

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA**

**ESTUDO DA DIFUSÃO DE Ag E Al EM α -Ti UTILIZANDO AS TÉCNICAS DE
ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD
E REAÇÃO NUCLEAR***

Leandro Langie Araujo

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

**Orientador:
Prof. Dr. Moni Behar**

Porto Alegre
2000

* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

*Aos meus Pais
e à Janaina.*

Agradecimentos

Ao professor Dr. Moni Behar, pela oportunidade, orientação, dedicação, ensinamentos e discussões.

Ao colega Msc. Márcio R. F. Soares, pela indispensável "coorientação" na parte prática, experimental e na análise dos dados, além das valiosas dicas sobre lugares, pessoas e procedimentos do IF-UFRGS.

Aos colegas de grupo "sabonets": Amílton Teixeira, Daniel Baptista, Douglas Langie da Silva, Eduardo Moreira, Gustavo Azevedo, Jaime Ludwig, Jorge Kaschny, Júlio Martini, Lúcio Farenzena, Márcio Mörschbacher e Márcio Soares, pela amizade, convívio (quase sempre) agradável e discussões filosóficas na sala dos micros.

Aos professores do grupo de implantação iônica Lívio Amaral e Pedro Grande, pelos ensinamentos e convívio agradável.

Ao corpo técnico do laboratório de Implantação Iônica: Agostinho Bulla, André Luís do Prado, Clodomiro Castello, Luís Henrique e Paulo Borba, pelo profissionalismo, paciência e competência com que realizam suas funções e pelo convívio agradável, sem esquecer das "saboteagens" e do cafezinho.

Aos companheiros da sala M215: Günther Johannes Lewczuk Gerhardt, Lúcio Minoru Tozawa, Márcio R. F. Soares e Nelson Vera Villamizar, pela grande amizade, pelo ótimo ambiente de (e não para) trabalho, café, água filtrada, dicas sobre Linux e softwares em geral e pelas animadas discussões.

Aos então colegas da "boa e velha" sala M201: Adriano Pinto, Arlei Antunes, Daniel Baptista, Fábio Dias, Frederik Fabris, Lúcio Farenzena, Odilon "Bila" Giovannini e Paulo Cunha, pela amizade, café, chimarrão e discussões filosófico-político-ético-esportivo-científicas junto à vasta literatura bibliográfica que lá existe.

Àqueles que fazem juz ao título de Professor, que realmente sabem e ensinam alguma coisa, e tratam seus alunos com dignidade.

Ao Antônio Carlos Baretta, por ter tornado a minha vida no IF-UFRGS muito mais fácil.

Enfim, à todos aqueles cujos nomes não foram citados, mas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
INTRODUÇÃO	9
1 CAPÍTULO I: TEORIA GERAL DA DIFUSÃO	12
1.1 – Equações da Difusão	12
1.1.1 – Introdução	12
1.1.2 – Leis de Fick	12
1.1.3 – Soluções Mais Comuns da Segunda Lei de Fick a D Constante	14
1.2 – Soluções para D Variável	17
1.2.1 – Transformação Boltzmann – Matano	18
1.3 – Coeficientes de Difusão: Definições para Diferentes Condições Físicas	20
1.3.1 – Coeficiente de Autodifusão	20
1.3.2 – Coeficientes de Heterodifusão ou Químicos	20
1.3.3 – Relações Entre Diferentes Coeficientes de Difusão	23
1.4 – Teoria Atômica da Difusão	24
1.4.1 – Movimento Aleatório e o Coeficiente de Difusão	25
1.4.2 – Movimento Aleatório em Três Dimensões	27
1.4.3 – Principais Mecanismos de Difusão	29
1.4.4 – Identificação do Mecanismo de Difusão	32
1.5 – Dependência do Coeficiente de Difusão com a Temperatura	34
1.5.1 – Lei de Arrhenius	34
1.6 – Coeficiente de Correlação ou Fator de Correlação	37
2 – CAPÍTULO II: INTERAÇÃO DE ÍONS COM A MATÉRIA E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	41
2.1 – Introdução	41
2.2 – Processos de Perda de Energia	41
2.3 – Implantação Iônica	44
2.3.1 – Distribuição Espacial de Íons Implantados	44

2.3.2 – Danos Produzidos por Implantação Iônica	46
2.4 – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	47
2.4.1 – Princípio da Técnica	48
2.4.2 – Conceitos Físicos Fundamentais	49
2.4.3 – Instrumentação	56
2.5 – Reação Nuclear (NRA)	57
3 – CAPÍTULO III : DIFUSÃO EM ELEMENTOS DO GRUPO IVB DA TABELA PERIÓDICA	62
3.1 – Introdução	62
3.2 – Difusão Normal	62
3.2.1 – Autodifusão	63
3.2.2 – Heterodifusão	64
3.3 – Difusão Anômala	64
3.3.1 – Fatores Extrínsecos	65
3.3.2 – Fatores Intrínsecos	65
3.4 – Difusão em Elementos do Grupo IVB	67
3.5 – Resultados Preexistentes de Difusão em α -Ti	71
4 - CAPÍTULO IV: PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS	75
4.1 – Preparo das Amostras	75
4.2 – Implantações e Recozimentos	76
4.3 – Análises por Retroespalhamento Rutherford	78
4.4 – Resultados da Difusão de Ag em α -Ti	81
4.5 – Análise por Reação Nuclear	87
4.6 – Resultados da Difusão de Al em α -Ti	89
5 – CAPÍTULO V: DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	94
5.1 – Discussão	94
5.1.1 – Análise Geral	94
5.1.2 Sistema Ag-Ti	96
5.1.3 Sistema Al-Ti	98
5.2 Conclusões	102
6 – APÊNDICE A: PODER DE FREAMENTO NUCLEAR E ELETRÔNICO E O POTENCIAL ZBL	103

7 – APÊNDICE B: POLIMENTO DAS AMOSTRAS	118
8 – APÊNDICE C: PUBLICAÇÕES RELACIONADAS COM ESSA DISSERTAÇÃO	119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120

RESUMO

O objetivo da presente dissertação é o estudo da difusão de Ag e Al em uma matriz de α -Ti. Sua motivação principal se origina do fato de haver na literatura resultados contraditórios sobre o comportamento difusional desses elementos. Além disso, este estudo é necessário para dar continuidade à investigação sistemática da difusão de impurezas substitucionais em α -Ti, que vem sendo realizada pelo grupo de implantação iônica, a fim de estabelecer uma relação entre tamanho, valência e solubilidade dos elementos e seus coeficientes de difusão.

A dependência do coeficiente de difusão com a temperatura para ambos elementos foi estudada nos intervalos de temperatura de 823 a 1073 K para a Ag e 948 a 1073 K para o Al. No caso da Ag foi usada a técnica de RBS para determinar os perfis de concentração, a qual tem uma alta resolução em profundidade (tipicamente 10nm), o que permite a determinação das baixas difusividades esperadas no presente experimento ($D \leq 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$). No caso do Al foi usada a técnica de NRA, que preenche os mesmos requisitos citados anteriormente, com uma resolução em profundidade de aproximadamente 10 Å.

As medidas realizadas mostraram que, para ambos os casos, os coeficientes de difusão seguem uma representação linear de Arrhenius. Foram encontrados os seguintes parâmetros característicos de difusão: $D_0 = (1 \pm 0,75) \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ e $Q = 279 \pm 6 \text{ kJ/mol}$ para a Ag e $D_0 = (1,4 \pm 1,2) \times 10^{-2} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ e $Q = 326 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ para o Al, os quais são típicos de um comportamento substitucional normal. A comparação desse trabalho com trabalhos prévios não mostra evidência de relacionamento entre tamanho, valência e solubilidade dos elementos e seus coeficientes de difusão.

ABSTRACT

The objective of this work is to study the diffusional behavior of Ag and Al in α -Ti. The main motivation comes from the fact that previous diffusional data concerning these elements are in disagreement to each other. In addition, we want to complete the systematic study that has been done by the ion implantation group by investigating the diffusion of substitutional ions in α -Ti. This research was done in order to establish a correlation between the size, difference of valence and solubility and the corresponding diffusion coefficients of the solutes in α -Ti.

The temperature dependence of the diffusion coefficients was studied in a temperature interval between 823 and 1073 K for Ag and 948 and 1073 K for Al. In the study of Ag diffusion, the RBS technique was used in order to determine the concentration profiles, since it has a high depth resolution (typically 10nm), what allows the determination of low diffusivities ($D \leq 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$). In the study of Al diffusion, the NRA technique was used, since it has the same properties listed above, with a depth resolution of about 10Å.

Our results show that for both cases the diffusion coefficients follow a linear Arrhenius plot. The characteristic diffusion parameters found were $D_0 = (1 \pm 0.75) \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ and $Q = 279 \pm 6 \text{ kJ/mol}$ for Ag and $D_0 = (1.4 \pm 1.2) \times 10^{-2} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ and $Q = 326 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ for Al, which are typical of a normal substitutional behavior. The comparison of the present and previous published results of impurities in α -Ti does not show evidence of any relationship between impurity size, valence and solubility and its diffusion coefficients.

INTRODUÇÃO

O estudo da difusão é de grande importância científica e tecnológica, pois ela está relacionada, em geral, com mudanças ocorridas em metais quando lhes é fornecido calor, podendo também ser ativada por outros agentes, tais como: radiações, deformações mecânicas e campos eletromagnéticos. Assim, a difusão é um processo muito importante a ser considerado em tecnologias de preparo de materiais. A difusão em sólidos, essencialmente, significa a migração de partículas, estando intimamente relacionada com a criação e migração de defeitos (impurezas, vacâncias, intersticiais, etc.), as quais podem acarretar modificações significativas nas propriedades físicas de um material.

Há um interesse especial no estudo da difusão de impurezas em elementos do grupo IV B da tabela periódica (Hf, Zr, Ti), por serem esses metais de grande interesse tecnológico e industrial (materiais estratégicos). Como exemplo, podemos citar o caso do Zr, que é o material base de ligas usadas como invólucros de elementos combustíveis em reatores de urânio natural e água pesada (ligas Zircaloy 2 e 4, Zr-Nb) e também de tubos de pressão em reatores do tipo CANDU (Zr-Nb). Já o Ti, por sua vez, é largamente usado como material de revestimento (TiN), apresentando excelentes propriedades físicas, como alta dureza, alto ponto de fusão e uma boa condutividade térmica e elétrica.

Os elementos Hf, Zr e Ti apresentam algumas características similares, como a existência de uma estrutura *bcc* (fase β) a altas temperaturas e uma estrutura *hcp* (fase α) a baixas temperaturas, e propriedades eletrônicas e termofísicas. Diversos estudos de autodifusão e de difusão de impurezas substitucionais foram realizados para a fase β , mostrando algumas peculiaridades, como uma forte curvatura na representação de Arrhenius [25], indicando um comportamento difusional anômalo (ver capítulo II).

Já a fase α foi bem menos estudada, devido a dois fatores principais: a) a fase α é estável somente num pequeno intervalo de temperatura, situado a baixas temperaturas; b) os coeficientes de difusão esperados para essa região são pequenos ($D < 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$), o que reduz o número de técnicas que podem ser usadas para sua determinação.

A autodifusão e a difusão de Hf em α -Zr [7, 78] mostraram um comportamento não linear, similarmente ao que ocorre na fase β . Entretanto, esse comportamento anômalo foi atribuído a causas extrínsecas, basicamente devido a uma intensificação da difusão causada

por impurezas presentes na matriz que difundem rapidamente (como o Fe, por exemplo), que formam pares de difusão rápida e pares impureza-vacância. Essas impurezas têm uma baixa solubilidade e tendem a precipitar a baixas temperaturas, o que explica a curvatura para baixo observada na representação de Arrhenius [33].

A situação para o α -Ti já é diferente. A solubilidade das impurezas que difundem rapidamente é aproximadamente uma ou duas ordens de grandeza maior do que no caso do α -Zr. Assim, é menos provável que ocorram efeitos extrínsecos. Conseqüentemente, medidas de autodifusão em α -Ti indicaram uma representação de Arrhenius linear, com parâmetros típicos de um mecanismo substitucional : $Q = 303$ kJ/mol e $D_0 = 1,35 \times 10^{-3}$ m²/s [8]. Além disso, uma série de medidas feitas recentemente através da técnica de RBS mostrou representações lineares de Arrhenius para todos os casos estudados. De fato, os valores de Q e D_0 obtidos para a difusão de Hf [34, 35], Au [36], Zr [37], Pb [38], Sn [39], In [40] em α -Ti estão muito próximos dos valores esperados para a difusão de impurezas substitucionais. A única exceção foi o Pd [41], que apresentou um mecanismo difusional misto.

Mesmo com essa concordância geral, ainda há casos que não estão bem resolvidos. A difusão de Ag em α -Ti foi estudada por Mirassou et al. [42] e Taguchi et al. [43] em pequenos e similares intervalos de temperatura. Entretanto, os coeficientes de difusão obtidos nos dois trabalhos discordam entre si. Além desse caso, também a difusão de Al em α -Ti foi estudada e apresenta valores conflitantes. Pokoev et al. [45], através do método de difração de raios X, encontraram um comportamento linear de Arrhenius, com energia de ativação $Q = 115$ kJ/mol. Posteriormente, Räsänen et al. [44], usando a técnica de RNA, encontraram uma energia de ativação maior, $Q = 156$ kJ/mol, valor típico de uma difusão intersticial. Mais recentemente, Köppers et al. [8], utilizando a técnica de SIMS, obtiveram uma energia de ativação bastante diferente: $Q = 346$ kJ/mol, valor característico de uma difusão substitucional.

Em vista dos resultados contraditórios citados anteriormente, resolveu-se realizar este trabalho, onde estudamos o comportamento difusional da Ag e do Al em α -Ti, utilizando as técnicas de RBS e RNA, respectivamente. Ambas as técnicas, com sua alta resolução em profundidade, são particularmente adequadas para um estudo como esse, onde, devido aos pequenos valores de D esperados, as distâncias de difusão estarão restritas a algumas dezenas de nm, para tempos de recozimento razoáveis.

Esta dissertação está organizada em cinco capítulos e dois apêndices, distribuídos da seguinte forma :

- 1) Capítulo I – são apresentados aspectos relacionados com a teoria geral da difusão, como as suas equações básicas derivadas de um ponto de vista fenomenológico e, posteriormente, a partir de considerações microscópicas;
- 2) Capítulo II – é apresentado um resumo sobre os princípios da interação de íons com a matéria, juntamente com os princípios físicos das técnicas de implantação iônica, RBS e RNA;
- 3) Capítulo III – é dado um panorama geral dos estudos de difusão de impurezas em elementos do grupo IV B da tabela periódica, juntamente com os conceitos de difusão normal e difusão anômala em metais;
- 4) Capítulo IV – são relatados os procedimentos, condições experimentais e os resultados obtidos tanto na difusão da Ag como do Al em α -Ti;
- 5) Capítulo V – são apresentadas a discussão final e as conclusões deste trabalho;
- 6) Apêndice A – resumidamente, são apresentadas considerações sobre quantidades importantes para o entendimento do processo de interação de íons com a matéria;
- 7) Apêndice B – é descrito o método utilizado para o preparo das amostras de α -Ti.

CAPÍTULO I

Teoria Geral da Difusão

1.1 Equações da Difusão

1.1.1 Introdução

Quando adicionamos uma certa quantidade de soluto a uma solução homogênea, esse soluto tende a distribuir-se de forma a anular o gradiente de concentração da situação inicial, caracterizando o processo de difusão. Isso ocorre porque o sistema busca um estado termodinâmico de equilíbrio, conforme o princípio de maximização da entropia. Neste capítulo, a teoria geral da difusão será sucintamente apresentada, de forma a identificar as quantidades de significado físico mensuráveis e a relação destas com parâmetros físicos específicos. O coeficiente e os mecanismos de difusão serão discutidos neste trabalho para os casos específicos da difusão de Ag e Al em uma matriz de α -Ti. Um tratamento mais detalhado sobre a teoria geral da difusão pode ser encontrado nas referências [1, 2, 3].

1.1.2 Leis de Fick

A primeira lei de Fick é uma relação empírica e fenomenológica que relaciona a densidade de fluxo de matéria com o gradiente de concentração. Ela estabelece que toda a informação de interesse físico do problema pode ser concentrada numa constante de proporcionalidade D , chamada coeficiente de difusão ou difusividade. Se tomarmos, por exemplo, um sistema onde o eixo x seja paralelo à direção do gradiente de concentração, a relação entre a densidade de fluxo (J) ao longo dessa direção e o gradiente de concentração pode ser escrita como :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.1)$$

Experimentalmente, sabe-se que em geral o coeficiente de difusão é independente do gradiente de concentração e que o sinal negativo na equação (1.1) origina-se do fato de o fluxo de matéria se dar no sentido oposto ao do gradiente de concentração.

Em uma rede cristalina com simetria cúbica, o coeficiente de difusão terá o mesmo valor em todas as direções, de forma que a estrutura é dita isotrópica em D . No caso mais geral, o coeficiente de difusão é descrito por um tensor. Assim, podemos escrever, de uma forma mais geral, a primeira lei de Fick como :

$$\vec{J} = -\vec{D} \cdot \nabla c \quad (1.2)$$

Quando o transporte de matéria não se dá num regime estacionário, ou seja, quando a concentração varia com o tempo, a eq. (1.1) não é conveniente para análise experimental, pois embora ela ainda seja válida, medidas de fluxo são difíceis de serem feitas nesse regime. Para relacionarmos parâmetros experimentais que sejam mais facilmente mensuráveis, é necessário considerarmos a condição de conservação de matéria, que pode ser escrita como :

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial c}{\partial t} \quad (1.3)$$

Assim, combinando as equações (1.1) e (1.3), obtemos a seguinte expressão :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (1.4)$$

Esta relação pode ser generalizada para três dimensões, como :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (\vec{D} \nabla c) \quad (1.5)$$

A eq. (1.5), é conhecida como *Segunda Lei de Fick*. Para o caso particular em que o coeficiente de difusão independa da posição, esta equação reduz-se a :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (1.6)$$

ou, considerada unidimensionalmente, a :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.7)$$

A solução das equações de Fick depende das condições de contorno. Veremos, a seguir, alguns dos casos mais comuns.

1.1.3 Soluções Mais Comuns da Segunda Lei de Fick a D Constante

Como acontece com toda equação diferencial parcial, não existe uma técnica geral para resolver a equação (1.6). Aqui serão tratados alguns poucos casos solúveis e que são de interesse para o presente trabalho, quer por serem utilizados diretamente ou por que são soluções facilmente derivadas.

Nos limitaremos a casos unidimensionais, portanto a expressão a resolver será a eq. (1.7).

i) Solução para um Filme Fino ou Fonte Finita.

Considere uma certa quantidade α de soluto por unidade de área introduzida em um certo ponto x_0 de um dado meio, distante o suficiente de ambos os extremos a fim de que se possa considerar o meio infinito. Usamos como exemplo um filme fino depositado entre duas amostras idênticas (ver figura 1.1a).

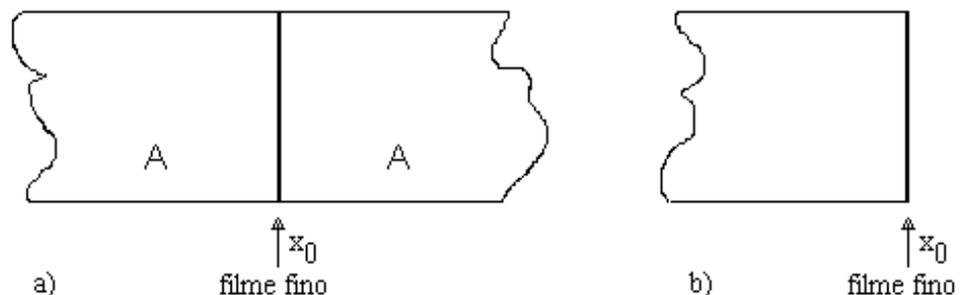


Fig. 1.1: Ilustração mostrando a geometria de filme fino: a) filme depositado entre dois substratos; b) superfície evaporada.

Matematicamente, a evolução temporal do perfil de concentração requer a especificação de condições de contorno apropriadas. Para o sistema em questão, as condições de contorno podem ser equacionadas como :

$$\begin{aligned}
 c(x,0) &= \alpha\delta(x-x_0) \\
 \text{para qualquer } t, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} c dx &= \alpha \quad \text{ou} \quad \int_0^{+\infty} c dx = \alpha, \\
 \lim_{x \rightarrow \infty} c(x,t) &= \lim_{x \rightarrow -\infty} c(x,t) = 0
 \end{aligned} \tag{1.8}$$

onde $\delta(x)$ é a Distribuição de Dirac, centrada em x_0 .

A solução analítica para essa geometria é uma gaussiana definida por [4] :

$$c(x,t) = \frac{\alpha}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right]. \tag{1.9}$$

A expressão (1.9), a menos de um fator 1/2, é também referida como solução para um filme fino evaporado na superfície de um substrato, de acordo com a figura 1.1b. Como ilustração da situação representada na figura 1.1a, a eq. (1.9) é representada graficamente na figura 1.2 a seguir, para diferentes intervalos de tempo.

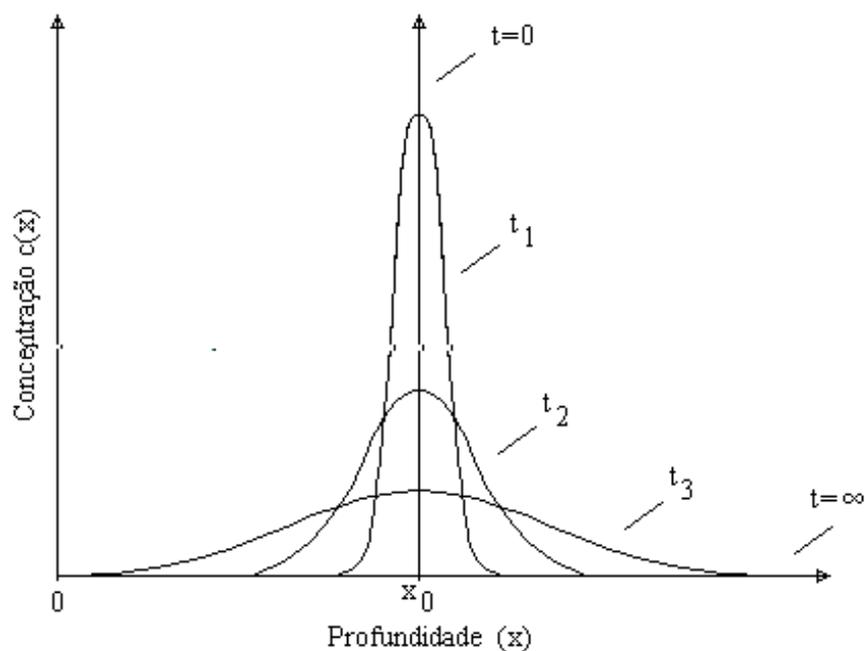


Fig. 1.2: Solução para um filme fino a diversos tempos.

ii) Solução para um Par de Sólidos Semi-infinitos ou Fonte Infinita.

Considere uma distribuição inicial na qual um filme grosso de um elemento B seja depositado sobre um outro elemento A (figura 1.3). Matematicamente, as condições de contorno podem ser equacionadas como :



$$\begin{aligned} c(x,0) &= c' H(x) \\ \lim_{x \rightarrow -\infty} c(x,t) &= 0, \\ \lim_{x \rightarrow \infty} c(x,t) &= c' \end{aligned} \quad (1.10)$$

Fig. 1.3: Elemento B depositado sobre A.

onde H é a função de Heaviside. A solução obtida para o perfil de concentração após um certo tempo é [1] :

$$c(x,t) = \frac{c'}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (1.11)$$

onde :

$$\operatorname{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du$$

é a função erro.

A representação gráfica da eq. (1.11) em diferentes instantes de tempo pode ser observada na figura 1.4.

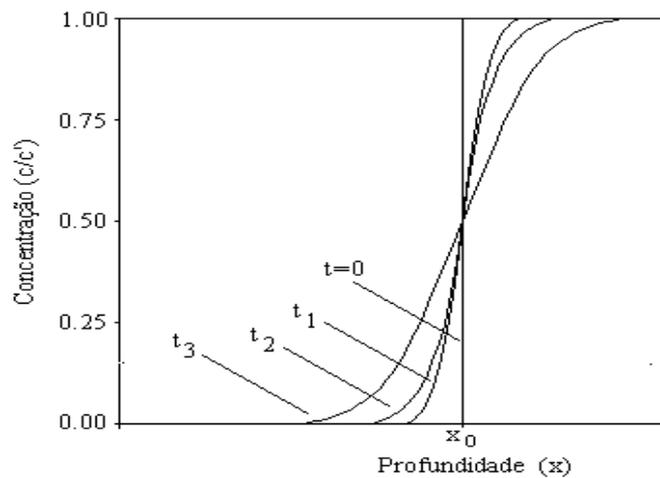


Fig. 1.4: Solução para um par de sólidos semi-infinitos a diversos tempos.

iii) Solução à Composição Superficial Constante.

É fácil verificar na eq. (1.11) que a composição não muda com o tempo no plano $x = 0$. Então, a eq. (1.11) pode ser usada na região $x > 0$ para o caso em que uma mistura inicialmente homogênea de soluto de concentração c' seja colocada em uma atmosfera na qual reduz a concentração superficial a $c'/2$ e a mantém para todo $t > 0$. As condições de contorno serão escritas como :

$$\begin{aligned} c(0,t) &= c'/2 \\ c(x,0) &= c' \\ \lim_{x \rightarrow \infty} c(x,t) &= c' \end{aligned} \quad (1.12)$$

Se a concentração superficial é tomada como sendo nula, ou seja, em (1.12) a condição de contorno em $x = 0$ passaria de $c'/2$ para 0, a solução torna-se, para todo $t > 0$:

$$c(x,t) = c' \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (1.13)$$

Agora, se a condição inicial em (1.12) for alterada de c' para 0, e a condição de contorno em $x = 0$ mudada de $c'/2$ para c'' , para todo $t > 0$, a solução será equivalente a da eq. (1.11), simplesmente trocando a variável de x para $-x$,

$$c(x,t) = c'' \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right]. \quad (1.14)$$

A situação descrita acima é também conhecida como *fonte infinita*, uma vez que o soluto é continuamente adicionado à amostra. Se a concentração for mantida constante em alguma dada profundidade arbitrária x_0 , bastará então transladar a origem na solução (1.14) de x_0 unidades à direita :

$$c(x,t) = c'' \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x-x_0}{2\sqrt{Dt}}\right) \right]. \quad (1.15)$$

1.2 Soluções para D Variável

As soluções discutidas até aqui são válidas somente para D constante. Porém, o coeficiente de difusão pode variar conforme a composição do material, e se há um gradiente de concentração, D pode mudar conforme a posição ao longo da amostra.

Neste caso, ter-se-ia que resolver uma equação de Fick não-homogênea, cuja solução pode se tornar muito complicada e, eventualmente, ter de ser resolvida numericamente.

Ao invés de buscar uma solução da forma $c(x, t)$ como nos casos anteriores, aqui o objetivo será obter uma solução da forma $D = D(c)$ ou $D = D(t)$.

1.2.1 Transformação Boltzmann-Matano

Para atacar este tipo de problema, Boltzmann percebeu que, se as condições de contorno iniciais pudessem ser descritas em termos de um parâmetro $\eta = x/t^{1/2}$, a concentração seria uma função de uma única variável. Efetuando-se a troca da variável x por η , a equação diferencial da Segunda Lei de Fick poderá ser escrita como um equação diferencial ordinária [5, 6] :

$$-\frac{\eta}{2} \frac{dc}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(D \frac{dc}{d\eta} \right). \quad (1.16)$$

Consideremos novamente o problema descrito pelas condições de contorno (1.10), só que agora com D variável. Uma vez que a concentração é constante em $x > 0$ e $x < 0$, sua condição inicial pode ser escrita inteiramente em termos da variável η , onde :

$$\begin{aligned} \lim_{\eta \rightarrow -\infty} c(\eta) &= 0 \\ \lim_{\eta \rightarrow \infty} c(\eta) &= c_0 \end{aligned} \quad (1.17)$$

Integrando-se a eq. (1.16) em η , e levando em conta que a concentração c é função só de η , chega-se a :

$$-\frac{1}{2} \int_0^{c'} \eta dc = \left[D \frac{dc}{d\eta} \right]_{c=0}^{c=c'}. \quad (1.18)$$

Uma vez que um perfil de concentração é sempre obtido para um dado tempo fixo, pode-se fatorar t em η :

$$-\frac{1}{2} \int_0^{c'} x dc = t \left[D \frac{dc}{dx} \right]_{c'} \quad (1.19)$$

com :

$$\left(\frac{dc}{dx} \right)_{c=0} = \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x(c=0)} = 0. \quad (1.20)$$

A eq. (1.19) avaliada em $c' = c_0$, dá :

$$\int_0^{c_0} x \, dc = 0, \quad (1.21)$$

uma vez que :

$$\left(\frac{dc}{dx} \right)_{c=c_0} = \left(\frac{dx}{dc} \right)_{x(x=c_0)} = 0. \quad (1.22)$$

A eq. (1.21) define um plano em $x = 0$, isto é, a origem do sistema de coordenadas com relação ao qual a difusão deve ser medida. Com essa definição de x , $D(c')$ pode ser obtido da integração gráfica de $c(x)$, de acordo com a eq. (1.19),

$$D(c') = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc} \right)_{c'} \int_0^{c'} x \, dc. \quad (1.23)$$

Na figura. 1.5 estão relacionados todos os conceitos necessários para a determinação do valor de D na eq. (1.23).

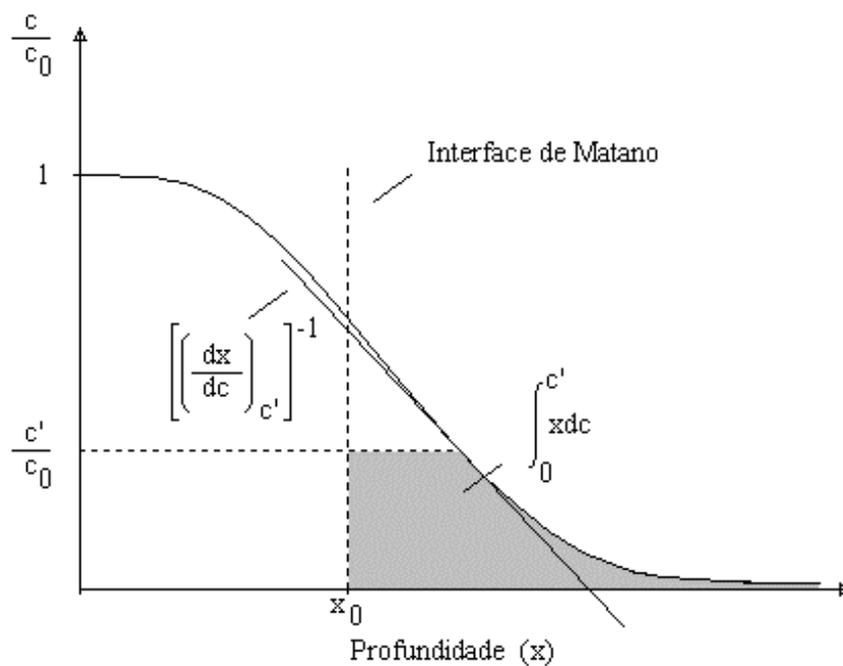


Fig. 1.5: Interface de Matano.

1.3 Coeficientes de Difusão: Definições para Diferentes Condições Físicas

Determinadas situações físicas podem levar-nos a diferentes tipos ou definições de coeficientes de difusão. Por simplicidade, consideraremos a seguir apenas sistemas unidimensionais.

1.3.1 Coeficiente de Autodifusão

Consideremos um sistema homogêneo onde se introduz, em algum lugar da amostra, átomos do mesmo elemento químico, mas que de alguma forma podem ser marcados (por serem radioativos, por exemplo). Como a concentração c de átomos do mesmo elemento químico será tal que $\nabla c \rightarrow 0$, a primeira lei de Fick nos dá :

$$j \equiv -D^0 \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (1.24)$$

onde D^0 é chamado de *coeficiente de autodifusão*.

Podemos citar como exemplo a difusão de um filme fino de ^{95}Zr em $\alpha\text{-Zr}$ [7], ^{44}Ti em $\alpha\text{-Ti}$ [8], etc. . Costuma-se também chamar de autodifusão a difusão de um elemento A em uma liga de composição A_xB_y ; entretanto, os coeficientes de autodifusão de A e B nas substâncias puras e na liga serão diferentes.

1.3.2 Coeficientes de Heterodifusão ou Químicos

i) Coeficiente de Heterodifusão à Diluição Infinita.

Se em uma matriz de um elemento B há uma concentração c_i de átomos de um outro elemento A, tal que $\nabla c_i \rightarrow 0$, a Primeira Lei de Fick dá :

$$j_i \equiv -D_i^T \frac{\partial c_i}{\partial x}, \quad (1.25)$$

onde D_i^T é chamado de *coeficiente de difusão de traçador*, ou simplesmente, *coeficiente de difusão à diluição infinita*. D_i^T é o parâmetro que representa a mobilidade do componente A no elemento B. O termo diluição infinita significa que a quantidade de soluto adicionada é suficientemente pequena para que mudanças na composição possam ser ignoradas, não existindo a interação entre os elementos do traçador A.

O nome *coeficiente de difusão de traçador* tem como origem a técnica usual pela qual o coeficiente de difusão à diluição infinita é medido, a chamada técnica de radiotraçador. Contudo, o coeficiente de difusão à diluição infinita pode ser também determinado por outras técnicas, tais como espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), reação nuclear (NRA), espectrometria de massa de íons secundários (SIMS), efeito Mössbauer, etc. .

Como exemplo de estudo experimental de difusão e determinação do coeficiente de difusão à diluição infinita, podemos citar alguns estudos na literatura, como o estudo de difusão de Al em α -Zr e α -Hf [9], ou a difusão de um filme fino de Hf depositado sobre α -Zr [10].

Essa definição de coeficiente de difusão é, dentre aquelas aqui apresentadas, a que está relacionada com o presente trabalho.

ii) Coeficiente de Difusão Mútua ou Interdifusão.

Quando se coloca uma amostra de um elemento A em contato com outra de um elemento B, ambos possuindo solubilidade sólida infinita um no outro, e havendo fornecimento de energia suficiente para ativar a difusão, se inicia o processo de mistura desses componentes. Chama-se de $\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c$ o fluxo do componente i com relação a um referencial fixo à “borda da amostra”. Se o processo de difusão se der na direção x , então, pela Primeira Lei de Fick :

$$j'_i \equiv -\tilde{D} \frac{\partial c_i}{\partial x}, \quad (1.26)$$

onde \tilde{D} é o chamado *coeficiente de difusão mútua ou de interdifusão*.

As amostras referidas acima não necessitam ser monoelementares. Em geral, são ligas de diferentes composições do tipo A_xB_y/A_mB_n . Como exemplo, podemos citar o estudo da difusão em um sistema formado de duas camadas de ligas amorfas de composições diferentes de Ni e Zr: a-Ni₃₃Zr₆₇/a-Ni₆₁Zr₃₉ [11].

Assim, o coeficiente de difusão mútua não depende somente da mobilidade dos componentes, mas também da interação entre os mesmos.

iii) Coeficiente de Difusão Próprio ou Intrínseco.

A mobilidade de cada componente pode ser caracterizada pelo chamado *coeficiente de difusão próprio ou intrínseco*. No caso particular em que os coeficientes de difusão próprios de todos os componentes são iguais, o coeficiente de difusão próprio coincidirá com o coeficiente de difusão mútua; caso contrário, cada plano da rede na região de difusão move-se com relação a um referencial fixo (do laboratório), de forma que a rede move-se como um todo no sentido do componente de maior coeficiente de difusão próprio.

Pode-se relacionar o fluxo j_i' do componente i no referencial do laboratório com o fluxo j_i num referencial móvel de velocidade v igual à velocidade da rede, através da expressão :

$$j_i' = j_i + c_i v, \quad (1.27)$$

onde c_i é a concentração do i -ésimo componente.

Define-se D_i como o coeficiente de difusão próprio do i -ésimo componente observado no referencial móvel por :

$$j_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}. \quad (1.28)$$

A fim de esclarecer melhor este conceito, Shewmon [2] faz uma analogia com a situação resultante de se derramar uma certa quantidade de tinta em um rio. A velocidade da rede corresponderia à velocidade do rio, o coeficiente de difusão mútua corresponderia àquele medido em um referencial fixo, tal como a margem do rio, enquanto que o coeficiente de difusão próprio corresponderia ao coeficiente de difusão medido em um referencial que se move com velocidade v igual à do rio, como um barco à deriva nesse rio.

Embora o coeficiente de difusão próprio expresse especificamente a mobilidade de cada componente, ele dependerá da composição da liga, pois é essa que determina a vizinhança do átomo difundente.

1.3.3 Relações entre Diferentes Coeficientes de Difusão

É importante relacionar os diferentes tipos de coeficientes de difusão, pois muitas vezes na prática só se pode medir um tipo de coeficiente de difusão, que nem sempre é aquele de interesse para o trabalho.

Consideraremos inicialmente a relação entre \tilde{D} e D_i ; para isso, partimos da eq. (1.27), que nos dá o fluxo em um referencial móvel, e do princípio de conservação de matéria, dado por uma equação de continuidade para cada um dos componentes A e B de uma liga binária. Consideraremos também que o volume molar da liga seja independente da composição, o que implicará na conservação da concentração total da liga, ou seja, $c = cte$, onde $c = c_A + c_B$. Se essas considerações forem válidas, a relação entre a velocidade global de arraste v de um plano de concentração fixa e os coeficientes de difusão próprios será [2] :

$$v = \frac{1}{c} \left(D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} \right). \quad (1.29)$$

Levando em conta a equação de continuidade para a componente A e usando as expressões (1.27) e (1.29), pode-se estabelecer uma relação entre o coeficiente de interdifusão e os coeficientes de difusão próprios, para a dada composição :

$$\tilde{D} = N_A D_B + N_B D_A, \quad (1.30)$$

onde D_A e D_B são os *coeficientes de difusão próprios ou intrínsecos*, com $N_A \equiv c_A/c$ e $N_B \equiv c_B/c$, sendo $N_A + N_B = 1$. Com isso, podemos rescrever a expressão (1.29) como :

$$v = (D_A - D_B) \frac{\partial N_A}{\partial x} \quad (1.31)$$

Outra relação importante é a que liga o coeficiente de difusão à diluição infinita D_i^T e o coeficiente de difusão intrínseco D_i , que são relacionados por [2] :

$$D_i = D_i^T \left(1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln N_i} \right), \quad (1.32)$$

aqui γ_i é o coeficiente de atividade do componente i e dá conta da distribuição do potencial químico desse componente para a sua difusividade.

Para exemplificar, consideremos o caso da difusão de Ni em Zr. O coeficiente de difusão à diluição infinita, D_{Ni}^T , seria obtido a partir da difusão de um filme fino de Ni depositado sobre um substrato de Zr, de forma que o limite de solubilidade do Ni em Zr

não é ultrapassado. Já o coeficiente de difusão intrínseco, D_{Ni} , seria obtido a partir do gradiente de concentração e do fluxo de átomos de Ni, tomados em relação aos planos da rede (referencial móvel), em um sistema formado de duas camadas de ligas amorfas de composições diferentes de Ni e Zr: a-Ni₃₃Zr₆₇/a-Ni₆₁Zr₃₉. Por fim, o coeficiente de interdifusão, \tilde{D} , seria obtido num caso semelhante ao anterior, só que o referencial usado deve ser uma das extremidades do sistema de ligas (referencial fixo).

Encerramos, aqui, o tratamento da difusão sob um ponto de vista macroscópico e fenomenológico, onde as relações de validade geral apresentadas, bem como as leis de Fick e as definições de diferentes tipos de coeficientes de difusão, tiveram o objetivo de fornecer uma melhor visão do problema.

1.4 Teoria Atômica da Difusão

O objetivo agora é relacionar parâmetros microscópicos com os parâmetros macroscópicos definidos nas seções anteriores. Assim, pode-se chegar ao estudo de processos atômicos envolvendo uma variedade de reações em sólidos, como o estudo de defeitos ou interações entre átomos.

