

MISTURA ATÔMICA
NA BICAMADA Fe/Al
INDUZIDA POR FEIXE DE ÍONS

Marcos Antonio Zen Vasconcellos
Instituto de Física, UFRGS

Tese apresentada ao Instituto
de Física da UFRGS, sob orien-
tação dos Profs. Israel Baumvol
e Wido Schreiner,
em preenchimento parcial aos re-
quisitos para obtenção do
título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre, Outubro de 1991

¹Trabalho parcialmente financiado pela CAPES, CNPq, FINEP e FAPERGS

Agradecimentos

Aos Prof. Israel Baumvol e Wido Schreiner pela proposta do tema.

Ao Prof. Sergio Teixeira pela acolhida no grupo e colaboração nas etapas iniciais deste trabalho.

Ao Prof. Paulo H. Dionísio pelas proveitosas discussões a respeito do tema e pelos ensinamentos da técnica Mössbauer.

Ao *mano* Juca (José A.T.B. da Costa) por aceitar enfrentar lado a lado assunto tão desafiador e por todos os ensinamentos transmitidos ao longo deste trabalho.

Ao Pedro (Pedro L. Grande) pela colaboração na utilização do programa TRIM.

Ao "pessoal da sala m203" - Altair, Leonardo, Paulo, Sergio, Andrea e Ruth - que me deram o prazer de sua convivência diária.

Ao companheiro de sala Irineu (Irineu Kunrath) pelo incentivo constante ao final deste trabalho.

*Pra Marta, Alessandro,
Adriano e Zaira.*

RESUMO

Quando dirigimos nossa atenção ao deslocamento e rearranjo dos átomos de um alvo submetido à irradiação com feixe de íons energéticos, designamos o fenômeno como Mistura Por Feixe De Íons, ou abreviadamente, IM (do inglês "Ion Beam Mixing"). O progresso na compreensão dos mecanismos do IM tem sido dificultado pela falta de procedimentos padronizados para a obtenção das amostras e análise dos resultados experimentais. Por outro lado, são raros os estudos sistemáticos da fenomenologia do IM em diferentes sistemas. No presente trabalho sugerimos procedimentos seguros para o estabelecimento de uma base fenomenológica mais sólida para o IM discutindo o significado, as incertezas e a relevância das grandezas físicas comumente empregadas no seu estudo. A seguir, são apresentados resultados referentes à interdifusão e formação de fases do sistema Fe/Al discutindo seu significado com base em modelos propostos para os mecanismos do IM.

ABSTRACT

When the primary interest is the atomic rearrangement of a target submitted to ion beam irradiation, the phenomenon is termed Ion Beam Mixing (IM). The lack of common procedures in producing samples and analysing experimental results has diffculted the progress in the comprehension of the basic mechanisms involved. On the other hand, systematic studies on the IM phenomenon in different systems are scarce. In the present work we suggest safe procedures to establish a more reliable basis for the IM phenomenology by discussing the role played by the physical parameters usually employed in its study. Finally, experimental results concerning the interdiffusion and phase formation in the Fe/Al system are presented and discussed on the basis of the model mechanisms proposed to understand IM.

Sumário

1	Introdução	4
2	Parâmetros Importantes Ao Fenômeno IM	11
2.1	Quantificação do Fenômeno	12
2.1.1	Geometrias	12
2.1.2	Quantificação	15
2.2	Dependência em Temperatura	18
2.2.1	Comportamento em Alta Temperatura	18
2.2.2	Comportamento em Baixa Temperatura	30
2.3	Dependência na Dose de Irradiação	40
2.4	Dependência em energia depositada	41
2.4.1	Técnicas de Simulação	54
2.4.2	Dependência experimental dos resultados de IM em $F_D(x)$	60
3	A Formação de Fases	71
3.1	Introdução	71
3.2	Geometrias	72
3.3	Regras para a Formação de Fases	73
4	A Difusão e a Formação de Fases no Sistema Fe/Al	84
4.1	A Bicamada Fe/Al sob Tratamento Térmico em Alto Vácuo	88
4.1.1	O processo de difusão	90

4.1.2	A Identificação das Fases	94
5	Procedimentos Experimentais	97
6	Resultados: Interpretação e Discussão	105
6.1	O Transporte de Matéria - Análise Qualitativa e a Identificação das Fases .	105
6.2	O Transporte de Matéria - Análise Quantitativa.	130
7	Conclusões	154

Capítulo 1

Introdução

A modificação de propriedades superficiais induzidas por irradiação, em condições controladas, teve início na década de 60. A implantação iônica (II) substituiu o tradicional método térmico na dopagem de semicondutores por oferecer controle preciso na localização e quantidade dos átomos dopantes [1]. Tornou-se possível a miniaturização de dispositivos eletrônicos.

A combinação do íon incidente com os átomos do alvo induz a formação de ligas na superfície do material. Observa-se a formação de soluções sólidas com limite de solubilidade aumentado, fases amorfas e intermetálicas [2]. Entretanto, a concentração de impurezas na amostra é limitada pelo desbastamento superficial provocado pelo íon incidente. A máxima concentração situa-se entre 10 e 30 at% com doses de até 10^{17} íons/cm², dependendo da massa e energia do íon. O número de ligas formadas depende da versatilidade da fonte de íons.

Uma forma alternativa de provocar modificações na superfície de um material sem contribuição tão acentuada do efeito de desbastamento é através da técnica de “mistura atômica induzida por bombardeamento iônico (IM)”. Lee et al [3] foram os primeiros a observar a mistura atômica na interface (filme de *Pd*)/(monocristal de *Si*) devida à irradiação com íons de *P*. *IM* difere de *II* com relação ao papel desempenhado pelo íon incidente. Em *II*, o íon induz à formação de defeitos no material irradiado e tem participação ativa nas

reações químicas para a formação de fases. Em *IM*, o papel principal do íon é o de gerar deslocamento dos átomos das diferentes camadas previamente depositadas, provocando a mistura entre os elementos na interface ou interfaces.

As irradiações são feitas com íons de gases nobres (*Ar*, *Kr* ou *Xe*) para minimizar efeitos químicos destas impurezas. As doses de irradiação que homogeneizam a estrutura inicialmente discreta variam de 10^{15} a 10^{16} íons/cm² dependendo do sistema. A densidade de corrente do feixe é mantida abaixo de $2 \mu A/cm^2$ para evitar os efeitos de aquecimento da amostra. A energia do íon é escolhida de forma a atingir o máximo rearranjo atômico em posições específicas do alvo. O alcance projetado do íon primário é ajustado à profundidade onde se busca a mistura. Dependendo da geometria utilizada, pode-se produzir qualquer liga metálica sem limitação na composição. Formam-se fases metaestáveis em composições inatingíveis por outras técnicas.

A aplicação industrial desta técnica para a modificação de materiais depende da identificação precisa das fases formadas na superfície da amostra sob diferentes condições experimentais de irradiação. Para o controle efetivo da técnica é necessário conhecer também os mecanismos responsáveis pelo transporte de matéria para a formação de fases. Este controle é importante porque o fenômeno de *IM* é responsável também por alguns efeitos indesejáveis [4]. Um exemplo refere-se às técnicas de análise superficial, tais como espectroscopia de elétrons Auger (AES), espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS) entre outras, que provocam, propositadamente, o desbastamento de camadas superficiais da amostra por bombardeamento iônico. Este processo provoca alterações na composição nesta região da amostra.

Quando um íon com alta energia penetra em um sólido, ele perde sua energia através de colisões com os átomos do alvo (colisões primárias). Estes átomos recuam e colidem com outros átomos (colisões secundárias). O processo continua com colisões de mais alta ordem desencadeando uma cascata de colisões. O rearranjo atômico causado pela passagem de um íon com alta energia através de um sólido tem sido atribuído a mecanismos que ocorrem em fases limites do tempo de duração da cascata de colisões.

Considerando os parâmetros típicos de um experimento de *IM*, o íon incidente possui energia cinética da ordem de algumas centenas de keV, que permite alcançar profundidades ao redor de 1000 Å. Com estes valores, estima-se o tempo para o íon e átomos recuantes atingirem o repouso em 10^{-12} s. Todos os processos que ocorrem em tempos mais curtos ou comparáveis a este são denominados de eventos iniciais ou imediatos da cascata de colisões. Esta escala de tempo corresponde a uma única vibração da rede ($\sim 10^{-13}$ a 10^{-12} s) e o movimento atômico é suposto aleatório.

Nesta fase inicial da cascata de colisões, a mistura atômica é atribuída a dois mecanismos: mistura no interior da cascata e mistura por recuo. A maioria das colisões no interior da cascata produzem recuos de baixa energia correspondendo a deslocamentos em direções aleatórias, i.e., mistura no interior da cascata de colisões. Uma pequena fração das colisões é responsável por recuos de alta energia produzindo grandes deslocamentos em direção ao interior da amostra. Os átomos deslocados com estas energias desencadeiam pequenos deslocamentos de átomos com baixas energias naquelas profundidades. A redistribuição atômica produzida pelos recuos de alta energia é chamada mistura por recuo.

A mistura dos átomos do sólido causada por estes dois processos é denominada mistura balística. A fase inicial da cascata de colisões é descrita por modelos colisionais [5]. As colisões são consideradas apenas entre dois átomos - aproximação binária - e a rede não toma conhecimento das interações. As características químicas dos elementos da amostra não são consideradas diretamente nestas descrições.

Com base nos modelos colisionais, a posição final dos átomos na amostra deveria ser aleatória. Entretanto, a análise de amostras submetidas a experimentos de *IM* mostra a formação de camadas policristalinas. A formação de estruturas ordenadas em sistemas metal/*Si* [6] mostrou que o mecanismo não é puramente balístico nestes casos.

A contribuição adicional ao efeito balístico tem sido atribuída aos fenômenos de “spike”. O conceito de “spike” está ligado aos efeitos de equipartição de energia entre todos os átomos do volume da cascata que ocorre após a fase inicial da cascata de colisões. Brinkman [106] propôs que a passagem de um estágio para outro ocorre quando a distância média entre

os deslocamentos aproxima-se da distância interatômica, criando-se uma região fortemente perturbada. Dependendo da massa e energia do íon e da massa dos átomos do alvo, esta região pode abranger todo o volume da cascata ou pode ocorrer a formação de pequenas regiões localizadas (subcascatas) que, por sua vez, poderão se superpor espacialmente e/ou temporalmente. Esta fase da evolução da cascata é chamada “spike” de deslocamento. Seitz e Koehler [8] acrescentaram que seguindo a fase de deslocamento, os átomos em movimento no interior da cascata vão perdendo energia até atingir um limite onde a energia transferida não é suficiente para gerar novos deslocamentos. A energia é repartida entre os átomos vizinhos através da vibração da rede. Esta fase da cascata é denominada de fase de termalização (“thermal spike”). Todos os fenômenos que ocorrem em escalas de tempo posteriores aos 10^{-13} ou 10^{-12} s da fase inicial da cascata são classificados de regimes retardios.

Diferentes tratamentos teóricos tem sido propostos para considerar os fenômenos de “spike” [9]. De interesse para o fenômeno de *IM* destaca-se o trabalho de Johnson et al [10] considerando os efeitos das propriedades químicas dos elementos no processo de mistura. Os autores projetaram um experimento de *IM* em amostras do tipo bicamada metal/metal onde os elementos apresentavam características físicas semelhantes mas propriedades químicas acentuadamente diferentes. Os resultados mostraram, neste caso, que a mistura induzida por irradiação era mais eficiente em amostras cujos elementos apresentavam forte diferença na afinidade química. Admitindo equilíbrio térmico no regime retardio, os autores visualizaram a cascata de colisões como uma região onde ocorre a fusão do material e o processo de mistura sendo determinado por um gradiente de potencial químico. A resolidificação da região se dá polimorficamente, uma vez que a rapidez do processo impede rearranjos na concentração local. O modelo usa as idéias de Vineyard [9] e as dependências observadas experimentalmente em parâmetros químicos para postular uma equação fenomenológica para a eficiência da mistura na interface de bicamadas induzida pelo bombardeamento com íons de alta energia.

No regime retardio a região da cascata entra em equilíbrio com o sistema, embora possa

permanecer em um estado de não equilíbrio com relação a outras variáveis, tais como a concentração de defeitos nesta região. A existência destes defeitos provoca um aumento na migração atômica no material, sendo tanto maior quanto maior for a temperatura em que é mantido o substrato durante a irradiação. Quando a temperatura do substrato passa a desempenhar um papel importante na migração atômica o fenômeno passa a ser descrito por um mecanismo de difusão térmica auxiliada por radiação, RED (do inglês “Radiation Enhanced Diffusion”).

O conjunto de observações disponíveis até o momento permite separar a influência da temperatura no fenômeno de *IM* em dois comportamentos limites. No limite de baixas temperaturas a migração atômica ocorre como consequência da mistura provocada pela cascata de colisões. Esta mistura é restrita ao interior da região que compreende a cascata, sendo descrita por um mecanismo colisional ou de cascata termalizada.

No limite de alta temperatura o mecanismo de difusão é análogo ao de um processo térmico sob condições de equilíbrio. Entretanto, é necessário tomar em consideração o aumento na concentração de defeitos gerados pela irradiação.

Resultados experimentais mostram que a temperatura característica, T_C , de entrada no regime dependente da temperatura apresenta valores que variam por centenas de graus Kelvin, sugerindo a existência de um regime intermediário aos anteriores [11].

Com base nestas observações fica claro que para estudar o fenômeno de *IM* é necessário separar os efeitos que ficam restritos ao interior da cascata de colisões dos efeitos que compreendem também a migração térmica dos defeitos por distância maiores do que o volume da cascata de colisões. Esta separação é feita investigando-se o comportamento da mistura em sistemas mantidos a diferentes temperaturas durante cada irradiação.

No limite de baixa temperatura, a mistura resulta do efeito acumulativo da dose de irradiação, ϕ , por superposição espacial das cascatas de colisões [12]. A sequência de deslocamentos atômicos no interior da cascata iniciam com a entrada de um íon no material que diminui sua energia cinética inicial por sucessivas colisões no interior do alvo. A quantidade de energia depositada em colisões nucleares do íon incidente com os átomos do

alvo e destes entre si tem sido descrita por uma função de distribuição de energia, $F_D(x)$, e quantificada por diferentes abordagens [13,14].

Os modelos colisional [5] e de cascata termalizada [10] apresentam diferentes dependências na quantidade de energia depositada em posições específicas do alvo, F_D . Desta forma, o estudo das dependências funcionais do transporte de massa induzido por irradiação nas quantidades T , ϕ e F_D são essenciais para testar a validade dos modelos propostos para os mecanismos de mistura e formação de fases no fenômeno de *IM*.

Os estudos experimentais neste campo têm apresentado o parâmetro *quantidade de mistura*, Q , para quantificar a mistura, usualmente normalizado nos parâmetros ϕ e F_D ou em parâmetros químicos (entalpia de mistura ou de coesão) supondo a validade, *a priori*, de certas dependências previstas teoricamente para aquelas quantidades. Evitou-se este procedimento no presente trabalho para determinar as dependências funcionais observadas experimentalmente em T , ϕ e F_D .

As principais dificuldades na interpretação dos resultados foram associadas com a quantidade F_D . A distribuição de energia não pode ser medida diretamente de forma que a determinação deste valor em uma interface de interesse depende do critério adotado para seu cálculo naquela posição específica da amostra e também do modelo adotado para calcular $F_D(x)$. Estas dificuldades podem ser superadas adotando-se uma convenção comum. Entretanto, mostra-se que esta convenção não elimina as incertezas intrínsecas aos modelos de cálculo da função de distribuição, uma vez que estas incertezas são introduzidas pelas hipóteses dos modelos de freamento de íons na matéria. Mostra-se também como estas incertezas podem afetar os critérios que buscam distinguir entre a predominância de mecanismos colisionais e de cascata termalizada.

Para estudar as diferentes dependências previstas pelos modelos de *IM* é necessário inicialmente especificar a geometria da amostra, i.e., se bicamda, traçador e etc, pois como pode ser visto no Capítulo 2, a geometria é fator determinante na quantificação do processo de mistura induzido por irradiação. Ainda no Cap. 2 analisa-se a importância de alguns parâmetros fundamentais ao estudo do *IM*. Merece especial atenção o estudo efetuado na

seção 2.4 onde se efetua uma elucidação do significado da quantidade “energia depositada” e das formas de sua determinação. Verifica-se que a determinação da *quantidade de energia depositada em colisões nucleares*, F_D , é limitada por algumas incertezas que são identificadas e delimitadas as condições para sua correta determinação [15].

No Capítulo 3 são apresentadas algumas regras propostas para explicar as observações experimentais das fases formadas durante o processo de irradiação. Alguns resultados relativos a difusão e formação de fases no sistema Fe/Al são apresentados no Cap. 4 e servirão de base para a interpretação dos resultados do presente trabalho.

Os procedimentos de fabricação, modificação e caracterização de amostras são especificados no Cap. 5 e os resultados experimentais são apresentados no Cap.6.

Os resultados obtidos mostram que a entrada de cada íon no material pode ser visualizada como responsável pela formação de uma cascata de colisões cuja área modificada é tanto mais compacta quanto maior a massa atômica do íon bombardeante [16]. A quantidade de mistura e as fases formadas são governadas pelo efeito combinado de dose de irradiação, ϕ , temperatura do substrato durante a irradiação, T_S , e número atômico do íon bombardeante, Z [17,18]. Fases intermetálicas formadas por tratamentos térmicos convencionais [19,20,21] podem ser formadas pelo efeito combinado de ϕ , T_S e Z em temperaturas menores que até 250 K. No que se refere aos mecanismos básicos responsáveis pelo processo, foram testados os diferentes modelos propostos pelos pesquisadores deste campo. Em especial, efetuou-se o teste da dependência funcional em energia depositada prevista pelos chamados modelos colisional e de cascata termalizada [22,15]. Tendo em vista que os comportamentos funcionais previstos quer pelo modelo colisional quer pelo de cascata termalizada não foram verificados neste trabalho, utilizou-se a proposta de Borges da Costa e Scherer [23] para visualizar o processo de mistura ocorrendo como consequência da superposição de cascatas de colisão induzidas pela passagem de cada íon. Esta visualização permitiu interpretar muitos dos resultados observados neste trabalho quanto de outros existentes na literatura.

Capítulo 2

Parâmetros Importantes Ao Fenômeno IM

Uma compreensão abrangente do processo de mistura atômica induzido em um sólido pela irradiação com íons energéticos tem sido dificultada por um lado, pela falta de teorias que consigam explicar o grande número de resultados observados neste campo e por outro, pela quantidade reduzida de investigações sistemáticas que possam testar ou sugerir modificações aos modelos presentemente empregados na descrição do fenômeno ou sugerir novas tendências para as teorias.

A abordagem clássica para o conhecimento empírico de um fenômeno consiste primeiro em definir uma grandeza para quantificá-lo. A seguir, o comportamento desta quantidade é analisado frente a modificações de parâmetros que pareçam importantes para o fenômeno. Estes parâmetros podem ser relacionados ao controle de condições experimentais ou associados a propriedades físicas ou químicas do material estudado.

No caso do IM, observa-se experimentalmente serem relevantes os seguintes fatores: geometria das amostras, dose de implantação, fluxo de irradiação, temperatura do substrato durante a irradiação, características físico-químicas dos elementos que compõem a amostra, características físico-químicas dos íons incidentes.

Iniciamos discutindo a importância de alguns dos itens acima enumerados. As dependências previstas por alguns modelos para os parâmetros enumerados acima serão destacadas. Sempre que possível apresentaremos as hipóteses básicas das teorias que tratam da

interação de íons com a matéria para delimitar as condições de aplicabilidade ao sistema estudado no presente trabalho, aprofundar a discussão dos processos físicos envolvidos ou sugerir experimentos para esclarecer as questões pendentes.

2.1 Quantificação do Fenômeno

2.1.1 Geometrias

Duas geometrias de amostra têm sido empregadas na tentativa de determinar os mecanismos básicos responsáveis pela mistura atômica induzida por feixe de íons, a saber, traçador (“marker”) e bicamadas. Outras geometrias, como multicamadas ou sistemas homogêneos, são mais adequadas ao estudo de transformação de fases e serão estudadas no Capítulo 3.

Os sistemas de filmes finos do tipo traçador ou marcador, Fig. 2.1.(a), consistem de uma camada muito fina de uma “impureza” enterrada em uma matriz de composição química diversa. Estes são construídos a partir da deposição de um material A sobre um substrato inerte que serve como barreira anti-difusão (geralmente SiO_2 ou Al_2O_3), seguida da deposição de um material B (o marcador) com espessura variando entre 5 e 50 Å. Finalmente deposita-se sobre este último uma nova camada de material A cuja espessura varia entre 200 e 1000 Å.

A geometria do tipo bicamada, Fig. 2.1.(b), consiste, como o nome sugere, de duas camadas justapostas de materiais diferentes com espessuras tais que, nos estágios iniciais do processo de difusão possam ser consideradas fontes infinitas dos componentes envolvidos. Esta é obtida pela deposição sequencial de um material A sobre um substrato quimicamente inerte e, sobre este deposita-se um material B. Em alguns casos o próprio material A pode servir de substrato mas, neste caso, é imperativo que a câmara de deposição possua alguma técnica de limpeza superficial - “sputter etching” - a fim de minimizar a existência de impurezas na interface A/B.

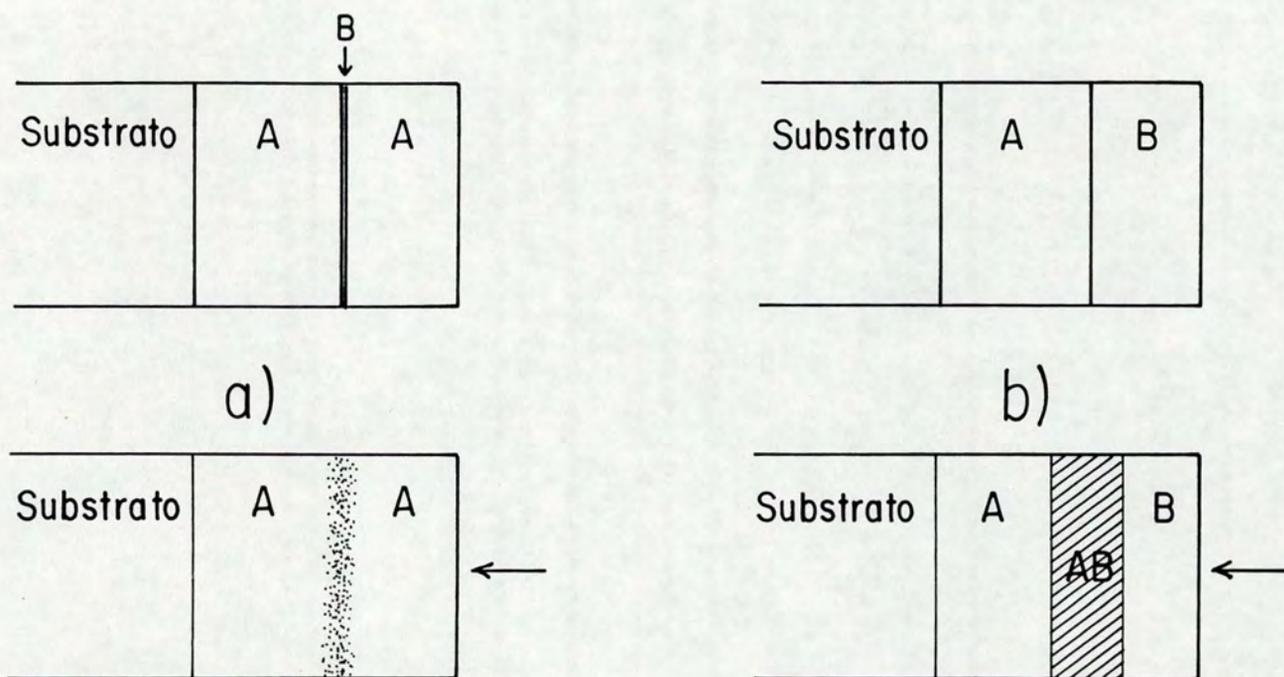


Figura 2.1: Visão esquemática das geometrias do tipo (a) marcador e (b) bicamada e o efeito da irradiação sobre as mesmas.

As duas geometrias apresentam algumas dificuldades para a análise. Supõe-se que o marcador se dilui rapidamente na matriz, minimizando os efeitos químicos, principalmente em experiências realizadas à baixas temperaturas em sistemas que possuem alta solubilidade mútua ou formam fases compostas. Entretanto, resultados recentes de Kim et al. [24] mostram que a natureza química do traçador pode influenciar a eficiência da mistura atômica nestes sistemas. Por outro lado, a pequena quantidade de átomos marcadores traz uma dificuldade adicional. O oxigênio que eventualmente contamina a interface pode reagir com os átomos marcadores, modificando as propriedades de transporte do sistema.

O intervalo de doses onde a mistura é induzida com maior eficiência inicia ao redor de 10^{15} íons/cm² estendendo-se até 10^{17} íons/cm². Isto corresponde à introdução da espécie química do íon incidente em concentrações que vão de 0.1 at% até 10 at% ¹. Tais quantidades de impurezas podem afetar o perfil de concentração dos marcadores devido à reatividade química dos diferentes elementos envolvidos. Para minimizar efeitos químicos da espécie iônica implantada, as irradiações são normalmente feitas com gases nobres ou com um dos elementos que constituem a matriz. Temos, como consequência, uma limitação nos estudos sistemáticos do comportamento da quantidade de mistura atômica para diferentes íons incidentes.

Nos sistemas do tipo bicamada o efeito das impurezas presentes na interface pode ser

¹Supondo que o alcance projetado dos íons implantados em um material obedeça uma distribuição gaussiana de probabilidades, pode-se escrever o respectivo perfil de concentração como:

$$C(x) = C_0 \exp[-(x - \Delta R_P)^2 / 2\Delta R_P^2],$$

onde $C(x)$ é a concentração em átomos/cm² a uma profundidade x , C_0 é a concentração no pico da distribuição ($x = R_P$) e ΔR_P é o desvio padrão da distribuição. Dada uma dose de implantação, ϕ , (em íons/cm²), o valor de C_0 será

$$C_0 = \phi / \sqrt{2\pi} \Delta R_P$$

tão crítico como em sistemas traçadores. A impureza proveniente do processo de deposição pode reagir com os materiais na interface ou provocar a reação destes entre si formando uma fase que atue como uma barreira antidifusão na interface. A presença de oxigênio também é crítica nestes sistemas.

Em sistemas de bicamadas ocorre que a quantidade de impureza introduzida pelo processo de irradiação é suficientemente diluída para que seus efeitos sejam desconsiderados em uma primeira abordagem do problema. Outras características positivas deste tipo de geometria são: i) o efeito da natureza química dos elementos da matriz pode ser detalhadamente investigados no que diz respeito à mistura atômica; ii) sendo cada camada uma fonte infinita de material nos estágios iniciais do processo de mistura, o sistema está livre para formar fases binárias sem que a composição seja pré-fixada como acontece em sistemas do tipo multicamada ou homogêneos; iii) este é o tipo de configuração que mais se presta a aplicações tecnológicas na área de modificação de materiais [25]; e iv) a investigação do processo de mistura induzido por irradiação na interface destes sistemas pode ser visto como uma etapa necessária na compreensão do processo de mistura e formação de fases em multicamadas.

Alguns dos problemas relativos a esta geometria dizem respeito à análise do processo de difusão. Em primeiro lugar, o processo de irradiação pode provocar deslocamentos da interface original. Em segundo lugar, o coeficiente de difusão efetivo pode apresentar dependência na profundidade uma vez que o perfil de deposição de energia pode não ser homogêneo ao redor da interface. Finalmente, a análise quantitativa por RBS é dificultada pelo desconhecimento da densidade local, concentração relativa e perda de energia na região misturada.

2.1.2 Quantificação

A primeira informação que se busca a respeito dos efeitos da irradiação de uma estrutura de filmes finos é a modificação dos perfis de concentração. A técnica de análise mais

utilizada para este fim tem sido a de retroespalhamento coulombiano ou RBS (“Rutherford Backscattering Spectrometry”), embora outras técnicas tais como espectroscopia Auger (AES)[26] ou SIMS (“secondary ion mass spectroscopy”)[27], em menor escala, sejam também utilizadas na quantificação da mistura. Ao parâmetro que quantifica a mistura de filmes inicialmente puros chama-se quantidade de mistura simbolizado pela letra Q . Existem três definições de Q na literatura:

- i) Q é relacionado à espessura da camada reagida na interface. [28,29,30];
- ii) Q é definido como o número de átomos de um elemento incorporados à camada de outro elemento [31,32,33,34,35,36,37,38] como consequência do processo de irradiação; e
- iii) Q é associado a um comprimento de difusão efetivo.

As duas primeiras definições restringem-se às estruturas de bicamadas. A última forma exige a especificação do tipo de geometria. Em sistemas do tipo traçador, o marcador apresenta, no espectro RBS, uma curva de forma aproximadamente gaussiana enquanto que, em sistemas do tipo bicamada, a parte do espectro RBS que representa a superfície de contato entre os elementos apresenta a forma semelhante a de uma função erro complementar. A partir destas observações, um dos procedimentos usuais tem sido o de ajustar o espectro RBS antes e depois da irradiação, sendo o aumento na variância ($\sigma^2 = \sigma_{irr}^2 - \sigma_{n-irr}^2$) da função gaussiana ou erro complementar, em unidades de energia, transformado para unidades de comprimento e chamado de um comprimento de difusão efetivo $(Dt)^{1/2}$ [39,40,32,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51]. Outro procedimento consiste em primeiro transformar numericamente o espectro RBS em um perfil de concentração contra profundidade e, então, sobre este ajustar uma função gaussiana ou erro complementar e ao parâmetro de ajuste correspondente denominar comprimento de difusão $(Dt)^{1/2}$ [52,53,54,55,26,56,57].

Embora seja comum referir-se a t como o tempo de duração da irradiação e a D como uma constante de difusão efetiva, lembramos que ao parâmetro de ajuste da função é dado o nome comprimento de difusão. D , no limite de baixa temperatura, não é o mesmo que a difusividade relativa aos processos de difusão sob a situação de equilíbrio termodinâmico.

Neste trabalho optou-se pela transformação numérica dos espectros RBS a perfis de concentração contra profundidade, procedimento também adotado por Teixeira et al. [58] no estudo do mesmo sistema submetido a tratamento térmico convencional. Os perfis foram ajustados a uma função erro complementar, $erfc(x)$, na forma

$$C(x) = A_1 erfc[(x - A_2)/A_3] + A_4, \quad (2.1)$$

onde $C(x)$ é a concentração atômica na profundidade x , A_1 é a altura, A_2 corresponde ao ponto central, A_3 é a variância (denominada $(4Dt)_{irr}^{1/2}$) e A_4 é a linha de base. O perfil de concentração para o filme como-depositado também mostra um comportamento funcional do tipo $erfc(x)$ com uma variância finita, devido a fatores como resolução do detetor, “stragling” e espalhamento múltiplo. Estes parâmetros são adicionados quadraticamente se suas distribuições são gaussianas [59]. Quando a amostra é irradiada ocorre um alargamento na variância que pode ser considerado como uma adição quadrática de mais um termo na soma dos quadrados das variâncias. Para o alargamento devido apenas ao processo de irradiação fazemos,

$$(4Dt)_e = (4Dt)_{irr} - (4Dt)_f, \quad (2.2)$$

onde os índices e , irr e f se referem aos valores *efetivos*, das amostras *irradiadas* e do *filme* como-depositado, respectivamente.

Após quantificar o alargamento observado no espectro RBS, atribuído aos efeitos da irradiação, analisa-se sua dependência nos parâmetros sobre os quais se possui controle experimental: a energia do íon incidente, a dose de irradiação, propriedades do íon primário, propriedades dos elementos que compõem a amostra, geometria da amostra e temperatura em que é mantido o substrato durante a irradiação. Ao longo dos últimos anos algum consenso foi estabelecido em relação a certas dependências funcionais.

A dependência em temperatura apresenta dois comportamentos limites. Para valores bem acima de uma certa temperatura, T_c , a partir da qual se espera que defeitos criados

pela irradiação tenham grande mobilidade, a quantidade de mistura aumenta exponencialmente com o inverso da temperatura. No limite oposto, a quantidade de mistura é aproximadamente independente da temperatura do substrato. Este comportamento pode ser observado na Figura 2.2, na chamada “curva Q”. No primeiro caso, o transporte de matéria é atribuído ao aumento da difusão térmica devido ao excesso de defeitos induzidos pelo processo de irradiação, i.e., difusão auxiliada por radiação. No segundo caso, busca-se uma definição sobre o mecanismo responsável pela mistura, colisional ou cascata termalizada. A região de temperatura intermediária estende-se por centenas de Kelvins e constitui-se num problema teórico mais complicado que os casos anteriores.

