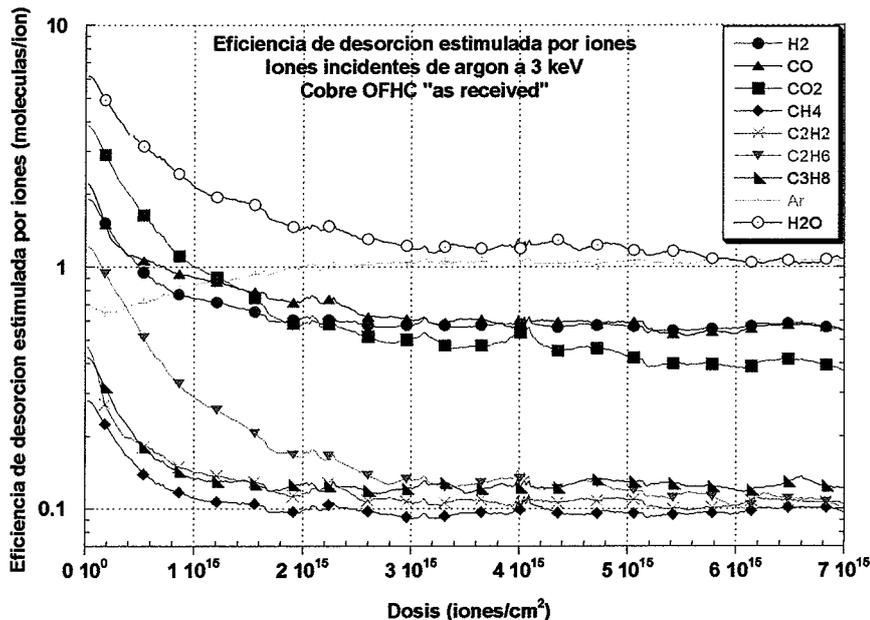


Figura 5.6 Resultados para varios gases de la eficiencia de desorción estimulada por iones de Argón a 3 keV en cobre OFHC 'as received'

Las relaciones observadas entre los gases desorbidos en función de la dosis en las muestras de cobre OFHC 'as received', exceptuando el argón, dan lugar a 3 grupos de gases que pueden ordenarse de mayor a menor importancia en:

- (1) H₂O
- (2) CO₂, CO y H₂
- (3) CH₄, C₂H₂, C₃H₈ y C₂H₆

Esta es prácticamente la misma distinción que se observa en las presiones parciales del vacío residual de la cámara de análisis antes de realizar el experimento. Según se indicó en el apartado 5.1, las presiones parciales residuales (en unidades de Torr) para los gases presentes en el sistema antes de realizar el experimento son respectivamente:

- (1) H₂O \longrightarrow $1,43 \cdot 10^{-8}$
- (2) CO₂, CO y H₂ \longrightarrow $2,00 \cdot 10^{-10}$, $1,40 \cdot 10^{-10}$ y $5,31 \cdot 10^{-10}$
- (3) CH₄, C₂H₂, C₃H₈ y C₂H₆ \longrightarrow $6,77 \cdot 10^{-11}$, $4,13 \cdot 10^{-12}$, $3,50 \cdot 10^{-10}$ y $7,86 \cdot 10^{-11}$

La excepción de la correspondencia entre los ordenes de magnitud de las presiones parciales y de las eficiencias de desorción se presenta en el caso del C_2H_2 y C_3H_8 . La eficiencia de desorción del C_2H_2 es del mismo orden de magnitud que el resto de gases C_xH_y y sin embargo su presión parcial es un orden de magnitud menor y por otra parte la presión parcial del C_3H_8 es del mismo orden de magnitud que los gases del grupo (2), entonces se podría esperar que la eficiencia de desorción de este gas fuera también del orden de las encontradas para estos gases y sin embargo es más similar a la de los gases C_xH_y . La explicación tentativa de estas relaciones es que la adsorción del C_3H_8 es disociativa y la interacción de los iones de argón induce la recombinación de radicales que dan lugar a la desorción de moléculas C_xH_y , como se observa por la alta eficiencia de desorción del C_2H_2 en relación a la presión parcial de este gas en el sistema. Además, este argumento se relaciona directamente con los resultados obtenidos mediante la técnica SIMS que se comentan en el apartado anterior. En estos resultados se observaron los iones C_x^- y $C_xH_y^-$ para las dosis iniciales del experimento y a medida que aumentaba la dosis de iones incidentes se observa como disminuye la intensidad de las señales de estos iones y aumenta la señal del $C_2H_2^-$.

En cuanto a los gases más abundantes en el vacío residual, es decir, el H_2O , CO , CO_2 y H_2 se han relacionado con el estudio realizado por Erlandsson [69] acerca de la influencia del oxígeno y del vapor de agua en la desorción inducida por iones en el caso del acero inoxidable. En este trabajo se observó el comportamiento de los coeficientes de desorción inducida por iones para el CO , CO_2 , H_2 y CH_4 en el acero inoxidable después de exponer las superficies del sistema experimental a varios tipos diferentes de atmósferas, entre ellas: oxígeno, vapor de agua, nitrógeno y la atmósfera. Los resultados obtenidos llevan a la conclusión de que el comportamiento de los coeficientes de desorción inducida por iones de estos gases siguen el comportamiento general de la gasificación de un sistema de vacío. Es decir, en un sistema de ultra-alto vacío expuesto a la atmósfera y en el que no se ha efectuado ningún tratamiento térmico, el H_2O predomina en la composición del gas residual. Así pues en la eficiencia de desorción estimulada por iones de los materiales en estado 'as received' se espera que la eficiencia de desorción del H_2O supere a la de otros gases detectados.

Los resultados de desorción estimulada por iones de argón a 3 keV en función de la dosis, obtenidos para el **cobre electro depositado** y el **aluminio 'as received'** se presentan en las **figuras 5.7 y 5.8**, respectivamente. Para estos materiales también se observa la tendencia a valores estables de eficiencia de desorción a cierta dosis de iones de argón incidentes. En el caso del cobre electro depositado, se observa la misma relación entre las eficiencias de cada gas que en las muestras de Cu. La única diferencia consiste en que para el Cu electro depositado la eficiencia del C_3H_8 está desplazada del grupo de los C_xH_y hacia valores algo más grandes.

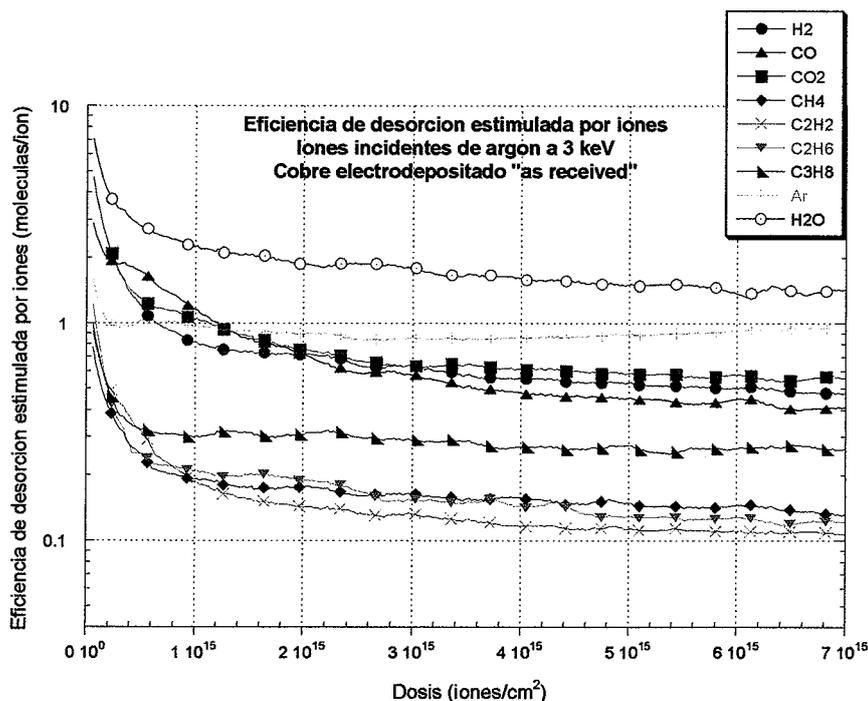


Figura 5.7 Resultados para varios gases de la eficiencia de desorción estimulada por iones de Argón a 3 keV en cobre electro depositado 'as received'

Sin embargo, en el caso del aluminio, las eficiencia más grandes corresponden al H₂ y H₂O, y en orden decreciente el CO, CO₂, C₂H₆, C₂H₂, CH₄, y C₃H₈. Esta relación entre las eficiencias de desorción difiere bastante de la relación entre las presiones parciales de los gases en el vacío residual. En este caso no se puede aplicar el estudio realizado por Erlandsson.

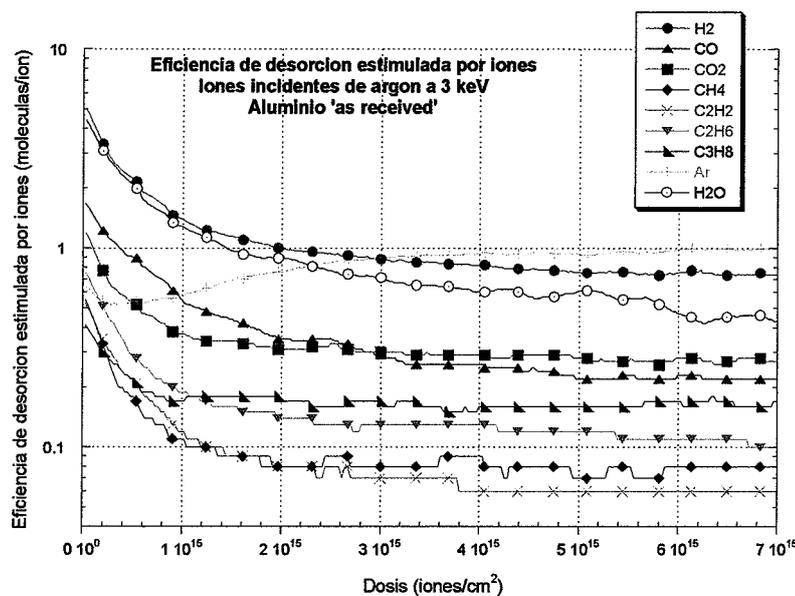


Figura 5.8 Resultados para varios gases de la eficiencia de desorción estimada por iones de Argón a 3 keV en función de la dosis de iones acumulada en la muestra en Aluminio 'as received'

En definitiva podemos resumir que las eficiencias por orden de importancia son:

Muestra	Al inicio del impacto iónico	Al final del impacto iónico
Cu(OFHC)	H ₂ O, CO ₂ , H ₂ , CO, C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₂ , CH ₄	H ₂ O, H ₂ , CO, CO ₂ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆
Al	H ₂ , H ₂ O, CO, CO ₂ , C ₂ H ₆ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₃ H ₈	H ₂ , H ₂ O, CO ₂ , CO, C ₃ H ₈ , C ₂ H ₆ , CH ₄ , C ₂ H ₂
Cu/SS	H ₂ O, CO ₂ , CO, H ₂ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₂ H ₂ , CH ₄	H ₂ O, CO ₂ , H ₂ , CO, C ₃ H ₈ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂
Presiones parciales	H ₂ O, H ₂ , C ₃ H ₈ , CO ₂ , CO, C ₂ H ₆ , CH ₄ , C ₂ H ₂	

Tabla 5.3 Orden de importancia de las eficiencias de desorción para los gases detectados en muestras 'as received' de cobre OFHC, aluminio y cobre electro depositado para las dosis inicial y final.

Para el aluminio, según los resultados experimentales encontrados en la bibliografía y que se mostraron en el capítulo 2, la eficiencia de pulverización es de aproximadamente 6 átomos de aluminio por ion incidente de argón a 3 keV. Si consideramos que la dosis de iones de argón incidentes para la cual las eficiencias de desorción tienden a un valor estable es de aproximadamente 4.10^{15} iones/cm², entonces a esta dosis se **han pulverizado $2,4.10^{16}$ iones/cm² de aluminio**. Teniendo en cuenta los parámetros de red del aluminio se obtiene una densidad superficial de $1,22.10^{15}$ átomos/cm², entonces se han pulverizado **19,67 monocapas** de aluminio. Si consideramos que una monocapa tiene un espesor del diámetro atómico, i.e. 2,86 Å, se obtiene que la dosis de 4.10^{15} iones/cm² equivale a la pulverización de **56,25 Å** de aluminio. Este espesor coincide prácticamente con la distribución máxima de iones en la superficie obtenida mediante el programa de simulación SRIM, 54 Å, y cuyo resultado se muestra en la figura 5.9. A partir de estas consideraciones y de manera similar al comportamiento del cobre, se puede concluir que las eficiencias de desorción tienden a valores estable cuando la superficie del aluminio alcanza una situación de saturación de iones de argón implantados.

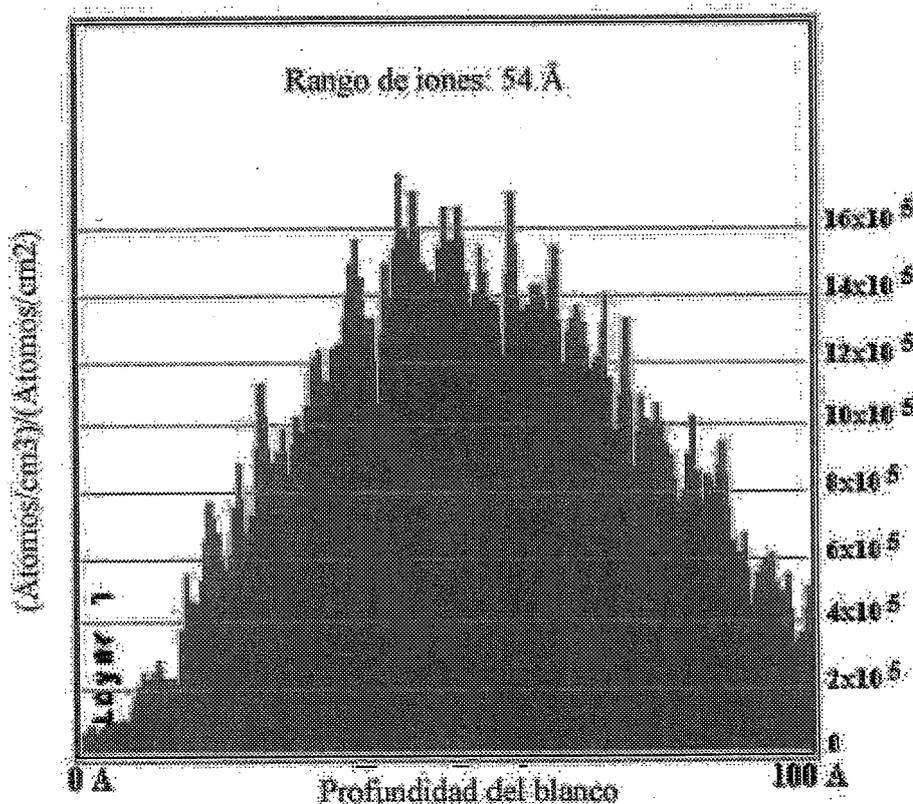


Figura 5.9 Resultados obtenidos mediante el programa de simulación SRIM de la distribución de iones de argón incidentes a 3 keV en Al.

5.3.2 Eficiencias de desorción de los materiales después del tratamiento térmico

En la figura 5.10 se muestran los resultados de la eficiencia de desorción estimulada por iones en función de la dosis para cuatro muestras de cobre OFHC, cada una de ellas ha sido sometida a un tratamiento térmico in situ durante 24 horas, cada muestra a una temperatura diferente: (a) 80°C (b) 120°C (c) 150°C (d) 200°C.

En los siguientes apartados se discuten los resultados obtenidos:

(a) Los resultados después de hornear el cobre OFHC a 80°C durante 24 horas muestran en general que la relación entre los diferentes gases desorbidos sigue la misma tendencia que en las muestras en estado 'as received'. Se observa la reducción de la eficiencia de desorción para el H₂O, debida al tratamiento térmico de la muestra, y a partir de dosis del orden de 3×10^{15} iones/cm² deja de ser el valor predominante y tiende a disminuir más rápidamente que los gases del grupo 2, i.e. H₂, CO y CO₂. El grupo de los C_xH_y sigue prácticamente la misma tendencia.

(b) La primera observación en los resultados obtenidos después de calentar el cobre durante 24 horas a 120°C es que la eficiencia del H₂O ya no es más grande que la eficiencia del H₂, CO y CO₂. Comparando la eficiencia de desorción del H₂O después de este tratamiento y en estado 'as received', se observa una disminución para la dosis inicial de casi un factor 10. Aparte de la disminución de la eficiencia del H₂O, también el C₂H₆ experimenta una disminución de casi un factor 10. Para el resto de los gases la eficiencia es prácticamente la misma, incluso es algo mayor para las dosis iniciales en el caso del C₂H₂.

(c) En los resultados obtenidos después de hornear la muestra a 150°C durante 24 horas se aprecia que la eficiencia de desorción del H₂O es prácticamente la misma que después del tratamiento a 120°C, sin embargo las eficiencias del resto de gases han disminuido.

En las figuras 5.10 (a), (b) y (c) se pueden separar las eficiencias de desorción en dos grupos, aunque el orden dentro de cada grupo es diferente para cada figura:

A-CO, H₂O, H₂ y CO₂

B-C₂H₂, CH₄, C₂H₆ y C₃H₈

(d) Los resultados después de hornear el cobre OFHC a 200°C durante 24 horas muestran una disminución drástica en la eficiencia de desorción. En este caso no se puede hacer una distinción entre dos grupos de eficiencias de desorción, pero se observa que las eficiencias del H₂ y CO son similares y que la disminución del CO₂ y H₂O con este tratamiento térmico es más importante.

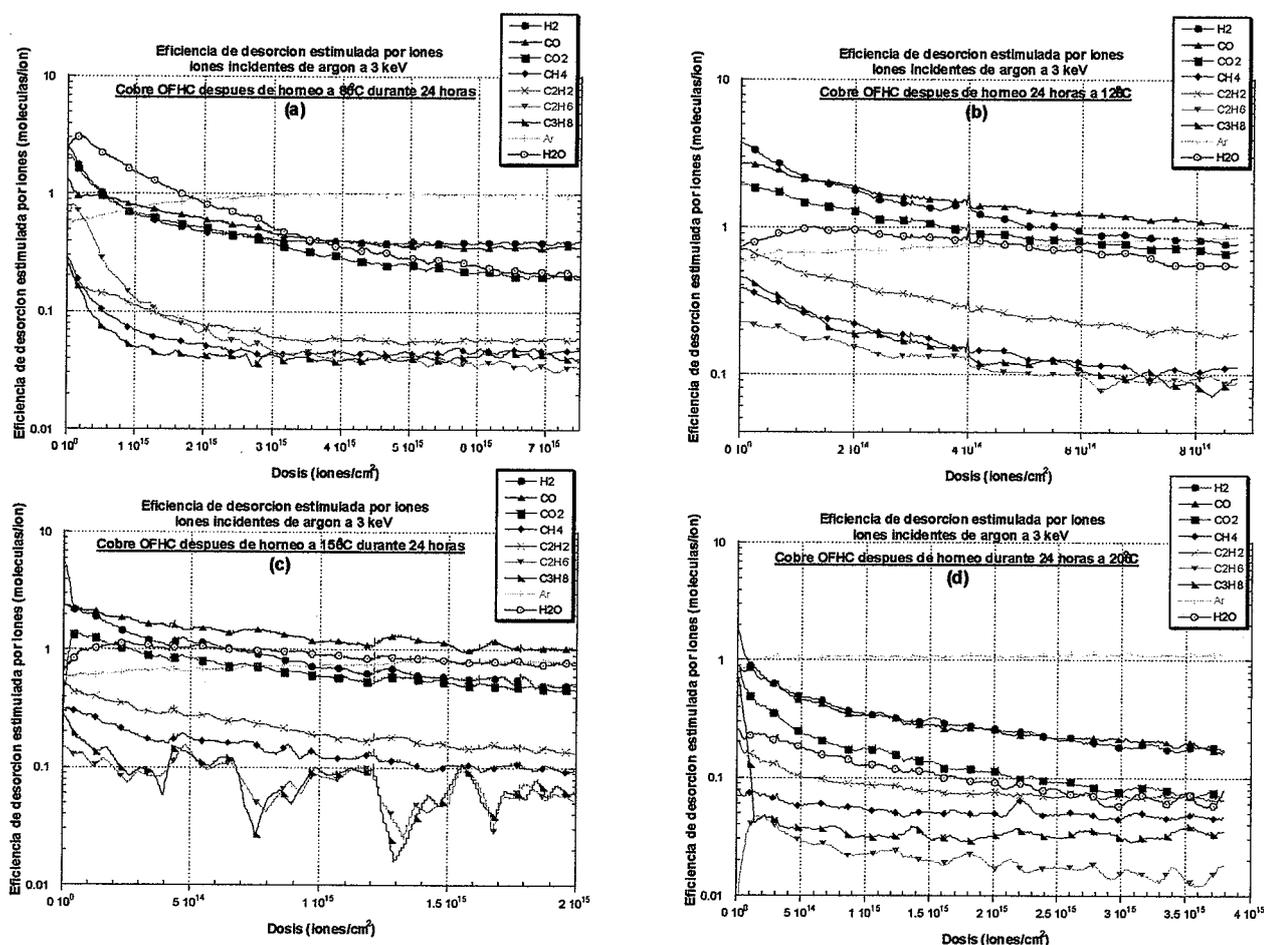


Figura 5.10 Resultados para varios gases de la eficiencia de desorción estimulada por iones de Argón a 3 keV en función de la dosis de iones incidentes para cuatro muestras de cobre OFHC después de hornear durante 24 horas a temperaturas: (a) 80°C (b) 120°C (c) 150°C y (d) 200°C

En la tabla 5.4 se resumen las observaciones los valores de las eficiencias de desorción para la dosis inicial y ordenados de manera decreciente en cada estado de preparación de la muestra. Se observa como la disminución de la eficiencia de desorción con la temperatura del tratamiento no es la misma para todos los gases.

COBRE OFHC				
'As received'	Horneado a 80°C 24 horas	Horneado a 120°C 24 horas	Horneado a 150°C 24 horas	Horneado a 200°C 24 horas
H ₂ O 6,2	H ₂ O 2,4	H ₂ 3,7	H ₂ 5,6	H ₂ 1,8
CO ₂ 3,8	H ₂ 2,4	CO 2,7	CO 2,4	CO 0,9
CO 2,2	CO ₂ 2,1	CO ₂ 1,9	H ₂ O 0,7	CO ₂ 0,9
H ₂ 1,9	CO 1,3	H ₂ O 0,7	C ₂ H ₂ 0,5	C ₃ H ₈ 0,6
C ₂ H ₆ 1,2	C ₂ H ₆ 0,6	C ₂ H ₂ 0,7	CO ₂ 0,3	H ₂ O 0,3
C ₃ H ₈ 0,4	C ₂ H ₂ 0,3	C ₃ H ₈ 0,4	CH ₄ 0,3	C ₂ H ₂ 0,2
CH ₄ 0,3	CH ₄ 0,3	CH ₄ 0,4	C ₃ H ₈ 0,3	CH ₄ 0,08
C ₂ H ₂ 0,5	C ₃ H ₈ 0,2	C ₂ H ₆ 0,2	C ₂ H ₆ 0,15	C ₂ H ₆ 0,01
Σ = 17,25	Σ = 10,1	Σ = 11,3	Σ = 10,85	Σ = 5,7

Tabla 5.4 Importancia relativa de la eficiencia de desorción estimulada por iones de argón de 3 keV en cobre OFHC para la dosis inicial.