Difusão e fluxo de matéria resultam de saltos individuais de átomos, e/ou de defeitos em sólidos. Parâmetros usados nas equações de Fick, como, por exemplo, a difusividade D , podem ser expressos em termos de quantidades físicas que descrevam esses processos de forma elementar, como a frequência de salto e a distância de salto. O caso mais simples é o de uma rede cristalina, desde que os valores de frequência e distância de salto sejam pequenos.

1.4.1 Movimento Aleatório e o Coeficiente de Difusão

Dado um número de saltos por unidade de tempo e dada uma distância média de salto, o problema é determinar o quão longe uma partícula irá estar da sua posição

inicial, após um grande número de saltos realizados arbitrariamente. Este problema é denominado *movimento aleatório* (*random walk*).

Consideremos um caso simples de difusão unidirecional (figura 1.6), restringindo o fluxo de átomos a saltos entre dois planos adjacentes 1 e 2, em uma rede cristalina de espaçamento interplanar λ .

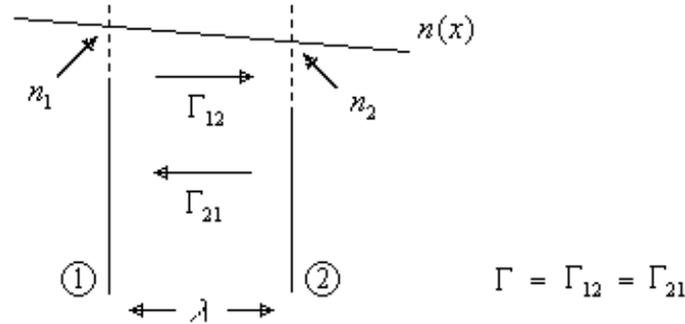


Fig. 1.6: Modelo simplificado de difusão unidirecional.

Toma-se n_1 como o número de átomos difundentes por unidade de área no plano 1 e n_2 no plano 2. Se cada átomo salta em média Γ vezes por segundo, o número de átomos saltando para fora do plano 1, em um curto período de tempo δt , será $n_1 \Gamma \delta t$. Uma vez que metade destes átomos irá saltar para a direita e metade para a esquerda, então o número de átomos saltando do plano 1 para o plano 2, em δt , será $\frac{1}{2} n_1 \Gamma \delta t$. Similarmente, para átomos saltando do plano 2 para o plano 1, em δt , tem-se $\frac{1}{2} n_2 \Gamma \delta t$. O fluxo total entre os planos 1 e 2 será :

$$J = \frac{1}{2} (n_1 - n_2) \Gamma . \quad (1.33)$$

A quantidade $n_1 - n_2$ pode ser relacionada à concentração, observando que o número de átomos por unidade de volume pode ser escrito como $n_1/\lambda = c_1$ e $n_2/\lambda = c_2$, onde λ é a distância interplanar. Então :

$$J = \frac{1}{2} (c_1 - c_2) \lambda \Gamma . \quad (1.34)$$

Como, essencialmente, em todos os estudos envolvendo difusão a concentração c varia lentamente com a composição, pode-se encontrar que :

$$c_1 - c_2 = -\lambda \frac{\partial c}{\partial y},$$

portanto :

$$J = -\frac{1}{2} \lambda^2 \Gamma \frac{\partial c}{\partial y}. \quad (1.35)$$

Comparando, agora, esta equação com a Primeira Lei de Fick, eq. (1.1), identifica-se que :

$$D = \frac{1}{2} \lambda^2 \Gamma, \quad (1.36)$$

ou, generalizando para uma rede tridimensional qualquer,

$$D = \gamma \lambda^2 \Gamma, \quad (1.37)$$

onde γ depende da geometria de rede, sendo, por exemplo, igual a $1/6$ para uma rede cúbica. Deve-se enfatizar que Γ é assumido como sendo o mesmo, tanto para saltos entre os planos 1 e 2, como entre 2 e 1.

Esse fluxo que reduz o gradiente de concentração não é resultante de uma força aplicada a fim de que estes átomos saltem preferencialmente para uma dada direção. Se cada átomo salta aleatoriamente, e se $n_1 > n_2$, o fluxo então será do plano 1 para o 2 simplesmente porque há mais átomos no plano 1 saltando para o plano 2 do que de 2 para 1.

A maior parte dos metais, em temperaturas próximas ao seu ponto de fusão, têm coeficientes de difusão aproximadamente da ordem de $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ [12]. Assumindo que $\lambda = 1 \text{ \AA}$ em (1.36), obtém-se $\Gamma = 10^8 \text{ Hz}$. Isso quer dizer que cada átomo muda de posição cerca de 10^8 vezes por segundo. Esse número parece grande, mas lembrando que a frequência vibracional da rede é da ordem de $10^{12} \sim 10^{13} \text{ Hz}$, teremos que um átomo somente irá mudar de posição após vibrar $10^4 \sim 10^5$ vezes em torno da sua posição de equilíbrio.

Podem-se usar, em vez da frequência total de saltos Γ , as frequências de saltos Γ_i para um dado sítio da rede entre aqueles dos vizinhos mais próximos:

$$\Gamma = \sum_{i=1}^z \Gamma_i. \quad (1.38)$$

Para cristais com estrutura cúbica, Γ_i é constante e independente de i . Então, se saltos entre seus vizinhos mais próximos estão disponíveis, temos que $D_x = D_y = D_z$. Para o caso de uma estrutura *bcc* de distância interplanar $\lambda = a/2$, onde a é o parâmetro de rede, existem 8 direções de salto, cada uma de comprimento projetado de $\pm a/2$; nesse caso, obtém-se que $D = a^2 \Gamma_i$ [10]. Fazendo o cálculo para uma rede *fcc*, obtém-se o mesmo resultado. Já para redes *hcp*, existem dois valores para a frequência de salto Γ_i ; uma para saltos no plano basal Γ_{\perp} , e outra para saltos fora do plano basal Γ_{\parallel} , ou seja, $D_x = D_y \neq D_z$. Neste caso, assumindo que o eixo z é paralelo à direção c da rede (fora do plano basal), temos que $D_x = D_y = \frac{1}{2} a^2 (3\Gamma_{\perp} + \Gamma_{\parallel})$ e $D_z = \frac{3}{4} c^2 \Gamma_{\parallel}$ [10].

Portanto, em geral, podemos escrever o coeficiente de difusão ao longo de uma dada direção como sendo :

$$D = \gamma a^2 \Gamma , \quad (1.39)$$

onde γ é um fator que depende da geometria da rede, e a é o parâmetro de rede ao longo daquela direção.

1.4.2 Movimento Aleatório em Três Dimensões

A seguir, estendemos o tratamento unidimensional realizado na seção anterior para três dimensões. Conforme visto, têm-se mostrado em muitos metais que, próximo à temperatura de fusão, cada átomo muda de posição cerca de 10^8 vezes por segundo, sem nenhuma correlação subsequente entre os mesmos. É exatamente esse grande número médio de saltos realizados por um átomo difundente que nos possibilita aplicar os métodos da Mecânica Estatística ao estudo de processos difusivos.

Para equacionar o problema, considera-se um átomo partindo de sua posição inicial e saltando n vezes até alcançar sua posição final. A magnitude do vetor que conecta a origem e a posição final do átomo que realizou estes n saltos poderá ser expressa por :

$$R_n^2 = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} r_i r_{i+j} \cos \theta_{i,i+j} , \quad (1.40)$$

onde $\theta_{i,j+j}$ é o ângulo entre os vetores r_i e r_{i+j} . Restringindo a difusão a sólidos cristalinos de simetria cúbica, e considerando que todos os saltos ocorrem para posições de vizinhos mais próximos, constata-se que todos os vetores de salto terão a mesma magnitude λ . Tomando o valor médio da eq. (1.40), para muitos átomos a n saltos, chega-se a :

$$\overline{R_n^2} = n\lambda^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos\theta_{i,j+j} \right). \quad (1.41)$$

Considerando que as direções de saltos atômicos subsequentes sejam estatisticamente independentes, e que cada vetor de salto possua a mesma probabilidade de seu simétrico, o valor médio do termo envolvendo a dupla soma em (1.41) será zero. Assim :

$$\overline{R_n^2} = n\lambda^2, \quad (1.42)$$

sendo então a raiz quadrada do deslocamento quadrático médio proporcional à raiz quadrada do número de saltos.

Usando a segunda lei de Fick para D constante, é possível mostrar que para um cristal com simetria cúbica vale a relação $\overline{R_n^2} = 3x^2 = 6Dt$. Comparando este resultado com a eq. (1.42), chega-se a :

$$D = \frac{1}{6} \lambda^2 \Gamma, \quad (1.43)$$

onde $\Gamma \equiv n/t$. Relação essa obtida anteriormente da eq. (1.37).

Resta determinar a única incógnita na eq. (1.39), a frequência de saltos Γ , tarefa para a seção 1.5.

1.4.3 Principais Mecanismos de Difusão

O desenvolvimento que segue aplica-se praticamente a todos os mecanismos de difusão em sólidos cristalinos ou policristalinos. No entanto, para facilitar nossa tarefa de relacionar parâmetros empíricos da difusão com propriedades microscópicas, não entraremos no detalhe de alguns mecanismos específicos de migração atômica.

Sabe-se que os átomos em um cristal oscilam em torno de sua posição de equilíbrio. Ocasionalmente, estas oscilações se tornam grandes o suficiente para permitir que o átomo mude de sítio. Essa mudança dá origem ao fenômeno de difusão.

Podemos afirmar que existem duas classes de mecanismos de migração atômica: uma envolvendo a troca direta de posição entre átomos, outra envolvendo a presença de defeitos pontuais na rede (defeitos de ordem atômica, como, por exemplo, a ausência de um átomo da rede).

i) Mecanismos de Troca Direta

Nesse caso, os mecanismos que compreendem o movimento atômico consistem de uma troca direta de posição de um átomo com o seu vizinho mais próximo da rede, ou de um mecanismo de rotação (anel) envolvendo três ou quatro átomos - ver figuras 1.7a e b. Este último, porém, é muito pouco provável, pois em estruturas compactas a presença de forças de repulsão de curto alcance é bem maior e impossibilita qualquer rotação.

ii) Mecanismos de Difusão via Defeitos Pontuais

Nessa classe, os mecanismos de difusão requerem a presença de algum tipo de defeito pontual para se estabelecerem. Vejamos alguns desses mecanismos:

a) Mecanismo de Difusão via Vacâncias

Sabe-se que em todos sólidos cristalinos, mesmo a baixas temperaturas, alguns sítios da rede não estão ocupados. Tais sítios não ocupados denominam-se vacâncias. Se um átomo de um sítio adjacente salta para um desses sítios, diz-se que tal átomo difunde por mecanismo de vacâncias - figura 1.7c, e a difusão é chamada de substitucional.

O mecanismo de vacâncias é o processo predominante na autodifusão e na heterodifusão em metais e ligas *fcc*, e ocorre também em muitos metais *bcc* e *hcp*, bem como em compostos iônicos e óxidos.

b) Mecanismo Intersticial

Um átomo difunde-se por mecanismo intersticial quando ele passa de um sítio intersticial para algum dos sítios intersticiais mais próximos, sem que haja deformação permanente na rede. Para tanto, os átomos da rede na sua vizinhança devem mover-se simultaneamente a fim de que ele possa passar. A figura 1.7d mostra um átomo intersticial no plano $[1\ 0\ 0]$ de uma rede *fcc*. Antes que o átomo 1 possa saltar para o sítio vizinho mais próximo 2, os átomos 3 e 4 devem afastar-se suficientemente para deixá-lo passar.

Em geral, a difusão por mecanismo intersticial se dá em ligas onde os átomos do soluto geralmente ocupam posições intersticiais (como C em α e γ -Fe) e quando o soluto é menor que os átomos da matriz. Se o átomo soluto for tão grande quanto os átomos solventes, as distorções da rede envolvidas são muito grandes, e outros mecanismos passam a operar.

c) Outros Mecanismos

Uma variante do mecanismo intersticial é possível quando o átomo difundente for pouco menor que os átomos da matriz. Este átomo, ao mover-se, irá produzir na rede uma grande distorção, empurrando um de seus vizinhos mais próximos para uma posição intersticial, passando ele a ocupar uma posição substitucional na rede. Chamamos este mecanismo de intersticial indireto ou *Interstitialcy* - figura 1.7e.

Outro tipo de configuração intersticial é o chamado mecanismo intersticial estendido ou *Crowdion*, o qual podemos descrever classicamente como uma “corrente” de átomos difundindo de forma intersticial em uma determinada direção, deslocando átomos de sua posição de equilíbrio - figura 1.7f.

Há também o que chamamos de mecanismo de difusão misto, ou seja, o átomo soluto difunde via dois mecanismos, intersticial e vacância, onde a conversão de um estado intersticial para um estado substitucional requer o auxílio de vacâncias (intersticial - substitucional - intersticial), como na figura 1.7g.

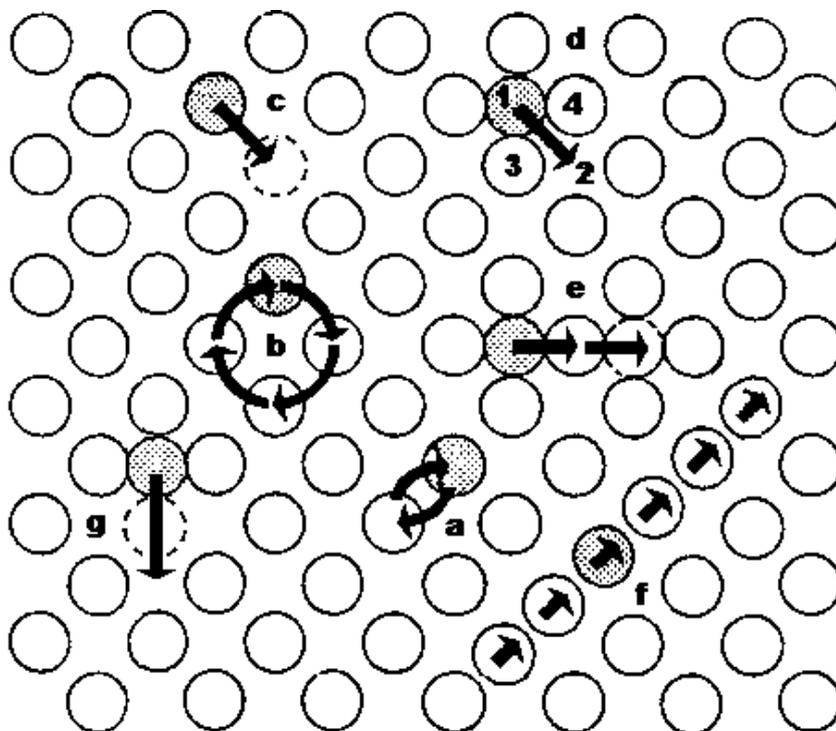


Fig. 1.7: Esquema mostrando alguns mecanismos de difusão: a) troca direta; b) mecanismo de anel; c) mecanismo de vacâncias; d) mecanismo intersticial; e) mecanismo intersticial indireto; f) mecanismo intersticial estendido; g) mecanismo misto.

1.4.4 Identificação do Mecanismo de Difusão

Existem certas regras empíricas que permitem, *a priori*, determinar qual será mecanismo de difusão predominante para um certo soluto em um dado solvente.

i) Substitucional

Além do efeito do tamanho do soluto, a principal diferença entre difusão substitucional e autodifusão deve-se à interação eletrostática entre o excesso de carga do soluto e a vacância. Átomos solutos cuja valência excede aquela dos átomos da matriz comportam-se como defeitos pontuais positivos na rede, de forma que eles têm,

então, uma interação atrativa com as vacâncias [2]. Como resultado, esses solutos têm uma probabilidade maior de estarem em sítios adjacentes a vacâncias, resultando em coeficientes de difusão substitucionais maiores do que os de autodifusão.

É provável então que átomos solutos que :

- a. tenham raio atômico similar ou maior do que aquele do solvente e/ou;
- b. tenham um caráter fortemente eletropositivo e/ou;
- c. apresentem uma extensiva solubilidade sólida no solvente, exibam um caráter predominantemente substitucional.

ii) Intersticial

O que se tem encontrado para este caso são coeficientes de difusão de impureza várias ordens de grandeza maiores do que o de autodifusão; por isso, em geral, altas difusividades são associadas com o mecanismo intersticial, mesmo que a razão entre os raios atômicos do soluto e do solvente sejam pequenas. Tais impurezas são chamadas de *impurezas rápidas* ou *ultra-rápidas* em metais.

Com base nas condições estabelecidas e nos dados obtidos até o presente, por Anthony e Turnbull [13], podemos usar as seguintes regras gerais quanto à probabilidade de ocorrência de difusão e dissolução intersticial de um soluto :

- a. o metal solvente deve ter uma estrutura relativamente aberta;
- b. o soluto deve ser pequeno, tal que o átomo blindado possa ocupar sítios intersticiais na estrutura da matriz com um mínimo de superposição com os caroços iônicos da matriz.
- c. o soluto deve também, por sua vez, ser relativamente eletronegativo com respeito à matriz (ter baixa valência).

Também pode ocorrer um mecanismo de difusão misto, parte intersticial, parte substitucional. Acredita-se que a difusão ultra-rápida seja incompatível com o mecanismo de vacâncias [3]. Atualmente, admite-se que, no equilíbrio :

$$D_{imp} = X_i D_i + X_s D_s, \quad (1.44)$$

sendo D_{imp} chamado de coeficiente de difusão de impureza, D_i e D_s , respectivamente, os coeficientes de difusão de impureza por intersticiais e por vacâncias, e X_i , X_s as

frações molares de impurezas intersticiais e substitucionais, respectivamente. Aqui, a conversão de um estado intersticial para um estado substitucional requer o auxílio de vacâncias (*substitucional* \leftrightarrow *intersticial* + *vacância*), o que não é disponível, exceto próximo a deslocamentos ou à superfície livre.

Investigações experimentais realizadas em sistemas particulares indicaram a existência de um mecanismo misto mais complexo. Miller [14] propôs a existência de pares soluto intersticial-vacância associados.

Existiriam então, pelo menos, três formas para o soluto: 1) intersticial livre, 2) intersticial associado à vacância e 3) substitucional. Se estes se encontram em equilíbrio, o coeficiente de difusão de impureza D_{imp} pode ser escrito como :

$$D_{imp} = X_q D_q + X_p D_p + (1 - X_p - X_q) D_s, \quad (1.45)$$

onde X_q e X_p são as frações de intersticiais livres e pares intersticial-vacância, respectivamente; D_q , D_p e D_s são os coeficientes de difusão como intersticiais livres, como pares e por vacâncias, respectivamente. Esse modelo é chamado Dissociativo ou de Dissolução Dissociativa [14,15].

Tendler et al. [16] analisaram dados de difusão em Zr, levando em conta as condições de Anthony e Turnbull [13] e as regras de Hume-Rothery [17], que controlam a dissolução substitucional num dado sistema. Eles concluíram que altas difusividades estão associadas à baixa solubilidade (<1% em α -Zr e <11% em β -Zr). Por conseguinte, alta dissolução intersticial está associada com baixa solubilidade, mas o contrário não é verdadeiro.

1.5 Dependência do Coeficiente de Difusão com a Temperatura

1.5.1 Lei de Arrhenius

Empiricamente, encontrou-se que a dependência do coeficiente de difusão com a temperatura pode ser descrita através de uma lei comum à cinética química, chamada Lei de Arrhenius, e representada por :

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)}, \quad (1.46)$$

onde D_0 é chamado de fator de frequência ou fator pré-exponencial, Q é a energia de ativação por mol, e R , a constante universal dos gases. Experimentalmente, D_0 e Q podem ser obtidos relacionando-se $\ln D$ em função de $1/T$.

D_0 e Q não dependem da temperatura, mas são parâmetros característicos do par difusor matriz, caracterizando, portanto, o processo difusivo. A dependência com a temperatura dá-se através da frequência de saltos Γ . O cálculo de Γ é um problema bastante difícil, pois o seu entendimento advém de conhecimentos fundamentais de forças interatômicas e reações cinéticas.

Os movimentos atômicos requeridos para que um átomo salte de um sítio para outro são mostrados esquematicamente na figura 1.8; (a) e (c) mostram a posição inicial e final, respectivamente; (b) mostra uma configuração intermediária, referida como um complexo ativado ou estado de transição.

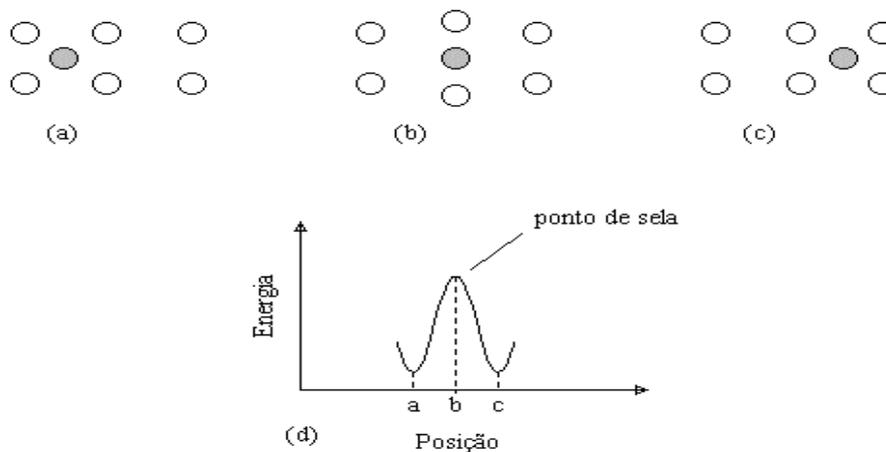


Fig. 1.8: *Átomo difusor na posição de equilíbrio [(a) e (b)] e no Ponto de Sela (b); (d) representação da energia livre em função da posição.*

O método mais comum para se obter Γ é ignorar o movimento atômico envolvido e usar a mecânica estatística para calcular a concentração destes complexos ativados ou estados de transição, sem um tratamento matemático rigoroso. O número médio de átomos difundentes por segundo é obtido relacionando

$$\Gamma = \frac{N_m \bar{v}}{\delta} = N_m \nu_0, \quad (1.47)$$

onde N_m é a fração molar de átomos na configuração intermediária, \bar{v} a velocidade média dos átomos que se movem através da posição intermediária, e δ a largura da barreira ou ponto médio. A razão \bar{v}/δ é definida como sendo a frequência com que os átomos saltam para fora do estado de transição, podendo ser aproximada pela frequência vibracional da rede ν_0 - frequência de Debye [2,18].

O fato de uma constante de taxa, específica de um processo, ter dependência exponencial decrescente com o inverso da temperatura, é indicativo da existência de uma barreira de energia entre as configurações inicial e final do processo [19]. No estado de equilíbrio, para um grande número de átomos, existe uma fração de N^{EA} átomos com energia suficiente para transpor essa barreira de energia, e uma outra fração de N_0 átomos no estado fundamental. Supondo um tempo de vida suficientemente longo dos átomos no estado excitado, a fim de que se possa ser atingido um estado de equilíbrio, N^{EA} é dada pela constante de equilíbrio da reação



A probabilidade de que haja átomos com energia suficiente para transpor essa barreira de energia, a uma temperatura T , segue a lei de Boltzmann, de forma que :

$$N^{EA} = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^{EA}}{RT}\right), \quad (1.49)$$

onde ΔG^{EA} é a altura da barreira de energia (a relação entre energia livre de Gibbs, G , e a entalpia, H é dada por: $\Delta G^{EA} = \Delta H^{EA} - \Delta S^{EA}T$, onde ΔH^{EA} é a entalpia de migração do defeito, ou seja, é a energia mínima que o átomo difusor deverá ter para poder migrar do ponto a ao ponto b , de acordo com a figura 1.8, e ΔS^{EA} , por sua vez, é a entropia de migração do defeito, estando relacionada a propriedades vibracionais e geométricas da rede cristalina). Identificando, por analogia com a Cinética Química, a frequência de saltos Γ com a constante de taxa específica da “reação”, obtém-se, de acordo com (1.47), que :

$$\Gamma = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^{EA}}{RT}\right), \quad (1.50)$$

a qual, após substituída em (1.39), leva a :

$$D = \gamma a^2 v_0 \exp\left(\frac{\Delta S^{EA}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{EA}}{RT}\right), \quad (1.51)$$

Comparando com (1.46), chega-se às relações :

$$D_0 = \gamma a^2 v_0 \exp\left(\frac{\Delta S^{EA}}{R}\right), \quad (1.52)$$

e

$$Q = \Delta H^{EA}. \quad (1.53)$$

Para o caso de um mecanismo de difusão por vacâncias em um metal puro, deve-se levar em conta também a probabilidade X_v de que qualquer sítio da rede mais próximo esteja vacante. Essa probabilidade é dada pela expressão :

$$X_v = \exp\left(-\frac{\Delta G_v^0}{RT}\right), \quad (1.54)$$

onde ΔG_v^0 é a energia livre de Gibbs de formação de vacância, definida como $\Delta G_v^0 = \Delta H_v^0 - \Delta S_v^0 T$. Introduzindo esta probabilidade na expressão (1.51), teremos :

$$D = \gamma a^2 v_0 \exp\left(\frac{\Delta S^{EA} + \Delta S_v^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{EA} + \Delta H_v^0}{RT}\right), \quad (1.55)$$

onde

$$D_0 = \gamma a^2 v_0 \exp\left(\frac{\Delta S^{EA} + \Delta S_v^0}{R}\right), \quad (1.56)$$

e

$$Q = \Delta H^{EA} + \Delta H_v^0 \quad (1.57)$$

Portanto, nesse caso, além dos termos relacionados com a migração do defeito (ΔH^{EA} e ΔS^{EA}), deve-se levar em conta os termos relacionados com a formação de defeito (vacância), onde ΔH_v^0 é a entalpia de criação do defeito, e ΔS_v^0 a entropia de formação do defeito.

1.6 Coeficiente de Correlação ou Fator de Correlação

Até o momento, estudamos movimentos atômicos onde consideramos serem as sucessivas direções de salto do átomo difundente independentes umas das outras, ou seja, eventos não correlacionados. Assumimos, também, ser a mesma a frequência média para todos os saltos. Agora, estaremos discutindo a existência e o efeito de correlação entre sucessivos saltos.

Para que os saltos de um átomo numa seqüência não estejam correlacionados, é necessário que, após o n -ésimo salto, todas as possíveis direções para o próximo salto sejam igualmente prováveis. Por exemplo, saltos de uma vacância difundindo em um metal puro não serão correlacionados se, após todos os saltos, os seus vizinhos forem idênticos, ou seja, todas as direções são possíveis, possuindo as mesmas probabilidades de ocorrerem. Esse não será o caso para um átomo traçador difundindo por mecanismo de vacâncias em um metal puro. Após qualquer salto deste átomo todos os seus vizinhos não serão idênticos, pois aquele que ele ocupava passará a ser uma vacância, e a próxima direção de salto mais provável será exatamente de volta ao sítio que agora se encontra vacante.

Supondo que possamos observar um átomo que se difunde por um mecanismo de vacâncias durante um grande número de saltos, veremos que ele desperdiça a maioria deles indo e voltando para mesma posição. Assim, após realizar n saltos, o seu deslocamento quadrático médio $\overline{R_n^2} = n\lambda^2$ será muito menor do que o de uma vacância difundindo em um metal puro.

É justamente o fato de átomos que difundem por um mecanismo de vacâncias não seguirem rigorosamente um movimento aleatório, que nos fornece um meio de investigar as frequências de salto dos átomos da matriz e da impureza.

Já para o caso de difusão e dissociação intersticial, temos que todos os sítios intersticiais na vizinhança de uma impureza estarão vacantes. Então, um átomo que difunde por um mecanismo intersticial é dito se mover aleatoriamente.

Define-se coeficiente de correlação, essencialmente, como sendo a razão entre o valor quadrático médio do deslocamento total para um átomo de impureza, $\overline{R_{n,imp}^2}$ (saltos sucessivos correlacionados) e aquele de uma vacância, $\overline{R_{n,md}^2}$ (saltos sucessivos aleatórios), ou seja :

$$f = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\overline{R_{n,imp}^2}}{R_{n,rnd}^2}, \quad (1.58)$$

e, assim, a equação derivada para o coeficiente de difusão agora pode ser escrita como :

$$D_i = f\gamma \lambda^2 \Gamma. \quad (1.59)$$

Podemos citar, de acordo com a tabela 1.1 abaixo, alguns valores típicos obtidos por Compaan e Haven [20] para o fator de correlação :

Rede Bidimensional	<i>f</i>
- Quadrada	0,46705
- Hexagonal	0,56006
Rede Tridimensional	
- Diamante	1/2
- Cúbica Simples	0,65549
- Cúbica de Corpo Centrada	0,72149
- Cúbica de Face Centrada	0,78145

Tab. 1.1: Coeficientes de correlação típicos para difusão por vacâncias em vários tipos de redes [20].

Aplicando agora a relação dada pela eq. (1.41), tem-se que :

$$f = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j} \right). \quad (1.60)$$

onde $\theta_{i,i+j}$ refere-se ao coeficiente de difusão de impureza. Uma vez que $\overline{R_n^2} = 2Dt$, relacionamos

$$f = \frac{D_{imp}}{D_{rnd}}. \quad (1.61)$$

Ao se inverter a ordem de soma com a de cálculo de média em (1.60), pode-se obter a mesma quantidade, levando em conta o conceito de Rede de Bravais [18], em que todos os saltos entre posições de vizinhos mais próximos são indistinguíveis. Isso

significa, por exemplo, que em um dado instante todos os pares formados por um átomo de impureza e por uma vacância, que acabaram de trocar de posição, são indistinguíveis entre si. Conclui-se, com isso, que o valor de $\overline{\cos \theta_{i,i+j}}$ não depende de i , mas somente da direção média tomada com relação ao i -ésimo salto, após j saltos. Com isso :

$$f = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} (n-j) \overline{\cos \theta_j} \right] = 1 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \overline{\cos \theta_j}. \quad (1.62)$$

O problema agora é determinar $\overline{\cos \theta_j}$, o que se torna simples pelo uso da relação conhecida [21] :

$$\overline{\cos \theta_j} = (\overline{\cos \theta_1})^j, \quad (1.63)$$

a qual leva a :

$$f = \frac{1 + \overline{\cos \theta_1}}{1 - \overline{\cos \theta_1}}. \quad (1.64)$$

Em geral, determinar $\overline{\cos \theta_1}$ é um tanto trabalhoso. Para ilustrar o conceito, Shewmon [2] apresenta o exemplo de uma rede bidimensional de empacotamento máximo, supondo uma liga muito diluída e supondo que o par impureza-vacância não é dissociativo. Considerando, então, que nos saltos subseqüentes da impureza a vacância irá migrar juntamente, chega-se a [21] :

$$f = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_1 + \Gamma_2}, \quad (1.65)$$

onde Γ_2 é a frequência média de troca de uma vacância com átomos de impureza, e Γ_1 a frequência média de troca de uma vacância com átomos de matriz. Levando, agora, em conta a dissolução do complexo impureza-vacância, tem-se :

$$f = \frac{\Gamma_1 + \frac{1}{2} K_1}{\Gamma_1 + \Gamma_2 + \frac{1}{2} K_1}, \quad (1.66)$$

onde K_1 é a frequência de saltos levando à dissolução.

Introduzindo agora o fator de correlação na eq. (1.39), obtém-se para o coeficiente de difusão por mecanismo de vacâncias :

$$D = \gamma a^2 f v_0 \exp\left(\frac{\Delta S^{EA} + \Delta S_v^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{EA} + \Delta H_v^0}{RT}\right), \quad (1.67)$$

onde :

$$D_0 = \gamma a^2 f v_0 \exp \left(\frac{\Delta S^{EA} + \Delta S_v^0}{R} \right), \quad (1.68)$$

e

$$Q = \Delta H^{EA} + \Delta H_v^0 \quad (1.69)$$

Mostramos, então, que o coeficiente de difusão de impureza substitucional difere do de vacância por um fator f , o qual definimos como coeficiente de correlação, sendo tipicamente 30% mais baixo do que ele, devido ao fato de o átomo que se difunde não seguir estritamente um movimento aleatório.

CAPÍTULO II

Interação de Íons com a Matéria e Técnicas Experimentais

2.1 Introdução

O conhecimento do processo de interação de íons energéticos com a matéria é vital na tecnologia dedicada à modificação e análise de materiais por feixes de íons. A energia transferida por partículas incidentes (implantadas ou irradiadas) pode alterar profundamente as propriedades elétricas, mecânicas e ópticas dos materiais. Já na análise de materiais, um feixe de íons é utilizado para a obtenção de perfis de concentração de elementos em função da sua profundidade na amostra.

Existem várias técnicas disponíveis relacionadas com a interação de íons com a matéria; daremos ênfase às que estão diretamente relacionadas com este trabalho, a saber: *Implantação Iônica*, *Retroespalhamento Rutherford* e *Reação Nuclear*.

Porém, antes de detalharmos cada técnica, introduziremos o conceito de *perda de energia*, que é fundamental no processo de interação íon-matéria.

2.2 Processos de Perda de Energia

Durante a penetração de um íon num alvo, a sua energia cinética diminui em função de parâmetros tais como a densidade e a composição do alvo, as características do íon incidente (massa e carga) e sua velocidade. Para definir a perda de energia, considera-se um alvo de composição conhecida e de espessura Δx , sendo ΔE a diferença de energia antes e depois da passagem de um feixe de partículas monoenergéticas por

este alvo. A perda de energia por unidade de comprimento, ou poder de freamento, na energia E do feixe incidente é, então, definida como :

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \equiv \left. \frac{dE}{dx} \right|_E, \quad (2.1)$$

para aquele particular projétil, meio e energia. Os mecanismos que contribuem para o freamento de íons em sólidos classificam-se em dois tipos :

- através de choques elásticos sucessivos, considerados como colisões binárias, entre o projétil e os átomos do alvo. Esse mecanismo é chamado de *poder de freamento nuclear*;

- através de interações entre o projétil e os elétrons do alvo, por processos inelásticos, como ionização, excitação eletrônica, etc., que caracterizam o *poder de freamento eletrônico*.

Os dois processos de transferência de energia ao sólido são considerados não-correlacionados (um tratamento mais preciso envolvendo um cálculo correlacionado foi proposto por Grande et al. [46]), portanto, o poder de freamento total é dado pela soma dos dois componentes, ou seja :

$$\frac{dE}{dx} = \left. \frac{dE}{dx} \right|_n + \left. \frac{dE}{dx} \right|_e. \quad (2.2)$$

Esse é o tratamento usado em cálculos analíticos, como os realizados pelo programa PRAL [47], ou em programas tipo Monte Carlo, como o programa TRIM [47].

A contribuição de cada componente ao dE/dx total está representada esquematicamente na figura 2.1, como uma função da energia do íon normalizada pela sua massa atômica. Qualitativamente, podemos dividir o comportamento observado em três regiões.

Na região dita "de baixas energias" ($E < 25\text{keV/uma}$), observa-se que a contribuição mais significativa é devida ao processo de freamento nuclear, sendo muito bem descrita pela teoria ZBL, desenvolvida por Ziegler, Biersack e Littmark [47]. Já na

região dita "de altas energias" ($E > 200\text{keV/uma}$), a interação eletrônica predomina, e o comportamento é muito adequadamente reproduzido pela teoria de Bethe-Bloch [48]. Na região intermediária ($25 < E < 200\text{keV/uma}$), o processo de freamento se torna um problema de natureza complicada, devido a os dois mecanismos participarem de forma competitiva. Mas como essa é uma faixa de energia bastante utilizada experimentalmente, muitas estimativas empíricas e semi-empíricas são feitas, baseadas em uma recompilação sistemática de dados experimentais [49].

Maiores detalhes sobre processos de perda de energia podem ser encontrados nas referências já citadas [47, 48, 49]. Os poderes de freamento nuclear e eletrônico e o potencial ZBL estão detalhados no apêndice A.

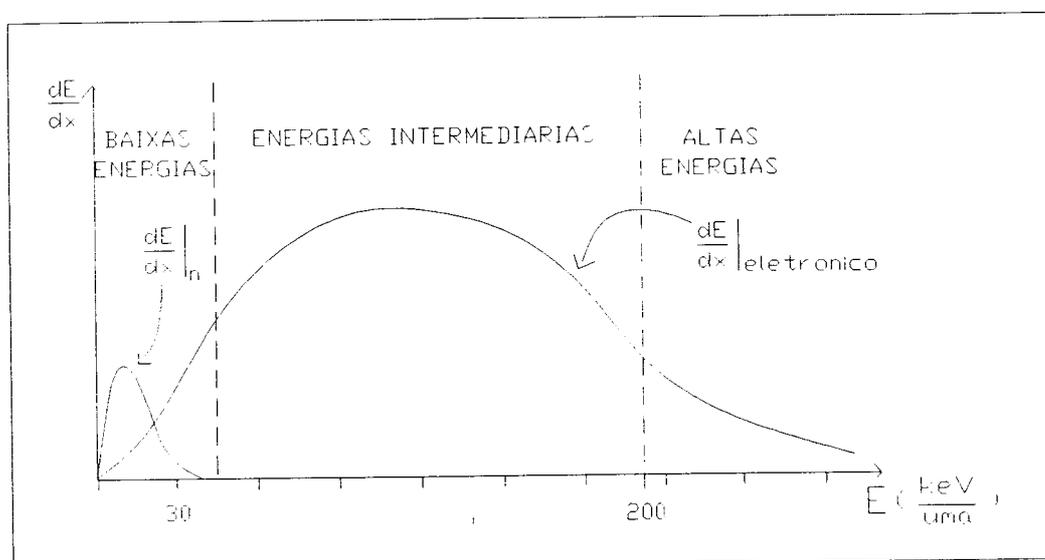


Fig. 2.1 : Ilustração do comportamento das taxas de freamento nuclear e eletrônico em função da energia do projétil, E_0 .

2.3 Implantação Iônica

A técnica de Implantação Iônica permite introduzir, em princípio, qualquer elemento químico em uma amostra, de forma razoavelmente uniforme, alterando assim as propriedades mecânicas, elétricas e/ou magnéticas da matriz. Uma de suas principais vantagens é a reprodutibilidade controlada de parâmetros, como a concentração absoluta de átomos implantados e a uniformidade de distribuição dos mesmos através da amostra. Além disso, o processo ocorre de maneira limpa (sem a interferência ou exposição a outros materiais) e pura (através da seleção de isótopos) [50].

Como os íons são acelerados e lançados para dentro do material, as interações não ocorrem por um processo de equilíbrio termodinâmico. Uma consequência direta disso é que a solubilidade sólida da impureza implantada na matriz pode ser excedida. Assim, a implantação controlada fornece um meio de produção de ligas metaestáveis em regiões próximas à superfície, de concentração graduada, sem introduzir uma interface abrupta em relação à matriz, como acontece no caso de um filme depositado.

Através da implantação iônica, pode-se também modificar a composição e a estrutura da superfície de vários compostos metálicos à temperatura ambiente, sem afetar a maior parte do material, o que não se pode fazer através de outras técnicas.

Entretanto, existem algumas limitações práticas a essa técnica, como, por exemplo: a penetração dos íons implantados é, no máximo, da ordem de poucos micrometros; o custo do equipamento envolvido é relativamente alto comparado com outras técnicas metalúrgicas; não é recomendável aplicar-se a amostras que tenham superfícies irregulares, a fim de evitar a introdução de diferenças sistemáticas entre os comprimentos dos caminhos percorridos pelos íons incidentes em diferentes pontos da superfície da amostra.

2.3.1 Distribuição Espacial de Íons Implantados

O processo de implantação iônica geralmente envolve um grande número de partículas que, ao penetrarem no material, passam a sofrer uma série de colisões sucessivas com parâmetros de impacto variáveis. Devido à natureza estatística do

processo, a distribuição final dos íons implantados em função de sua profundidade - chamada de perfil de concentração - tem a forma ilustrada na figura 2.2.

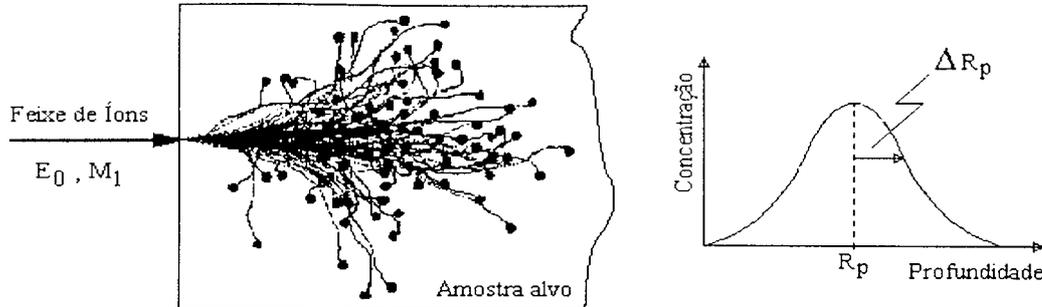


Fig. 2.2 : Ilustração do processo de implantação iônica.