Outra observação usual tem sido a relação entre a quantidade de mistura e a dose de irradiação (como $\phi^{1/2}$ ou ϕ). Dependências funcionais da quantidade de mistura na energia e massa do íon incidente, massa do alvo, energia de coesão dos átomos do alvo não tem sentido se investigadas isoladamente. Para uma particular combinação de características do íon primário e dos átomos do alvo obtém-se o máximo rearranjo atômico e eficiência da mistura induzida pela irradiação. Todos estes aspectos têm sido levados em consideração através de um parâmetro denominado energia de danos depositada em colisões nucleares por unidade de comprimento na direção normal a superfície da amostra - F_D . Nas seções que se seguem serão tratadas as dependências previstas da quantidade de mistura em cada um destes parâmetros.

2.2 Dependência em Temperatura

2.2.1 Comportamento em Alta Temperatura

O transporte de matéria em metais sujeitos a tratamentos térmicos convencionais ocorre através dos defeitos da rede, principalmente dos defeitos pontuais - vacâncias e interstici-

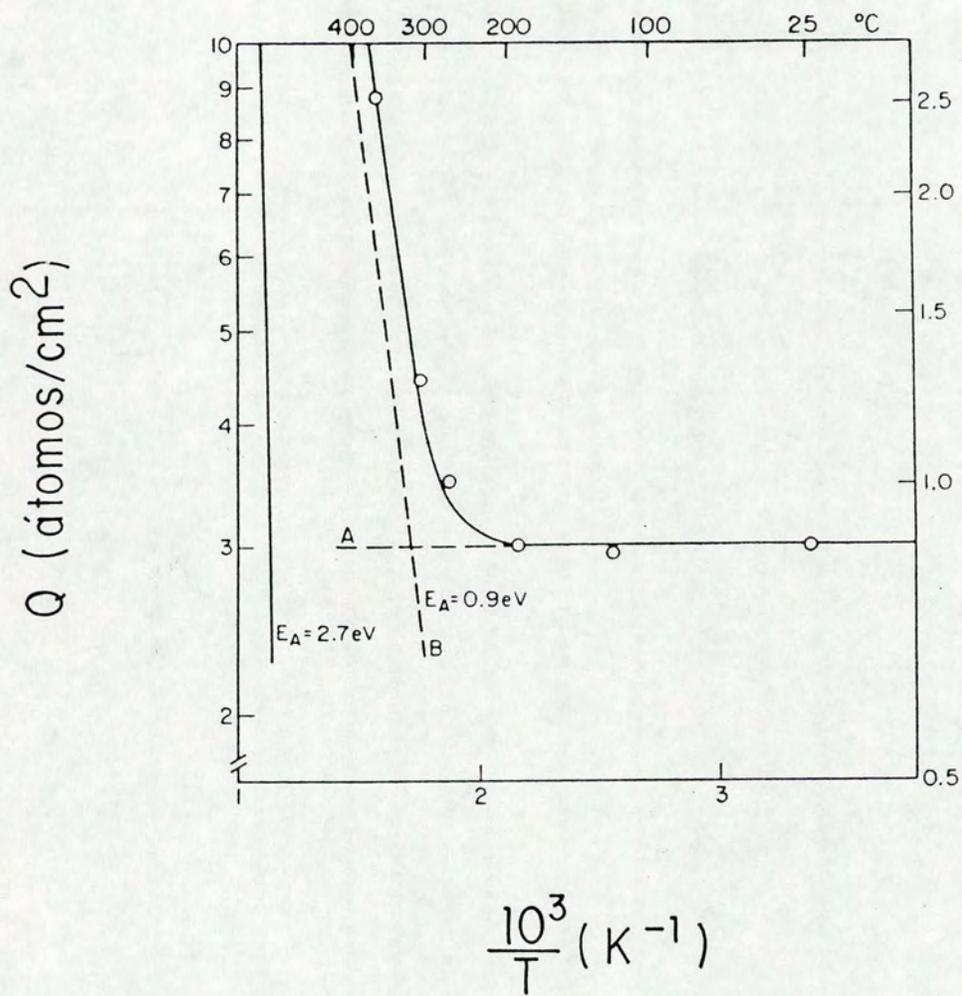


Figura 2.2: Curva Q . Quantidade de mistura vs $1000/T$ [36].

ais. As entalpias de ativação da ordem de 2 eV/at caracterizam um processo fortemente dependente da temperatura. A concentração de equilíbrio termodinâmico destes defeitos diminui com a temperatura. A mobilidade atômica à temperatura ambiente é pequena.

Quando um metal é submetido a irradiação com elétrons, neutrons ou íons, estes geram defeitos a concentrações acima dos correspondentes valores de equilíbrio termodinâmico e como consequência aumenta o número de caminhos para o transporte de massa, melhorando a sua eficiência. Este processo é conhecido como difusão auxiliada por radiação (RED - “radiation enhanced diffusion”).

No processo de difusão exclusivamente térmico o movimento dos átomos da rede é mediado por defeitos que se intercambiam com os átomos vizinhos da rede de uma forma aleatória. Esta forma de difusão atômica é proporcional à chance de haver um defeito disponível para seu movimento que, por sua vez, é proporcional à concentração dos diversos tipos de defeitos no material. O coeficiente de difusão de um átomo na rede é escrito como uma superposição linear da contribuição oferecida pelo movimento de um dado tipo de defeito ao processo global

$$\begin{aligned} D_a &= D_v C_v + D_{2v} C_{2v} + D_i C_i + \dots \\ &= \Sigma D_x C_x \end{aligned} \quad (2.3)$$

onde o índice x refere-se ao tipo de defeito considerado (vacância, divacância, intersticial, etc.), e C_x é a concentração dada por

$$C_x = C_{0x} \exp(-H_x^F/kT) \quad (2.4)$$

sendo H_x^F a entalpia de formação do defeito, C_{0x} um fator pré-exponencial e T a temperatura do sistema. O coeficiente de difusão, D_x , pode ser expresso em função da frequência de saltos, ν_x , como

$$D_x = \alpha' a_0^2 \nu_x \quad (2.5)$$

onde α' é a fração atômica de defeitos e a_0 é a distância média de um salto. A frequência de saltos pode ser escrita como

$$\nu_x = \nu_{0x} \exp(-H_x^M/kT) \quad (2.6)$$

onde H_x^M é a entalpia de migração de defeitos e ν_{0x} a máxima frequência efetiva de salto do defeito considerado. Os resultados experimentais para o processo de transporte ativado termicamente mostram que a difusão por vacâncias é o mecanismo predominante em metais, fazendo com que a quantidade de interesse seja

$$D_a = D_v C_v = D_{0v} \exp[-(H_v^F + H_v^M)/kT] \quad (2.7)$$

A equação (2.3) também tem sido utilizada no estudo do transporte de matéria auxiliado por irradiação. Neste caso, o aumento em D_a esta associado ao aumento na concentração de defeitos pontuais e de outros tipos de defeitos gerados pela irradiação.

O comportamento de D_a em função da temperatura no caso da difusão ativada termicamente é dado pela relação

$$D_a = D_0 \exp(-Q/kT). \quad (2.8)$$

Sob condições de equilíbrio termodinâmico, Q é identificado como [60].

$$Q = H_v^F + H_v^M \quad (2.9)$$

Dienes e Damask [61] propuseram um modelo para tratar a difusão auxiliada por radiação supondo que vacâncias e intersticiais são gerados a uma razão constante durante a irradiação.

A razão de variação temporal da concentração de defeitos é dada de maneira simplificada por ².

²um tratamento numérico mais geral pode ser encontrado na referência [62]

$$\frac{dC_v}{dt} = K - K_v C_v = 0 \quad (2.10)$$

e

$$\frac{dC_i}{dt} = K - K_i C_i = 0 \quad (2.11)$$

onde K é a razão, constante, de produção de defeitos (independente da temperatura da amostra) e K_v e K_i são as constantes de taxa de remoção de vacâncias e intersticiais, respectivamente, em sumidouros fixos. No limite de baixas temperaturas os defeitos são congelados e esta descrição deixa de ser válida. Tomando D'_v como o coeficiente de difusão sob geração estacionária de defeitos, tem-se, de forma análoga à equação (2.5)

$$D'_v = (C_v + C_{0c}) a_0^2 \nu_v. \quad (2.12)$$

O índice “0” refere-se à concentração em equilíbrio térmico dado pela equação (2.4). A concentração C_v é obtida da equação (2.10)

$$C_v = \frac{K}{K_v}; (K_v = \alpha a_0^2 \nu_v) \quad (2.13)$$

que levada à equação (2.12) produz

$$D'_v = \frac{K}{\alpha} + D_v \quad (2.14)$$

onde α é uma constante relacionada ao número de sumidouros localizados/cm² (deslocações) em que v e i são eliminados. O mesmo procedimento leva a uma equação análoga para D'_i . Entretanto, é usual tomar o valor $D_i=0$ uma vez que E_i^F é grande (~ 4 eV) e portanto C_{0i} é muito pequeno. A substituição das equações (2.5) e (2.6) em (2.14)

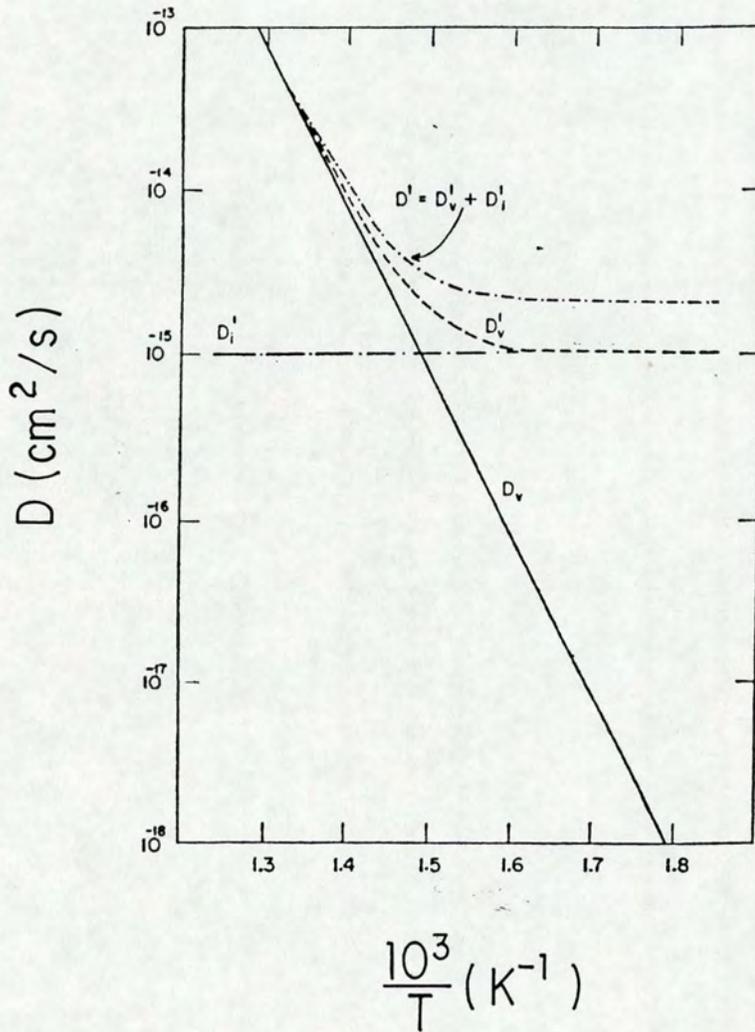


Figura 2.3: Gráfico de Arrhenius da difusividade contra $10^3/T$. D_v é o coeficiente de difusão térmico por vacâncias. D_v' é correspondente coeficiente de difusão aumentado pela irradiação e D_i' é o coeficiente de difusão de intersticiais gerados por irradiação, ($D_i = 0$) [61].

fornece o comportamento de D'_v com a temperatura, que é ilustrado na Figura 2.3, onde se observam três regiões distintas:

i) para temperaturas relativamente altas, a concentração de equilíbrio de vacâncias é maior do que a concentração de vacâncias formadas por radiação uma vez que poucas destas sobrevivem à recombinação com intersticiais nestas temperaturas. Como resultado, a contribuição da irradiação sobre D_v é pequena;

ii) para temperaturas muito baixas, a concentração de vacâncias induzidas por radiação será maior que a de equilíbrio e o coeficiente de difusão é fortemente influenciado pela irradiação; e

iii) na região de temperaturas intermediárias a difusividade é aumentada em relação ao caso anterior e a dependência com a temperatura não é puramente exponencial como no limite de alta temperatura. A concentração de vacâncias induzidas pela irradiação depende de maneira complicada da temperatura devido a recombinação de defeitos.

Modificando as equações (2.10) e (2.11) pode-se considerar a recombinação direta dos defeitos pontuais sob situação estacionária através de

$$\frac{dC_v}{dt} = K - \nu_i C_v C_i = 0 \quad (2.15)$$

e

$$\frac{dC_i}{dt} = K - \nu_i C_v C_i = 0 \quad (2.16)$$

junto com as hipóteses de que os intersticiais migram mais facilmente do que as vacâncias e que vacâncias e intersticiais são gerados em igual número ($C_i = C_v$). Desta forma

$$D'_v = \frac{K^{1/2}}{(\nu_0^i)} \lambda^2 \nu_0^v \exp[-(E_m^v - \frac{1}{2} E_m^i)/kT] + D_v \quad (2.17)$$

e

$$D'_i = K^{1/2}(\nu_0^i)^{1/2}\lambda^2 \exp\left[-\frac{1}{2}(E_m^i/kT)\right] + D_i \quad (2.18)$$

Observa-se que $D' - D$ depende exponencialmente do inverso da temperatura com energia de ativação dada pelas equações (2.17) e (2.18). Nota-se ainda que D' depende de $\varphi^{1/2}$ (φ = fluxo de irradiação), ao contrário do caso anterior onde $D' \propto \varphi$. Os resultados numéricos para este caso são ilustrados nas Figuras 2.4 (vacâncias) e 2.5 (intersticiais).

Cada mecanismo de eliminação de defeitos apresenta uma dependência diferente em fluxo e temperatura na região onde predomina fenômeno de RED. Observam-se três regimes de interesse: i) quando os defeitos pontuais se aniquilam em sumidouros fixos, o coeficiente de difusão, D_{RED} , é independente da temperatura e depende linearmente do fluxo; ii) quando os defeitos pontuais se aniquilam por recombinação, o coeficiente de difusão tem a forma

$$D_{RED} = A \exp(-\Delta H_j^m/k_B T) \varphi^{1/2} \quad (2.19)$$

onde o índice j refere-se ao defeito com menor entalpia de migração, uma vez que o termo correspondente na equação (2.3) é o dominante e portanto, D_{RED} depende exponencialmente do inverso da temperatura e da raiz quadrada de φ e iii) quando a concentração de equilíbrio de defeitos pontuais é muito superior a concentração de defeitos induzidos pela irradiação, o coeficiente de difusão térmico domina o coeficiente de difusão total.

Rehn e Okamoto [11] questionaram se o aumento no transporte de massa observado na região de temperatura que se localiza próxima ao “joelho” da curva Q (denominada região de temperatura intermediária) poderia ser atribuído ao mecanismo de RED. Estes autores apontaram algumas disparidades entre os resultados de mistura atômica auxiliada por irradiação em amostras policristalinas com estruturas de filmes finos do tipo bicamada ou marcador e entre os resultados de RED obtidos para amostras monocristalinas com grande tamanho de grão.

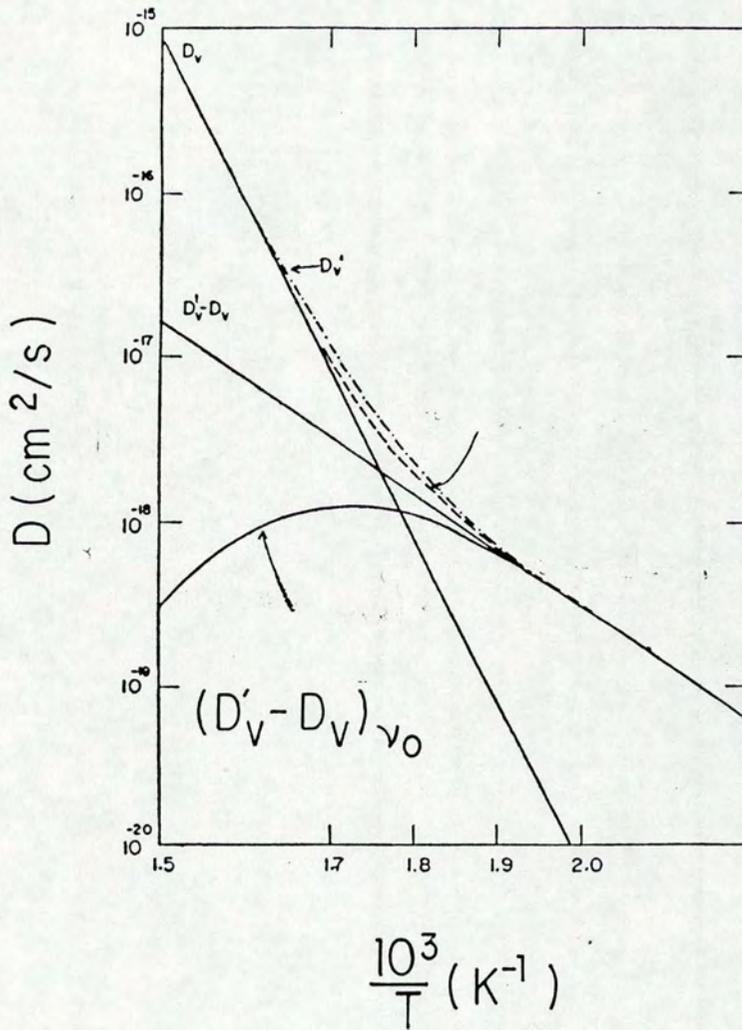


Figura 2.4: Gráfico de Arrhenius da difusividade contra $10^3/T$. D_v é o coeficiente de difusão térmico por vacâncias. $D'_v - D_v$ é a difusividade de vacâncias produzidas por irradiação. $(D'_v - D_v)_{v_0}$ é a curva corrigida para a fração de vacâncias em equilíbrio [61].

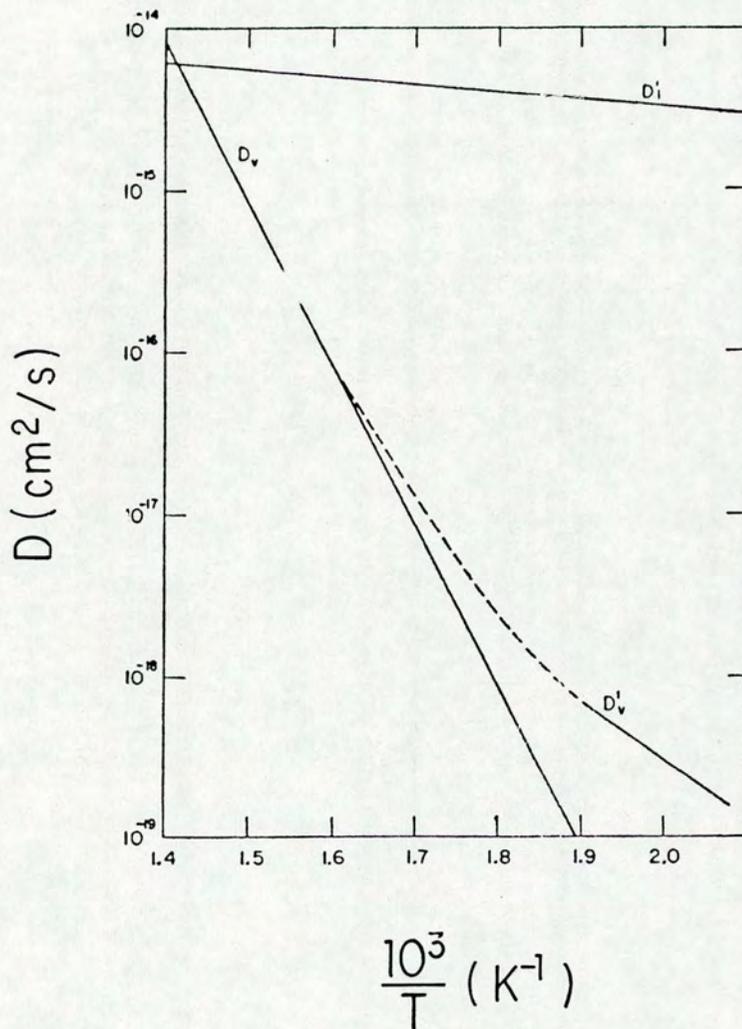


Figura 2.5: Gráfico de Arrhenius da difusividade contra $10^3/T$. D_v é o coeficiente de difusão térmico por vacâncias. D_v' é o coeficiente de difusão aumentado por irradiação e D_i' é o coeficiente de difusão de intersticiais gerados por irradiação [61].

A primeira disparidade refere-se à dependência da entalpia de ativação aparente com o íon utilizado para o bombardeamento. Esta observação entra em contradição com a hipótese de difusão auxiliada por radiação em um regime determinado pela recombinação de defeitos, cuja intensidade é determinada apenas pela entalpia de migração do defeito mais lento. A segunda discrepância refere-se aos baixos valores das temperaturas características, T_c , que definem a passagem de um regime de mistura independente da temperatura para um regime fortemente dependente deste parâmetro. De acordo com aqueles autores, estudos experimentais de RED em amostras de Ni monocristalinas mostraram que $T_c \cong 700$ K, enquanto que os valores encontrados na literatura situam-se normalmente abaixo de 500 K. Embora tanto vacâncias quanto intersticiais sejam móveis a temperaturas < 500 K em metais, estes defeitos apresentam uma alta probabilidade de aniquilação com pequena distância de migração (< 10 nm) e conseqüentemente, uma baixa eficiência no transporte de massa. A terceira e última discrepância refere-se aos baixos valores de entalpia de ativação aparente extraídos da parte de alta temperatura da curva Q ($E_a < 0.1$ eV).

A partir destas observações, aqueles autores sugeriram que na região de temperatura intermediária, a fase de “resfriamento” da cascata de colisões gerada pela passagem de um íon torna-se mais eficiente para promover a interdifusão. Esta interpretação, entretanto, não prevê nenhuma dependência no fluxo uma vez que postula um mecanismo intracascata para o processo de mistura, o que contraria alguns resultados experimentais. Neste caso, seria necessário um mecanismo intercastata, isto é, um mecanismo onde os defeitos produzidos no interior de uma dada cascata possam interagir dinamicamente com os defeitos produzidos em outra cascata. Devido a falta de resultados experimentais sistemáticos, a dependência da quantidade de mistura no fluxo de irradiação ainda permanece incerta.

Antes de introduzir os modelos propostos para o transporte de matéria no limite de baixas temperaturas, onde os defeitos induzidos pelo processo de irradiação permanecem praticamente imóveis, apresentamos algumas tentativas de se estimar a temperatura característica, T_c .

A abordagem devida a Cheng et al [63] baseia-se na correlação observada entre a energia

de coesão do material e a temperatura característica para a entrada no regime de RED.

“A energia coesiva é determinada através da média aritmética das energias coesivas dos elementos puros em cada sistema binário. T_c é definida pela intersecção das assíntotas de alta e baixa temperatura ou a região de temperatura onde tenha sido observado um aumento substancial da razão de mistura.”

A maneira pela qual é obtida a energia coesiva do sistema desconsidera qualquer efeito de variação na concentração. Na afirmação daqueles autores nota-se o carácter arbitrário da definição de T_c . Esta contém ao menos dois aspectos que devem ser considerados: i) a imprecisão da expressão

“aumento substancial na razão de mistura”;

e ii) a determinação da assíntota de alta temperatura. Admitindo-se o comportamento exponencial para a parte de alta temperatura da curva Q (ver Figura 2.2 e 2.3) verifica-se que escolhendo intervalos de temperatura cuja assíntota se aproximem cada vez mais do caso térmico, o ponto de intersecção se desloca para valores de temperatura cada vez maiores.

Rauschenbach [64] apresentou uma abordagem para determinar T_c baseado num modelo de RED. Ao invés de considerar apenas defeitos pontuais no transporte de matéria inclui os defeitos complexos através do termo $D_c C_c$ na equação (2.3), onde D_c depende da temperatura de acordo com a equação (2.8). Este autor enfatiza o conhecimento limitado a respeito de quantidades como entalpia de migração ou difusividade de complexos mas, baseado em algumas aproximações existentes na literatura para estas quantidades, estima uma expressão para T_c em função de alguns parâmetros tais como H_v^M , fluxo de irradiação e perda de energia nuclear, entre outros. Uma boa concordância com alguns resultados experimentais foi encontrada. Mais uma vez, alguma arbitrariedade se faz presente na determinação experimental do valor de T_c .

Finalmente, Averbach [65] propôs considerar os estágios I, III e V de tratamentos térmicos em materiais de grandes volumes sob condições de equilíbrio, que separam a

influência sobre o transporte de matéria de diferentes tipos de defeitos em regiões diferentes de temperatura. O estágio I é caracterizado pela mobilidade predominante de átomos auto-intersticiais sendo limitado ao intervalo de temperatura entre 20 e 100 K. As vacâncias passam a ter maior mobilidade no estágio III, entre 200 e 500 K. No estágio V, aglomerados de defeitos pontuais e laços de deslocações se dissolvem pela difusão térmica das vacâncias. A tentativa de se enquadrar os resultados de temperatura característica em algum destes estágios, e com isto ganhar alguma compreensão do processo, apresenta duas dificuldades. A primeira deve-se a larga região para os valores de T_c encontrados na literatura ($80 \leq T_c \leq 500$ K) e a segunda deve-se ao fato de que o efeito combinado de irradiação mais temperatura pode permitir o movimento de defeitos com diferentes limites para os estágios.

2.2.2 Comportamento em Baixa Temperatura

Historicamente, a mistura atômica induzida por feixe de íons em regiões próximas à superfície de um material mereceu atenção inicialmente apenas como uma limitação à resolução de certas técnicas de análise de superfície (SIMS, AES, etc).

Um trabalho de destaque nesta linha é devido a Haff e Switkowski [66] pela proposta simplificada de quantificar a capacidade do feixe de íons de misturar a região da amostra próxima à superfície. O mecanismo responsável pelo transporte de matéria é atribuído a cascatas de colisão isotrópicas geradas pela passagem dos íons primários. O processo de mistura de um sistema binário cuja composição varia com a profundidade resulta ser descrito por uma equação de difusão.

A difusividade neste modelo é dada por

$$D = \frac{1}{6} \frac{\varphi \ell d}{E_d N} \left(\frac{dE}{dx} \right), \quad (2.20)$$

ou, para o caso em que o fluxo de irradiação é constante ($\varphi = \phi/t$, onde ϕ é a dose de irradiação durante o tempo t de duração da experiência), então

$$Dt = \frac{1}{6} \frac{\phi \ell d}{E_d N} \left(\frac{dE}{dx} \right), \quad (2.21)$$

onde E_d é a energia de deslocamento de um átomo de sua posição de sítio, d é o diâmetro da cascata de colisões (supostamente cilíndrica), N é a densidade atômica, ℓ é o livre caminho médio entre colisões e (dE/dx) é a energia perdida em colisões nucleares.

Os autores enfatizam que D não descreve a difusão de átomos dentro da microestrutura de uma cascata em desenvolvimento, mas a difusão global sobre tempos da ordem do intervalo que separa a perturbação do mesmo ponto do espaço por duas cascatas sucessivas e que são longos comparados ao tempo de vida de uma cascata. O coeficiente D pode ser feito arbitrariamente pequeno reduzindo-se este intervalo de tempo, i.e., reduzindo-se a corrente do feixe.

Apesar da simplicidade do modelo proposto, alguns dos parâmetros da equação (2.20) são de definição incerta ou de difícil obtenção. Por exemplo, o diâmetro da cascata, d , é tomado como 10 \AA . Entretanto, encontra-se frequentemente na literatura [65] valores de até 100 \AA para esta quantidade.

Note-se a dependência linear na energia depositada proposto pela equação (2.20). Este é um dos parâmetros com os quais esta investigação se ocupa. Seu significado bem como estimativas para seu valor serão discutidos na Seção 2.4. A dependência linear entre Dt e ϕ na equação (2.21) será discutida na Seção 2.3.

Andersen [67] também atribuiu a perda de resolução em profundidade pelas técnicas que utilizam o fenômeno de desbastamento superficial por bombardeamento com íons (“sputtering”) à mistura atômica dentro da cascata de colisões. Entretanto, ao invés de tratar o problema na forma de uma equação de difusão, a exemplo do tratamento anterior, calcula o número de deslocamentos de cada átomo no interior da cascata, Nl , antes que o mesmo seja ejetado do material. Este número é obtido a partir da razão entre o número de deslocamentos primários dentro da cascata de colisões, $n(E)$, e a quantidade de átomos removidos por íon incidente, Y . A quantidade $n(E)$ é obtida de um resultado clássico da teoria de danos de radiação (Kinchin&Pease [68]) e Y do modelo de Sigmund [5] para o

fenômeno de desbastamento superficial ($Y \propto F_D(x)$). Assim a hipótese de um movimento do tipo aleatório dentro da cascata de colisões permite obter o alargamento dos perfis de concentração.

Sigmund e Gras-Marti [5,69] tratam o fenômeno de mistura atômica induzida por feixe de íons de maneira mais sofisticada e completa que os tratamentos anteriores, já reconhecendo as potencialidades da técnica para a modificação de materiais. Os autores investigam a relocação de impurezas diluídas em uma solução induzidas pelo bombardeamento iônico. Restringem o tratamento à situação de baixas temperaturas e baixo fluxo de corrente. Isto leva à visualização do processo de mistura como um efeito de superposição linear de eventos elementares associados com o efeito de impacto de cada íon. Em particular, uma impureza localizada inicialmente em uma posição x será relocada para uma posição $x + \Delta x$, após um acréscimo elementar da fluência, $\delta\phi$, com probabilidade

$$\delta\phi\delta\sigma(x, z), \quad (2.22)$$

onde $\delta\sigma(x, z)$ é a seção diferencial de choque para relocação. De acordo com esta relação, uma impureza será, na média, encontrada em uma profundidade

$$\langle x + z \rangle = \langle x \rangle + \delta\phi \int z d\sigma(x, z), \quad (2.23)$$

Devido à independência estatística dos eventos relacionados a cada íon, o efeito acumulativo de diversos eventos gerados por íons individuais é o de causar um movimento aleatório dos átomos da impureza. Supondo que sua relocação total, Δx , não seja muito grande pode-se considerar desprezíveis as variações em $d\sigma(x, z)$. Neste caso, a relocação média será

$$\Delta x = \phi \int z d\sigma(x, z), \quad (2.24)$$

e o alargamento quadrático médio dado por

$$\Omega^2 = \langle (\Delta x - \langle \Delta x \rangle)^2 \rangle = \phi \int z^2 d\sigma(x, z), \quad (2.25)$$

A ponto central de todo o tratamento teórico consiste em estabelecer uma forma funcional adequada e ao mesmo tempo tratável analiticamente para a seção diferencial de choque para relocações. Isto é feito com base na teoria de freamento de íons na matéria [70] e na teoria de Sigmund para o fenômeno de desbastamento superficial por incidência de íons [5]. Consideramos apenas o resultado obtido para o alargamento médio, equação (2.25), do perfil de impurezas devido à mistura em uma cascata isotrópica com energias de recuo da ordem de 1 eV, dada por

$$\Omega^2 = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{1 - 2\alpha} \right) \Gamma \frac{1}{N} \phi F_D \xi_{21} \frac{R_c^2}{E_c}, \quad (2.26)$$

onde α é um fator proporcional ao expoente da lei de potência da seção diferencial de choque para colisões dos átomos da matriz com as impurezas, Γ é a função gama, N é a densidade atômica da matriz, ϕ é a fluência, F_D é a energia depositada em colisões nucleares por unidade de comprimento, $\xi = [4m_1m_2/(m_1 + m_2)]^{1/2}$ (m_1 e m_2 são as massas dos átomos de impurezas e da matriz) e R_c^2 é o alcance quadrático médio para relocações de impurezas com energia E_c .

Uma característica comum a todas as abordagens apresentadas até o presente momento diz respeito ao mecanismo responsável pelo processo de mistura atômica induzida pela irradiação. Inicialmente o transporte de matéria era atribuído apenas ao processo denominado *mistura colisional*, a qual pode ser dividida em dois regimes: i) implantação por recuo e ii) mistura no interior da cascata.