En la figura 5.11 se muestran los resultados de la eficiencia de desorción estimulada por iones en función de la dosis para cuatro muestras de aluminio, cada una de ellas sometida a un tratamiento térmico in situ durante 24 horas, a una temperatura diferente: (a) 80°C (b) 120°C (c) 150°C (d) 200°C. En los siguientes apartados se comentan los resultados obtenidos:

(a) Después de hornear el sistema a 80°C durante 24 horas, para las dosis iniciales los principales gases desorbidos son el H₂, CO y H₂O, les siguen el CO₂, C₂H₂, CH₄, C₂H₆ y C₃H₈. La eficiencia del H₂O disminuye más rápidamente con la dosis que el resto de los gases.

(b) Las eficiencias de desorción obtenidas después del horneado a 120°C durante 24 horas son del mismo orden que en el caso del tratamiento a 80°C. La influencia de la dosis en la disminución de la eficiencia de desorción del H₂O en este caso es comparable a la de los demás gases.

(c) Los resultados obtenidos después del horneado a 150°C durante 24 horas son muy similares a los obtenidos después de hornear a 120°C, tanto en el orden relativo de los gases desorbidos como en la tendencia a la disminución de la eficiencia con la dosis.

(d) Después del horneado a 200°C durante 24 horas, se observa que la diferencia en las eficiencias de desorción respecto a los tratamientos térmicos a temperaturas inferiores es una eficiencia de desorción para el H₂O menor que para el CO₂. También la eficiencia del H₂ y CO son más similares entre sí. Comparando las eficiencias de desorción de todos los gases

con las obtenidas después del tratamiento a 150°C se observa una disminución, pero no es tan importante como para el cobre.

En la tabla 5.5 se resumen los resultados obtenidos según se han comentado en este apartado, en orden decreciente en cada columna.

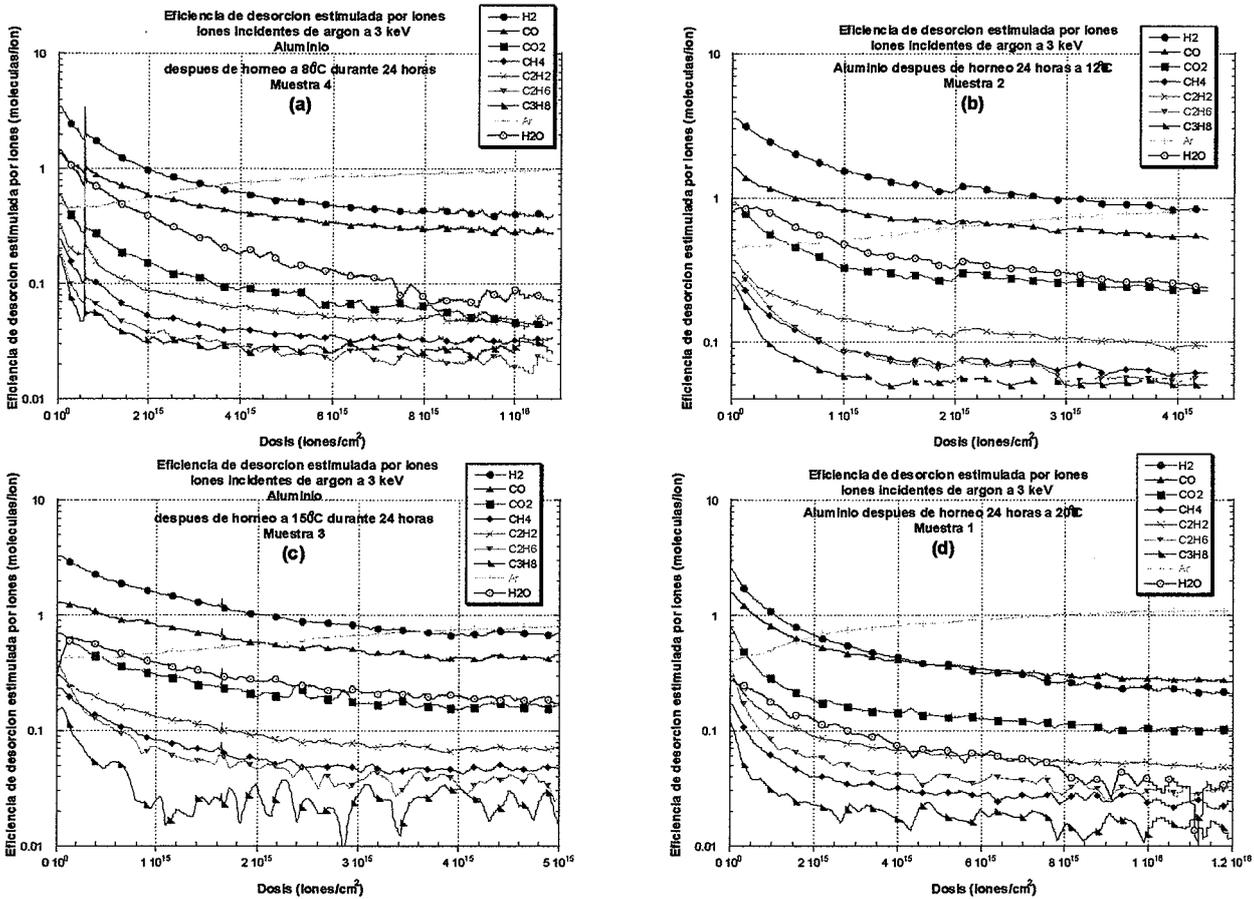


Figura 5.11 Resultados para varios gases de la eficiencia de desorción estimulada por iones de Argón a 3 keV en función de la dosis de iones incidentes para cuatro muestras de Aluminio después de hornear durante 24 horas a temperaturas: (a) 80°C (b) 120°C (c) 150°C y (d) 200°C

Aluminio				
'As received'	Horneo a 80°C 24 horas	Horneo a 120°C 24 horas	Horneo a 150°C 24 horas	Horneo a 200°C 24 horas
H ₂ 4,4	H ₂ 3,4	H ₂ 3,5	H ₂ 3,2	H ₂ 2,5
H ₂ O 4	H ₂ O 1,4	CO 1,6	CO 1,3	CO 1,6
CO 1,5	CO 1,3	CO ₂ 0,9	CO ₂ 0,7	CO ₂ 0,8
CO ₂ 1	CO ₂ 0,6	H ₂ O 0,8	C ₂ H ₆ 0,4	H ₂ O 0,3
C ₂ H ₆ 0,7	C ₂ H ₂ 0,3	C ₂ H ₂ 0,4	C ₂ H ₂ 0,3	C ₂ H ₂ 0,3
C ₂ H ₂ 0,5	CH ₄ 0,2	CH ₄ 0,3	H ₂ O 0,3	C ₂ H ₆ 0,3
CH ₄ 0,5	C ₂ H ₆ 0,2	C ₂ H ₆ 0,2	CH ₄ 0,2	CH ₄ 0,2
C ₃ H ₈ 0,4	C ₃ H ₈ 0,2	C ₃ H ₈ 0,2	C ₃ H ₈ 0,1	C ₃ H ₈ 0,12
Σ = 13,6	Σ = 8,1	Σ = 8,3	Σ = 6,9	Σ = 6,52

Tabla 5.5 Importancia relativa de la eficiencia de desorción estimulada por iones de argón de 3 keV en aluminio.

En la figura 5.12 se muestran los resultados de eficiencia de desorción en función de la dosis de iones incidentes de argón a 3 keV para el cobre electro depositado, obtenidos para cuatro muestras diferentes después de ser tratadas térmicamente durante 24 horas a temperaturas: (a) 80°C, (b) 120°C, (c) 150°C y (d) 200°C.

(a) Después de hornear a 80°C, el orden de importancia en la eficiencia de desorción es prácticamente el mismo que en las muestras 'as received'. Esto significa que en este tipo de material el horneado a 80°C no produce un efecto importante en la eficiencia de desorción estimulada por iones de argón a 3 keV. La disminución en la eficiencia del H₂O con la dosis es más rápida en este caso que en la muestra en estado 'as-received'.

(b) Después del ciclo de horneado a 120°C durante 24 horas se observa una disminución apreciable en la eficiencia de desorción del H₂O y la eficiencia del CO predomina frente a las eficiencias del CO₂ y H₂. En el grupo de los C_xH_y no se observa que la eficiencia de estos gases después del horneado a 120°C sea menos que después del horneado a 80°C.

(c) Los resultados obtenidos después del horneado a 150°C durante 24 horas son similares a los obtenidos después del horneado a 120°C. Se pueden diferenciar dos grupos de gases con eficiencias de desorción similares:

A-CO, H₂O, H₂ y CO₂

B-C₂H₂, CH₄, C₂H₆ y C₃H₈

Esta distinción también se observa en los resultados obtenidos después de hornear a 80 y 120°C.

(d) Los resultados obtenidos después del horneado a 200°C muestran una disminución más importante en la eficiencia de desorción del H₂O comparada con los demás gases. La eficiencia de desorción del CO es mayor que las del H₂ y el CO₂, que son del mismo orden, les sigue el H₂O, a continuación el C₂H₂, C₂H₆, CH₄ y C₃H₈.

La observación general en los resultados obtenidos para el cobre electro depositado es que no se produce una disminución importante de la eficiencia con la temperatura del tratamiento térmico. En la tabla 5.6 se presenta un resumen del orden de importancia en la eficiencia de desorción del cobre electro depositado.

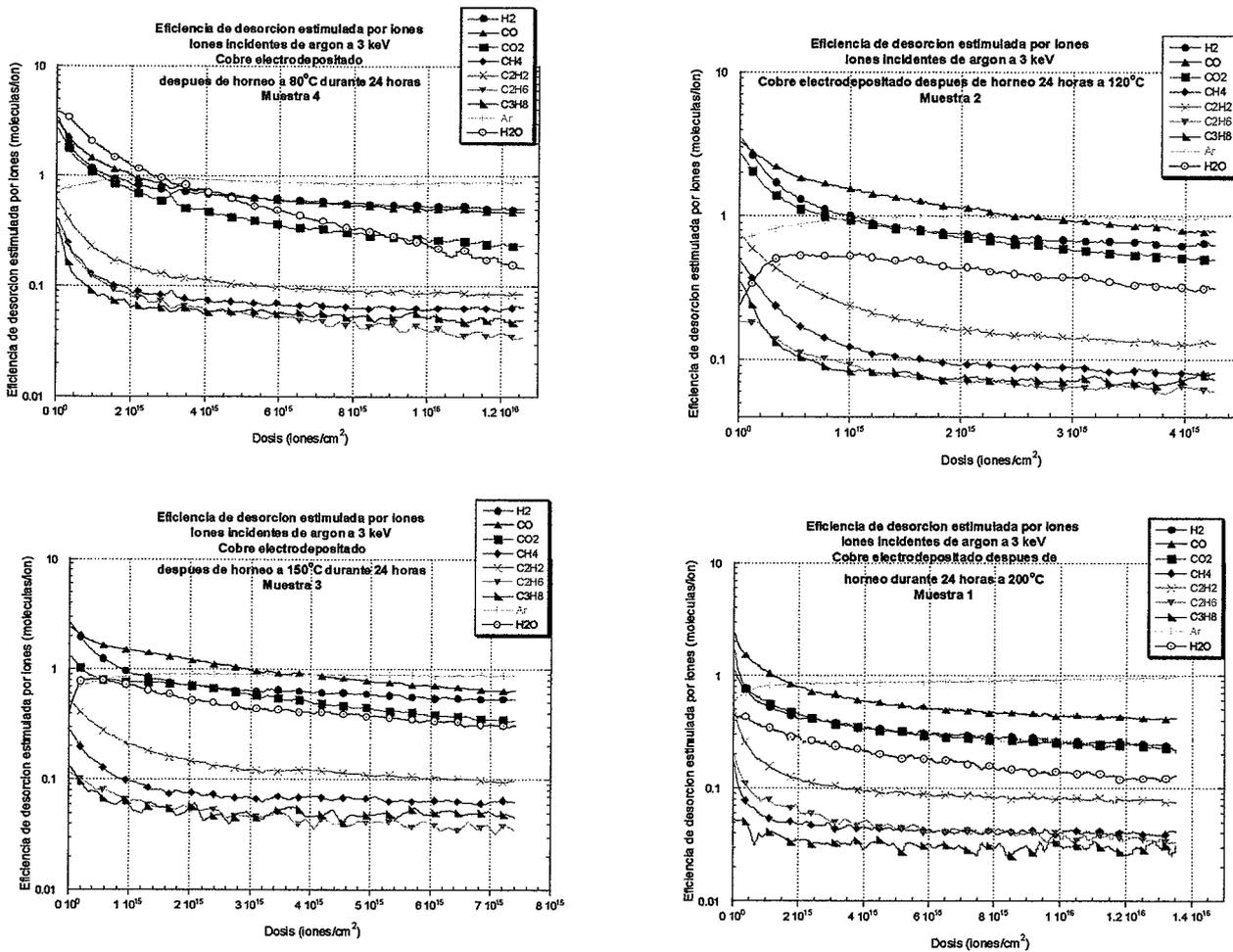


Figura 5.12 Resultados para varios gases de la eficiencia de desorción estimulada por iones de Argón a 3 keV en cobre electro depositado después de hornear el sistema a 80°C durante 24 horas a temperaturas de (a) 80°C (b) 120°C (c) 150°C y (d) 200°C

Cobre electro depositado				
'As received'	Horneo a 80°C 24 horas	Horneo a 120°C 24 horas	Horneo a 150°C 24 horas	Horneo a 200°C 24 horas
H ₂ O 4,4	H ₂ O 3,7	CO 3,2	CO 2,4	CO 2,4
CO 1,8	CO 3,1	H ₂ 3,5	H ₂ 2,6	H ₂ 1,7
H ₂ 3	H ₂ 3,4	CO ₂ 2,7	CO ₂ 1,3	CO ₂ 1,1
CO ₂ 3	CO ₂ 2,7	H ₂ O 0,2	H ₂ O 0,4	H ₂ O 0,4
C ₃ H ₈ 0,6	C ₂ H ₂ 0,6	C ₂ H ₂ 0,7	C ₂ H ₂ 0,5	C ₂ H ₂ 0,5
C ₂ H ₂ 0,6	C ₃ H ₈ 0,4	C ₃ H ₈ 0,3	C ₃ H ₈ 0,1	C ₂ H ₆ 0,2
CH ₄ 0,5	CH ₄ 0,4	CH ₄ 0,5	CH ₄ 0,3	CH ₄ 0,17
C ₂ H ₆ 0,8	C ₂ H ₆ 0,3	C ₂ H ₆ 0,2	C ₂ H ₆ 0,1	C ₃ H ₈ 0,05
Σ = 15,7	Σ = 15,2	Σ = 12	Σ = 8,2	Σ = 7,1

Tabla 5.6 Importancia relativa de la eficiencia de desorción estimulada por iones de argón de 3 keV en cobre electro depositado.

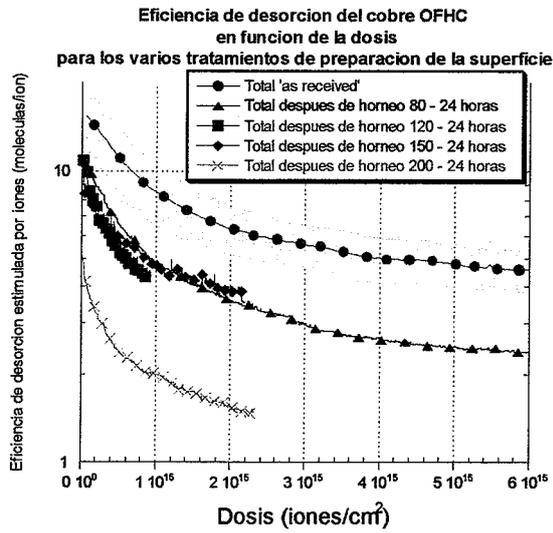
5.3.3. Eficiencia de desorción total para los distintos materiales y tratamientos térmicos

En la figura 5.13 (a) se comparan las eficiencias de desorción totales medidas para el cobre OFHC. Los resultados del material en condiciones 'as received' corresponden al valor medio de las medidas en 4 muestras y la desviación estándar. Estas barras de error indican la dispersión entre diferentes muestras del mismo material 'as received' medido en las mismas condiciones. A partir de la figura se observa que los tratamientos térmicos a 80°C, 120°C y 150°C reducen la eficiencia de desorción del material en un factor de 1.5, mientras que el tratamiento a 200°C reduce la eficiencia de desorción en un factor 10.

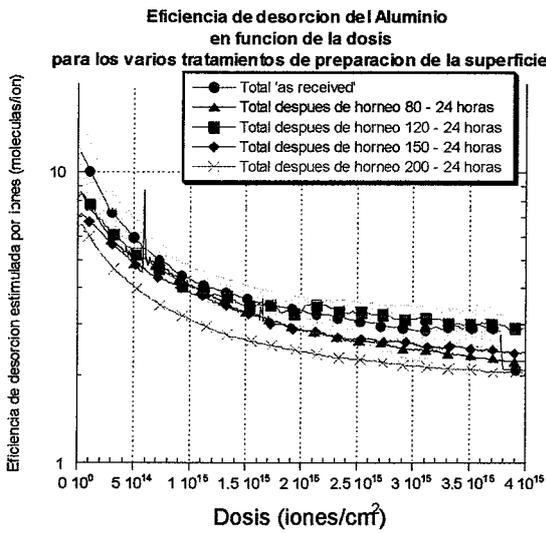
La tendencia de disminución de la eficiencia en función de la dosis es independientemente del tratamiento térmico. Esto se explica por qué las medidas han sido realizadas a la misma temperatura y con el mismo tipo de iones, pues una vez realizado el ciclo térmico se espera el tiempo suficiente hasta alcanzar la temperatura ambiente y los iones de argón a 3 keV producirán la misma tasa de pulverización del material y por lo tanto la misma tasa de disminución de concentración de moléculas adsorbidas en la superficie.

Los resultados de la eficiencia de desorción total en función de la dosis para el aluminio en cada estado de preparación estudiado se muestran en la figura 5.13 (b). Del mismo modo que en el caso del cobre OFHC, también para el aluminio se han realizado medidas en varias muestras en condiciones 'as received' y se representa con barras de error la dispersión entre las diferentes muestras del mismo material. Como se puede observar a partir de la figura los ciclos a 80, 120 y 150°C no producen una disminución apreciable de la eficiencia de desorción y los resultados obtenidos después de estas preparaciones de la superficie están dentro de la zona de dispersión de las medidas en las muestras 'as received'. Después del ciclo térmico a 200°C se observa una disminución algo mayor que a las temperaturas más bajas, pero esta disminución es sólo de un factor 2.

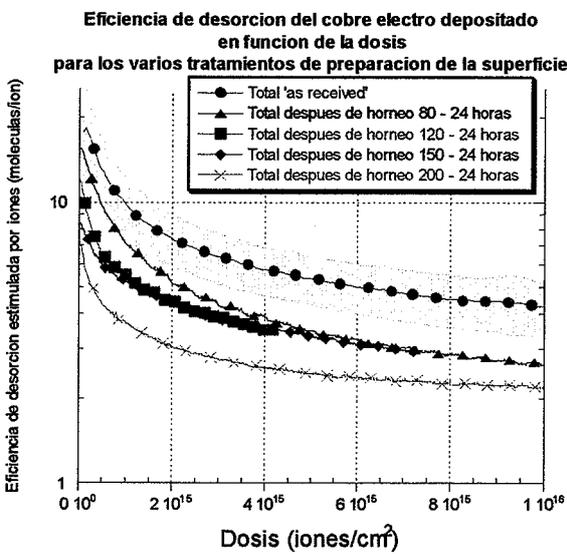
Los resultados de la eficiencia de desorción total para el cobre electro depositado se presentan en la figura 5.13 (c). Se observa un comportamiento parecido al del cobre OFHC, los ciclos térmicos a 80, 120 y 150°C disminuyen en la misma proporción, aproximadamente, la eficiencia de desorción respecto al estado 'as received', sin embargo para el ciclo térmico a 200°C la eficiencia total de desorción se reduce en un factor 10.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.13. Eficiencia de desorción total para las muestras de Cu, Cu/SS y Al en función del tratamiento térmico.

5.4 Estudio comparativo de la eficiencia de desorción inducida para los distintos materiales y en función del tratamiento térmico

5.4.1 Estudio comparativo de materiales en estado 'as received'

En este apartado y a diferencia del anterior se presentan los resultados atendiendo al material, con lo que se pueden concluir cual de los materiales presenta la mas baja eficiencia de desorción. Los resultados obtenidos para el Cobre OFHC, aluminio y cobre electro depositado en estado 'as received' se presentan en la figura 5.14. La parte superior corresponde a la eficiencia de desorción total y en la parte inferior figuran las eficiencias para cada material y los distintos gases. Como cabría esperarse las eficiencias totales del Cu y Cu/SS son muy similares, mientras que en la del Al es sensiblemente menor.

Se observa que la eficiencia de desorción de todos los gases es menor para el caso del aluminio que para el cobre o el cobre electro depositado, excepto para la eficiencia de desorción del H_2 . La eficiencia de desorción del cobre y el cobre electro depositado es similar para todos los gases excepto para el C_2H_6 . La disminución de la eficiencia de desorción con la dosis es similar en los tres materiales excepto para el H_2O , que disminuye más rápidamente en el Al.

Eficiencia de desorción total estimulada por iones en función de la dosis de iones de argón a 3 keV incidentes
Comparación de materiales 'as received'

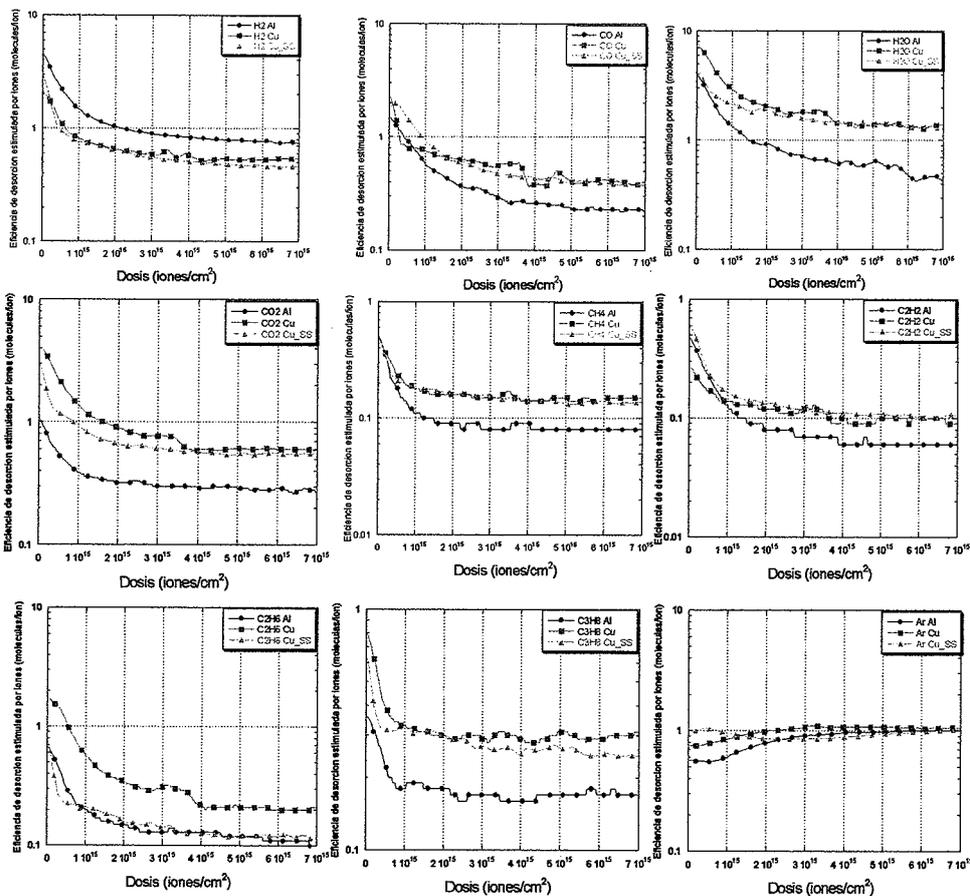
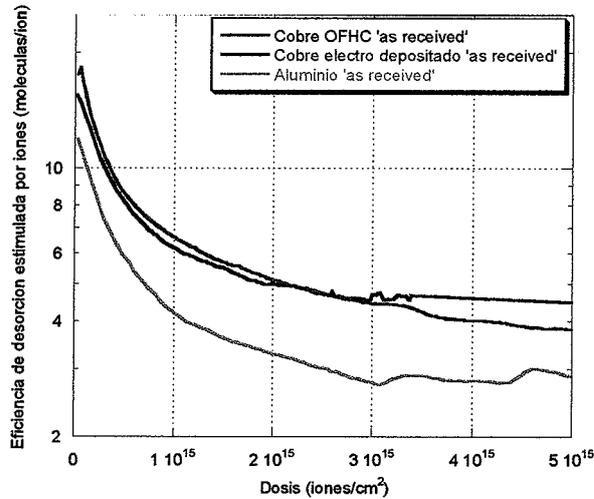


Figura 5.14 Eficiencia de desorción de materiales en estado "as received": Parte superior eficiencia total. Parte inferior eficiencia comparativa para cada gas y material (Obsérvese que para facilitar la visualización de los resultados, la escala en el gráficos que representa cada gas es diferente).