Sendo X_i a profundidade, tomada a partir da normal à superfície do alvo, atingida pelo i -ésimo íon implantado, e supondo que N íons sejam implantados, podemos caracterizar o perfil de implantação pelos seguintes parâmetros, ou momentos de distribuição :

$$\text{Alcance Médio :} \quad R_p = \langle X_i \rangle = \sum_{i=1}^N X_i / N$$

$$\text{Desvio Padrão :} \quad \Delta R_p = \sqrt{\sum_{i=1}^N (X_i - R_p)^2 / N} \quad (2.3)$$

$$\text{Assimetria ou Skewness :} \quad \gamma = \sum_{i=1}^N (X_i - R_p)^3 / (N \cdot (\Delta R_p)^3)$$

$$\text{Achatamento ou Kurtosis :} \quad \beta = \sum_{i=1}^N (X_i - R_p)^4 / (N \cdot (\Delta R_p)^4)$$

A previsão teórica dos parâmetros que caracterizam um perfil de implantação pode ser efetuada a partir de cálculos analíticos, resolvendo-se a equação de transporte correspondente, por exemplo, através do programa PRAL [47]. Isso também pode ser

feito por intermédio de simulações via método de Monte Carlo, como é feito pelo programa TRIM95 [51].

De acordo com a teoria clássica de Lindhard, Scharff e Schiot (LSS) [52], a distribuição dos íons implantados, em geral, assume uma forma gaussiana - figura 2.2. Para o caso de um perfil gaussiano, $\gamma = 0$ e $\beta = 3$, de forma que os parâmetros básicos de implantação se restringem ao alcance R_p e ao desvio padrão ΔR_p . Com isso, o perfil de concentração se caracteriza pela expressão :

$$c(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi\rho\Delta R_p}} \exp\left[-\left(\frac{x - R_p}{\sqrt{2}\Delta R_p}\right)^2\right], \quad (2.4)$$

onde Φ é a fluência ou dose implantada em unidades de íons/cm², ρ a densidade atômica da matriz em g/cm³ e x a distância medida ao longo do eixo incidente no alvo em Å, mesma unidade de ΔR_p . A concentração é, então, dada em porcentagem atômica (at.%). Conhecido o perfil de implantação, é possível estimar uma concentração de pico c_p , centrada na profundidade R_p :

$$c_p (\text{at.}\%) = 4 \times 10^7 \frac{\Phi}{\rho\Delta R_p}. \quad (2.5)$$

2.3.2 Danos Produzidos por Implantação Iônica

Quando um íon penetra em um cristal, ele colide com os vários átomos da matriz, deslocando-os de suas posições de equilíbrio, até atingir um estado de repouso. Por consequência, o átomo alvo deslocado pode também deslocar outros átomos, e assim por diante, criando dessa forma uma série de colisões atômicas subseqüentes.

Esse efeito leva a uma distribuição de vacâncias e interstícios, que, por sua vez, podem gerar defeitos estendidos no material, como, por exemplo, discordâncias, aglomerados de impurezas e inclusões. Porém, em metais ou em semicondutores, os defeitos introduzidos por implantação iônica podem ser eliminados através de recozimentos térmicos a temperaturas que dependem do tipo de material.

A estimativa do número de átomos deslocados de sua posição de equilíbrio, N_{dpa} , induzidos por irradiação, é baseada no modelo de Kinchin e Pease. Ela é definida como [53] :

$$N_{dpa} = \frac{0,8\Phi S_n}{2\rho E_d}, \quad (2.6)$$

onde Φ é a dose implantada, S_n é o fator de perda de energia nuclear, ρ é a densidade de átomos na matriz e E_d é a energia limiar de criação de defeitos no material, ou seja, a energia mínima para que átomos do alvo sejam deslocados de suas posições de equilíbrio nos sítios da rede. Para os metais, E_d é da ordem de 25 eV [54].

2.4 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Nos anos sessenta, a grande maioria das técnicas experimentais usadas no estudo da difusão eram experiências que envolviam radiotraçadores e seccionamento direto. Devido à baixa resolução em profundidade dessas técnicas (da ordem de micrometros), só era possível se medir coeficientes de difusão maiores do que $10^{-17} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, tornando tecnicamente inviável a detecção de difusões mais lentas.

Era indispensável, então, desenvolver técnicas de microseccionamento. Inicialmente, o interesse em valores de $D < 10^{-17} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ era detectar possíveis desvios na Lei de Arrhenius em casos de autodifusão em metais. Dentre as novas técnicas desenvolvidas, algumas foram variantes das técnicas clássicas, outras evoluíram usando utilizando feixes de íons, como, por exemplo, a Reação Nuclear (NRA), a Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS) e a Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) [55].

A técnica de retroespalhamento Rutherford é particularmente útil na caracterização de regiões próximas à superfície da amostra, de 10 a 100 nanometros, dependendo da energia do feixe de íons utilizado e da diferença de massa entre o difundente e a matriz. Também é capaz de fornecer informações a respeito do perfil de concentração dos elementos que compõem o material, sendo usada na determinação de elementos mais pesados que os da matriz. Em resumo, essa técnica está definitivamente

estabelecida como um dos métodos de análise por feixe de íons mais versáteis, não destrutivo, direto e quantitativamente preciso.

2.4.1 Princípio da Técnica

A idéia conceitual dessa técnica é simples. Suponhamos que um feixe de partículas monoenergético e colimado incida sobre uma amostra alvo. A probabilidade de que ocorra um evento de colisão frontal de partículas do feixe com os átomos da amostra é muito baixa, devido à reduzida dimensão dos núcleos atômicos. Por exemplo, no caso de um alvo suficientemente fino, quase todas as partículas incidentes o atravessariam com perda mínima de energia. Já para as poucas partículas que interagem com os átomos do alvo, observam-se grandes mudanças em sua direção e energia - figura 2.3a. Por outro lado, para um alvo espesso, as partículas que saem do material são somente aquelas retroespalhadas a ângulos maiores do que 90° em relação à direção de incidência, pois as demais ficam implantadas no material - figura 2.3b.

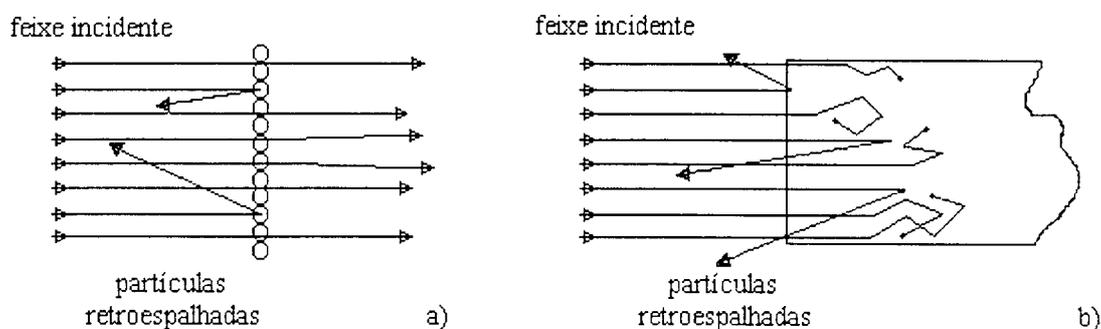


Fig. 2.3 : Ilustração representando o processo em a) um alvo fino; b) um alvo espesso.

Para se ter uma estimativa, menos de 1 a cada 10000 partículas incidentes é retroespalhada; e ainda, dessas, somente uma pequena fração é coletada sob a área definida pelo ângulo sólido de um detetor e analisada em energia.

A seguir serão descritos alguns conceitos físicos fundamentais que regem a técnica de RBS.

2.4.2 Conceitos Físicos Fundamentais

i) Fator Cinemático

Quando uma partícula de massa M_1 e energia E_0 , movendo-se a uma velocidade constante, colide com outra partícula, de massa M_2 , em repouso, parte da energia da partícula em movimento é transferida à partícula em repouso. Dessa forma, o momentum e a energia do sistema se conservam após a colisão. Esse processo nos leva ao conceito de *fator cinemático*, e, conseqüentemente, à capacidade de diferenciação de massas.

A figura 2.4 ilustra esquematicamente o arranjo geométrico geralmente utilizado em RBS, onde θ_1 e θ_2 são os ângulos formados entre o feixe incidente e o retroespalhado, respectivamente, e a normal da amostra, e $\theta = \pi - (\theta_1 + \theta_2)$ é o ângulo entre o feixe incidente e o retroespalhado.

Para que a interação entre dois átomos seja corretamente descrita por uma colisão elástica de duas partículas isoladas, devemos fixar as seguintes condições :

- a. a energia inicial do projétil E_0 deve ser muito maior que a energia de ligação dos átomos do material alvo;
- b. não deve haver reações nucleares, ressonantes ou não. Isso impõe um limite superior para a energia do feixe.

Define-se, então, o fator cinemático K como a razão entre a energia E_1 do projétil após a colisão e a energia E_0 do projétil antes da colisão :

$$K = \frac{E_1}{E_0} . \quad (2.7)$$

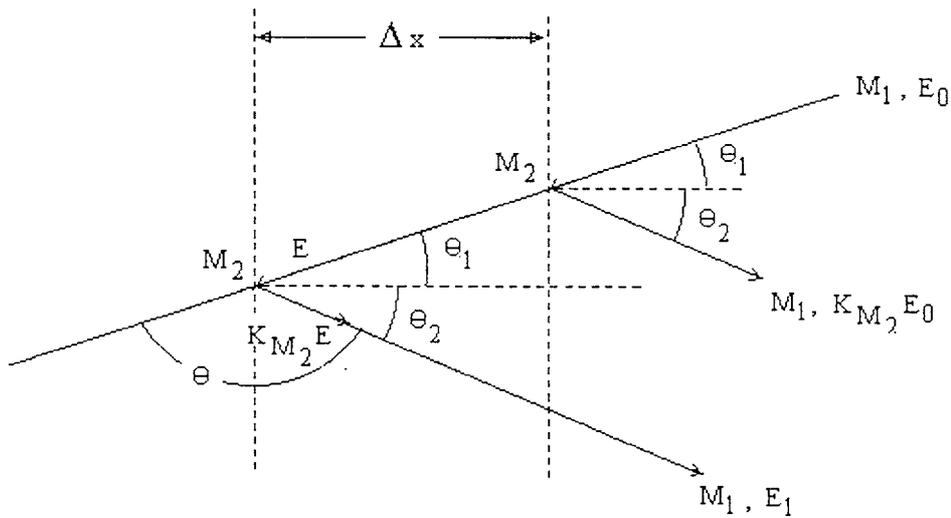


Fig. 2.4 : Ilustração mostrando o processo de perda de energia durante a passagem do íon incidente de massa M_1 e energia E_0 , antes e após o retroespalhamento pelo átomo de massa M_2 , localizado na superfície e a uma profundidade Δx no alvo.

De acordo com os conceitos de conservação de momentum e energia [55], podemos mostrar que K no referencial do laboratório é dado por :

$$K(M_1, M_2, \theta) = \left[\frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2. \quad (2.8)$$

Na prática, é conveniente que se produza uma variação de energia ΔE_I para um ângulo θ fixo quando uma amostra contiver dois tipos de átomos distintos, diferindo por uma quantidade ΔM entre suas massas. Em termos quantitativos, ΔE_I e ΔM estão relacionados da seguinte forma [56]:

$$\Delta E_I = E_0 \frac{\partial K}{\partial M} \Delta M, \quad (2.9)$$

e para $M_2 \gg M_1$ tem-se :

$$\Delta E_I = E_0 \left\{ \left[4 - (\pi - \theta)^2 \right] \frac{M_1}{M_2^2} \right\} \Delta M. \quad (2.10)$$

Essa relação nos indica que, para se ter uma melhor resolução em massa, ou se aumenta a energia E_0 do feixe, ou se usa um projétil de massa M_1 maior, ou se mede a grandes ângulos θ de espalhamento.

ii) Seção de Choque de Espalhamento

A probabilidade de ocorrência de uma colisão nos leva ao conceito de *seção de choque de espalhamento* e à capacidade de análise quantitativa da composição atômica. Ela é calculada supondo um potencial coulombiano $V(r) = Z_1 Z_2 e^2 / r$, onde Z_1 e Z_2 são as cargas do projétil e do alvo, respectivamente. Nessas condições, a seção de choque diferencial, no sistema de referência do centro de massa, é definida como [57]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_{cm} \sin^2(\theta/2)} \right]^2, \quad (2.11)$$

onde E_{cm} é a energia no sistema de referência do centro de massa, e $d\Omega$ é o diferencial de ângulo sólido do detetor. Já no sistema de referência do laboratório, temos :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right]^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \sqrt{1 - (M_1/M_2 \sin \theta)^2} + \cos \theta \right\}^2}{\sqrt{1 - (M_1/M_2 \sin \theta)^2}}, \quad (2.12)$$

onde E é a energia no sistema de referência do laboratório, e $M_1 \leq M_2$.

A partir dessas definições, podemos determinar a altura H , proporcional ao número de contagens de um espectro de RBS (fig. 2.5), e que depende do número de colisões na espessura Δx da amostra, sendo dada por :

$$H_{M_2} = Q\Omega\sigma N_{M_2} \Delta x, \quad (2.13)$$

onde Q é o número de íons incidentes, Ω é o ângulo sólido do detetor, N_{M_2} é a densidade volumétrica de átomos no alvo e σ a seção de choque diferencial de espalhamento no

referencial do laboratório. Essa equação nos permite, quando Ω , σ e a dose total Q forem conhecidos, determinar o número de átomos por unidade de área $N_{M2}\Delta x$.

Vale a pena salientar que a seção de choque de espalhamento é proporcional ao inverso da energia do projétil ao quadrado, ou seja, quanto mais alta a energia E , menor será a seção de choque, o que implica em uma menor eficiência no processo.

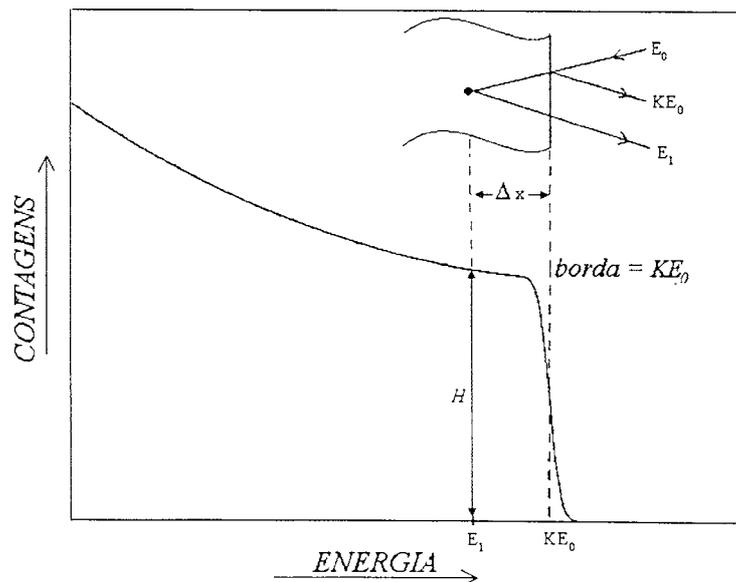


Fig. 2.5: Exemplo de um espectro de RBS típico de uma substância monoisotópica.

iii) Perda de Energia e Seção de Choque de Freamento

O conceito de perda de energia por unidade de comprimento já foi introduzido na seção 2.2, através da equação (2.1). Conforme lá apresentado, a profundidade x além da superfície é dada como função de E por :

$$x = \int_E^{E_0} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE, \quad (2.14)$$

Valores específicos de perda de energia podem ser obtidos através do programa TRIM95 [51]. Ele é aplicável a uma grande variedade de combinações de íons e alvos.

Freqüentemente, é conveniente substituir a função real dE/dx por uma aproximação,

$$\frac{dE}{dx}(E) \leftrightarrow \frac{dE}{dx}(\tilde{E}), \quad (2.15)$$

onde \tilde{E} é um valor de energia entre a energia de uma partícula imediatamente antes de ser espalhada e a energia do feixe incidente E_0 . A partir dessa aproximação, a integral relacionada em (2.14) pode ser resolvida como :

$$x = (E_0 - E) \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} \Big|_{\tilde{E}}. \quad (2.16)$$

Esse método fornece uma boa estimativa somente para regiões próximas à superfície da amostra, sendo chamado de *aproximação à energia da superfície*.

Em outro método, chamado de *aproximação à energia média*, \tilde{E} é usada como a média aritmética entre a energia das partículas incidentes e a energia imediatamente antes de a partícula sofrer um espalhamento :

$$\tilde{E} = \bar{E} = \frac{(E + E_0)}{2}. \quad (2.17)$$

A aproximação à energia média passa a ser uma boa estimativa a profundidades intermediárias de penetração (maiores que 500 nm).

A perda média de energia de um íon movendo-se em um meio denso nos leva ao conceito de seção de choque de freamento, que é definida como :

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx}, \quad (2.18)$$

onde N é a densidade, em número de átomos por centímetro cúbico, do alvo. Observa-se que ao se dividir dE/dx por N , obtém-se uma quantidade independente da densidade atômica do material, onde a unidade convencional para ε é eVcm² por átomo. Valores

semi-empíricos de seções de choque de freamento ou *stopping cross section*, tabelados para o caso de íons de He de 0,4 a 4 MeV em todos os elementos, podem ser encontrados nas referências [58, 59].

iv) Escala em Profundidade

Imediatamente após o íon incidente entrar na matéria, sua energia E , de acordo com (2.1), é inferior a E_0 e igual à perda de energia através do caminho de entrada. Ao colidir com os átomos do sólido, as partículas retroespalhadas voltam a perder energia no caminho de saída. Logo, a energia com que a partícula é detectada depende da profundidade na qual ocorre a colisão.

Considerando a situação da figura 2.4 anterior, vê-se que a projeção do deslocamento da partícula na sua trajetória de entrada será dada por :

$$\frac{x}{\cos\theta_1} = \int_E^{E_0} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE , \quad (2.19)$$

e na trajetória de saída :

$$\frac{x}{\cos\theta_2} = \int_E^{KE} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE . \quad (2.20)$$

Se dE/dx assume um valor constante em cada trajetória, as equações (2.19) e (2.20) se reduzem a :

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{entrada} , \quad (2.21)$$

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{saida} . \quad (2.22)$$

Eliminando E de ambas as equações, temos :

$$KE - E_1 = \left[\frac{K}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{saida}} \right] x. \quad (2.23)$$

Chamando de ΔE a diferença de energia entre E_1 e KE , escrevemos :

$$\Delta E = [S]x = N[\varepsilon]x, \quad (2.24)$$

onde

$$[S] \equiv \frac{K}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{saida}} \quad (2.25)$$

é chamado *fator de perda de energia* ou *fator S*, e

$$[\varepsilon] \equiv \frac{K}{\cos\theta_1} \varepsilon_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon_{\text{saida}} \quad (2.26)$$

é chamado de *fator de seção de choque de freamento* ou *fator ε* .

Para regiões próximas à superfície, a variação relativa da energia ao longo da trajetória de entrada, ou mesmo de saída, é pequena, portanto :

$$[S_0] \equiv \frac{K}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0}, \quad (2.27)$$

ou

$$[\varepsilon_0] \equiv \frac{K}{\cos\theta_1} \varepsilon(E_0) + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon(KE_0). \quad (2.28)$$

Para grandes distâncias percorridas, a aproximação de superfície não é mais válida, e uma melhor aproximação pode ser obtida selecionando-se um valor constante de dE/dx ou ε a alguma energia intermediária \bar{E} :

$$[\bar{S}] \equiv \frac{K}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\bar{E}_{\text{entrada}}} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\bar{E}_{\text{saida}}}, \quad (2.29)$$

ou

$$[\bar{\varepsilon}] \equiv \frac{K}{\cos\theta_1} \varepsilon(\bar{E}_{entrada}) + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon(K\bar{E}_{saída}), \quad (2.30)$$

onde $\bar{E}_{entrada} = (E + E_0)/2$ e $\bar{E}_{saída} = (E_1 + KE)/2$.

O valor de E , em ambas as equações, é desconhecido, mas pode ser estimado de várias formas. Para estimativas rápidas, pode-se pensar que a perda ΔE está subdividida simetricamente entre o caminho de entrada e o de saída. Assim, E é aproximadamente igual a $E_0 - \Delta E/2$. Nesse caso, o método é chamado de *aproximação à energia média simétrica*.

2.4.3 Instrumentação

No processo de análise por RBS, tipicamente são usados detectores de estado sólido de silício, que produzem um sinal de tensão analógico proporcional à energia da partícula detectada - ver figura 2.6. Nessa figura, D é o dispositivo que detecta os íons retroespalhados (partículas α), AT é a fonte de alta tensão, PA é o pré-amplificador, GP é um gerador de pulsos para a verificação da estabilidade do sistema eletrônico, A é o amplificador e MCA o analisador multicanal. O MCA tem a função de processar e armazenar a informação gerada pelo detector, através da discretização das medidas em intervalos denominados *canais*, proporcionais à energia detectada.

O que se obtém é um espectro de contagens em função de canais, os quais estão linear e diretamente relacionados à energia das partículas retroespalhadas. Portanto, conhecendo-se a massa do íon e a energia do feixe incidente, bem como a geometria de espalhamento, é possível determinar não só quais elementos constituem o alvo, mas também suas correspondentes concentrações em função da profundidade na matriz.

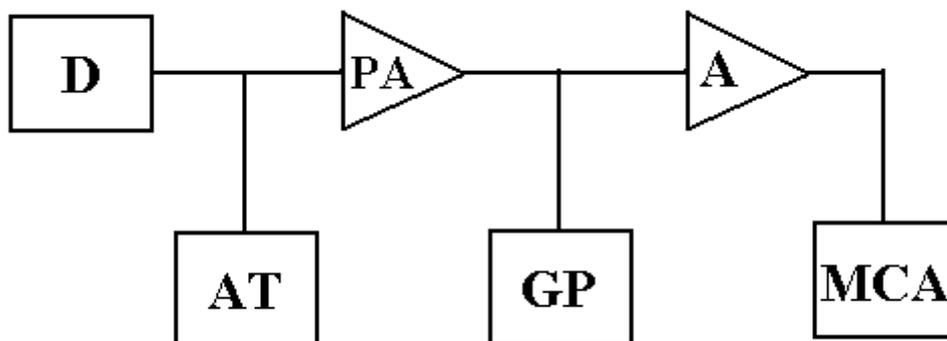


Fig. 2.6 : Diagrama em blocos do sistema analisador de um experimento de RBS, onde D é o detetor de partículas retroespalhadas, AT é a fonte de alta tensão, PA é o pré-amplificador, GP é um gerador de pulsos para a verificação da estabilidade do sistema eletrônico, A é o amplificador e MCA o analisador multicanal que armazena contagens nos seus respectivos canais, seguindo uma relação linear com a energia da partícula coletada.

2.5 Reação Nuclear (NRA)

A análise pela técnica de reação nuclear se caracteriza por ser sensível apenas a isótopos específicos. Embora isso restrinja o seu uso, também faz dela a ferramenta mais poderosa para os casos onde pode ser usada. Através dela, é possível obter, de modo não destrutivo, o perfil de elementos leves distribuídos numa matriz de elementos pesados (o que não é possível obter usando a técnica de RBS).

A reação nuclear, para energias da ordem de poucos MeV, pode ser induzida por prótons, dêuterons e partículas alfa, resultando na emissão de partículas alfa, prótons, dêuterons e/ou radiação gama (como é o caso do presente trabalho). Também se pode induzir reações nucleares a energias mais altas, através de íons mais pesados. É possível caracterizar uma reação nuclear por $X(x, y)Y$, onde x é o projétil que colide com o núcleo alvo X , produzindo um novo núcleo Y e emitindo uma partícula y .

Para fazer uso da reação nuclear, é preciso conhecer o isótopo, a energia de ressonância, a energia dos raios gama, etc. . Assim, se a composição química da amostra é qualitativamente conhecida, os raios gama emitidos são usados para quantificar a concentração ou detectar mudanças no perfil de concentração [56]. Então, quando uma amostra é bombardeada com um feixe de partículas monoenergético, a quantidade total de raios gama resultantes de uma certa reação pode ser usada para calcular a concentração média do elemento correspondente nas camadas superficiais. Usando íons leves com energias de poucos MeV, a profundidade máxima que se pode analisar é inferior a 50 μm .

O perfil de uma camada implantada pode ser obtido por reação nuclear não-ressonante e por reação nuclear ressonante. No primeiro caso, a partícula incidente penetra no alvo, onde vai perdendo energia, e a reação acontece em energias menores que a energia do feixe incidente. Em geral, a resolução em profundidade nesse caso é pobre, por isso é preferível usar uma reação ressonante. No caso da reação nuclear ressonante, quando a partícula se aproxima da energia de ressonância E_R , ocorre um grande aumento na seção de choque de ressonância, ocasionando a emissão de partículas. A figura 2.7 ilustra uma reação nuclear ressonante, onde m é a massa do elemento da matriz e M é a massa de um elemento implantado [60].

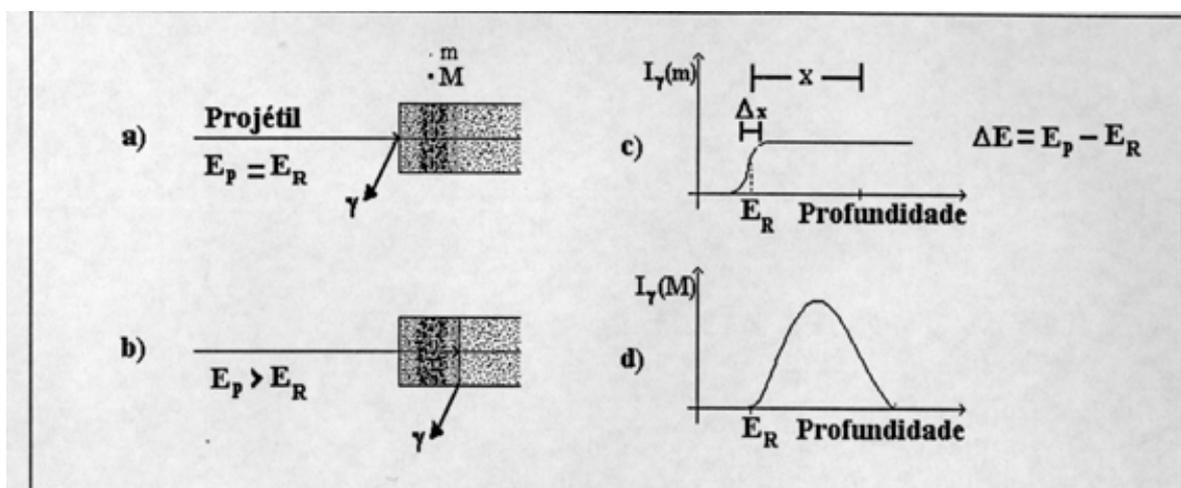


Fig. 2.7 : Reação nuclear de uma seção de choque ressonante. a) e b) mostram a energia do projétil igual e maior que a energia de ressonância, respectivamente; c) e d) ilustram as correspondentes intensidades gama $I\gamma(m)$ para uma reação com os átomos da matriz e $I\gamma(M)$ para uma reação com os átomos implantados, respectivamente.

A profundidade x e a resolução em profundidade Δx são obtidas usando as expressões dadas a seguir.

A profundidade é dada por :

$$x = \frac{E_P - E_R}{dE/dx}. \quad (2.31)$$

A resolução em profundidade é determinada pela largura da seção ressonante Γ e pela flutuação na energia δE do bombardeamento, que é dada por :

$$\delta E = \left[\Omega_B^2 + \Omega_D^2 + \Omega_{str}^2 \right]^{1/2}, \quad (2.32)$$

onde Ω_B é a resolução de energia do feixe, Ω_D o alargamento Doppler devido às vibrações dos átomos no alvo e Ω_{str} (“Straggling”) é a dispersão devido ao processo estatístico de perda de energia dentro do material, assumindo que todas as distribuições sejam gaussianas.

Então é preciso realizar uma operação matemática para convoluir um perfil gaussiano, devido às contribuições acima citadas, com uma função Lorentziana, devido à largura natural da reação Γ . Porém, se a largura da reação é estreita e menor que δE , uma estimativa pode ser obtida via uma operação do tipo $\delta E + \Gamma/2$, e a resolução em profundidade fica dada por [60] :

$$\Delta x = \frac{\delta E + \Gamma/2}{dE/dx}. \quad (2.33)$$

A partir dos princípios da análise por reação nuclear, conforme descrito acima, procura-se uma reação adequada de acordo com a amostra de interesse. Por exemplo, no caso do estudo da difusão de Alumínio em α -Ti, esse presente trabalho, podem ser usadas várias reações, como as listadas na tabela 2.1.

<i>Reação</i>	<i>E_R (keV)</i>	<i>E_γ (MeV)</i>	<i>Γ (keV)</i>
$^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$	326	7,6 ; 7,2 ; 6,2	< 1
$^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$	632	10,4 ; 7,6 ; 1,8	0,06
$^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$	654	10,4 ; 7,6	0,06
$^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$	992	10,8 ; 7,9 ; 1,8	0,05

Tabela 2.1 : Reações nucleares para o Alumínio; E_R é a energia de ressonância, E_γ é a energia dos gamas emitidos e Γ é a largura da reação (ressonância).

Por razões experimentais, a reação que se mostrou mais favorável foi aquela na qual irradiamos prótons com energia igual ou superior a 992 keV, transformando ^{27}Al em ^{28}Si , com emissão de raios gama, cujas energias podem ser medidas através do arranjo experimental descrito na figura 2.8 . Um feixe de prótons é acelerado a energias $\geq E_R$ e incide perpendicularmente na amostra. Os raios gama são então emitidos quando acontece a reação e detectados num cintilador tipo BGO (cristal inorgânico de composição $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), que possui uma fonte de alta tensão e um pré-amplificador embutidos, e que produz sinais de tensão analógicos, proporcionais às energias dos raios gama detectados. Esses sinais são então amplificados por um amplificador e processados e armazenados por um MCA.

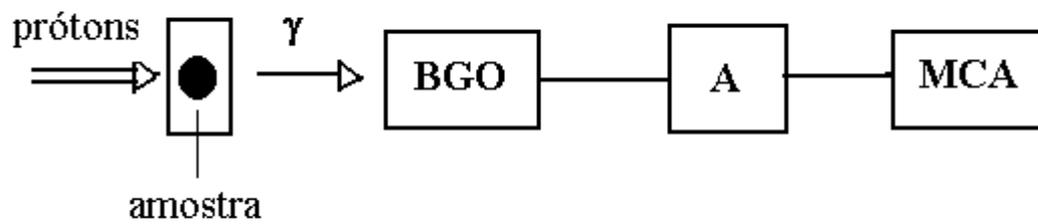


Fig. 2.8 : Diagrama em bloco do arranjo experimental para obter perfis de profundidade por reação nuclear.

As conversões de energia para profundidade e de emissão de raios gama para concentração serão detalhadas no capítulo IV, para o caso da reação $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$.

CAPÍTULO III

Difusão em Elementos do grupo IVB da Tabela Periódica

3.1 Introdução

Existe um grande acervo de dados experimentais sobre o estudo da difusão em metais, cujas características têm sido descritas de uma forma geral por tratamentos teóricos em distintos níveis de sofisticação. Porém, alguns elementos apresentam um comportamento difusivo que não corresponde às regras gerais válidas para a grande maioria dos metais. Por isso, não se enquadram em um comportamento difusional considerado *normal*, e são ditos apresentarem um comportamento *anômalo*. Dentre tais elementos, podemos citar os casos do Ti, Hf e Zr, pertencentes ao grupo IVB da tabela periódica, e que são de importante aplicação na indústria aeroespacial e nuclear.

A fim de que possamos entender melhor esse desvio comportamental, faremos, inicialmente, uma caracterização do comportamento difusional considerado *normal*.

3.2 Difusão Normal

Os estudos experimentais realizados, tanto para casos de autodifusão como para casos de heterodifusão, nos permitem identificar certos comportamentos sistemáticos, que caracterizam a difusão *normal*. Como exemplo podemos citar a dependência do coeficiente de difusão com a temperatura, que segue a lei de Arrhenius, e também as regras empíricas para encontrar valores de Q e D_0 .

3.2.1 Autodifusão

Para a grande maioria dos metais estudados, se verificou que a dependência do coeficiente de autodifusão com a temperatura segue uma lei empírica, chamada lei de Arrhenius, que é representada por :

$$D^0 = D_0^0 \exp\left(-\frac{Q^0}{RT}\right), \quad (3.1)$$

onde D_0^0 e Q^0 são independentes da temperatura, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

Para a energia de ativação Q^0 foram encontradas as seguintes relações empíricas, justificáveis apenas qualitativamente, e corretas dentro de uma margem de erro de 10 a 20% :

$$\begin{aligned} \frac{Q^0}{T_m} &= 34 \text{ cal} / \text{K} \\ Q^0 &= 16,5 L_m \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde T_m é a temperatura absoluta de fusão e L_m é o calor latente de fusão.

Já para o fator de frequência D_0^0 se encontrou que :

$$5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s} \leq D_0^0 \leq 5 \times 10^{-4} \text{ m}^2 / \text{s}. \quad (3.3)$$

Essas relações empíricas são chamadas de regras de Hume-Rothery [17]. Na tabela 3.1 abaixo estão relacionados alguns exemplos com valores típicos de materiais que exibem um comportamento normal de autodifusão :

<i>Elemento</i>	<i>T_m (K)</i>	<i>Q⁰ (cal)</i>	<i>Q⁰/T_m (cal/K)</i>	<i>D₀ (10⁻⁴m²/s)</i>
K	337	9360	27,7	0,16
Al	933	34000	36,4	1,71
Ag	1234	45200	36,6	0,67
Au	1336	42100	31,5	0,09

Tab. 3.1: Parâmetros característicos de alguns elementos que apresentam autodifusão normal.

3.2.2 Heterodifusão

Os estudos sistemáticos sobre a difusão de impurezas por mecanismo de vacâncias estabeleceram um comportamento que se conhece como *difusão de impurezas normais*, onde o coeficiente de difusão da impureza i é dado por :

$$D_i = D_{0,i} \exp\left(-\frac{Q_i}{RT}\right), \quad (3.4)$$

onde $D_{0,i}$ e Q_i são independentes da temperatura.

A energia de ativação da impureza Q_i está relacionada, empiricamente, com a de autodifusão Q^0 da seguinte forma :

$$-0,25 \leq \frac{Q_i - Q^0}{Q^0} \leq 0,25 \quad (3.5)$$

O fator de frequência $D_{0,i}$ está compreendido no intervalo de valores :

$$5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s} \leq D_{0,i} \leq 5 \times 10^{-4} \text{ m}^2 / \text{s} . \quad (3.6)$$

É importante salientar que esses critérios são aplicáveis apenas à impurezas que se difundem por mecanismo de vacâncias.

3.3 Difusão Anômala

Em alguns metais o processo de difusão de impurezas não segue uma lei de Arrhenius. Nesse caso, a difusão é chamada *anômala*. Esse desvio de comportamento pode ser devido à atuação de um só mecanismo de difusão com parâmetros Q e D_0 que variam com a temperatura ou à ação de dois ou mais mecanismos com parâmetros independentes da temperatura. No último caso, cada mecanismo deve ser predominante em diferentes intervalos de temperatura. Se isso se verificar, o coeficiente de difusão D numa representação de Arrhenius pode ser decomposto em uma soma de duas funções exponenciais, exibindo a primeira valores de Q e D_0 característicos de uma difusão normal e se resumindo a segunda à efeitos anômalos, como o amolecimento da rede por fônons .

Nos últimos 30 anos foram propostos vários modelos e mecanismos de difusão para explicar o fenômeno da difusão anômala. Essas teorias se baseiam em duas fontes diferentes: fatores extrínsecos, que são devidos à presença e influência de impurezas ou defeitos estendidos na matriz, e fatores intrínsecos, que são devidos à características próprias do material.

3.3.1 Fatores Extrínsecos

Não há um mecanismo específico baseado em defeitos extrínsecos que explique a totalidade dos dados disponíveis sobre a difusão anômala em metais. Assim, salientaremos dois dos mais importantes fatores extrínsecos :

i) Defeitos de não-equilíbrio: Tais defeitos, presumivelmente discordâncias, seriam introduzidos no metal por uma transformação de fase; por exemplo, a transformação da fase β para a fase α em metais como Ti, Zr e Hf introduziria uma alta densidade de discordâncias, as quais seriam estáveis até temperaturas próximas àquela de fusão.

ii) Vacâncias extrínsecas: Kidson [22] propôs a existência de vacâncias extrínsecas, introduzidas por impurezas (oxigênio, em particular), que formariam pares vacância-impureza (pares de Miller).

3.3.2 Fatores Intrínsecos

Esses fatores estão intimamente ligados ao tipo de material em questão. Como exemplo, podemos citar a presença de uma fase metaestável em temperaturas próximas à temperatura de transição, a qual pode vir a incrementar o processo de difusão. Os principais mecanismos associados a esses fatores são :

i) Instabilidade devido à mudança de fase: O modelo proposto por Sanchez e De Fontaine [23] sugere que o aumento na difusão observado, próximo à transição de fase, pode ser devido à facilidade dos metais do grupo IVB (Ti, Zr, Hf) formarem uma fase metaestável ω . A figura 3.1 mostra a formação da fase ω a partir de uma fase β ; uma característica importante dessa fase é a formação de uniões trigonais entre os átomos no plano $[1\ 1\ 1]$. A concentração de embriões da fase ω está relacionada a fortes aspectos cooperativos resultantes de uma apreciável anarmonicidade dos deslocamentos atômicos, que é muito grande próximo da temperatura de transição de fase $\beta \rightarrow \omega$ ($T \sim 1180$ K). Em altas temperaturas, as vibrações térmicas da rede tenderão a destruir os embriões ω , tornando a difusão essencialmente normal.

Os autores também acreditam que o modelo possa ser estendido para outros elementos que apresentam difusão anômala, desde que eles tenham tendência a formar uniões trigonais em um plano $[1\ 1\ 1]$, da mesma forma que acontece com a estrutura ω .

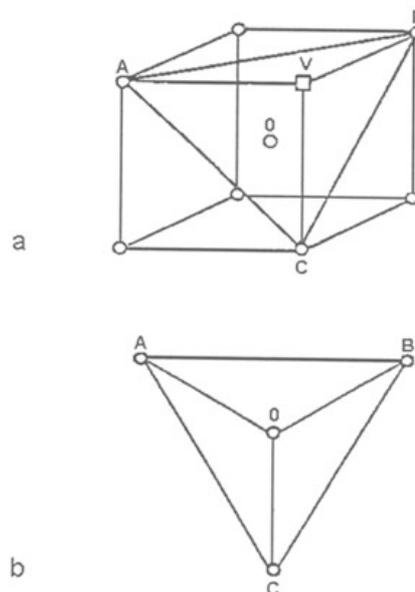


Fig. 3.1: Formação da fase ω : a) célula bcc mostrando o plano $[1\ 1\ 1]$ -ABC, estando o átomo difundente em θ e a vacância em V . b) embrião ω , onde o átomo difundente colapsa no triângulo ABC formando ligações trigonais [23].

ii) Amolecimento da rede devido a fônons: Köppers [24] relacionou a entalpia de migração em metais bcc com o amolecimento da rede devido ao fônem LA $2/3\langle 111 \rangle$ do ramo acústico longitudinal na direção $\langle 111 \rangle$. A característica especial desse fônem é que o seu vetor de onda e o vetor de salto, ao longo da linha de primeiros vizinhos, são paralelos. Devido a isso, deslocamentos de planos $[111]$ são excitados na direção $\langle 111 \rangle$, de forma que dois planos $[111]$ adjacentes se movem um em direção ao outro, deixando todo o terceiro plano $[111]$ inalterado. Por causa desse efeito, componentes de força repulsiva que resultam da compressão de átomos na direção $\langle 111 \rangle$ são eliminadas.

No caso extremo do amolecimento, quando dois planos $[111]$ adjacentes colapsam, a estrutura bcc transforma-se na fase metaestável ω . Outro resultado do trabalho de Köppers é a relação entre a dependência de D com a temperatura e o amolecimento causado pelo modo transversal $T_1A\langle 110 \rangle$, o qual também é de muito baixa energia.