O regime de implantação por recuo é o processo pelo qual um átomo do alvo pode ser relocado a distâncias maiores do que o diâmetro da cascata de colisões, devido ao choque direto como o íon primário ou com um projétil da própria matriz. Uma vez que a seção diferencial de choque entre o íon primário e um átomo do alvo é um parâmetro atômico ($d\sigma \sim 1 \times 10^{-16}$) utilizamos a expressão (2.22) para constatar que o regime de implantação

por recuo é um evento relativamente raro e portanto de difícil observação para doses de implantação menores do que 10^{16} íons/cm².

O regime de mistura no interior da cascata de colisões envolve um movimento de deslocamento da posição de equilíbrio de um grande número de átomos. Neste caso, a densidade de colisões no interior da cascata é ainda suficientemente pequena para que cada colisão possa ser considerada um evento independente dos demais. O átomo que sofre a colisão está “parado” e a vizinhança não toma conhecimento do evento.

Os resultados experimentais mostraram [52,10] que para íons pesados e átomos alvo com $Z > 20$ a quantidade de mistura induzida pela irradiação é muito maior do que a prevista pelos modelos baseados em um mecanismo puramente colisional. A mistura adicional foi atribuída a um efeito chamado cascata termalizada (“thermal spike”). Para compreender seu significado consideremos a seguinte argumentação: aumentando a massa do íon incidente e dos átomos do alvo, a seção diferencial de choque para colisões elásticas aumenta, especialmente para energias baixas como é o caso dos átomos recuantes do sólido. Brinkman [71] propôs que quando o livre caminho médio entre colisões se aproxima do espaçamento interatômico do alvo todos os átomos em torno do íon ou de um átomo recuante entram em movimento. Esta perturbação pode estender-se sobre toda a cascata de colisões ou sobre regiões menores (subcascatas). Neste caso, a hipótese de cascata linear perde a validade. Esta situação é chamada de cascata termalizada (TS - “Thermal Spike”).

Vários tratamentos teóricos da evolução temporal da temperatura na região do TS, se pode ser definida uma temperatura nesta região, foram propostos para determinar a migração de defeitos ou fenômenos de difusão nestas regiões. Vineyard [9] considerou que a energia do íon incidente é depositada instantaneamente ao longo de uma linha reta infinita com uma densidade linear constante, ϵ . Aplicou a teoria clássica de condução de calor para descrever a dissipação de energia e a evolução temporal da temperatura dentro de uma região de forma cilíndrica. O número total de saltos atômicos difusivos por unidade de comprimento do TS é dado por

$$\eta = A \frac{\epsilon^2}{KCQ^2}, \quad (2.27)$$

onde K é a condutividade térmica, C é o calor específico e A é um fator pré-exponencial para a razão de saltos R , cuja dependência em temperatura é dada por

$$R = A \exp(-Q/T), \quad (2.28)$$

sendo Q uma energia de ativação aparente.

Johnson et al [10] postularam o equilíbrio local dentro do TS e utilizaram a termodinâmica de equilíbrio para justificar as diferenças nas eficiências na mistura em bicamadas constituídas de elementos com características balísticas semelhantes mas com características químicas diferentes. Observaram duas dependências para a razão de mistura: i) $(4Dt)/\phi \propto \Delta H_{mix}$ (entalpia de mistura); e ii) $(4Dt)/\phi \propto (\Delta H_{coh})^{-2}$ (energia de coesão). Os valores de ΔH_{mix} são tomados do modelo fenomenológico de Miedema [72] e ΔH_{coh} da referencia [73]. Os cálculos são feitos para composições equiatômicas dos metais envolvidos. O primeiro resultado é consequência da aplicação da teoria de Darken para a difusão em soluções líquidas não-ideais na descrição da difusão no interior do TS. O segundo tem origem no modelo de Vineyard (equação 2.27), utilizado para o cálculo do número de saltos dentro do TS, tomando $Q = \Delta H_{coh}$. Os autores postulam, então,

$$\frac{4Dt}{\phi} = \frac{K_1 \epsilon^2}{\rho^{5/3} (\Delta H_{coh})^2} \left(1 + K_2 \frac{\Delta H_{mix}}{\Delta H_{coh}} \right), \quad (2.29)$$

onde ρ é a densidade média dos elementos da bicamada, K_1 é uma constante que depende de K e C e K_2 é uma constante adimensional. Estes dois parâmetros foram ajustados a partir dos resultados observados para 20 pares de bicamadas e valem $K_1 = 0.037$ nm e $K_2 = 27$.

A equação (2.29) possui três escalas de energia: i) a entalpia de mistura ΔH_{mix} , ii) a entalpia de coesão ΔH_{coh} e iii) a energia média depositada em colisões elásticas por unidade

de comprimento ϵ . Apenas a dependência nas duas primeiras quantidades é investigada experimentalmente.

Cheng [74] utilizou o conceito de geometria fractal para propor um critério de transição do regime colisional para o de cascata termalizada. A cascata de colisão é representada por uma árvore fractal onde cada ponto de ramificação representa uma colisão binária e cada ramificação corresponde ao livre caminho médio de um átomo até a próxima colisão. A razão de similaridade e a dimensão fractal da cascata valem, respectivamente, $\gamma=2^{-2m}$ e $D = 1/2m$, onde m é o expoente do potencial $V(r) = Gr^{-1/m}$ ($0 \leq m \leq 1$) usualmente adotado para a descrição de colisões coulombianas elástica, G é uma constante que depende de m e r é a distância interatômica. Conforme o íon primário ou os átomos em recuo vão perdendo energia o valor de m deve diminuir para fornecer uma boa aproximação do potencial real. Em uma cascata de colisões tridimensional D iguala-se a dimensão do espaço euclidiano quando $m=1/6$. Neste caso, ocorre o “preenchimento do espaço no interior da cascata”, situação que Cheng usa como limite para a entrada da cascata no regime de TS. Os valores de m menores ou iguais a $1/6$ correspondem a energias que vão de alguns eV a centenas de keV, dependendo do número atômico dos átomos envolvidos. Uma relação entre o expoente m e uma energia crítica abaixo da qual a cascata entra no regime de “spike” pode então ser estabelecida. Esta relação foi obtida pelo emprego da fórmula de interpolação para m , baseada no chamado “Potencial Universal” proposto por Ziegler, Biersack e Littmarck [14]. Como resultado E_c é expresso em função do número atômico Z . Para elementos leves, E_c assume valores menores do que a energia de deslocamento ($E_d \sim 25$ a 30 eV). Nestes casos a cascata termina antes que a condição $m = 1/6$ seja atingida, isto é, um “spike” não pode se formar em um alvo com elementos com $Z < 20$.

O critério proposto por Cheng foi testado por Ma et al [75] ao investigar a eficiência de mistura em bicamadas compostas por elementos $3d$ da tabela periódica, depositados sobre Alumínio (número atômico médio ao redor de 20). As amostras correspondem a irradiações com íons de Xe em $T_s = 77$ K e os dados locados com base na equação (2.29), modificada para a forma

$$\frac{d(4Dt)}{d\phi} \frac{\rho^{5/3}(\Delta H_{coh})^2}{\epsilon^2} = K_1 + K_1 K_2 \left(\frac{\Delta H_{mix}}{\Delta H_{coh}} \right). \quad (2.30)$$

onde ΔH_{mix} e ΔH_{coh} são obtidos do modelo de Miedema. Na Figura 2.6 a linha contínua representa o ajuste numérico para a determinação dos parâmetros livres K_1 e K_2 , utilizando um conjunto de resultados experimentais obtidos para 20 bicamadas diferentes (Figura 2.7). As linha tracejadas representam a máxima excursão dos resultados experimentais utilizados no ajuste acima. Os círculos são os valores medidos para as bicamadas 3d/Al. Como critério, Ma et al propõem que resultados dentro da região abrangida pelas linha tracejadas indicam a dominância do regime de cascata termalizada.

Borgesen et al [77] também interpretaram seus resultados de IM em multicamadas, com base no modelo de cascata termalizada, mas chamaram a atenção para o fato de que ΔH_{mix} obtido do modelo de Miedema pode superestimar o valor experimental por um fator 1.5 a 2 para alguns sistemas. A razão $\Delta H_{mix}^{Miedema} / \Delta H_{mix}^{exp}$ para os sistemas Cr/Al e Fe/Al são 2.3 e 1.28, respectivamente. Estes desvios podem afetar a eficiência de mistura prevista pela teoria de cascata termalizada através da energia de coesão, uma vez que ΔH_{coh} também depende da escolha de ΔH_{mix} ³

A terceira escala de energia, ϵ , na equação (2.30), é associada a uma função $F_D(x)$ de distribuição de energia depositada na amostra, pelo íon incidente ou pelos recuos dos átomos do alvo. O valor deste parâmetro depende das características do par íon-alvo e sua determinação da escolha de uma teoria de interação dos íons com a matéria para sua quantificação, uma vez que não pode ser determinado diretamente da experiência.

³A entalpia de ligação por átomo de uma liga $A_1-C_B B C_B$ é dada na teoria de solução regular por

$$\Delta H_{coh} = C_A \Delta H_A^0 + C_B \Delta H_B^0 + 2C_A C_B \delta$$

onde ΔH_A^0 e ΔH_B^0 são aproximados ao calor de sublimação dos metais puros e δ é uma quantidade relacionada a energia de interação média entre as partículas.

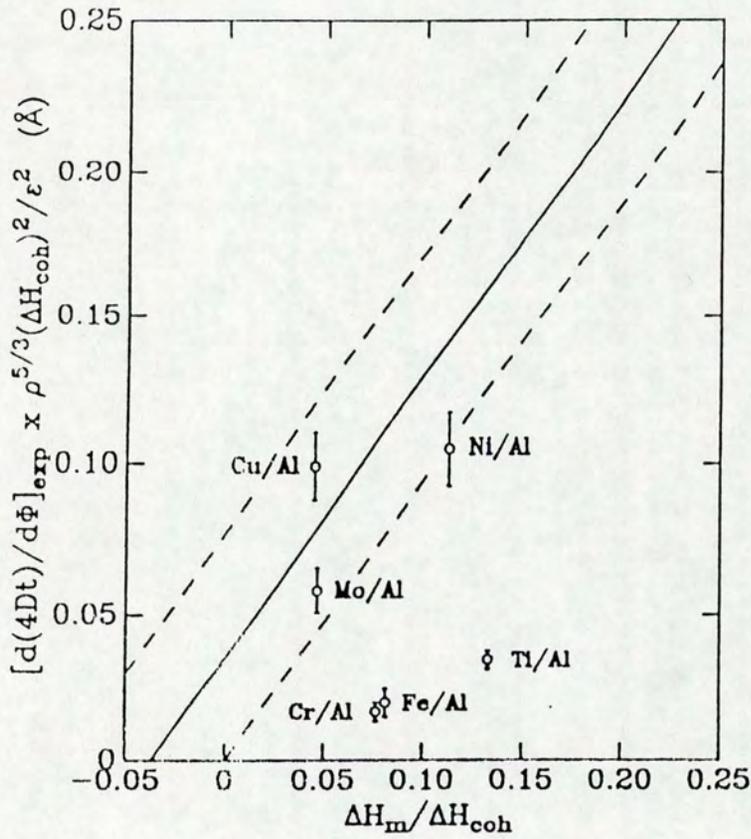


Figura 2.6: Eficiência de mistura normalizada *versus* $\Delta H_{\text{mix}}/\Delta H_{\text{coh}}$. As linhas tracejadas abrangem resultados experimentais para bicamadas com várias combinações de pares de metais de transição. A linha sólida representa o ajuste numérico para estes resultados (ver Figura 2.7) [75].

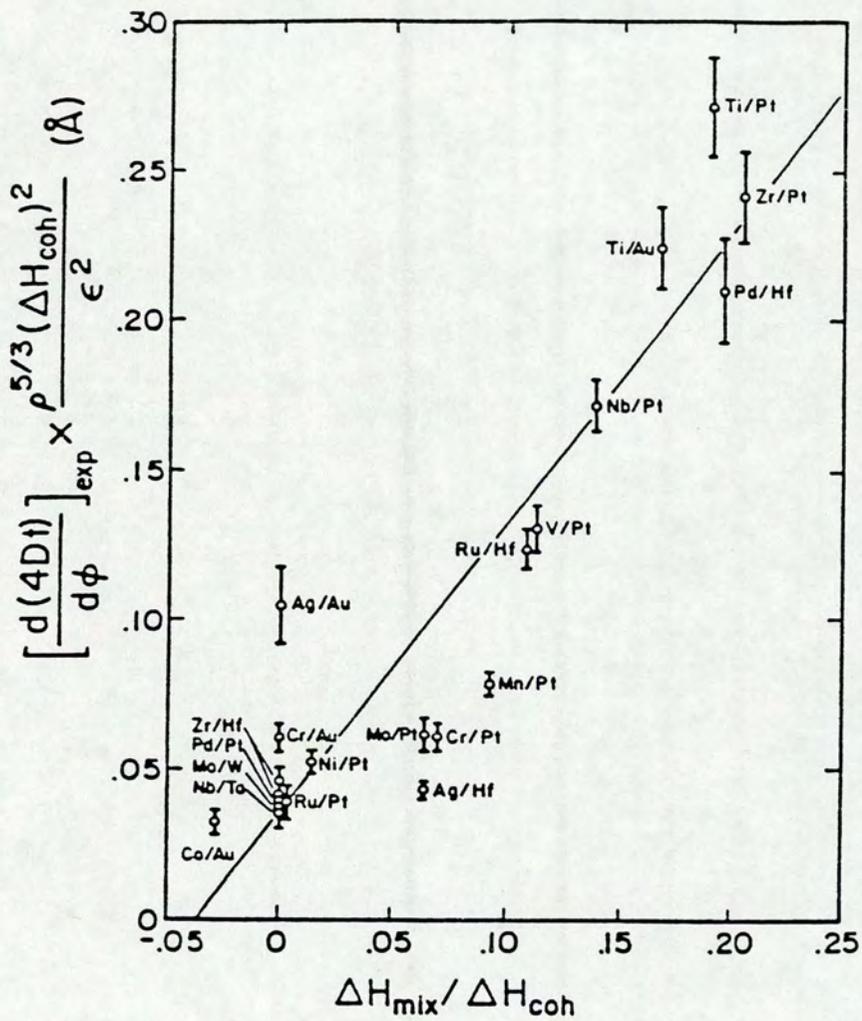


Figura 2.7: Eficiência de mistura normalizada *versus* $\Delta H_{\text{mix}}/\Delta H_{\text{coh}}$. A linha sólida representa o ajuste numérico utilizado para determinar os parâmetros K_1 e K_2 na equação 2.29. A máxima excursão dos pontos experimentais neste gráfico determinam as linhas tracejadas na Figura 2.6 [76].

2.3 Dependência na Dose de Irradiação

Os modelos colisional e de cascata termalizada prevêm uma dependência linear entre a quantidade de mistura e a dose de irradiação. Esta forma de dependência é típica de um movimento aleatório de átomos onde a dose desempenha o papel do tempo em um processo de difusão convencional. Entretanto, durante um processo de difusão sob uma situação de equilíbrio termodinâmico todos os átomos da amostra possuem igual probabilidade de saltos enquanto que sob irradiação à baixa temperatura apenas os átomos localizados no interior de uma cascata de colisões se movimentam. Isto faz com que no limite de doses muito baixas, onde não ocorre a superposição espacial de várias cascatas para gerar um movimento do tipo aleatório, é natural esperar desvios da dependência linear proposta por aqueles modelos.

Banwell e Nicolet [12] observaram a existência de dois regimes de dose em suas experiências de transporte atômico em bicamadas de Ni/SiO_2 irradiadas com íons de Xe . Estes comportamentos foram atribuídos a um efeito de cascatas isoladas no caso de baixas doses ($Dt \propto \phi^2$) e de um movimento aleatório devido à superposição de cascatas de colisão em doses mais altas ($Dt \propto \phi$).

Quando o número de superposições de cascatas de colisões é alto pode-se esperar um comportamento de saturação da quantidade de mistura com a dose de irradiação, como consequência da espessura limitada da região abrangida pelas cascatas. Este resultado foi observado por Gaboriaud et al [35], no estudo experimental de IM no sistema Al/Fe irradiado com íons de Xe .

Com base nestas observações a dependência da quantidade de mistura em toda a faixa de doses de irradiação deve apresentar um comportamento do tipo sigmoidal em uma escala logarítmica. Esta forma de dependência funcional entre $4Dt$ e ϕ poderia explicar muitos dos resultados de IM em baixa temperatura encontrados na literatura onde a linha reta ajustada aos pontos experimentais passa por cima ou por baixo da origem do respectivo gráfico, isto é, a inclinação da reta depende do intervalo de doses escolhidos para o ajuste.

Alguns autores [40,28,45] incluem o ponto de origem no ajuste. Este procedimento pode introduzir algum erro no valor da eficiência de mistura determinada experimentalmente.

2.4 Dependência em energia depositada

A obtenção da distribuição espacial de energia depositada, $F_D(x)$, em colisões nucleares devido a entrada de uma partícula incidente em um alvo sólido é de fundamental importância na compreensão de todos os fenômenos que são consequência da relocação dos átomos recuantes em regiões específicas do alvo. Alguns exemplos são os danos provocados por radiação ou então fenômenos de emissão como “sputtering” ou emissão de elétrons secundários. Em IM, a dependência da quantidade de mistura em F_D ⁴ é sugerida por todos os modelos propostos para a descrição do mecanismo de mistura intra-cascata no limite de baixa temperatura.

Esta função tem sido calculada a partir de formulações analíticas e simulações computacionais. Embora seja consenso que a última formulação seja mais precisa, ela não nos permite perceber imediatamente como a distribuição de energia depositada no material pode se modificar em função de parâmetros importantes ao processo de perda de energia (energia cinética do íon incidente, razão entre as massas do íon primário e alvo e energia de ligação).

Na seção 2.4.1 apresentamos alguns aspectos da teoria de Winterbon, Sigmund e Sanders (WSS) [13] onde a distribuição $F_D(x)$ é obtida a partir de uma equação integro-diferencial em um tratamento similar àquele dado à distribuição de alcance de íons implantados na matéria [70]. Entre os principais resultados estão a obtenção de expressões para os momentos espaciais da distribuição (a partir dos quais se pode construir a função completa) e a correlação entre os perfis de alcance e energia depositada.

⁴Adotaremos como convenção que $F_D(x)$ refere-se a função de distribuição de energia depositada na amostra, enquanto que F_D refere-se a quantidade de energia depositada em uma posição específica da amostra

Na seção 2.4.2 são descritas também as principais idéias de um programa de simulação específico para o problema de interação de íons com a matéria (TRIM) com o objetivo de caracterizar, em cada um dos tratamentos propostos, as incertezas associadas à determinação do parâmetro F_D . Após apontarmos estas incertezas, discutimos sua influência sobre a interpretação de alguns resultados apresentados na literatura que tratam do fenômeno de IM.

A teoria WSS

As três hipóteses básicas do modelo WSS são: i) o tratamento é restrito ao caso de colisões binárias elásticas entre íons e átomos do alvo com alto número atômico ($Z > 20$) i.e., a dissipação de energia em interações eletrônicas é desconsiderada em primeira aproximação; ii) o conjunto de equações que governam a distribuição espacial de energia depositada é semelhante ao conjunto de equações que determinam a distribuição no alcance de íons implantados na matéria e iii) o meio é infinito, monoatômico e desordenado (amorfo) e caracterizado por número atômico Z_2 , massa atômica M_2 e densidade atômica N , sobre o qual incide um projétil (Z_1, M_1) com velocidade \vec{v} .

O conjunto de equações a que se refere a segunda hipótese é aquele obtido por Lindhard, Sigmund e Sanders (LSS) [70] para o cálculo da probabilidade $P(R, E)dR$ de que a partícula tenha um alcance entre R e $R+\Delta R$, sendo R o alcance medido ao longo do caminho da partícula, de tal forma que

$$\int_0^{\infty} P(R, E)dR = 1. \quad (2.31)$$

Com o objetivo de obter uma equação para $P(R, E)$, considera-se uma partícula com energia E movendo-se em um caminho de comprimento δR em um meio contendo N átomos por unidade de volume. Há uma probabilidade $N\delta R\delta\sigma_{n,e}$ de que ocorra uma colisão acompanhada de uma transferência de energia eletrônica, $\sum_i Te_i$ (e significa elétrons),

e de uma colisão acompanhada de transferência de energia nuclear, $\sum_i Tn_i$, durante o movimento translacional de átomos que sofreram choques. Após o choque, a partícula terá energia $(E - Tn - \sum_i Te_i)$. Se a colisão ocorre, a partícula tem probabilidade $P(R - \delta R, E - Tn - \sum_i Te_i)$ de atingir o alcance total R . Multiplicando-se esta última pela correspondente probabilidade de colisão, obtem-se a contribuição desta colisão para a probabilidade total de atingir o alcance R . Para levar em conta todas as colisões devemos integrar sobre todas as $d\sigma$. Existe também a possibilidade de não ocorrer colisão $(1 - N\delta R \int d\sigma_{n,e})$ que contribui com $(1 - N\delta R \int d\sigma_{n,e}) \times P(R - \delta R, E)$ para que a partícula possa atingir o alcance R . Assim,

$$P(R, E) = N\delta R \int d\sigma_{n,e} P(R - \delta R, E - Tn - \sum_i Te_i) + (1 - N\delta R \int d\sigma_{n,e}) P(R - \delta R, E), \quad (2.32)$$

ou no limite de $\delta R \rightarrow 0$,

$$\frac{\partial P(R, E)}{\partial R} = N \int d\sigma_{n,e} \{P(R, E - Tn - \sum_i Te_i) - P(R, E)\}, \quad (2.33)$$

que é a equação integro-diferencial básica que governa a distribuição espacial de probabilidade do alcance de uma partícula implantada em um material.

No estudo do processo de deposição de energia define-se $F(\vec{r}, \vec{v})$ como a função distribuição de energia. No caso em que o íon incidente e os átomos do alvo são idênticos

$$-\frac{\delta \vec{R}}{\|\delta R\|} \frac{\partial F(\vec{r}, \vec{v})}{\partial \vec{r}} = N \int d\sigma [F(\vec{r}, \vec{v}) - F(\vec{r}, \vec{v}^i) - F(\vec{r}, \vec{v}^b)] \quad (2.34)$$

onde $\delta \vec{R}/\|\delta R\| = \vec{v}/\|\vec{v}\|$, \vec{v} , \vec{v}^i e \vec{v}^b são as velocidades das partículas incidente, espalhada e em recuo, respectivamente.

No caso de um material monoatômico (Z_2, M_2, N) bombardeado por um projétil qualquer (Z_1, M_1) define-se $F_1(\vec{r}, \vec{v})$ para representar a distribuição espacial de energia depositada pelo íon incidente e escreve-se

$$-\frac{\delta\vec{v}}{\|\vec{v}\|} \frac{\partial F(\vec{r}, \vec{v})}{\partial \vec{r}} = N \int d\sigma [F_1(\vec{r}, \vec{v}) - F_1(\vec{r}, \vec{v}') - F(\vec{r}, \vec{v}'')] \quad (2.35)$$

Esta equação, diferentemente da empregada para o cálculo da distribuição de alcance, equação (2.33), apresenta um termo não-homogêneo ($F(\vec{r}, \vec{v}'')$) e considera não apenas a perda de energia do íon primário, mas também a perda devido aos recuos dos átomos do alvo.

A equação (2.33) pode ser reescrita na forma

$$-\frac{\delta\vec{v}}{\|\vec{v}\|} \frac{\partial F(\vec{r}, \vec{v})}{\partial \vec{r}} = N \int d\sigma [F_R(\vec{r}, \vec{v}) - F_R(\vec{r}, \vec{v}')]. \quad (2.36)$$

A técnica utilizada para a resolução das equações integro-diferenciais acima é a da construção da função distribuição a partir do conhecimento das médias (momentos) da função. A seguir apresentamos alguns dos passos mais importantes na obtenção destes momentos.

Inicialmente considera-se um feixe de íons monodirecionais incidindo sobre uma superfície plana. Neste caso, $F_l(\vec{r}, \vec{v})$ não depende de y e z e

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(x, \vec{v}) dx = E. \quad (2.37)$$

Para um meio isotrópico,

$$F(x, \vec{v}) = F(x, E, \eta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) F_l^n(x, E) P_l(\eta) \quad (2.38)$$

onde $P_l(\eta)$ são os Polinômios de Legendre e $\eta = \cos\theta$ é o cosseno diretor de \vec{v} com respeito ao eixo x . Os coeficientes $F_l(x, E)$ são dados por

$$F_l(x, E) = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} d\eta F(x, E, \eta) P_l(\eta) \quad (2.39)$$

A equação (2.35) é, então, modificada para um conjunto de equações para $F_l(x, E)$. Muda-se também a dependência da seção de choque para as novas variáveis em uso, isto é, de (\vec{v}, \vec{v}') para energia cinética inicial, energia de recuo e ângulos de espalhamento.

Os momentos espaciais da função distribuição são obtidos pela integração de (2.38) na correspondente definição de momento de ordem n :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n dx F(x, \vec{v}) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) F_l^n(E) P_l(\eta) \quad (2.40)$$

onde

$$F_l^n(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^n dx F_l(x, E) \quad (2.41)$$

A equação (2.35) modificada na forma indicada acima, pode ser integrada como em (2.40) para dar

$$\begin{aligned} n l F_{l-1}^{n-1}(E) + n(l+1) F_{l+1}^{n-1}(E) &= (2l+1) N \int d\sigma(E, T) [F_l^n(E) - P_l(\cos\varphi') F_l^n(E-T) \\ &\quad - P_l(\cos\varphi'') F_l^n(T)] \end{aligned} \quad (2.42)$$

A equação (2.42) representa um sistema de equações integrais que podem ser resolvidas passo a passo com o aumento de n , com $n=1$ sendo dado por $F_l^0(E) = \delta_{l0} E$

De acordo com Sanders (em [13]), os momentos da distribuição de danos podem ser calculados exatamente para a seção de choque, obtida na teoria LSS, para potenciais do tipo $V(r) \sim r^{-1/m}$. Tal seção de choque consiste em uma aproximação para descrever a interação coulombiana blindada entre íons e átomos e é dada por

$$d\sigma = \pi a^2 \frac{df}{2t^{3/2}} f(t^{1/2}) \quad (2.43)$$

onde

$$\begin{aligned}
t &= \epsilon^2 T / T_m \\
T_m &= \gamma T \\
E &= \text{energia inicial} \\
M_1 &= \text{massa da partícula espalhada} \\
M_2 &= \text{massa da partícula recuante} \\
Z_1 &= \text{número atômico da partícula espalhada} \\
Z_2 &= \text{número atômico da partícula recuante} \\
f(t^{1/2}) &= \text{função que depende do potencial} \\
\epsilon &= \left(\frac{M_2 E}{M_1 + M_2} \right) \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{a} \right)^{-1} \\
T &= \text{energia de recuo } (0 \leq T \leq T_m) \\
\gamma &= \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)}
\end{aligned} \tag{2.44}$$

A aproximação do tipo $V(r) \sim r^{-1/m}$ para o potencial produz

$$f(t^{1/2}) = \lambda_m t^{1/2-m} \tag{2.45}$$

onde λ_m é uma constante de ajuste, levando (2.43) à forma

$$d\sigma = C E^{-m} T^{-1-m} dT \tag{2.46}$$

sendo

$$C = \frac{\pi}{2} \lambda_m a^2 \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^m \left(\frac{2Z_1 Z_2}{a} \right)^{2m} \tag{2.47}$$

Das equações (2.42) e (2.43) e com o *ansatz*

$$F_l^n(E) = A_l^n E \left(\frac{E^{2m}}{NC} \right)^n \quad (2.48)$$

pode-se obter a expressão para os momentos da distribuição para o caso de massas iguais ($M_1 = M_2$)

$$\langle x^n \rangle = \left(\frac{E^{2m}}{NC} \right)^n \sum_l (2l+1) A_l^n P_l(\eta) \quad (2.49)$$

e para o caso de massas diferentes ($M_1 \neq M_2$)

$$\langle x^n \rangle = \left(\frac{E^{2m}}{NC_{(1)}} \right)^n \sum_l (2l+1) A_{(1)l}^n P_l(\eta). \quad (2.50)$$

Os coeficientes A_l^n e $A_{(1)l}^n$ são tabelados em WSS [13] como função do expoente m do potencial.

No que segue, empregamos as expressões (2.49) e (2.50) para o cálculo do primeiro e segundo momentos da distribuição de danos e de alcance, para os seguintes casos: i) Ar em Fe; ii) Kr em Fe; iii) Xe em Fe e iv) Fe em Fe que correspondem às condições de irradiação do presente trabalho.

A direção de incidência do feixe é perpendicular ao plano da amostra, de modo que $\theta = 0$ ($\eta = 1$). Com a restrição $F_l^n \neq 0$ somente para $l \leq n$ e $l+n$ par, temos para o caso $M_1 = M_2$

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \frac{3A_1^1}{NC} E^{2m} \\ \langle x^2 \rangle &= \frac{(A_0^2 + 5A_2^2)}{(NC)^2} E^{4m} \\ \langle x \rangle_R &= \frac{3A_{(R)1}^1}{NC} E^{2m} \\ \langle x^2 \rangle_R &= \frac{(A_{(R)0}^2 + 5A_{(R)2}^2)}{(NC)^2} E^{4m} \end{aligned} \quad (2.51)$$

O índice R refere-se aos cálculos para a distribuição de alcance dos íons.

Para o caso em que $M_1 \neq M_2$, são mantidas as mesmas equações mudando A_1^1, A_0^2, A_2^2, m e C para $A_{(1)1}^1, A_{(1)0}^2, A(1)2^2, m_1$ e C_1 , respectivamente. As mesmas modificações são efetuadas nas equações para os momentos da distribuição de alcance.

No caso em que as massas são diferentes aproxima-se $m_1 = m$, isto é, temos a mesma potência no potencial de interação íon-átomo. Valores para o expoente m , mais adequados às condições experimentais do presente trabalho, são obtidos a partir de estimativas da energia reduzida ϵ . Usando as relações (2.44) e

$$a = 0.8853a_0Z^{-1/3}, \quad (2.52)$$

onde

$$Z^{2/3} = Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \quad (2.53)$$

e

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529 \text{ \AA} \quad (2.54)$$

construímos a Tabela 2.1.

A última coluna da Tabela 2.1 acima permite estimar o valor da potência na expressão $V(r) \sim r^{-1/m}$ através da análise da Figura 2.8. Esta figura apresenta a seção diferencial de choque versus energia reduzida calculada por Lindhard usando um potencial de Thomas-Fermi (linha contínua espessa). As linhas contínuas finas referem-se à equação (2.45) aproximada para três valores diferentes de m . Como se observa da Tabela 2.1, os casos considerados neste trabalho encontram-se em uma região de transição, i.e. entre os valores $m = 1/2$ e $m = 1$. Por simplicidade e por ser o valor considerado em WSS [13] como uma aproximação razoável para a maioria dos casos de interesse, tomamos $m = 1/2$.

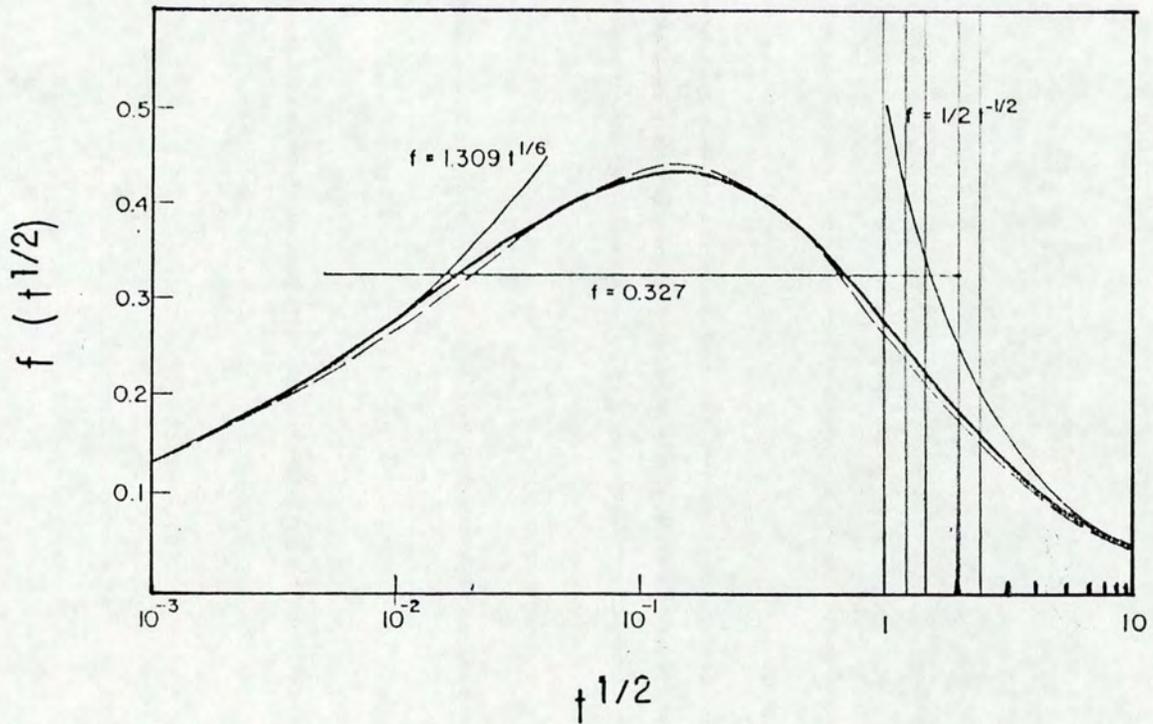


Figura 2.8: Seção diferencial de choque *versus* energia reduzida calculada por Lindhard usando um potencial de Thomas-Fermi (linha contínua espessa). As linhas contínuas finas referem-se à equação 2.45 calculada para três valores diferentes de m [13].