5.4.2 Estudio comparativo de materiales después de hornear 24 horas a 80°C

En la figura 5.15 se muestran las eficiencias de desorción total y parcial para los tres materiales, después de calentar el sistema a 80°C durante 24 horas. La eficiencia de desorción del cobre electro depositado no varía prácticamente respecto a la muestra 'as received', mientras que la eficiencia en el aluminio y en el cobre disminuye ligeramente. El aluminio presenta la eficiencia de desorción más baja comparado con los otros materiales. La eficiencia de desorción del aluminio es menor o igual a la del cobre OFHC para cada gas y más baja que para el cobre electro depositado, excepto para el H₂ a dosis acumulada de iones incidente menores que $3 \cdot 10^{15}$ iones/cm². La eficiencia de desorción disminuye de forma parecida en función de la dosis para los tres materiales.

Eficiencia de desorción total estimulada por iones
en función de la dosis de iones de argón a 3 keV incidentes
Comparación de materiales después de horneado a 80°C - 24 horas

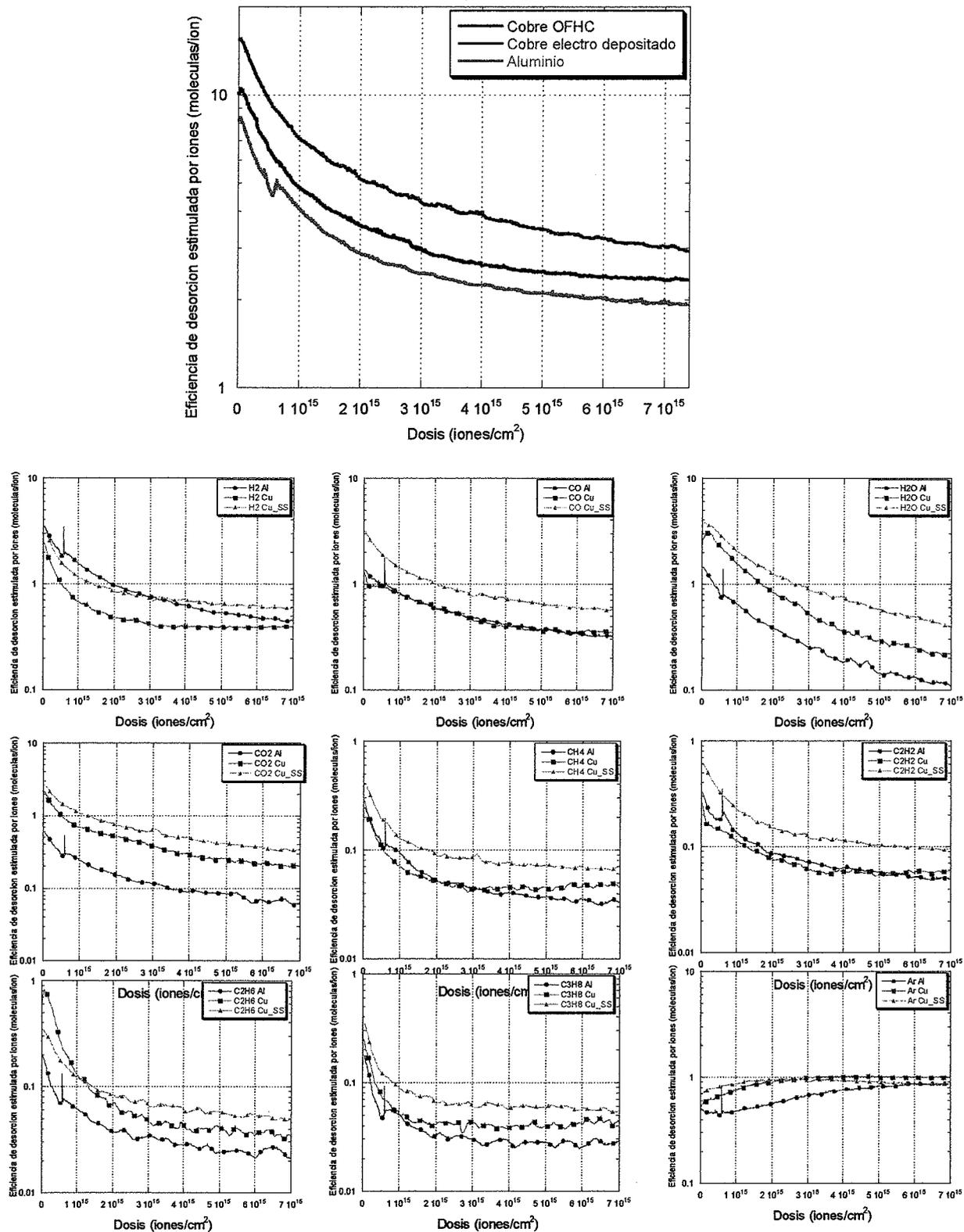


Figura 5.15 Resultados de la eficiencia de desorción total estimulada por iones de argón de 3 keV en muestras de cobre OFHC, aluminio y cobre electro depositado, después de un horneado a 80°C durante 24 horas

5.4.3 Estudio comparativo de materiales después de hornear 24 horas a 120°C

En la figura 5.16 se muestran los resultados de la eficiencia de desorción determinada para los materiales estudiados después del tratamiento térmico a 120°C durante 24 horas. Se observa que la medida realizada para el cobre OFHC la dosis acumulada es menor, y esto es debido a que la corriente de iones de argón incidentes utilizada en el experimento es más baja. La eficiencia de desorción del H₂ es más alta para el aluminio que para el cobre electro depositado y el cobre OFHC de manera similar a las muestras en estado 'as received'. La eficiencia de desorción del cobre electro depositado presenta un valor más alto para el CO, CO₂, CH₄ y C₂H₂. La eficiencia de desorción del H₂O para el cobre y el aluminio, crece a dosis bajas. La eficiencia de desorción del C₂H₆ y del C₃H₈ se comporta de forma muy similar en los tres materiales estudiados.

**Eficiencia de desorción total estimulada por iones
en función de la dosis de iones de argón a 3 keV incidentes
Comparación de materiales después de horneado a 120°C - 24 horas**

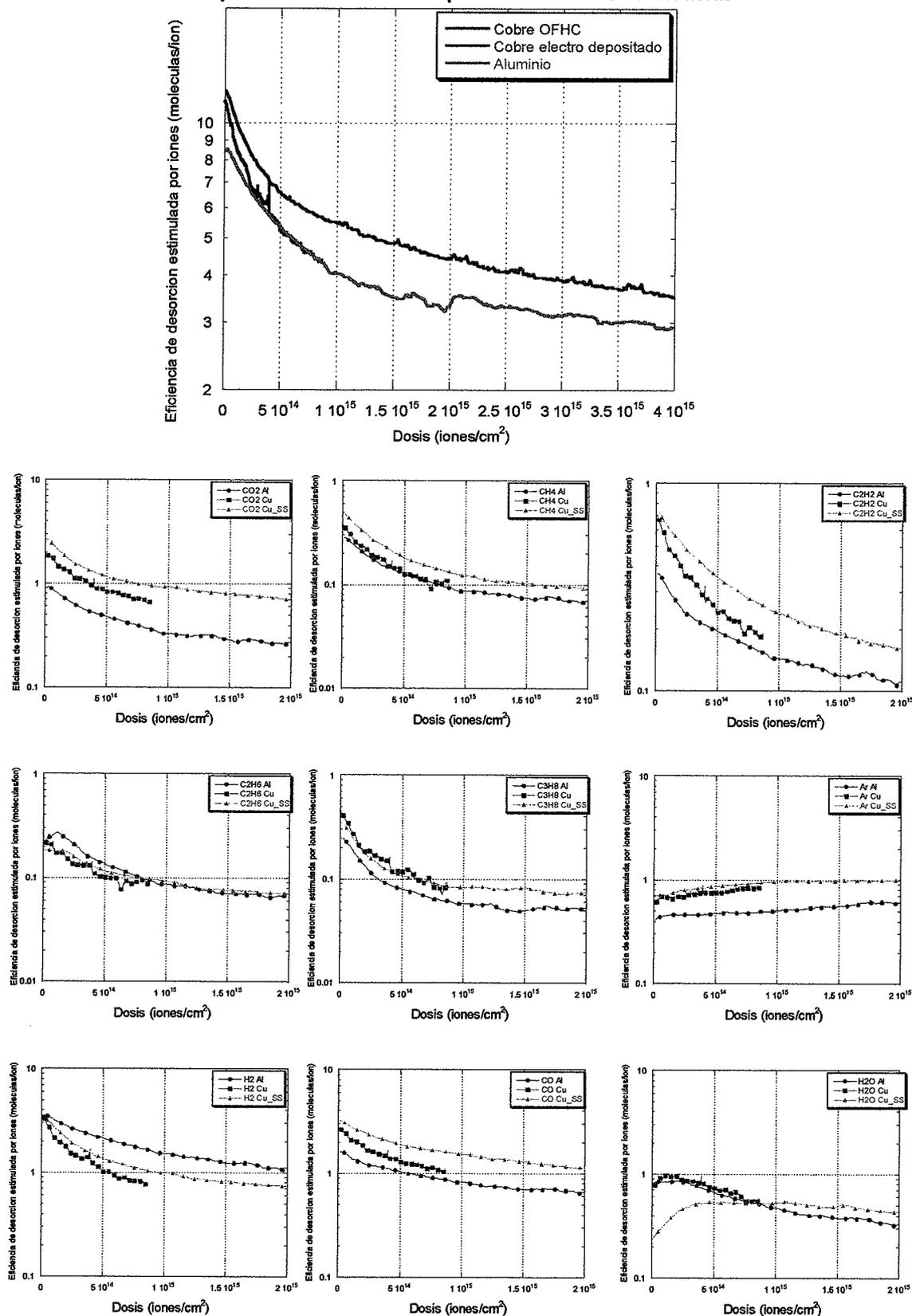


Figura 5.16 Eficiencia de desorción estimulada por iones en función de la dosis de iones de Argón incidentes a 3 keV en muestras de materiales tecnológicos después de horneado a 120°C durante 24 horas

5.4.4 Estudio comparativo de los materiales después de hornear 24 horas a 150°C

En la figura 5.17 se muestran los resultados de eficiencia de desorción estimulada por iones de argón a 3 keV total y para cada gas en cobre OFHC, aluminio y cobre electro depositado después del horneado a 150°C durante 24 horas. Se observa que a esta temperatura la eficiencia del aluminio es menor en comparación con el cobre OFHC y el cobre electro depositado que prácticamente presentan la misma eficiencia hasta dosis de $\sim 6 \cdot 10^{14}$ iones/cm²; a partir de esta dosis la eficiencia del cobre OFHC es algo menor comparada con el cobre electro depositado.

Respecto a los resultados presentados en los apartados anteriores, se observa una menor variación en la dependencia de la eficiencia con la dosis para todos los gases. En estos resultados también se observa que la eficiencia de desorción del H₂ es mayor para el aluminio que para el cobre OFHC y electro depositado. La eficiencia del aluminio es más baja, excepto en el caso del C₂H₆ a dosis menores que $1 \cdot 10^{15}$ iones/cm², este comportamiento también se observó en las muestras después del tratamiento térmico a 120°C.

Eficiencia de desorción total estimulada por iones
en función de la dosis de iones de argón a 3 keV incidentes
Comparación de materiales despues de horneo a 150°C - 24 horas

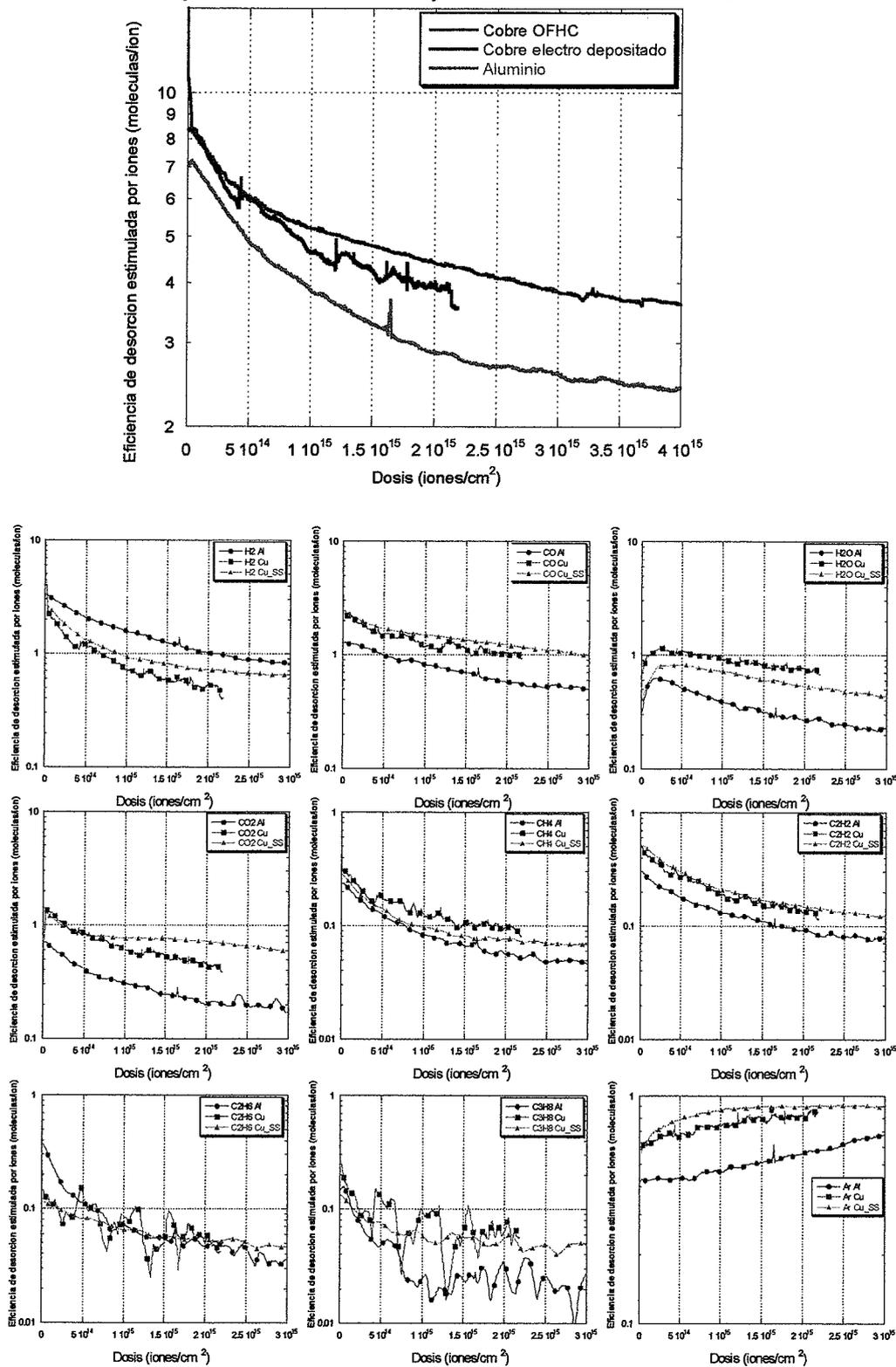


Figura 5.17 Resultados de la eficiencia de desorción total estimulada por iones de argón de 3 keV en muestras de cobre OFHC, aluminio y cobre electro depositado después del horneo a 150°C durante 24 horas

5.4.5 Estudio comparativo de los materiales después de hornear 24 horas a 200°C

En la figura 5.18 se muestran los resultados de la eficiencia de desorción total y para los distintos gases del cobre OFHC, aluminio y cobre electro depositado después del ciclo de horneado a 200°C durante 24 horas. Se observa que este ciclo térmico afecta más a la eficiencia de desorción del cobre OFHC que en este caso es menor. La eficiencia de desorción del aluminio apenas se ve modificada respecto al ciclo de 150°C. La eficiencia del cobre electro depositado disminuye y se aproxima a la del aluminio hasta dosis de $\sim 2 \cdot 10^{14}$ iones/cm². Por encima de esta dosis es el material que presenta la mayor eficiencia de desorción.

Este tratamiento es el más efectivo en la reducción general de la eficiencia de desorción, pero las particularidades de la eficiencia de desorción de cada gas no se ven modificadas después de este tratamiento, por ejemplo la desorción del H₂ para el caso del aluminio sigue siendo la más alta.

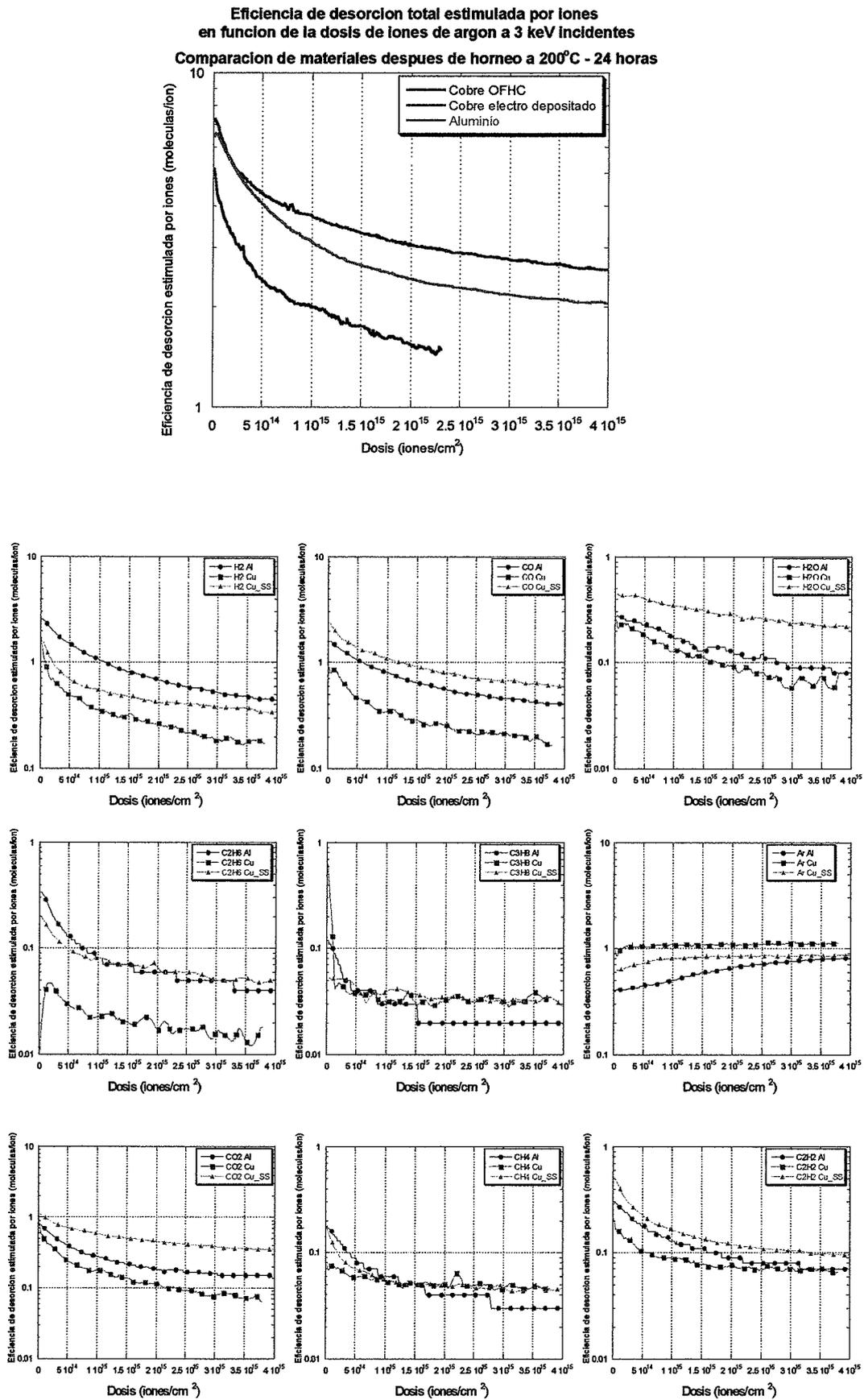


Figura 5.18 Eficiencia de desorción estimulada por iones en función de la dosis de iones de Argón incidentes a 3 keV en muestras de materiales tecnológicos después de horneado a 200°C durante 24 horas.

5.4.6 Resumen del estudio comparativo de los materiales según sus condiciones y tratamiento

En la tabla 5.7 se resumen los valores de eficiencia de desorción para la dosis inicial a la que se han estudiado los tres materiales y en los diferentes estados de preparación. En la columna de la derecha se indica la dosis correspondiente al valor mostrado en la tabla. Las diferencias en la dosis se deben a cambios en la corriente de iones.

COMO RECIBIDO:												
Material	Eficiencia de desorción (moléculas/ion)										Dosis (iones/cm ²)	
	H ₂	CO	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	Ar	Total		
Aluminio	4,4	1,5	4	1	0,5	0,5	0,7	0,4	0,6	13,6	2,7.10 ¹³	
Cobre	1,9	2,2	6,2	3,8	0,3	0,5	1,2	0,4	0,75	17,25	2,0.10 ¹³	
Cobre/SS	3	1,8	4,4	3	0,5	0,6	0,8	0,6	1	15,7	2,1.10 ¹³	
DESPUÉS DE HORNEAR A 80°C DURANTE 24 HORAS:												
Material	Eficiencia de desorción (moléculas/ion)										Dosis (iones/cm ²)	
	H ₂	CO	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	Ar	Total		
Aluminio	3,4	1,3	1,4	0,6	0,2	0,3	0,2	0,2	0,5	8,1	1,0.10 ¹³	
Cobre	2,4	1,3	2,4	2,1	0,3	0,3	0,6	0,2	0,5	10,1	7,8.10 ¹²	
Cobre/SS	3,4	3,1	3,7	2,7	0,4	0,6	0,3	0,4	0,6	15,2	1,2.10 ¹³	
DESPUÉS DE HORNEAR A 120°C DURANTE 24 HORAS:												
Material	Eficiencia de desorción (moléculas/ion)										Dosis (iones/cm ²)	
	H ₂	CO	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	Ar	Total		
Aluminio	3,5	1,6	0,8	0,9	0,3	0,4	0,2	0,2	0,4	8,3	1,4.10 ¹³	
Cobre	3,7	2,7	0,7	1,9	0,4	0,7	0,2	0,4	0,6	11,3	3.10 ¹²	
Cobre/SS	3,5	3,2	0,2	2,7	0,5	0,7	0,2	0,3	0,7	12	1,3.10 ¹³	
DESPUÉS DE HORNEAR A 150°C DURANTE 24 HORAS:												
Material	Eficiencia de desorción (moléculas/ion)										Dosis (iones/cm ²)	
	H ₂	CO	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	Ar	Total		
Aluminio	3,2	1,3	0,3	0,7	0,2	0,3	0,4	0,1	0,4	6,9	7,2.10 ¹²	
Cobre	5,6	2,4	0,7	0,3	0,3	0,5	0,15	0,3	0,6	10,8	2,6.10 ¹²	
Cobre/SS	2,6	2,4	0,4	1,3	0,3	0,5	0,1	0,1	0,5	8,2	7,4.10 ¹²	
DESPUÉS DE HORNEAR A 200°C DURANTE 24 HORAS:												
Material	Eficiencia de desorción (moléculas/ion)										Dosis (iones/cm ²)	
	H ₂	CO	H ₂ O	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	Ar	Total		
Aluminio	2,5	1,6	0,3	0,8	0,2	0,3	0,3	0,12	0,4	6,52	1,3.10 ¹³	
Cobre	1,8	0,9	0,3	0,9	0,08	0,2	0,01	0,6	0,9	5,7	1,0.10 ¹³	
Cobre/SS	1,7	2,4	0,4	1,1	0,17	0,5	0,2	0,05	0,6	7,1	1,7.10 ¹³	

Tabla 5.7 Resultados de eficiencia de desorción obtenidos para los valores iniciales de dosis en cada medida.