3.4 Difusão em elementos do grupo IVB

Os elementos do grupo IVB da tabela periódica, Ti, Zr e Hf, apresentam características similares, como a existência de uma estrutura bcc (fase β) a altas temperaturas e uma estrutura hcp (fase α) a baixas temperaturas. Possuem, também, propriedades eletrônicas e termofísicas semelhantes. Estudos de autodifusão e de difusão de impurezas substitucionais realizados na fase β mostraram algumas peculiaridades, como uma forte curvatura associada à representação de Arrhenius. Concluiu-se, depois, que fatores intrínsecos, como os descritos na seção 3.3.2 [25], eram responsáveis por tal comportamento.

Já a fase α foi bem menos estudada. Isso se deve ao fato de ela ser estável apenas a baixas temperaturas ($T \leq 1173$ K), onde se espera que os coeficientes de autodifusão e de difusão substitucional sejam menores que $10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Esses valores baixos de D impossibilitam o uso de várias técnicas de análise na sua determinação, o que limita o número de estudos experimentais realizados.

Em 1984, Horv ath et al. [7] realizaram um estudo cuidadoso de autodifusão em monocristais de α -Zr, onde observaram que a representa o de Arrhenius também apresentava uma forte curvatura (tal como na fase β), caracterizando, portanto, um comportamento anômalo – figura 3.2.

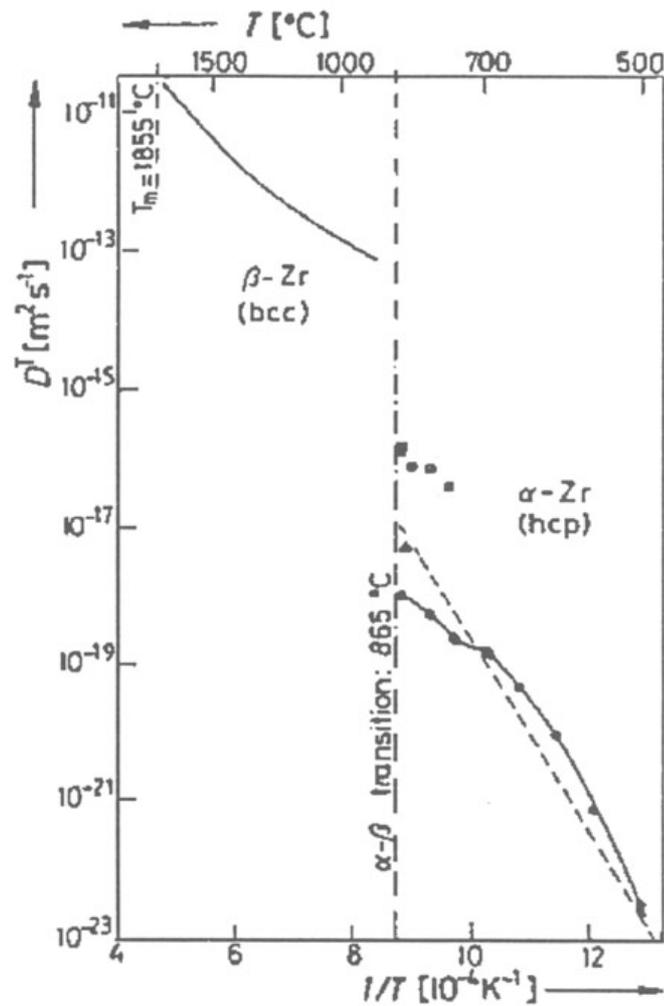


Fig. 3.2: Gráfico de Arrhenius para autodifusão nas fases α e β do Zr. Dados de: ■ Dymont e Libanati [26]; ▲ Hood e Schultz [27]; ● Horv ath et al. [7].

Dando seguimento aos estudos em α -Zr, Mirassou et al. [10] encontraram que a difusão de Hf em α -Zr também apresenta um gráfico de Arrhenius com uma forte curvatura negativa.

Mais recentemente, Hood [28, 29] desenvolveu uma teoria que explica esse comportamento anômalo em termos de um mecanismo extrínseco associado a impurezas. A temperaturas mais altas, a autodifusão seria aumentada pela presença de impurezas que difundem rapidamente em Zr (mecanismo intersticial). Esse efeito seria devido à formação de pares intersticial-vacância. Já a baixas temperaturas, ocorreria a precipitação de tais impurezas, e assim elas não participariam do processo difusivo. Conseqüentemente, haveria um aumento na energia de ativação. Essa descrição é baseada no modelo de Miller [30], que obteve um incremento na autodifusão de Pb pelo acréscimo de pequenas quantidades de Au, o qual é um difusor ultra-rápido em Pb. Para a autodifusão de α -Zr, em particular, Hood [31] sugeriu que a presença de impurezas ultra-rápidas em Zr, como Fe, Ni ou Co, seriam responsáveis pelo incremento na difusão.

Por outro lado, Frank [32] atribuiu a curvatura no gráfico de Arrhenius à influência de pares ultra-rápidos de átomos de impureza-vacância em α -Zr. Segundo esse modelo, haveria dois tipos de configuração de pares ultra-rápidos em α -Zr :

- a) um átomo intersticial, menor que os de Zr, estaria posicionado no centro da vacância; essa configuração é chamada de par F_I-V ;
- b) um átomo substitucional, maior que os de Zr, se encontraria posicionado assimetricamente entre duas vacâncias adjacentes; essa configuração é chamada de par F_S-V .

Em ambos os casos, haveria espaço disponível para a ocorrência de mecanismos de trocas atômicas, como em forma de anel e simples troca (figuras 3.3a e 3.3b, respectivamente), sendo estes mecanismos de migração extremamente rápidos em comparação a efeitos isolados.

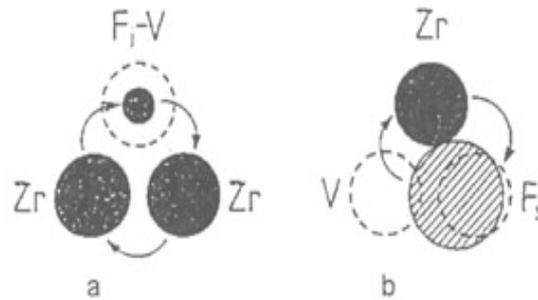


Fig. 3.3: Pares de difusão ultra-rápidos segundo o modelo de Frank [32]: a) Par F_I-V ; b) Par F_s-V .

Vemos que as descrições de Hood et. al [31] e de Frank [32] predizem que a concentração de impurezas afetaria consideravelmente o comportamento de autodifusão e de difusão substitucional em α -Zr. Apesar dessas predições teóricas apontarem os fatores extrínsecos como os causadores da difusão anômala, não existiam na época provas concretas de que esse fenômeno anômalo era realmente causado por fatores extrínsecos. Só mais tarde se verificou, utilizando amostras de Zr de alta pureza, que a difusão era fortemente afetada por fatores extrínsecos, tais como as impurezas presentes em amostras de Zr [33].

Estudos de difusão realizados em matrizes de α -Ti tiveram como objetivo investigar a existência de efeitos similares aos observados em matrizes de α -Zr. Porém, as medidas de diferentes difundentes em matrizes de α -Ti, mostraram um comportamento difusional normal.

3.5 Resultados Preexistentes de Difusão em α -Ti

A difusão em α -Ti geralmente é lenta, devido ao seu caráter substitucional e à necessidade de se usar baixas temperaturas. Assim, inicialmente, as medidas de difusão em α -Ti eram difíceis de se realizar, pois os baixos coeficientes de difusão requerem técnicas de medida com alta resolução em profundidade para serem determinados. Recentemente, com o advento das técnicas de retroespalhamento Rutherford (RBS), reação nuclear (RNA) e espectrometria de massa de íons secundários (SIMS), tornou-se possível medir difusividades de uma série de elementos em α -Ti. Isso porque essas técnicas possuem uma boa resolução em profundidade ($\sim 10\text{nm}$), sendo possível medir perfis de penetração a profundidades relativamente próximas da superfície (ver capítulo II).

Nos casos estudados para as difusões de Hf [34, 35], Au[36], Zr[37], Pb[38], Sn[39], In[40] e Pd[41] em α -Ti, os dados obtidos seguem uma relação linear de Arrhenius, com valores de Q e D_0 muito próximos aos de uma difusão de impureza substitucional. A única exceção foi o caso do Pd, que apresentou valores de Q e D_0 diferentes daqueles para um caso substitucional puro, indicando um comportamento difusional misto (substitucional /intersticial) [41]. Na figura 3.4, estão representados os respectivos gráficos de Arrhenius correspondentes à difusão das impurezas mencionadas acima em α -Ti. Os resultados obtidos em amostras policristalinas ultra-puras de α -Ti [8] indicaram parâmetros consistentes com os obtidos para os difusores substitucionais, à exceção do Pd, obedecendo as regras semi-empíricas.

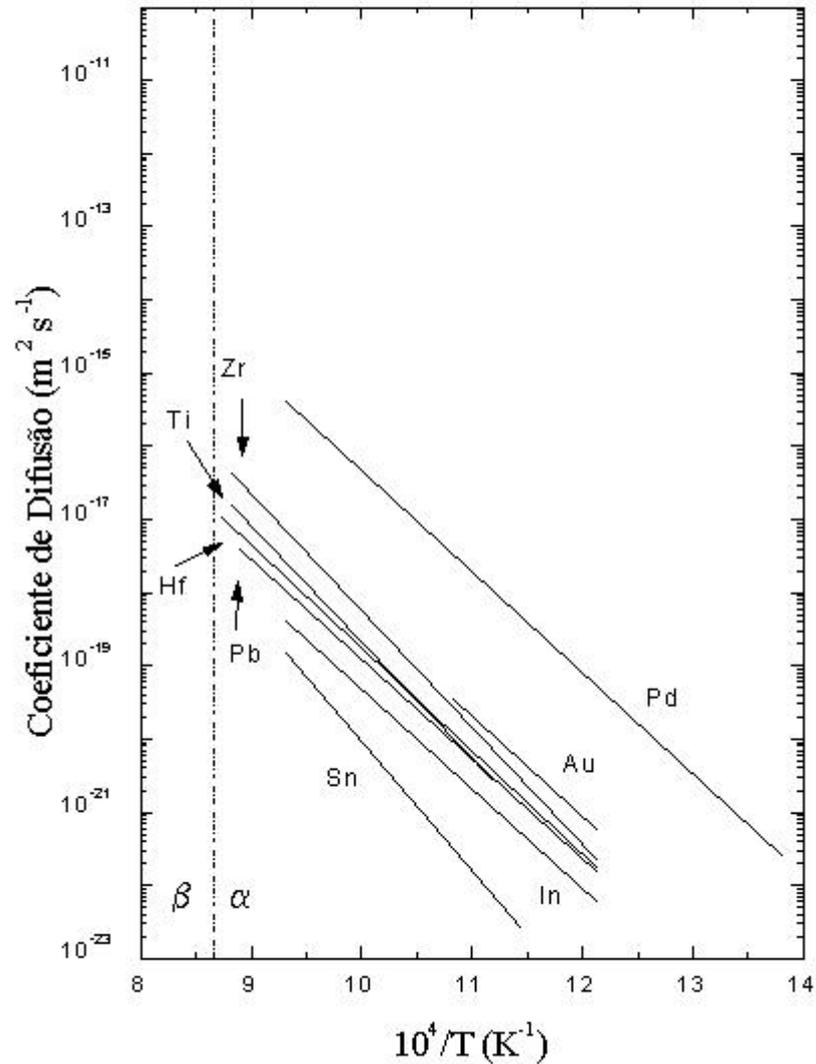


Fig. 3.4: Gráfico de Arrhenius para diferentes elementos difundentes em α -Ti, onde Ti refere-se à autodifusão.

A figura 3.4 mostra alguns fatos interessantes, como: a) todos os elementos estudados apresentam um comportamento de Arrhenius linear, sem desvios dependentes da temperatura; b) com exceção do Sn e do Pd, todas as retas estão muito próximas umas das outras, sendo que, para uma temperatura fixa, a diferença é menor que uma

ordem de grandeza; c) por enquanto, não é possível estabelecer uma sistemática entre os coeficientes de difusão correspondentes a cada elemento e seus parâmetros físicos, como massa, raio atômico ou valência.

Já para os casos da difusão de Ag, estudada por Mirassou et al. [42] e Taguchi et al. [43], e da difusão de Al, estudada por Räsänen et al. [44], Pokoev et al. [45] e Köppers et al. [8] em α -Ti, os dados experimentais são conflitantes. Embora todos indiquem uma difusão normal (gráfico de Arrhenius linear), os valores de Q e D_0 apresentados discordam nas duas medidas realizadas para cada impureza, conforme pode ser visto na tabela 3.2 e na figura 3.5. Para o caso da Ag, Mirassou et al. [42] e Taguchi et al. [43] mediram num intervalo de temperatura bastante estreito, de forma que seria interessante fazer medidas em um maior intervalo de temperatura. Já para o caso do Al, enquanto Räsänen et al. [44] e Pokoev et al. [45] encontraram valores típicos de uma difusão intersticial, Köppers et al. [8] encontraram valores típicos de uma difusão substitucional. Dessa forma, são necessárias mais medidas para decidir qual é o mecanismo que realmente ocorre.

<i>Impureza</i>	<i>Referência</i>	<i>Técnica de Análise</i>	<i>Valor de D_0 (m^2s^{-1})</i>	<i>Valor de Q (eV)</i>
Ag	Mirassou et al. [42]	Radiotraçador	2,4	3,66
Ag	Taguchi et al. [43]	Sonda Eletrônica	$6,5 \times 10^{-6}$	2,49
Al	Räsänen et al. [44]	RNA	$(7,4 \pm 9,8) \times 10^{-11}$	$1,62 \pm 0,11$
Al	Pokoev et al. [45]	Difração de raios X	$9,7 \times 10^{-9}$	1,19
Al	Köppers et al. [8]	SIMS	$(6,6 \pm 1,6) \times 10^{-3}$	$3,41 \pm 0,02$

Tab. 3.2: Valores experimentais encontrados para a difusão de Ag e Al em α -Ti, com as respectivas técnicas de análise.

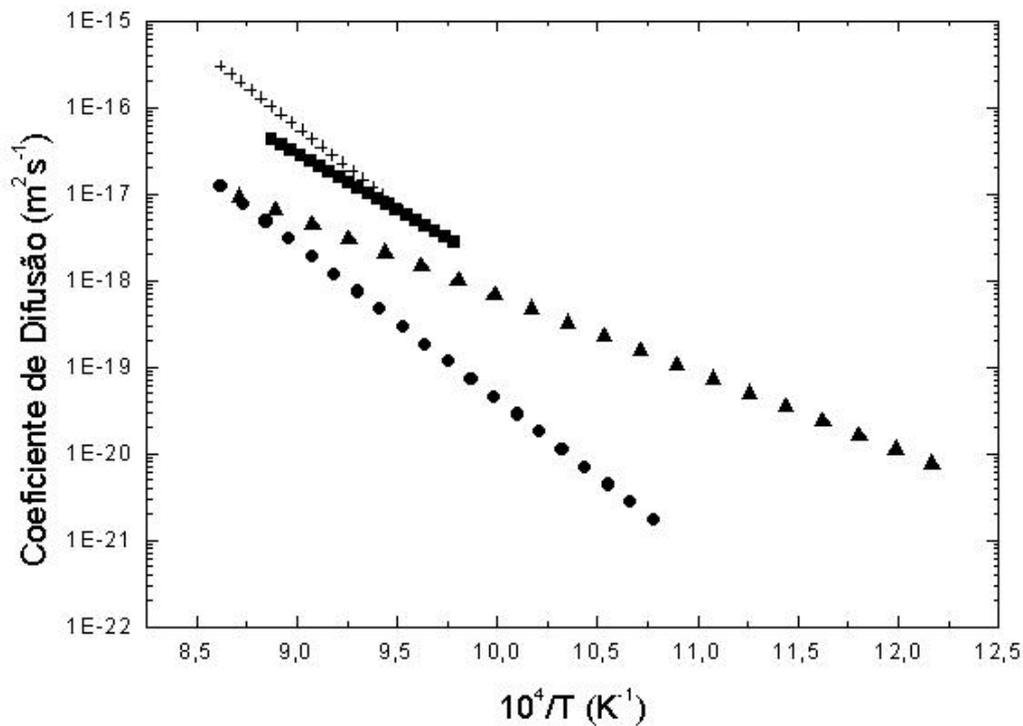


Fig. 3.5: Gráfico de Arrhenius para difusão de Ag e Al em α -Ti; sendo: + Mirassou et al. [42]; ■ Taguchi et al. [43]; ▲ Räisänen et al. [44]; ● Köppers et al. [8].

Portanto, a realização deste trabalho está baseada em três finalidades : a) em primeiro lugar, tentar encontrar os valores de Q e D_0 corretos para a difusão de Ag e Al em α -Ti; b) em segundo lugar, completar o estudo de difusão de impurezas em α -Ti utilizando íons mais leves que o Sn. Dessa forma, poderemos estabelecer se o Sn, que aparentemente é o difusor mais lento, é uma exceção em relação às impurezas cujas retas na representação de Arrhenius estão agrupadas, ou se outros metais também apresentam esse comportamento; c) e em terceiro lugar, tentar encontrar uma sistemática entre os coeficientes de difusão dos elementos difundentes e seus parâmetros típicos (raio atômico, massa ou valência, conforme mencionado anteriormente).

CAPÍTULO IV

Procedimentos Experimentais e Resultados

1.1 Preparo das Amostras

Foram utilizados, como amostras, vários policristais de α -Ti. As amostras foram divididas em dois grupos, de acordo com seu grau de pureza. As amostras do grupo 1 apresentam 99,9% de pureza, e as do grupo 2 apresentam 99,99%. A composição e a concentração de impurezas presentes nessas amostras estão listadas na tabela 4.1. O formato das amostras é cilíndrico, sendo seus diâmetros, aproximadamente, 9mm, e suas espessuras, aproximadamente, 2mm.

Primeiramente, as amostras sofreram um polimento mecânico. Depois, foram submetidas a três ciclos de recozimento de 1 hora a 1473 K cada, seguidos de mais um, com duração de 10 dias a 1133 K. Tal procedimento deixa as amostras com poucas e grandes texturas de grão (~ 3 mm de diâmetro), o que é um fato importante, pois a difusão por efeito de borda de grão poderá ser desprezada, uma vez que os comprimentos típicos de difusão no presente trabalho são da ordem de dezenas de nanômetros. Subseqüentemente, as amostras sofreram outro polimento mecânico, combinado com um ataque químico, para se obter uma superfície extremamente plana. Maiores detalhes sobre o processo de polimento podem ser encontrados no apêndice B.

Após o término desse último polimento, um novo recozimento é realizado por 24 horas a 1123 K, a fim de remover possíveis tensões originadas pelos polimentos e também eliminar contaminantes. Depois disso, as amostras foram submetidas às respectivas implantações de Ag ou Al.

Elemento	Concentração (ppm)
----------	--------------------

	Grupo 1	Grupo 2
Al	< 50	3,45
Cu	< 30	0,40
Fe	< 150	3,80
Ni	< 50	nd
Pb	< 20	nd
Si	< 50	0,335
O	< 800	280
N	< 35	12
Zr	< 10	0,86
Cr	nd	0,23
Vd	nd	2,35
H	nd	110
C	nd	35

Tabela 4.1 : Composição e concentração de impurezas nas amostras de α -Ti. A sigla nd significa não definido.

4.2 Implantações e Recozimentos

O processo de implantação, bem como as análises por RBS e RN, foi sempre realizado a temperatura ambiente, e em vácuo melhor que 10^{-6} Torr. Todas as amostras foram implantadas com correntes da ordem de 100 nA/cm^2 , não havendo, portanto, aquecimentos significativos ($T \leq 313 \text{ K}$).

No estudo da difusão da Ag foram usadas amostras tanto do grupo 1 como do grupo 2. A energia de implantação de Ag em α -Ti foi de 50 keV, a uma fluência de $\Phi = 2,0 \times 10^{15}$ átomos/cm², chegando-se a uma concentração de pico da ordem de 3,0 at.%. Portanto, o limite de solubilidade sólida em α -Ti (que é de 8 at.%) não foi ultrapassado em nenhum momento [61]. Já no estudo da difusão do Al, apenas amostras do grupo 2 foram usadas. Para o Al, a energia de implantação também foi de 50 keV, a uma fluência de $4,0 \times 10^{16}$ átomos/cm², levando a uma concentração de pico de 4,0 at.%. Também nesse caso, o limite de solubilidade sólida em α -Ti (que é de 10 at.%) não foi ultrapassado [61]. Na tabela 4.2 é

apresentado um resumo das condições de implantação, bem como as concentrações de pico obtidas após a implantação.

As implantações foram realizadas usando-se o implantador de íons de 500 kV do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), e os espectros de RBS e RN correspondentes foram obtidos utilizando o acelerador de íons tipo Tandem de 3,0 MV.

Elemento	Energia (keV)	Alcance R_p (Å)	Desvio Padrão ΔR_p (Å)	Φ (at/cm²)	CP (at.%)
Ag	50	205	80	$2,0 \cdot 10^{15}$	~ 3,0
Al	50	540	300	$4,0 \cdot 10^{16}$	~ 4,0

Tabela 4.2 : Parâmetros de implantação de Ag e Al em a-Ti.

Após as implantações, foram realizados vários recozimentos, em vácuo melhor que 10^{-7} Torr, utilizando um forno convencional. Antes dos recozimentos, as amostras são encapsuladas em folhas de tântalo, as quais absorvem basicamente todo oxigênio presente, evitando a formação de óxido de titânio. O conjunto é colocado no interior de um tubo de quartzo, o qual é evacuado, sendo depois introduzido no forno. A temperatura do forno é controlada automaticamente, com base em medidas de temperatura realizadas por um sistema de termopares instalado no forno. O tempo para a amostra chegar à temperatura do forno e atingir o equilíbrio termodinâmico é tipicamente da ordem de 200s, sendo a estabilidade do mesmo mais ou menos um Kelvin.

Cada amostra foi submetida, numa primeira etapa, a recozimentos isotérmicos sucessivos, realizados a diversos tempos, intercalados com as análises de RBS ou RN. As amostras podem ser reaproveitadas várias vezes; dessa forma, elas eram novamente polidas, sujeitas a um novo processo de implantação e submetidas a novos recozimentos isotérmicos a temperaturas diferentes daquelas da primeira etapa.

4.3 Análises por Retroespalhamento Rutherford

Consideremos a seguinte situação: em uma matriz sólida, composta de um elemento B, foi implantado um outro elemento A, mais pesado que B. Nesse caso, o espectro de RBS obtido da amostra ao irradiá-la com um feixe de íons monoenergético será tipicamente como o da figura 4.1 . A partir desse espectro, pode-se então conhecer a concentração e a profundidade dos átomos de A em B.

Essa situação experimental satisfaz a condição de filme fino ou fonte finita, de acordo com a seção 1.1.3-i do capítulo I, que resulta numa solução gaussiana para a segunda lei de Fick :

$$c(x,t) = \frac{\alpha}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right], \quad (4.1)$$

onde a evolução temporal do sistema é dada por sucessivos recozimentos isotérmicos. Basicamente, observa-se que a partir do perfil de concentração inicial, o material sofre um progressivo alargamento, caracterizando um novo perfil gaussiano.

Determinando então $c(x, t)$ para cada perfil obtido, é possível determinar o valor do coeficiente de difusão à diluição infinita.

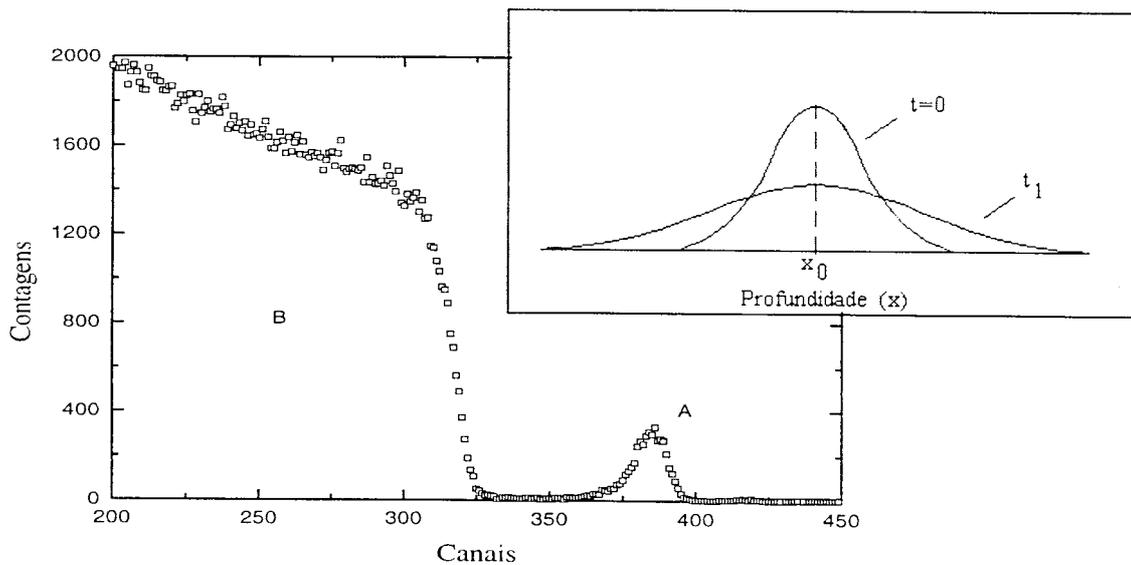


Fig. 4.1 : Espectro de RBS mostrando o material implantado A (Ag) na matriz B (Ti), e ilustração do alargamento do perfil gaussiano com o passar do tempo (após recozimento isotérmico).

As análises de RBS das amostras implantadas foram realizadas com feixes monoenergéticos de partículas (He^+ e He^{++}), com energias entre 0,9 e 6,0 MeV. Tais análises foram realizadas no Implantador de Íons de 500 kV e no acelerador tipo Tandem de 3 MV, citados anteriormente. Os íons de He retroespalhados foram detectados por um sistema de dois detetores de Si de barreira de superfície, localizados a 165° com respeito à direção de incidência do feixe. A resolução do sistema foi melhor que 13 keV, o que nos leva a uma resolução em profundidade da ordem de 10 nm.

As correntes de feixe utilizadas nas análises foram tipicamente da ordem de 20 nA, a fim de evitar possíveis efeitos de empilhamento (“pile up”), decorrentes da chegada de mais de um pulso simultaneamente no detetor, durante um intervalo de tempo da ordem daquele necessário para o processamento eletrônico de um pulso.

A conversão de energia para profundidade foi feita utilizando-se a aproximação de superfície (equação (2.28), capítulo II), devido à região de análise ser menor que 200 nm, uma vez que os átomos implantados se difundem numa região próxima à superfície. O fator de perda de energia dE/dx foi determinado utilizando-se a subrotina STOP do programa tipo Monte Carlo TRIM91 [51].

A forma observada dos picos do elemento implantado, no espectro de RBS, foi tipicamente gaussiana (figura 4.2). A partir do espectro já convertido para contagens em função de profundidade, o correspondente perfil de profundidade do elemento implantado pode ser ajustado por uma função gaussiana do tipo (equação (1.9) do capítulo I) :

$$c(x, t_0) = \frac{c_0}{\sqrt{\pi D t_0}} \exp\left[-\frac{(x - x_0)^2}{4 D t_0}\right], \quad (4.2)$$

onde t_0 é um parâmetro livre, escolhido para ajustar o espectro como implantado (que será usado como referência da quantidade máxima do elemento implantado), x_0 é a profundidade onde o pico de implantação está localizado, e c_0 é a concentração inicial de material implantado.

A partir da expressão (4.2), pode-se observar que quando representamos o logaritmo neperiano de $c(x)$ em função de x^2 , obtemos uma linha reta, que é denominada *perfil de penetração* (figura 4.3b), onde podemos relacionar :

$$p_0 = -\frac{1}{4Dt_0}, \quad (4.3)$$

sendo p_0 a inclinação do perfil de penetração da amostra como implantada. Desde que a concentração do pico implantado esteja abaixo do limite de solubilidade sólida em α -Ti, os íons implantados se comportam como uma fonte finita para o processo de difusão. Portanto, depois de um recozimento, o perfil continua sendo gaussiano. Assim, a solução da equação de Fick para esse perfil de difusão é uma função gaussiana [1], de forma que cada perfil recozido pode ser ajustado por uma nova expressão do tipo :

$$c(x,t) = \frac{c_0}{\sqrt{\pi D(t+t_0)}} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4D(t+t_0)}\right], \quad (4.4)$$

onde t é o tempo de recozimento.

Um novo perfil de concentração ($\ln c(x)$ em função de x^2) é assim obtido, sendo caracterizado por uma inclinação p . A partir desse perfil de penetração, pode-se determinar o coeficiente de difusão por :

$$D = -\frac{p-p_0}{4pp_0t}. \quad (4.5)$$

Quanto à incerteza final na determinação dos coeficientes de difusão, temos que ela provém basicamente da dispersão numérica dos dados e da incerteza no poder de freamento das partículas de He no material, estimado ser da ordem de 5%. Levando em conta esses fatores, pode-se determinar que o erro típico de cada valor de D é da ordem de 25%.

4.4 Resultados da Difusão de Ag em α -Ti

Para o sistema Ag implantada em α -Ti, estudamos a difusão em diversos recozimentos isotérmicos, em um intervalo de temperatura de 823 a 1073 K, com tempos de recozimento variando entre 900 e $1,8 \cdot 10^5$ s.

Espera-se que o primeiro recozido seja suficiente para que os danos causados pela implantação sejam recuperados. De fato, em experimentos anteriores [36], foi mostrado que os danos causados pela implantação se recozem a temperaturas menores que 823 K, quando as amostras são recozidas por $1,8 \times 10^4$ s. Essa característica está em acordo com os dados reportados por Hasegawa et al. [62], que demonstram que o Ti irradiado se recoze por completo a 673 K.

As temperaturas e tempos de recozimento usados para o sistema Ag em α -Ti são apresentados na tabela 4.3. Na figura 4.2 é apresentado um espectro típico de RBS de Ag como implantada. Os perfis em profundidade, antes e depois dos recozimentos a 923 K, são mostrados na figura 4.3a, e os correspondentes perfis de penetração na figura 4.3b. Na figura 4.4, são apresentados os perfis de penetração para os últimos tempos medidos em cada temperatura de recozimento. Deve-se observar que em todos os casos foi obtida uma linha reta para cada perfil de penetração, sendo assim determinados os correspondentes coeficientes de difusão através das equações apresentadas na seção 4.3.

Temperatura (K)	Tempo de Recozimento (10^4 s)	D_i (m^2s^{-1})	\bar{D} (m^2s^{-1})
823	7,2	$2,1 \times 10^{-22}$	$2,0 \times 10^{-22}$
		$1,9 \times 10^{-22}$	
		$1,6 \times 10^{-22}$	
	10,8	$1,9 \times 10^{-22}$	
		$2,3 \times 10^{-22}$	
		$2,1 \times 10^{-22}$	
873	4,68	$1,9 \times 10^{-21}$	$2,0 \times 10^{-21}$
		$2,4 \times 10^{-21}$	
	11,16	$2,0 \times 10^{-21}$	
		$2,3 \times 10^{-21}$	
	18,0	$2,3 \times 10^{-21}$	
		$1,6 \times 10^{-21}$	

923	0,54	$1,7 \times 10^{-21}$	$1,3 \times 10^{-20}$
		$1,4 \times 10^{-20}$	
		$1,1 \times 10^{-20}$	
973	1,62	$1,2 \times 10^{-20}$	$1,1 \times 10^{-19}$
		$1,2 \times 10^{-20}$	
		$1,5 \times 10^{-20}$	
1023	0,18	$1,2 \times 10^{-20}$	$4,6 \times 10^{-19}$
		$9,5 \times 10^{-20}$	
		$1,4 \times 10^{-19}$	
1073	0,72	$1,2 \times 10^{-19}$	$3,0 \times 10^{-18}$
		$9,8 \times 10^{-20}$	
		$4,3 \times 10^{-19}$	
1023	0,09	$4,3 \times 10^{-19}$	$3,0 \times 10^{-18}$
		$4,4 \times 10^{-19}$	
		$5,0 \times 10^{-19}$	
1073	0,27	$4,8 \times 10^{-19}$	$3,0 \times 10^{-18}$
		$2,3 \times 10^{-18}$	
		$3,7 \times 10^{-18}$	

Tabela 4.3 : Difusividades de Ag em α -Ti. Os erros típicos de \bar{D} são da ordem de 25%.

Na tabela 4.3 são listadas as difusividades D para cada tempo e temperatura de recozimento, a partir das quais foi feita a média do coeficiente de difusão \bar{D} , para cada temperatura de recozimento. A representação de Arrhenius é mostrada na figura 4.5, onde se pode observar que os parâmetros experimentais seguem uma lei de Arrhenius, com parâmetros de difusão $Q = (279 \pm 6) \text{ kJ/mol}$ e $D_0 = (1,0 \pm 0,75) \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$.

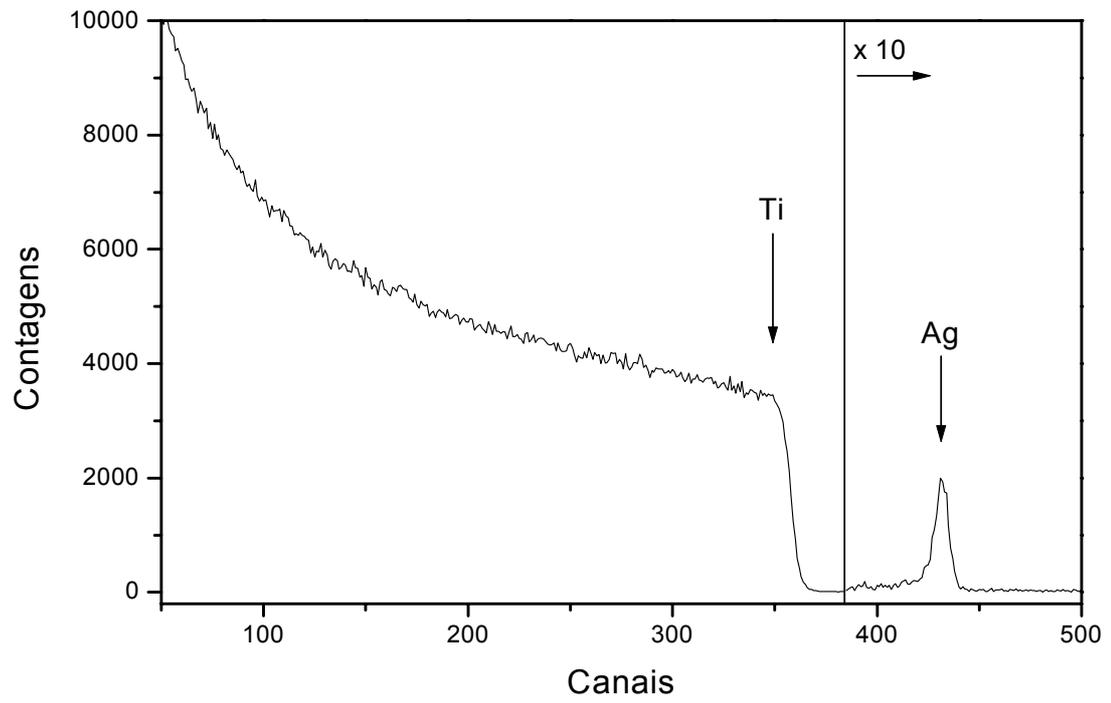


Fig. 4.2 :Espectro RBS de Ag em α -TI, como implantado.

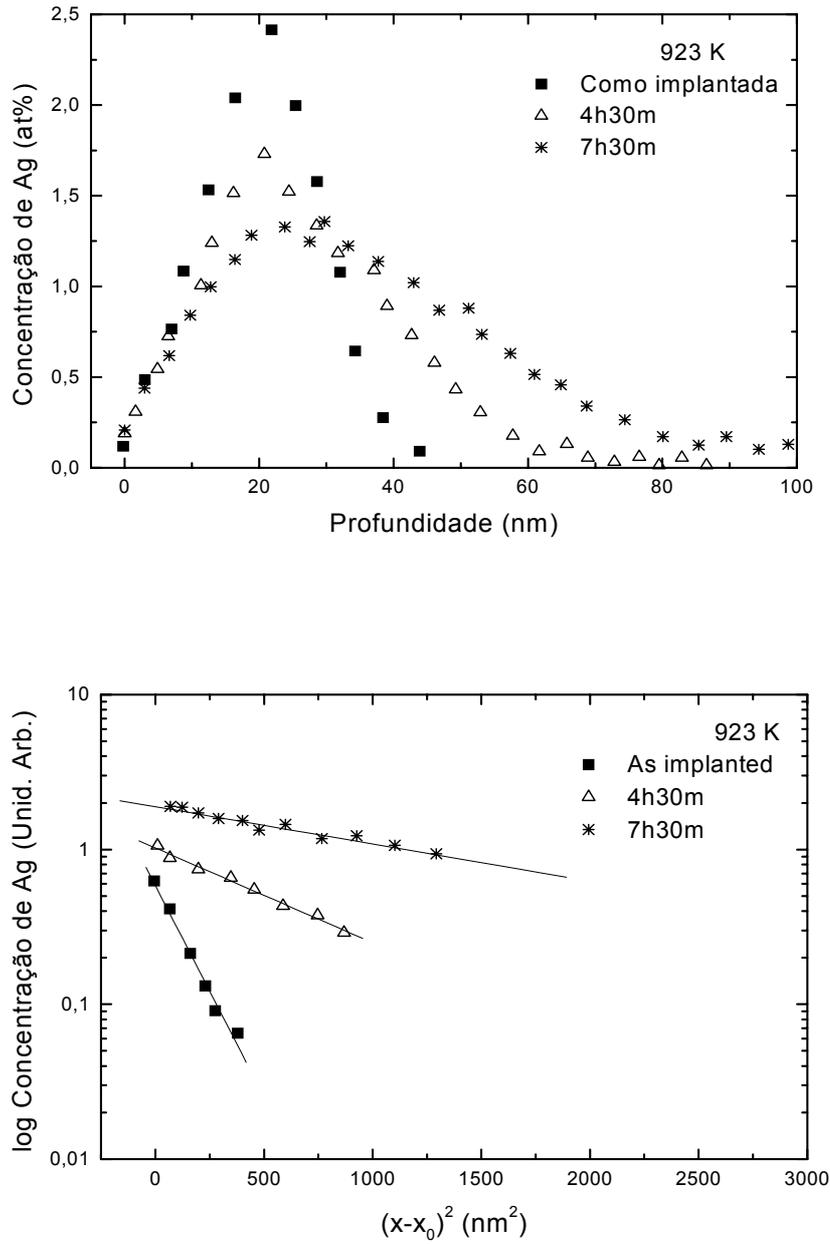


Fig. 4.3 : a) Espectros RBS, para uma amostra recozida a 923 K durante diferentes tempos. b) Perfis de penetração correspondentes aos espectros RBS de a).