No cálculo dos primeiros momentos das distribuição de danos e alcance, usando as equações (2.51) obtemos os valores dos coeficientes $A_{(1)n}^l$ e $A_{(R)(1)n}^l$ empregando as tabelas fornecidas em WSS [13]. Cada um dos coeficientes é então obtido por interpolação em cada caso considerado (ver Figura 2.9.(a) e (b) e Tabela 2.2)

Na Tabela 2.3 apresentamos os valores calculados de $C_{(1)}$ e $NC_{(1)}$.

Os momentos da distribuição são apresentados na Tabela 2.4, onde

$\langle x \rangle_{(R)} = R_P$ é o alcance projetado e $\Delta R_P = \sqrt{\langle x^2 \rangle_{(R)} - \langle x \rangle_{(R)}^2}$ é a largura da distribuição de íons. Expressões semelhantes são válidas para a distribuição de danos.

Pela abordagem empregada na teoria WSS de reconstrução da função distribuição pelo cálculo dos momentos é preciso, em princípio, calcular infinitos momentos. i.e., necessitaríamos calcular infinitos momentos para construir a função distribuição de energia. Considerando apenas os dois primeiros momentos da distribuição, o que é equivalente a supor uma função de forma gaussiana, calculamos a quantidade de energia depositada em regiões particulares da amostra pela integração de uma função Gaussiana, onde μ é o alcance projetado e σ é a variância da distribuição.

A função gaussiana é uma aproximação que não toma em conta os recuos dos átomos do alvo. Neste caso, a forma da distribuição deve apresentar uma deformação na região próxima a superfície do material, para considerar a perda constante de energia até uma dada profundidade. Uma função distribuição que para $m = 1/2$ apresenta este comportamento é a sugerida por WSS na seguinte forma simplificada

$$\begin{aligned}
 F(x) &= \frac{E}{2mR} \left(1 - \frac{x}{R}\right)^{\frac{1}{2m}-1} \\
 &\text{para } 0 \leq x \leq R \\
 &= 0 \text{ para qualquer outra situação}
 \end{aligned}
 \tag{2.55}$$

onde

$$R(E) = \frac{(1-m)\gamma^{m-1}}{2m} \frac{E^{2m}}{NC}
 \tag{2.56}$$

ÍON	Z_1	Z_2	M_1	M_2	E	T_m	Z	a	ϵ	$t_{max}^{1/2}$
			uma	uma	keV	keV			10^{-3} keV	
Ar	18	26	40	56	240	233	61.88	0.1184	10.24E	2.45
Kr	36	26	84	56	480	460	87.30	0.1055	3.13E	1.50
Xe	54	26	131	56	900	755	110.75	0.0975	1.44E	1.30
										(Ar)1.33
Fe	26	26	56	56	Tm		73.54	0.1118	5.74Tm	(Kr)2.64
										(Xe)4.33

Tabela 2.1: Conjunto de parâmetros dos íons de gases nobres e alvo de ferro, reproduzindo as condições de irradiação do presente trabalho, utilizados para estimar o expoente do potencial interatômico.

	$A_{(1)1}^1$	$A_{(1)0}^2$	$A_{(1)2}^2$	$A_{(R)(1)1}^1$	$A_{(R)(1)0}^2$	$A_{(R)(1)2}^2$
Ar	0.087	0.044	0.012	0.11	0.065	0.0158
Kr	0.112	0.064	0.0187	0.14	0.085	0.0258
Xe	0.132	0.093	0.0268	0.158	0.102	0.036

Tabela 2.2: Coeficientes das equações 2.51.

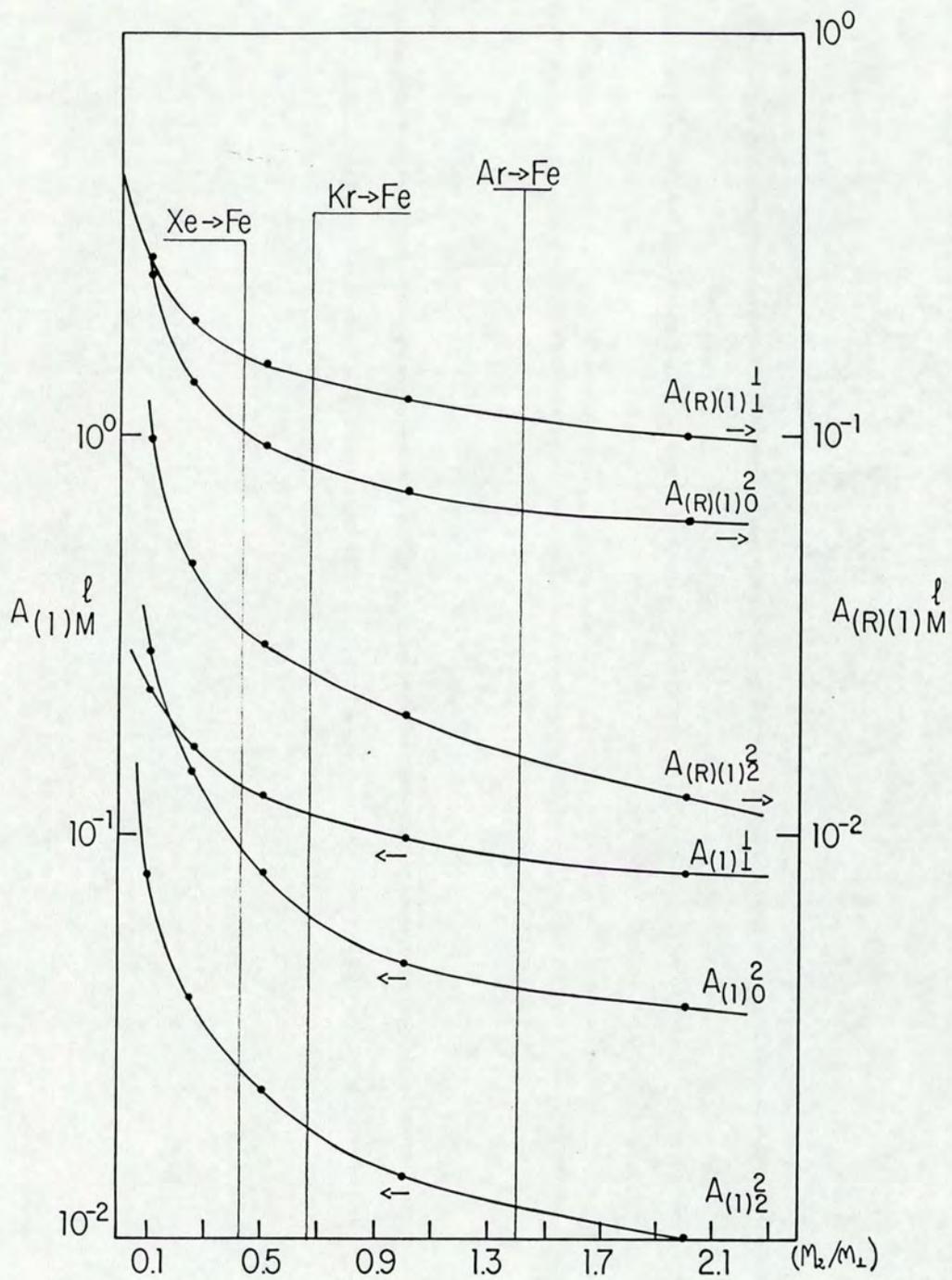


Figura 2.9: Comportamento funcional dos coeficientes " $A_{(1)n}^l$ e $A_{(R)(1)n}^l$ " com a razão das massas do projétil primário a átomos do alvo. O gráfico foi construído com base em alguns valores tabulados em WSS [13].

	$m = 1/2$		$m = 1$	
	$C_{(1)}$	$NC_{(1)}$	$C_{(1)}$	$NC_{(1)}$
	(keV) \AA	keV/ \AA	(keV) \AA	keV/ \AA
Ar	0.692	0.058	101.91	8.59
Kr	1.789	0.151	856.08	72.168
Xe	3.097	0.261	3003.94	253.23
Fe	1.118	0.094	297.69	25.09

Tabela 2.3: Valores calculados de $C_{(1)}$ e $NC_{(1)}$ para diferentes potências do potencial interatômico

	$\langle x \rangle_{(R)}$	ΔR_P	$\langle x \rangle$	ΔR
	\AA	\AA	\AA	\AA
Ar	1365	776	1080	783
Kr	1335	616	1068	671
Xe	1634	826	1365	914

Tabela 2.4: Valores calculados dos primeiro momento das distribuições de alcance e de danos e respectivas larguras de distribuições.

é o caminho total percorrido pelo íon primário. A equação (2.54) considera as colisões puramente elásticas descritas por um potencial coulombiano blindado, desprezando tanto as interações inelásticas quanto o espectro de recuos. Apresentamos nas Tabelas 2.5 e 2.6 os parâmetros necessários ao cálculo de $F_D(x)$ em Ferro e Alumínio.

A Figura 2.10 apresenta os valores de $F_D(x)$ das Tabelas 2.5 e 2.6, calculadas para cada um dos íons incidentes. A energia de entrada do íon primário na camada de Al é obtida da diferença entre a energia cinética inicial e a energia perdida até atingir a interface. A quantidade de energia depositada na interface, F_D , é calculada como a média aritmética dos valores de F_D em cada um dos lados da mesma. Os resultados são: i) $F_D^{Ar} = 103 \text{ eV}/\text{Å}$; ii) $F_D^{Kr} = 249 \text{ eV}/\text{Å}$ e iii) $F_D^{Xe} = 389 \text{ eV}/\text{Å}$. A Figura 2.10 também apresenta os dois primeiros momentos da distribuição de danos (Tabela 2.4) e o resultado da simulação com o programa TRIM-89, que descreveremos na seção 2.4.2.

A Figura 2.11 mostra os contornos de mesma densidade das distribuições de alcance e danos no plano $X - Y$. Observa-se que o máximo de deposição de energia situa-se a 80% do máximo da distribuição de alcance. A mesma correlação é observada entre os primeiros momentos da distribuição de energia e alcance (ver Tabela 2.4).

2.4.1 Técnicas de Simulação

As técnicas de simulação de interação de íons com a matéria podem ser divididas em dois grupos: i) os cálculos do tipo dinâmica molecular (DM), onde a ordem cristalina é especificada e são consideradas todas as interações íon/átomo e átomo/átomo, simultaneamente; e ii) as simulações baseadas na aproximação de colisões binárias (ACB) que trata somente a colisão entre dois átomos a cada vez.

Os programas do tipo DM são mais realísticos, mas exigem grandes memórias e sofisticadas unidades de processamento. Estes itens limitam os estudos a valores de energia de incidência do íon a $\sim 5 \text{ keV}$, menores do que as utilizadas nos experimentos de IM ($\sim 100 - 1000 \text{ keV}$). Apesar disto, simulações deste tipo são úteis na compreensão dos mecanismos

ÍON	Z_1	Z_2	M_1	M_2	E	γ	a	NC	R	F(x)
					keV				Å	eV/Å
Ar	18	26	40	56	240	0.97	0.1184	0.058	2100	114
Kr	36	26	84	56	480	0.96	0.1055	0.151	1622	295
Xe	54	26	131	56	900	0.83	0.0975	0.261	1892	475

Tabela 2.5: Parâmetros utilizados para o cálculo simplificado de energia depositada na camada de ferro da bicamada Fe/Al , usando as equações 2.56 e 2.56.

ÍON	Z_1	Z_2	M_1	M_2	E	γ	a	NC	R	F(x)
					keV				Å	eV/Å
Ar	18	26	40	56	128	0.96	0.1330	0.047	1389	92
Kr	36	26	84	56	190	0.73	0.1155	0.118	935	203
Xe	54	26	131	56	467	0.56	0.1052	0.202	1538	303

Tabela 2.6: Parâmetros utilizados para o cálculo simplificado de energia depositada na camada de ferro da bicamada Fe/Al , usando as equações 2.56 e 2.56.

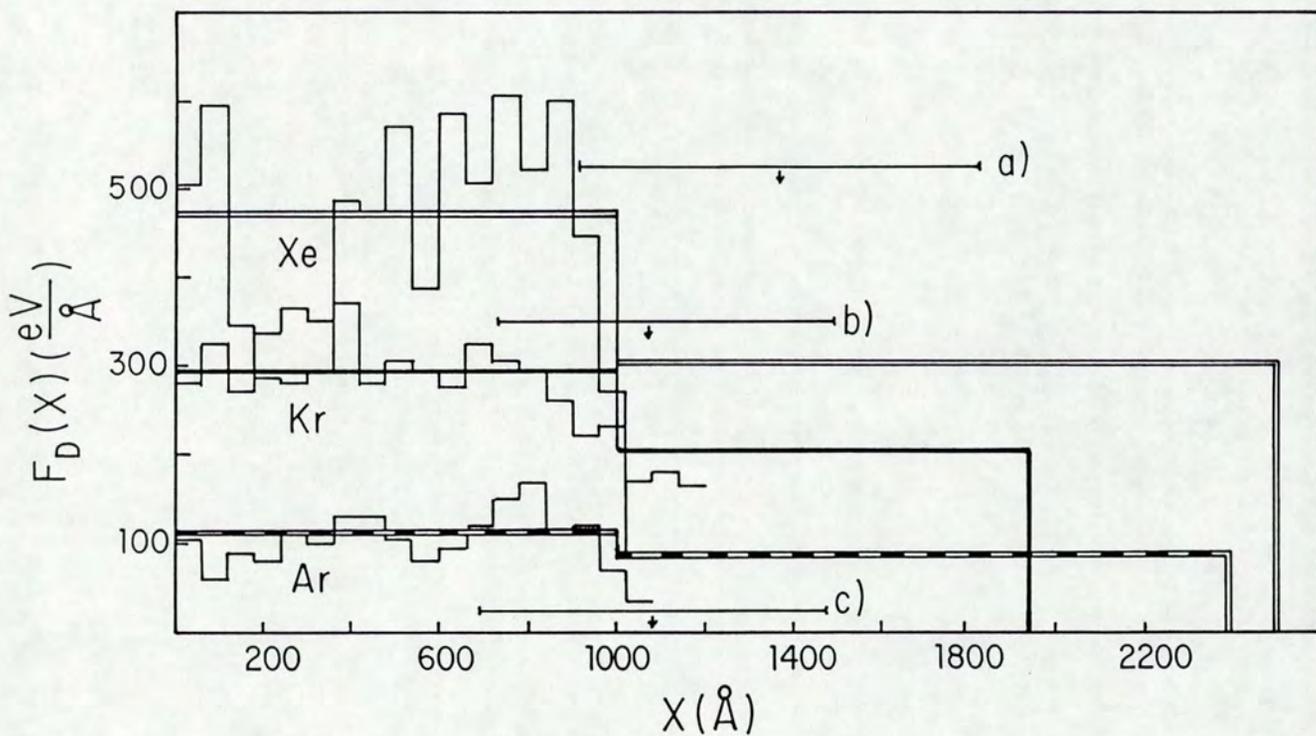


Figura 2.10: Função distribuição de energia depositada em colisões nucleares com valores tirados das Tabelas 2.5 e 2.6. O histograma corresponde aos cálculos da simulação com o programa TRIM89. Os segmentos de reta a), b) e c) representam a largura da distribuição de danos e as setas em cada um destes segmentos representam a posição do primeiro momento da referida distribuição (Tabela 2.4).

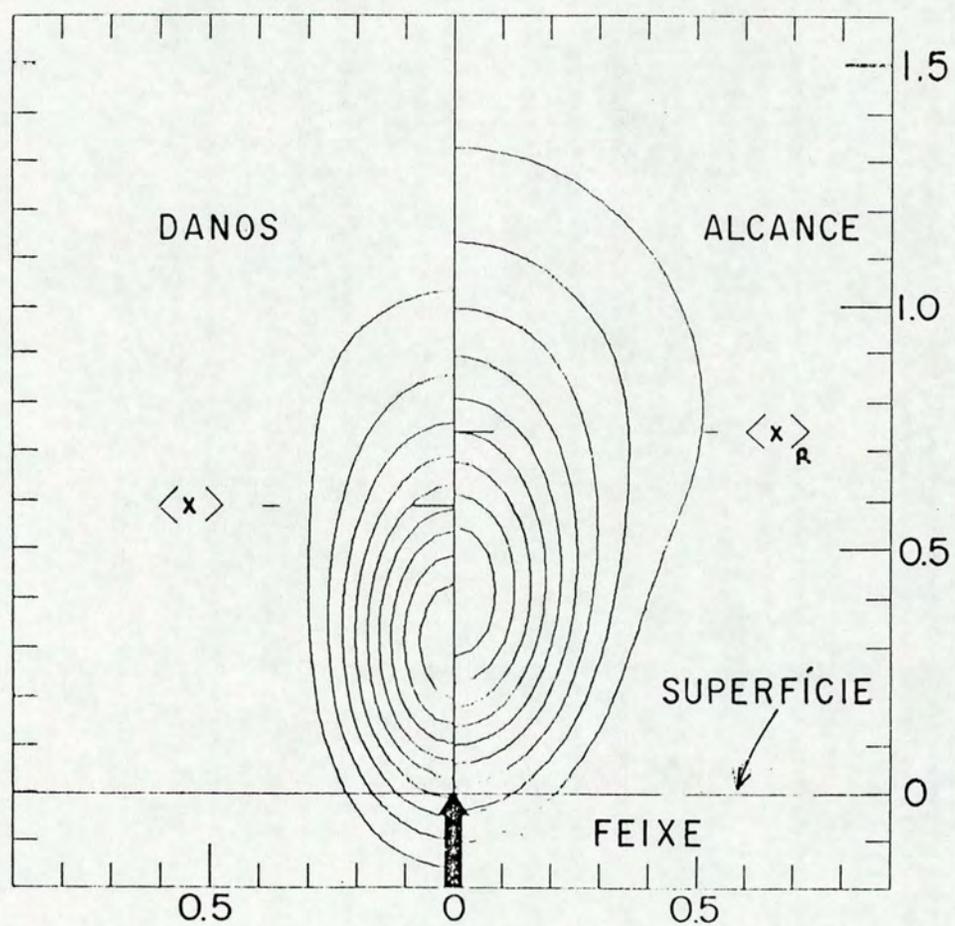


Figura 2.11: Contornos de mesma densidade das distribuições de alcance e danos no plano X-Y, calculados para $m=1/2$ e $M_1/M_2 = 1$ [13].

básicos envolvidos na interação de íons com a matéria [78]. Os programas do tipo ACB não são tão limitados pelas características dos computadores. Os mais conhecidos são os programas MARLOWE, que considera alvos cristalinos ou amorfos e TRIM, que restringe seus cálculos a sistemas amorfos. Este último tem sido modificado para tratar o alvo do ponto de vista dinâmico e estático, isto é, considera as modificações na distribuição de íons implantados e mistura induzida no alvo pela irradiação. O programa TRIM é atualmente o mais utilizado na simulações de alcance de íons implantados, produção de danos e “sputtering”, por apresentar boa concordância com os resultados de alcance. Por ter sido o programa utilizado neste trabalho, apresentamos a seguir suas principais hipóteses e enfatizamos a determinação de energia depositada.

O programa TRIM [14]

O programa TRIM armazena todos os resultados das colisões de cada partícula, seguindo-a individualmente. Neste processo, a interação do íon, que se move em linha reta através da nuvem eletrônica entre duas colisões, com os caroços atômicos - chamada colisão nuclear - muda a sua direção. A energia cinética inicial é então reduzida devido à perda de energia nuclear e eletrônica. Estas duas formas de perda de energia são supostas independentes.

O tratamento usual do espalhamento elástico consiste na determinação da energia T , transferida durante uma única colisão, dada por

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_0 \sin^2 \frac{\Theta}{2} \quad (2.57)$$

onde M_1 e M_2 são as massas do íon e do alvo, E_0 é a energia cinética inicial do íon e Θ é o ângulo de espalhamento do projétil no sistema centro de massa, CM, e é dado por

$$\Theta = \pi - 2 \int_{r_{min}}^{\infty} \frac{p dr}{r^2 \left(1 - \frac{V(r)}{E_c} - \frac{p^2}{r^2}\right)^{1/2}} \quad (2.58)$$

onde p é o parâmetro de impacto, $V(r)$ é o potencial de interação e E_c é a energia cinética inicial no sistema CM.

Uma questão chave para a eficiência de um programa de simulação de colisões elásticas é a simplificação da equação 2.57 com algum equivalente numérico ou analítico. No programa TRIM, a integral de espalhamento é aproximada por uma relação geométrica.

Calculando a energia transferida pela equação (2.57) obtem-se a energia de danos, o número de vacâncias produzidas na cascata de colisões e o número de colisões onde a energia transferida é menor do que E_d . Na versão do programa TRIM que não segue os recuos, a energia para a produção de defeitos E_ν é obtida da teoria LSS, sendo dada por

$$E_\nu = \frac{T}{1 + K_D g(\epsilon_D)} \quad (2.59)$$

onde os termos K_D e $g(\epsilon_D)$ quantificam a perda de energia eletrônica. O número de defeitos é obtido da expressão de Kinchin-Pease

$$\begin{aligned} \nu &= 1 \text{ se } E_D < E_\nu < 2.5E_D \\ \nu &= \frac{0.8E_\nu}{E_D} \text{ se } E_\nu > 2.5E_D \end{aligned} \quad (2.60)$$

A equação (2.59) considera a perda de energia nuclear e desconta a quantidade de energia perdida por interações eletrônicas do projétil até a próxima colisão.

No caso em que os recuos são considerados - versão TRIM cascata - a quantidade de energia depositada em colisões nucleares é dada pela expressão (2.57) e a energia eletrônica entre duas colisões nucleares é dada por

$$\Delta E_e = L N S_e(E) \quad (2.61)$$

onde $S_e(E)$ é o poder de freamento eletrônico e L é a distância entre as duas colisões. O valor de L é obtido da equação

$$\pi p_{max}^2 L = N^{-1} \quad (2.62)$$

que supõe o átomo do alvo em um cilindro de base com raio p_{max}^2 (parâmetro de impacto) e comprimento de caminho L . O valor de p_{max}^2 é obtido para a condição de mínima energia transferida, T_{min} . A relação apropriada entre p_{max}^2 e ϵ , T_{min} , Z_1 , Z_2 , M_1 e M_2 é obtida por ajuste numérico.

As versões iniciais do programa TRIM usaram a aproximação proposta por Lindhard para S_e onde a interação da partícula se dá com um gás de elétrons livres. Versões mais modernas deste programa utilizam a tabela de S_e proposta por Ziegler, Biersack e Littmark (ZBL). Esta, difere da anterior por ser um processo de ajuste numérico de dados experimentais para altas e baixas energias.

A energia depositada no alvo em função da profundidade devido às perdas de energia nucleares e eletrônicas do íon é mais realista na versão TRIM cascata do que na teoria WSS. Por outro lado, a versão TRIM com tabelas de perda de energia ZBL é mais confiável do que a versão que utiliza tabelas de Lindhard.

Na seção que se segue, as diferenças no cálculo de $F_D(x)$ pelos diferentes métodos mencionados serão exploradas como um dos fatores importantes nas diferenças observadas no estudo da dependência experimental dos resultados de IM em função de $F_D(x)$.

2.4.2 Dependência experimental dos resultados de IM em $F_D(x)$

Na Seção 2.2.2, viu-se que os modelos propostos para os mecanismos básicos responsáveis pelos resultados de IM sugerem alguma dependência funcional na energia depositada em colisões nucleares. Uma vez que este perfil é calculado utilizando a teoria WSS ou um programa de simulação, a compreensão das hipóteses básicas e aproximações em cada um dos respectivos cálculos foi necessária para a análise dos resultados do presente trabalho. Estendeu-se a investigação aos resultados experimentais em IM apresentados na literatura

onde observou-se falta de uniformidade no que diz respeito à determinação da quantidade F_D . Esta não uniformidade manifesta-se de duas formas: i) devido a escolha da teoria para o cálculo de $F_D(x)$ ou ii) às variações existentes dentro de um mesmo procedimento para determinação de $F_D(x)$.

Para ilustrar o primeiro item mencionamos a seguir vários trabalhos [79,65,41,43,45,51,48] onde os autores estudam, entre outros aspectos, a dependência funcional da quantidade de mistura na energia depositada no material.

Tsaur et al [51] utilizaram sistemas do tipo traçador de Pt e Si localizados em diferentes profundidades de filmes de Si e Pt, respectivamente irradiados com $2 \times 10^{16} Xe/cm^2$ ($E=300$ keV) e $5 \times 10^{15} Ar/cm^2$ ($E=150$ keV). Mantidas as mesmas condições de irradiação, a distribuição em profundidade dos traçadores exhibe o mesmo comportamento da função $F_D(x)$ calculada pelo método WSS, como pode ser observado na Figura 2.12. O ajuste entre o valor calculado da distribuição de energia e o valor experimental da quantidade de mistura fornece as relações $Dt \propto F_D^{0.6}$ e $Dt \propto F_D^{1.5}$. Os autores concluem pela validade da relação linear e as diferenças são atribuídas aos erros na determinação teórica da distribuição de danos.

Mattesson et al [48] investigaram a mistura atômica de traçadores de Ni, Ge, Pd, Sn, Sb, Pt e Au em filmes de Si amorfo mantido a temperaturas que variaram entre 77 e 523 K durante irradiações com Ne, Ar, Kr e Xe e energias entre 50 e 300 keV. Observaram uma relação linear entre Dt e ϕ , adotando a quantidade Dt/ϕ como uma medida da razão de mistura. Os autores reconhecem as incertezas intrínsecas ao cálculo de $F_D(x)$, bem como a dificuldade que este fato acarreta em qualquer teste da previsão do modelo colisional ($Dt/\phi \propto F_D$). Ainda assim, procedem a análise aproximando F_D por ν/R_P , onde ν é a energia total perdida em colisões nucleares e R_P é o alcance projetado dos íons. A Figura 2.13 apresenta os valores de Dt/ϕ versus ν/R_P , onde se observa uma correlação aproximadamente linear entre estas grandezas.

Barcz e Nicolet [41] também relatam uma correlação linear de Dt com ϕ e F_D na

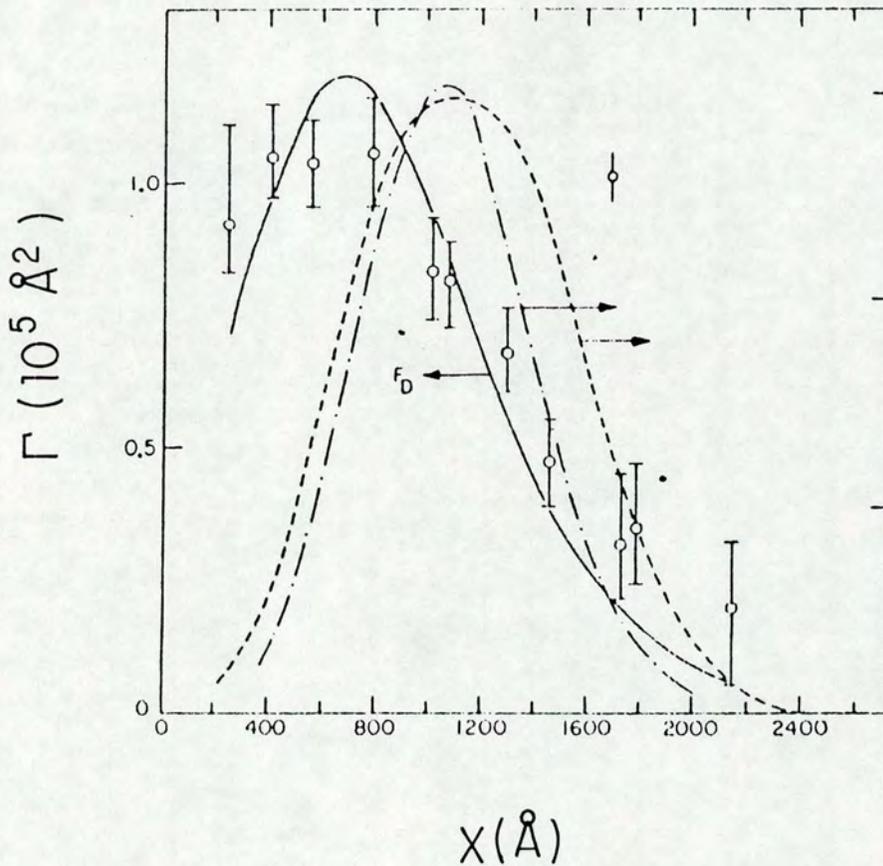


Figura 2.12: Dependência em profundidade do alargamento da distribuição Ω de um traçador de Pt induzido pela irradiação. Cada círculo aberto representa um traçador de Pt posicionado em profundidade diferente. A linha sólida é o resultado dos cálculos com a equação do modelo colisional, onde $Dt \propto F_D$. A curva hachurada é a distribuição de alcance medida de íons de Xe . A curva com traços e pontos é a distribuição de alcance prevista pelos cálculos de Winterbon [51].

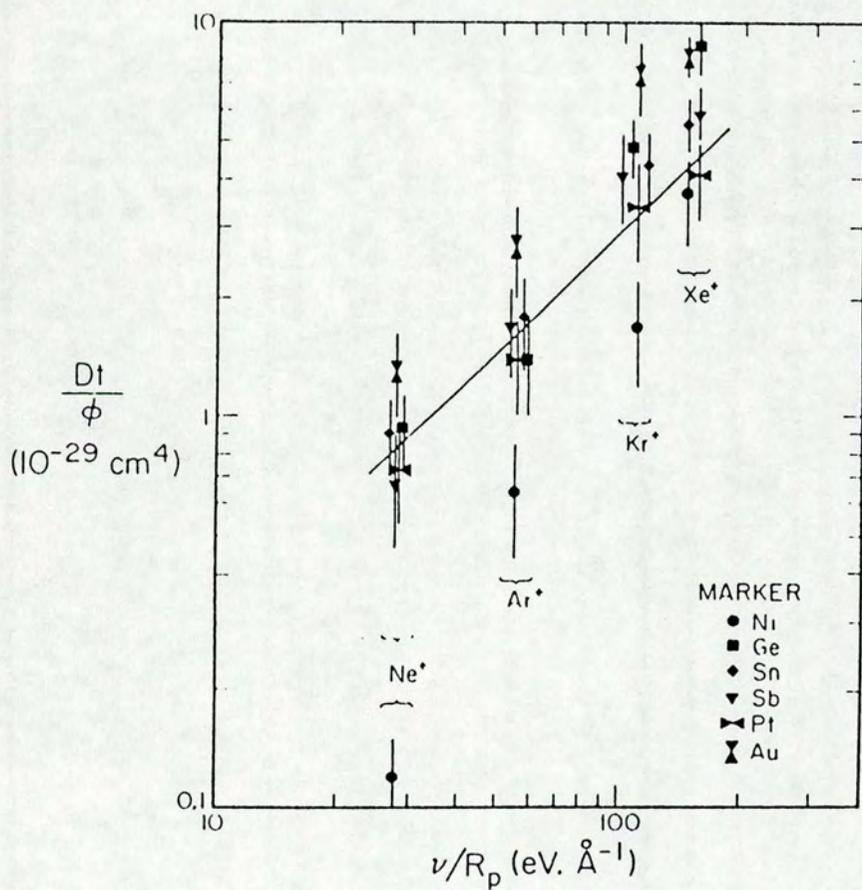


Figura 2.13: Parâmetro de mistura Dt/ϕ contra ν/R_p , a razão da perda total de energia nuclear e do alcance projetado dos íon implantados. São incluídos pontos para todas as espécies de traçadores exceto Pd e cada um dos íons implantados [48].

investigação do alargamento da distribuição em profundidade dos traçadores Pt, Au, W, Fe e Ti em filmes de Al, Si e respectivos óxidos. As irradiações foram efetuadas com íons de Ne, Ar, Kr e Xe com temperaturas do substrato entre 80 e 500 K. Os valores de F_D foram tomados dos cálculos de WSS.