5.5 Sección eficaz de desorción estimulada por iones, relación con la energía impartida y número de moléculas

5.5.1 Determinación de las secciones eficaces de desorción

En este apartado se presentan los resultados de las secciones eficaces de desorción para los tres materiales estudiados, Al, Cu y Cu electro depositado, y en los cinco estados de preparación de las superficies. Tal como se indicó en el apartado 2.3.4 la sección eficaz de desorción se obtiene de la representación de la tasa de desorción, $\frac{dn_{des}}{dt}$, en función del número total de moléculas desorbidas para cada gas, $n_{des}(t)$, que corresponde a la ecuación:

$$\frac{dn_{des}}{dt} = J_o \sigma_D n_{max} - J_o \sigma_D n_{des}(t) \quad (5.1)$$

donde: σ_D es la sección eficaz de desorción,

J_o es la densidad de iones de argón incidentes y

n_{max} es el número de moléculas adsorbidas inicialmente en la superficie

La representación de la ecuación (5.1) corresponde a una recta, a partir de la pendiente se obtiene σ_D y del punto de corte con el eje x, es decir cuando $\frac{dn_{des}}{dt} = 0$, se obtiene n_{max} .

Las figuras que representan los resultados obtenidos para todos los gases estudiados y en los diferentes estados de preparación de las superficies son similares y se han incluido todas en el Apéndice B. Como ejemplo representativo de una de estas gráficas se muestra en la figura 5.19 la tasa de desorción del H_2 en función del número total de moléculas de H_2 desorbidas, para el Al, Cu y Cu electro depositado en el estado 'as received'. Como se puede observar en esta figura, el ajuste de los datos corresponde a 2 rectas y esto da lugar a dos secciones eficaces de desorción. La presencia de dos rectas con pendientes diferentes se ha encontrado en prácticamente para todos los gases estudiados. En la Tabla 5.8 se presentan los resultados obtenidos para las secciones eficaces, para la primera recta el valor obtenido es σ_1 y para la segunda σ_2 . Los valores obtenidos para las secciones eficaces varían entre $\sim 1.10^{-15}$ y 1.10^{-16} cm^2 . En general, σ_1 es dos veces más grande que σ_2 . Es posible que en los casos que no se ha observado una segunda sección eficaz de desorción no se haya llegado a dosis suficientemente altas de iones incidentes.

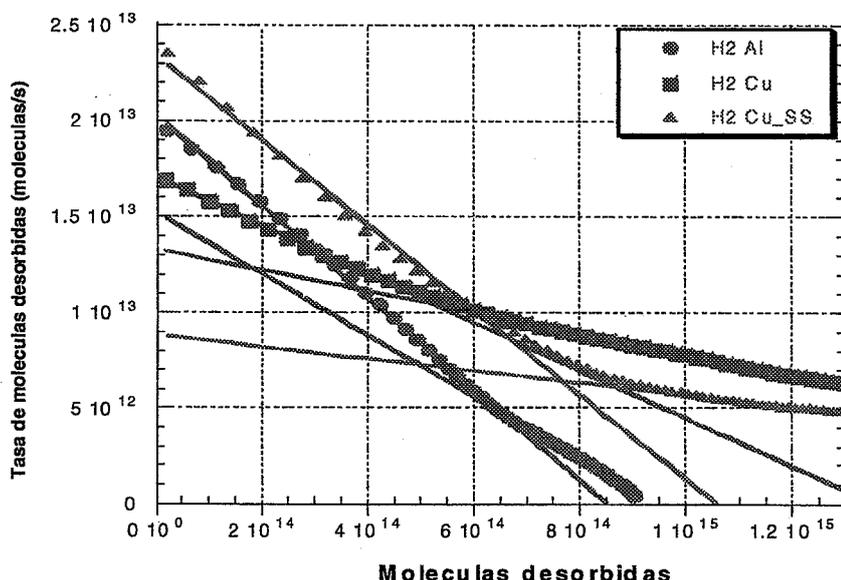


Figura 5.19 Tasa de desorción de H₂ en función de las moléculas desorbidas para Aluminio, Cobre y Cobre electro depositado en acero inoxidable en estado “as received” con rectas ajustadas.

Material	Estado	Secciones eficaces de desorción (x10 ⁻¹⁵ cm ²)															
		H ₂		H ₂ O		CO		CO ₂		CH ₄		C ₂ H ₂		C ₂ H ₆		C ₃ H ₈	
		σ ₁	σ ₂	σ ₁	σ ₂	σ ₁	σ ₂	σ ₁	σ ₂	σ ₁	σ ₂	σ ₁	σ ₂	σ ₁	σ ₂	σ ₁	σ ₂
Aluminio	Como recibido	2,14	1,44	1,64	0,23	1,19	0,75	1,32	0,26	2,71	0,91	1,79	0,59	1,79	0,5	3,80	
	Ciclo a 80°C	1,5	0,86	1,15	0,87	0,96	0,62	1,46	1	1,89	0,8	1,29	0,79	2,41	0,82	4,18	0,37
	Ciclo a 120°C	1,25	0,95	1,23	0,31	0,88	0,31	1,57	0,4	1,9	0,9	1,44	0,88	2,27	0,88	5,01	3,37
	Ciclo a 150°C	0,77	0,64	0,63	1,07	0,89		1,78	1,17	2,09	0,17	1,81	1,26	3,95	1,79	7,04	4
	Ciclo a 200°C	1,26	0,78	0,36		0,88	0,34	1,71	1,29	1,72	0,9	1,25	0,87	2	0,47	4,43	0,46
Cobre	Como recibido	2,39	1,03	0,43	0,25	1,03	0,54	1,47	0,77	2,02	0,99	1,38	0,86	1,39	0,56	2,32	0,42
	Ciclo a 80°C	1,98	2,34	1,17	0,89	1,38	0,51	1,55	0,47	2,4	1,1	2,11	1,07	2,26		3,01	
	Ciclo a 120°C	6,06	3,31	1,62		2,4	1,72	3,38	2,45	4,51	3,53	4,81	3,27	4,25		6,08	3,21
	Ciclo a 150°C	26	13	13,8	1,41	2,03	1,5	4,35	2,65	4,08		1,64	1,5	1,7	1,61	5,23	18
	Ciclo a 200°C	8,12		1,37		3,25	1,7	1,98		6,14	2,36	3,94	1,84	2,73			
Cobre/SS	Como recibido	1,84	0,26	0,32	0,06	0,83	0,51	1,7	0,63	2,28	0,76	1,66	0,34	0,83	0,33	1,45	0,18
	Ciclo a 80°C	1,66	0,82	0,47	0,58	1,08	0,83	1,27	0,73	1,86	0,69	1,31	0,89	1,21	0,21	2,88	1,75
	Ciclo a 120°C	2,34	1,7	0,12	0,47	1,11	0,54	1,48	0,87	2,49	1,76	1,44	0,35	1,47	0,33	2,91	0,41
	Ciclo a 150°C	1,55	0,97	0,35	0,33	0,83	1,99	4,11		1,14	0,76	1,17	0,63	0,57	0,59	2,41	1,25
	Ciclo a 200°C	2,5	0,24	0,53	0,32	1,06	0,63	1,13	0,59	3,26	1,71	1,81	0,53	1,52	0,84	1,68	1,08

Tabla 5.8 Secciones eficaces de desorción para Aluminio, Cobre OFHC y cobre OFHC electro depositado en acero inoxidable, en diferentes estados de preparación de la superficie.

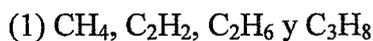
En los materiales como 'as received' la mayor sección eficaz corresponde al C₃H₈ en el Al, para el σ_1 , y la menor corresponde al H₂O en el Cu/SS, similar a la del Cu. Después del tratamiento térmico a 200°C sigue siendo el C₃H₈ el adsorbato con mayor sección eficaz de desorción en el Al y Cu. El H₂O después de este tratamiento tiene la menor sección eficaz en el Al.

5.5.2 Relación de la sección eficaz de desorción con la energía impartida

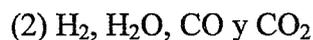
El modelo más simple asume que la desorción estimulada por iones se basa en el intercambio máximo de energía entre el ion incidente y el adsorbato, que viene dado por:

$$E \frac{4m(\text{gas}_i) \times m(\text{Ar})}{[m(\text{gas}_i) + m(\text{Ar})]^2} \quad (5.2)$$

No ha sido posible, hasta ahora, encontrar una expresión teórica que relacione la sección eficaz de desorción con la expresión anterior. Sin embargo hemos encontrado una relación que se cumple para los dos grupos de gases:



es decir grupos de hidrocarburos de cierta compatibilidad y el grupo:



de moléculas menos complejas.

En la figura 5.20 hemos representado la sección eficaz de desorción en las muestras 'as received' como función de la fracción de energía máxima transferida por los iones incidentes a los adsorbatos, para el grupo de moléculas (1) y (2). El comportamiento general es que desde la menor fracción de energía transferida que corresponde al H₂ con 0,80 tiende a disminuir para luego crecer rápidamente con un mínimo de la sección eficaz a una fracción de energía transferida entre 0,83 y 0,9. En el caso de las moléculas más complejas el mínimo es menos abrupto y el aumento más suave que en el caso de moléculas de menos complejidad.

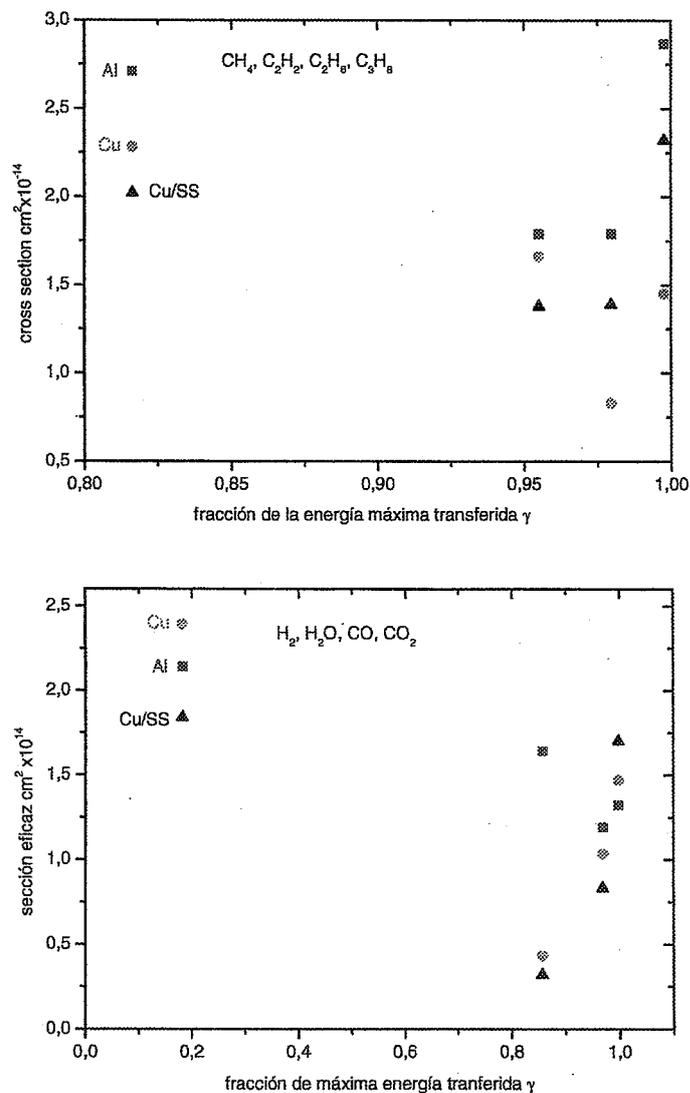


Figura 5.20 Sección eficaz de desorción en función de la energía máxima transferida para los materiales estudiados en el estado 'as received'.

5.5.3 Número inicial de moléculas adsorbidas y su relación con la presión de cada gas

De la representación de la tasa de desorción en función del número total de moléculas desorbidas se puede determinar el número inicial de moléculas de cada gas, es decir antes de comenzar el bombardeo iónico, pues el punto de corte con el eje $n_{des}(t)$ nos da ese número.

En la tabla 5.9 hemos resumido el número de moléculas para el Cu, Al y Cu electro depositado para las muestras en estado 'as received' y después del tratamiento térmico a 200°C.

Material	Estado	Número de moléculas ($\times 0,2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$)							
		H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
Aluminio	Como recibido	8,5	20	8,0	3,0	0,65	0,625	1,5	0,3
	Ciclo a 200°C	14,5	14,5	6	6,6	1,45	3,6	2,3	0,3
Cobre	Como recibido	1,35	180	8	16	0,8	1	8	1,1
	Ciclo a 200°C	2			1,8	0,1	0,3	0,1	0,1
Cobre/SS	Como recibido	10,5	100	18,5	7	0,8	1,9	2	1,1
	Ciclo a 200°C	7	6,8	1,3	6	0,2	1,5	0,7	0,15

Tabla 5.9 Número de moléculas adsorbidas inicialmente en Cu, Al y Cu electro depositado, en el estado 'as received' y después del tratamiento a 200°C.

Con el fin de establecer si existe alguna relación entre la presión residual del gas y su masa molecular con el número inicial de moléculas, establecemos la ecuación de equilibrio entre el número de moléculas que chocan con la superficie y son adsorbidas, y el de las que se desorben térmicamente a la temperatura de la superficie:

$$v p_x s_x(\theta) = n_x^\alpha c^\alpha e^{-E_{D_x}/kT} \quad (5.3)$$

es decir, el número de moléculas que se adsorben iguala al de las desorbidas a la temperatura del sistema, 293 K, donde:

v_x , es la tasa específica de moléculas de la fase gas que llegan a la superficie, que corresponde a:

$$v = \frac{3,5 \cdot 10^{22}}{(MT)^{1/2}} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1} \quad (5.4)$$

p_x , presión del gas x , torr

$s_x(\theta)$, coeficiente de captura del gas x al cubrimiento θ

n_x , número de moléculas del gas x , moléculas/cm²

α , orden de la desorción

c , término pre-exponencial

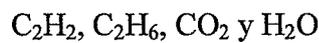
- $E_{D,x}$ energía de desorción de la molécula del gas x
 k , constante de Boltzmann, $1,38 \cdot 10^{-16}$ erg.K⁻¹ o mejor,
 $1,03 \cdot 10^{-22}$ torr.l.K⁻¹
 T , temperatura de la superficie, K

El número de moléculas esta dado por:

$$n_x = F \left(\frac{p_x}{\sqrt{M}} \right)^{1/\alpha} \quad (5.5)$$

donde $F = F(E_{D,x}, T, K^\alpha, s_x(\theta))$, y que, en el equilibrio, son constantes. Por tanto, la representación de n_x en función de $\left(\frac{p_x}{\sqrt{M}} \right)^{1/\alpha}$ en escala logarítmica doble permite determinar el orden de la reacción.

En la figura 5.21 se ha representado el caso del Al y se observa que para los gases



se obtiene una recta cuya pendiente es 0,44 y entonces $\alpha = 2$, lo que significa que la desorción es de segundo orden y las moléculas están disociadas. Los demás gases



no pueden ajustarse, pues probablemente sus coeficientes de captura son muy diferentes, con lo cual cambia la ordenada en el origen y no se podría establecer con suficiente número de puntos la pendiente de la recta.

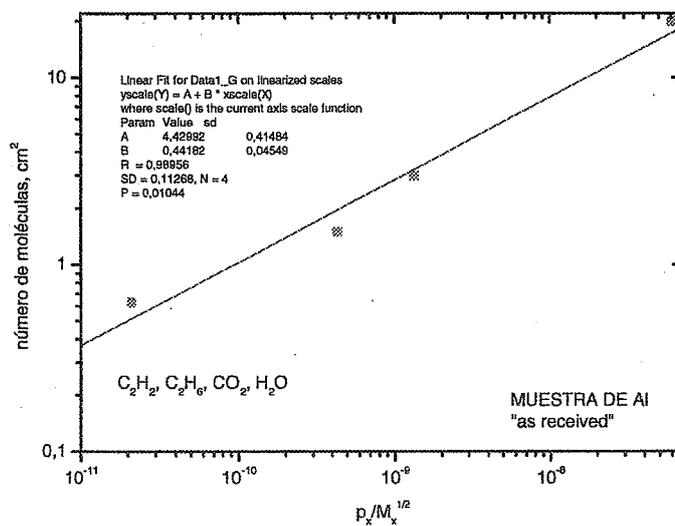
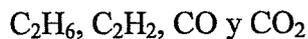


Figura 5.21 Número de moléculas adsorbidas inicialmente de C₂H₂, C₂H₆, CO₂ y H₂O en aluminio 'as received' en función de $(p_x/M_x)^{1/2}$.

En el caso de la superficie de Cu la figura 5.22 muestra la representación de la ecuación (5.5). Pueden, aquí, identificarse dos grupos de gases que pueden ajustarse al modelo:



con un orden de desorción aproximadamente de 1,5 y el grupo formado por:



con una desorción de segundo orden.

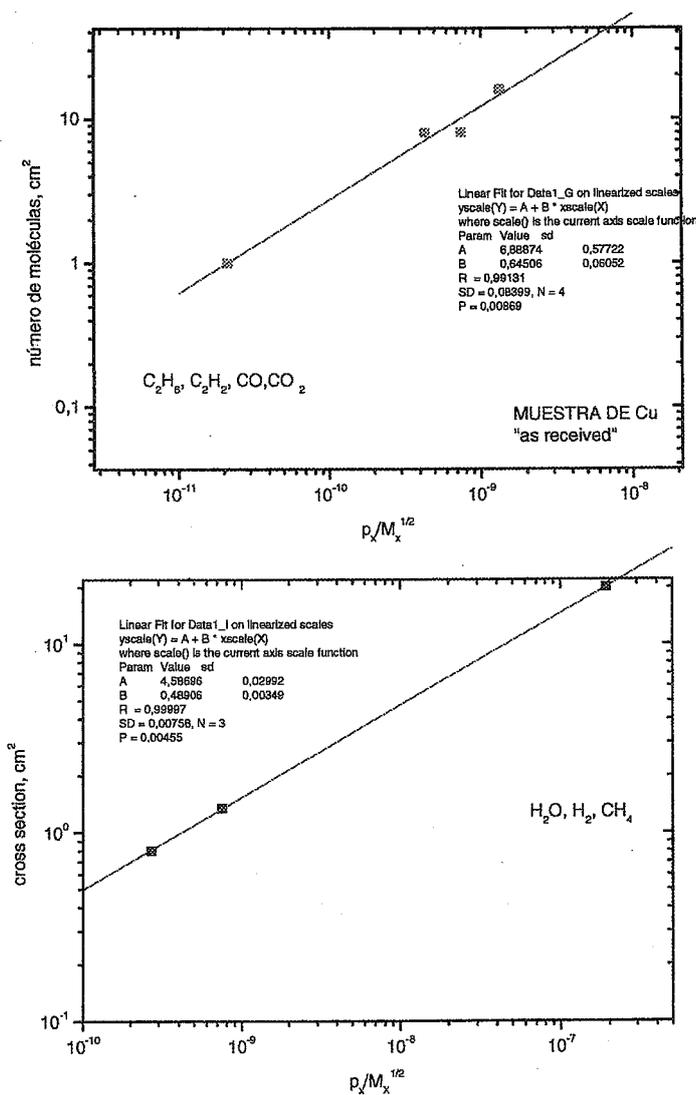


Figura 5.22 Número de moléculas adsorbidas inicialmente de (a) C_2H_2 , C_2H_6 , CO y CO_2 y (b) H_2O , H_2 y CH_4 en cobre 'as received' en función de $(p_x/M_x)^{1/2}$.

6. MODELO DE ADSORCIÓN, DESORCIÓN Y REACCIONES DE SUPERFICIE

En este capítulo se discuten los resultados más sobresalientes desarrollados en los apartados anteriores y se configura el modelo de las especies adsorbidas y de las desorbidas por el bombardeo iónico. La obtención del modelo es de gran complejidad, pues hemos de tener en cuenta la presencia en fase volumen de hasta ocho gases. También hay que hacer notar que entre los gases presentes en el volumen y los gases finalmente desorbidos por el impacto de los iones de argón, es muy difícil fijar cuáles son las especies realmente adsorbidas y los procesos de disociación-reacción que pueden tener lugar. A este respecto ha sido de gran importancia el análisis SIMS de iones negativos realizado en la superficie en estado 'as received'. Desafortunadamente, el sistema SIMS del CERN no permitió calentar las muestras, pero el comportamiento que experimentan las especies finalmente desorbidas a las diferentes temperaturas permite confirmar las propuestas del comportamiento en la 'as received' que se discuten. Otro aspecto de este estudio es la discusión acerca de las secciones eficaces de la interacción que se han obtenido. La presencia de dos secciones eficaces bien diferenciadas permite dar evidencia del fenómeno de "recoil", es decir de la implantación de los iones de argón con pulverización de átomos del material base Al y Cu con energía suficiente para intercambiar con los adsorbatos.

Los resultados obtenidos mediante las técnicas XPS y SIMS para cada material se presentaron en el capítulo 5, y son de gran importancia para construir el modelo de adsorción-desorción. Esos espectros han permitido proponer las posibles especies adsorbidas y su relación con las especies presentes en el vacío residual que son, en definitiva, la fuente de gases presentes en la superficie. Además, como la caracterización también se ha realizado en función de la dosis de iones de argón incidentes, también se discute la evolución que las especies inicialmente presentes experimentan como consecuencia del impacto iónico de argón o que posibles reacciones estimuladas por el bombardeo iónico pueden ocurrir.

Los resultados de las medidas realizadas mediante las técnicas XPS y SIMS se presentaron en el capítulo 5. A partir de los espectros obtenidos por XPS, se ha obtenido la composición relativa de C, Cu y O en función de la dosis de iones incidentes de argón a 3 keV. En el caso de muestras almacenadas varias semanas en presencia de la atmósfera ambiente, el análisis revela que en la superficie de cobre OFHC inicialmente se encuentra un porcentaje eleva-

do de C y O comparado con el Cu. Los primeros cambios significativos se observan después de exponer la superficie a una dosis aproximadamente 1.10^{13} iones/cm². A la dosis máxima de impacto iónico de $5,8.10^{14}$ iones/cm² la concentración relativa del Cu es mucho mayor que la del C y O. Este resultado confirma la gran eficiencia del bombardeo iónico para desorber el C y sus posibles especies moleculares como CO y CO₂. Este comportamiento no supone ninguna novedad, pues es el comportamiento que se observa en todas las superficies analizadas mediante estas y otras técnicas de análisis de superficies. El oxígeno no es eliminado completamente debido, como veremos más adelante que está en forma de óxido de cobre. En definitiva, se puede concluir que la mayor parte de los compuestos en que interviene el C se encuentran en la capa externa, sin que se excluya la posterior formación de complejos C_xH_y por reacciones de superficie inducidas por el bombardeo iónico a mayores dosis, debido a la adsorción de gases residuales conteniendo C, como se discutirá más adelante. Es evidente que esta concentración inicial tan alta de C, O está relacionada con el dilatado tiempo de exposición a la atmósfera.