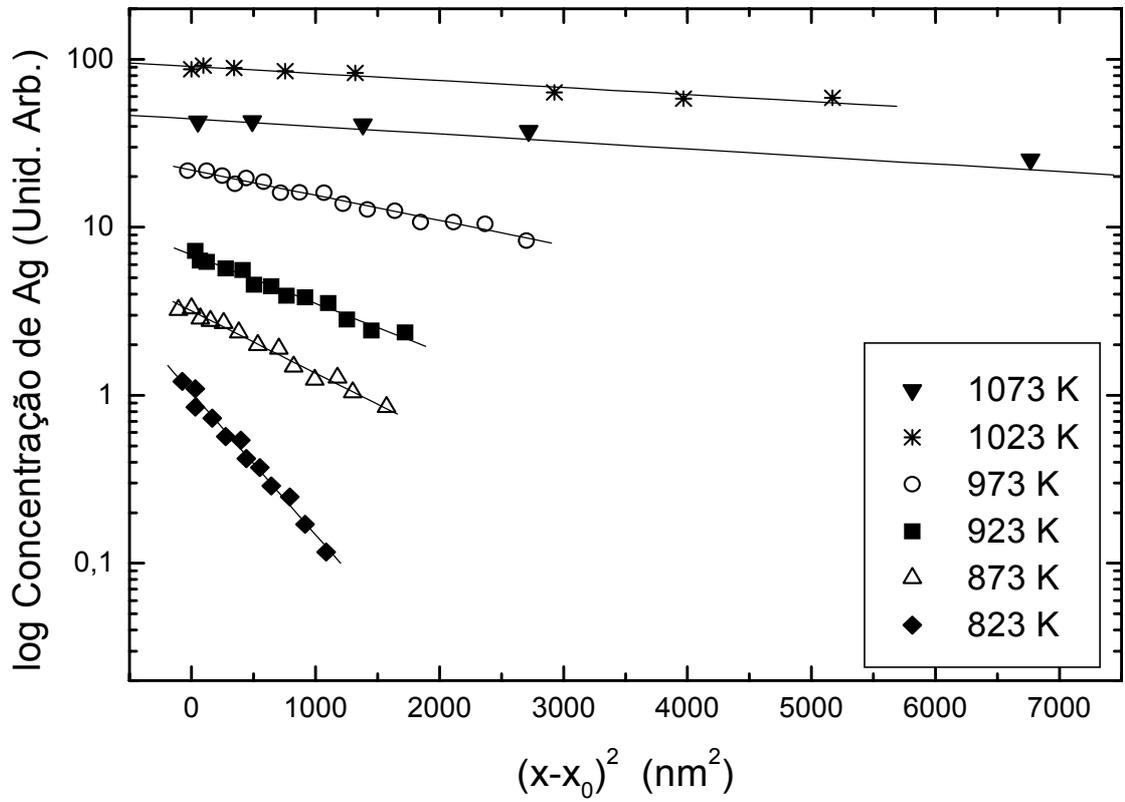


Fig. 4.4: Perfis de penetração correspondentes aos últimos tempos de recozimento para cada temperatura estudada.

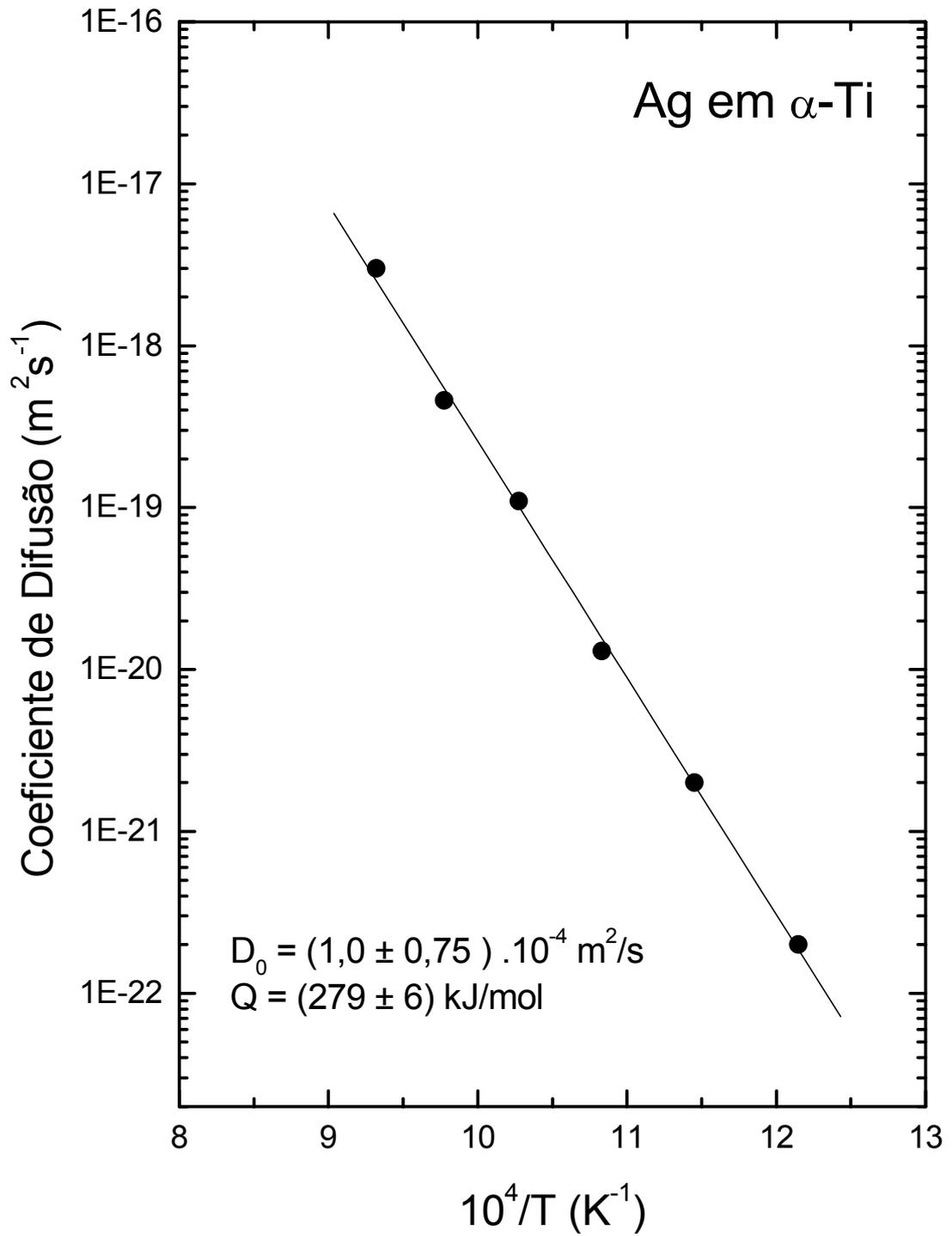


Fig. 4.5 : Representação de Arrhenius para a difusão de Ag em α -Ti.

4.5 Análise por Reação Nuclear

As análises de RN das amostras implantadas foram realizadas com feixes monoenergéticos de partículas (H^+), utilizando a reação $^{27}Al(H, \gamma)^{28}Si$, ressonante a 992 keV. Tais análises foram realizadas no acelerador tipo Tandem de 3 MV citado anteriormente. Os raios gama emitidos pela reação foram detectados por um cintilador tipo BGO, localizado a 0° com respeito à direção de incidência do feixe. A resolução em profundidade do sistema foi da ordem de 10 Å.

As correntes de feixe utilizadas nas análises foram tipicamente da ordem de 0,5 a 1 μA , para uma fluência de $5 \times 10^{14} H^+/cm^2$ para cada ponto de análise.

No início de cada experiência se fazia uma calibração do sistema, utilizando um filme fino de Al de 1000 Å de espessura depositado sobre um substrato de Si. Fazia-se o feixe de prótons incidir sobre esse filme, e procedia-se uma varredura de energia, iniciando logo abaixo da energia de reação e avançando em intervalos de um keV. Para cada medida, se obtém um número de contagens de raios gama em função da energia do feixe incidente. Dessa varredura eram obtidos os perfis típicos do filme de Al, de onde se verificava o valor da energia limiar da reação e o número de contagens no pico (γ_F) da calibração. Este procedimento era feito com duplo propósito: calibrar o sistema tanto em energia como em concentração de Al. Um esquema da calibração pode ser observado na figura 4.6 e o resultado na figura 4.7 .

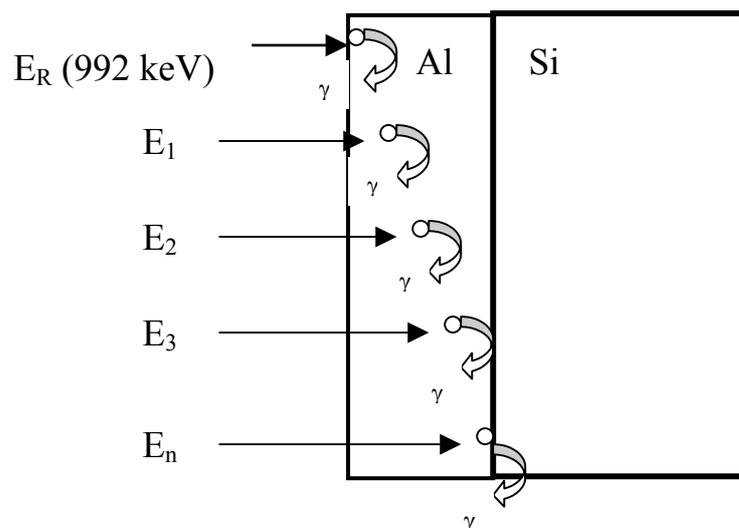


Fig. 4.6 : Esquema da varredura energética para obter o perfil do filme de Al.

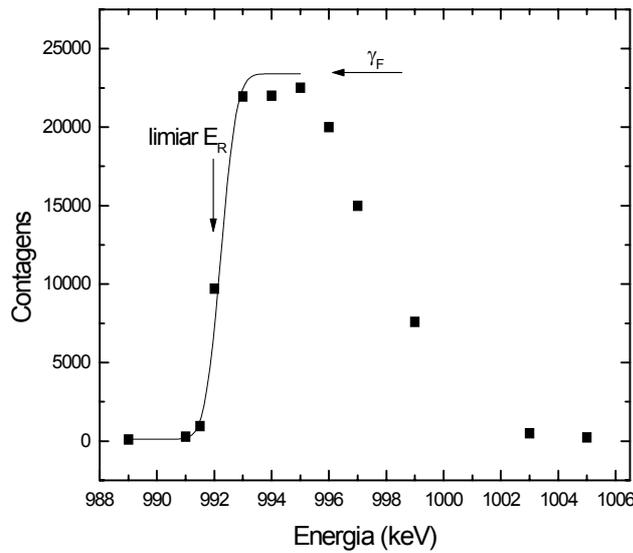


Fig 4.7 : Perfil de um filme de Al usado para calibração.

Após a calibração com o filme, foram realizadas varreduras de energia, como no caso da calibração, sobre as amostras implantadas. Os espectros de contagens versus energia do feixe obtidos podem ser convertidos para concentração versus energia pela relação :

$$c = \left[(\gamma_A) - (Background) \right] \frac{S_F}{S_A} \frac{100}{(\gamma_F - Background)}, \quad (4.6)$$

onde γ_A é o número máximo de contagens na amostra e S_F/S_A a razão entre os poderes de freamento de prótons no filme de Al e na amostra, obtidos pelo programa TRIM91 [51].

Para obter agora um espectro de concentração versus profundidade, usamos a relação entre energia e profundidade :

$$x = \frac{E_P - E_R}{dE/dx}, \quad (4.7)$$

onde x é a profundidade, E_P é a energia do projétil incidente, E_R é a energia da reação e dE/dx é a perda de energia dos prótons na amostra.

4.4 Resultados da Difusão de Al em α -Ti

Para o sistema Al implantado em α -Ti, estudamos a difusão em diversos recozimentos isotérmicos, em um intervalo de temperatura de 948 a 1073 K, com tempos de recozimento variando entre 1200 e $3,474 \cdot 10^5$ s.

Como foi mencionado no caso da prata, espera-se que o primeiro recozido seja suficiente para que os danos causados pela implantação sejam recuperados.

As temperaturas e tempos de recozimento usados para o sistema Al em α -Ti são apresentados na tabela 4.4 . Os perfis em profundidade, antes e depois dos recozimentos a 998 K, são mostrados na figura 4.8a, e os correspondentes perfis de penetração na figura 4.8b. Na figura 4.9, são apresentados os perfis de penetração para cada temperatura de recozimento, considerando o último tempo de recozimento para cada temperatura. Deve-se observar que em todos os casos foi obtida uma linha reta para cada perfil de penetração, sendo assim determinados os correspondentes coeficientes de difusão através das equações (4.4) e (4.5).

Na tabela 4.4 são listadas as difusividades D para cada tempo e temperatura de recozimento, a partir das quais foi feita a média do coeficiente de difusão \bar{D} , para cada temperatura de recozimento. A representação de Arrhenius é mostrada na figura 4.10, onde se pode observar que os parâmetros experimentais seguem uma lei de Arrhenius, com parâmetros de difusão $Q = (326 \pm 10)$ kJ/mol e $D_0 = (1,4 \pm 1,2) \times 10^{-2}$ m²/s.

Temperatura (K)	Tempo de Recozimento (10 ⁴ s)	D _i (m ² s ⁻¹)	\bar{D} (m ² s ⁻¹)
948	8,64	9,6 x 10 ⁻²¹	1,4 x 10 ⁻²⁰
	12,96	1,7 x 10 ⁻²⁰	
	34,74	1,5 x 10 ⁻²⁰	
973	1,8	5,4 x 10 ⁻²⁰	4,5 x 10 ⁻²⁰
	4,32	3,5 x 10 ⁻²⁰	
998	2,16	1,1 x 10 ⁻¹⁹	1,1 x 10 ⁻¹⁹
	4,32	1,1 x 10 ⁻¹⁹	
1023	1,08	4,0 x 10 ⁻¹⁹	3,6 x 10 ⁻¹⁹
	1,8	3,3 x 10 ⁻¹⁹	
1048	0,54	8,1 x 10 ⁻¹⁹	7,7 x 10 ⁻¹⁹
	1,08	7,3 x 10 ⁻¹⁹	
1073	0,18	1,9 x 10 ⁻¹⁸	1,7 x 10 ⁻¹⁸
		1,5 x 10 ⁻¹⁸	

Tabela 4.4 : Difusividades de Al em α -Ti.

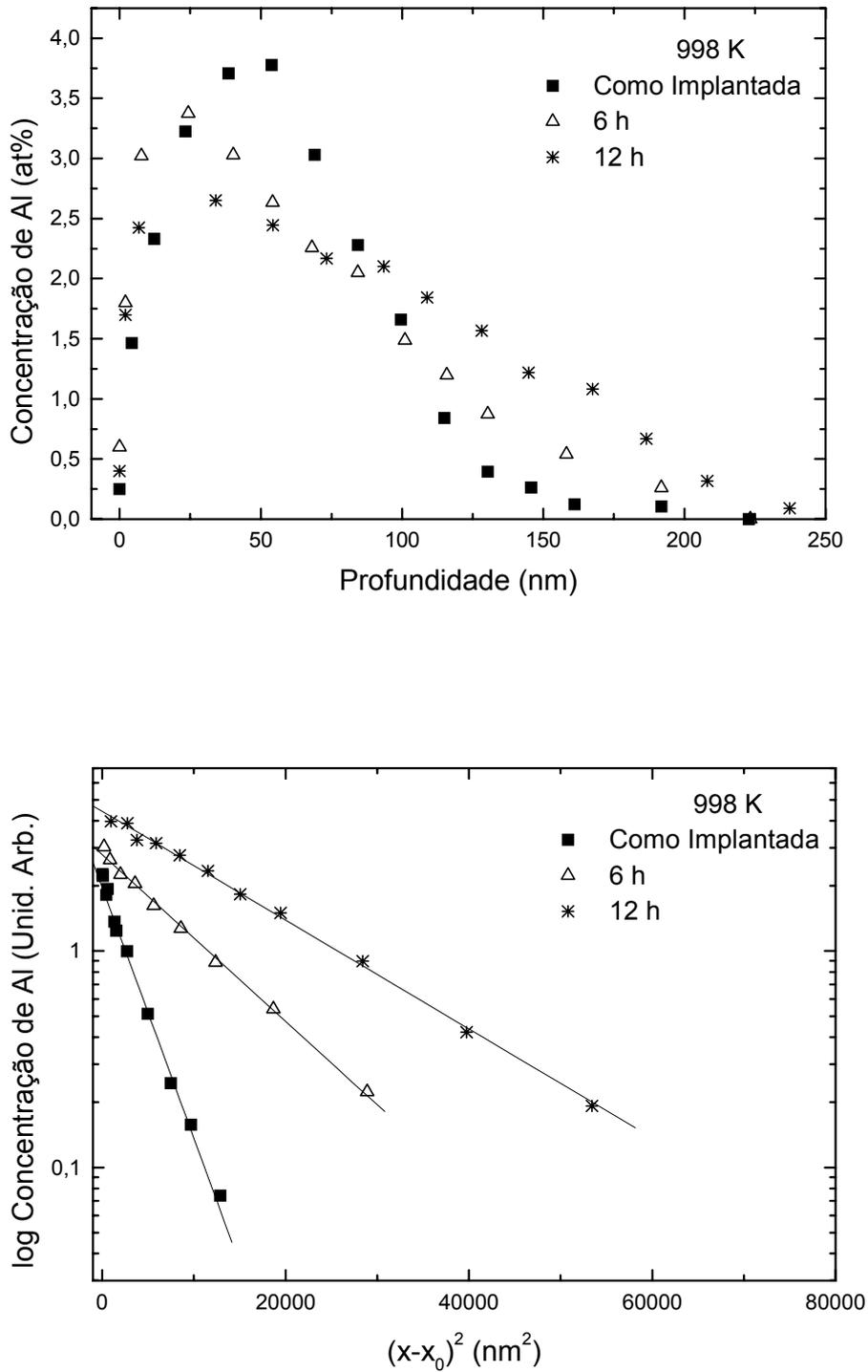


Fig. 4.8 : a) Espectros RN, para uma amostra recozida a 998 K durante diferentes tempos. b) Perfis de penetração correspondentes aos espectros RN de a).

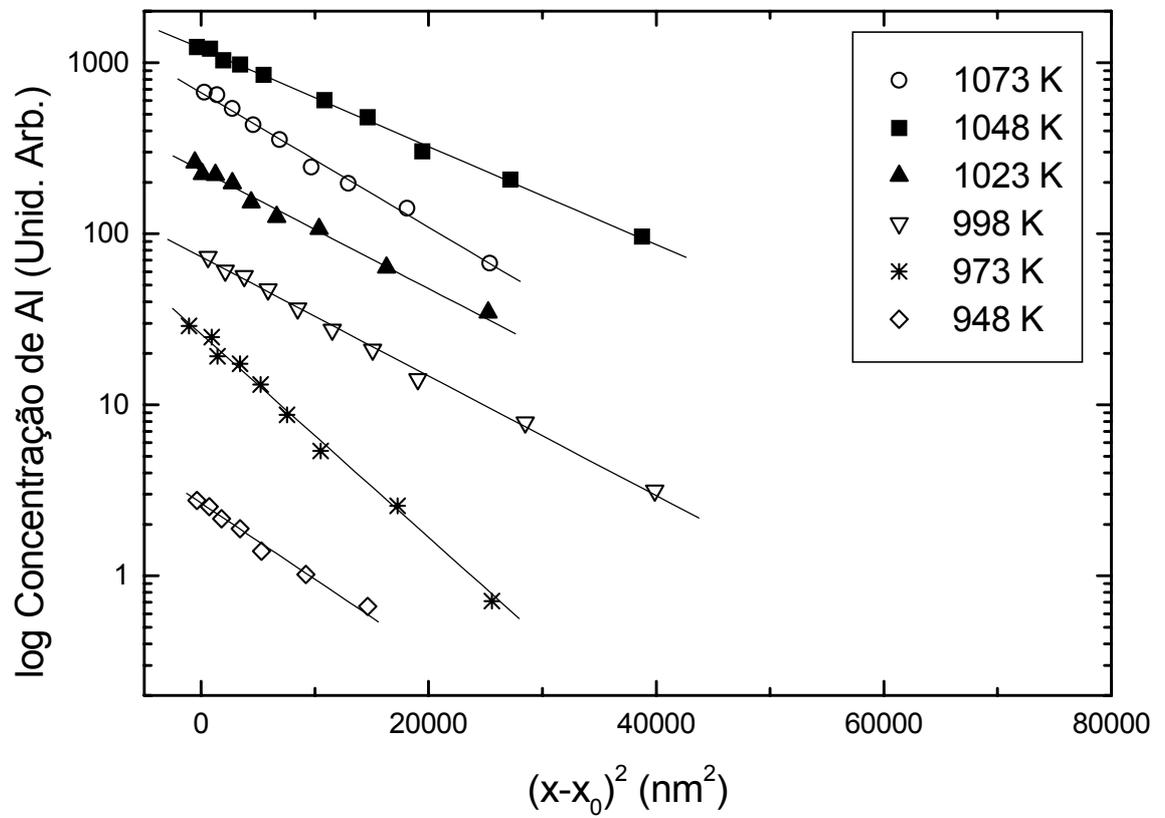


Fig. 4.9 : Perfis de penetração correspondentes aos últimos tempos de recozimento para cada temperatura estudada.

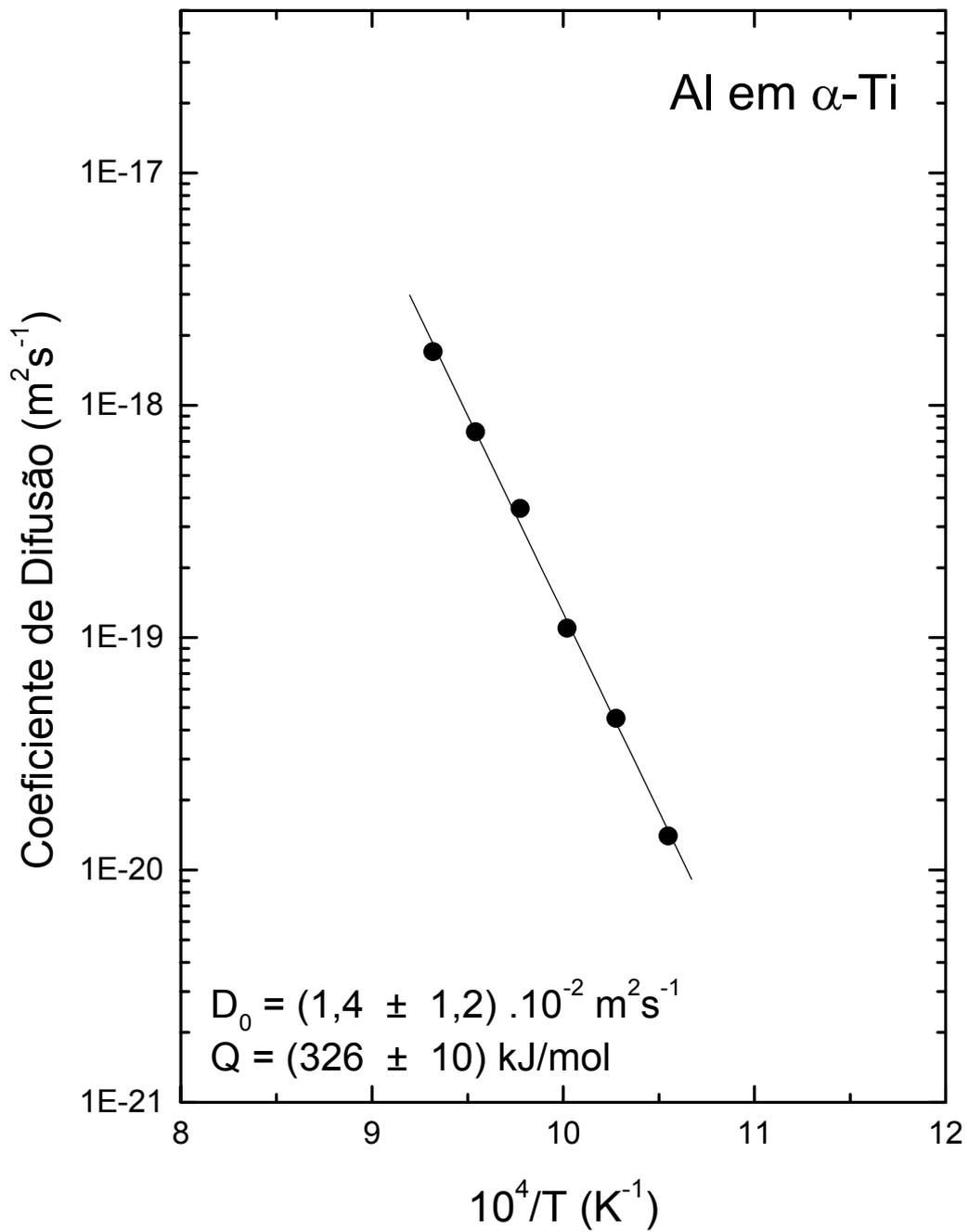


Fig. 4.10 : Representação de Arrhenius para a difusão de Al em α -Ti.

CAPÍTULO V

Discussão e Conclusões

5.1 Discussão

O objetivo dessa seção é discutir os resultados obtidos no presente trabalho e compará-los com as medidas já realizadas para autodifusão em α -Ti.

5.1.1 Análise Geral

Acredita-se que o mecanismo de vacâncias é predominante nos casos de autodifusão e de difusão de impurezas substitucionais. Próximo à temperatura de fusão, espera-se que os coeficientes de difusão das impurezas substitucionais não difiram em mais de uma ordem de grandeza daqueles observados para a autodifusão. Mais precisamente, quando os parâmetros de difusão estão entre os seguintes limites:

$$0,1 \leq D_0^{\text{imp}} / D_0^{\text{self}} \leq 10 \quad \text{e} \quad 0,75 \leq Q_{\text{imp}} / Q_{\text{self}} \leq 1,2 ,$$

onde o índice *imp* refere-se à impureza e o índice *self* refere-se à autodifusão, pode-se dizer que o mesmo mecanismo opera para a difusão da impureza e para a autodifusão.

Nossos resultados para os sistemas Ag-Ti e Al-Ti indicam que tanto a Ag como o Al difundem em α -Ti seguindo uma representação linear de Arrhenius, nos intervalos de 823 a 1073 K e 948 a 1073 K, respectivamente. Tal comportamento é similar ao observado nos estudos anteriores sobre a difusão em α -Ti, para os casos de Hf [34, 35], Au [36], Zr [37], Pb [38], Sn [39], In [40], Pd [41] e para a autodifusão estudada por Köppers et al. [8]. Um resumo desses dados pode ser observado na tabela 5.1, onde para cada caso são apresentados os fatores pré-exponenciais D_0 e as energias de ativação Q obtidos. Também estão incluídos

na tabela 5.1 os resultados para a difusão de Ag obtidos por Taguchi et al. [43] e para a difusão de Al obtidos por Pokoev et al. [45], Räsänen et al. [44] e Köppers et al. [8].

<i>Difusor</i>	<i>Referência</i>	<i>Valor de D_0 ($m^2 s^{-1}$)</i>	<i>Valor de Q (kJ/mol)</i>
Ti	[8]	$5,9 \times 10^{-3}$	303
Pb	[38]	$5,0 \times 10^{-6}$	260
Au	[36]	$1,9 \times 10^{-5}$	260
Ag	Este trabalho	$1,0 \times 10^{-4}$	279
	[43]	$6,5 \times 10^{-6}$	240
Hf ^a	[34, 35]	$2,3 \times 10^{-5}$	270
Sn	[39]	$4,0 \times 10^{-3}$	338
In	[40]	$2,0 \times 10^{-6}$	260
	[8]	$3,1 \times 10^{-3}$	330
Ga	[8]	$2,1 \times 10^{-3}$	295
Al	[8]	$6,6 \times 10^{-3}$	330
	Este trabalho	$1,4 \times 10^{-2}$	326
	[45]	$9,7 \times 10^{-9}$	115
	[44]	$7,4 \times 10^{-11}$	156
Zr	[37]	$4,3 \times 10^{-3}$	304
Pd	[41]	$2,8 \times 10^{-3}$	264

Tab. 5.1 : Resumo dos trabalhos de difusão realizados em α -Ti.

^a O valor citado é o resultado combinado dos dados referidos em [34, 35].

A análise dos dados expostos na tabela 5.1 mostra alguns aspectos interessantes: com exceção do estudo sobre a difusão de Ag da referência [43] e dos primeiros estudos da difusão de Al [44, 45], todas as energias de ativação Q situam-se em um intervalo entre 260 e 340 kJ/mol, e os fatores pré-exponenciais em um intervalo de $5,0 \times 10^{-6}$ a $1,4 \times 10^{-2} m^2/s$.

5.1.2 Sistema Ag-Ti

Conforme citamos anteriormente, nossos valores de $Q = 279$ kJ/mol e $D_0 = 1 \times 10^{-4}$ para a difusão de Ag em α -Ti estão dentro do intervalo de valores normais para impurezas substitucionais. O mesmo não ocorre com os trabalhos prévios realizados por Mirassou et al. [42] e Taguchi et al. [43]. Como ambos trabalhos foram realizados num intervalo estreito de altas temperaturas (de 1053 a 1147 K [42], e de 980 a 1120 K [43]), é difícil fazer uma comparação significativa entre o nosso trabalho e os anteriores. Os gráficos de Arrhenius correspondentes aos três trabalhos são mostrados na figura 5.1. Devemos, porém, salientar que no trabalho de Mirassou et al. [42] foram usadas as técnicas de radiotraçador e microseccionamento, e uma vez que as amostras usadas eram policristais de α -Ti, é bem possível que um efeito de difusão por borda de grão tenha influenciado os resultados finais, gerando coeficientes de difusão maiores que os esperados para difusão no bulk.

Por outro lado, Taguchi et al. [43] mediram os coeficientes de interdifusão em um sistema binário sólido-solução e depois extrapolaram os coeficientes à diluição infinita a partir da relação entre estes e os coeficientes de interdifusão medidos. Como as amostras de α -Ti usadas no trabalho deles não eram de alta pureza, acreditamos que a diferença entre os coeficientes de difusão obtidos no trabalho deles e os coeficientes obtidos no nosso trabalho sejam devidas ao diferente grau de impurezas presente nas amostras, uma vez que usamos amostras de alta pureza. Vale lembrar que um estudo realizado por Pérez et al. [39] constatou que os valores do coeficiente de difusão D , para a difusão de Sn em α -Ti, dependem fortemente da pureza da matriz de α -Ti.

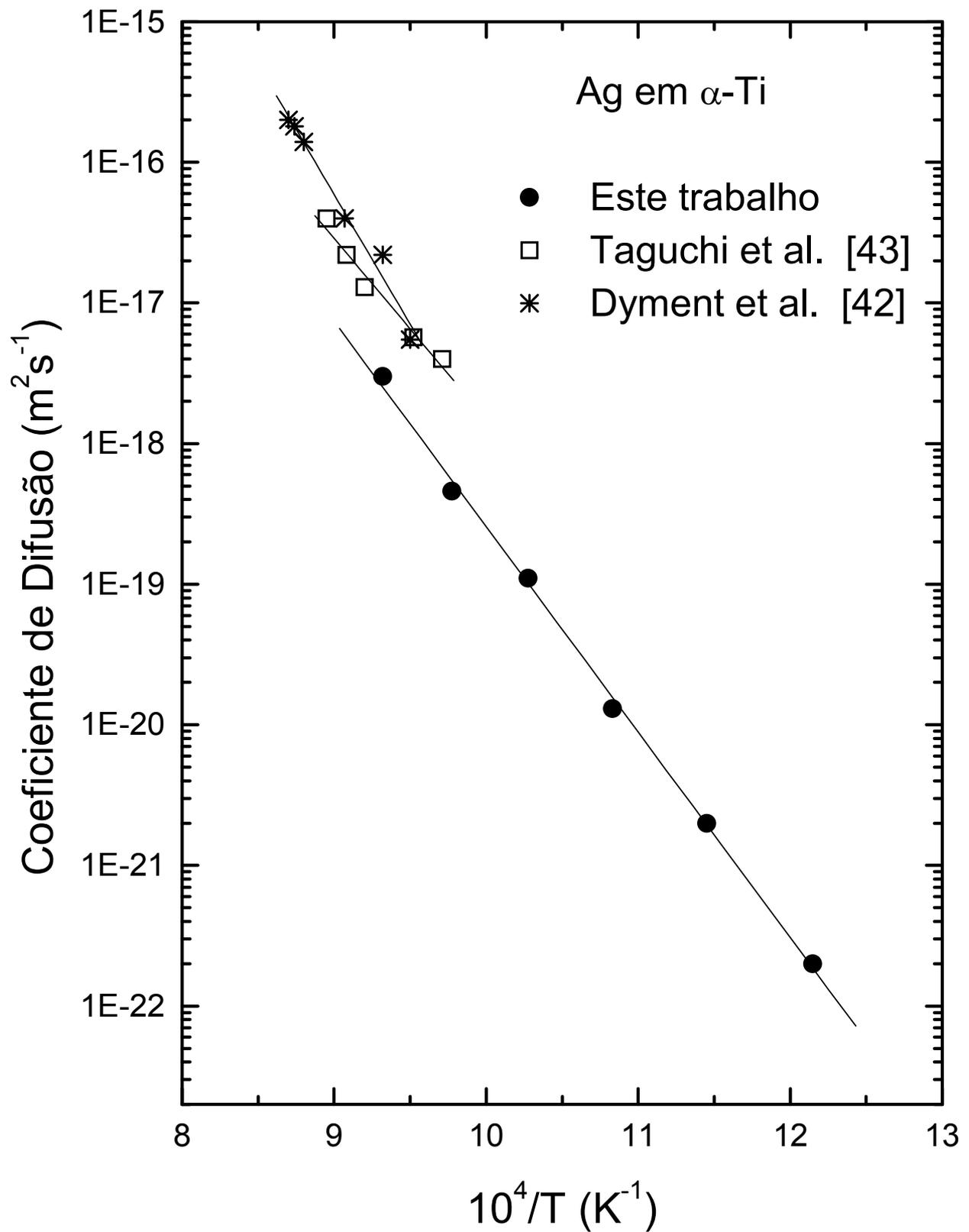


Fig. 5.1 : Gráficos de Arrhenius referentes aos trabalhos realizados para estudar a difusão de Ag em α -Ti.

5.1.3 Sistema Al-Ti

Para o caso da difusão de Al em α -Ti, nossos valores de $Q = 326$ kJ/mol e $D_0 = 1,4 \times 10^{-2}$ também estão dentro do intervalo de valores normais para impurezas substitucionais.

O primeiro dos trabalhos anteriores, realizado por Pokoev et al. [45], utilizando a técnica de difração de raios X, apresenta uma energia de ativação de 115 kJ/mol, característica da difusão de impurezas intersticiais. Posteriormente, Räsänen et al. [44], empregando a técnica de análise por reação nuclear (NRA), obtiveram uma energia de ativação um pouco diferente, 156 kJ/mol, mas com coeficientes de difusão aproximadamente 10^4 vezes menores que os de Pokoev et al. [45]. Mais recentemente, num cuidadoso experimento, Köppers et al. [8] utilizaram a técnica de espectrometria de massa de íons secundários (SIMS) para obter uma energia de ativação bastante diferente, de 346 kJ/mol, característica da difusão de impurezas substitucionais. Além disso, ao usarem amostras de diferentes teores de impureza (de pure a ultra-high pure), encontraram uma dependência do comportamento difusional com a concentração de impurezas da amostra. Os gráficos de Arrhenius correspondentes aos três estudos mais recentes sobre a difusão de Al em α -Ti podem ser observados na figura 5.2 .

Nossos resultados concordam qualitativamente com os de Köppers et al. [8], como pode ser verificado pelas energias de ativação similares obtidas em ambos trabalhos, as quais são características de um comportamento substitucional. Porém, uma comparação entre nosso trabalho e o de Köppers et al. [8] mostra que nossos coeficientes de difusão são sistematicamente maiores que os obtidos por eles . Para uma mesma temperatura, a diferença oscila entre um fator 3 e 5, sendo que essa diferença não segue uma dependência com a temperatura. Não sabemos ao certo a razão dessa diferença, ficando a questão em aberto. A princípio, tal diferença não deveria ser atribuída ao grau de pureza das amostras, uma vez que nossas amostras do grupo 2 têm um grau de pureza semelhante ao das amostras mais puras usadas por Köppers et al. [8].

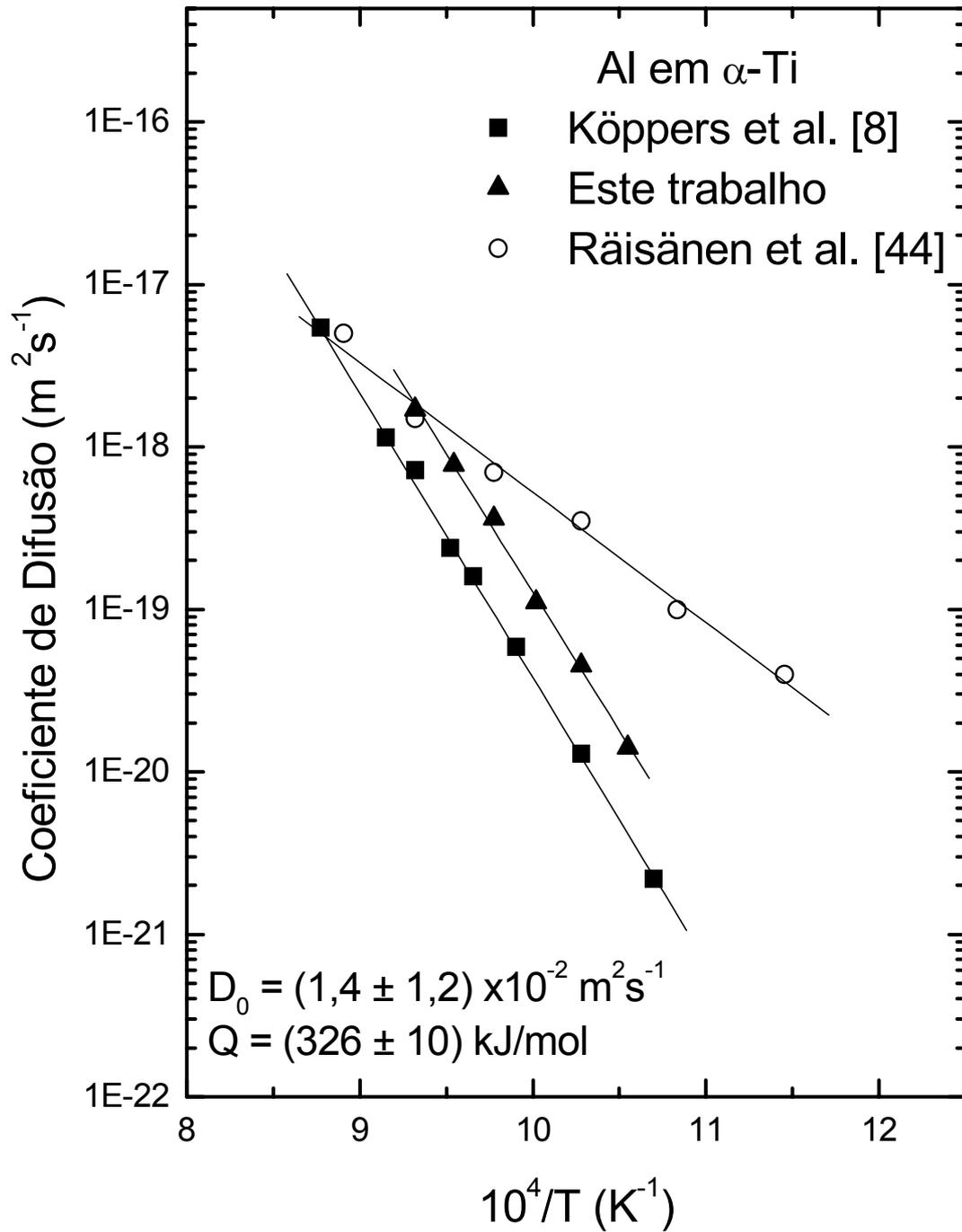


Fig. 5.2 : Gráficos de Arrhenius referentes aos trabalhos realizados para estudar a difusão de Al em α -Ti.

Finalmente, é importante destacar que quase todos os elementos estudados mostram coeficientes de difusão, para temperaturas próximas a temperatura de fusão T_m da matriz, que se situam dentro de uma estreita região, onde a diferença entre eles não excede uma ordem de grandeza – ver figura 5.3. As exceções são o Sn, que se mostra um difusor lento, apresentando a mais alta energia de ativação entre os elementos estudados ($Q = 338$ kJ/mol), e o Pd, que apresenta um caráter difusional misto (intersticial / substitucional), conforme mostram os estudos de canalização realizados por Behar et al. [41], que indicam que enquanto 70% dos átomos de Pd ficam em posições substitucionais, os outros 30% ficam em posições intersticiais.

Conforme podemos ver na figura 5.3, que representa o resumo de todos os dados já publicados para difusão em α -Ti, não existe uma correlação entre o coeficiente de difusão, a massa e o raio atômico de cada elemento, tornando-se, portanto, esse ponto, uma questão ainda em aberto.