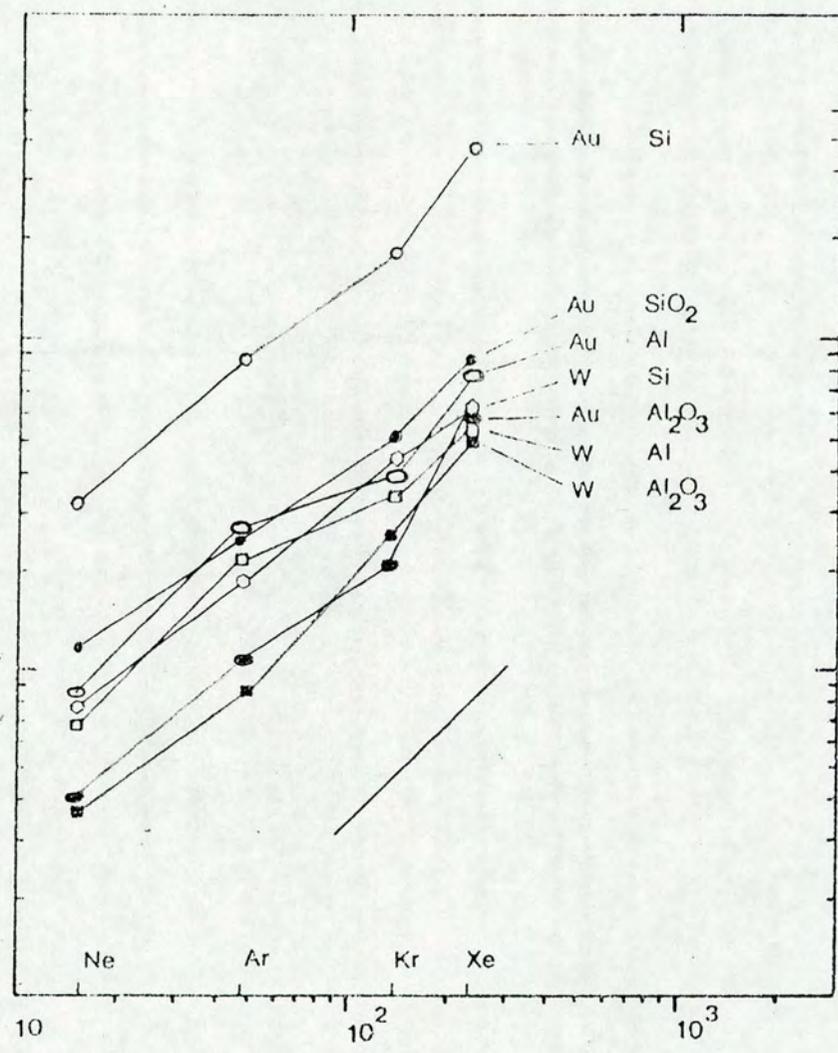
Averback e Peak [79] investigaram a mistura de traçadores de Au em filmes de Cu. Seus valores de F_D foram obtidos do programa TRIM sem especificar a versão utilizada. Comparando os valores da razão $(Dt/\phi F_D)$ para duas energias de irradiação diferentes os autores inferem uma relação linear entre a razão de mistura e a energia depositada em colisões nucleares.

Bottiger et al [43] estudaram o IM de traçadores de Au e Pt em filmes de Ni induzido por íons de N, Ne e Ar (150 keV), Sb (250 keV e 500 keV) e Xe (500 keV) com temperaturas entre 20 e 300 K. F_D foi obtido de uma versão não especificada do programa TRIM.

Fenn-Tye e Marwick [45] mediram o alargamento da distribuição em profundidade de traçadores de Pt em uma matriz de Pd (T=12K) em função da massa do projétil (Ne ... Sm). Os valores de F_D , na posição do traçador, foram calculados pela reconstrução da função de distribuição de danos (partindo das tabelas de Winterbon) e por uma versão modificada do programa TRIM85 e mostraram boa concordância. Os resultados mostram três regiões distintas de dependência da eficiência da mistura, $Dt/\phi F_D$, em F_D (ver Figura 2.15): i) região de pequeno valor de F_D , em que $(Dt/\phi F_D)$ apresenta valores compatíveis com os previstos pelo modelo colisional; ii) região de valores médios de F_D , em que a eficiência da mistura é duas vezes maior do que o valor obtido do modelo colisional e iii) região de altos valores de F_D , com valores ainda maiores da eficiência da mistura. Os resultados não apresentam uma dependência funcional simples como seria esperado de um modelo puramente colisional ou de cascata termalizada.

Somente o trabalho de Averback et al [65] investigou o comportamento da eficiência de mistura em função de F_D em um sistema do tipo bicamada (Pt/Si), não encontrando nenhuma tendência simples. A forma de cálculo de F_D não é mencionada. A Figura 2.16 apresenta os resultados de $(Dt/\phi F_D)$ versus F_D para o sistema Pt/Si nas geometrias a)

Variância normalizada por ϕ (\AA^2)



"Nuclear stopping power" em Si ($\text{eV}/\text{\AA}$)

Figura 2.14: Variância normalizada na dose de irradiação vs "nuclear stopping power" em Si [41].

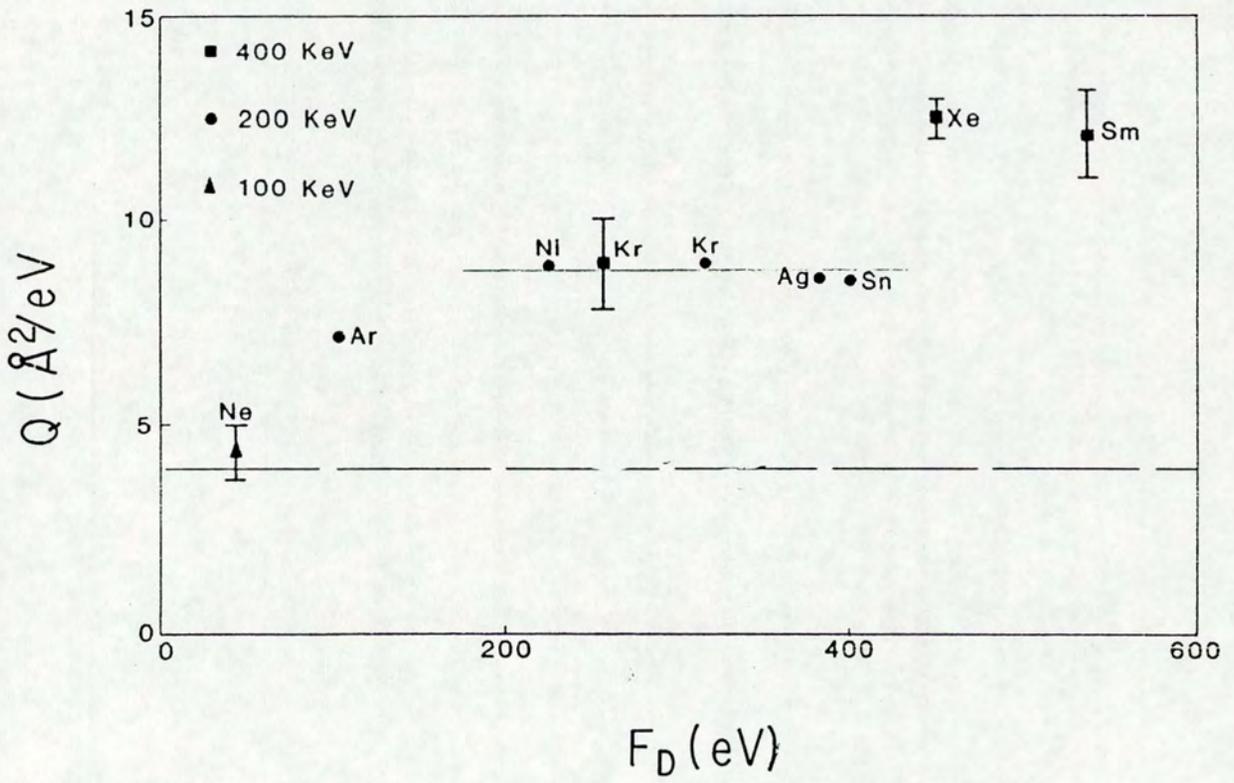


Figura 2.15: Eficiência de mistura no paládio como função de F_D [45].

traçador e b) bicamada.

Para exemplificar o segundo item, escolheu-se o programa de simulação TRIM, proposto originalmente por Biersack e Haggmark [80]. Uma das hipóteses principais deste programa é supor que a perda de energia nuclear (S_n) e a perda de energia eletrônica (S_e) são independentes. A escolha dos valores de S_e pode afetar fortemente a função distribuição de energia, que pode se localizar em profundidades diferentes das previstas pelos cálculos. As versões iniciais do TRIM utilizavam as tabelas de S_e de Lindhard. Versões mais recentes utilizam as tabelas de S_e de Ziegler, Biersack e Littmark (ZBL).

A diferença entre as tabelas de S_e é um ponto crítico na determinação de $F_D(x)$. Ilustramos este ponto, analisando, do trabalho de Rauschembach et al [55], o caso particular da bicamada Al(930 Å)/Fe bombardeada com íons de Xe de 200 keV. As linhas pontilhadas na Figura 2.17 reproduzem a função $F_D(x)$ obtida pelos autores usando o programa TRIM especificado pela referência [80]. Os cálculos que efetuamos utilizando a versão cascata do TRIM-89 (ZBL) com as tabelas ZBL de perda eletrônica são representadas pela linha sólida na mesma figura. A diferença entre os dois cálculos sugere que aqueles autores utilizaram uma versão do programa TRIM com as tabelas de S_e de Lindhard. O valor de F_D na interface, dado pela médias dos valores de $F_D(x)$ em cada lado da interface, é $F_d = 135 \text{ eV/Å}$ naquele trabalho e 30 eV/Å de acordo com os resultados da nossa simulação. Também é mostrado na figura (linha tracejada) o resultado de um cálculo com o TRIM-89 (ZBL) em que os valores de S_e foram modificados em 10%, que é o valor aceito para as incertezas nesta quantidade. O valor de F_D aumenta de 30 eV/Å para 90 eV/Å .

O efeito das incertezas de S_e em F_D são mais significativas naqueles sistemas do tipo bicamada onde o alcance projetado está próximo à interface e os desvios do alcance (“projected range straggling” - ΔR) são pequenos e comparáveis as incertezas do valor de R_p . Como exemplo, efetuamos a simulação do bombardeamento da bicamada de Cr/Al, com íons de Xe com 285 keV. Esta situação corresponde a condição experimental utilizada no trabalho de Ma et al [75] na investigação da mistura atômica induzida pelo feixe de íons em bicamadas do tipo (metal de transição)/(Al). A espessura da camada de Cr foi projetada

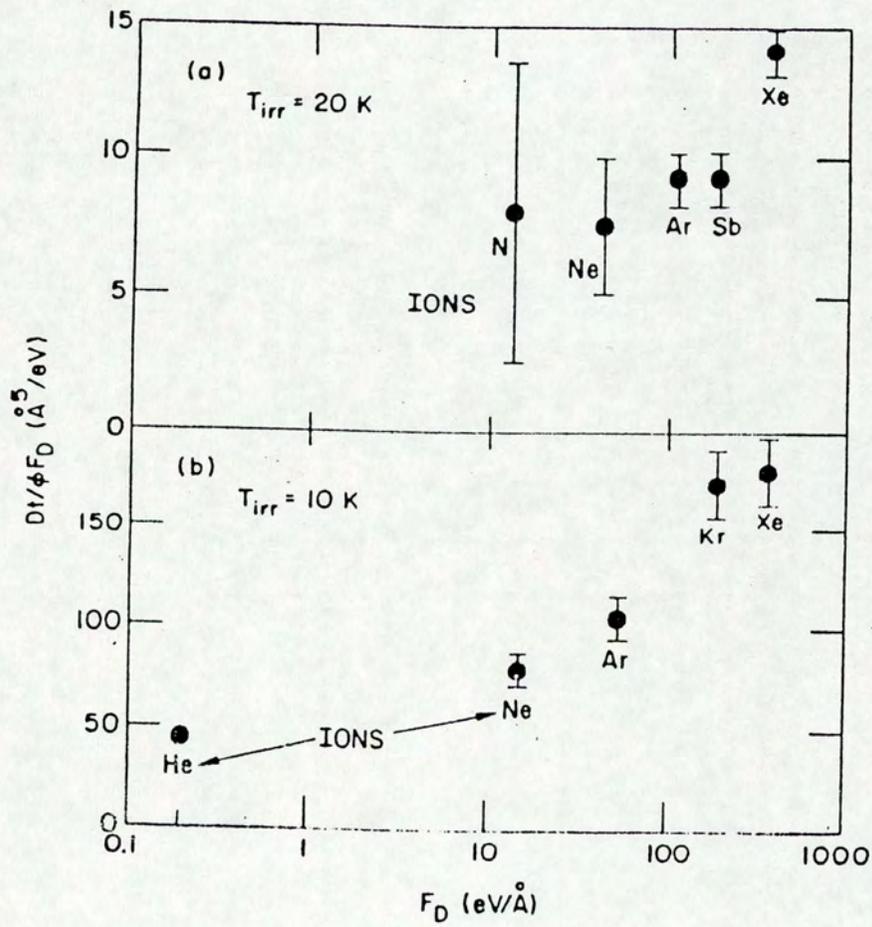


Figura 2.16: Eficiência de mistura como função de F_D [65].

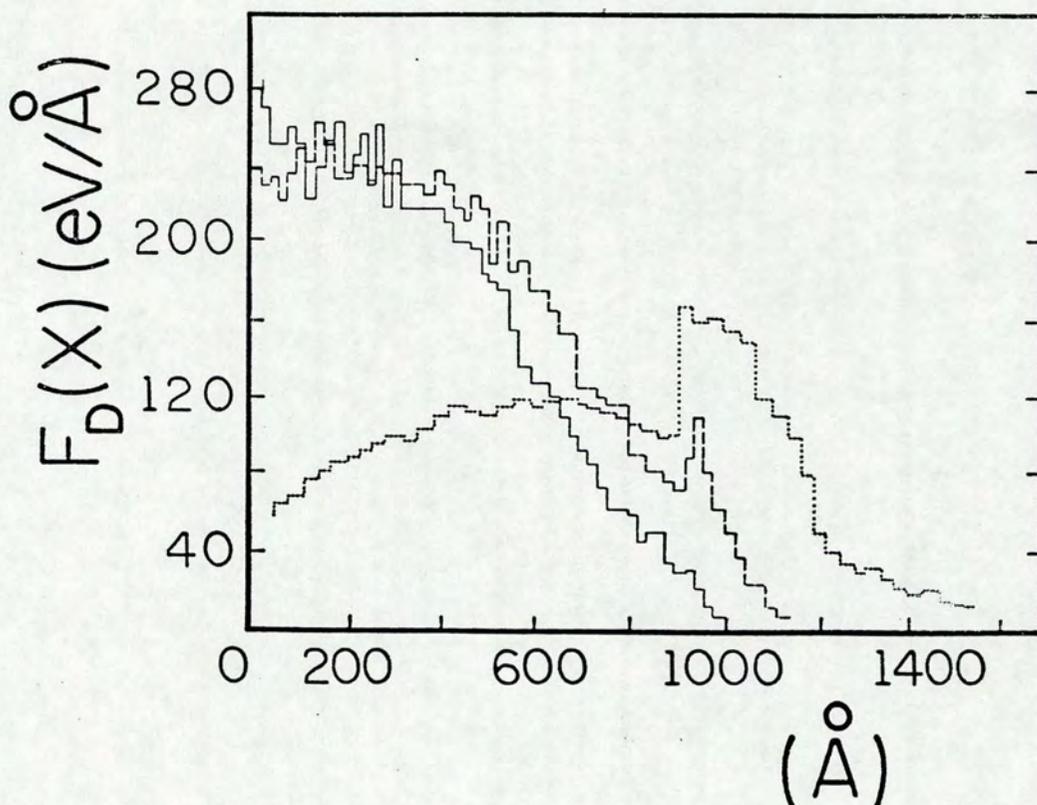


Figura 2.17: Função distribuição de energia depositada em colisões nucleares apresentada em Rauschembach (linha pontilhada) [55,26], calculada com a versão TRIM-89 (ZBL) (linha sólida) e calculada com a mesma versão TRIM-89, porém modificando os valores de S_e em 10% (linha tracejada).

para ser levemente mais fina do que o valor do alcance projetado. Este sistema é um caso particular em que ΔR_P é estreito e uma variação de 10% em S_e faz com que o valor de 348 eV/Å dado pelos autores caia para 230 eV/Å em nossa simulação.

Uma vez que o programa de simulação TRIM tem sido o método mais utilizado no cálculo de F_D , é importante enfatizar que as variações no valor desta quantidade tornam-se mais importantes quando este valor é utilizado dentro do modelo cascata termalizada. O modelo prevê uma dependência quadrática entre a razão de mistura e a energia depositada.

Na maioria das bicamadas estudadas até aqui, em que os resultados são interpretados dentro do modelo de cascata termalizada, o valor de ΔR_P é suficientemente grande para impedir que ocorram erros significativos em F_D . O erro na determinação computacional de F_D é estimada em 5%.

Observa-se dos resultados apresentados a falta de uniformidade na determinação do parâmetro F_D , dificultando a comparação entre as dependências observadas por diferentes autores.

Capítulo 3

A Formação de Fases

3.1 Introdução

A irradiação de estruturas de filmes finos constituídas de materiais metálicos com íons de alta energia ($50 \leq E \leq 1000$ keV) produz modificações na ordem química e estrutural do material irradiado. Estas modificações incluem: i) o transporte de matéria no interior do sistema, que é responsável pela modificação nos perfis de concentração em estruturas de filmes finos; ii) a criação de uma concentração de defeitos superior à concentração de equilíbrio a uma dada temperatura do sistema e iii) a formação ou mudança de fases na amostra. Este capítulo trata especificamente do último item.

Nos capítulos anteriores foram discutidos os modelos propostos para descrever o transporte de matéria induzido pela irradiação. Um conceito comum a todos é o de cascata de colisões. No caso de amostras mantidas a baixas temperaturas durante o processo de irradiação o movimento atômico, a estrutura de defeitos e as fases formadas ficam restritos ao volume da cascata. Em altas temperaturas, a população de defeitos, aumentada pela irradiação, pode migrar para fora da região da cascata. Também foram discutidos dois mecanismos diferentes que contribuem para a mistura que ocorre no interior da cascata no

limite de baixa temperatura. Dependendo de qual o mecanismo que domina o processo de mistura atômica, pode-se esperar a formação de fases diferentes na amostra.

A geometria da amostra também é um fator determinante nas fases que podem ser atingidas por irradiação. A Seção 3.2 apresenta uma descrição dos tipos de geometrias utilizadas, discutindo algumas diferenças importantes entre elas. O efeito da modificação de composição na formação e estabilidade de fases tem sido discutida com base nos diagramas de energia livre e diagramas de fase ($c \times T$). Na Seção 3.3 apresentamos regras para a formação de fases que se baseiam nos diagramas de fase.

3.2 Geometrias

Na Seção 2.1.1 apresentamos as principais características de duas das geometrias empregadas nos estudos de IM - traçadores e bicamadas. Outras geometrias utilizadas nos estudos de formação de fases são os sistemas de multicamadas e sistemas homogêneos.

Sistemas de multicamadas são obtidos através da deposição sequencial de elementos metálicos dispostos alternadamente sobre um substrato que sirva como barreira anti-difusão para os elementos do sistema. A estequiometria do sistema global pode varrer todo o espectro de composições ajustando-se a espessura relativa de cada camada que varia entre 10 e 200 Å.

Os sistemas homogêneos são utilizados principalmente no estudo de formação de fases amorfas e estabilidade de fases intermetálicas. A multicamada é misturada por métodos térmicos ou por irradiação até que seja formada a fase homogênea. Pode-se também atingir a fase homogênea durante o processo de deposição (codeposição, “co-sputtering”, evaporação térmica da liga e etc.).

A energia do íon incidente é escolhida para fazer coincidir o centro da amostra com o alcance projetado e de modo que o segundo momento da distribuição de alcance seja suficientemente largo para abranger toda a multicamada. Os íons escolhidos são frequentemente os gases nobres - Ne , Ar , Kr ou Xe - tanto para minimizar efeitos químicos de

impurezas quanto por estarem as fontes de íons correspondentes sempre disponíveis nos implantadores mais comuns. Pode-se utilizar um dos íons metálicos que constituem a multicamada para eliminar os efeitos de impurezas, desde que este metal seja de fácil manuseio no processo de implantação.

As doses necessárias para efetivar a mistura completa das camadas variam entre $10^{15} \leq \phi \leq 10^{16}$ íons/cm² dependendo do sistema. A densidade de corrente também é um parâmetro importante e deve ser mantido suficientemente baixa para evitar aquecimento da amostra ($\varphi \leq 5 \sim 6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). A temperatura em que é mantido o substrato durante a irradiação influencia a fase atingida no processo.

Apresentamos na Figura 3.1 uma visão esquemática das duas geometrias e os possíveis efeitos da irradiação em cada caso.

A identificação das fases é feita principalmente por Difração de Raios-X, Efeito Mössbauer, Microscopia de Transmissão e Espectroscopia Auger.

3.3 Regras para a Formação de Fases

A utilização de feixe de íons para induzir a formação de fases em estruturas de filmes finos do tipo multicamada teve início no princípio dos anos 70, mostrando-se capaz de produzir ligas sem limitações na composição global do sistema ou tipo de metal envolvido. Os resultados experimentais mostraram soluções sólidas com concentrações acima do limite de solubilidade observado no diagrama de fase de equilíbrio ($c \times T$), fases amorfas entre elementos químicos e com composições inatingíveis por outros métodos (e.g. “melt-spinning”, “laser annealing” e etc.), formação de fases cristalinas convencionais e algumas fases intermetálicas metaestáveis.

Os modelos propostos para responder como, porque ou em que condições uma fase pode ser formada empregam conceitos da termodinâmica de equilíbrio ainda que o processo seja de não-equilíbrio.

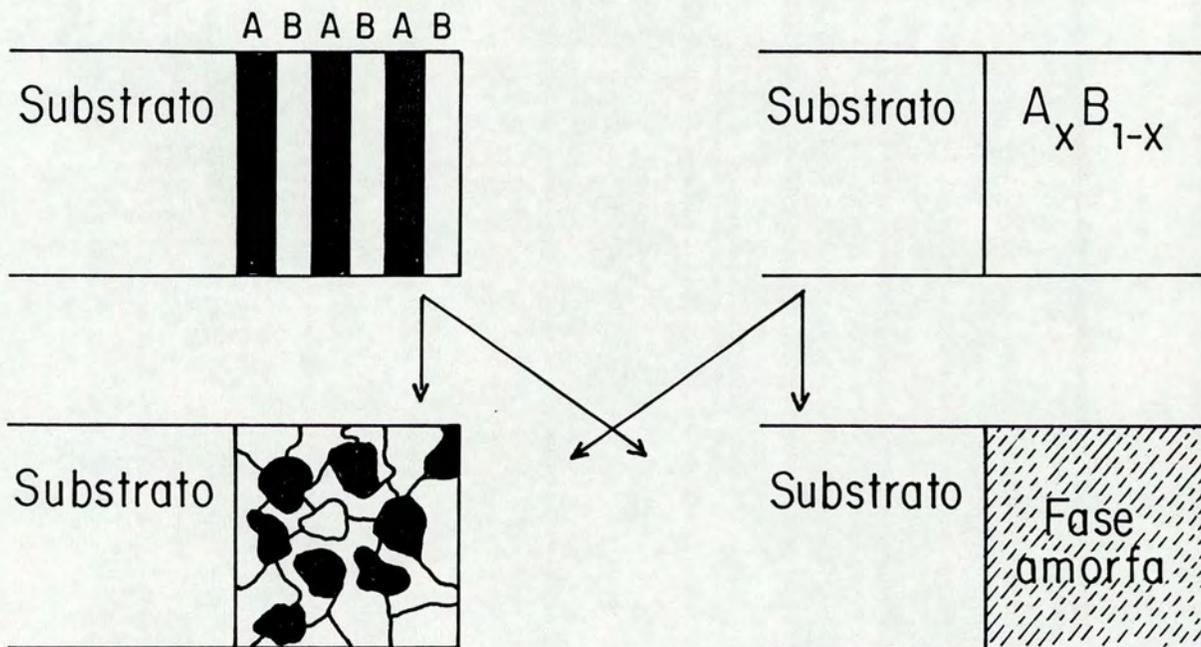


Figura 3.1: Visão esquemática das principais geometrias utilizadas para as investigações sobre a formação de fases induzidas por irradiação.

Nas primeiras investigações experimentais buscou-se identificar o papel das diferenças estruturais, tamanhos atômicos e eletronegatividades dos elementos que compõem as multicamadas [81]. A escolha destes parâmetros deve-se aos trabalhos de Hume-Rothery que discutiram as exigências empíricas para a formação de soluções sólidas em ligas de grande volume. Quando a diferença entre os diâmetros atômicos dos dois elementos A e B que compõem a liga é superior a 15%, fica dificultada a formação de uma solução sólida. Se um dos elementos é eletronegativo e o outro é eletropositivo espera-se a precipitação de compostos intermetálicos. Entretanto, a maioria dos resultados experimentais de formação de fases induzidas por irradiação em multicamadas [2] mostrou que a diferença estrutural dos elementos envolvidos é mais importante que os outros dois fatores.

Estas observações levaram Liu et al [2] a propor a chamada Regra das Diferenças Estruturais. De acordo com esta regra será formada uma liga binária amorfa, em multicamadas irradiadas, quando os dois metais do sistema apresentarem estruturas cristalinas diferentes. As combinações são restritas a estruturas *fcc*, *bcc* e *hcp*, embora resultados com estruturas do tipo diamante sugiram validade mais ampla da regra.

Existem casos onde a irradiação sobre sistemas com uma combinação de estruturas iguais não leva a formação da fase amorfa. Alonso e Simozar [82] apontaram excessões à regra proposta por Liu, onde pares de elementos com estruturas diferentes não formam uma fase amorfa no processo de irradiação. Os autores dispõem a razão de raio atômico ($\Delta r/r$) dos componentes do sistema e calor de formação do composto (ΔH) em gráfico que visa a delimitar os sistemas que podem amorfizar. A Figura 3.2 apresenta um conjunto de pares de $\Delta r/r$ versus ΔH para os sistemas que amorfizam por irradiação. Os sistemas representados são 1-AgCu; 2-AgNi; 3-AuNi; 4-AuCo; 5-AuFe; 6-CoCu; 7-AgCu; 8-AgSi; 9-AuSi; 10-MoSi; 11-RuSi; 12-PdSi; 13-PtSi; 14-NiSi; 15-NbSi; 16-AuGe; 17-MoCo; 18-NiMo; 19-FeW; 20-AuPb; 21-MoRu; 22-AuV; 23-AlNb; 24-CuTa; 25-TiNi; 26-TiAu; 27-AlPt; 28-AlPb.

Apesar das excessões, um número crescente de resultados experimentais se enquadram nas regras propostas por Liu e seu grupo. Estas observações evidenciaram a importância

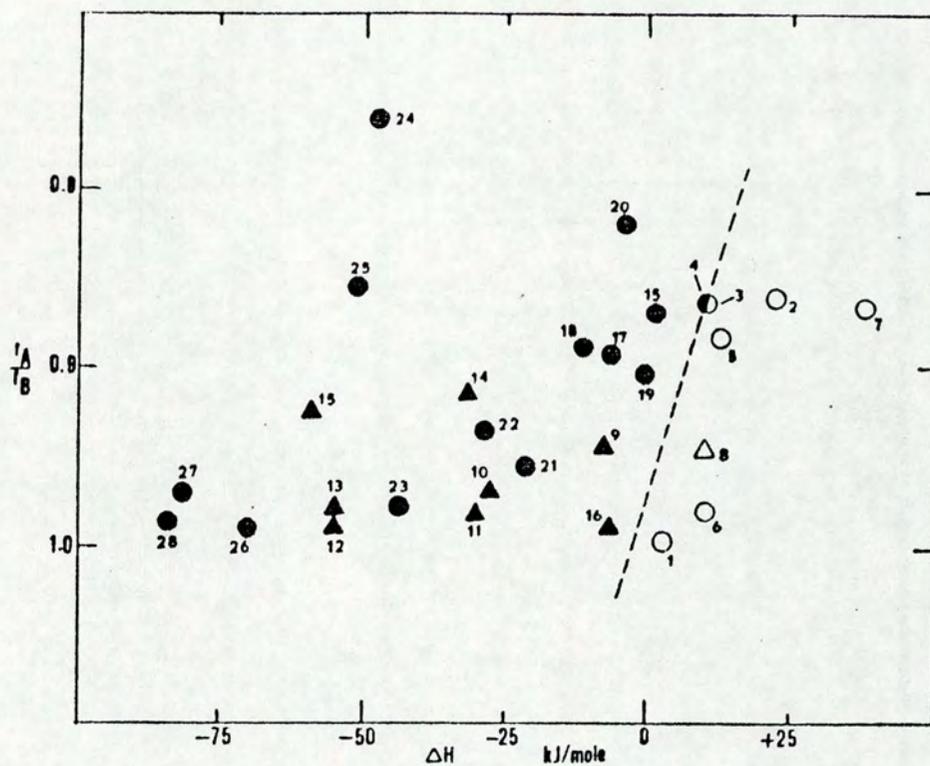


Figura 3.2: Mapa para a formação de amorfos. Razão de raios atômicos *vs* entalpia de formação, ΔH , de um composto equiatômico. Os círculos representam sistemas binários do tipo metal/metal e triângulos representam sistemas metal/metalóide. Os símbolos preenchidos são para ligas que formam fases amorfas enquanto os símbolos abertos são para ligas que não formam fases amorfas. [82].

do diagrama de fase de equilíbrio na previsão das fases formadas no processo de IM. Com a ajuda do diagrama de fase ou de energia livre mostrados na Figura 3.3 e com base em resultados experimentais, Liu [2] formulou o seguinte conjunto de regras para a previsão da fases formadas por irradiação em multicamadas:

i) Se a composição global da multicamada encontra-se ao redor de uma posição no diagrama de fases de equilíbrio onde existe uma única fase com estrutura simples, i.e. *bcc*, *fcc* ou *hcp*, então a fase cristalina deverá se formar. Esta situação corresponde à posição 1 no diagrama de fases da Figura 3.3.a. A experiência mostra que, na região de composição próxima aos extremos do diagrama de fases, formam-se soluções sólidas com solubilidade superior àquelas dos limites de equilíbrio. Estas fases são denominadas *fases cristalinas metaestáveis* e com estrutura determinada pelo elemento que possui a maior concentração;

ii) Se a composição global da multicamada encontra-se na região onde coexistem duas fases no diagrama de fases, formar-se-á uma fase amorfa. Esta é a chamada *regra da diferença estrutural estendida*. Este caso é representado pela posição 2 no diagrama de fases;

iii) Se a composição global da multicamada encontra-se ao redor ou na posição de uma única fase com estrutura complicada (diferente de *bcc*, *fcc* ou *hcp*), forma-se uma fase amorfa. Esta situação é representada pela posição 3 no diagrama de fases.