La influencia del tratamiento térmico en la superficie del cobre OFHC se ha estudiado mediante la técnica XPS para el caso del calentamiento a 200°C durante 24 horas. El tratamiento térmico produce una disminución drástica en la concentración relativa de C y O en la superficie. Esta disminución es consecuencia de la desorción de especies conteniendo C a esta temperatura, principalmente especies CO adsorbidas o inducidas por el bombardeo en el estado llamado "as received". La sublimación de átomos de C es improbable. También se observa que el comportamiento del bombardeo iónico es similar al de las muestras 'as received'. Es decir, la variación en la composición relativa entre Cu, C y O ocurre para la misma dosis de iones acumulada. Esto indica que estos componentes de las superficies en estados 'as received' o después de los tratamientos térmicos, tienen un comportamiento similar con la dosis acumulada de iones incidentes, pues en ambos casos las variaciones en composición química de la superficie se producen a dosis de 1.10^{14} iones/cm². Según estos resultados la eficiencia de pulverización catódica para el cobre con iones de argón incidentes a 3 keV es prácticamente la misma en las muestras 'as received' que después del tratamiento térmico, cuyo valor es de 5 átomos/ion [74].

En la tabla 6.2 se han resumido los espectros SIMS de iones negativos mostrados en el capítulo 5, en el estado inicial, en decir a una pequeña dosis de iones acumulada de $1,6.10^{12}$ iones/cm² y para la dosis final de $6,8.10^{14}$ iones/cm². También se indican los posibles radica-

les moleculares o atómicos presentes en la superficie que dan lugar a esos iones negativos. Puede observarse como el bombardeo iónico induce un aumento de las moléculas C_2H_2 en la superficie de la muestra. Aumento que significativamente coincide con la aparición de Cu y CuO. Es de notar también la desaparición de las especies que producen C^- , C_2^- que coincide con el comportamiento del C observado mediante XPS antes comentadas. Es también muy importante la desaparición del radical OH que puede tener su origen en enlaces O-H procedentes de la adsorción disociativa del H_2O , o de la disociación total $H+O$. Las apariciones de Cl y F están relacionadas con la presencia de estos contaminantes en las muestras y que es frecuente encontrar en la mayoría de los análisis de superficie. La creación de especies que dan lugar a los iones C_3H_6 y el aumento de las que producen iones de C_2H_2 después de dosis de bombardeo aproximadas a los 10^{15} iones/cm² indica que proceden de reacciones de superficie inducidas por la interacción de los iones de argón con especies conteniendo C y H. El H es liberado del sólido por el bombardeo iónico a través del proceso que hemos descrito como "recoil implantation" o retrodispersión de iones de argón, por el H_2 presentes en el vacío residual del sistema. Es también importante observar que las especies que producen O^- no desaparecen con el bombardeo iónico, tal como también se observa en los espectros XPS. Lo que indica que el O también se encuentra diluido en el sólido

Los resultados obtenidos a partir de las medidas realizadas mediante las técnicas XPS y SIMS en las muestras de cobre electro depositado que se presentaron en el capítulo 5 revelan una composición similar a la obtenida para las muestras de cobre. Esto era de esperar puesto que ambas técnicas analizan un espesor de las muestras mucho menor que el espesor de la capa de cobre electro depositada. Los espectros SIMS negativo de estas muestras presentan el mismo comportamiento con la influencia de la dosis de iones incidentes con la excepción de que en las muestras de cobre cambia el valor de la dosis acumulada a la que se produce la variación de la composición relativa en los espectros. En este caso, la variación se produce a dosis algo más bajas de $1 \cdot 10^{13}$ iones/cm², mientras que en el cobre se observaba a dosis algo mayores.

m/q	Dosis inicial ($1,6 \cdot 10^{12}$ iones/cm ²)		Dosis final ($6,8 \cdot 10^{14}$ iones/cm ²)	
	Ion	Molécula o radical	Ion	Molécula o radical
12	C ⁻	C	-	-
13	CH ⁻	CH	-	-
17	OH ⁻	OH	↓ OH ⁻	OH
19	-	-	F ⁻	F
24	C ₂ ⁻	C ₂	-	-
25	C ₂ H ⁻	C ₂ H	C ₂ H ⁻	C ₂ H _y
26	C ₂ H ₂ ⁻	C ₂ H	↑ C ₂ H ₂ ⁻	C ₂ H _y
35	Cl ⁻	Cl	↑ Cl ⁻	Cl
42	-	-	C ₃ H ₆ ⁻	C ₃ H _y
63	-	-	Cu	Cu
79	-	-	CuO	CuO

Tabla 6.1 Principales señales detectadas mediante la técnica de análisis de superficies SIMS en la superficie de cobre OFHC as-received. Los símbolos ↑ y ↓ indican el aumento o disminución de la intensidad relativa al O respectivamente.

A partir de los resultados obtenidos mediante la técnica SIMS en muestras de aluminio presentadas en el capítulo 5, hemos resumido los iones negativos detectados y los radicales de superficie de donde proceden como indica la tabla 5.3. El análisis de los espectros obtenidos mediante la técnica XPS también presentados en el capítulo 5 muestran que la dependencia con la dosis de la composición relativa de las especies C y O es diferente en el caso de las muestras 'as-received' y después del tratamiento térmico. Para el aluminio 'as-received' la señal de O aumenta ligeramente con la dosis de iones incidentes de argón, mientras que en el caso de la muestra tratada a 200°C permanece prácticamente constante. En cuanto a la señal de C, para las muestras 'as received' la tasa de disminución con la dosis es mayor que para las muestras después del tratamiento térmico, tal como también ocurría en el caso de las muestras de Cu. Además, estas variaciones en la composición superficial se producen a dosis de iones de argón diferentes, pues mientras en el caso del aluminio 'as-received' se produce a dosis de $1 \cdot 10^{13}$ iones/cm² en el aluminio tratado se produce a dosis algo mayores.

Por otra parte, la tasa de pulverización del aluminio es más elevada que la del cobre, entonces los átomos del material son eyectados a dosis más bajas y la superficie queda antes 'limpia' de adsorbatos. La eficiencia de desorción para cada gas en el aluminio decrece más rápidamente. Como ya se ha comentado anteriormente, la eficiencia de pulverización del material no es el único factor determinante en la eficiencia de desorción de los adsorbatos, pero si es consecuencia de una tasa de pulverización mayor y, por tanto, que se alcance más rápidamente el equilibrio final observado en todos los resultados para dosis mayores que 1.10^{15} iones/cm².

A partir de los espectros SIMS negativos se obtiene un análisis cualitativo de las especies que existen a muy baja dosificación y después de una dosis de 2.10^{15} iones/cm² en la superficie del aluminio 'as-received'. En la tabla 6.3 se resumen los iones negativos detectados y la especie que se propone asociada a estas señales. Es interesante señalar la aparición de intensidades correspondientes a los óxidos de silicio SiO₂ y SiO₃ que tienen su origen en el baño de limpieza y que no son eliminados por el aclarado a que se someten. Estos óxidos no se observaron en el caso de Cu y Cu electro depositado aunque estuvieron sometidas al mismo proceso de aclarado. Es de notar la gran estabilidad que presentan estos óxidos de silicio con el bombardeo iónico. Es importante también la observación de que los óxidos de silicio no aparecen hasta que el C ha desaparecido, confirmado que proviene de la adsorción de especies de la fase gas conteniendo C. Es importante señalar el diferente comportamiento del C₂H₂⁻ en el Al respecto del cobre en la señal 26. Mientras que en el Cu este radical aumenta con la dosis de iones acumulada, en el caso del Al su intensidad es mucho menor y no varía con la dosis de iones acumulada. La justificación más plausible es que en el aluminio la tasa de formación de las especies C₂H₂ iguala a su tasa de desorción estimulada por los iones de argón.

m/q	Dosis inicial ($3 \cdot 10^{12}$ iones/cm ²)		Dosis final ($2 \cdot 10^{15}$ iones/cm ²)	
	Ion	Molécula	Ion	Molécula
12	C ⁻	C	-	-
13	CH ⁻	CH _y	-	-
16	O ⁻	O ₂	O ⁻	O ₂
17	OH ⁻	H ₂ O	↓ OH ⁻	H ₂ O
19	F ⁻	F	↑ F ⁻	F
24	C ₂ ⁻	C ₂ H _y	↓ C ₂ ⁻	C ₂ H _y
25	C ₂ H ⁻	C ₂ H _y	↓ C ₂ H ⁻	C ₂ H _y
26	C ₂ H ₂ ⁻	C ₂ H _y	C ₂ H ₂ ⁻	C ₂ H _y
35	Cl ⁻	Cl	↑ Cl ⁻	Cl
43	-	-	C ₃ H ₇ ⁻	C ₃ H _y
60	-	-	SiO ₂	SiO ₂
76	-	-	SiO ₃	SiO ₃

Tabla 6. 2 Principales señales detectadas mediante la técnica de análisis de superficies SIMS en la superficie de aluminio 'as-received'. Los símbolos ↑ y ↓ indican el aumento o disminución de la señal respectivamente.

Del análisis de las muestras de Al podemos concluir que las eficiencias de desorción por el bombardeo de iones es mayor que en el Cu y Cu electrodepositado. Mientras que en el Cu las especies de superficie C₂H₂ aumentan con el bombardeo iónico, no ocurre así en las muestras de Al. Otro comportamiento que se ha podido observar es la formación de óxidos de Si en el Al y no en el Cu, así como que no se observen óxidos de Al, al menos hasta las dosis máximas de bombardeo iónico utilizadas.

En los diferentes materiales estudiados se han observado características muy similares en el comportamiento de la eficiencia de desorción parcial de cada gas con la dosis de iones acumulada y con el tratamiento térmico. La eficiencia para cada material en función del estado de la superficie y la comparación de los resultados entre los diferentes materiales estudiados se presentaron en los apartados 5.2 y 5.3 respectivamente.

En las muestras de cobre y cobre electro depositado 'as-received' el valor de la eficiencia de desorción del H₂O es el mayor, le siguen en importancia el H₂, CO y CO₂ y, por

último, las especies C_xH_y que presentan los valores de eficiencia más bajos. Este orden se corresponde prácticamente con la composición del gas residual en la cámara de análisis antes de realizar los experimentos de bombardeo. Lo que indica su positiva adsorción sobre la superficie. Aunque no se ha dispuesto de valores de los coeficientes de captura para estos gases en las superficies de Al y Cu, se conoce que para el CO, H_2 es de 0,35 y 0,18 respectivamente, en las superficies de wolframio [75], Asumiendo valores similares para las superficies de Al y Cu se justificaría la gran cantidad de especies de C observadas por XPS y SIMS. Entre los valores de la eficiencia de desorción del H_2 , CO y CO_2 no hay diferencias importantes, pero si se observa un comportamiento diferente en la disminución mas rápida del CO_2 con la dosis de iones acumulada. Este fenómeno se explica en base al modelo presentado en esta investigación: proponemos que el CO_2 se adsorbe en la superficie como CO y O. La interacción de los iones de argón con el material induce la recombinación de estas especies y su desorción como CO_2 y al mismo tiempo la desorción del CO. Esto supone que la formación de CO_2 disminuye más rápidamente que la formación de CO. Después de los tratamientos térmicos se observa una disminución en los valores de la eficiencia de desorción. Esta disminución también se corresponde con la disminución las correspondientes moléculas adsorbidas. La eficiencia de desorción del H_2O es la más afectada por los tratamiento térmicos, seguida por la eficiencia del CO_2 . Es obvio que este decrecimiento de la eficiencia del H_2O y CO_2 está relacionado con la disminución de la concentración de agua en la superficie.

Es muy interesante el comportamiento para la eficiencia de desorción del H_2O . Según los resultados de SIMS antes discutidos, a partir de $2 \cdot 10^{15}$ iones/cm² han disminuido muy significativamente los radicales OH, mientras que el H sigue estando en la superficie. Hay que hacer notar que la eficiencia de desorción para el H^+ en el SIMS negativo es muy baja, razón por la cual sólo se observan trazas en el espectro El bombardeo iónico comunica energía a los átomos de H y O que, al llegar a la superficie reaccionan como $O+2H^- \rightarrow H_2O$ con el agua pasando a la fase gas por el bombardeo iónico.

Para los tres materiales estudiados y en todos los estados de preparación de las superficies se ha detectado la desorción de gases C_xH_y . Estos gases, a excepción del C_3H_8 , no se encuentran en cantidades significativas en la composición del gas residual de la cámara de análisis. Puesto que el SIMS negativo no revela la presencia de estas moléculas, se ha de admitir que los gases desorbidos lo son por reacciones de superficie inducidas por el impacto de los iones, en forma similar a lo que se ha propuesto en el caso del CO_2 y el H_2O . El impacto

de los iones induce la recombinación de las especies C^- , H^- , CH^- , C_2^- y $C_2H_2^-$ que son desorbidas como CH_4 , C_2H_6 , C_2H_2 y C_3H_8 .

En todos los resultados de la eficiencia de desorción se observa un decrecimiento rápido para las dosis de bombardeo iniciales y, después, se mantiene constante. Este equilibrio se corresponde con la igualdad entre las tasas de formación de la especie desorbida en la superficie y su desorción por el impacto iónico. La presencia del gas residual alimenta la superficie de las especies moleculares que intervienen en la reacción y formación del producto final. Esta hipótesis supone que las especies adsorbidas no permanecen, al menos en su totalidad, como tales especies de la fase volumen. Aquellas especies que son equivalentes en la fase de superficie y volumen, le sería de aplicación la teoría expuesta en el capítulo 2, sobre el equilibrio entre la tasa de adsorción y la de desorción por bombardeo iónico. De otra forma tendríamos que disponer de las tasas de formación de los compuestos de superficie que dan lugar a la desorción de las especies detectadas, cálculo que no se puede realizar en base a la complejidad de los gases observados tanto en la fase volumen como de superficie. Sólo sería posible con superficies bien definidas y utilizando gases puros. La teoría de las reacciones inducidas en la fase superficial también se sustenta por el hecho de que se ha tratado de determinar el coeficiente de captura de la especie correspondiente obteniéndose valores muy superiores a la unidad, valores imposibles de justificar en base a la cinética de la adsorción-desorción. La dosis de iones incidentes correspondiente al estado estable en las señales de eficiencia del argón es aproximadamente $3 \cdot 10^{15}$ iones/cm² para el cobre y $6 \cdot 10^{15}$ iones/cm² para el aluminio. Se ha calculado el espesor de material pulverizado para estas dosis a partir de las eficiencias de sputtering de los iones de argón a 3 keV en el cobre (5 átomos/ión [74]) y el aluminio (6 átomos/ión [76]) y los parámetros de red de estos materiales. Para el cobre hemos obtenido un valor de 31 Å y para el aluminio 54 Å. Por otra parte, utilizando el código de simulación TRIM [77] el rango de iones en estos materiales es de 28 y 56 Å para el cobre y el aluminio respectivamente. Esto demuestra que las medidas de eficiencia de desorción realizadas en esta tesis alcanzan un valor estable cuando los iones de argón arrancan las primeras monocapas del material hasta llegar a un espesor del material donde se encuentra la mayor concentración de iones de argón implantados.

Según se ha discutido anteriormente debido a que se encuentran expuestos a una misma composición del vacío residual las diferencias entre las eficiencia de desorción dependen de la diferencia entre la cantidad de gas adsorbida en las superficies. Sin embargo, la sección

eficaz de desorción en cada material en el estado as-received no depende de la cantidad de gas adsorbida y además implícitamente se encuentra el efecto de la dosis de iones acumulada. Es decir, la sección eficaz de desorción será mayor cuando las especies se desorban más rápidamente en función de la dosis de iones incidentes.

Los resultados obtenidos para las secciones eficaces se han presentado en el apartado 5.5. Según el modelo propuesto, la interacción de iones en el material induce la desorción y la recombinación de las especies para su posterior desorción. Entonces las secciones eficaces obtenidas corresponden a la de la especie final formada y que pasa a la fase gas. Como se ha observado en casi todas las figuras de este apartado, existe un cambio en la pendiente de la sección eficaz de ionización. El comportamiento de la sección eficaz de desorción en los materiales estudiados, en función de la temperatura del tratamiento térmico, muestra un comportamiento diferente entre el aluminio y el cobre y cobre OFHC. En el caso del aluminio la sección eficaz disminuye con la temperatura del tratamiento, excepto en el caso del CO_2 . El cambio de pendiente en la sección eficaz antes mencionado puede explicarse en base a la desorción inducida por la retrodispersión de los iones incidentes [78]

Los valores obtenidos para las secciones eficaces se encuentran comprendidos entre 26 y $0,18 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$, que se encuentran comprendidos en los valores que se han descrito en la bibliografía que no superan los 10^{-14} cm^2 .

En definitiva los valores de las secciones eficaces de ionización se encuentran por debajo de 10^{-14} cm^2 , que es el valor máximo que puede obtenerse teóricamente. No existen diferencias muy marcadas entre los diferentes gases y superficies, aunque después del tratamiento a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, el Cu presenta una sección eficaz de ionización casi cuatro veces mayor.

El mecanismo de desorción estimulada por iones para las especies adsorbidas en la superficie es similar al mecanismo responsable de la pulverización catódica de los átomos del sólido en este campo de energías de iones incidentes, es decir, el ión incidente penetra en el sólido y es reflejado por los átomos de la red, en su trayectoria hacia la superficie choca con las moléculas adsorbidas en la superficie y les transmite la energía necesaria para que pasen a la fase gas. Igualmente la colisión del ión incidente transmite energía suficiente a un átomo de la red del sólido y a su vez este átomo del sólido colisiona con la molécula adsorbida transmi-

tiéndole energía suficiente para inducir su desorción. Estos mecanismos se reflejan en la figura 6.2.

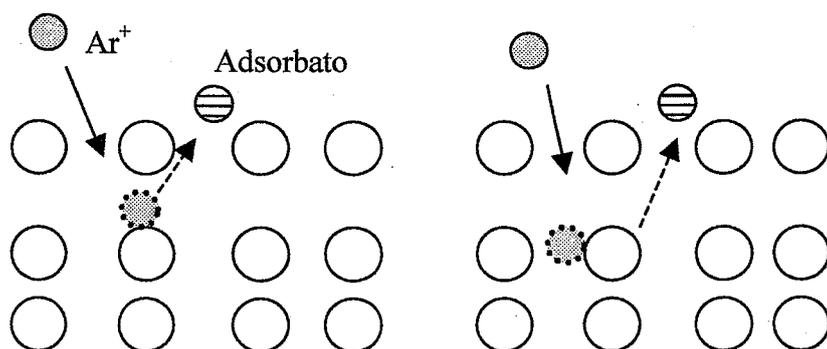
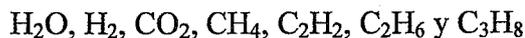


Figura 6. 1 Representación gráfica de los mecanismos de desorción de las moléculas adsorbidas

Este mecanismo refleja la desorción estimulada por iones de argón de 3 keV de energía incidente de las moléculas adsorbidas en la superficie, pero algunas especies no se encuentran en la superficie en el mismo estado en el que son desorbidas y detectadas en la fase gas. Las especies adsorbidas en la superficie, son:



cuando un ión incidente produce una cascada de átomos en el sólido, se inducen reacciones superficiales que forman los productos finales observados en la fase volumen



La diferencia observada entre el Al Y Cu puede explicarse porque la interacción de iones con la superficie induce la formación de grupos C_2H_2 en la superficie cuando la adsorción del hidrógeno es disociativa y en la superficie la población de H es suficiente para su recombinación. Esto explica que la interacción de iones de argón en el cobre induce un aumento de la señal de este ión C_2H_2 en la superficie. En el caso del aluminio la adsorción del H_2 no responde al mismo mecanismo y no se encuentran en la superficie suficientes H para que se promueva la recombinación en grupos C_2H_2 , pues como se ha observado en los espectros SIMS la señal de estos iones negativos no aumenta con la dosis de iones de argón acumulada.

En el mismo estado de preparación de los materiales y para las dosis iniciales, la eficiencia de desorción depende de la composición del gas residual al que se han expuesto los materiales. El bombardeo con iones de la superficie induce la desorción y la despoblación de especies adsorbidas, y por tanto la eficiencia de desorción disminuye con la dosis incidente.

Al mismo tiempo dos fenómenos entran en competición con la desorción de los adsorbatos. Por una parte las moléculas de la fase gas siguen llegando a la superficie y son readsorbidas con energía de enlace diferente a la inicial puesto que la superficie es modificada drásticamente por la interacción de los iones. Por otra parte, la interacción de iones en el material induce la recombinación de las especies adsorbidas y la formación de moléculas H_2O , H_2 , CO_2 y C_xH_y . Los fenómenos de desorción, adsorción y formación adsorbatos llegan a una situación de equilibrio cuando la superficie del material se encuentra en una situación de coeficiente de captura constante. Esto sucede cuando la superficie se encuentran saturada por los iones de argón incidentes.

Ya hemos indicado la complejidad del sistema adsorbato-superficie debido a la gran cantidad de moléculas presentes tanto en la fase gas, figura 6.1, como en las moléculas desorbidas y en las especies moleculares y radicales indicados en las figuras 6.2 y 6.3. Según estos resultados proponemos un modelo de adsorción-desorción en la fase inicial del bombardeo iónico siguiente:

Modelo de adsorción:

FASE GAS	PROBABLE ADSORBATO	OBSERVACIÓN	
$(H_2O)_{gas}$	$(O-H)_{ads}$	H_{ads}	SIMS
	O_{ads}	H_{ads}	SIMS, XPS
$(CO)_{gas}$	C_{ads}	O_{ads}	SIMS, XPS
$(H_2)_{gas}$	H_{ads}	H_{ads}	Es disociativa en todos los metales
$(CO_2)_{gas}$	C_{ads}	$2O_{ads}$	SIMS, XPS
$(CH_4)_{gas}$	$(CH)_{ads}$	$3H_{ads}$	SIMS
$(C_2H_2)_{gas}$	$(C_2H)_{ads}$	H_{ads}	SIMS
$(C_2H_6)_{gas}$	$(C_2H_2)_{ads}$	$4H_{ads}$	SIMS
	$(C_2H)_{ads}$	$5H_{ads}$	SIMS
$(C_3H_8)_{gas}$	$(C_2H_2)_{ads}$	$6H_{ads}$	SIMS
	$(C_2H)_{ads}$	$7H_{ads}$	SIMS

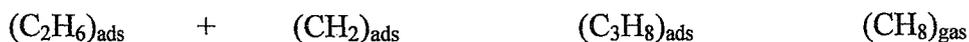
El modelo más probable de desorción de los complejos moleculares observados:

H_2	H_2O	CO	CO_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_6	C_3H_8
-------	--------	------	--------	--------	----------	----------	----------

ha de basarse en las especies moleculares adsorbidas y reacciones de superficie inducidas por el bombardeo iónico. Así, proponemos el siguiente modelo de desorción:

FASE ADSORBIDA			PRODUCTO FINAL	MOLÉCULA DESORBIDA
$(\text{O-H})_{\text{ads}}$	+	H_{ads}	$(\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}}$	$(\text{H}_2\text{O})_{\text{gas}}$
O_{ads}	+	2H_{ads}	$(\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}}$	$(\text{H}_2\text{O})_{\text{gas}}$
H_{ads}	+	H_{ads}	$(\text{H}_2)_{\text{ads}}$	$(\text{H}_2)_{\text{gas}}$
C_{ads}	+	O_{ads}	$(\text{CO})_{\text{ads}}$	$(\text{CO})_{\text{gas}}$
C_{ads}	+	2O_{ads}	$(\text{CO}_2)_{\text{ads}}$	$(\text{CO}_2)_{\text{gas}}$
C_{ads}	+	4H_{ads}	$(\text{CH}_4)_{\text{ads}}$	$(\text{CH}_4)_{\text{gas}}$
$(\text{CH})_{\text{ads}}$	+	3H_{ads}	$(\text{CH}_4)_{\text{ads}}$	$(\text{CH}_4)_{\text{gas}}$
$(\text{C}_2\text{H})_{\text{ads}}$	+	H_{ads}	$(\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{ads}}$	$(\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{gas}}$
$(\text{CH})_{\text{ads}}$	+	$(\text{CH})_{\text{ads}}$	$(\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{ads}}$	$(\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{gas}}$
$(\text{C}_2\text{H}_2)_{\text{ads}}$	+	4H_{ads}	$(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{ads}}$	$(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{gas}}$
$(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{ads}}$	+	$\text{C}_{\text{ads}} + 2\text{H}_{\text{ads}}$	$(\text{C}_3\text{H}_8)_{\text{ads}}$	$(\text{C}_3\text{H}_8)_{\text{gas}}$

Cuando la superficie es sometida a dosis más elevadas de bombardeo se detectan radicales C_3H_7 en la superficie y cuando no se observan radicales del C y CH. En este caso se produce una reacción intermedia:



El radical CH_2 se formaría por bombardeo iónico de radicales de superficie antes señalados CH_y .