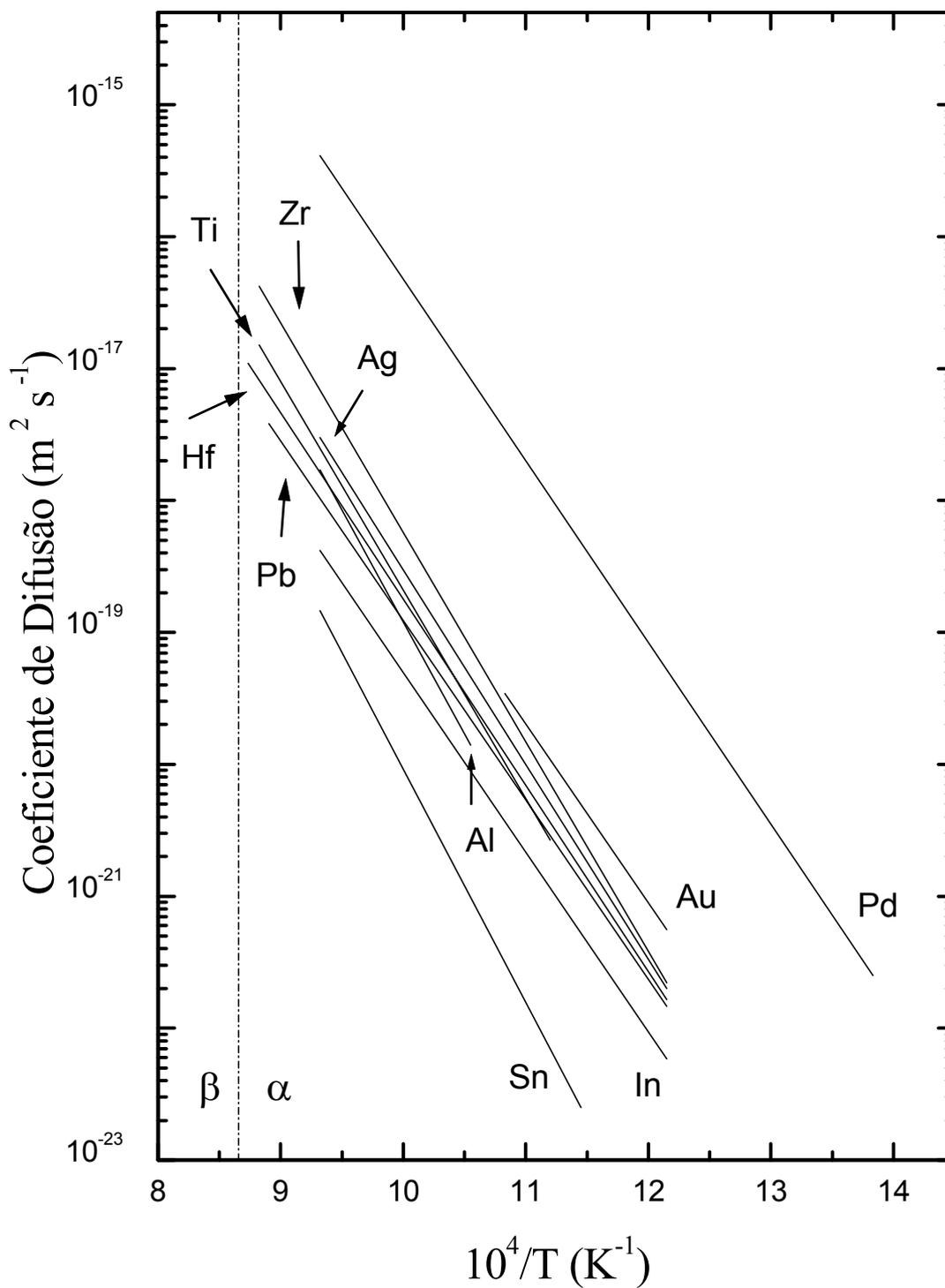


Fig. 5.3: Gráfico de Arrhenius para diferentes elementos difundentes em α -Ti, onde Ti refere-se à autodifusão obtida em [8].

5.2 Conclusões

Após realizar várias séries de medidas e analisar cuidadosamente os resultados, concluímos que tanto a Ag como o Al realmente difundem seguindo uma representação linear de Arrhenius, nos intervalos de temperatura de 823 a 1073 K e 948 a 1073 K, respectivamente, com parâmetros típicos esperados para um comportamento difusional substitucional normal. Esse resultado é coerente com as regras empíricas sobre dissolução e difusão de um soluto em um dado solvente. Os valores encontrados foram $Q = 279$ kJ/mol e $D_0 = 1 \times 10^{-4}$ para a difusão de Ag em α -Ti, e $Q = 326$ kJ/mol e $D_0 = 1,4 \times 10^{-2}$ para a difusão de Al em α -Ti.

Nossos valores para a difusão de Ag discordam razoavelmente das medidas realizadas anteriormente, mas como as técnicas e os intervalos de temperatura empregados são diferentes, é difícil fazer uma comparação significativa.

Já nossos valores para a difusão do Al estão em acordo qualitativo com os de Köppers et al. [8], porém há uma diferença nos valores dos coeficientes de difusão obtidos para cada temperatura. Não sabemos à que essa diferença é devida, sendo possível que o fato de técnicas diferentes terem sido empregadas pode ser uma causa.

Como ambos os elementos são mais leves que o Sn, e ambos apresentam uma difusão mais rápida, assim como outros elementos mais pesados que o Sn, estudados anteriormente, concluímos que o Sn realmente é uma exceção em relação às impurezas cujas retas na representação de Arrhenius estão agrupadas.

Também ressaltamos que uma comparação do presente trabalho com dados anteriormente publicados não mostra evidências de uma possível correlação entre os coeficientes de difusão e os parâmetros típicos dos elementos difundentes.

Finalmente, devemos enfatizar que ainda não está claro qual é a influência das impurezas presentes na matriz sobre o processo difusional, quando são usadas amostras de α -Ti de diferentes graus de pureza. Acreditamos que investigações subsequentes são necessárias para esclarecer esse ponto.

APÊNDICE A

Poder de Freamento Nuclear e Eletrônico e o Potencial ZBL

i. Poder de Freamento Nuclear

Esse tipo de transferência de energia se baseia em colisões elásticas e governa a direção do íon espalhado e do átomo alvo que recua. Aplicando-se as leis de conservação de energia e momentum, é possível estabelecer uma relação simples entre o ângulo de espalhamento no referencial do centro de massa (CM) e a energia transferida ao átomo alvo [22]

$$T = \frac{4E_0 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)} \sin^2(\theta_{CM} / 2) \quad , \quad (\text{A.1})$$

onde considera-se que o átomo alvo está inicialmente em repouso, que M_I é a massa do íon que incide com uma energia E_0 e que M_2 é a massa do alvo. Usando o conceito de seção de choque diferencial de um dado evento de espalhamento, chega-se à seguinte expressão para o poder de freamento :

$$\left. \frac{dE}{dx}(E) \right|_n = \nu_T \left(\int_{\text{possiveis eventos}} d\sigma T \right)_{E_0=E} \quad , \quad (\text{A.2})$$

onde $d\sigma$ é a seção de choque diferencial do evento, T é a energia transferida ao átomo alvo durante o evento e ν_T é a densidade volumétrica de átomos no alvo. Os eventos em

questão dizem respeito a uma situação específica do projétil após o espalhamento. No caso em análise, os eventos são aqueles onde o íon colide com um parâmetro de impacto entre b e $b + db$ (definido como a distância transversal de incidência entre o íon e o centro espalhador), vindo a ser espalhado em uma posição angular entre θ_{CM} e $d\theta_{CM}$ em relação à direção de incidência (supondo simetria azimutal, ou seja, φ qualquer). Um esquema da colisão de dois corpos no sistema do laboratório e no centro de massa pode ser visto na figura A.1. Usando-se o conceito de parâmetro de impacto, obtém-se a seguinte relação para a seção de choque diferencial de tais eventos :

$$d\sigma = b d\varphi db \quad . \quad (A.3)$$

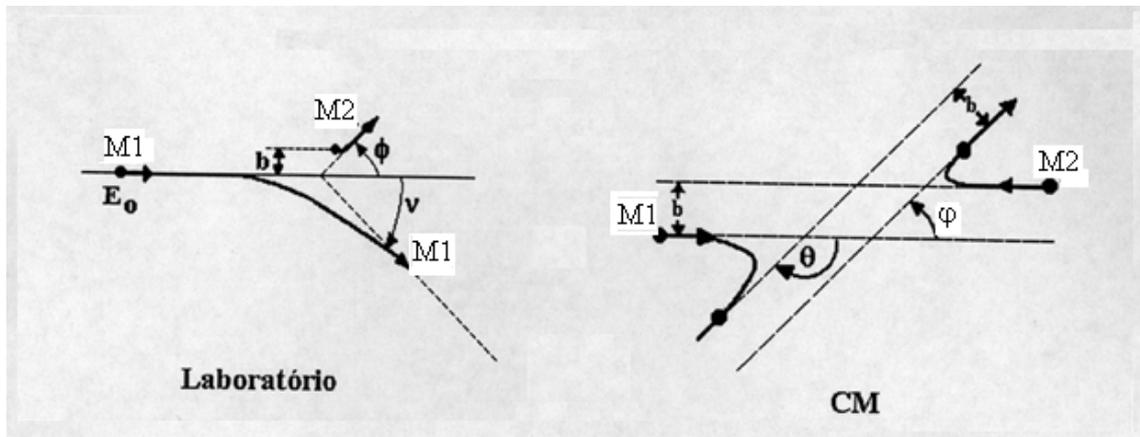


Fig. A.1 : Colisão de dois corpos nos referenciais do laboratório e do centro de massa.

Introduzindo-se (A.3) em (A.2), e considerando-se a simetria azimutal do problema, chegamos à expressão :

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_n = 2\pi v_T \int b T(b) db \quad (A.4)$$

É mais usual empregar o conceito de seção de choque de freamento ϵ^1 por ser

um parâmetro independente da densidade volumétrica de átomos no alvo. Ele está relacionado com o poder de freamento pela seguinte equação :

$$\frac{dE}{dx} = \nu_T \varepsilon(E) \quad . \quad (\text{A.5})$$

Em termos da seção de choque de freamento, a equação (A.4) passa a ser escrita como :

$$\varepsilon_n(E) = 2\pi \int bT(b)db \quad . \quad (\text{A.6})$$

Para relacionar agora o ângulo de espalhamento θ_{CM} com o parâmetro de impacto, a fim de obter $T = T(b)$, usa-se a expressão :

$$\theta_{CM} = \pi - 2 \int_{r_{min}}^{\infty} \frac{bdr}{r^2 \sqrt{[1 - V(r)/E_C - b^2/r^2]}} \quad , \quad (\text{A.7})$$

onde $V(r)$ é o potencial de espalhamento e E_C é a energia cinética inicial no movimento relativo, que coincide com a energia cinética inicial no referencial CM ($E_C = M_C V_0^2$; $M_C = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$). A expressão (A.7) é chamada de *integral de espalhamento* e é válida para potenciais de espalhamento centrais. Ela nos mostra que, para obtermos $\theta_{CM} = \theta_{CM}(b)$ (e conseqüentemente $T = T(b)$), é fundamental o conhecimento do potencial de espalhamento $V(r)$.

A dificuldade nesse processo é que cada sistema projétil-alvo tem o seu próprio potencial $V(r)$. Os núcleos, tanto do projétil como dos átomos do alvo, possuem uma densidade eletrônica externa que blindas as cargas nucleares positivas, de maneira que o potencial Coulombiano puro $V_C = Z_1 Z_2 e^2 / r$ não é mais válido. Define-se, então, uma função de blindagem $\Phi(r)$, tal que, a uma certa distância relativa r entre os núcleos, ela forneça a razão entre o potencial $V(r)$ e o potencial Coulombiano, ou seja :

1 - É comum na literatura encontrar a letra S para denotar seção de choque de freamento. Aqui optou-se pela letra grega ε , seguindo a convenção da referência [21].

$$\Phi(r) = \frac{V(r)}{Z_1 Z_2 e^2 / r} \Rightarrow V(r) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \right) \cdot \Phi(r) \quad . \quad (\text{A.8})$$

Através dessa definição, o problema passa a ser o de determinar a função de blindagem $\Phi(r)$. Desde o início do estudo da interação íons-matéria, admitiu-se ser possível encontrar uma função de blindagem *universal*, isto é, trabalhava-se em termos de um raio efetivo x , onde tal função de blindagem, $\Phi = \Phi(x)$, seria universalmente definida para todas as combinações projétil-alvo.

As características de um particular sistema projétil-alvo encontrariam-se implícitas exclusivamente na definição do raio reduzido $x = r/a$. Dito de outra maneira, cada combinação projétil-alvo apresentaria o seu próprio "*comprimento de blindagem*" $a = a(Z_1, Z_2)$. Eis algumas funções de blindagem que foram sugeridas :

$$\Rightarrow \text{Bohr [63]} : \Phi = \exp(-x)$$

$$\Rightarrow \text{Moliere [64]} : \Phi = 0,35 \cdot \exp(-0,3x) + 0,55 \cdot \exp(-1,2x) + 0,1 \cdot \exp(-6x)$$

$$\Rightarrow \text{Lenz - Jensen [65, 66]} : \Phi = 0,7466 \cdot \exp(-1,038x) + 2,433 \cdot \exp(-0,3876x) + 0,01018 \cdot \exp(-0,206x)$$

$$\Rightarrow \text{Thomas - Fermi [67]} : \Phi = [1 + (x^3/144)^{\lambda/3} \Gamma^{-3/\lambda}]^{-3/\lambda}, \text{ onde } \lambda = 0,8034$$

Sendo que os comprimentos de blindagem mais utilizados até 1985 eram os propostos por :

$$\Rightarrow \text{Bohr} : a = \frac{a_0}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)}$$

$$\Rightarrow \text{Firsov} : a = \frac{0,8853 a_0}{\left(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2} \right)^{3/2}}$$

$$\Rightarrow \text{Lindhard : } a = \frac{0,8853a_0}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{1/2}}$$

Atualmente, a função de blindagem mais usada é a que foi proposta por Ziegler, Biersack e Littmark (ZBL). Ela foi obtida pelo seguinte procedimento:

- i) das 8×10^3 possíveis combinações projétil-alvo, foram selecionadas aleatoriamente na tabela periódica o equivalente a 6% do total (522 combinações);
- ii) usou-se um modelo teórico para o cálculo das funções blindagem, baseado na avaliação de integrais que envolvem distribuições eletrônicas de cargas dos átomos. Essas distribuições eletrônicas são orbitais atômicos de Hartree-Fock para o átomo isolado;
- iii) posteriormente, verificou-se que o comprimento de blindagem mais adequado seria :

$$a_U = \frac{0,8853a_0}{\left(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23}\right)} , \quad (\text{A.9})$$

que resulta na figura A.2, com a seguinte função blindagem (linha cheia da figura A.3) :

$$\begin{aligned} \Phi_U = & 0,1818.\exp(-3,2x) + 0,5099.\exp(-0,9423x) + 0,2802.\exp(-0,4028x) \\ & + 0,2817.\exp(-0,2016x) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Para testar o grau de exatidão dessa função blindagem, ela e mais alguns dos potenciais teóricos mencionados anteriormente foram comparados [68] com 106 potenciais determinados experimentalmente, e o resultado está ilustrado na tabela A.1.

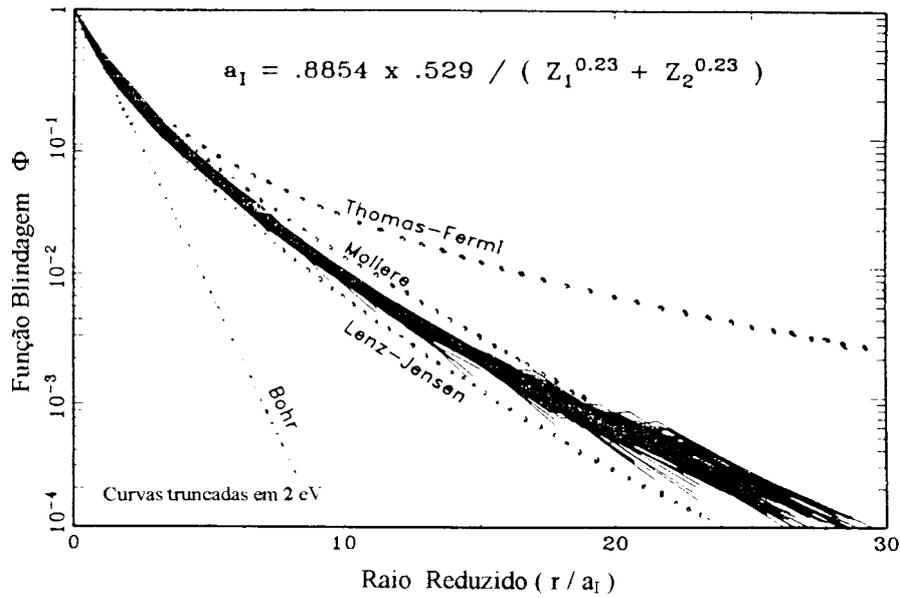


Fig. A.2 : Curva das funções blindagem obtidas para os 522 pares projétil alvo. As linhas tracejadas correspondem às funções blindagem sugeridas historicamente.

A função blindagem (A.10) pode ser usada para calcular a seção de choque de freamento (A.6). Um conjunto de pontos discretos foi obtido avaliando-se numericamente a expressão (A.6). Esses pontos discretos foram então ajustados por uma expressão analítica. A expressão sugerida por ZBL [22], que fornece a seção de choque universal é :

$$\varepsilon_n(E_0) = \frac{8,462 \times 10^{-15} Z_1 Z_2 S_n'}{(M_1 + M_2)(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})} \frac{\text{eV}}{\text{at./cm}^2} \quad (\text{A.11})$$

onde S_n' é a seção de choque de freamento reduzida, dada por :

$$S_n' = \frac{\ln(1 + 1,1383 \epsilon)}{2[\epsilon + 0,1321 \epsilon^{0,21226} + 0,19593 \epsilon^{0,5}]} \quad \text{para } \epsilon \leq 30$$

$$S_n' = \frac{\ln \epsilon}{2 \epsilon} \quad \text{para } \epsilon > 30$$

onde ϵ é uma energia reduzida², definida por :

2 : a notação mais usual é ϵ , mas aqui ϵ está reservado para denotar seção de choque de freamento.

$$\epsilon = \frac{32,53 M_2 E_0}{Z_1 Z_2 (M_1 + M_2) (Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})}$$

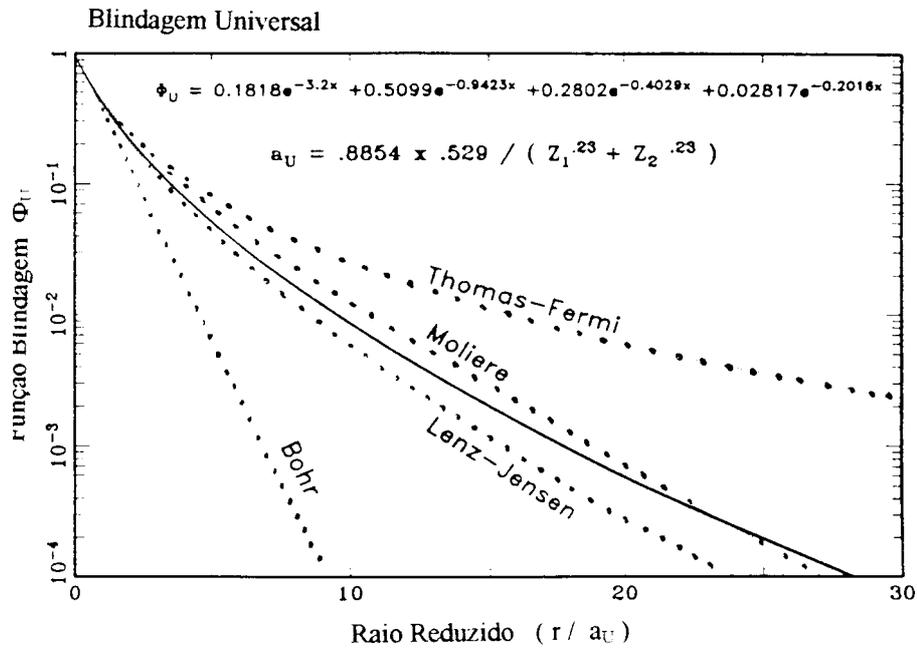


Fig. A.3 : A curva sólida é a função blindagem universal obtida por ajuste de uma série de exponenciais à família de curvas da figura A.1. As linhas tracejadas correspondem às funções blindagem sugeridas historicamente.

Potencial V(r)	Comprimento de Blindagem	Desvio Padrão Teórico/Experimental
Moliere	Firsov	237%
Lenz-Jensen	Firsov	142%
Universal	Universal	5%

Tabela A.1 : Comparação dos potenciais de Moliere, Lenz-Jensen e universal (ZBL) com potenciais determinados experimentalmente.

ii. Poder de Freamento Eletrônico

O poder de freamento eletrônico pode ser descrito de modos distintos, dependendo da faixa em que se enquadra a energia do projétil. Conforme é apresentado na figura 2.1 do capítulo II, é conveniente dividir a escala de energia em três regiões: energias altas, intermediárias e baixas. Na região de energias altas, o mecanismo principal de perda de energia é a interação do íon, totalmente ionizado, com os elétrons do alvo. Já na região de energias baixas, o projétil e o alvo estão praticamente neutros, e o processo de freamento possui um caráter "friccional". Na região de energias intermediárias, esses dois mecanismos participam competitivamente, tendo em vista que trata-se da interação de um íon parcialmente ionizado com os átomos do alvo, e a situação se torna mais complicada.

- **Região de energias altas:** Nessa situação admite-se que o projétil está totalmente ionizado. Considera-se, então, uma colisão entre uma partícula rápida de carga Z_1 e um átomo de número atômico Z_2 . A primeira solução completa foi apresentada por Bethe, em 1930, sendo que até hoje ela é a mais adequada para o caso de colisões em altas energias não relativísticas. Nessa situação, um evento passa a ser considerado como uma transição eletrônica de um autoestado de energia $|n_0\rangle$ para um autoestado de energia $|n\rangle$, onde o conseqüente espalhamento do projétil ocorre dentro de um ângulo sólido $d\Omega$, ao redor de uma dada posição angular. Dentro desse ponto de vista, Bethe [69, 70, 71] mostrou que :

$$\varepsilon_e = \left(\frac{4\pi Z_1^2 Z_2 e^4}{m_e v_1^2} \right) \ln \left(\frac{2m_e v_1^2}{\langle I \rangle} \right) , \quad (\text{A.12})$$

onde m_e é a massa do elétron, v_1 é a velocidade do projétil e $\langle I \rangle$ é chamado de energia média de ionização que caracteriza o alvo.

A expressão (A.12) é adequada para a faixa de energias elevadas (> 200 keV/u.m.a.) não relativísticas, quando assume-se um valor experimental para $\langle I \rangle$.

Isso porque os cálculos da energia média de ionização $\langle I \rangle$ a partir de primeiros princípios são difíceis, e os modelos propostos [72, 73] levam a valores que diferem bastante dos valores experimentais. No entanto, um procedimento de escalonamento pode ser adotado como uma alternativa para o cálculo do poder de freamento eletrônico. A relação de Bethe pode ser reescrita como :

$$\varepsilon_e = \left(\frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} \right) B \quad , \quad (\text{A.13})$$

onde $B = Z_T \ln(2m_e v_1^2 / \langle I \rangle)$ é uma função apenas da velocidade do projétil e de propriedades do material alvo. Vamos obter agora, através de (A.13), a razão entre os poderes de freamento de dois projéteis distintos Z_1' e Z_1 :

$$\frac{\varepsilon_e(Z_1')}{\varepsilon_e(Z_1)} = \frac{\left(\frac{4\pi (Z_1')^2 e^4}{m_m (v_1')^2} \right) B(Z_2', v_1')}{\left(\frac{4\pi (Z_1)^2 e^4}{m_m (v_1)^2} \right) B(Z_2, v_1)}$$

que, para *um mesmo meio* ($Z_2' = Z_2$), e na *mesma velocidade de projéteis* ($v_1' = v_1$) chega-se à seguinte relação de escalonamento :

$$\varepsilon_e(Z_1') = \left(\frac{Z_1'}{Z_1} \right)^2 \varepsilon_e(Z_1) \quad , \quad (\text{A.14})$$

Essa equação é de muita utilidade, uma vez que ela permite a determinação do poder de freamento de outros projéteis *no mesmo alvo* com base em um valor experimental já existente, observando que ela é válida somente quando os projéteis possuem *a mesma velocidade* no meio.

- Região de energias intermediárias: Até aqui o projétil foi considerado como um átomo de carga Z_1 totalmente ionizado. Esse é o caso para projéteis com velocidades muito maiores que a velocidade orbital dos elétrons do alvo. Quando o projétil começa a tornar-se mais lento, a probabilidade de captura de um elétron começa a aumentar. Dessa maneira, quando um íon está se movendo com uma velocidade

comparável com a velocidade orbital dos elétrons, seu estado de carga flutuará nas suas sucessivas colisões com os átomos do alvo. Devido ao grande número de colisões, uma situação de equilíbrio é esperada, de tal modo que a relação (A.14) continua a ser válida, mas agora em termos de uma carga efetiva Z^{ef} . De fato, a análise de dados experimentais nessa faixa de energia nos mostra que existe uma forte correlação entre o freamento de íons distintos a uma mesma velocidade e em um mesmo alvo, conforme pode ser visto na figura A.3 . O problema agora reside em encontrar uma expressão apropriada para o cálculo dessas cargas efetivas Z^{ef} .

O íon mais apropriado para o escalonamento seria o próton. Suponhamos que, a partir de resultados experimentais, temos conhecimento do valor da seção de choque de freamento do próton em um determinado meio e a uma certa velocidade.

Desta maneira, podemos obter o valor da seção de choque de freamento nessa mesma velocidade e meio para qualquer projétil através de :

$$\varepsilon_e(HI) = \left(\frac{Z_{HI}^{ef}}{Z_H^{ef}} \right)^2 \varepsilon_e(H) \quad , \quad (A.15)$$

onde HI e H denotam o íon pesado e o próton, respectivamente. A hipótese adotada por ZBL é manter $Z_H^{ef} = 1$, apesar de ser um ponto polêmico na literatura a determinação de uma velocidade mínima, abaixo da qual o elétron começa a apresentar alguma ligação com o hidrogênio. Vamos definir a fração de carga efetiva γ por :

$$Z_{HI}^{ef} = \gamma Z_{HI} \quad . \quad (A.16)$$

Acrescentando-se essas definições a (A.15), obtém-se a seguinte relação de escalonamento :

$$\varepsilon_e(HI) = \gamma^2 Z_{HI}^2 \varepsilon_e(H) \quad . \quad (A.17)$$

Para o cálculo de γ , ZBL construíram um modelo baseado nas idéias de Kreussler, Varelas e Brandt [74] e Brandt e Kitagawa (BK) [75]. Segundo BK, a fração

de carga efetiva γ é uma função de parâmetros tais como : Λ , que é um comprimento de blindagem característico da distribuição de densidade eletrônica por eles usada; e q , que é a fração de ionização, definida por $q = (Z_{proj\acute{e}til} - N) / Z_{proj\acute{e}til}$, onde N é o número de elétrons que permanecem no projétil. A função $\gamma = \gamma(\Lambda, q)$ fornecida pela teoria BK é :

$$\gamma = q + (1 + q) \frac{(V_0/V_F)^2}{2} \ln \left[1 + \left(\frac{2\Lambda V_F}{a_0 V_0} \right)^2 \right]. \quad (\text{A.18})$$

A função q foi obtida por ZBL através de ajustes aos dados de poder de freamento disponíveis. Para tanto, eles fizeram uso de 10000 dados experimentais que forneciam valores de ε_{HI} e da equação $\gamma^2 = \varepsilon_{HI} / (Z_{HI}^2 \varepsilon_H)$. A função empírica que eles obtiveram através desse ajuste consiste na expansão :

$$q = 1 - \exp [0,803y_r^{0,83} - 1,3167y_r^{0,6} - 0,38157 y_r - 0,008983 y_r^2], \quad (\text{A.19})$$

onde y_r é a velocidade efetiva do íon, definida como :

$$y_r = \frac{V_r}{V_0 Z_{HI}^{2/3}}, \quad (\text{A.20})$$

onde V_r é a velocidade relativa do projétil em relação à velocidade dos elétrons do alvo, e é definida pelas equações :

$$V_r = V_{HI} \left(1 + \frac{V_F}{5V_{HI}^2} \right) \quad \text{se } V_{HI} \geq V_F$$

$$V_r = \frac{3V_F}{4} \left[1 + \left(\frac{2V_{HI}^2}{3V_F^2} \right) - \frac{1}{15} \left(\frac{V_{HI}}{V_F} \right)^4 \right] \quad \text{se } V_{HI} < V_F$$

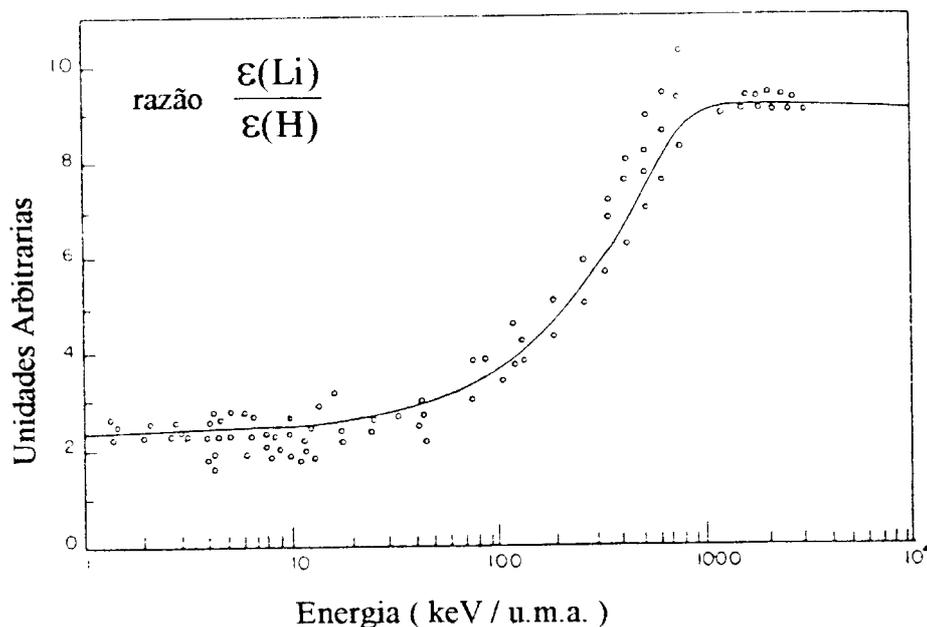


Fig. A.4 : Razão $\varepsilon(\text{Li})/\varepsilon(\text{H})$ em função da energia. A razão é a perda de energia dos íons de lítio em relação à perda de energia dos prótons no mesmo material, quando eles se movem com a mesma velocidade.

- **Região de energias baixas:** Agora nós estamos trabalhando com velocidades de íons incidentes menores que a velocidade de Fermi V_F dos elétrons do alvo através do qual eles penetram. Como a velocidade de Fermi dos sólidos geralmente situa-se entre $0,7$ e $1,3.V_0$ (V_0 é a velocidade de Bohr), isso significa que a velocidade dos íons é menor que 30 keV/u.m.a. . Nessa situação nós estaremos admitindo que a maioria dos elétrons do alvo movem-se muito mais rapidamente que os íons, portanto suas colisões com os íons não implicam em perda de energia direta.

Dentro desse ponto de vista, Firsov [76] propôs um modelo no qual ambos o átomo-projétil e o átomo-alvo são considerados como átomos de Thomas-Fermi, cujos *elétrons* trocam momentum, produzindo uma força resistiva sobre o projétil. Devido à indistinguibilidade dos elétrons, nós podemos considerar a troca de momentum como a

troca de elétrons de um átomo para outro, ou seja, as nuvens eletrônicas dos dois átomos se superpõem. Desse modo, um elétron que originalmente pertencia a um átomo, repentinamente passa a pertencer a outro átomo. Essa mudança repentina de átomo carrega junto um momentum $m_e \mathbf{u}$, sendo \mathbf{u} a velocidade relativa entre os átomos.

A força resistiva é então calculada pelo fluxo eletrônico de um sistema para outro. Para isso, Firsov considerou um plano hipotético, perpendicular à linha que une os dois núcleos, e em uma posição ditada pelo potencial de Thomas-Fermi. Mesmo nessa rápida exposição do que consiste o modelo de Firsov (que também não é o único), fica bem claro que o processo de freamento é bem diferente daqueles das regiões de energias altas e intermediárias. Antes, ele era resultado de uma transferência de energia diretamente por colisão do projétil com um elétron; agora, o freamento não se dá por colisões de fato, mas sim por uma espécie de processo friccional. Como resultado, o modelo de Firsov fornece uma *dependência linear* da seção de choque de freamento com a velocidade. Tal dependência também é verificada por outros modelos, tais como o de Lindhard e Scharff [77].

A seguir apresentaremos uma síntese do procedimento proposto por ZBL para o cálculo do poder de freamento eletrônico, apresentando de uma maneira sistemática as principais equações e critérios adotados.

- Poder de Freamento Eletrônico para Íons Leves ($Z \leq 2$)

Os chamados íons leves são as partículas α e o hidrogênio. Como já foi mencionado, a seção de choque de freamento para o hidrogênio $\varepsilon_e(H)$ é obtida diretamente por ajuste dos dados experimentais para cada elemento alvo. Para energias abaixo de 25 keV, é mais conveniente usar as seguintes dependências com a velocidade: - se o átomo alvo apresenta $Z_2 \leq 6$, então $\varepsilon_e \propto v^{0,5}$; - se $Z_2 > 6$, então $\varepsilon_e \propto v^{0,9}$.

Já para se obter a seção de choque de freamento do Hélio $\varepsilon_e(H)$, continua-se a adotar uma relação de escalonamento, tal que :

$$\gamma^2 = \frac{1}{4} \frac{\varepsilon_e(He)}{\varepsilon_e(H)} \quad ,$$

mas de um ponto de vista um pouco diferente. Devido à grande quantidade de valores de $\varepsilon_e(\text{He})$ obtidos experimentalmente, ultrapassando inclusive ao número existente para o hidrogênio, é mais conveniente definir γ^2_{He} pela equação acima e efetuar um ajuste diretamente com os dados experimentais disponíveis, em vez de se adotar a teoria BK para o seu cálculo. Uma forma funcional simples para γ^2_{He} foi obtida como :

$$\gamma^2 = 1 - \exp \left[- \sum_{i=0}^5 a_i \ln(E)^i \right]$$

onde $a_0 = 0,2865$; $a_1 = 0,1266$; $a_2 = 0,001429$; $a_3 = 0,02402$; $a_4 = -0,01135$ e $a_5 = 0,0175$. Quando a energia atinge valores abaixo de 2 keV, uma dependência linear com a velocidade é adotada.

- Poder de Freamento Eletrônico para Íons Pesados ($Z > 2$)

Para os íons chamados pesados ($Z > 2$), temos que :

→ A base do cálculo consiste na relação de escalonamento

$$\varepsilon_e(HI) = \gamma^2 Z_{HI}^2 \varepsilon_e(H) \Big|_{\text{no mesmo meio}}$$

onde são 2 os parâmetros de entrada :

- a) a seção de choque de freamento eletrônico para o hidrogênio $\varepsilon_e(H, V)$ na mesma velocidade e no mesmo meio;
- b) a fração de carga efetiva do projétil γ .

- $\varepsilon_e(H, V)$ é obtida através de ajustes de dados experimentais de seção de choque de freamento em cada meio;
- A fração de carga γ é calculada a partir da equação (A.18), adaptada por ZBL justamente para operar tanto em faixas de energias médias como elevadas (≥ 30 keV/u.m.a.);
- Para velocidades baixas, a dependência linear com a velocidade começa a ser dominante, sendo mais eficiente então abandonar a relação de escalonamento ("scaling"). Três critérios são então sugeridos para o abandono da relação :

- i) se a velocidade efetiva do íon for tal que $y_r \leq 0,13$, sendo y_r dado por (A.20). É justificado porque a maioria dos 10000 pontos experimentais encontram-se na faixa $y_r \geq 0,13$;
- ii) $y_r \leq 1 / (Z_1)^{2/3}$;
- iii) $V_r \leq V_F$, V_r definido por (A.21)

As duas últimas condições são impostas pelos limites mais baixos das expansões usadas na teoria BK. Quando qualquer uma dessas condições é satisfeita, a seção de choque de freamento ainda é calculada pela relação de escalonamento nesta velocidade de transição. A partir daí, a seção de choque de freamento para projéteis mais lentos é então reduzida proporcionalmente ao decréscimo da velocidade, até atingir o valor nulo na velocidade zero.

Resumindo, o cálculo do poder de freamento é realizado independentemente com base em dois processos físicos distintos, denominados poder de freamento *nuclear* e *eletrônico*, sendo o valor final obtido pela soma dessas duas contribuições. O cálculo do poder de freamento nuclear é feito por intermédio da seção de choque de freamento universal (equação (A.11)). O cálculo do poder de freamento eletrônico, por sua vez, baseia-se no uso da relação de escalonamento (A.17), tanto para energias altas quanto para intermediárias, e no uso da dependência linear entre o poder de freamento eletrônico e a velocidade do íon para valores de $V^2 / 2$ inferiores a aproximadamente 30 keV.

Esses cálculos podem ser incluídos tanto em métodos de Monte Carlo como em programas analíticos. Como exemplo, temos os programas TRIM e PRAL [22]. O primeiro faz uso de métodos de Monte Carlo que simulam o processo de interação de íons com a matéria passo a passo. Dessa maneira, além dos quatro momentos da distribuição de íons implantados, ele nos fornece perfis de danos ocasionais no material (vacâncias e ionização). O programa PRAL, por sua vez, calcula apenas alcances e desvios da distribuição iônica, através de métodos analíticos.

APÊNDICE B

Polimento das Amostras

Primeiramente, as amostras são lixadas. Cada amostra é fixada a um suporte cilíndrico, o qual é ajustado a uma mesa que permite uma exposição controlada e uniforme da superfície da amostra ao lixamento. Foram usadas lixas 800 e 1000, colocadas sobre o prato de uma politriz com rotações ajustáveis (de 0 a 600 r.p.m.). Durante essa fase, deve-se exercer a menor pressão possível sobre a amostra, a fim de evitar que a mesma seja demasiadamente riscada. Antes de prosseguir com o polimento, deve-se efetuar uma lavagem cuidadosa, com água destilada, do conjunto amostra-suporte-mesa.

Depois, as amostras são polidas. O polimento mecânico é realizado em conjunto com um ataque químico, para melhorar a eficiência do processo. Nessa etapa, deve-se usar um prato imóvel com pano de polimento Strauer no lugar das lixas. A solução usada para o ataque químico deve ser preparada sobre o pano. Ela é constituída de dicromato de amônia calcinado diluído em ácido fluorídrico a 0,5%. A composição não é exata, sendo que o ponto ideal é atingido no próprio ato do polimento. A escassez de ácido fluorídrico torna a mistura muito pastosa, podendo ocorrer a formação de grãos que irão arranhar a amostra. Por outro lado, o excesso de HF provoca o surgimento de manchas na superfície da amostra, as quais podem ser eliminadas com a continuidade do processo. Nessa etapa também deve-se exercer a mínima pressão possível sobre a amostra, pelo mesmo motivo citado anteriormente. Logo iniciada essa etapa, a amostra passa a exibir um certo grau de refletividade que aumenta com o passar do tempo, até a amostra estar devidamente polida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CRANK, J. *The mathematics of diffusion*. Oxford: Claredon Press, 1975.
- [2] SHEWMON, P. G. *Diffusion in solids*. New York: McGraw-Hill, 1963.
- [3] PHILIBERT, J. *Atom movements: diffusion and mass transport in solids*. Les Ulis: Editions de Physique, 1957.
- [4] BUTKOV, E. *Física matemática*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.
- [5] FIRSOV, O. B. A qualitative interpretation of the mean electron excitation energy in atomic collisions. *Sov. Phys. JETP*, New York, v. 36, n. 5, p. 1076-1080, Nov. 1959.
- [6] LINDHARD, J.; SCHARFF, M. Energy dissipation by ions in the keV region. *Phys. Rev.*, New York, v. 124, n. 1, p. 128-130, Oct. 1961.
- [7] HÔRVATH, J.; DYMENT, F.; MEHRER, H. Anomalous self-diffusion in a single crystal of α -zirconium. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 126, n. 3, p. 206-214, Nov. 1984.
- [8] KÖPPERS, M.; DERDAU, D.; FRIESEL, M.; HERZIG, Chr. Self-diffusion and Group III (Al, Ga, In) Solute Diffusion in hcp Titanium. *Defect Diffus. Forum*, Zurich, v. 143, p. 43-48, 1997.
- [9] RÄISÄNEN, J.; KEINONEN, J. Diffusion of Al in ion-implanted α -Zr and α -Hf. *Appl. Phys. A*, Berlin, v. 36, n. 4, p. 175-178, Apr. 1985.
- [10] DYMENT, F.; BEHAR, M.; DHERS, H.; GRANDE, P. L.; SAVINO, E.; ZAWISLAK, F. C. Diffusion of Hf in α -Zr. *Appl. Phys. A*, Berlin, v. 51, n. 1, p. 29-33, July 1990.
- [11] HAHN, H.; AVERBACK, R. S.; ROTHMAN, S. J. Diffusivities of Ni, Zr, Au, and Cu in amorphous Ni-Zr alloys. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 33, n. 12, p. 8825-8828, June 1986.
- [12] BOKSTHEIN, B. S. *Difusion en metales*. Moscú: Mir, 1978.
- [13] ANTHONY, T. R.; TURNBULL, D. Interstitial diffusion of gold and silver in indium. *Phys. Rev.*, New York, v. 151, n. 2, p. 495-498, Nov. 1966.
- [14] MILLER, J. W. Diffusion of interstitial solute-vacancy pairs in a dilute alloy. *Phys. Rev.*, New York, v. 188, n. 3, p. 1074-1080, Dec. 1969.
- [15] FRANK, F. C.; TURNBULL, D. Mechanism of diffusion of copper in germanium. *Phys. Rev.*, New York, v. 104, n. 3, p. 617-618, Nov. 1956.