O diagrama representativo de energia livre (Figura 3.3.b) mostra as fases de equilíbrio e a curva da fase amorfa. Supondo que a experiência de mistura induzida por irradiação ocorra em baixa temperatura podemos omitir os mecanismos de mistura de longo alcance por migração de vacâncias, intersticiais e etc. fora da região da cascata de colisões. Se a composição no interior da cascata de colisões estiver na região dos extremos do diagrama de energia livre, a fase mais estável é a solução sólida com estrutura do elemento dominante. Esta transição polimórfica de uma fase “líquida” para a fase cristalina seria favorecida pela simplicidade das estruturas envolvidas. O contrário deve ocorrer caso a fase isolada possua estrutura complicada, pois neste caso serão necessárias condições adequadas de tempo e temperatura para sua formação. No limite de baixas temperaturas não existem condições

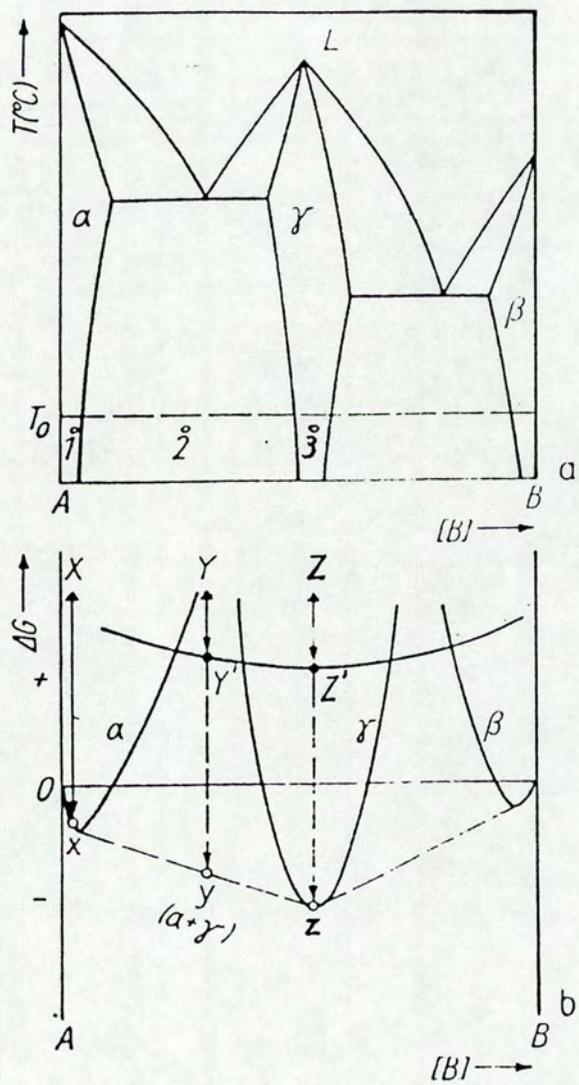


Figura 3.3: Diagrama de fases (a) e diagrama de energia livre (b) de um sistema binário hipotético [2].

cinéticas para a formação destas fases e a formação da fase amorfa é mais provável. As restrições cinéticas são provavelmente a causa da formação de fases amorfas em amostras cuja concentração localiza-se na região de coexistência de duas fases do diagrama. Neste caso, torna-se necessário não apenas um tempo longo para a formação das fases mas é também necessária uma separação química prévia dos elementos para ajustar a composição adequada à coexistência em equilíbrio na forma ditada pela regra da tangente.

Um novo passo para determinar a capacidade de formação de ligas amorfas ou cristalinas induzidas pelo processo de irradiação dado por Liu et al [83] levou em conta dois fatores i) a configuração do diagrama de equilíbrio da energia livre e ii) a importância da entalpia de formação das fases.

O primeiro fator é considerado através do parâmetro MPAR (do inglês, “maximum possible amorphization range”), definido como 100% menos a máxima solubilidade sólida terminal observada no diagrama de fase de equilíbrio. Os valores de entalpia de formação (ΔH_{For}) foram obtidos do modelo de Miedema [72]. Tabelando as ocorrências de fases contra os parâmetros acima foi possível classificar os sistemas binários em três categorias: i) os sistemas com altos valores de MPAR e ΔH_{For} muito negativa. Estes consistem os sistemas em que certamente é possível formar-se a estrutura amorfa denominados RGF (do inglês “readily glass forming”); ii) sistemas onde MPAR é grande mas ΔH_{For} é positivo ou ΔH_{For} pode ser negativo mas MPAR é pequeno. Nestes sistemas, denominados PGF (do inglês “possible glass forming”) existe a possibilidade de ocorrer a amorfização; e iii) os sistemas HGF (do inglês “hardly glass forming”), caracterizados por pequenos valores de MPAR e ΔH_{For} positiva ou próxima a zero, onde dificilmente o sistema atinge a fase amorfa. Os valores tabelados por Liu [83] são apresentados na Figura 3.4 na forma de uma mapa bidimensional de ΔH_{For} versus MPAR [20].

Na Seção 2.2 discutimos o trabalho de Johnson et al [10] com relação a quantificação da mistura induzida por feixe de íons em termos de parâmetros químicos característicos dos elementos que constituíam as amostras.

Naquela investigação a evolução temporal da cascata de colisões é dividida em dois

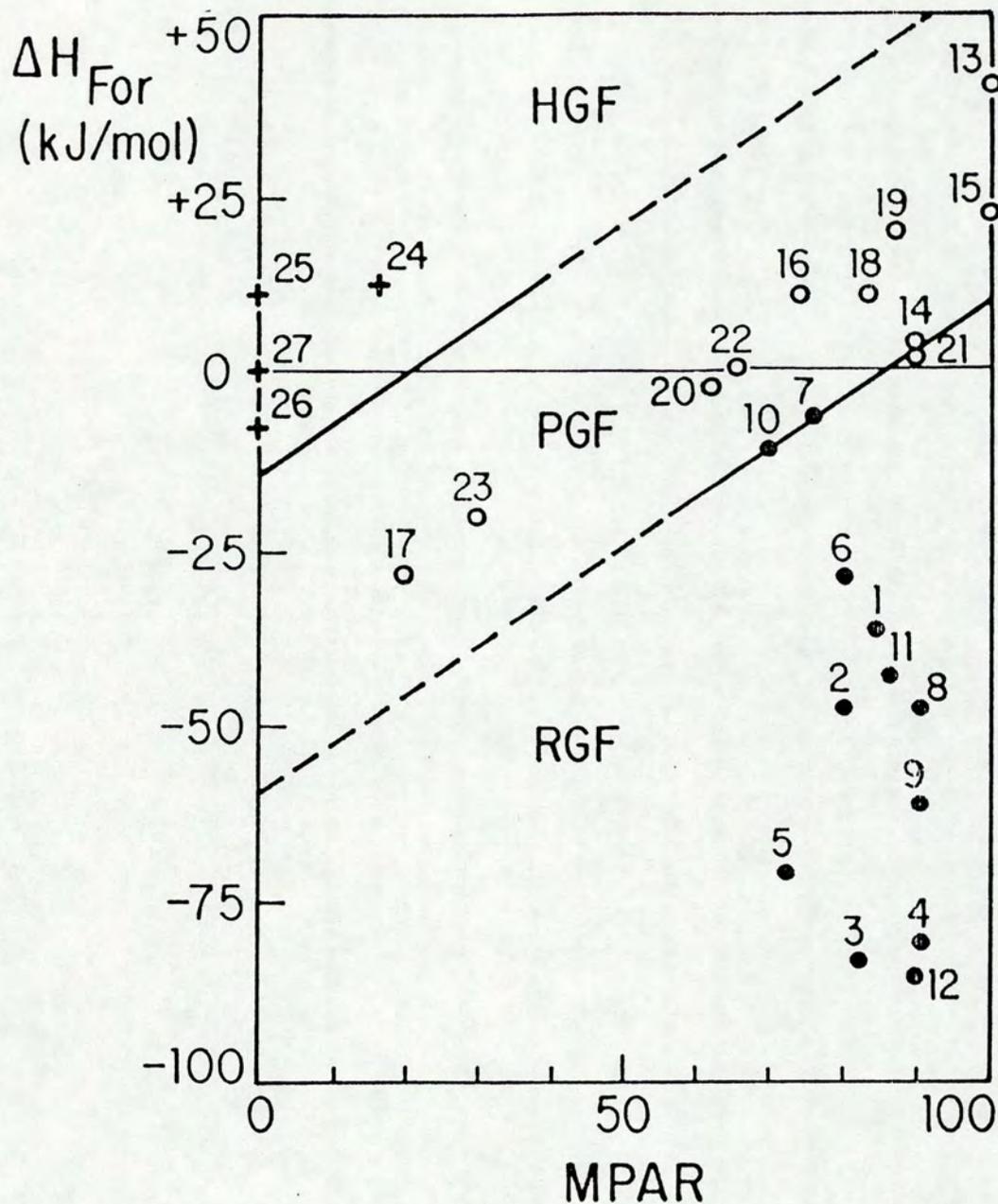


Figura 3.4: Comportamentos diferentes de amorfização induzida por irradiação. Os círculos preenchidos representam ligas que formam fases amorfas enquanto os círculos abertos são para ligas que não formam fases amorfas. 1-AlAu; 2-AlNi; 3-AlPd; 4-AlPt; 5-AuTi; 6-CoGd; 7-CoMo; 8-ErNi; 9-HfNi; 10-MoNi; 11-NbNi; 12-RuZr; 13-AgCr; 14-AgCu; 15-AgNi; 16-AuCo; 17-AuV; 18-CoCu; 19-CuFe; 20-FeMo; 21-TiZr; 22-FeW; 23-MoRu; 24-AuFe; 25-AuNi; 26-MoNb; 27-TiZr [20].

estágios. Um estágio inicial que dura aproximadamente $t \sim 10^{-13}$ s o íon primário provoca um grande número de deslocamentos atômicos e a energia transferida em cada colisão é da ordem de dezenas de keV. Para estes valores de energia não há tempo para que a rede tome conhecimento da colisão (aproximação binária). Este estágio é denominado *regime balístico*. Em um estágio posterior, a partir de $t \sim 10^{-11}$ s, a energia é distribuída entre um grande número de átomos. Este regime de termalização, segundo os autores, domina o processo de mistura atômica em baixas temperaturas. Neste estágio a população de defeitos, aumentada pelo processo de irradiação, pode migrar para fora da região da cascata se a temperatura do substrato for suficientemente alta. Este efeito pode perdurar por tempos equivalentes aos da experiência e é denominado *regime retardio*.

O processo de formação de fases no interior de cascatas termalizadas é entendido como uma transformação polimórfica, isto é, não há modificação da concentração local, devido a rapidez do processo de “resfriamento”. Com esta visualização do processo construíram um diagrama de fases polimórfico, cuja idéia básica é retirar do diagrama de fases de equilíbrio as regiões de coexistência de duas ou mais fases. Este diagrama é determinado da seguinte forma.

Considere o diagrama de equilíbrio de fases mostrado na Figura 3.5.a. As linhas tracejadas indicam duas temperaturas diferentes às quais correspondem os diagramas hipotéticos de energia livre mostrados nas figuras 3.5.b e 3.5.c. As fases α e β são puras, γ é um composto intermetálico e a linha contínua representa o líquido super-resfriado (fase amorfa). Quando a temperatura aumenta de T_1 para T_2 , observa-se a diminuição na região de concentração onde as fases α , γ ou β são mais estáveis do que a fase amorfa (regra das tangentes). Constrói-se o diagrama de fase polimórfico (Figura 3.5.e) tomando-se o ponto de intersecção entre a fase α (ou β ou γ ou ...) e a fase líquida (Figura 3.5.d) para cada temperatura. A região hachurada é delimitada pela curva $T_0^\alpha(C_B)$ (ou $T_0^\beta(C_B)$, etc.).

Se a composição determinada pelo processo de IM está dentro da região hachurada, para a temperatura considerada, a fase α (ou β ou γ ou ...) é a de menor energia livre e será formada. Fora da região delimitada pela curva $T_0^\alpha(C_B)$ (ou $T_0^\beta(C_B)$) etc.) a fase

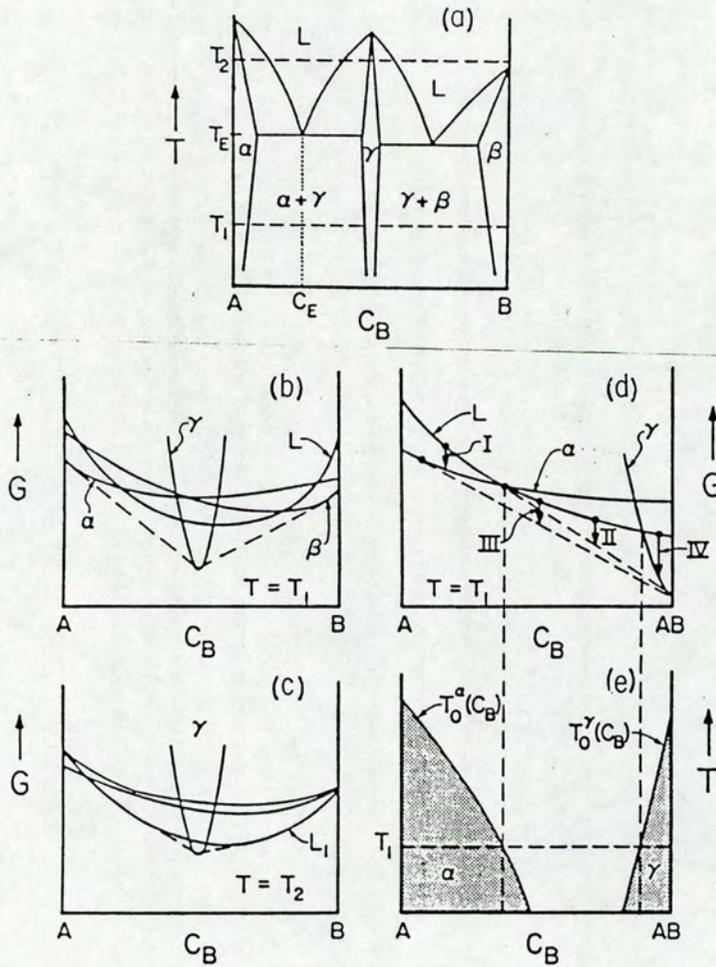


Figura 3.5: (a) e (b) Diagramas de energia livre hipotéticos para duas temperaturas diferentes ($T_1 < T_2$); (c) Diagrama de fases hipotético; (d) ampliação do diagrama da letra (a); e (e) representação da construção do diagrama de fases polimórfico [76].

formada será amorfa. Com a região do TS em contato com um reservatório de calor a uma temperatura muito menor que a temperatura do TS, o resfriamento será muito rápido, impedindo a migração de átomos para a combinação das duas fases no diagrama de fases nesta região de concentração. A rapidez do processo de resfriamento pode induzir a formação de fases amorfas mesmo que a composição se localize na região hachurada, correspondendo a uma fase intermetálica com estrutura complexa.

As regras de Liu e Johnson coincidem na previsão de fases amorfas na região de coexistência de duas fases no diagrama de fases. Entretanto, existem vários casos na literatura onde multicamadas são confeccionadas nesta composição, mas as fases amorfas não são obtidas. A discrepância é atribuída à “fatores cinéticos”. Estes fatores dizem respeito ao tempo de nucleação, velocidade de crescimento de um núcleo, fornecimento de matéria para o crescimento do núcleo (processo limitado por reação ou limitado por difusão) entre outros.

Capítulo 4

A Difusão e a Formação de Fases no Sistema Fe/Al

O sistema Fe/Al tem sido estudado extensivamente ao longo dos últimos anos, inicialmente em amostras de grande volume e mais recentemente em geometrias de filmes finos. Apresentamos a seguir alguns resultados encontrados na literatura enfatizando a identificação dos mecanismos de transporte, cinética de formação e identificação de fases.

Nas Tabelas 4.1 e 4.2 são apresentados alguns resultados referentes ao transporte de massa no sistema Fe/Al . Também aparecem na tabela os mecanismos de transporte e detalhes experimentais.

O estudo da cinética de formação de uma fase tem sido utilizada para identificar os mecanismos de transporte de matéria. De maneira geral, denomina-se *processo limitado por reação* aquele no qual a etapa mais lenta é a da reação. Nestes casos, o crescimento de uma fase apresenta uma dependência linear no tempo (espessura $\propto t$) e *processo limitado por difusão* quando a etapa mais lenta é a da difusão e a formação da nova fase apresenta dependência parabólica no tempo (espessura $\propto t^{1/2}$). O trabalho de Teixeira et al [58], determinou uma dependência $t^{1/2}$ para o aumento de espessura da fase Fe_2Al_5 , caracterizando um processo difusional. O estudo da cinética de crescimento de compostos do tipo metal/metal induzidos por bombardeamento iônico carece de sistemática. As experiências mais detalhadas foram em sistemas do tipo semiconductor/metal. Nestas, os resultados de IM e tratamentos térmicos convencionais tem sido comparados (ver Tabela 4.3). Verifica-

Referências	ΔT (K)	D_0 $cm^2 s^{-1}$	E_a eV/at	Técnica de Preparação	Técnica de Análise	Observações
Teixeira et al [58]	570-820	lat: 5.86×10^4 lat: 2×10^{-7} g.b.: 1.7×10^{-8}	2.28 0.95 0.33	difusão térmica	RBS	Difusão por rede e con- tornos de grão
J.Hirvonen and J.Raisanen [84]	1048-1173	1.6	3.17	implantação de íons de $^{27}Al^+$ em Fe - 40 KeV - 9×10^{16} íons/cm ²	(p, γ) "reso- nance broaden- ing method"	Difusão de Al em $\alpha-Fe$ - "bulk"
A.B. Campbell, B.D. Sartwell and P.B. Need- ham Jr. [85]	573-773	3.2×10^{-13}	0.17	implantação de íons de Al^+ em Fe - 25 keV - $\phi \geq$ 10^{16} íons/cm ²	p^+ - "induced X- Ray emission analy- sis and inert gas ion sputtering" (PIXEA-IS)	Difusão de Al em Fe - "bulk"
K.I. Hirano, R.P. Agarwala and M.Cohem [86]		4.1×10^{-9}	0.60	implantação de íons radioativos ^{59}Fe em Al	"tracer- sectioning tech- nique"	Difusão de Fe em Al . Transp. de matéria por deslocações "bulk"
W. Alexan- der and L.M. Slifkin [87]		135	1.99		"tracer- sectioning tech- nique"	"bulk"
G.M. Hood [88]	520-660	9.1×10^5	2.68	bombardeamento com íons de Ar^+ sobre ^{59}Fe radioativo depositado so- bre Al	"tracer- sectioning tech- nique"	Difusão de Fe em Al - "bulk"
W.G. Fricke (em [88])	773-923	2.4×10^3	2.65			Difusão de Fe em Al .
N.W.Ageew and O.J. Vher (em [85])	1073-1273	6.7×10^4	3.02			Difusão de Al em Fe

Tabela 4.1: Resultados de transporte de massa no sistema Fe/Al .

Referências	ΔT (K)	D_0 $cm^2 s^{-1}$	E_a eV/at	Técnica de Preparação	Técnica de Análise	Observações
Ballufi et al [89]						difusão por rede
Murarka et al [90]						difusão por rede e interação eletrônica
Preston [91]						efeito de barreira óxida na interface
Nastasi et al. [92]						

Tabela 4.2: Resultados de transporte de massa no sistema Fe/Al .

se que as fases formadas são as mesmas e a cinética de crescimento destas fases sugere uma analogia entre dose de irradiação nas experiências de IM e tempo nas experiências de tratamento térmico [35,93,94].

A identificação de fases pode ser feita por uma variedade de técnicas, mas concentramos nossa atenção nas técnicas utilizadas nesta investigação, i.e. efeito Mössbauer (CEMS) e difração de Raios-X. Os trabalhos de Nasu et al [95], Preston [91] e Stickels e Bush (em [96]) dizem respeito à formação de fases no sistema Fe/Al obtidas sob condições de equilíbrio termodinâmico. As fases foram identificadas por efeito Mössbauer naqueles trabalhos. A identificação de fases por difratometria de Raios-X é feita pela comparação dos espectros obtidos com espectros catalogados de sistemas conhecidos ou por analogia com os resultados de compostos isomorfos encontrados na literatura. O trabalho de Teixeira et al [97] também utilizou as mesmas técnicas para estudar o comportamento do sistema Fe/Al sob tratamento térmico. Devido à importância daquele trabalho nesta investigação apresentamos seus principais resultados na próxima Seção.

O diagrama de fases do sistema Fe/Al (Figura 4.1) tem sido estudado com muito detalhe na literatura [98]. Os limites de solubilidade sólida e as fases formadas são determinados com precisão em toda a faixa de composições. Este é um dos pontos que torna o sistema

Metal/Si	Temperatura	Composto	Composto	Cinética de crescimento	
	de implantação	obtido por IM	obtido por trat. térmico	dos compostos dose	tempo
<i>Ni/Si</i>	T_{am}	Ni_2Si	Ni_2Si	$\phi^{1/2}$	$t^{1/2}$
<i>Pd/Si</i>	T_a	Pd_2Si	Pd_2Si	$\phi^{1/2}$	$t^{1/2}$
<i>Pt/Si</i>	T_a	Pd_2Si	Pd_2Si	$\phi^{1/2}$	$t^{1/2}$
<i>Co/Si</i>	T_a	Co_2Si	Co_2Si	$\phi^{1/2}$	$t^{1/2}$
<i>Fe/Si</i>	T_a	$FeSi$	$FeSi$	$\phi^{1/2}$	$t^{1/2}$
<i>Ti/Si</i>	-	$TiSi_2$	$TiSi_2$	-	-
<i>V/Si</i>	-	VSi_2	VSi_2	-	-
<i>Cr/Si</i>	250 °C	$CrSi_2$	$CrSi_2$	ϕ	t
<i>Nb/Si</i>	300 °C	$NbSi_2$	$NbSi_2$	$\phi, \phi^{1/2}$	t, $t^{1/2}$
<i>Hf/Si</i>	T_a	$HfSi$	$HfSi$	$\phi^{1/2}$	$t^{1/2}$
<i>Er/Si</i>	200 °C	$ErSi_{1.7}$	-	-	$t^{1/2}$
<i>Tb/Si</i>	200 °C	$TbSi_{1.7}$	-	-	$t^{1/2}$
<i>Au/Si</i>	T_a	Au_5Si_2		$\phi^{1/2}$	$t^{1/2}$
<i>Au/Ge</i>	$T_a, 4\text{ K}$	$Au_{50}Ge_{50}$		$\phi^{1/2}$	$t^{1/2}$
<i>Al/Ge</i>	$T_a, 100\text{ °C}$?	?	?	?
<i>Ag/Si</i>	$T_a, 220\text{ °C}$?	?	?	?
<i>Mo/Si</i>	-196, 25, 150 °C	$MoSi_2$	$MoSi_2$?	?
<i>Ta/Si</i>	350 °C	$TaSi_2$?	?	?
<i>W/Si</i>	350 °C	WSi_2	?	?	?

Tabela 4.3: Comparação entre a cinética de crescimento de fases induzidas por irradiação e tratamento térmico considerando a equivalência entre dose de irradiação (ϕ) e tempo de tratamento térmico (t) [94].

Fe/Al atrativo para investigações a respeito de fases induzidas por irradiação.

A origem da abcissa na Figura 4.1 corresponde à fase $\alpha - Fe$. Até 54 at% *Al*, o *Fe* encontra-se na fase α , paramagnética, podendo apresentar transformações para a fase $Fe_3Al=\beta_1$ em composições entre 25 e 34 at% *Al* e para a fase $FeAl=\beta_2$ acima de 34 at% *Al*. Enquanto a última fase é estável acima de 700 °C, a primeira forma-se abaixo de 600 °C. O diagrama menor, inserido na parte superior da figura, mostra duas regiões para a fase $\gamma (Fe - fcc)$ entre as temperaturas de 910 °C e 1390 °C. Em temperaturas mais baixas (769 °C) pode-se observar a diminuição de T_c com o aumento da concentração de *Al*. A solubilidade sólida do *Al* no *Fe* é alta (cerca de 37 at% *Al*) ao contrário da solubilidade do *Fe* no *Al* que é muito baixa (máximo de 0.005 at% *Fe*). Entre 54 e 77 at% *Al* encontramos as fases $Fe_2Al_5=\eta$, $Fe_3Al=\theta$, ϵ , $FeAl_2$, Fe_4Al_{13} e a fase Fe_2Al_7 . A última fase apresenta estabilidade na região entre 77.5 e 78.6 at% *Al*. Os contornos que delimitam a fase Fe_2Al_5 variam de 70 a 72.5 at% *Al*. Acima de 77 at% *Al* pode-se notar a existência da fase metaestável $FeAl_6$ [99] e a ocorrência de um eutético na concentração de 99.1 at% *Al* na temperatura de 655 °C.

4.1 A Bcamada *Fe/Al* sob Tratamento Térmico em Alto Vácuo

Esta Seção ressalta os principais resultados e conclusões do trabalho de Teixeira et al [58,21,97,100], na bicamada de filmes finos *Fe/Al* sob tratamento térmico em alto vácuo. Utilizaremos estes resultados para interpretar alguns aspectos relacionados ao fenômeno de IM, tais como a cinética de crescimento e sua identificação.

As bicamadas de *Fe/Al* foram obtidas por evaporação térmica sequencial. Inicialmente foi depositada uma camada de 500 nm de *Al* sobre *Si* oxidado e por último, foi feita a deposição de uma camada de 100 nm de *Fe*. A pressão na câmara foi mantida em 2×10^{-5} Pa e a temperatura do substrato durante a deposição era a ambiente. A evaporação sequencial, i.e., sem quebra de vácuo, teve o objetivo de minimizar a ocorrência

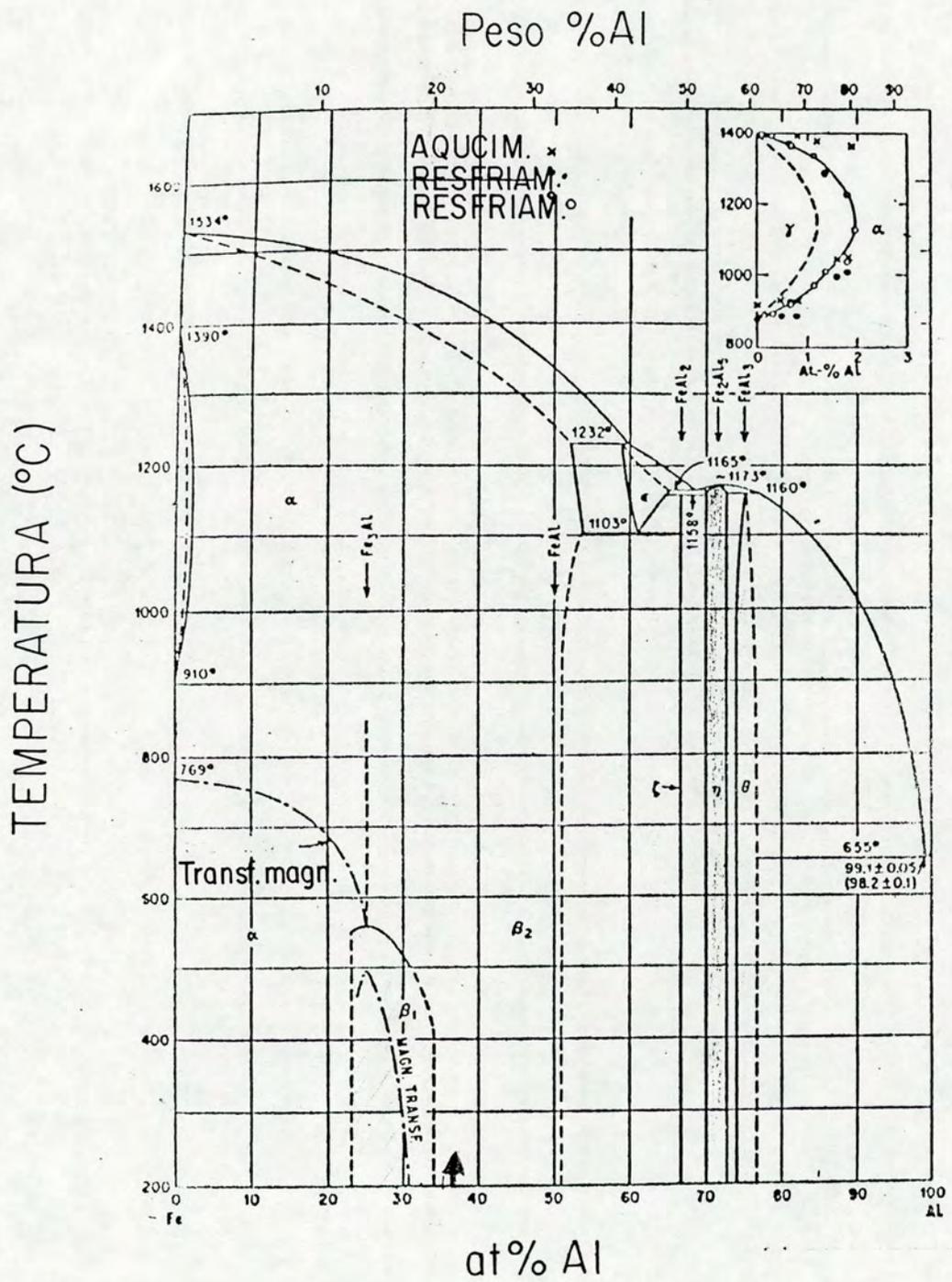


Figura 4.1: Diagrama de fases do sistema Fe/Al [98].

de óxido na interface Fe/Al . Os recozimentos térmicos foram efetuados em forno sob alto vácuo com temperaturas que variaram entre 290 K e 870 K. Os processos de interdifusão e reação foram estudados por espectroscopia de retroespalhamento de partículas α (RBS-“Rutherford backscattering spectroscopy”), resistência de folha (R_s), espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS-conversion electron Mössbauer spectroscopy) e difração de Raios-X.