7. CONCLUSIONES

Se ha presentado el estudio de la desorción estimulada por iones de argón de superficies de Al y Cu policristalinos, así como de Cu electro depositado sobre acero inoxidable, expuestas a los gases residuales del sistema de ultra-alto vacío y después de tratamientos térmicos, tanto del sistema de vacío como de las muestras, de 80°C, 120°C, 150°C y 200°C. A partir de este estudio se han obtenido las siguientes conclusiones:

(1) Los parámetros dinámicos del sistema experimental son críticos para la determinación de la tasa de desorción de cada gas y por tanto para la obtención de la eficiencia y sección eficaz de desorción. Así, en este trabajo se ha determinado la velocidad de bombeo para cada gas.

(2) La presión última del sistema, sin tratamiento térmico y después de 24 horas de bombeo desde la presión atmosférica es de $10^{-8} \sim 10^{-9}$ mbar y después de tratar a 200°C durante 24 horas $10^{-9} \sim 10^{-10}$ mbar.

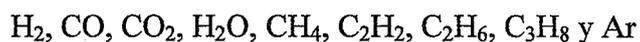
Estos parámetros permiten determinar tasas de desorción tan bajas como:

$$1.10^{-10} \text{ mbar l/s}$$

y utilizando una densidad corriente de iones incidentes de 5.10^{-7} A/cm² la menor eficiencia de desorción que se puede determinar es de

$$0,005 \text{ moléculas/ion}$$

(3) Con el fin de cuantificar la presión parcial de cada gas presente en el sistema, se ha determinado la fragmentación y sensibilidad del espectrómetro de masas de tipo cuadrupolar, QMS, para los gases residuales identificados:



(4) Se ha desarrollado un algoritmo lineal para la identificación de los gases y la determinación de la presión parcial de cada gas, a partir del espectro de señales m/q obtenido con el QMS, y mediante la fragmentación y la sensibilidad del espectrómetro de masas y del manómetro de ionización.

- (5) Se ha determinado la incertidumbre de todas las medidas realizadas, en base a las magnitudes de entrada, y a la determinación de los coeficientes de sensibilidad correspondientes a cada magnitud medida.
- (6) La desviación estándar en los resultados de la eficiencia de desorción, obtenidos para varias muestras del mismo material en condiciones 'as received', no supera el 30%.
- (7) Mediante la determinación de la tasa de desorción y la corriente de iones incidente en la muestra, se han calculado, por primera vez, los valores de la eficiencia de desorción del
- $H_2, H_2O, Ar, CO, CO_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_6$ y C_3H_8
- estimulada por iones de argón de 3 keV de energía incidente en superficies de materiales técnicos:
- Al, Cu (OFHC) y Cu electro depositado en acero inoxidable
- en varios estados de preparación de las muestras:
- 'as received' y después de 24 horas de un tratamiento térmico a 80, 120, 150 y 200°C
- (8) La eficiencia se ha determinado en función de la dosis de iones incidentes. Los valores máximos, determinados para una dosis inicial dentro del intervalo

$$[(1.05, 2.76) \pm 0.15] \times 10^{13} \text{ iones/cm}^2$$

Eficiencia η Moléculas/ion	Al		Cu		Cu electro depositado	
	As received	200°C	As received	200°C	As received	200°C
Total	15,14	6,54	19,68	5,78	25,00	7,29
H ₂ O	4,39	0,26	7,37	0,26	10,40	0,44
H ₂	5,01	2,52	2,06	1,77	3,06	1,76
CO	1,67	1,60	2,15	0,90	4,08	2,41
CO ₂	1,19	0,80	4,12	0,88	3,72	1,12
CH ₄	0,55	0,20	0,44	0,08	0,83	0,17
C ₂ H ₂	0,53	0,30	0,27	0,21	0,92	0,52
C ₂ H ₆	0,75	0,34	1,72	0,007	0,74	0,21
C ₃ H ₈	0,41	0,12	0,80	0,70	0,45	0,05
Ar	0,64	0,40	0,75	0,97	0,80	0,61

*Incertidumbre del 0,1x η

La mayor eficiencia de desorción total se encuentra para el cobre electro depositado as received y la menor se encuentra para el cobre OFHC después del tratamiento térmico

- (9) La determinación de la sección eficaz de desorción nos ha conducido a resultados en los que se revelan **dos secciones eficaces de desorción**. La primera sección eficaz corresponde mayoritariamente a las moléculas desorbidas por las colisiones de la cascada de átomos del material producida por los iones incidentes con el adsorbato. Mientras que la segunda sección eficaz corresponde en su mayoría a las moléculas desorbidas por la interacción de los iones atrapados y retrodispersados hacia la superficie. Los resultados se resumen a continuación, el valor superior corresponde a la primera sección eficaz y el inferior a la segunda sección eficaz:

Sección eficaz x 10^{-15} cm^2	Superficie					
	Al		Cu		Cu electro depositado	
	As received	200°C	As received	200°C	As received	200°C
H ₂ O	1,64	0,36	0,43	1,37	0,32	0,53
	0,23	---	0,25	---	0,06	0,32
H ₂	2,14	1,26	2,39	8,12	1,84	2,5
	1,44	0,78	1,03	---	0,26	0,24
CO	1,19	0,88	1,03	3,25	0,83	1,06
	0,75	0,34	0,54	1,7	0,51	0,63
CO ₂	1,32	1,71	1,47	1,98	1,7	1,13
	0,26	1,29	0,77	---	0,63	0,59
CH ₄	2,71	1,72	2,02	6,14	2,28	3,26
	0,91	0,9	0,99	2,36	0,76	1,71
C ₂ H ₂	1,79	1,25	1,38	3,094	1,66	1,81
	0,5	0,87	0,86	1,84	0,34	0,53
C ₂ H ₆	1,79	2	1,39	2,73	0,83	1,52
	0,5	0,47	0,56	---	0,33	0,84
C ₃ H ₈	2,87	4,43	2,32	---	1,45	1,68
	22,8	0,46	0,42	---	0,18	1,08

*Incertidumbre de 0,075xσ

La sección eficaz de desorción es mayor para el C₃H₈ en la desorción tanto por el impacto directo como para la desorción por 'recoil'

- (10) De las eficiencias y sección eficaz de desorción se deduce que el material más favorable para su utilización es el aluminio cuando no se puede realizar un tratamiento térmico y el cobre después del tratamiento a 200°C durante 24 horas.

(11) Los estudios XPS y SIMS negativo permiten determinar que las especies presentes en la fase superficial son las que se resumen en la tabla siguiente:

m/q	12	13	16	17	19	24	25	26	35	42	43	63	76	79
Cu y C	CH			OH	---	C ₂	C ₂ H	C ₂ H ₂	Cl	---	---	---	---	---
Cu/SS	---	---		OH	F	---	C ₂ H	C ₂ H ₂	Cl	C ₃ H ₆	---	Cu	---	CuO
Al	C	CH	O	OH	F	C ₂	C ₂ H	C ₂ H ₂	Cl	---	---	---	---	---
	---	---	O	OH	F	C ₂	C ₂ H	C ₂ H ₂	Cl	---	C ₃ H ₇	---	SiO ₃	---

Los valores indicados en la parte superior corresponden al inicio del bombardeo iónico, $1,6 \cdot 10^{12}$ iones/cm², mientras que los situados en la parte inferior corresponden a una dosis de aproximadamente 10^{15} iones/cm².

(12) En base a las moléculas en fase volumen, superficie y las detectadas por la desorción por impacto iónico se propone un modelo de adsorción y reacción superficial inducida por el impacto iónico siguiente:

FASE ADSORBIDA		PRODUCTO FINAL	MOLÉCULA DESORBIDA	
(O-H) _{ads}	+	H _{ads}	(H ₂ O) _{ads}	(H ₂ O) _{gas}
O _{ads}	+	2H _{ads}	(H ₂ O) _{ads}	(H ₂ O) _{gas}
H _{ads}	+	H _{ads}	(H ₂) _{ads}	(H ₂) _{gas}
C _{ads}	+	O _{ads}	(CO) _{ads}	(CO) _{gas}
C _{ads}	+	2O _{ads}	(CO ₂) _{ads}	(CO ₂) _{gas}
C _{ads}	+	4H _{ads}	(CH ₄) _{ads}	(CH ₄) _{gas}
(CH) _{ads}	+	3H _{ads}	(CH ₄) _{ads}	(CH ₄) _{gas}
(C ₂ H) _{ads}	+	H _{ads}	(C ₂ H ₂) _{ads}	(C ₂ H ₂) _{gas}
(CH) _{ads}	+	(CH) _{ads}	(C ₂ H ₂) _{ads}	(C ₂ H ₂) _{gas}
(C ₂ H ₂) _{ads}	+	4H _{ads}	(C ₂ H ₆) _{ads}	(C ₂ H ₆) _{gas}
(C ₂ H ₆) _{ads}	+	C _{ads} +2H _{ads}	(C ₃ H ₈) _{ads}	(C ₃ H ₈) _{gas}

(13) Cuando la superficie es sometida a las dosis más elevadas de bombardeo se detectan radicales C₃H₇ en la superficie y no se observan radicales del C y CH. En este caso se produce una reacción intermedia:



El radical CH₂ se formaría por bombardeo iónico de radicales de superficie antes señalados CH_y

Apéndice A. CÁLCULOS DE INCERTIDUMBRE DE LAS MEDIDAS

Las magnitudes de entrada son medidas directas que permiten determinar otras magnitudes, las magnitudes de salida. En la tabla A.1 se muestran las magnitudes de entrada, su símbolo y su incertidumbre.

Magnitud de entrada	Símbolo	Incertidumbre
Corriente iónica medida en el manómetro Bayard-Alpert	I_{BA}^+	$u(I_{BA}^+) = I_{BA}^+ \times 0,06$
Corriente electrónica de emisión del manómetro Bayard-Alpert	$I_{e,BA}^-$	$u(I_{e,BA}^-) = I_{e,BA}^- \times 0,01$
Sensibilidad del manómetro Bayard-Alpert correspondiente al N_2	$S_{BA}(N_2)$	$u(S_{BA}(N_2)) = S_{BA}(N_2) \times 0,02$
Sensibilidad del manómetro Bayard-Alpert correspondiente al gas M	$S_{BA}(M)$	$u(S_{BA}(M)) = S_{BA}(M) \times 0,04$
Corriente iónica medida en el QMS para la masa m/q	$I_{m/q}^+$	$u(I_{m/q}^+) = I_{m/q}^+ \times 0,005$
Corriente electrónica de emisión del QMS	$I_{e,QMS}^-$	$u(I_{e,QMS}^-) = I_{e,QMS}^- \times 0,01$
Corriente medida en la muestra (A)	I_{Ar}^+	$u(I_{Ar}^+) = I_{Ar}^+ \times 0,02$
Diámetro del haz de iones incidentes en la muestra (cm)	d	$u(d) = d \times 0,15$
Diámetro de la conductancia utilizada para determinar la velocidad de bombeo (cm)	d_c	$u(d_c) = d_c \times 0,1$

Tabla A.1 Magnitudes de entrada y su incertidumbre utilizadas en la determinación de la eficiencia y sección eficaz de desorción.

La magnitud de salida, y , es función de las magnitudes de entrada, $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, $y=f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ La incertidumbre de la magnitud y se determina de la forma siguiente:

Se determinan los coeficientes de sensibilidad:

$$\frac{\partial f}{\partial x_1}, \frac{\partial f}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial f}{\partial x_n} \quad (A.1)$$

y la contribución de cada magnitud de entrada a la incertidumbre de la magnitud de salida será:

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} u(x_1), \frac{\partial f}{\partial x_2} u(x_2), \dots, \frac{\partial f}{\partial x_n} u(x_n) \quad (A.2)$$

La incertidumbre de la magnitud de salida se determina a partir de la expresión:

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} u(x_i) \right)^2} \quad (A.3)$$

A continuación se desarrolla el cálculo de incertidumbre de las magnitudes de salida determinadas en esta tesis. Estas magnitudes permiten obtener la eficiencia y sección eficaz de desorción.

A.1 Presión total

El manómetro de ionización Bayard-Alpert se utiliza para la medida de la presión total. La presión total, p_t , se determina a partir de la fórmula:

$$p_t = \frac{I_{BA}^+}{I_{e,BA}^- \cdot S_{BA}(N_2)}$$

Para realizar el cálculo de la incertidumbre de p_t , $u(p_t)$, consideramos la contribución a la incertidumbre de cada magnitud de entrada. En la tabla A.2 se resumen las expresiones utilizadas para realizar el cálculo. En resumen la incertidumbre en la medida de la presión total es del 6%.

Magnitud de entrada	Incertidumbre	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre total
Corriente iónica, I_{BA}^+	$u(I_{BA}^+)$	$\frac{1}{I_{e,BA}^- \cdot S_{BA}(N_2)}$	$\frac{1}{I_{e,BA}^- \cdot S_{BA}(N_2)} u(I_{BA}^+)$
Corriente de emisión, $I_{e,BA}^-$	$u(I_{e,BA}^-)$	$\frac{I_{BA}^+}{I_{e,BA}^{-2} \cdot S_{BA}(N_2)}$	$\frac{I_{BA}^+}{I_{e,BA}^{-2} \cdot S_{BA}(N_2)} u(I_{e,BA}^-)$
Sensibilidad del manómetro, $S_{BA}(N_2)$	$u(S_{BA}(N_2))$	$\frac{I_{BA}^+}{I_{e,BA}^- \cdot S_{BA}(N_2)^2}$	$\frac{I_{BA}^+}{I_{e,BA}^- \cdot S_{BA}(N_2)^2} u(S_{BA}(N_2))$

La incertidumbre de la magnitud de salida, en este caso, $u(p_i)$, viene dada por la expresión:

$$u(p_i) = \sqrt{\left(\frac{1}{I_{e,BA}^- \cdot S_{BA}(N_2)} u(I_{BA}^+) \right)^2 + \left(\frac{I_{BA}^+}{I_{e,BA}^{-2} \cdot S_{BA}(N_2)} u(I_{e,BA}^-) \right)^2 + \left(\frac{I_{BA}^+}{I_{e,BA}^- \cdot S_{BA}(N_2)^2} u(S_{BA}(N_2)) \right)^2}$$

Tabla A.1 Resumen de las expresiones utilizadas para realizar el cálculo de la incertidumbre de la presión total medida con el manómetro Bayard-Alpert

A.2 Sensibilidad y fragmentación del QMS

La sensibilidad y fragmentación del QMS para cada gas M se obtiene experimentalmente utilizando como referencia el manómetro Bayard-Alpert de la cámara de análisis. La metodología para realizar la calibración se ha descrito en el capítulo 6. Cuando se introduce el gas M en la cámara de análisis, el incremento de la señales $I_{m/q}^+$ y de la presión total medida con el manómetro Bayard-Alpert corresponden solamente al gas M . La incertidumbre de la sensibilidad se obtiene a partir de la desviación en la pendiente de las gráficas:

$$S_{QMS}(M) = \frac{\Delta I_{m/q}^+(M)}{\Delta P_M}$$

En la tabla A.3 se resumen los valores de las sensibilidades del QMS y su incertidumbre para los gases estudiados.

Gas, M	$S_{QMS}(M), \text{mbar}^{-1}$	$u(S_{QMS}(M))$
Ar	251	5
N ₂	345	2
C ₂ H ₂	564	2
C ₂ H ₆	458	7
C ₃ H ₈	349.07	1.14
CO	199.5	0.7
CO ₂	179.2	0.7
CH ₄	321	2
H ₂ O	124	2
H ₂	1072	8

Tabla A. 2 Sensibilidad del QMS para cada gas estudiado y su incertidumbre

Cuando se introduce un gas M en la cámara de análisis se produce un incremento en varias señales $I_{m/q}^+$ del QMS. La fragmentación de un gas M en las señal m/q , $K_{m/q}(M)$ registrada en el QMS consiste en la relación del incremento en $I_{m/q}^+$ respecto al incremento de una señal $I_{m/q}^+(M)$ elegida como característica del gas M , por ejemplo para el CO_2 la señal $m/q = 44$ se ha elegido como la característica de este gas, entonces la fragmentación en la señal $m/q = 28$ será:

$$K_{28}(\text{CO}_2) = \frac{\Delta I_{28}^+}{\Delta I_{44}^+}$$

En el capítulo 3 se describe la metodología para realizar el experimento que permite determinar la sensibilidad y la fragmentación del QMS y también se relacionan todos los valores obtenidos, aquí, en la tabla A.4, sólo se detallan los valores que afectan a la incertidumbre de la determinación de la presión parcial de los gases estudiados.

	$K_{m/q}(M)$	$u(K_{m/q}(M))$
$K_{43}(\text{C}_3\text{H}_8)$	24,2	0,04
$K_{44}(\text{C}_3\text{H}_8)$	29,4	0,2
$K_{40}(\text{C}_3\text{H}_8)$	2,48	0,02
$K_{30}(\text{C}_3\text{H}_8)$	2,12	0,01
$K_{28}(\text{C}_3\text{H}_8)$	63,09	0,05
$K_{26}(\text{C}_3\text{H}_8)$	9,16	0,02
$K_{15}(\text{C}_3\text{H}_8)$	5,72	0,02
$K_{30}(\text{C}_2\text{H}_6)$	24,5	0,5
$K_{26}(\text{C}_2\text{H}_6)$	23,0	0,1
$K_{15}(\text{C}_2\text{H}_6)$	4,43	0,07
$K_{28}(\text{CO}_2)$	10,85	0,05

Tabla A.3 Fragmentación e incertidumbre del QMS utilizados en determinar las presiones parciales de los gases estudiados.

A.3 Presión parcial

Según se ha desarrollado en el capítulo III, la presión parcial de un gas M , p_M , se determina a partir de la corriente registrada en el QMS correspondiente al gas M , $I_{m/q}^+(M)$, la sensibilidad de QMS correspondiente al gas M , $S_{QMS}(M)$, y la corriente de emisión del QMS, $I_{e,QMS}^-$, utilizando la expresión:

$$p_M = \frac{I_{m/q}^+(M)}{I_{e,QMS}^- \cdot S_{QMS}(M)}$$

Considerando la incertidumbre en cada magnitud de entrada para la determinación de p_M , las expresiones utilizadas para el cálculo de la incertidumbre de p_M , $u(p_M)$ se resumen en la tabla A.5.

Para la mayoría de gases estudiados la señal $I_{m/q}^+(M)$ no corresponde directamente a una magnitud de entrada medida en el QMS, $I_{m/q}^+$. Las excepciones consideradas en este trabajo son, el H_2 y el H_2O . Para el H_2 la señal del QMS en $m/q=2$ se ha tomado como $I_2^+(H_2)$ y para el H_2O la señal en $m/q=18$ corresponde a $I_{18}^+(H_2O)$, luego las incertidumbre de estos valores corresponden a $u(I_{m/q}^+) = I_{m/q}^+ \times 0,005$. Para los demás casos, tal como se explicó en el capítulo III, se obtiene $I_{m/q}^+(M)$ a partir de las señales $I_{m/q}^+$ y utilizando la fragmentación del QMS. Para obtener la señal de corriente representativa del propano, a partir de la expresión:

$$I_{43}^+ = K_{43}(C_3H_8) \cdot I_{29}(C_3H_8)$$

se obtiene:

$$I_{29}(C_3H_8) = \frac{I_{43}^+}{K_{43}(C_3H_8)}$$

y entonces la incertidumbre de $I_{29}^+(C_3H_8)$, $u(I_{29}^+(C_3H_8))$, se obtiene mediante la expresión:

$$u(I_{29}^+(C_3H_8)) = \sqrt{\left(\frac{1}{K_{43}(C_3H_8)} u(I_{43}^+)\right)^2 + \left(\frac{I_{43}^+}{K_{43}(C_3H_8)^2} u(K_{43}(C_3H_8))\right)^2}$$

Se obtiene una incertidumbre $u(I_{29}^+(C_3H_8))$, del 0.5 % de $I_{29}^+(C_3H_8)$

Para obtener $I_{40}^+(Ar)$ y $I_{44}^+(CO_2)$ se utilizan las relaciones:

$$I_{40}^+ = I_{40}^+(Ar) + I_{40}^+(C_3H_8) = I_{40}^+(Ar) + K_{40}(C_3H_8)I_{29}^+(C_3H_8)$$

$$I_{44}^+ = I_{44}^+(CO_2) + I_{44}^+(C_3H_8) = I_{44}^+(CO_2) + K_{44}(C_3H_8)I_{29}^+(C_3H_8)$$

de donde se deduce:

$$I_{40}^+(Ar) = I_{40}^+ - K_{40}(C_3H_8)I_{29}^+(C_3H_8)$$

$$I_{44}^+(CO_2) = I_{44}^+ - K_{44}(C_3H_8)I_{29}^+(C_3H_8)$$

y por tanto la incertidumbre de $I_{40}^+(Ar)$ y $I_{44}^+(CO_2)$ se obtienen como:

$$u(I_{40}^+(Ar)) = \sqrt{(u(I_{40}^+))^2 + (K_{40}(C_3H_8) \cdot u(I_{29}^+(C_3H_8)))^2 + (I_{29}^+(C_3H_8) \cdot u(K_{40}(C_3H_8)))^2}$$

$$u(I_{44}^+(CO_2)) = \sqrt{(u(I_{44}^+))^2 + (K_{44}(C_3H_8) \cdot u(I_{29}^+(C_3H_8)))^2 + (I_{29}^+(C_3H_8) \cdot u(K_{44}(C_3H_8)))^2}$$

Los resultados obtenidos son: $u(I_{40}^+(Ar)) = I_{40}^+(Ar) \times 0,5$ y $u(I_{44}^+(CO_2)) = I_{44}^+(CO_2) \times 0,6$

Para obtener $I_{28}^+(C_2H_6)$ se plantea la ecuación:

$$I_{30}^+ = I_{30}^+(C_2H_6) + I_{30}^+(C_3H_8)$$

teniendo en cuenta la fragmentación:

$$I_{30}^+ = K_{30}(C_2H_6) \cdot I_{28}^+(C_2H_6) + K_{30}(C_3H_8) \cdot I_{29}^+(C_3H_8)$$

obtenemos así:

$$I_{28}^+(C_2H_6) = \frac{I_{30}^+ - K_{30}(C_3H_8) \cdot I_{29}^+(C_3H_8)}{K_{30}(C_2H_6)}$$

y por tanto:

$$u(I_{28}^+(C_2H_6)) = \sqrt{\left(\frac{1}{K_{30}(C_2H_6)} u(I_{30}^+)\right)^2 + \left(\frac{I_{30}^+ - K_{30}(C_3H_8) \cdot I_{29}^+(C_3H_8)}{K_{30}(C_2H_6)^2} u(K_{30}(C_2H_6))\right)^2 + \left(\frac{I_{29}^+(C_3H_8)}{K_{30}(C_2H_6)} u(K_{30}(C_3H_8))\right)^2 + \left(\frac{K_{30}(C_3H_8)}{K_{30}(C_2H_6)} u(I_{29}^+(C_3H_8))\right)^2}$$