- [16] BETHE, H. A. Molière's theory of multiple scattering. *Phys. Rev.*, New York, v. 89, n. 6, p. 1256-1266, Mar. 1953.
- [17] HUME-ROTHERY, A.; RAYNOR, G. V. *The structure of metals and alloys*. London: Ed. Richard Clay, 1954.
- [18] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976.
- [19] GLASSTONE, S.; LAIDLER, K. J.; EYRING, H. *The theory of rate processes: the kinetic of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena*. New York: McGraw-Hill, 1941.
- [20] COMPAAN, K.; HAVEN, Y. Correlation factors for diffusion in solids 2: indirect interstitial mechanism. *Trans. Faraday Soc.*, London, v. 54, n. 10, p. 1498-1508, 1958.
- [21] BORG, R. J.; DIENES, G. J. *An introduction to solid state diffusion*. San Diego: Academic Press, 1988.
- [22] KIDSON, G. V. On the anomalous self-diffusion in body-centered cubic zirconium. *Can. J. Phys.*, Ottawa, v. 41, n. 10, p.1563-1570, Oct. 1963.
- [23] RÄISÄNEN, J.; ANTTILA, A.; KEINONEN, J. Diffusion of aluminium in ion-implanted α -Ti. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 57, n. 2, p. 613-614, Jan. 1985.
- [24] HERZIG, Chr. Diffusion and soft phonons in bcc metals. In: LASKAR, A. L.; et al. (Eds.) *Diffusion in materials*. Dordrecht: Kluwer Academic, 1990.
- [25] HERZIG, C.; KOHLER, U. On the anomalous self-diffusion in bcc Titanium. *Phys. Status Solidi B*, Berlin, v. 144, n. 1, p. 243-251, Nov. 1993.
- [26] DYMENT, F.; LIBANATI, C. M.; FAINSTEIN, D. Comments on self-diffusion in alpha Zirconium. *Scripta Metall. Mater.*, Oxford, v. 2, n. 4, p. 201-204, 1968.
- [27] HOOD, G. M.; SCHULTZ, R. J. Tracer diffusion in α -Zr. *Acta Metall.*, Elmsford, v. 22, n. 4, p. 459-464, Apr. 1974.
- [28] HOOD, G. M. Diffusion and vacancy properties of alpha-Zr. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 139, n. 3, p. 179-184, July 1986.
- [29] HOOD, G. M. Point defect diffusion in α -Zr. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 159, p. 149-175, Oct. 1988.
- [30] MILLER, J. W. Enhancement of lead self-diffusivity by gold and silver additions. *Phys. Rev. B*, New York, v. 2, n. 6, p. 1624-1630, Sept. 1970.
- [31] HOOD, G. M. The anomalous self-diffusion in alpha-Zr. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 135, n. 2/3, p. 292-295, 1985.

- [32] FRANK, W. Rapid-pair-enhanced diffusion in α -Zr and its integration into the point-defect scenario in h.c.p. metals. *Philos. Mag. A*, London, v. 63, n. 5, p. 897-913, May 1991.
- [33] HOOD, G. M. Diffusion of Ti in α -Zr single-crystals. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 217, n. 3, p. 229-232, Dec. 1994.
- [34] BEHAR, M.; DYMENT, F.; PÉREZ, R. A.; SANTOS, J. H. R. dos; MALTEZ, R. L.; SAVINO, E. J. Hafnium diffusion in α -Ti. *Philos. Mag. A*, London, v. 63, n. 5, p. 967-972, May 1991.
- [35] PÉREZ, R. A.; DYMENT, F.; BERMUDEZ, G. G.; SOMACAL, S.; ABRIOLA, D. Measurements of Hf diffusion in α -Ti by HIRBS. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 207, p. 221-227, Dec. 1993.
- [36] SANTOS, J. H. R. dos; FICHTNER, P. F. P.; BEHAR, M.; PÉREZ, R. A.; DYMENT, F. Au diffusion in α -Ti. *Appl. Phys. A*, Berlin, v. 58, n. 5, p. 453-456, May 1994.
- [37] PÉREZ, R. A.; DYMENT, F.; MATZKE, H. J.; LINKER, G.; DEHERS, H. Zr diffusion in α -Ti measured by RBS and HIRBS. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 217, n. 1/2, p. 48-53, Nov. 1994.
- [38] MIRASSOU, M.; PÉREZ, R. A.; DYMENT, F.; SANTOS, J. H. R. dos; BEHAR, M. RBS study of diffusion of implanted lead in α -titanium. *Scri. Mater.*, Tarrytown, v. 34, n. 10, p. 1537-1542, 1996.
- [39] PÉREZ, R. A.; BEHAR, M.; DYMENT, F. Diffusion study of Sn implanted in α -Ti. *Philos. Mag. A*, London, v. 75, n. 4, p. 993-1004, Apr. 1997.
- [40] PÉREZ, R. A.; SOARES, M. R. F.; BEHAR, M.; DYMENT, F. Indium diffusion study in α -titanium. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 249, p. 52-57, Sept. 1997.
- [41] BEHAR, M.; SOARES, M. R. F.; DYMENT, F.; PÉREZ, R. A.; BALART S. Diffusion of paladium in alpha-Ti studied by means of Rutherford back-scattering and channelling techniques. *Philos. Mag. A*, London, v. 80, n. 6, p. 1319-1334, June 2000.
- [42] MIRASSOU, M. L.; PÉREZ, R. A.; DYMENT, F. Diffusion of substitutional solutes in α -Ti measured by RBS and HIRBS. *Defect Diffus. Forum*, Uetikon, v. 143, p. 67-72, 1997.
- [43] TAGUCHI, O.; IIJIMA, Y. Diffusion of copper, silver and gold in α -titanium. *Philos. Mag. A*, London, v. 72, n. 6, p. 1649-1655, Dec. 1995.
- [44] HOOD, G. M.; ZOU, H.; SCHULTZ, R. J.; ROY, J. A.; JACKMAN, J. A. Hf diffusion in pure and ultrapure alpha-Zr. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 189, n. 2, p. 226-230, July 1992.
- [45] INOKUTI, M.; DEHMER, J. L.; BAER, T.; HANSON, J. D. Oscillator-strength moments, stopping powers, and total inelastic-scattering cross sections of all

atoms through strontium. *Phys. Rev. A*, New York, v. 23, n. 1, p. 95-109, Jan. 1981.

- [46] GRANDE, P. L.; ZAWISLAK, F. C.; FINK, D.; BEHAR, M. Range parameters study of medium-heavy ions implanted into light substrates. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 61, n. 3, p. 282-290, Sept. 1991.
- [47] ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon Press, 1985. v. 1.
- [48] KUMAKHOV, M. A.; KUMAROV, F. F. *Energy loss and ion ranges in solids*. New York: Gordon and Breach, 1981.
- [49] BIRSACK, J. P.; ZIEGLER, J. F. The stopping and range of ions in solids. In: RYSSEL, H. (Ed.) *Ion implantation techniques*. Berlin: Springer-Verlag, 1982. cap. 10.
- [50] HIRVONEN, J. K. *Treatise on materials science and technology*. New York: Academic Press, 1980. v. 18.
- [51] BIRSACK, J. P.; HAGGMARK, L. G. A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v.174, n.1/2, p. 257-269, Aug. 1980.
- [52] LINDHARD, J.; SHARFF, M. Energy loss in matter by fast particles of low charge. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk.*, Copenhagen, v. 27, n. 15, p. 1-31, 1953.
- [53] THOMPSON, M. W. *Defects and radiation damage in metals*. Cambridge: Cambridge University Press, 1969.
- [54] NASTASI, M.; MAYER, J. W. Ion beam mixing in metallic and semiconductor materials. *Mat. Sci. Eng. R.*, Amsterdam, v. 12, n. 1, p. 1-52, May 1994.
- [55] CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. *Backscattering spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [56] LEAVITT, J. A.; WELLER, M. R.; MCINTYRE Jr., L. C. Backscattering spectrometry. In: TESSMER, J. R.; NASTASI, M. (Eds.) *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995. cap. 4.
- [57] MARION, J. B. *Classical dynamics of particles and systems*. New York: Academic Press, 1970.
- [58] ZIEGLER, J. F.; CHU, J. W. Stopping cross sections and backscattering factors for ^4He ions in matter $Z = 1-92$, $E(^4\text{He}) = 400-4000$ keV. *At. Data Nucl. Data Tables*, New York, v. 13, n. 5, p. 463-489, May 1974.
- [59] ZIEGLER, J. F. *The stopping power of ions in matter*. New York: Pergamon Press, 1977. v. 4.

- [60] BEHAR, M.; FICHTNER, P. F. P.; GRANDE, P. L.; ZAWISLAK, F. C. Ranges in Si and lighter mono and multi-element targets. *Mat. Sci. Eng. R.*, Amsterdam, v. 15, n. 1/2, p. 1-83 July 1995.
- [61] MURRAY, J. L. Calculation of the titanium-aluminium phase-diagram. *Metall. Trans. A*, Warrendale, v. 19, n. 2, p. 243-247, Feb. 1998.
- [62] HASEGAWA, M.; KOIBE, S.; HIRABAYASHI, M.; HIGASHIGACHI, Y.; KURAMOTO, E.; KITAGIMA, K. Recovery of defects in titanium. In: TAKAMARA, J. L.; DOYAMA, M.; KIRITANI, M. (Eds.) *Point defects and defect interactions in metals*. Amsterdam: North Holland, 1982. p. 695.
- [63] BOHR, N. The penetration of atomic particles through matter. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk.*, Copenhagen, v. 18, n. 8, p. 1-144, 1948.
- [64] MOLIERE, G. Theorie der streuung schneller geladener teilchen I. einzelstreuung am abgeschirmten Coulomb-Feld. *Z. Naturforsch A*, Wiesbaden, v. 2, n. 3, p. 133-145, Mar. 1947.
- [65] DEHMER, J. L.; INOKUTI, M.; SAXON, R. P. Systematics of moments of dipole oscillator-strength distributions for atoms of the first and second row. *Phys. Rev. A*, New York, v. 12, n. 1, p. 102-121, July 1975.
- [66] KREUSSLER, S.; VARELAS, C.; BRANDT, W. Target dependence of effective projectile charge in stopping powers. *Phys. Rev. B*, New York, v. 23, n. 1, p. 82-84, Jan. 1981.
- [67] MARCH, N. H. An improved approximate analytic solution of the Thomas-Fermi equation for atoms. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, London, v. 46, n. 2, p. 356-357, Apr. 1950.
- [68] O'CONNOR, D. J.; BIERSACK, J. P. Comparison of theoretical and empirical interatomic potentials. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 15, n. 1-2, p. 14-19, Apr. 1986.
- [69] BRANDT, W.; KITAGAWA, M. Effective stopping-power charges of swift ions in condensed matter. *Phys. Rev. B*, New York, v. 25, n. 9, p. 5631-5637, May 1982.
- [70] BETHE, H.; ASHKIN, J. Passage of radiation through matter. In: SEGRÉ, E. (Ed.) *Experimental nuclear physics*. New York: John Wiley, 1953. v. 1.

APÊNDICE A

Poder de Freamento Nuclear e Eletrônico e o Potencial ZBL

i. Poder de Freamento Nuclear

Esse tipo de transferência de energia se baseia em colisões elásticas e governa a direção do íon espalhado e do átomo alvo que recua. Aplicando-se as leis de conservação de energia e momentum, é possível estabelecer uma relação simples entre o ângulo de espalhamento no referencial do centro de massa (CM) e a energia transferida ao átomo alvo [22]

$$T = \frac{4E_0 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2(\theta_{CM} / 2) \quad , \quad (\text{A.1})$$

onde considera-se que o átomo alvo está inicialmente em repouso, que M_I é a massa do íon que incide com uma energia E_0 e que M_2 é a massa do alvo. Usando o conceito de seção de choque diferencial de um dado evento de espalhamento, chega-se à seguinte expressão para o poder de freamento :

$$\left. \frac{dE}{dx}(E) \right|_n = v_T \left(\int_{\text{possiveis eventos}} d\sigma T \right)_{E_0=E} \quad , \quad (\text{A.2})$$

onde $d\sigma$ é a seção de choque diferencial do evento, T é a energia transferida ao átomo alvo durante o evento e v_T é a densidade volumétrica de átomos no alvo. Os eventos em

questão dizem respeito a uma situação específica do projétil após o espalhamento. No caso em análise, os eventos são aqueles onde o íon colide com um parâmetro de impacto entre b e $b + db$ (definido como a distância transversal de incidência entre o íon e o centro espalhador), vindo a ser espalhado em uma posição angular entre θ_{CM} e $d\theta_{CM}$ em relação à direção de incidência (supondo simetria azimutal, ou seja, φ qualquer). Um esquema da colisão de dois corpos no sistema do laboratório e no centro de massa pode ser visto na figura A.1. Usando-se o conceito de parâmetro de impacto, obtém-se a seguinte relação para a seção de choque diferencial de tais eventos :

$$d\sigma = b d\varphi db \quad . \quad (A.3)$$

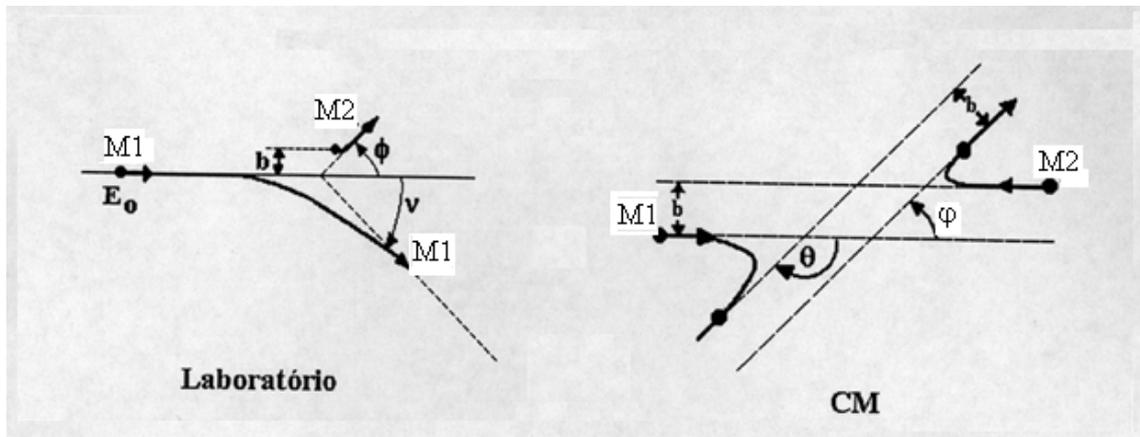


Fig. A.1 : Colisão de dois corpos nos referenciais do laboratório e do centro de massa.

Introduzindo-se (A.3) em (A.2), e considerando-se a simetria azimutal do problema, chegamos à expressão :

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_n = 2\pi v_T \int b T(b) db \quad (A.4)$$

É mais usual empregar o conceito de seção de choque de freamento ϵ^1 por ser

um parâmetro independente da densidade volumétrica de átomos no alvo. Ele está relacionado com o poder de freamento pela seguinte equação :

$$\frac{dE}{dx} = \nu_T \varepsilon(E) \quad . \quad (\text{A.5})$$

Em termos da seção de choque de freamento, a equação (A.4) passa a ser escrita como :

$$\varepsilon_n(E) = 2\pi \int bT(b)db \quad . \quad (\text{A.6})$$

Para relacionar agora o ângulo de espalhamento θ_{CM} com o parâmetro de impacto, a fim de obter $T = T(b)$, usa-se a expressão :

$$\theta_{CM} = \pi - 2 \int_{r_{min}}^{\infty} \frac{bdr}{r^2 \sqrt{[1 - V(r)/E_C - b^2/r^2]}} \quad , \quad (\text{A.7})$$

onde $V(r)$ é o potencial de espalhamento e E_C é a energia cinética inicial no movimento relativo, que coincide com a energia cinética inicial no referencial CM ($E_C = M_C V_0^2$; $M_C = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$). A expressão (A.7) é chamada de *integral de espalhamento* e é válida para potenciais de espalhamento centrais. Ela nos mostra que, para obtermos $\theta_{CM} = \theta_{CM}(b)$ (e conseqüentemente $T = T(b)$), é fundamental o conhecimento do potencial de espalhamento $V(r)$.

A dificuldade nesse processo é que cada sistema projétil-alvo tem o seu próprio potencial $V(r)$. Os núcleos, tanto do projétil como dos átomos do alvo, possuem uma densidade eletrônica externa que blindas as cargas nucleares positivas, de maneira que o potencial Coulombiano puro $V_C = Z_1 Z_2 e^2 / r$ não é mais válido. Define-se, então, uma função de blindagem $\Phi(r)$, tal que, a uma certa distância relativa r entre os núcleos, ela forneça a razão entre o potencial $V(r)$ e o potencial Coulombiano, ou seja :

1 - É comum na literatura encontrar a letra S para denotar seção de choque de freamento. Aqui optou-se pela letra grega ε , seguindo a convenção da referência [21].

$$\Phi(r) = \frac{V(r)}{Z_1 Z_2 e^2 / r} \Rightarrow V(r) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \right) \cdot \Phi(r) \quad . \quad (\text{A.8})$$

Através dessa definição, o problema passa a ser o de determinar a função de blindagem $\Phi(r)$. Desde o início do estudo da interação íons-matéria, admitiu-se ser possível encontrar uma função de blindagem *universal*, isto é, trabalhava-se em termos de um raio efetivo x , onde tal função de blindagem, $\Phi = \Phi(x)$, seria universalmente definida para todas as combinações projétil-alvo.

As características de um particular sistema projétil-alvo encontrariam-se implícitas exclusivamente na definição do raio reduzido $x = r/a$. Dito de outra maneira, cada combinação projétil-alvo apresentaria o seu próprio "*comprimento de blindagem*" $a = a(Z_1, Z_2)$. Eis algumas funções de blindagem que foram sugeridas :

$$\Rightarrow \text{Bohr [63]} : \Phi = \exp(-x)$$

$$\Rightarrow \text{Moliere [64]} : \Phi = 0,35 \cdot \exp(-0,3x) + 0,55 \cdot \exp(-1,2x) + 0,1 \cdot \exp(-6x)$$

$$\Rightarrow \text{Lenz - Jensen [65, 66]} : \Phi = 0,7466 \cdot \exp(-1,038x) + 2,433 \cdot \exp(-0,3876x) + 0,01018 \cdot \exp(-0,206x)$$

$$\Rightarrow \text{Thomas - Fermi [67]} : \Phi = [1 + (x^3/144)^{\lambda/3} \gamma^{-3/\lambda}]^{-3/\lambda}, \text{ onde } \lambda = 0,8034$$

Sendo que os comprimentos de blindagem mais utilizados até 1985 eram os propostos por :

$$\Rightarrow \text{Bohr} : a = \frac{a_0}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)}$$

$$\Rightarrow \text{Firsov} : a = \frac{0,8853 a_0}{\left(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2} \right)^{3/2}}$$

$$\Rightarrow \text{Lindhard : } a = \frac{0,8853a_0}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{1/2}}$$

Atualmente, a função de blindagem mais usada é a que foi proposta por Ziegler, Biersack e Littmark (ZBL). Ela foi obtida pelo seguinte procedimento:

- i) das 8×10^3 possíveis combinações projétil-alvo, foram selecionadas aleatoriamente na tabela periódica o equivalente a 6% do total (522 combinações);
- ii) usou-se um modelo teórico para o cálculo das funções blindagem, baseado na avaliação de integrais que envolvem distribuições eletrônicas de cargas dos átomos. Essas distribuições eletrônicas são orbitais atômicos de Hartree-Fock para o átomo isolado;
- iii) posteriormente, verificou-se que o comprimento de blindagem mais adequado seria :

$$a_U = \frac{0,8853a_0}{\left(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23}\right)} , \quad (\text{A.9})$$

que resulta na figura A.2, com a seguinte função blindagem (linha cheia da figura A.3) :

$$\begin{aligned} \Phi_U = & 0,1818.\exp(-3,2x) + 0,5099.\exp(-0,9423x) + 0,2802.\exp(-0,4028x) \\ & + 0,2817.\exp(-0,2016x) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Para testar o grau de exatidão dessa função blindagem, ela e mais alguns dos potenciais teóricos mencionados anteriormente foram comparados [68] com 106 potenciais determinados experimentalmente, e o resultado está ilustrado na tabela A.1.

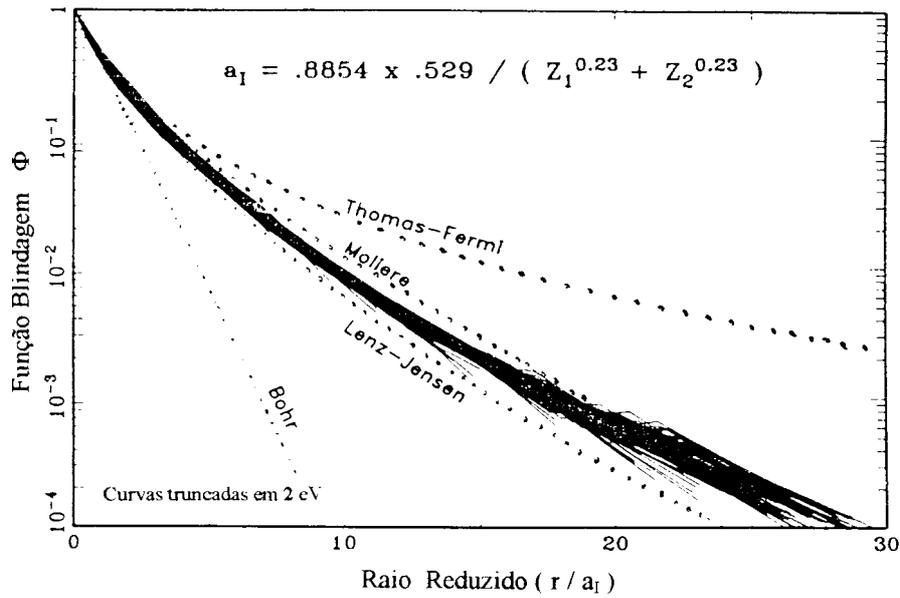


Fig. A.2 : Curva das funções blindagem obtidas para os 522 pares projétil alvo. As linhas tracejadas correspondem às funções blindagem sugeridas historicamente.

A função blindagem (A.10) pode ser usada para calcular a seção de choque de freamento (A.6). Um conjunto de pontos discretos foi obtido avaliando-se numericamente a expressão (A.6). Esses pontos discretos foram então ajustados por uma expressão analítica. A expressão sugerida por ZBL [22], que fornece a seção de choque universal é :

$$\varepsilon_n(E_0) = \frac{8,462 \times 10^{-15} Z_1 Z_2 S_n'}{(M_1 + M_2)(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})} \frac{\text{eV}}{\text{at./cm}^2} \quad (\text{A.11})$$

onde S_n' é a seção de choque de freamento reduzida, dada por :

$$S_n' = \frac{\ln(1 + 1,1383 \epsilon)}{2[\epsilon + 0,1321 \epsilon^{0,21226} + 0,19593 \epsilon^{0,5}]} \quad \text{para } \epsilon \leq 30$$

$$S_n' = \frac{\ln \epsilon}{2 \epsilon} \quad \text{para } \epsilon > 30$$

onde ϵ é uma energia reduzida², definida por :

2 : a notação mais usual é ϵ , mas aqui ϵ está reservado para denotar seção de choque de freamento.

$$\epsilon = \frac{32,53 M_2 E_0}{Z_1 Z_2 (M_1 + M_2) (Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})}$$

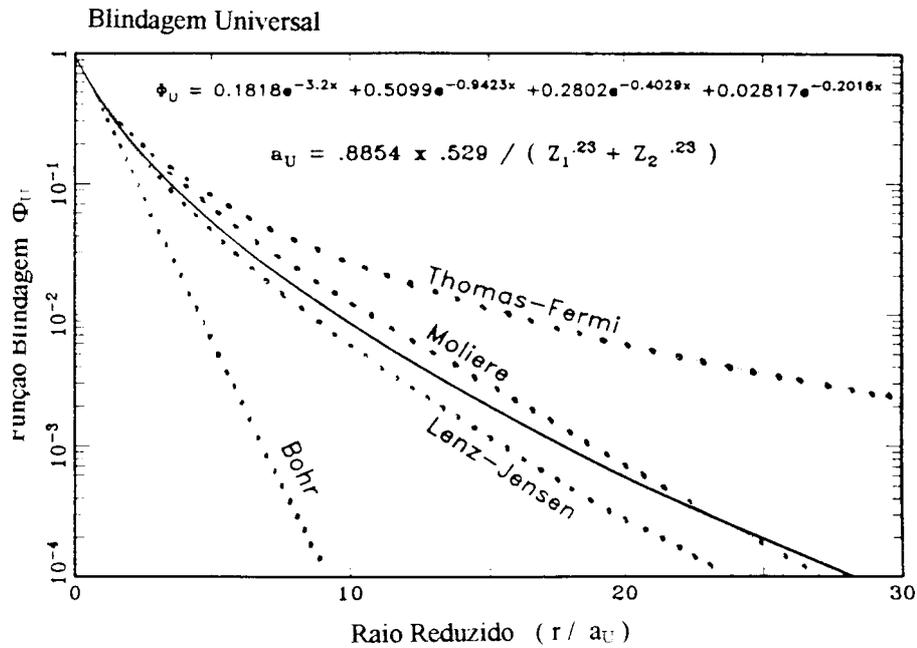


Fig. A.3 : A curva sólida é a função blindagem universal obtida por ajuste de uma série de exponenciais à família de curvas da figura A.1. As linhas tracejadas correspondem às funções blindagem sugeridas historicamente.

Potencial V(r)	Comprimento de Blindagem	Desvio Padrão Teórico/Experimental
Moliere	Firsov	237%
Lenz-Jensen	Firsov	142%
Universal	Universal	5%

Tabela A.1 : Comparação dos potenciais de Moliere, Lenz-Jensen e universal (ZBL) com potenciais determinados experimentalmente.

ii. Poder de Freamento Eletrônico

O poder de freamento eletrônico pode ser descrito de modos distintos, dependendo da faixa em que se enquadra a energia do projétil. Conforme é apresentado na figura 2.1 do capítulo II, é conveniente dividir a escala de energia em três regiões: energias altas, intermediárias e baixas. Na região de energias altas, o mecanismo principal de perda de energia é a interação do íon, totalmente ionizado, com os elétrons do alvo. Já na região de energias baixas, o projétil e o alvo estão praticamente neutros, e o processo de freamento possui um caráter "friccional". Na região de energias intermediárias, esses dois mecanismos participam competitivamente, tendo em vista que trata-se da interação de um íon parcialmente ionizado com os átomos do alvo, e a situação se torna mais complicada.

- **Região de energias altas:** Nessa situação admite-se que o projétil está totalmente ionizado. Considera-se, então, uma colisão entre uma partícula rápida de carga Z_1 e um átomo de número atômico Z_2 . A primeira solução completa foi apresentada por Bethe, em 1930, sendo que até hoje ela é a mais adequada para o caso de colisões em altas energias não relativísticas. Nessa situação, um evento passa a ser considerado como uma transição eletrônica de um autoestado de energia $|n_0\rangle$ para um autoestado de energia $|n\rangle$, onde o conseqüente espalhamento do projétil ocorre dentro de um ângulo sólido $d\Omega$, ao redor de uma dada posição angular. Dentro desse ponto de vista, Bethe [69, 70, 71] mostrou que :

$$\varepsilon_e = \left(\frac{4\pi Z_1^2 Z_2 e^4}{m_e v_1^2} \right) \ln \left(\frac{2m_e v_1^2}{\langle I \rangle} \right) , \quad (\text{A.12})$$

onde m_e é a massa do elétron, v_1 é a velocidade do projétil e $\langle I \rangle$ é chamado de energia média de ionização que caracteriza o alvo.

A expressão (A.12) é adequada para a faixa de energias elevadas (> 200 keV/u.m.a.) não relativísticas, quando assume-se um valor experimental para $\langle I \rangle$.

Isso porque os cálculos da energia média de ionização $\langle I \rangle$ a partir de primeiros princípios são difíceis, e os modelos propostos [72, 73] levam a valores que diferem bastante dos valores experimentais. No entanto, um procedimento de escalonamento pode ser adotado como uma alternativa para o cálculo do poder de freamento eletrônico. A relação de Bethe pode ser reescrita como :

$$\varepsilon_e = \left(\frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} \right) B \quad , \quad (\text{A.13})$$

onde $B = Z_T \ln(2m_e v_1^2 / \langle I \rangle)$ é uma função apenas da velocidade do projétil e de propriedades do material alvo. Vamos obter agora, através de (A.13), a razão entre os poderes de freamento de dois projéteis distintos Z_1' e Z_1 :

$$\frac{\varepsilon_e(Z_1')}{\varepsilon_e(Z_1)} = \frac{\left(\frac{4\pi (Z_1')^2 e^4}{m_e (v_1')^2} \right) B(Z_2', v_1')}{\left(\frac{4\pi (Z_1)^2 e^4}{m_e (v_1)^2} \right) B(Z_2, v_1)}$$

que, para *um mesmo meio* ($Z_2' = Z_2$), e na *mesma velocidade de projéteis* ($v_1' = v_1$) chega-se à seguinte relação de escalonamento :

$$\varepsilon_e(Z_1') = \left(\frac{Z_1'}{Z_1} \right)^2 \varepsilon_e(Z_1) \quad , \quad (\text{A.14})$$

Essa equação é de muita utilidade, uma vez que ela permite a determinação do poder de freamento de outros projéteis *no mesmo alvo* com base em um valor experimental já existente, observando que ela é válida somente quando os projéteis possuem *a mesma velocidade* no meio.

- Região de energias intermediárias: Até aqui o projétil foi considerado como um átomo de carga Z_1 totalmente ionizado. Esse é o caso para projéteis com velocidades muito maiores que a velocidade orbital dos elétrons do alvo. Quando o projétil começa a tornar-se mais lento, a probabilidade de captura de um elétron começa a aumentar. Dessa maneira, quando um íon está se movendo com uma velocidade

comparável com a velocidade orbital dos elétrons, seu estado de carga flutuará nas suas sucessivas colisões com os átomos do alvo. Devido ao grande número de colisões, uma situação de equilíbrio é esperada, de tal modo que a relação (A.14) continua a ser válida, mas agora em termos de uma carga efetiva Z^{ef} . De fato, a análise de dados experimentais nessa faixa de energia nos mostra que existe uma forte correlação entre o freamento de íons distintos a uma mesma velocidade e em um mesmo alvo, conforme pode ser visto na figura A.3 . O problema agora reside em encontrar uma expressão apropriada para o cálculo dessas cargas efetivas Z^{ef} .

O íon mais apropriado para o escalonamento seria o próton. Suponhamos que, a partir de resultados experimentais, temos conhecimento do valor da seção de choque de freamento do próton em um determinado meio e a uma certa velocidade.

Desta maneira, podemos obter o valor da seção de choque de freamento nessa mesma velocidade e meio para qualquer projétil através de :

$$\varepsilon_e(HI) = \left(\frac{Z_{HI}^{ef}}{Z_H^{ef}} \right)^2 \varepsilon_e(H) \quad , \quad (A.15)$$

onde HI e H denotam o íon pesado e o próton, respectivamente. A hipótese adotada por ZBL é manter $Z_H^{ef} = 1$, apesar de ser um ponto polêmico na literatura a determinação de uma velocidade mínima, abaixo da qual o elétron começa a apresentar alguma ligação com o hidrogênio. Vamos definir a fração de carga efetiva γ por :

$$Z_{HI}^{ef} = \gamma Z_{HI} \quad . \quad (A.16)$$

Acrescentando-se essas definições a (A.15), obtém-se a seguinte relação de escalonamento :

$$\varepsilon_e(HI) = \gamma^2 Z_{HI}^2 \varepsilon_e(H) \quad . \quad (A.17)$$

Para o cálculo de γ , ZBL construíram um modelo baseado nas idéias de Kreussler, Varelas e Brandt [74] e Brandt e Kitagawa (BK) [75]. Segundo BK, a fração

de carga efetiva γ é uma função de parâmetros tais como : Λ , que é um comprimento de blindagem característico da distribuição de densidade eletrônica por eles usada; e q , que é a fração de ionização, definida por $q = (Z_{proj\acute{e}til} - N) / Z_{proj\acute{e}til}$, onde N é o número de elétrons que permanecem no projétil. A função $\gamma = \gamma(\Lambda, q)$ fornecida pela teoria BK é :

$$\gamma = q + (1 + q) \frac{(V_0/V_F)^2}{2} \ln \left[1 + \left(\frac{2\Lambda V_F}{a_0 V_0} \right)^2 \right]. \quad (\text{A.18})$$

A função q foi obtida por ZBL através de ajustes aos dados de poder de freamento disponíveis. Para tanto, eles fizeram uso de 10000 dados experimentais que forneciam valores de ε_{HI} e da equação $\gamma^2 = \varepsilon_{HI} / (Z_{HI}^2 \varepsilon_H)$. A função empírica que eles obtiveram através desse ajuste consiste na expansão :

$$q = 1 - \exp [0,803y_r^{0,83} - 1,3167y_r^{0,6} - 0,38157 y_r - 0,008983 y_r^2], \quad (\text{A.19})$$

onde y_r é a velocidade efetiva do íon, definida como :

$$y_r = \frac{V_r}{V_0 Z_{HI}^{2/3}}, \quad (\text{A.20})$$

onde V_r é a velocidade relativa do projétil em relação à velocidade dos elétrons do alvo, e é definida pelas equações :

$$V_r = V_{HI} \left(1 + \frac{V_F}{5V_{HI}^2} \right) \quad \text{se } V_{HI} \geq V_F$$

$$V_r = \frac{3V_F}{4} \left[1 + \left(\frac{2V_{HI}^2}{3V_F^2} \right) - \frac{1}{15} \left(\frac{V_{HI}}{V_F} \right)^4 \right] \quad \text{se } V_{HI} < V_F$$

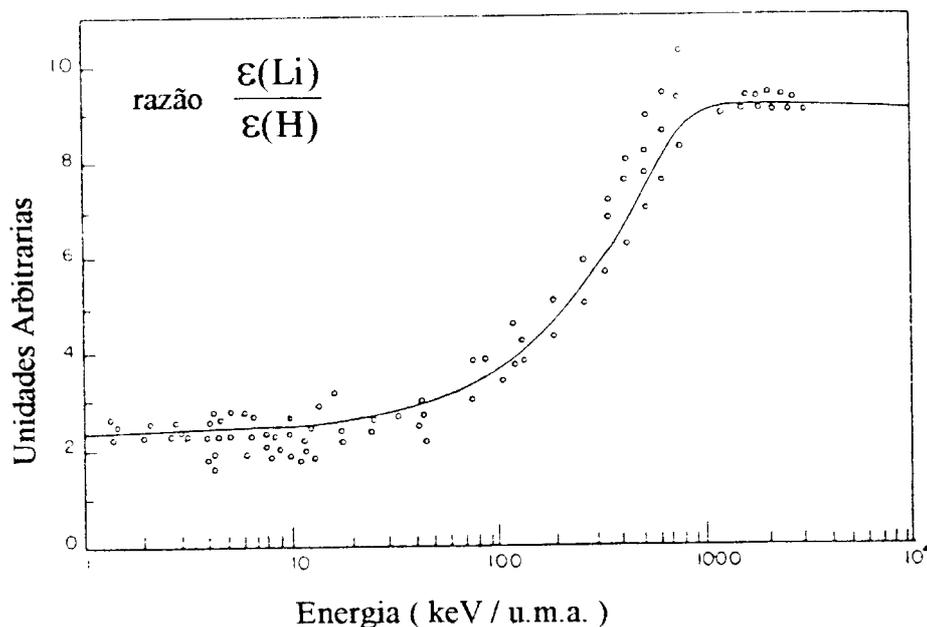


Fig. A.4 : Razão $\epsilon(\text{Li})/\epsilon(\text{H})$ em função da energia. A razão é a perda de energia dos íons de lítio em relação à perda de energia dos prótons no mesmo material, quando eles se movem com a mesma velocidade.

- **Região de energias baixas:** Agora nós estamos trabalhando com velocidades de íons incidentes menores que a velocidade de Fermi V_F dos elétrons do alvo através do qual eles penetram. Como a velocidade de Fermi dos sólidos geralmente situa-se entre $0,7$ e $1,3.V_0$ (V_0 é a velocidade de Bohr), isso significa que a velocidade dos íons é menor que 30 keV/u.m.a.. Nessa situação nós estaremos admitindo que a maioria dos elétrons do alvo movem-se muito mais rapidamente que os íons, portanto suas colisões com os íons não implicam em perda de energia direta.

Dentro desse ponto de vista, Firsov [76] propôs um modelo no qual ambos o átomo-projétil e o átomo-alvo são considerados como átomos de Thomas-Fermi, cujos *elétrons* trocam momentum, produzindo uma força resistiva sobre o projétil. Devido à indistinguibilidade dos elétrons, nós podemos considerar a troca de momentum como a

troca de elétrons de um átomo para outro, ou seja, as nuvens eletrônicas dos dois átomos se superpõem. Desse modo, um elétron que originalmente pertencia a um átomo, repentinamente passa a pertencer a outro átomo. Essa mudança repentina de átomo carrega junto um momentum $m_e \mathbf{u}$, sendo \mathbf{u} a velocidade relativa entre os átomos.

A força resistiva é então calculada pelo fluxo eletrônico de um sistema para outro. Para isso, Firsov considerou um plano hipotético, perpendicular à linha que une os dois núcleos, e em uma posição ditada pelo potencial de Thomas-Fermi. Mesmo nessa rápida exposição do que consiste o modelo de Firsov (que também não é o único), fica bem claro que o processo de freamento é bem diferente daqueles das regiões de energias altas e intermediárias. Antes, ele era resultado de uma transferência de energia diretamente por colisão do projétil com um elétron; agora, o freamento não se dá por colisões de fato, mas sim por uma espécie de processo friccional. Como resultado, o modelo de Firsov fornece uma *dependência linear* da seção de choque de freamento com a velocidade. Tal dependência também é verificada por outros modelos, tais como o de Lindhard e Scharff [77].

A seguir apresentaremos uma síntese do procedimento proposto por ZBL para o cálculo do poder de freamento eletrônico, apresentando de uma maneira sistemática as principais equações e critérios adotados.

- Poder de Freamento Eletrônico para Íons Leves ($Z \leq 2$)

Os chamados íons leves são as partículas α e o hidrogênio. Como já foi mencionado, a seção de choque de freamento para o hidrogênio $\varepsilon_e(H)$ é obtida diretamente por ajuste dos dados experimentais para cada elemento alvo. Para energias abaixo de 25 keV, é mais conveniente usar as seguintes dependências com a velocidade: - se o átomo alvo apresenta $Z_2 \leq 6$, então $\varepsilon_e \propto v^{0,5}$; - se $Z_2 > 6$, então $\varepsilon_e \propto v^{0,9}$.