4.1.1 O processo de difusão

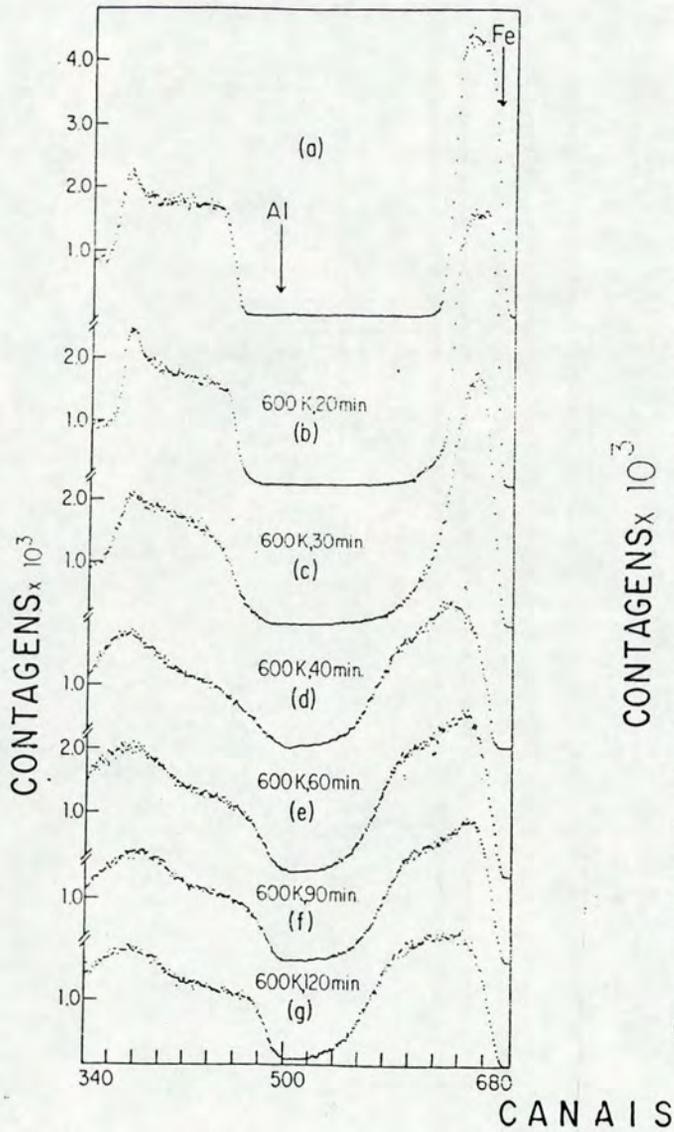
Os espectros de RBS mostrados na Figura 4.2.(a) correspondem às amostras recozidas isotermicamente à temperatura de 600 K para tempos entre 20 e 120 minutos. Os espectros apresentados na Figura 4.2.(b), correspondem a tratamentos isocrônicos ($t=60$ minutos) a diferentes temperaturas. Observa-se nos espectros relativos aos tempos de 20, 30 e 40 min (Fig. 4.2.(a)) duas inclinações na parte interna do sinal de Fe (interface Fe/Al). Estas inclinações foram atribuídas a dois regimes de difusão: i) um mecanismo de difusão através da rede associado à difusividade mais lenta (D_{lat}) e ii) um mecanismo de difusão por contornos de grão associado à uma difusividade mais rápida ($D_{g.b.}$). Os espectros de RBS foram transformados para perfis de concentração contra profundidade para extrair as difusividades D_{lat} e $D_{g.b.}$. Os resultados foram então ajustados à lei de Arrhenius

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (4.1)$$

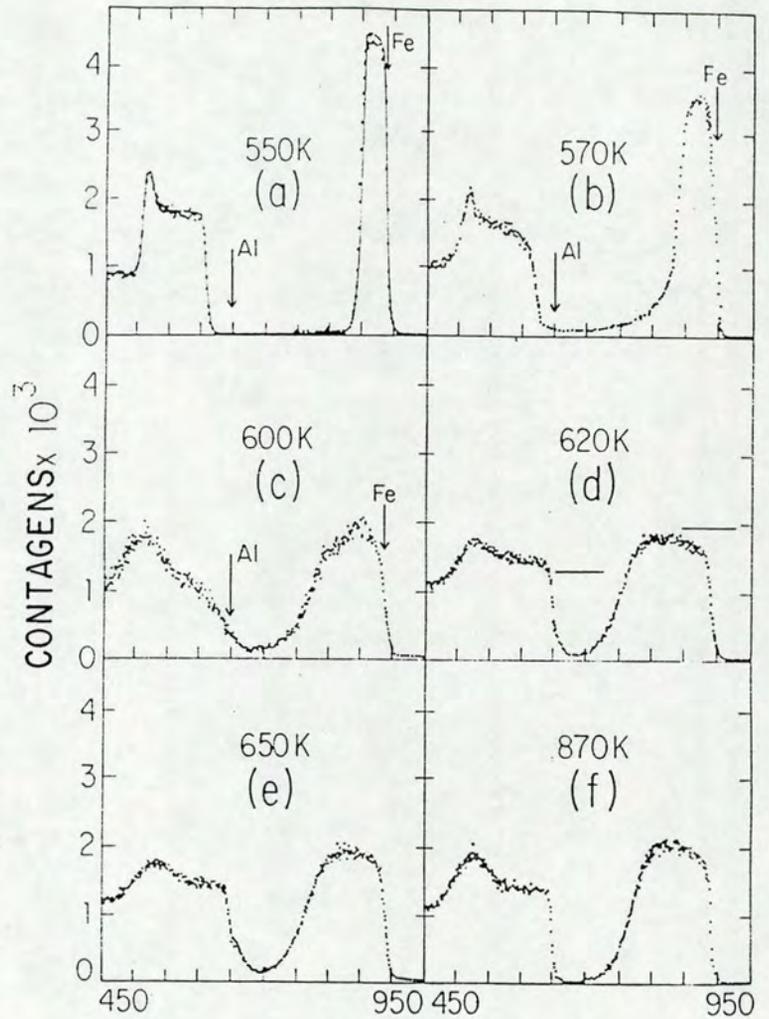
onde ΔE é a energia de ativação, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura de tratamento isotérmico e D_0 é o fator pré-exponencial. Os ajustem resultaram em

$$D_{lat} = 2.2 \times 10^{-7} \exp(-0.95/kT) (cm^2/s) \quad (4.2)$$

e



(a)



(b)

Figura 4.2: (a) espectros RBS de amostras recozidas isotermicamente à temperatura de 600 K durante tempos que variaram de 20 a 120 minutos; (b) espectros RBS de amostras submetidas a um único tratamento de 60 minutos na temperatura indicada em cada quadro [58].

$$D_{g.b.} = 1.7 \times 10^{-8} \exp(-0.33/kT) (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (4.3)$$

para a difusão de *Fe* em *Al* e

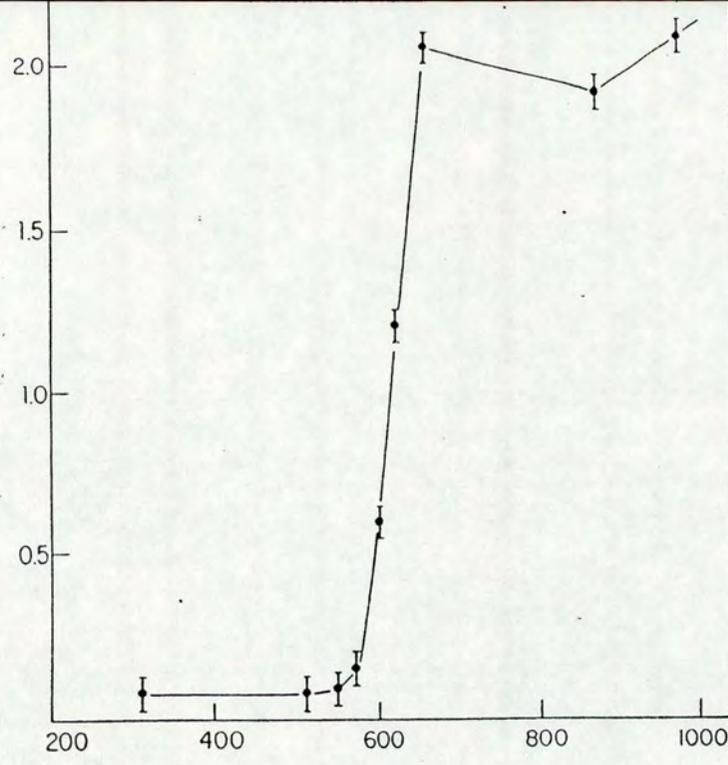
$$D_{lat} = 5.86 \times 10^4 \exp(-2.28/kT) (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (4.4)$$

para a difusão de *Al* em *Fe*. Os valores de energia de ativação são dados em *ev*.

Na Figura 4.2.(b) os espectros das amostras submetidas a tratamentos isocrônicos apresentaram a seguinte sequência de eventos: i) não há modificações visíveis nos sinais de *Fe* e *Al* até 550 K; ii) observa-se pronunciada difusão de *Fe* e *Al* a 570 K e nenhuma difusão de *Al* em *Fe* (ao menos dentro da resolução da técnica); iii) a partir de 600 K nota-se interdifusão e um patamar no espectro, devido ao processo inicial de reação e iv) acima de 620 K a reação consumiu completamente as camadas.

A Figura 4.3 apresenta os resultados das medidas de resistência de folha R_s , para tratamentos isotérmicos a diferentes temperaturas (Fig. 4.3.(a)) e para tratamentos isocrônicos (Fig. 4.3.(b)) nas amostras correspondentes aos espectros de RBS da Fig. 4.2, respectivamente. A resistividade elétrica é um parâmetro muito sensível a variações estruturais em um material e permitiu a Teixeira et al seguirem o processo de interdifusão e reação no sistema *Fe/Al*. Salientamos os seguintes aspectos gerais na Figura 4.3.(b): i) o aumento em R_s observado para a temperatura de 570 K coincide com a modificação no sinal RBS do *Fe*, relativamente ao filme como-depositado. Este comportamento foi interpretado pelos autores como difusão de *Fe* no *Al*; ii) R_s apresenta novo aumento sob tratamento térmico a 600 K. Uma vez que nesta temperatura o espectro de RBS mostra interdifusão entre os dois elementos, o aumento está ligado aos estágios iniciais da difusão de *Al* em *Fe*; iii) o tratamento térmico a 620 K induz a um valor ainda maior de resistência elétrica, devido à formação de camada de estequiometria homogênea observada no respectivo espectro de RBS na Fig. 4.2.(b) (620 K); iv) embora os espectros de retroespalhamento para as temperaturas de 620 K e 650 K sejam indistinguíveis, o valor de R_s aumenta de uma temperatura

para outra. Este ponto será retomado na identificação das fases apresentada a seguir; e v) acima de 650 K, os valores de resistência de folha se mantêm constantes.



$R_s (\Omega/\square)$

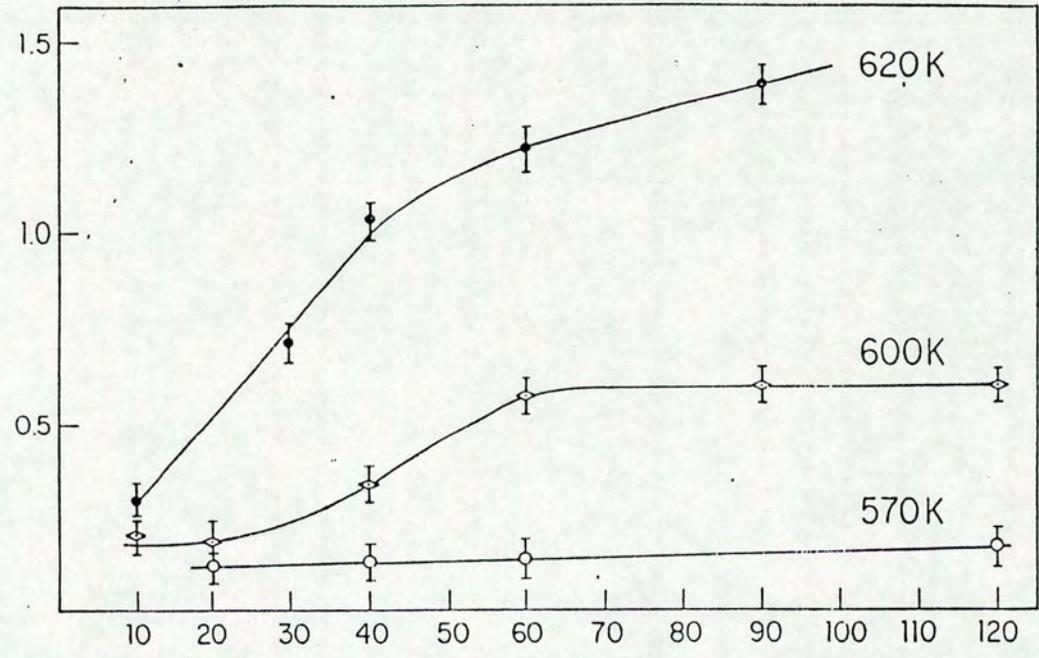


Figura 4.3: (a) medidas de resistência de folha das amostras tratadas isotermicamente após os diferentes tempos de recozimento; e (b) medidas de resistência de folha das amostras submetidas a um único tratamento térmico de 60 minutos nas temperaturas indicadas na Figura 4.2.(b) [21].

4.1.2 A Identificação das Fases

A identificação das fases intermetálicas em filmes finos pela técnica de difração de Raios-X é dificultada principalmente pela não ocorrência de todas as linhas do espectro que caracterizariam uma determinada fase no respectivo difratograma de uma estrutura de filmes finos. Embora existam tabelas, fichas e um número variado de referências onde são relacionadas as características cristalográficas de vários compostos, a maioria destes resultados refere-se a materiais tratados termicamente e analisados em forma de pó ou mesmo em grandes volumes. Em filmes finos a identificação de fases é dificultada por sua estrutura defeituosa e pela pequena espessura das fases que se formam na interface das camadas originais de forma que apenas os picos mais intensos aparecem. A utilização do efeito Mössbauer é importante como técnica complementar.

Na Figura 4.4 mostra-se o conjunto de difratogramas do sistema Fe/Al das mesmas amostras cujos resultados de RBS e R_s aparecem nas figuras 4.1.b e 4.3, respectivamente. Verifica-se, nestes difratogramas, linhas diferentes daquela do filme como-depositado apenas a 570 K e que se tornam mais claros na temperatura de 620 K. Estas linhas foram associadas à fase Fe_2Al_5 . Sob tratamentos térmicos a temperaturas de 650 K ou maiores a fase $FeAl_6$ foi identificada.

A análise do mesmo conjunto de amostras usando a técnica de efeito Mössbauer, resulta nos espectros mostrados na Figura 4.5. Observa-se uma alteração na região central no espectro da amostra como-depositada devido à presença de uma solução sólida de Fe em Al e de precipitados de $\gamma-Fe$ localizados nos contornos de grão. Os espectros das amostras tratadas em 600 e 620 K apresentam na parte central um dubleto largo com parâmetros de ajuste característicos da fase Fe_2Al_5 , solução sólida de Fe em Al ($\alpha-Fe$) e $\gamma-Fe$. Com o aumento de temperatura, verifica-se o consumo do filme de Fe através do decréscimo das linhas do sexteto. A fase $FeAl_6$ é atribuída ao dubleto mais estreito que o anterior e que aparece na parte central dos espectros das amostras tratadas a 650 e 870 K. Nestes espectros é possível ajustar também a fase $\gamma-Fe$, embora em menor quantidade.

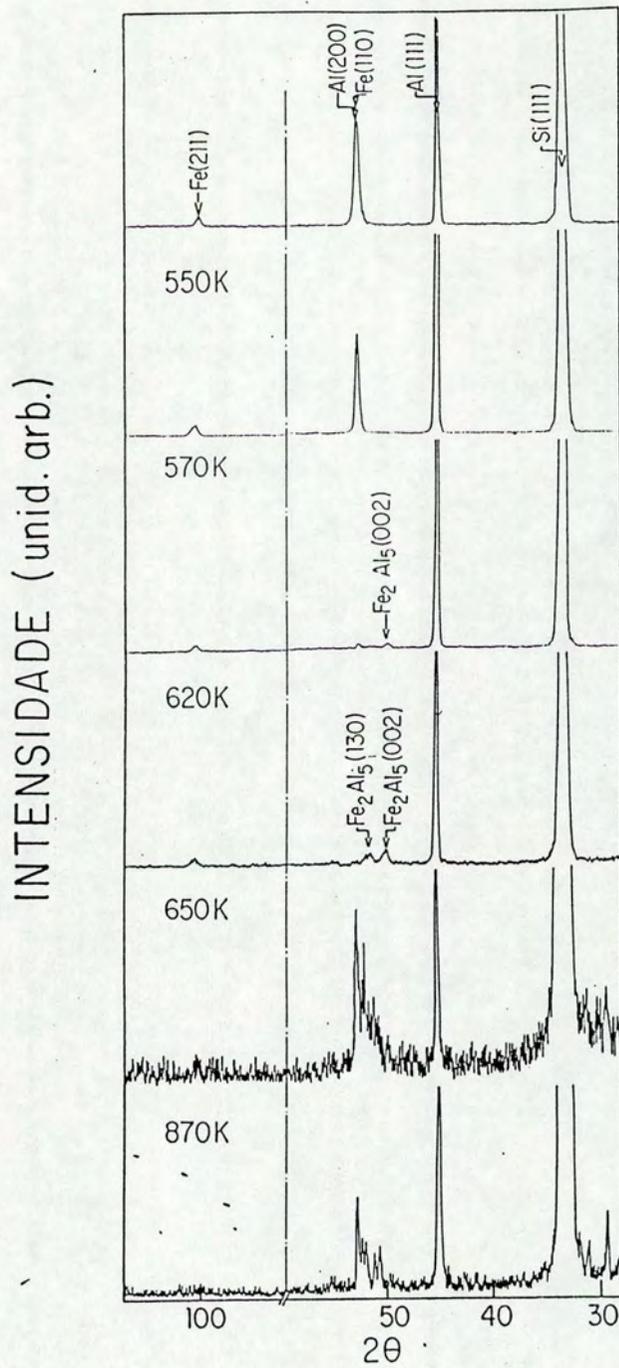


Figura 4.4: Difratoograma de Raios-X das amostras submetidas a um único tratamento térmico de 60 minutos (ver Figuras 4.2.(b) e 4.3.(b) [97].

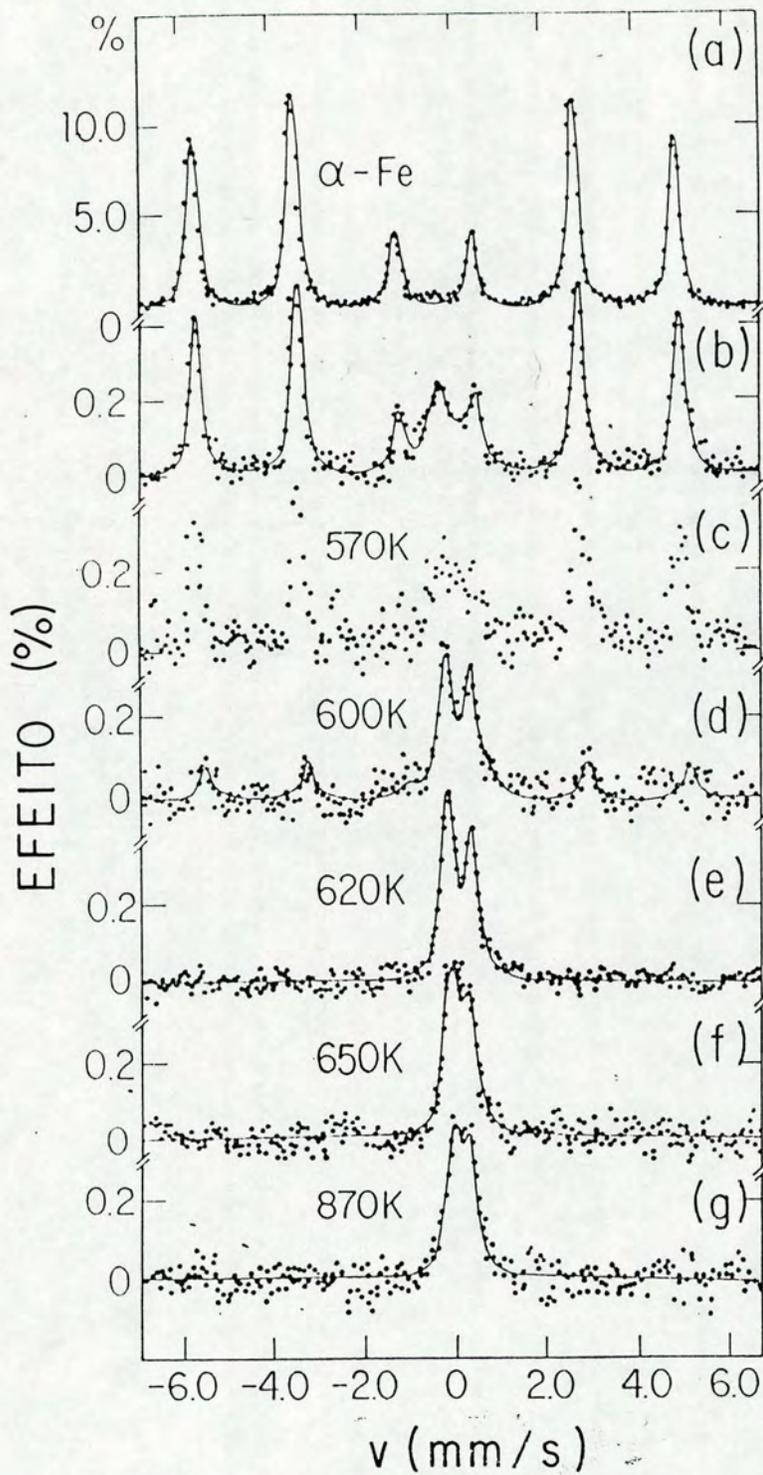


Figura 4.5: Espectros CEMS das amostras submetidas a um único tratamento térmico de 60 minutos nas temperaturas indicadas (ver Figuras 4.2.(b), 4.3.(b) e 4.4 [97].

Capítulo 5

Procedimentos Experimentais

Neste Capítulo apresentamos os procedimentos experimentais tais como, produção e características das amostras, condições de tratamentos a que foram submetidas, técnicas de análise utilizadas e condições em que foram realizadas. Não será feita uma descrição detalhada de cada uma destas técnicas, uma vez que as mesmas são de uso comum no Instituto de Física da UFRGS e descrições muito boas podem ser encontradas em várias teses anteriores.

Procedimentos Experimentais

Preparação e Características das Amostras

As amostras foram preparadas utilizando a técnica de evaporação resistiva. A deposição foi feita de forma sequencial, sem quebra de vácuo no interior da câmara ($P \sim 2 \times 10^{-5}$ Pa), para minimizar a possibilidade de oxidação na interface da bicamada *Fe/Al*. Antes das deposições foi formada uma camada de óxido (SiO_2) com 5000 Å sobre um substrato de silício (111) para servir de barreira anti-difusão entre os elementos metálicos e o Si. Depositou-se uma camada de 5000 Å de alumínio sobre a camada de SiO_2 e a seguir uma camada de 1000 Å de ferro. A concentração atômica de cada elemento é determinada das relações

$$C_{Fe} = \frac{\rho_{Fe}d_{Fe}}{\rho_{Fe}d_{Fe} + \rho_{Al}d_{Al}} \quad (5.1)$$

$$C_{Al} = 1 - C_{Fe} \quad (5.2)$$

onde ρ é a densidade atômica e $d_{Fe/Al}$ é a espessura da camada de Fe ou Al . Na hipótese de consumo total dos filmes para atingir uma mistura homogênea, $C_{Fe} = 0.37$ at% e $C_{Al} = 0.63$ at%, Uma representação pictórica da geometria utilizada é mostrada na Figura 5.1.

Condições de Irradiação

As amostras foram bombardeadas com íons de Ar^+ (240 keV), Kr^{2+} (480 keV) e Xe^{3+} (900 keV), sendo mantido o controle da temperatura do substrato, durante cada irradiação, em cinco diferentes valores: 77, 200, 300, 400 e 500 K. As energias foram calculadas através do programa TRIM87, TRIM89 e teoria WSS (ver Capítulo 2) e escolhidas de forma a obter a máxima deposição de energia na interface de interesse. As doses de irradiação foram escolhidas de forma a poder investigar passo a passo a evolução dos processos de interdifusão e formação de fases. A Figura 5.2 mostra um diagrama $Z \times \phi \times T$ representando cada uma das condições experimentais a que foram submetidas as amostras. Cada eixo representa um dos parâmetros que foram controlados durante os experimentos, isto é, dose, ϕ , temperatura do substrato, T_S , e número atômico do íon incidente, Z .

Técnicas de Análise

RBS [101]

O feixe de partículas α utilizado nas análises possuíam energia de 0.8 MeV (análises efetuadas em Porto Alegre) e 1.8 MeV (análises efetuadas no Rio de Janeiro - PUC). Apenas

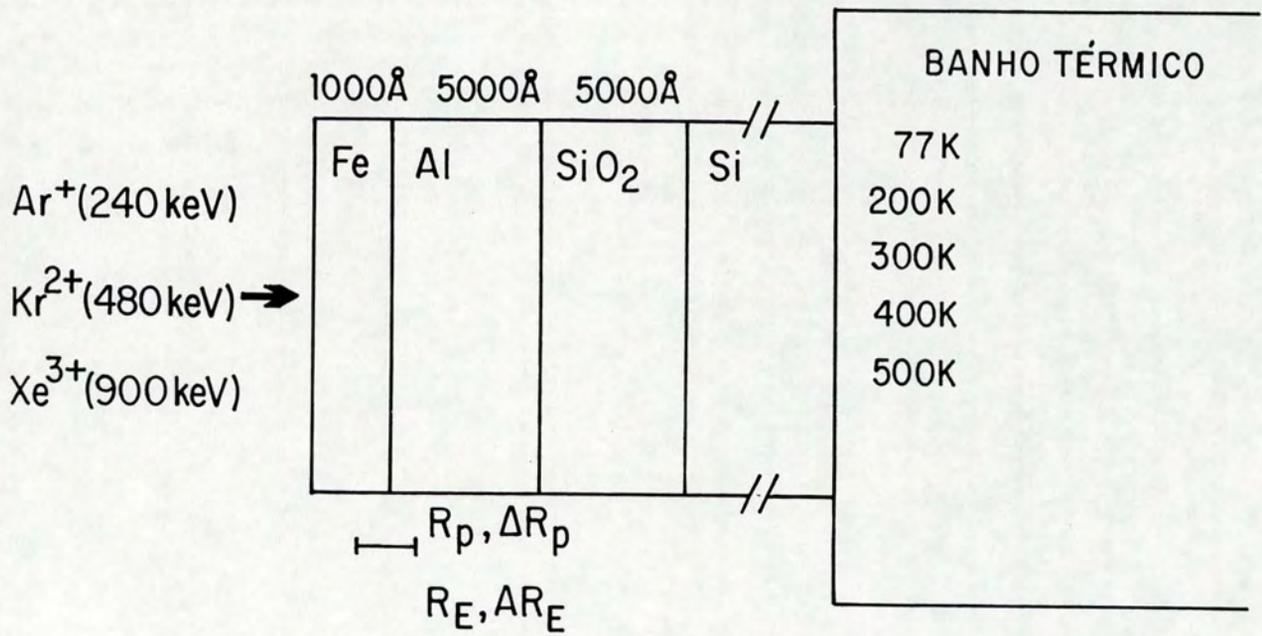


Figura 5.1: Representação pictórica da geometria utilizada, juntamente com condições de irradiação.

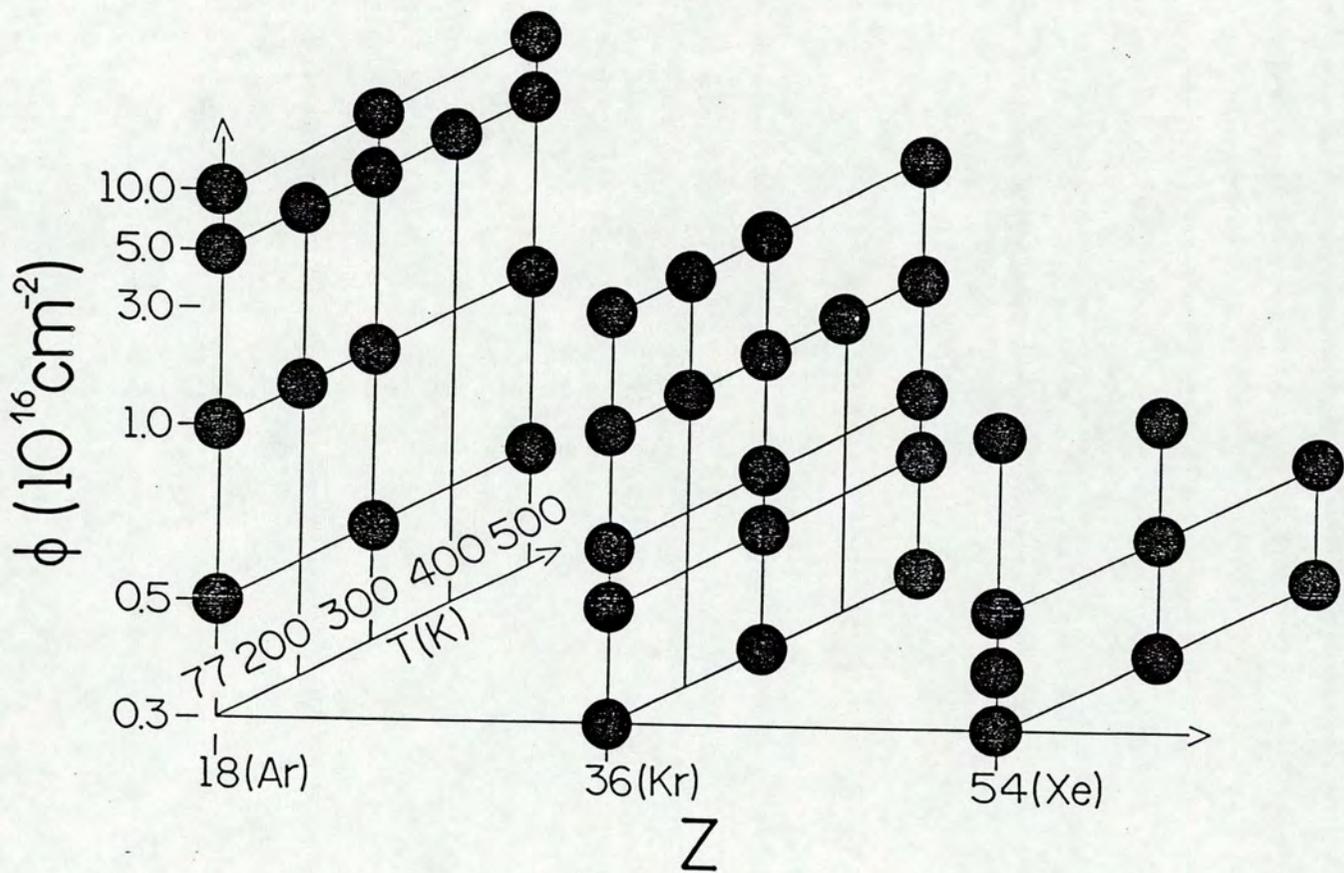


Figura 5.2: Diagrama $Z \times \phi \times T$ representando cada uma das condições de irradiação a que foram submetidas as amostras.

os espectros obtidos para ângulo de incidência de 0° em relação a normal da superfície da amostra foram considerados no processo de quantificação da mistura atômica. O ângulo do detector (POA) foi mantido a 160° com relação a direção do feixe incidente. A resolução do detector é de 15 keV em ambos os casos.

Resistividade Elétrica

Utilizou-se a geometria de quatro pontas em um arranjo linear: Os dois bornes externos para a corrente e os internos para o sinal de tensão. Este tipo de geometria, entretanto, exige uma forma geométrica bem definida para a utilização da expressão

$$\rho = \frac{RA}{\ell} \quad (5.3)$$

onde R é o valor da resistência elétrica, A é a área seccional da amostra e ℓ o comprimento entre os bornes de leitura do sinal de tensão. No caso dos filmes finos que não apresentam forma geométrica bem definida, a área seccional A é escrita como o produto da espessura do filme, d , e de um comprimento, b , que possui o mesmo valor de ℓ na equação acima. Isto define a expressão denominada de resistência de folha, dada por

$$R_s = \frac{\rho}{d}, \quad (5.4)$$

com unidades de Ω/\square , e independente do tamanho do quadrado. R_s foi determinado a partir da relação [102]

$$R_s = f_1 f_2 \frac{V}{I}, \quad (5.5)$$

onde f_1 e f_2 são fatores geométricos. No caso de um arranjo linear de quatro pontas o produto $f_1 f_2$ vale 4.532. V é a voltagem e I a corrente.

Difração de Raios-X [103]

Os difratogramas de Raios-X foram obtidos de um difratômetro Siemens, com radiação de $Co K_{\alpha}$. O suporte em que foram afixadas as amostras permite um movimento giratório no plano perpendicular à direção de incidência do feixe de Raios-X utilizado para reduzir os efeitos de textura e orientação cristalográfica preferencial das amostras. Embora estes efeitos não possam ser eliminados completamente em nosso sistema, impedindo qualquer cálculo da proporção relativa de cada fase formada a partir das intensidades de linha, foi possível identificar plenamente as fases formadas.

Espectroscopia Mössbauer por Elétrons de Conversão - CEMS [104]

Os dados de CEMS foram obtidos na geometria de retroespalhamento com um contador proporcional operando em fluxo de He a 5% de CH_4 . Utilizou-se uma fonte de ^{57}Co em matriz de ródio. Todas as medidas foram efetuadas a temperatura ambiente.

O efeito Mössbauer fornece informações a respeito de vizinhança atômica, dinâmica do átomo sonda (o Fe neste caso), identificação de fases e sua concentração relativa. Isto é obtido através do conhecimento dos parâmetros deslocamento isomérico, desdobramento de quadripolo, interação de dipolo magnético e intensidade relativa da linha espectral associada a cada fase.

A espectroscopia Mössbauer por elétrons de conversão apresenta a vantagem adicional de ser uma técnica adequada a análise superficial, onde o espectro de absorção ressonante γ sem recuo é registrado pela detecção dos elétrons de conversão de 7.3 keV e elétrons Auger de 5.4 keV relativos ao ^{57}Fe . As profundidades máximas geralmente aceitas para a origem destes elétrons situam-se ao redor de 1000 a 2000 Å em Fe . Esta profundidade, entretanto, pode ser ampliada no caso da utilização de elementos com baixo poder de freamento eletrônico, como é o caso do Al [105,106].

Microscopia Eletrônica de Varredura

Utilizou-se um microscópio Stereoscan Cambridge 250 MKIII na COPPE/RJ para obter fotografias da interface Fe/Al e da superfície dos filmes irradiados. Os pedaços analisados foram partidos imediatamente após cada amostra ter sido imersa em nitrogênio líquido, em um processo denominado de clivagem. Este resfriamento tem por objetivo minimizar efeitos de deslizamento entre camadas atômicas, durante a quebra, proporcionando uma imagem mais confiável das modificações impostas na interface da amostra.

Na Tabela 5.1 são apresentadas as técnicas utilizadas para a análise de cada uma das amostras irradiadas nas condições da Figura 5.2. Os símbolos na Tabela 5.1 representam: (+) - RBS α 800 keV; (○) - RBS α 1.8 MeV; (⊗) - Raios-X; (△) - Resistência de Folha; (▽) - Microscopia; (*) e (**) - CEMS, com velocidade ampliada e reduzida, respectivamente.