Utilizando esta expresión se obtiene un resultado de $u(I_{28}^+(C_2H_6)) = I_{28}^+(C_2H_6) \times 0,6$

Para obtener $I_{15}^+(CH_4)$ se plantea la siguiente ecuación:

$$I_{15}^+ = I_{15}^+(CH_4) + I_{15}^+(C_2H_6) + I_{15}^+(C_3H_8)$$

teniendo en cuenta la fragmentación se escribe de la siguiente manera:

$$I_{15}^+ = I_{15}^+(CH_4) + K_{15}(C_2H_6) \cdot I_{28}^+(C_2H_6) + K_{15}(C_3H_8) \cdot I_{29}^+(C_3H_8)$$

y entonces:

$$I_{15}^+(CH_4) = I_{15}^+ - K_{15}(C_2H_6) \cdot I_{28}^+(C_2H_6) - K_{15}(C_3H_8) \cdot I_{29}^+(C_3H_8)$$

y la incertidumbre de $I_{15}^+(CH_4)$, $u(I_{15}^+(CH_4))$, se obtiene a partir de:

$$u(I_{15}^+(CH_4)) = \sqrt{\left(u(I_{15}^+)\right)^2 + \left(I_{28}^+(C_2H_6) \cdot u(K_{15}(C_2H_6))\right)^2 + \left(K_{15}(C_2H_6) \cdot u(I_{28}^+(C_2H_6))\right)^2 + \left(I_{29}^+(C_3H_8) \cdot u(K_{15}(C_3H_8))\right)^2 + \left(K_{15}(C_3H_8) \cdot u(I_{29}^+(C_3H_8))\right)^2}$$

Utilizando esta expresión se obtiene un resultado de $u(I_{15}^+(CH_4)) = I_{15}^+(CH_4) \times 0,6$

Para obtener $I_{26}^+(C_2H_2)$ se plantea la siguiente ecuación:

$$I_{26}^+ = I_{26}^+(C_2H_2) + I_{26}^+(C_2H_6) + I_{26}^+(C_3H_8)$$

teniendo en cuenta la fragmentación, se describe de la siguiente manera:

$$I_{26}^+ = I_{26}^+(C_2H_2) + K_{26}(C_2H_6) \cdot I_{28}^+(C_2H_6) + K_{26}(C_3H_8) \cdot I_{29}^+(C_3H_8)$$

y por tanto:

$$I_{26}^+(C_2H_2) = I_{26}^+ - K_{26}(C_2H_6) \cdot I_{28}^+(C_2H_6) - K_{26}(C_3H_8) \cdot I_{29}^+(C_3H_8)$$

La incertidumbre de $I_{26}^+(C_2H_2)$, $u(I_{26}^+(C_2H_2))$, se calcula mediante la expresión:

$$u(I_{26}^+(C_2H_2)) = \sqrt{\left(u(I_{26}^+)\right)^2 + \left(K_{26}(C_2H_6) \cdot u(I_{28}^+(C_2H_6))\right)^2 + \left(I_{28}^+(C_2H_6) \cdot u(K_{26}(C_2H_6))\right)^2 + \left(K_{26}(C_3H_8) \cdot u(I_{29}^+(C_3H_8))\right)^2 + \left(I_{29}^+(C_3H_8) \cdot u(K_{26}(C_3H_8))\right)^2}$$

y se obtiene como resultado: $u(I_{26}^+(C_2H_2)) = I_{26}^+(C_2H_2) \times 0,7$

Para obtener $I_{28}^+(CO)$ se plantea la siguiente ecuación:

$$I_{28}^+ = I_{28}^+(CO) + I_{28}^+(CO_2) + I_{28}^+(C_2H_6) + I_{28}^+(C_3H_8)$$

teniendo en cuenta la fragmentación, se describe de la siguiente manera:

$$I_{28}^+ = I_{28}^+(CO) + K_{28}(CO_2) \cdot I_{44}^+(CO_2) + I_{28}^+(C_2H_6) + K_{28}(C_3H_8) \cdot I_{29}^+(C_3H_8)$$

entonces:

$$I_{28}^+(CO) = I_{28}^+ - K_{28}(CO_2) \cdot I_{44}^+(CO_2) - I_{28}^+(C_2H_6) - K_{28}(C_3H_8) \cdot I_{29}^+(C_3H_8)$$

y la incertidumbre de $I_{28}^+(CO)$, $u(I_{28}^+(CO))$, se obtiene mediante la expresión:

$$u(I_{28}^+(CO)) = \sqrt{\left(u(I_{28}^+)\right)^2 + \left(K_{28}(CO_2) \cdot u(I_{44}^+(CO_2))\right)^2 + \left(I_{44}^+(CO_2) \cdot u(K_{28}(CO_2))\right)^2 + \left(u(I_{28}^+(C_2H_6))\right)^2 + \left(K_{28}(C_3H_8) \cdot u(I_{29}^+(C_3H_8))\right)^2 + \left(I_{29}^+(C_3H_8) \cdot u(K_{28}(C_3H_8))\right)^2}$$

y se obtiene como resultado: $u(I_{28}^+(CO)) = I_{28}^+(CO) \times 0,9$

Utilizando los valores de las incertidumbres para cada señal de corriente $I_{m/q}^+(M)$ con las expresiones de la tabla A.5 se obtiene una incertidumbre máxima para los resultados de presiones parciales del 2%

Magnitud	Incertidumbre	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre total
Corriente registrada en el QMS para al gas $M, I_{m/q}^+(M)$	$u(I_{m/q}^+(M))$	$\frac{1}{I_{e,QMS}^- \cdot S_{QMS}(M)}$	$\frac{1}{I_{e,QMS}^- \cdot S_{QMS}(M)} u(I_{m/q}^+(M))$
Corriente de emisión, $I_{e,QMS}^-$	$u(I_{e,QMS}^-)$	$\frac{I_{m/q}^+(M)}{I_{e,QMS}^{-2} \cdot S_{QMS}(M)}$	$\frac{I_{m/q}^+(M)}{I_{e,QMS}^{-2} \cdot S_{QMS}(M)} u(I_{e,QMS}^-)$
Sensibilidad del QMS, $S_{QMS}(M)$	$u(S_{QMS}(M))$	$\frac{I_{m/q}^+(M)}{I_{e,QMS}^{-2} \cdot S_{QMS}(M)^2}$	$\frac{I_{m/q}^+(M)}{I_{e,QMS}^{-2} \cdot S_{QMS}(M)^2} u(S_{QMS}(M))$

La incertidumbre de la magnitud de salida, en este caso, $u(p_M)$, viene dada por la expresión:

$$u(p_t) = \sqrt{\left(\frac{1}{I_{e,QMS}^- \cdot S_{QMS}(M)} u(I_{m/q}^+(M)) \right)^2 + \left(\frac{I_{m/q}^+(M)}{I_{e,QMS}^{-2} \cdot S_{QMS}(M)} u(I_{e,QMS}^-) \right)^2 + \left(\frac{I_{m/q}^+(M)}{I_{e,QMS}^- \cdot S_{QMS}(M)^2} u(S_{QMS}(M)) \right)^2}$$

Tabla A. 4 Resumen de las expresiones utilizadas para realizar el cálculo de la incertidumbre de la presión parcial de un gas M .

A.4 Velocidad de bombeo

Para determinar la velocidad de bombeo de un gas M , S_M , se utiliza la siguiente expresión, desarrollada en el capítulo 6, donde también se explica la metodología para realizar el experimento.

$$S_M = C_M \cdot \left(\frac{\Delta p_{M,2}}{\Delta p_{M,1}} - 1 \right)$$

entonces la incertidumbre en la velocidad de bombeo de calcula a partir de la expresión:

$$u(S_M) = \sqrt{\left(\left(\frac{\Delta p_{M,2}}{\Delta p_{M,1}} - 1 \right) u(C_M) \right)^2 + \left(\frac{C_M}{\Delta p_{M,1}} u(\Delta p_{M,2}) \right)^2 + \left(\frac{C_M \cdot \Delta p_{M,2}}{\Delta p_{M,1}^2} u(\Delta p_{M,1}) \right)^2}$$

La conductancia para un gas M se determina a partir de la expresión:

$$C_M = 3.64 \left(\frac{T}{M_M} \right)^{1/2} \frac{\pi \cdot d_c^2}{4}$$

y la incertidumbre de la conductancia:

$$u(C_M) = 3.64 \left(\frac{T}{M_M} \right)^{1/2} \frac{\pi \cdot d_c}{2} u(d_c)^2$$

La incertidumbre calculada según estas ecuaciones en la velocidad de bombeo es del 8%

A.5 Eficiencia de desorción estimulada por iones

Para determinar la eficiencia de desorción estimulada por iones de un gas M , η_M , se utiliza la expresión:

$$\eta_M = \frac{\Delta p_M \cdot S_M \cdot k}{\frac{I_{Ar}^+}{e}}$$

y su incertidumbre corresponde a:

$$u(\eta_M) = \sqrt{\left(\frac{S_M \cdot k}{I_{Ar}^+} u(\Delta p_M)\right)^2 + \left(\frac{\Delta p_M \cdot k}{I_{Ar}^+} u(S_M)\right)^2 + \left(\frac{\Delta p_M \cdot S_M \cdot k}{I_{Ar}^{+2}} u(I_{Ar}^+)\right)^2}$$

Utilizando esta expresión para los diferentes gases, se obtiene una incertidumbre máxima del 10 %

A.6 Área bombardeada de la muestra

El diámetro del haz de iones que interacciona con la muestra se ha determinado experimentalmente y se obtiene $d = 0,3$ cm con una incertidumbre, $u(d) = 0,01$ cm. Las ecuaciones para determinar el área bombardeada, A , y su incertidumbre, $u(A)$, son las siguientes:

$$A = \frac{\pi \cdot d^2}{4}$$

$$u(A) = \frac{\pi \cdot d}{2} u(d)$$

Utilizando estas expresiones se obtiene el área $A = 0,07$ y $u(A) = 0,005$.

A.7 Dosis de iones incidentes acumulada

La dosis de iones incidentes acumulada en un intervalo de tiempo Δt se calcula como:

$$Dosis = \frac{I_{Ar}^+}{e \cdot A} \Delta t$$

La incertidumbre en la medida del tiempo se considera despreciable comparando con las incertidumbres de la corriente de iones de argón incidente y el área bombardeada de la muestra. Entonces la incertidumbre se calcula a partir de la expresión:

$$u(Dosis) = \sqrt{\left(\frac{\Delta t}{e \cdot A} u(I_{Ar}^+)\right)^2 + \left(\frac{I_{Ar}^+ \Delta t}{e \cdot A^2} u(A)\right)^2}$$

Utilizando esta expresión se obtiene una incertidumbre del orden del 7 %.

A.8 Sección eficaz de desorción

La sección eficaz de desorción se determina a partir de la pendiente de la recta obtenida por el ajuste por mínimos cuadrados de la función que representa la tasa de moléculas desorbidas en función de las moléculas desorbidas. Esta expresión se demostró en la sección II.1.3 y corresponde a:

$$\frac{dn_d}{dt} = \frac{I_{Ar}^+ \sigma}{eA} n_{a(t=0)} - \frac{I_{Ar}^+ \sigma}{eA} n_d(t)$$

La pendiente de estas gráficas, m , corresponde a:

$$m = \frac{I_{Ar}^+ \sigma}{eA}$$

y la sección eficaz de desorción, σ , se obtiene a partir de la ecuación anterior y despejando

$$\sigma = \frac{meA}{I_{Ar}^+}$$

Las expresiones utilizadas para calcular la incertidumbre de la sección eficaz de desorción, $u(\sigma)$, se resumen en la tabla A.6. Realizando un promedio se obtiene una incertidumbre para la sección eficaz del 7.5 %.

Magnitud de entrada	Incetidumbre	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre total
Pendiente de la gráfica, m	$u(m)$	$\frac{eA}{I_{Ar}^+}$	$\frac{eA}{I_{Ar}^+} u(m)$
Área bombardeada de la muestra, A	$u(A)$	$\frac{me}{I_{Ar}^+}$	$\frac{me}{I_{Ar}^+} u(A)$
Corriente de iones incidente en la muestra, I_{Ar}^+	$u(I_{Ar}^+)$	$\frac{meA}{I_{Ar}^{+2}}$	$\frac{meA}{I_{Ar}^{+2}} u(I_{Ar}^+)$
<p>La incertidumbre de la magnitud de salida, en este caso, $u(\sigma)$, viene dada por la expresión:</p> $u(\sigma) = \sqrt{\left(\frac{eA}{I_{Ar}^+} u(m)\right)^2 + \left(\frac{me}{I_{Ar}^+} u(A)\right)^2 + \left(\frac{meA}{I_{Ar}^{+2}} u(I_{Ar}^+)\right)^2}$			

Tabla A. 5 Resumen de las expresiones utilizadas para realizar el cálculo de la incertidumbre de la sección eficaz de desorción estimulada por iones.

Apéndice B. TASAS DE DESORCIÓN

En las figuras B.1 a B.5 se representa la tasa de moléculas desorbidas en función del número total de moléculas desorbidas, obtenidos para los tres materiales estudiados en 5 estados de preparación de superficie diferentes. Ya se ha explicado en esta tesis que la sección eficaz de desorción se obtiene a partir de la pendiente de estas gráficas. Como se puede observar en estas figuras, el ajuste de los datos corresponde a 2 rectas y esto da lugar a dos secciones eficaces de desorción. Según los cálculos explicados en el capítulo 4 de esta tesis, se han determinado estas secciones eficaces de desorción para cada gas desorbido y en la tabla 5.24 se presentan estos valores. Los valores obtenidos para las secciones eficaces varían entre $\sim 1 \cdot 10^{-15}$ y $1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$.

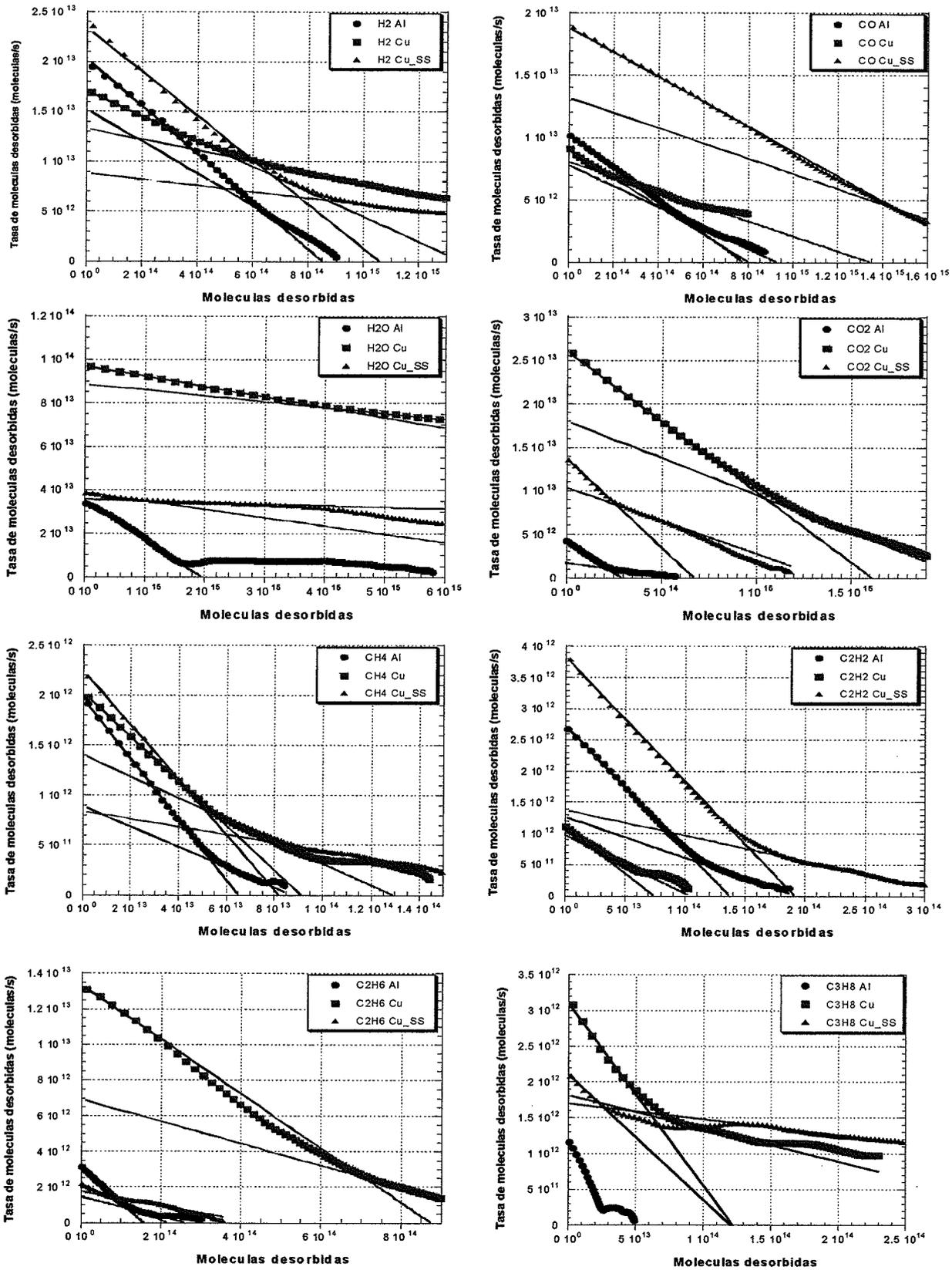


Figura B.1 Tasa de desorción en función de las moléculas desorbidas para Aluminio, Cobre y Cobre electrodepositado en acero inoxidable en estado "as received" con rectas ajustadas.

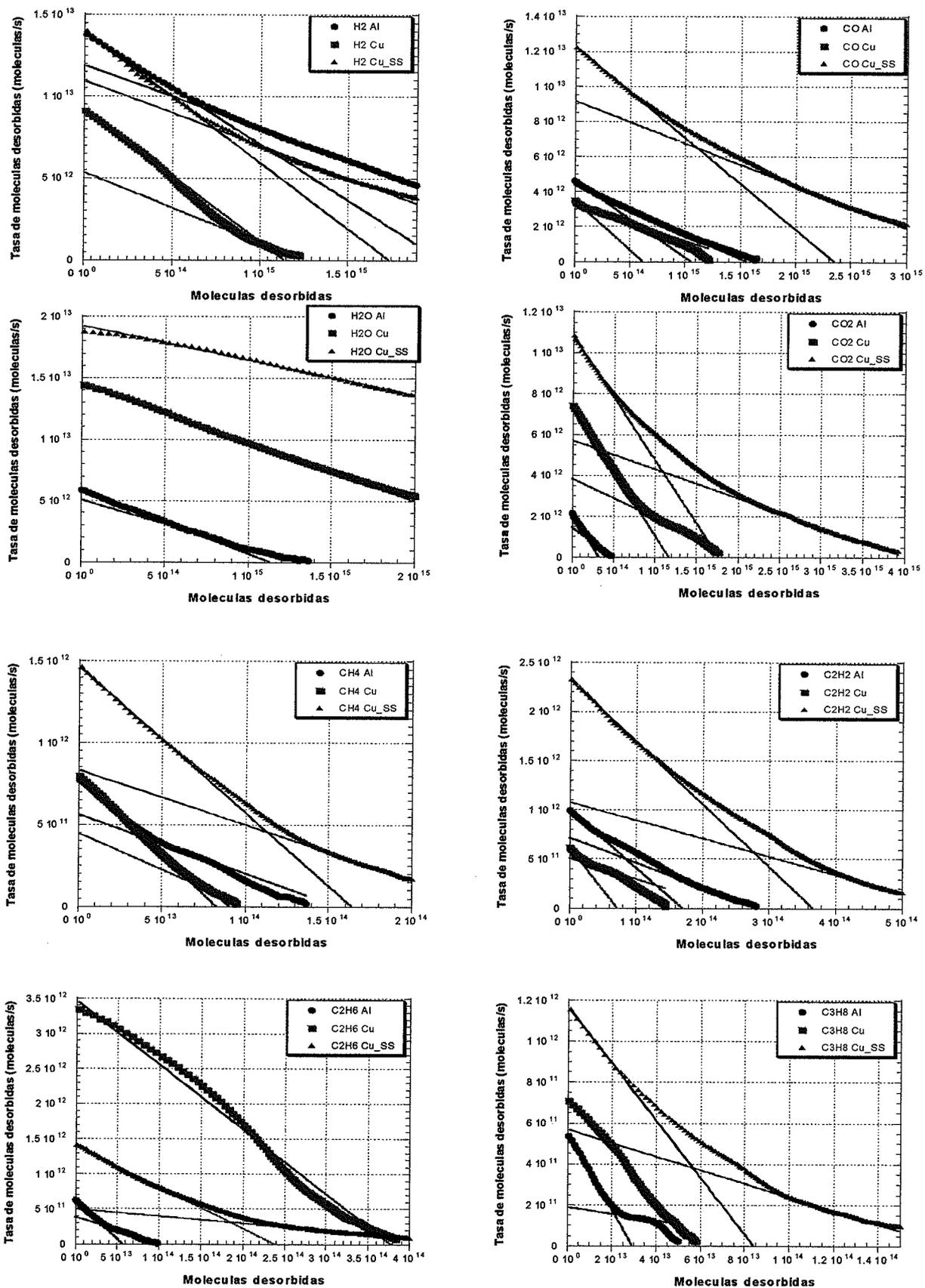


Figura B.2 Tasa de desorción en función de las moléculas desorbidas para Aluminio, Cobre y Cobre electrodepositado en acero inoxidable en estado después de hornear a 80°C durante 24 horas con rectas.