Já para se obter a seção de choque de freamento do Hélio $\varepsilon_e(H)$, continua-se a adotar uma relação de escalonamento, tal que :

$$\gamma^2 = \frac{1}{4} \frac{\varepsilon_e(He)}{\varepsilon_e(H)} \quad ,$$

mas de um ponto de vista um pouco diferente. Devido à grande quantidade de valores de $\varepsilon_e(\text{He})$ obtidos experimentalmente, ultrapassando inclusive ao número existente para o hidrogênio, é mais conveniente definir γ^2_{He} pela equação acima e efetuar um ajuste diretamente com os dados experimentais disponíveis, em vez de se adotar a teoria BK para o seu cálculo. Uma forma funcional simples para γ^2_{He} foi obtida como :

$$\gamma^2 = 1 - \exp \left[- \sum_{i=0}^5 a_i \ln(E)^i \right]$$

onde $a_0 = 0,2865$; $a_1 = 0,1266$; $a_2 = 0,001429$; $a_3 = 0,02402$; $a_4 = -0,01135$ e $a_5 = 0,0175$. Quando a energia atinge valores abaixo de 2 keV, uma dependência linear com a velocidade é adotada.

- Poder de Freamento Eletrônico para Íons Pesados ($Z > 2$)

Para os íons chamados pesados ($Z > 2$), temos que :

→ A base do cálculo consiste na relação de escalonamento

$$\varepsilon_e(HI) = \gamma^2 Z_{HI}^2 \varepsilon_e(H) \Big|_{\text{no mesmo meio}}$$

onde são 2 os parâmetros de entrada :

- a) a seção de choque de freamento eletrônico para o hidrogênio $\varepsilon_e(H, V)$ na mesma velocidade e no mesmo meio;
- b) a fração de carga efetiva do projétil γ .

- $\varepsilon_e(H, V)$ é obtida através de ajustes de dados experimentais de seção de choque de freamento em cada meio;
- A fração de carga γ é calculada a partir da equação (A.18), adaptada por ZBL justamente para operar tanto em faixas de energias médias como elevadas (≥ 30 keV/u.m.a.);
- Para velocidades baixas, a dependência linear com a velocidade começa a ser dominante, sendo mais eficiente então abandonar a relação de escalonamento ("scaling"). Três critérios são então sugeridos para o abandono da relação :

- i) se a velocidade efetiva do íon for tal que $y_r \leq 0,13$, sendo y_r dado por (A.20). É justificado porque a maioria dos 10000 pontos experimentais encontram-se na faixa $y_r \geq 0,13$;
- ii) $y_r \leq 1 / (Z_1)^{2/3}$;
- iii) $V_r \leq V_F$, V_r definido por (A.21)

As duas últimas condições são impostas pelos limites mais baixos das expansões usadas na teoria BK. Quando qualquer uma dessas condições é satisfeita, a seção de choque de freamento ainda é calculada pela relação de escalonamento nesta velocidade de transição. A partir daí, a seção de choque de freamento para projéteis mais lentos é então reduzida proporcionalmente ao decréscimo da velocidade, até atingir o valor nulo na velocidade zero.

Resumindo, o cálculo do poder de freamento é realizado independentemente com base em dois processos físicos distintos, denominados poder de freamento *nuclear* e *eletrônico*, sendo o valor final obtido pela soma dessas duas contribuições. O cálculo do poder de freamento nuclear é feito por intermédio da seção de choque de freamento universal (equação (A.11)). O cálculo do poder de freamento eletrônico, por sua vez, baseia-se no uso da relação de escalonamento (A.17), tanto para energias altas quanto para intermediárias, e no uso da dependência linear entre o poder de freamento eletrônico e a velocidade do íon para valores de $V^2 / 2$ inferiores a aproximadamente 30 keV.

Esses cálculos podem ser incluídos tanto em métodos de Monte Carlo como em programas analíticos. Como exemplo, temos os programas TRIM e PRAL [22]. O primeiro faz uso de métodos de Monte Carlo que simulam o processo de interação de íons com a matéria passo a passo. Dessa maneira, além dos quatro momentos da distribuição de íons implantados, ele nos fornece perfis de danos ocasionais no material (vacâncias e ionização). O programa PRAL, por sua vez, calcula apenas alcances e desvios da distribuição iônica, através de métodos analíticos.

APÊNDICE B

Polimento das Amostras

Primeiramente, as amostras são lixadas. Cada amostra é fixada a um suporte cilíndrico, o qual é ajustado a uma mesa que permite uma exposição controlada e uniforme da superfície da amostra ao lixamento. Foram usadas lixas 800 e 1000, colocadas sobre o prato de uma politriz com rotações ajustáveis (de 0 a 600 r.p.m.). Durante essa fase, deve-se exercer a menor pressão possível sobre a amostra, a fim de evitar que a mesma seja demasiadamente riscada. Antes de prosseguir com o polimento, deve-se efetuar uma lavagem cuidadosa, com água destilada, do conjunto amostra-suporte-mesa.

Depois, as amostras são polidas. O polimento mecânico é realizado em conjunto com um ataque químico, para melhorar a eficiência do processo. Nessa etapa, deve-se usar um prato imóvel com pano de polimento Strauer no lugar das lixas. A solução usada para o ataque químico deve ser preparada sobre o pano. Ela é constituída de dicromato de amônia calcinado diluído em ácido fluorídrico a 0,5%. A composição não é exata, sendo que o ponto ideal é atingido no próprio ato do polimento. A escassez de ácido fluorídrico torna a mistura muito pastosa, podendo ocorrer a formação de grãos que irão arranhar a amostra. Por outro lado, o excesso de HF provoca o surgimento de manchas na superfície da amostra, as quais podem ser eliminadas com a continuidade do processo. Nessa etapa também deve-se exercer a mínima pressão possível sobre a amostra, pelo mesmo motivo citado anteriormente. Logo iniciada essa etapa, a amostra passa a exibir um certo grau de refletividade que aumenta com o passar do tempo, até a amostra estar devidamente polida.

Al and Ag diffusion study in α -titanium

L.L. Araújo, M. Behar

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Caixa Postal 15051, 91501-970 Porto Alegre, Brazil

Received: 28 January 2000/Accepted: 28 March 2000/Published online: 16 June 2000 – © Springer-Verlag 2000

Abstract. The diffusion of implanted Al and Ag in α -Ti has been studied in the 948–1073 and 823–1073 K temperature ranges by using the nuclear reaction analysis and Rutherford backscattering techniques, respectively. The measurements show that for both solutes, the diffusion coefficients follow a linear Arrhenius plot, the characteristic diffusion parameters D_0 and Q being the following: for Al, $D_0 = (1.4 \pm 1.2) \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $Q = 326 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ and for Ag, $D_0 = (1 \pm 0.75) \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $Q = 279 \pm 6 \text{ kJ/mol}$. The above parameters are typical of a normal substitutional behavior.

PACS: 66.30Jt; 66.30Fq; 61.72.Ww

A close relationship exists between Hf, Zr and Ti. They belong to the group IVB of the periodic table, are highly reactive, transform from bcc (β -phase) to hcp, (α -phase) structures, and with the exception of Hf in which the β phase occurs in a very narrow temperature range, they show a pronounced positive curvature in their Arrhenius plots for diffusion in the bcc phase.

Although the self-diffusion and substitutional diffusion behavior in the β -phase was intensively studied [1], the same did not occur for the α -phase. The paucity of the experimental data was basically due to two factors: (a) the rather narrow and low temperature interval studied (due to the limited stability range of the α -phase) and (b) the small expected diffusion coefficients ($D < 10^{17} \text{ m}^2/\text{s}$), features which have strongly reduced the possible analyzing techniques. Self-diffusion and Hf diffusion in α -Zr [2, 3] resulted in a downward curved Arrhenius plots. However, this anomalous behavior was attributed to extrinsic effects, basically due to an enhancement of the diffusion by fast-diffusing impurities (such as Fe) forming rapidly diffusing and impurity-vacancy pairs. These impurities have a low solubility and tend to precipitate at lower temperatures, thus explaining the observed downward curved Arrhenius plot [4].

The situation is different for α -Ti. The solubility of the fast diffusing impurities is roughly one to two orders of magnitude larger than for Zr. Then, intrinsic effects are less likely to occur. Consequently self-diffusion measurements

have rendered a linear Arrhenius plot with parameters typical of a substitutional mechanism that is $E_a = 303 \text{ kJ/mol}$ and $D_0 = 1.35 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ [5]. In addition, recently a series of diffusion measurements done via the Rutherford backscattering technique (RBS) have shown that linear Arrhenius plots have been obtained for all the studied cases. In fact the Q and D_0 values of the diffusion of Hf [6, 7], Au [8], Zr [9], Pb [10], Sn [11], In [12] in α -Ti are very close to those expected for substitutional impurity diffusion. The only exception was Pd which has shown a mixed diffusional mechanism [13].

Despite this overall agreement there are several cases still not well resolved. Ag diffusion in α -Ti was studied by Mirassou et al. [14] and Taguchi et al. [15] in a similar and small temperature interval. However, the diffusion coefficients obtained in both works do not agree with each other. On the other hand, the Al diffusion in α -Ti was studied in some depth. Pokoev et al. [16] by using an X-ray diffraction technique reported an Arrhenius behavior with an activation energy $E_a = 115.1 \text{ kJ/mol}$. Further, the nuclear reaction analysis (NRA) method was used by Räsänen et al. [17], who reported a higher activation energy $E_a = 156 \text{ kJ/mol}$ value typical of an interstitial diffusion mechanism. More recently Köppers et al. [5], by studying the diffusion of the same system but using the SIMS technique, arrived at a quite different activation energy: $E_a = 346 \text{ kJ/mol}$, a value which is characteristic of a substitutional mechanism.

In view of the above contradictory results we decided to undertake the present work where we have studied the Ag and Al diffusion behavior in α -Ti by using the RBS and NRA techniques, respectively. Both techniques with their fine depth resolution are particularly suited for a study such as the present one where due to the small expected D values, the diffusion depths are restricted, for reasonable annealing times, to some tens of nm.

1 Experimental procedure and data analysis

Two types of polycrystalline α -Ti samples were used in the present experiment: Ti-1 of 99.9% of purity and Ti-2 of higher purity (99.99%). The impurity contents of each sample

Table 1. Impurity content of the α -Ti samples

Element	Ti-1	Content/ppm	Ti-2
Al	< 50		3.45
Cu	< 30		0.40
Fe	< 150		3.80
Ni	< 50		nd
Pb	< 20		nd
Si	< 50		0.335
O	< 800		280
N	< 35		12
Zr	< 10		0.86
Cr	nd		0.23
Vd	nd		2.35
H	nd		110
C	nd		35.0

nd: not defined

are quoted in Table 1. The samples were discs of about 9 mm diameter and 2 mm thickness prepared as described in [11]. In this way, few and large textured grains free of residual stress were obtained.

Further, the specimens were Ag- and Al-implanted, respectively, using the 500-kV ion implanter of the Instituto de Física, Universidade Federal Rio Grande do Sul (IF-UFRGS). In both cases the implantation energy was 50 keV. For the Ag case the implantation fluence was $\Phi = 2 \times 10^{15}$ at/cm². Consequently the Ag peak concentration was about 3 at %. For Al the implantation fluence was $\Phi = 3 \times 10^{16}$ at/cm² which led to a peak concentration of around 5 at %. In both cases the peak concentration was well below the maximum solid solubility of both atoms in α -Ti which is around 4 at % for Ag and $\cong 10\%$ for Al [18]. All the implantations were performed in a vacuum better than 10^{-7} mbar.

Each sample was submitted to several isothermal annealings (within ± 1 K) for different periods of time. In order to avoid possible contaminations during the annealing, the samples were wrapped with tantalum foils and annealed in a vacuum better than 10^{-7} mbar. Corrections for heat-up and cooling times were done whenever the total annealing time was equal to or smaller than 900 s.

1.1 Ag experimental results

The Ag depth profiles were determined using the RBS technique through 1.2 up to 5 MeV He beam provided by the 3-MV Tandem of the IF-UFRGS. The backscattering He particles were detected by two Si surface-barrier detectors situated at scattering angles of 170° . The electronic resolution of the system was better than 13 keV which implies a depth resolution of around 10 nm. The energy-to-depth conversion was done using the He stopping power as given by the subroutine RSTOP of the Monte Carlo TRIM program (version 1991) [19]. A typical RBS spectrum taken with a 1.2-MeV He beam is shown in Fig. 1.

The Ag part of the RBS spectrum corresponding to as-implanted sample displays a Gaussian shape – see Fig. 1. Then, we performed the same data analysis as described in previous publications [11, 12]. As a consequence we have obtained the following expression for the diffusion coefficient

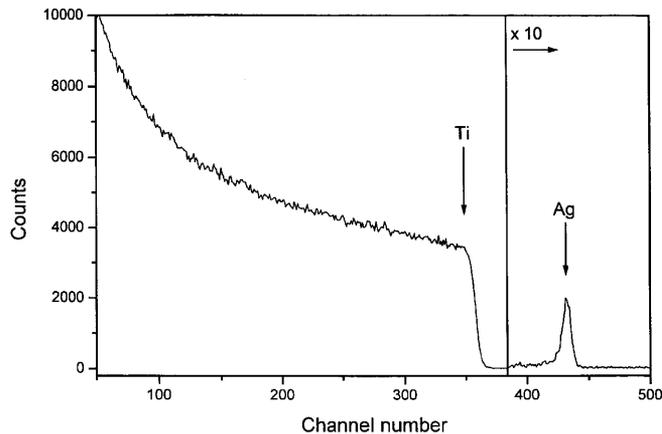


Fig. 1. Typical RBS spectrum for Ag implanted into α -Ti

cient D :

$$D = (p - p_0)/4p \rho_0 t, \quad (1)$$

where p is the slope of the penetrating profile ($\log C(x)$ vs. (x^2)) corresponding to the annealing time t , and p_0 represents the slope of the as-implanted penetrating profile [11].

The main error in the estimation of the diffusion coefficients arises from the reported uncertainties of the He stopping power which are estimated to be of the order of 5%. Consequently the typical error of the diffusion coefficient are of the order of 20%–25%.

The Ag diffusion study was performed in the 823–1073 K temperature interval. For each temperature several isothermal annealings were performed and for each one of them the corresponding diffusion coefficient was determined. The corresponding annealing times were varied between 7.2 and 14.4×10^4 s. It should be stressed that the first annealing was enough to recover the damage produced by the ion implantation process. In fact in a previous experiment [8] by using the channeling technique it was shown that the implantation damage recovers at 823 K after an annealing time of 1.8×10^4 s. Moreover, channeling measurements (not shown here) have confirmed that in all cases, the implantation damage recovered after a first short annealing at 773 K, after which we started the diffusion experiments.

The temperatures and the corresponding annealing times used in the present work are quoted in Table 2. Representative Ag depth profiles before and after the annealing are shown in Fig. 2a and the corresponding penetration profiles ($\ln C(x)$ vs. $(x - x_0)$) are displayed in Fig. 2b. In addition in Fig. 3 we show the penetration profiles corresponding to different temperatures at the largest annealing time. As can be observed, in all the cases we have obtained straight penetration profiles so, the corresponding diffusion coefficients can be deduced according to (1).

In Table 2 the diffusivities D obtained for each temperature and for each annealing time are quoted. In addition we quote the mean diffusion value \bar{D} obtained for each annealing temperature. It should be emphasized that the present results have shown to be independent of the impurity content of the α -Ti sample. That is, the diffusion coefficients obtained with the pure (Ti-1) and ultrapure (Ti-2) samples are equal within the experimental errors. The corresponding Arrhenius plot is

Table 2. Summary of the Ag diffusion results obtained from the present experiment

Temperature/ K ^{a)}	Annealing time/ 10 ⁴ s	D_i / m ² s ⁻¹	\bar{D} / m ² s ^{-1b)}
823	7.2	2.1×10^{-22}	2.0×10^{-22}
	10.8	1.9×10^{-22}	
	14.4	1.6×10^{-22}	
		2.3×10^{-22}	
873	4.68	1.9×10^{-21}	2.0×10^{-21}
	11.16	2.4×10^{-21}	
	18.0	2.0×10^{-21}	
		2.3×10^{-21}	
923	0.54	1.4×10^{-20}	1.3×10^{-20}
	1.62	1.1×10^{-20}	
	2.7	1.2×10^{-20}	
		1.2×10^{-20}	
973	0.18	9.5×10^{-20}	1.1×10^{-19}
	0.72	1.4×10^{-19}	
		1.2×10^{-19}	
1023	0.09	4.3×10^{-19}	4.6×10^{-19}
	0.27	4.4×10^{-19}	
		5.0×10^{-19}	
1073	0.09	4.8×10^{-19}	3.0×10^{-18}
		2.3×10^{-18}	
		3.7×10^{-18}	

a) The error in the temperature values is typically $\pm 1^\circ\text{C}$
b) Typical error is 20%–25% (see text)

shown in Fig. 4. As can be observed, the experimental points follows an Arrhenius law

$$D = D_0 e^{-Q/RT},$$

where a least-square fit (represented by the straight line) yields the following diffusion parameters

$$D_0 = (1 \pm 0.75) \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s},$$

and

$$Q = 279 \pm 6 \text{ kJ/mol}.$$

1.2 Al experimental results

The Al depth profiles were obtained employing the nuclear reaction analysis technique (NRA). With this aim we have used the $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ resonant reaction at the energy of $E_r = 992 \text{ keV}$. Among the different available resonant energies (632, 654 and 992 keV) we have chosen the present one due to its high cross section and very narrow resonance $\Gamma = 50 \text{ eV}$ which provides a depth resolution of around 1 nm. The 10.78-MeV gamma rays product of the nuclear reaction were detected by a $3'' \times 3''$ BGO scintillator situated 3 cm from the sample. The energy-to-depth conversion was done by using the H in Ti stopping power as given in [19]. As in

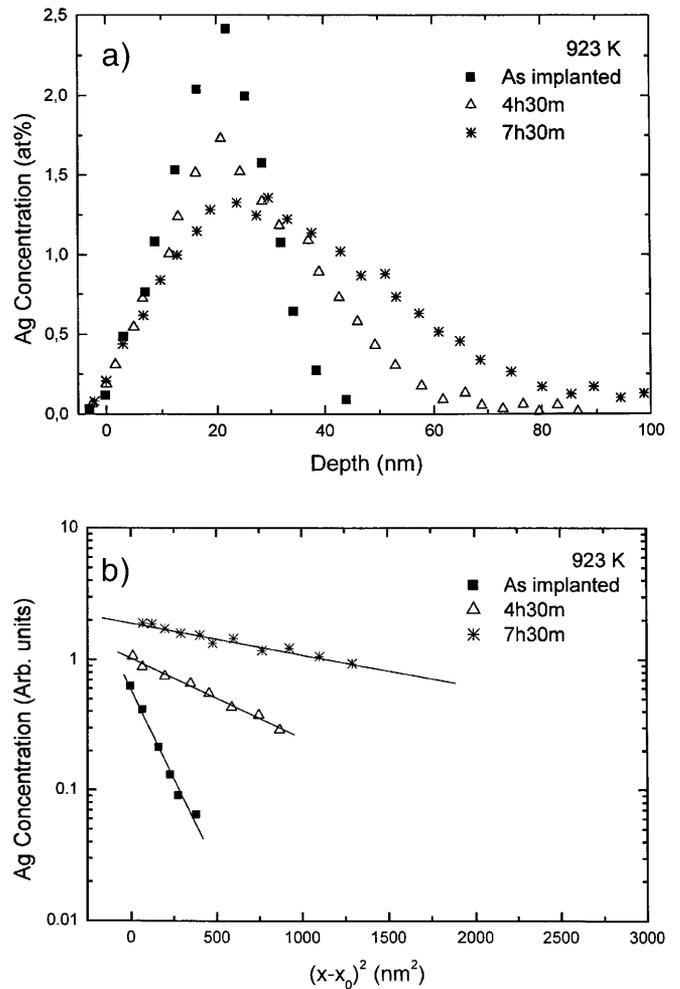


Fig. 2. a) RBS spectra of implanted Ag after annealing at 923 K, at several times. b) Penetration profiles corresponding to the RBS spectra of a

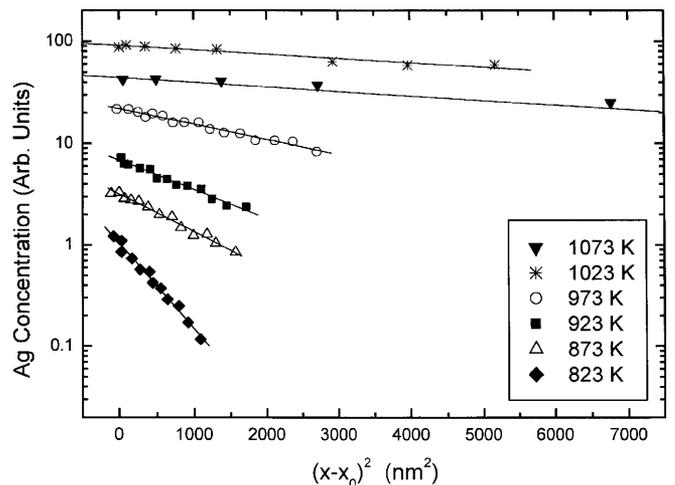


Fig. 3. Penetration profiles of Ag corresponding to the last annealing for all temperatures

the Ag case the main errors came from the uncertainty of the H stopping power (around 5%), consequently the typical error in determining each diffusion coefficient D should be estimated as around 20%–25%.

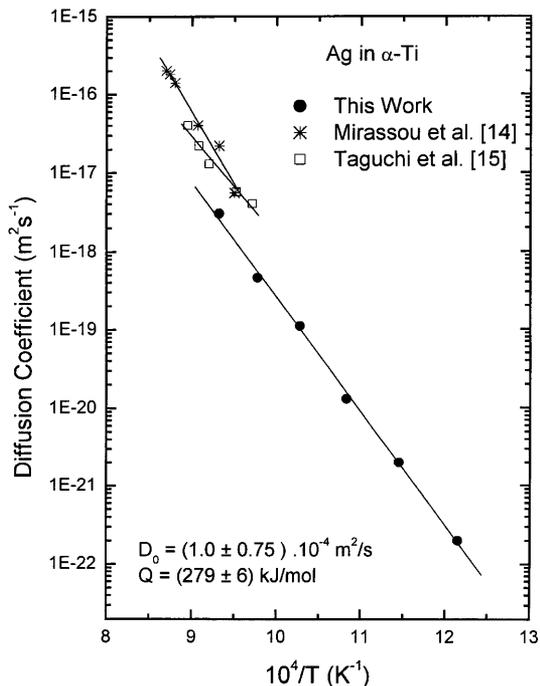
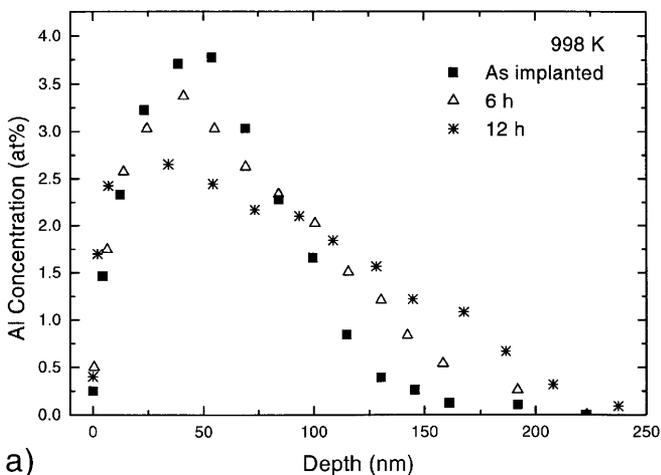
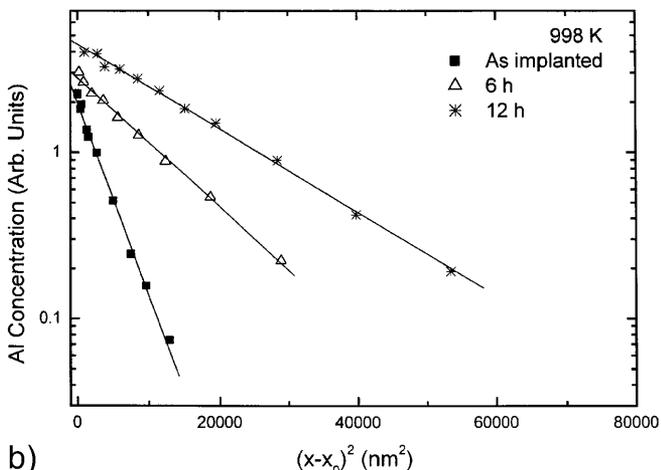


Fig. 4. Arrhenius plot of Ag in α -Ti. The full lines are linear square fits to the experimental data



a)



b)

Fig. 5. a) NRA spectra of implanted Al after annealing at 948 K, at several times. b) Penetration profiles corresponding to the NRA spectra of a

The Al diffusion study was performed between 948 and 1073 K. Typical annealing times range between 1800 s for the highest temperature up to 34.74×10^4 s for the lower one. As in the previous case several isothermal annealings were performed for each temperature.

In Fig. 5a are shown an as-implanted depth profile together with the ones obtained after annealing at 998 K for different periods of time. The corresponding penetration profiles are displayed in Fig. 5b where straight lines represent the fitting to the experimental data. In addition, in Fig. 6, we show for each annealing temperature the penetration profiles corresponding to the largest annealing time. Since in all cases we have obtained straight lines, following (1) we were able to determine the diffusion coefficients corresponding to each temperature as well as the calculated mean values \bar{D} .

In Table 3 the results of the present Al experiment are summarized and in Fig. 7 the corresponding Arrhenius plot of the diffusion coefficients D is represented. As can be observed, a straight line fits quite well the experimental data being the extracted diffusion parameters: $D_0 = (1.4 \pm 1.2) \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $Q = 326 \pm 10 \text{ kJ/mol}$. In this case, the ob-

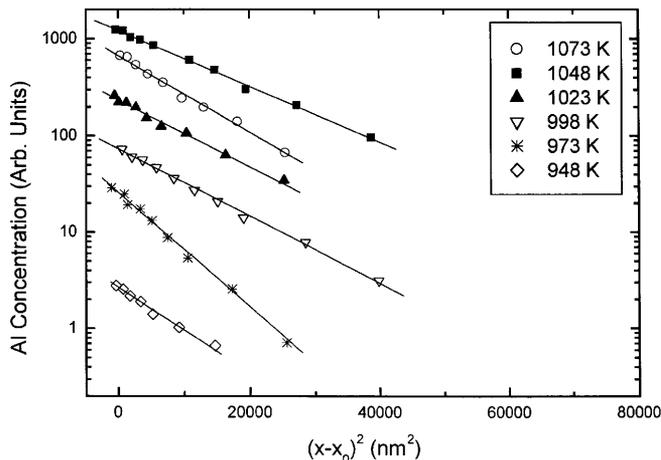


Fig. 6. Penetration profiles of Al corresponding to the last annealing for all temperatures

Table 3. Summary of the Al in α -Ti diffusion data

Temperature/ K ^{a)}	Annealing time/ 10 ⁴ s	D_i / m ² s ⁻¹	\bar{D} / m ² s ^{-1b)}
948	8.64	9.6×10^{-21}	1.4×10^{-20}
	12.96	1.7×10^{-20}	
	34.74	1.5×10^{-20}	
973	1.8	5.4×10^{-20}	4.5×10^{-20}
	4.32	3.5×10^{-20}	
998	2.16	1.1×10^{-19}	1.1×10^{-19}
	4.32	1.1×10^{-19}	
1023	1.08	4.0×10^{-19}	3.6×10^{-19}
	1.8	3.3×10^{-19}	
1048	0.54	8.1×10^{-19}	7.7×10^{-19}
	1.08	7.3×10^{-19}	
1073	0.18	1.9×10^{-18}	1.7×10^{-18}
		1.5×10^{-18}	

a) The error in the temperature values is typically $\pm 1^\circ\text{C}$
 b) Typical error is 20%–25% (see text)

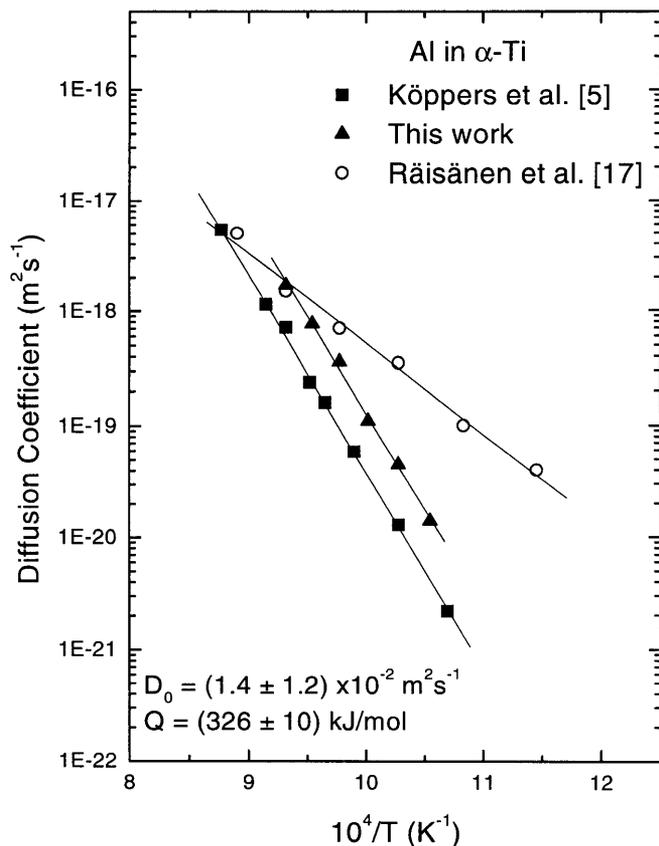


Fig. 7. Arrhenius plot of Al in α -Ti. The full lines are linear square fits to the experimental data

tained results have been obtained using the ultrapure Ti-2 samples.

2 Discussion

It is generally believed that the vacancy mechanism is operative for self-diffusion and also for substitutional impurity-diffusion. At T_m the diffusion coefficients of impurity atoms are expected to differ in not more than about one order of magnitude from those of the self-diffusion. More precisely, when the diffusion parameters are within the following limits:

$$0.1 \leq D_0^{\text{imp}}/D_0^{\text{self}} \leq 10 \quad \text{and} \quad 0.75 \leq Q_{\text{imp}}/Q_{\text{self}} \leq 1.2, \quad (2)$$

then it could be suggested that the same mechanism operates for self- and solute diffusion.

The present study indicates that the diffusion of both Ag and Al in α -Ti follows linear Arrhenius plots. This behavior is similar to those observed for Pb [10], Au [8], Hf [6, 7], Sn [11], Zr [9], In [12], Pd [13] and the self-diffusion study performed by Köppers et al. [5]. A summary of the present and previously published data is presented in Table 4 where the pre-exponential factors D_0 and the corresponding activation energies Q obtained for each case are quoted. In addition, we have included the Ag results by Taguchi et al. [15] and the Al data by Pokoev et al. [16], Räisänen et al. [17] and Köppers et al. [5].

Table 4. Summary of the present and previous published results concerning self- and substitutional diffusion data in α -Ti

Diffuser	Technique ^{a)}	$D_0/m^2 s^{-1}$	$Q/kJ/mol$	Ref.
Sd	IBS	5.9×10^{-3}	303	[5]
Pb	RBS + HIRBS	5.0×10^{-6}	260	[10]
Au	RBS	1.9×10^{-5}	260	[8]
Ag	RBS	1.0×10^{-4}	279	this work
	EM	6.5×10^{-6}	240	[15]
Hf ^{b)}	RBS + HIRBS	2.3×10^{-5}	270	[6, 7]
Sn	RBS	4.0×10^{-3}	338	[11]
In	RBS	2.0×10^{-6}	260	[12]
	SIMS	3.1×10^{-3}	330	[5]
Al	NRA	1.4×10^{-2}	326	this work
Al	NRA	7.4×10^{-11}	156	[17]
Al	X-ray	9.7×10^{-9}	115	[16]
Al	SIMS	6.6×10^{-3}	330	[5]
Zr	RBS + HIRBS	4.3×10^{-3}	304	[9]
Pd	RBS	2×10^{-3}	264	[13]

a) IBS: ion beam sputtering; RBS: Rutherford backscattering spectrometry; HIRBS: heavy ions RBS; EM: electron microprobe; SIMS: secondary ions mass spectrometry, X-ray diffraction

b) The quoted values are results of the combined [6, 7] reported diffusion data

An inspection of Table 4 shows an interesting feature: with exception of the Ag data reported in [15], and the early Al diffusion studies [16, 17], all the other activation energies lie in the 260–350 kJ/mol energy range and the D_0 pre-factors in the 5×10^{-6} – $1.4 \times 10^{-2} m^2 s^{-1}$ interval. Pd is an exception to this rule, but as it was mentioned in [13], this is due to a mixed diffusional behavior.

A summary of the present and previous Ag in α -Ti results is presented in Fig. 4. As can be observed the experiments of Mirassou et al. [14] and Taguchi et al. [15] have been performed in a high and very small temperature interval. Therefore it is very difficult to perform a meaningful comparison between the present and the previous published data. However it should be mentioned that in the work of Mirassou et al. [14] a radiotracer and the sectioning technique were used. Therefore, since the samples were of polycrystalline type it is quite possible that diffusion through grain boundaries had influenced the final results giving place to diffusion coefficients higher than those expected for bulk diffusion.

On the other hand, the experiments performed by Taguchi and Iijima [15] were done using non-high-purity α -Ti samples. They extrapolated the Ag diffusion coefficients at infinite dilution from the concentration dependence of the inter-diffusion coefficients, measured in the binary solid-solution system. Their diffusion coefficients are systematically higher than the ones that can be extrapolated from the Arrhenius plot obtained in the present work. It is possible that this difference is due to the impurity content of the α -Ti samples used in the experiment of [15]. In fact recently it was observed that the measured D values of Sn in commercial α -Ti were higher than those obtained in α -Ti samples of higher purity [11].

Concerning the Al diffusion data, there are two early works. The first was by Pokoev et al. [16], which by using the X-ray diffraction technique, reported an activation energy of 115.1 kJ/mol. Later, Räisänen et al. [17] employing the NRA technique reported a slighter higher activation energy $E_a = 156$ kJ/mol but with diffusion coefficients, for the same temperature, that were of the order of 10^4 times smaller than

those of Pokoev et al. [16]. More recently Köppers et al. [5] in a very careful SIMS work have arrived at a quite different result characterized by an activation energy $E_a = 346$ kJ/mol. In addition by using different impurity samples (from pure to ultrapure α -Ti) they found a dependence of the diffusion behavior with the impurity content of the samples.

Our results are in qualitative agreement with those of Köppers et al. [5]. This feature can be deduced from the activation energies obtained in both works, which are quite similar and characteristic of a substitutional behavior. However, a closer inspection between both results show that despite the fact that we have used similar types of α -Ti samples (both of ultrahigh-purity content), our diffusion coefficients are systematically higher than those obtained in [5]. For the same temperature the difference oscillates between 3 and 5 with no significant temperature dependence. At the present we do not have a plausible explanation for the observed difference.

Finally, it can be observed that for all the studied elements including the present ones, the corresponding diffusion coefficients (at the same temperature) are inside a narrow

region of less than one order of magnitude – as illustrated by Fig. 8. The exceptions are Sn, which has shown to be a much slower diffusor [11], and Pd which as discussed elsewhere [13] displays a mixed diffusional mechanism. In addition, an inspection of Fig. 8 does not show indications of mass or size effects on the diffusional behavior of the substitutional elements in α -Ti.

3 Conclusions

We can summarize the results of the present work as follows: the present study indicates that Al and Ag diffuse in α -Ti following linear Arrhenius plots in the 827–1073 K and 948–1073 temperature intervals, respectively. The measurements yield activation energies Q and pre-exponential D_0 factors that are expected for a normal substitutional diffusion behavior. In addition the present results are quite consistent with previous ones obtained from self-diffusion and impurity diffusion data. The diffusion coefficients of all of them (with the exception of Sn and Pd) at the same temperatures are within a very narrow range of less than one order of magnitude.

References

1. C. Herzig: Def. Diff. Forum **95-98**, 203 (1993)
2. J. Horvath, F. Dymont, H.J. Mehrer: J. Nucl. Mater. **126**, 206 (1984)
3. G.M. Hood, H. Zou, R.J. Schultz, J.A. Roy, J.A. Jackman: J. Nucl. Mater. **189**, 226 (1992)
4. G.M. Hood: Def. Diff. Forum **95-98**, 755 (1993)
5. M. Köppers, C. Herzig, M. Friesel, Y. Mishin: Acta Mater **45**, 4181 (1997)
6. M. Behar, F. Dymont, R. Pérez, J.H.R. dos Santos, R.L. Maltez, E.J. Savino: Philos. Mag. A **63**, 967 (1991)
7. R. Pérez, F. Dymont, G.G. Bermudez, H. Somacal, D. Abriola: J. Nucl. Mater. **207**, 221 (1993)
8. J.H.R. dos Santos, P.F.P. Fichtner, M. Behar, R.A. Pérez, F. Dymont: Appl. Phys. A **58**, 453 (1994)
9. R. Pérez, F. Dymont, H. Matzke, G. Linker, H. Dehers: J. Nucl. Mater. **217**, 48 (1994)
10. M. Mirassou, R. Pérez, F. Dymont, J.H.R. dos Santos, M. Behar: Scri. Metall. Mater. **34**, 1537 (1996)
11. R.A. Pérez, M. Behar, F. Dymont: Philos. Mag. A **75**, 993 (1997)
12. R.A. Pérez, M.R.F. Soares, M. Behar, F. Dymont: J. Nucl. Mater. **249**, 52 (1997)
13. M. Behar, M.R.F. Soares, F. Dymont, R.A. Pérez, S. Balert: Philos. Mag. A, in press
14. M.L. Mirassou, R.A. Pérez, F. Dymont: Def. Diff. Forum **143**, 67 (1997)
15. O. Taguchi, Y. Iijima: Philos. Mag. A **72**, 1649 (1995)
16. A.V. Pokoev, V.M. Moronoo, L.K. Kudryavtseva: Sov. J. Non-ferrous Met. **2**, 81 (1976)
17. J. Räisänen, A. Anttila, J. Keinonen: J. Appl. Phys. **57**, 613 (1985)
18. J.L. Murray: Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys (ASM International, Metals Park, OH 1987)
19. J.P. Biersack, L.G. Haggmark: Nucl. Instrum. Methods **174**, 257 (1980)

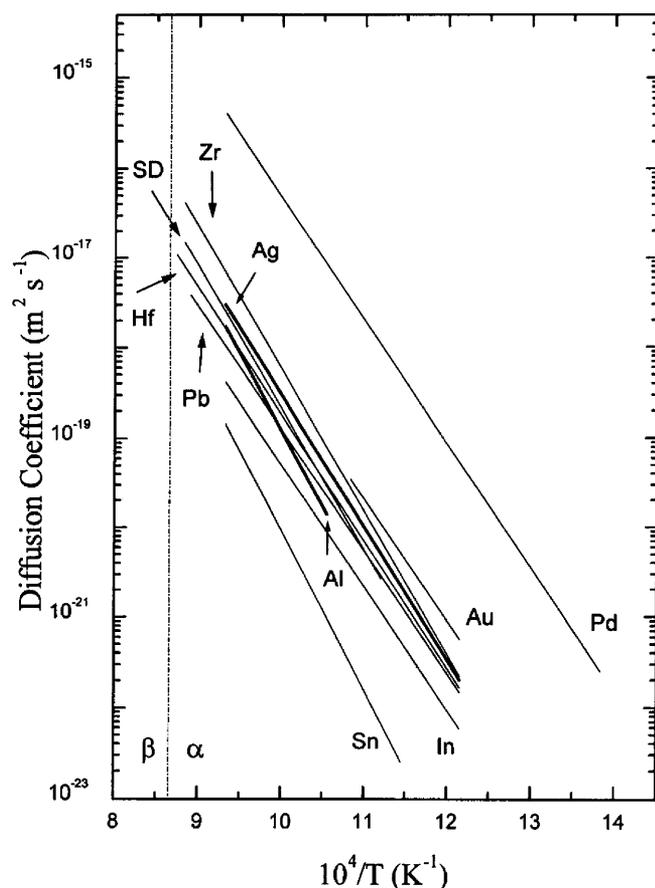


Fig. 8. Arrhenius plots for different elements diffusing in α -Ti, SD represents the self-diffusion data of [5] – see text