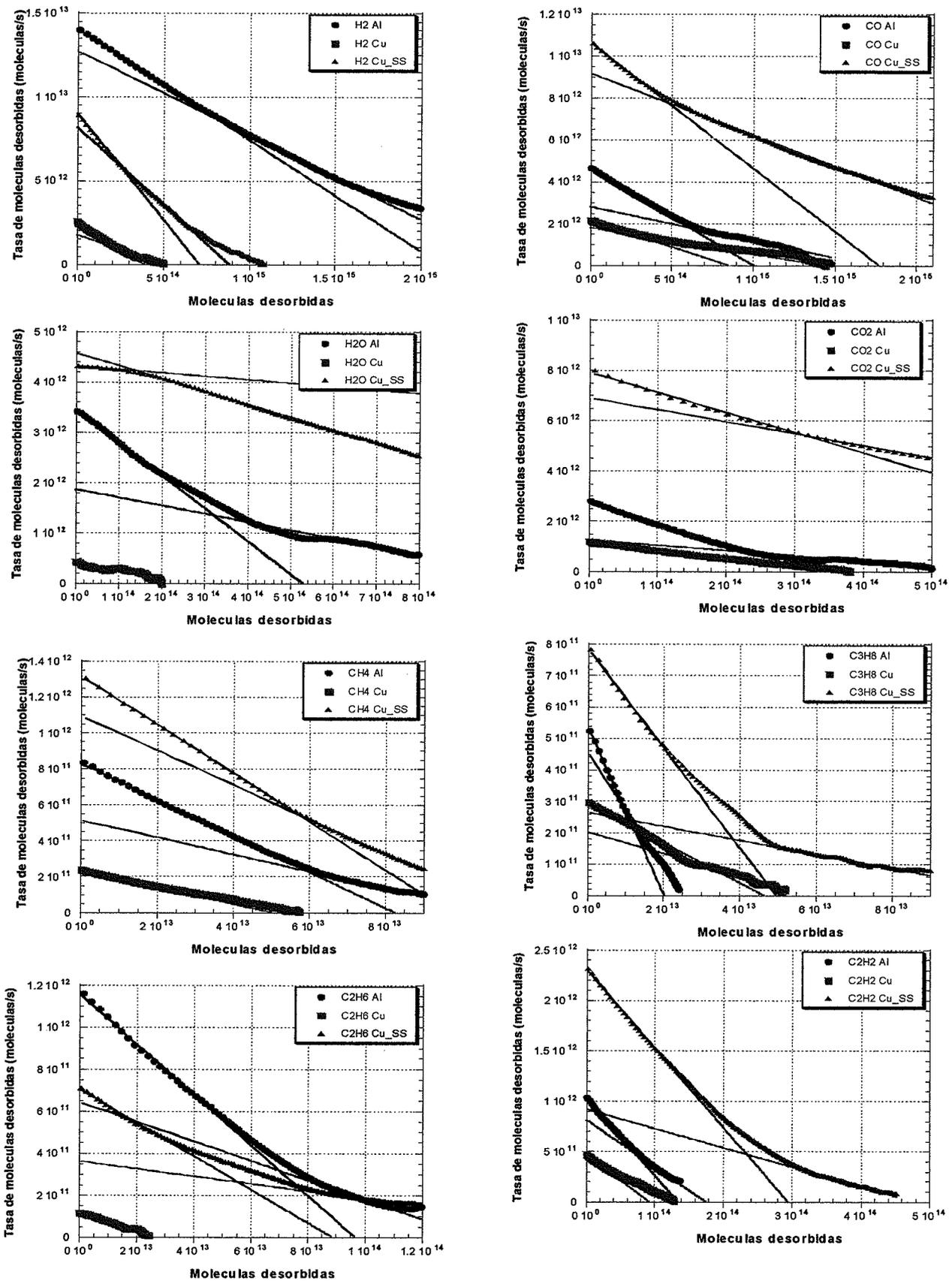


Figura B.3 Tasa de desorción en función de las moléculas desorbidas para Aluminio, Cobre y Cobre electrodepositado en acero inoxidable en estado después de hornear a 120°C durante 24 horas con rectas.

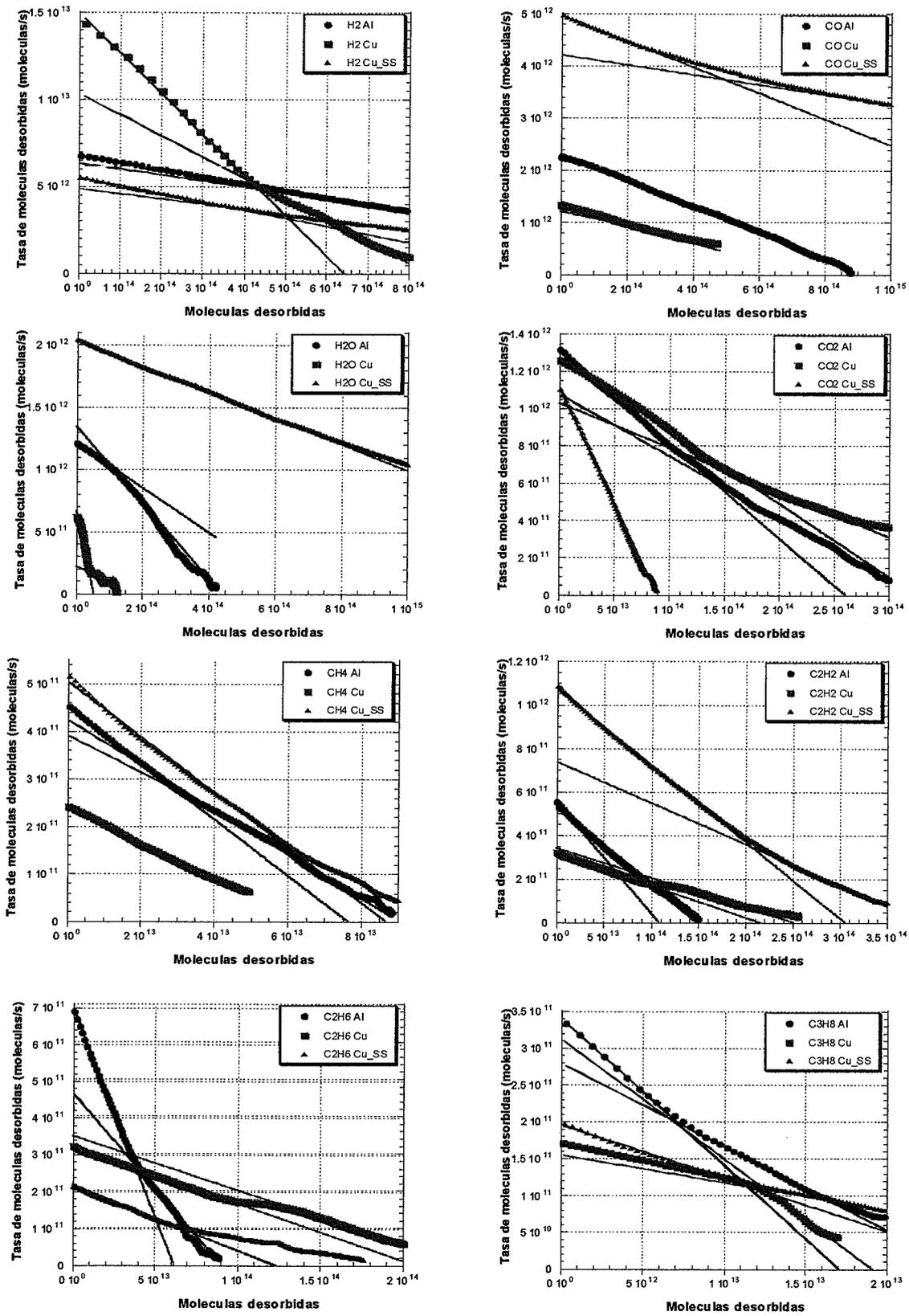


Figura B.4 Tasa de desorción en función de las moléculas desorbidas para Aluminio, Cobre y Cobre electro depositado en acero inoxidable en estado después de hornear a 150°C durante 24 horas con rectas.

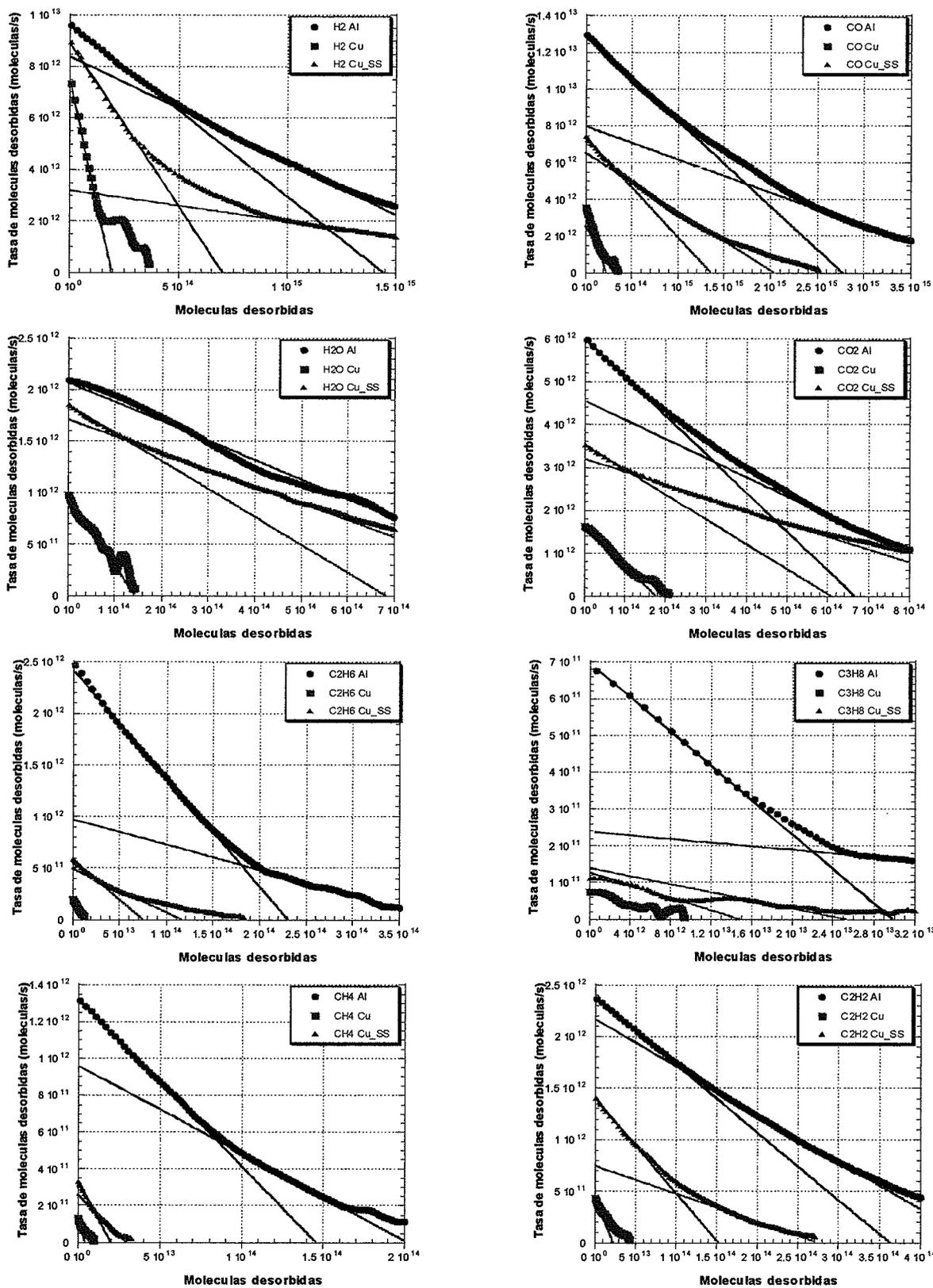


Figura B.5 Tasa de desorción en función de las moléculas desorbidas para Aluminio, Cobre y Cobre electro depositado en acero inoxidable en estado después de hornear a 200°C durante 24 horas con rectas.

BIBLIOGRAFIA

1. CERN, *Centre Européenne pour la Recherche Nucléaire*. <http://www.cern.ch>.
2. LHC-Study-Group, *The Large Hadron Collider*. 1995, CERN: Geneva.
3. Benvenuti, C. *Molecular surface pumping: cryopumping*. in *CERN Accelerator School. Vacuum Technology*. 1999. Scanticon Conference Centre, Snekersten, Denmark.
4. Angerth, B., et al., *The Cold vacuum system of the Large Hadron Collider*. 1994, CERN: Geneva.
5. Angerth, B., et al., *The Large Hadron Collider Vacuum System*. 1995, CERN: Geneva.
6. Gröbner, O., *Vacuum system for LHC*. *Vacuum*, 1995. 46(8-10): p. 797-801.
7. Gröbner, O., *The LHC Vacuum System*. 1998, CERN: Geneva.
8. Mathewson, A. *Vacuum Technology for Superconducting Colliders*. in *IEEE Particle Accelerator Conference*. 1993. Washington DC.
9. Hauviller, C., *Design of vacuum chambers for experimental regions of colliding beam machines*. 1993, CERN: Geneva.
10. Lewin, G., *Fundamentals of Vacuum Science and Technology*. 1965: McGraw Hill Inc.
11. Redhead, P.A., J.P. Hobson, and E.V. Kornelsen, *The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum*. American Vacuum Society, 1993.
12. de Segovia, J.L., *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química*, 1966. 52(5 y 6): p. 163.
13. Alpert, D., *Handbuch de Physik*, 1958. 12: p. 609.
14. de Segovia, J.L. *Physics of outgassing*. in *CERN Accelerator School. Vacuum Technology*. 1999. Scanticon Conference Centre, Snekersten, Denmark.
15. Mathewson, A.G., *Vacuum problems in particle accelerators due to interaction of synchrotron radiation, electron and ions with surfaces*. *Vacuum*, 1993. 44(5-7): p. 479-483.
16. Gröbner, O. *Dynamic outgassing*. in *CERN Accelerator School. Vacuum technology*. 1999. Scanticon Conference Centre, Snekersten, Denmark.
17. Calder, R.S., *Ion induced gas desorption problems in the ISR*. *Vacuum*, 1974. 24(10): p. 437-443.
18. Waelbroeck, F., *J. Nucl. Mater.*, 1976. 63: p. 437.
19. Bauer, W., *Surface processes in plasma wall interactions*. *Journal of Nuclear Materials*, 1978. 76&77: p. 3-15.

20. Cohen, S.A., *Vacuum and wall problems in precursor reactor tokamaks*. J. Vac. Sci. Technol., 1976. 13(1): p. 449-462.
21. Ginot, P., J. Nucl. Mater., 1978. 76-77: p. 30-40.
22. Gröbner, O. and R.S. Calder. *Beam induced gas desorption in the Cern Intersecting Storage Rings*. in *PAC 73*. 1973. San Francisco.
23. Fischer, E., *Two Kilometers at 10^{-10} Torr. The CERN Intersecting Storage Rings for Protons*. J. Vac. Sci. Technol. A, 1972. 9(4): p. 1203-1208.
24. Turner, W.C., *Ion desorption stability in superconducting high energy physics proton colliders*. J. Vac. Sci. Technol. A, 1996. 14(4): p. 2026-2038.
25. Hilleret, N. and R. Calder, *Ion desorption of condensed gases*. 1977, Cern: Geneva.
26. I.R. Collins, O.G., O.B. Malyshev, A. Rossi, P. Strubin and R. Veness, *Vacuum Stability for Ion Induced Gas Desorption*. 1999, CERN: Geneva.
27. Malyshev, O. and A. Rossi, *Ion desorption vacuum stability in the LHC-The multigas model*. 2000, CERN: Geneva.
28. Malyshev, O.B. and A. Rossi, *Ion desorption stability in the LHC*. 1999, CERN: Geneva.
29. Malyshev, O.B., *The ion impact energy on the LHC vacuum chamber walls*. 2000, CERN: Geneva.
30. Malyshev, O., *The energy of ions bombarding the vacuum chamber walls*. 1999, CERN: Geneva.
31. Achard, M.-H., *Desorption des gaz induite par des electrons et des ions de l'acier inoxydable, du cuivre OFHC, du titane et de l'aluminium purs*. 1976, CERN: Geneva.
32. Hilleret, N., *Variation of the ion induced desorption yields with temperature and the nature of incident ions*, in *The Fourth Interantional Conference on Solid Surfaces The Third European Conference on Surface Science*, D.A. Degras and M. Costa, Editors. 1980, Le Vide, les couches minces num 201: Cannes, France. p. 1221-1224.
33. Achard, M.-H., R. Calder, and A. Mathewson, *The effect of bakeout temperature on the electron and ion induced gas desorption coefficients of some technological materials*. Vacuum, 1978. 29(2): p. 53-65.
34. Mathewson, A.G., *Ion induced desorption coefficients for Titanium alloy, pure aluminium and stainless steel*. 1976, CERN: Geneva.
35. Barnard, J.C., I. Bojko, and N. Hilleret, *Desorption of H₂ and CO₂ from Cu by H₂⁺ and Ar⁺ Ion Bombardment*. 1996, CERN: Geneva.

36. Dietrichs, E., *Desorption of Condensed Gases from Cryogenic Surfaces by Energetic Ion Bombardment*, in *Physics and Mathematics*. 1993, Norwegian Institute of Technology. p. 65.
37. Jones, A.W., E. Jones, and E.M. Williams, *Investigations by techniques of Electron Stimulated Desorption of the merits of glow discharge cleaning of the vacuum chamber of the ISR*. 1972, CERN: Geneva. p. 10 p.
38. Jones, A.W., E. Jones, and E.M. Williams, *Alumino-silicate alkali ion sources: compatibility with ultrahigh vacuum and application to the ISR pressure-surface problems*. 1973, CERN: Geneva. p. 14 p.
39. Mathewson, A.G., *The surface properties of Inconel 600 and Inconel 625 studied by scanning electron microscopy, auger electron spectroscopy and ion induced desorption*. 1976, CERN: Geneva.
40. Edwards Jr., D., *Ion and electron desorption of neutral molecules from stainless steel (304)*. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1979. 16(2): p. 758-760.
41. Erlandsson, R., *ION INDUCED DESORPTION FROM STAINLESS STEEL STUDIED WITH ISOTOPE TECHNIQUES*. *Applications of Surface Science*, 1980. 6(4): p. 473-488.
42. Carter, G. and D.G. Armour, *The interaction of low energy ion beams with surfaces*. *Thin Solid Films*, 1981. 80: p. 13-29.
43. Dylla, H.F., D.M. Manos, and P.H. LaMarche, *Correlation of outgassing of stainless steel and aluminium with various surface treatments*. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1993. 11(5): p. 2623-2636.
44. Hagstrum, H.D., *Physical Review*, 1956. 104: p. 672.
45. Grant, W.A. and G. Carter, *Ion trapping and gas release phenomena*. *Vacuum*, 1965. 15(10): p. 477-490.
46. Wehner, G.K., *Advances in Electronics and Electron Physics*, 1955. 7: p. 239.
47. Kaminsky, M., *Atomic and ionic impact phenomena on metal surfaces*. 1965: Springer-Verlag.
48. Behrisch, R., *Sputtering by particle bombardment*. *Topics in Applied Physics*, ed. R. Behrisch. Vol. 1. 1981, Berlin: Springer-Verlag.
49. Grove, W.R., *On the Electro-Chemical Polarity of Gases*. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1852. 142: p. 87.
50. Stark, J., *Z, Elektrochem.*, 1908. 14: p. 752.
51. Stark, J., *Z, Elektrochem.*, 1909. 15: p. 509.

52. Bierlein, T.K., H.W. Newkirk, and B. Mastel, *Etching of Refractories and Cermets by Ion Bombardment*. 1957, Hanford Labor., General Electric: Washington.
53. Keywell, F., *Measurements and Collision-Radiation damage Theory of High-Vacuum Sputtering*. Physical Review, 1955. 97(6): p. 1611-1619.
54. Sigmund, P., *Theory of Sputtering I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets*. Physical Review, 1969. 184(2): p. 383-416.
55. Tompkins, F.C., *Chemisorption of gases on metals*. 1978: Academic Press.
56. Ehrlich, G. *Int. Conf. on Structure and Properties of Thin Films*. 1959. New York.
57. Winters, H.F. and P. Sigmund, *Sputtering of chemisorbed gas (nitrogen on tungsten) by low-energy ions*. J. Appl. Phys, 1974. 45(11): p. 4760-4766.
58. Bastasz, R., *Summary abstract: ion impact desorption mechanisms-the role of the substrate*. J. Vac. Sci. Technol. A, 1984. 2(2): p. 638.
59. Winters, H.F. and E. Taglauer, *Sputtering of chemisorbed nitrogen from single-crystal planes of tungsten and molybdenum*. Physical Review B, 1987. 35(5): p. 2174-2187.
60. Taglauer, E., W. Heiland, and U. Beitat, *The influence of adsorption energies on ion impact desorption of surface layers*. Surf. Sci., 1979. 89: p. 710-717.
61. MacDonald, R.J., E. Taglauer, and W. Heiland, *The effect of CO adsorption on ion and photon yields from ion bombarded metal surfaces*. Appl. Surf. Sci., 1980. 5: p. 197-211.
62. Winters, H.F., *Sputtering of chemisorbed nitrogen with Ar⁺*. J. Vac. Sci. Technol., 1971. 8: p. 17-21.
63. Baragiola, R.A., *Ion-induced desorption of surface contaminants*. J. Nucl. Materials, 1984. 126(3): p. 131-316.
64. Farrell, G. and B.D. Eghawary, J. Nucl. Mater., 1980. 93&94: p. 834.
65. Bayard, R.T. and D. Alpert, *Extension of the low pressure range of the ionization gauge*. Rev. Sci. Instrum., 1950. 21: p. 571-572.
66. Massey, H.S. and E.H.S. Burhop, *Electronic and ionic impact phenomena*. 1952, Oxford: Clarendon Press.
67. Reed, R.I., *Ion production by electron impact*. 1962, London: Academic press.
68. Magyari, K. and M. Gautier, *Medidas de sensibilidad en 50 manómetros SVT 305*. Comunicación privada.
69. Roman, E., et al., Vacuum, 1995. 46(8/10): p. 1031-1034.
70. Scheuerlein, C. and M. Taborrelli, *Electron stimulated carbon adsorption in ultra-high vacuum monitored by Auger electron Spectroscopy (AES)*. 2001, CERN: Geneva.

71. Adrados, J.P. and J.L.d. Segovia, *Anomalous mass numbers in quadrupole mass spectrometers (QMS) at very low pressures*. *Vacuum*, 1984. 34(8/9): p. 737-741.
72. Erlandsson, R., *INFLUENCE OF OXYGEN AND WATER VAPOR ON THE ION INDUCED DESORPTION FROM STAINLESS STEEL*. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 19(3): p. 748-753.
73. Southern, A.L., W.L. Willis, and M.T. Robinson, *Sputtering experiments with 1- to 5-keV Ar⁺ ions*. *Journal of Applied Physics*, 1963. 34(1): p. 153-163.
74. Becker, J., *Solid State Physics*, ed. A. Press. 1958.
75. Weijnsfeld, C.H., *Philips Res. Rep. Suppl.*, 1967. 2.
76. Biersack, J.P. and L.G. Haggmark, *A monte carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets*. *Nuclear Instruments and Methods*, 1980. 174: p. 257-269.
77. Taglauer, E., W. Heiland, and J. Onsgaard, *Ion beam induced desorption of surface layers*. *Nuclear Instruments and Methods*, 1980. 168(1-3): p. 571-577.

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área de la muestra bombardeada por el haz de iones de argón
d	Diámetro del haz de iones incidentes en la muestra (cm)
d_c	Diámetro de la conductancia utilizada para determinar la velocidad de bombeo en la cámara de análisis
Δp_M	Variación de la presión parcial del gas M (mbar)
e	Carga electrón ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C)
$I_{m/q}^+$	Corriente iónica medida en el QMS para la masa m/q (A)
$I_{m/q,r}^+$	Corriente iónica medida en el QMS para la masa m/q antes de empezar el bombardeo con iones en la muestra (A)
I_{Ar}^+	Corriente medida en la muestra (A)
$I_{m/q}^+(M)$	Corriente iónica medida en el QMS para la masa m/q para al gas M
I_{BA}^+	Corriente iónica medida en el manómetro Bayard-Alpert
$I_{e,BA}^-$	Corriente electrónica de emisión del manómetro Bayard-Alpert
$I_{e,QMS}^-$	Corriente electrónica de emisión del QMS
n_d	Número de moléculas desorbidas
n_a	Número de moléculas adsorbidas
p_t	Presión total en la cámara de análisis según el manómetro Bayard-Alpert (mbar)
$p_{t,r}$	Presión total en la cámara de análisis según el manómetro Bayard-Alpert antes de empezar el bombardeo con iones de la muestra (mbar)
S_M	Velocidad de bombeo para el gas M ($l \cdot s^{-1}$)
$S_{BA}(M)$	Sensibilidad del manómetro Bayard-Alpert correspondiente al gas M
$S_{QMS}(M)$	Sensibilidad del QMS correspondiente al gas M
σ_i	Sección eficaz total de desorción del estado de adsorción i (cm^2)
T	Temperatura (K)

PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES

- 1. Ion induced desorption by Ar⁺ ions from Al, Cu(O₂C₂H₃) and films of Cu growth on stainless steel**

M.P. Lozano, N. Hilleret and J.L. de Segovia

Surface and Interface Analysis 35 (2003) 738-742

- 2. Ion-induced desorption yield measurements from copper and aluminium**

M.P. Lozano

Vacuum 67 (2002) 339-345

- 3. XPS analysis of the activation process in non-evaporable getter thin films**

M.P. Lozano and J. Fraxedas

Surface and Interface Analysis 30 (2000) 623-627