77 K	300 K	500 K
1A - $\phi = 5 \times 10^{15}$ +, *, \otimes	5A - $\phi = 5 \times 10^{15}$ +, *, \otimes	9A - $\phi = 5 \times 10^{15}$ +, *, \otimes
2A - $\phi = 1 \times 10^{16}$ +, *, \circ , \otimes , Δ	6A - $\phi = 1 \times 10^{16}$ +, *, \circ , \otimes , Δ	10A - $\phi = 1 \times 10^{16}$ +, *, **, \circ , \otimes , Δ
3A - $\phi = 5 \times 10^{16}$ +, *, \otimes , Δ	7A - $\phi = 5 \times 10^{16}$ +, *, \otimes , Δ	11A - $\phi = 5 \times 10^{16}$ +, *, **, \otimes , Δ
4A - $\phi = 1 \times 10^{17}$ +, *, **, \otimes , Δ	8A - $\phi = 1 \times 10^{17}$ +, *, **, \otimes , Δ	12A - $\phi = 1 \times 10^{17}$ +, *, **, \otimes , Δ
1K - $\phi = 3 \times 10^{15}$ +, *	6K - $\phi = 3 \times 10^{15}$ +	12K - $\phi = 3 \times 10^{15}$ +, \circ , \otimes , Δ
2K - $\phi = 5 \times 10^{15}$ +, *, \otimes	7K - $\phi = 5 \times 10^{15}$ +, *, \otimes , Δ	13K - $\phi = 5 \times 10^{15}$ +, \circ , \otimes , Δ
3K - $\phi = 6 \times 10^{15}$ +	8K - $\phi = 6 \times 10^{15}$ +	14K
4K - $\phi = 1 \times 10^{16}$ +, *, \otimes	9K - $\phi = 1 \times 10^{16}$ +, *, \otimes	15K - $\phi = 1 \times 10^{16}$ +, *, \circ , \otimes , Δ , ∇
5K - $\phi = 1.5 \times 10^{16}$ +, *, \circ , \otimes , Δ , ∇	10K - $\phi = 1.5 \times 10^{16}$ +, *, **, \circ , \otimes , Δ	
18K - $\phi = 3 \times 10^{16}$ +, Δ	11K - $\phi = 3 \times 10^{16}$ +, *, **, \circ , \otimes , Δ	17K - $\phi = 3 \times 10^{16}$ +, *, **, \circ , \otimes , Δ
1X - $\phi = 3 \times 10^{15}$ +, \otimes , ∇	6X - $\phi = 3 \times 10^{15}$ +, *, \otimes , Δ	11X - $\phi = 3 \times 10^{15}$ +, *, **, \circ , \otimes , Δ
2X - $\phi = 4 \times 10^{15}$ +, \otimes , Δ , ∇	7X	12X
3X - $\phi = 6 \times 10^{15}$ +, \circ , \otimes , Δ	8X - $\phi = 6 \times 10^{15}$ +, *	13X - $\phi = 6 \times 10^{15}$ +, *, **, \circ , \otimes , Δ
4X	9X - $\phi = 8.4 \times 10^{15}$ +, *, \otimes , Δ , ∇	14X
5X - $\phi = 1 \times 10^{16}$	10X	15X

Tabela 5.1: Técnicas utilizadas para a análise de cada uma das amostras irradiadas nas condições da Figura 5.2. Os símbolos na Tabela 5.1 representam: (+) - RBS α 800 keV; (\circ) - RBS α 1.8 MeV; (\otimes) - Raios-X; (Δ) - Resistência de Folha; (∇) - Microscopia; (*) e (**) - CEMS, com velocidade ampliada e reduzida, respectivamente.

Capítulo 6

Resultados: Interpretação e Discussão

6.1 O Transporte de Matéria - Análise Qualitativa e a Identificação das Fases

A importância da temperatura do substrato (T_S), dose (ϕ) e número atômico do íon incidente, Z , (que determina o valor de F_D para um dado alvo e energia do feixe incidente) para a modificação do sistema pode ser observada no conjunto de espectros RBS de 1.8 MeV da Figura 6.1. Em todos os espectros a linha contínua representa o filme como-depositado. Mantendo-se a dose de irradiação constante e utilizando-se o mesmo íon incidente, observa-se que quando a temperatura do substrato é aumentada (Figura 6.1.(a)), ocorre o alargamento da parte do espectro que representa a região de contato entre os dois materiais. Este alargamento é devido ao fenômeno de mistura atômica. Após a ocorrência de transporte de matéria surge um patamar no espectro indicando uma região de estequiometria constante (uma fase intermetálica ou uma mistura de fases). O mesmo efeito qualitativo pode ser obtido mantendo o mesmo íon e temperatura constante para diferentes doses (Figura 6.1.(b)) ou dose constante para a mesma temperatura do substrato modificando-se, neste caso, o íon incidente (Figura 6.1.(c)).

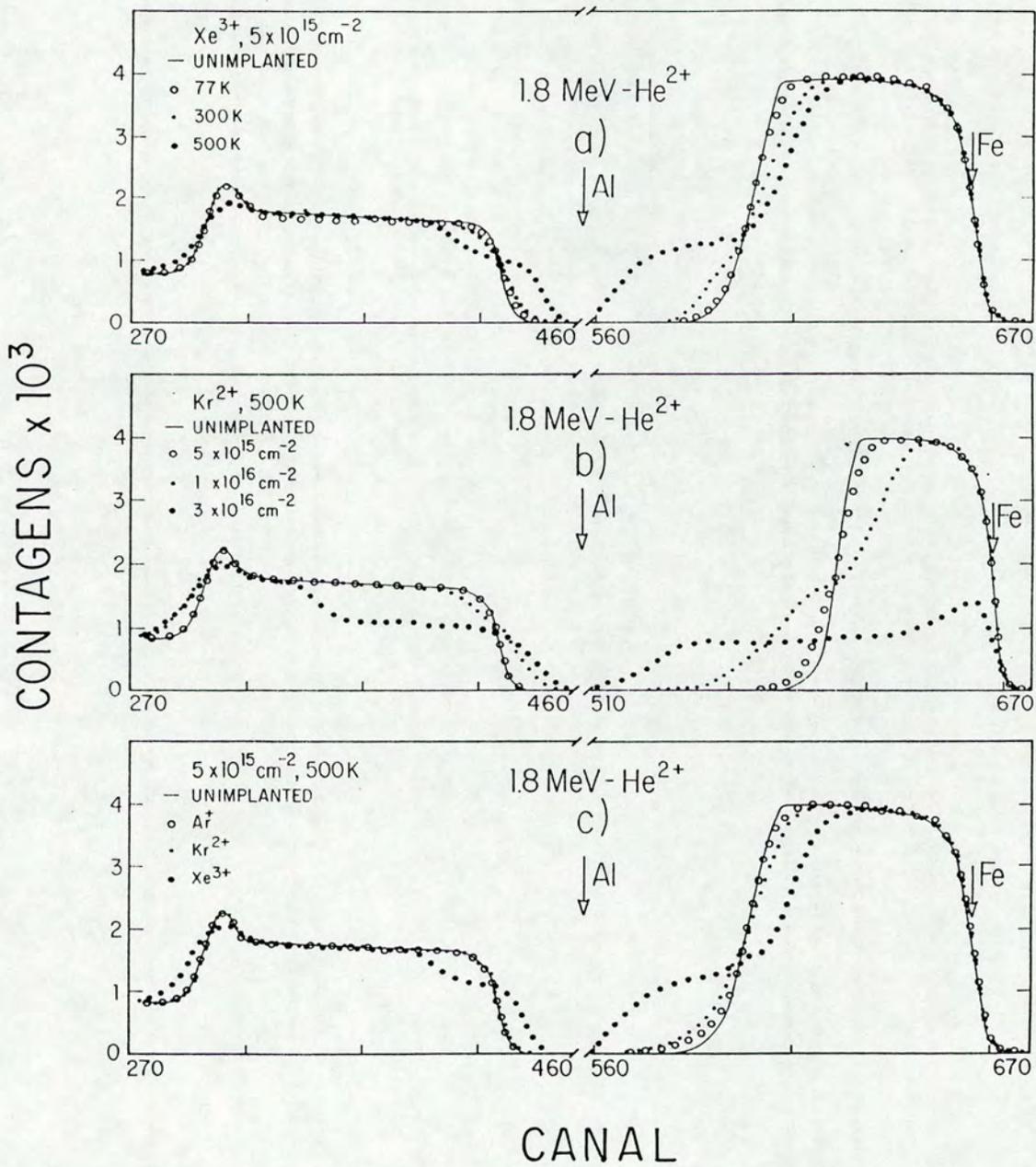


Figura 6.1: Espectros de RBS para energias de 1.8 MeV do sistema Fe/Al variando a) temperatura do substrato; b) dose de irradiação; e c) número atômico do íon incidente.

O comportamento qualitativo observado nos espectros de RBS devido às modificações de T_S , ϕ e Z é comprovado com as medidas de efeito Mössbauer apresentadas na Figura 6.2. Nesta figura são agrupados conjuntos de espectros em condições similares às consideradas na Figura 6.1, isto é, dois dos parâmetros são mantidos fixos e os espectros apresentados correspondem às medidas obtidas para diferentes valores do terceiro.

A Figura 6.2.(a) corresponde a amostras irradiadas com íons de Ar^+ , $T_S=300$ K e diferentes doses. Nota-se a semelhança entre o espectro correspondente à menor dose e o espectro do filme como-depositado apresentado na Figura 6.3. Neste último caso, identificamos três componentes: um sexteto devido a fase $\alpha - Fe$, um singlete devido a solução sólida de Fe em Al e outro singlete devido a precipitados de $\gamma - Fe$ localizados na interface Fe/Al . Voltando à amostra irradiada, observamos que quando a dose aumenta de valor, a área sob o espectro relativo à fase $\alpha - Fe$ (sexteto) é reduzida. Uma vez que esta área está associada a quantidade relativa da fase, a redução é indicativa do progressivo consumo de átomos de Fe em reação com os de alumínio (difusão de Fe em Al). Observa-se também um aumento na área espectral do singlete devido aos precipitados de $\gamma - Fe$, o alargamento das linhas do sexteto e do singlete da solução sólida de Fe em Al (ver Tabela 6.1). O alargamento foi atribuído à desordem estrutural na fase $\alpha - Fe$ e a um processo de interdifusão de Fe e Al no caso do singlete. Estes alargamentos foram observados também para irradiações com íons de Kr^{2+} e Xe^{3+} nas temperatura de 77 e 300 K.

A Figura 6.2.(b) apresenta o efeito da mudança de temperatura do substrato durante as irradiações com 1×10^{17} (íons de Ar^+)/ cm^2 observada pela espectroscopia Mössbauer. O espectro correspondente a temperatura de 77K apresenta a área espectral da fase $\alpha - Fe$ maior do que a observada no caso de 300K (ver Tabela 6.1). A menor largura de linha observada no espectro de 300K é atribuída a recombinação dos defeitos durante as irradiações a esta temperatura, permitindo atingir uma fase $\alpha - Fe$ mais ordenada. Jaouen et al [107] observou resultados similares em sistemas de multicamadas de Fe/Al . Em suas medidas de efeito Mössbauer não foram observadas linhas magnéticas devido à fase $\alpha - Fe$

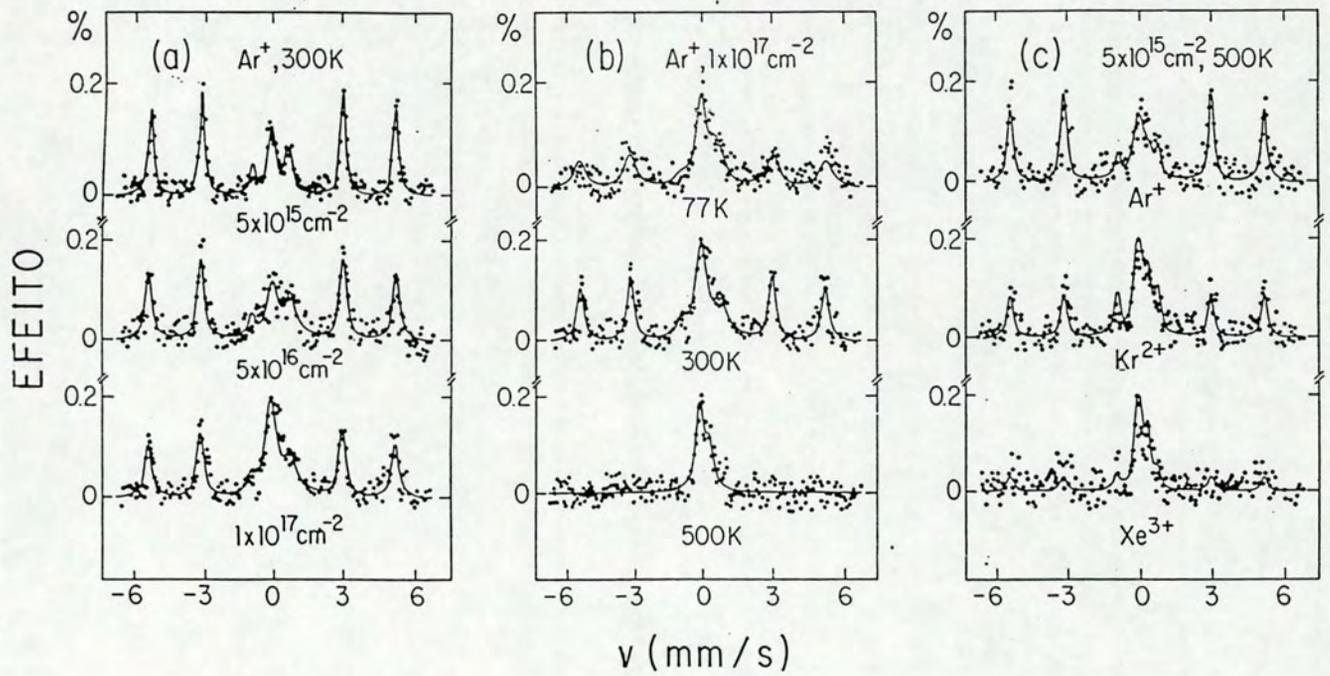


Figura 6.2: Espectros de CEMS do sistema Fe/Al variando (a) dose de irradiação; (b) temperatura do substrato; e (c) número atômico do íon incidente [17].

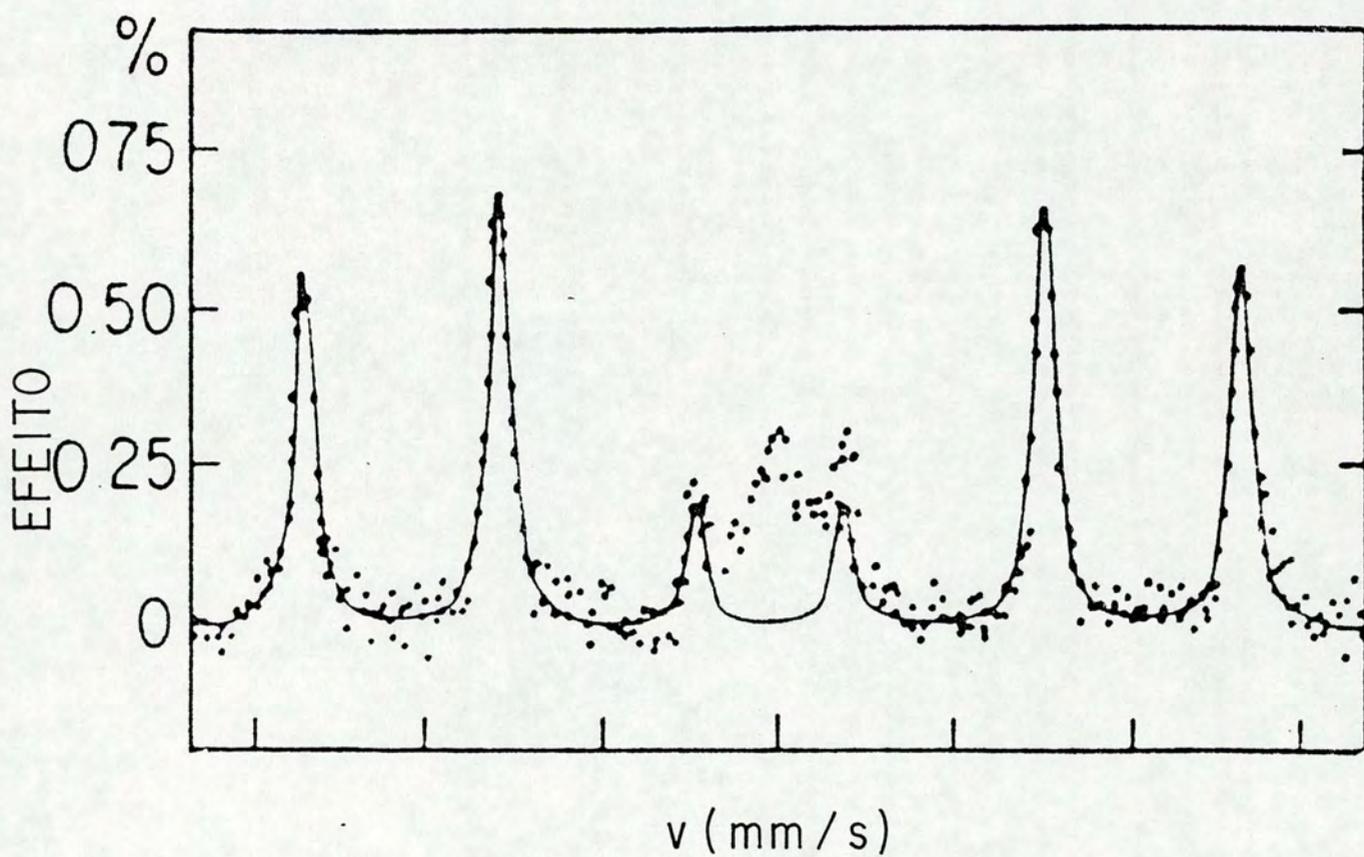


Figura 6.3: Espectro CEMS do sistema Fe/Al relativo ao filme como-depositado.

após o bombardeamento com íons de Xe^{++} à temperatura de 77 K. Nas amostras irradiadas a 300 K foi detectada a presença de zonas ricas em Fe . Nas duas temperaturas mais baixas, a Figura 6.2.(b) mostra dois singletos. Um é devido aos precipitados de $\gamma - Fe$ e o outro foi associado ao processo de interdifusão. No último singlete, verificamos um aumento do deslocamento isomérico, de 0.50 para 0.76 mm/s, e na largura de linha quando a temperatura é modificada de 77 para 300 K. Em $T_S = 500$ K, desaparece completamente a fase $\alpha - Fe$, continua o singlete da fase $\gamma - Fe$ e surge um dubleto, cujos parâmetros de ajuste são característicos da fase intermetálica Fe_2Al_5 . Esta fase também foi encontrada no trabalho de Teixeira et al [97].

Mudando o íon para as irradiações com mesma dose ($\phi = 5 \times 10^{15}$ íons/cm²) e temperatura do substrato ($T_S = 500$ K), resultaram os espectros da Figura 6.2.(c). Observa-se o desaparecimento das linhas espectrais da fase $\alpha - Fe$ e aumento da área relativa da fase $\gamma - Fe$. Enquanto a amostra irradiada com íons de Ar^+ apresenta um dubleto central alargado, identificado como Fe_2Al_5 , nas irradiações com Kr^{2+} ou Xe^{3+} o dubleto central é mais estreito e foi associado à fase $FeAl_6$, novamente à semelhança das observações de Teixeira et al [97].

Na Figura 6.4 são apresentados alguns espectros em escala reduzida. Este tipo de medida permite analisar a parte central do espectro com mais detalhe. Esta região do espectro contém as informações relevantes a respeito das modificações metalúrgicas induzidas pelo bombardeamento. O dubleto na Figura 6.4.(a), da amostra bombardeada em 500 K com $1 \times 10^{17} Ar^+/cm^2$, é identificado como a fase intermetálica Fe_2Al_5 . O dubleto da Figura 6.4.(b) com valor menor de desdobramento de quadripolo no espectro da amostra irradiada a 500 K com $3 \times 10^{16} Kr^{2+}/cm^2$ indica a presença da fase $FeAl_6$. Os singletos com deslocamento isomérico de -0.11 mm/s que aparecem em todos os espectros (com exceção do caso de irradiação com $3 \times 10^{16} Kr^{2+}/cm^2$) são atribuídos à fase $\gamma - Fe$. Os espectros das amostras irradiadas com baixas doses nas temperaturas de 77 e 300 K apresentam um par de linhas pouco intensas ao redor das linhas centrais. Estas são as duas linhas mais internas do sexteto da fase $\alpha - Fe$ que ainda não foi completamente consumida nestas condições

T K	Dose cm^{-2}	Fases	ΔE_Q mm/s	H kOe	δ^* mm/s	Γ mm/s	Área Relativa (%)
77	5×10^{15}	$\alpha - Fe$	0	330	0.000	0.291	81.9
		$\gamma - Fe$	0	0	-0.006	0.300	13.8
		$SS_{Fe \rightarrow Al}$	0	0	0.397	0.300	4.2
77	1×10^{16}	$\alpha - Fe$	0	330	0.000	0.280	73.0
		$\gamma - Fe$	0	0	0.037	0.350	14.0
		$SS_{Fe \rightarrow Al}$	0	0	0.488	0.590	12.9
77	5×10^{16}	$\alpha - Fe$	0	330	0.000	0.481	75.0
		$\gamma - Fe$	0	0	-0.183	0.485	16.8
		$SS_{Al \rightarrow Fe}$	0	0	0.634	0.684	8.0
77	1×10^{17}	$\alpha - Fe$	0	330	-0.004	0.674	58.4
		$\gamma - Fe$	0	0	-0.003	0.490	24.8
		$SS_{Al \rightarrow Fe}$	0	0	0.610	0.749	16.8
300	5×10^{15}	$\alpha - Fe$	0	330	-0.001	0.270	77.6
		$\gamma - Fe$	0	0	-0.002	0.380	16.6
		$SS_{Al \rightarrow Fe}$	0	0	0.620	0.270	5.7
300	1×10^{16}	$\alpha - Fe$	0	330	-0.009	0.260	73.7
		$\gamma - Fe$	0	0	0.032	0.428	16.4
		$SS_{Al \rightarrow Fe}$	0	0	0.749	0.700	9.8
300	5×10^{16}	$\alpha - Fe$	0	330	0.010	0.350	64.7
		$\gamma - Fe$	0	0	0.087	0.550	15.3
		$SS_{Al \rightarrow Fe}$	0	0	0.879	0.970	19.8
300	1×10^{17}	$\alpha - Fe$	0	330	0.015	0.349	55.0
		$\gamma - Fe$	0	0	0.200	0.584	24.9
		$SS_{Al \rightarrow Fe}$	0	0	0.870	0.968	19.4
500	5×10^{15}	$\alpha - Fe$	0	330	-0.004	0.280	72.5
		$\gamma - Fe$	0	0	0.170	0.415	10.5
		Fe_2Al_5	0.418	0	0.180	0.530	17.0
500	1×10^{16}	$\alpha - Fe$	0	330	-0.004	0.279	71.4
		$\gamma - Fe$	0	0	0.042	0.424	11.0
		Fe_2Al_5	0.417	0	0.189	0.562	17.6
500	5×10^{16}	$\alpha - Fe$	0	330	-0.004	0.270	21.0
		$\gamma - Fe$	0	0	-0.007	0.448	16.4
		Fe_2Al_5	0.422	0	0.258	0.426	62.6
500	1×10^{17}	$\alpha - Fe$	-	-	-	-	-
		$\gamma - Fe$	0	0	-0.006	0.350	42.6
		Fe_2Al_5	0.411	0	0.209	0.438	56.8

Tabela 6.1: Parâmetros Mössbauer obtidos nos ajustes do conjunto de espectros CEMS para as amostras bombardeadas com íons de Ar^+ . H é o campo magnético hiperfino no sítio do núcleo do ^{57}Fe ; ΔE_0 é o desdobramento de quadripolo elétrico; δ é o deslocamento isomérico com relação ao ferro; Γ é a largura¹¹² de linha de cada componente do ajuste. A terceira coluna indica as fases do sistema Fe/Al . Os erros típicos dos parâmetros de ajuste são de 5% em H , ΔE_0 e δ [17]

de irradiação. Os espectros correspondentes a estas temperaturas apresentam um singlete com altos valores de deslocamento isomérico e largura de linha (ver Tabela 6.2).

Os difratogramas de Raios-X da Figura 6.5 mostram os efeitos da irradiação em diferentes condições experimentais. Note-se o alargamento da linha posicionada em $2\theta = 52.5^\circ$, observada para irradiações com os três íons e temperaturas do substrato de 77 e 300 K. Esta linha indica a presença de $Fe(110)$ e está superposta à linha do $Al(200)$. O alargamento não está indicando a presença de qualquer fase intermetálica e é interpretado como o resultado da distorção da rede da fase $\alpha - Fe$ devido a difusão de alumínio na rede do ferro. Esta interpretação está baseada em três aspectos: i) observando-se a sequência de espectros RBS (apresentados adiante nas Figuras 6.11 a 6.13), verifica-se que as condições de irradiação em que a técnica permite visualizar o alargamento do perfil de alumínio coincidem com o surgimento do alargamento na linha referida acima; ii) da relação $2d\sin\theta = n\lambda$, o decréscimo do valor de θ leva necessariamente ao aumento no valor do espaçamento interatômico, provavelmente pela entrada de átomos de Al em solução sólida [108]. Note-se que a solubilidade sólida de Al em Fe é alta (~ 37 at %) e iii) o deslocamento isomérico é dependente, em grande parte, do número de vizinhos de Al e espera-se que aumente com o aumento da concentração de Al [109]. Este aumento pode ser observado na Tabela 6.1.

Observa-se um alargamento mais pronunciado no caso de irradiações com baixa doses, temperatura do substrato mantida a 500 K e qualquer dos íons. Nesta temperatura e com doses altas, identifica-se as linhas características das diferentes fases intermetálicas formadas durante o processo de bombardeamento. Entretanto, os resultados obtidos da espectroscopia Mössbauer permitem identificar a formação de fases intermetálicas mesmo a baixas doses nas irradiações efetuadas com $T_S = 500$ K.

A identificação das fases intermetálicas foi feita de maneira similar a identificação feita por Teixeira et al [97]. Na Figura 6.5.(a), observa-se as linhas (002) em $2\theta=50^\circ$ e (130) em $2\theta=51.8^\circ$ características da fase Fe_2Al_5 . As linhas observadas na Figura 6.5.(b) entre $2\theta=20^\circ$ e $2\theta=30^\circ$ e também entre $2\theta=50.5^\circ$ e $2\theta=51.5^\circ$ foram atribuídas a presença do composto intermetálico $FeAl_6$, com base na comparação com o composto isomorfo $MnAl_6$

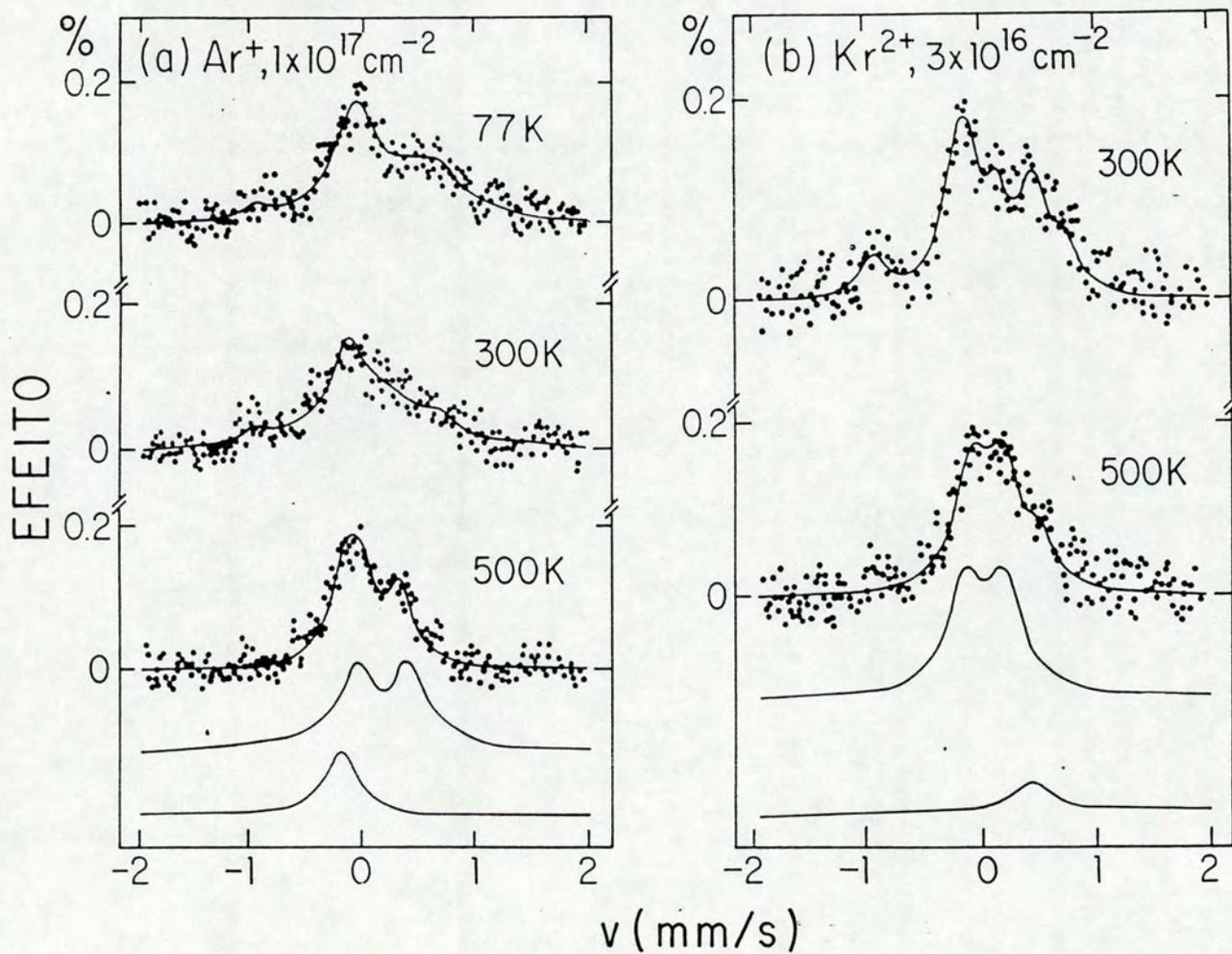


Figura 6.4: Espectros CEMS do sistema Fe/Al representativos de amostras cujas medidas foram efetuadas em escala reduzida [17].

T K	Dose cm^{-2}	Fases	ΔE_Q mm/s	H kOe	δ mm/s	Γ mm/s	Área Relativa (%)	
500	5×10^{15}	$\alpha - Fe$	0	330	-0.004	0.280	72.5	
		Ar^+	0	0	0.170	0.415	10.5	
		Fe_2Al_5	0.418	0	0.180	0.530	17.0	
500	5×10^{15}	$\alpha - Fe$	0	330	-0.002	0.297	58.7	
		Kr^{2+}	0	0	0.269	0.305	15.7	
		$FeAl_6$	0.30	0	0.289	0.303	25.6	
500	5×10^{15}	$\alpha - Fe$	0	330	0.000	0.270	34.4	
		Xe^{3+}	0	0	-0.010	0.270	23.3	
		$FeAl_6$	0.30	0	0.290	0.280	42.3	
77	1×10^{17}	$\alpha - Fe$	0	330	0.000	0.280	-	
		Ar^+	0	0	0.020	0.468	-	
		vel.reduzida $SS_{Al \rightarrow Fe}$	0	0	0.640	0.810	-	
300	1×10^{17}	$\alpha - Fe$	0	330	0.000	0.280	-	
		Ar^+	0	0	0.000	0.300	-	
		vel.reduzida $SS_{Al \rightarrow Fe}$	0	0	0.850	1.150	-	
500	1×10^{17}	$\alpha - Fe$	-	-	-	-	-	
		Ar^+	0	0	-0.030	0.300	-	
		vel.reduzida Fe_2Al_5	0.347	0	0.228	0.380	-	
300	3×10^{16}	$\alpha - Fe$	0	330	0.000	0.280	-	
		Kr^{2+}	0	0	-0.060	0.260	-	
		vel.reduzida $SS_{Fe \rightarrow Al}$	0	0	0.260	0.380	-	
		$SS_{Al \rightarrow Fe}$	0	0	0.550	0.460	-	
500	3×10^{16}	-	-	-	-	-	-	
		Kr^{2+}	$SS_{Al \rightarrow Fe}$	0	0	0.610	0.300	-
		vel.reduzida $FeAl_6$	0.270	0	0.270	0.300	-	

Tabela 6.2: Parâmetros Mössbauer dos ajustes nos espectros das Figuras 6.2.(c) e 6.4 (ver símbolos na Tabela 6.1). [17].

INTENSIDADE (unid. arb.)

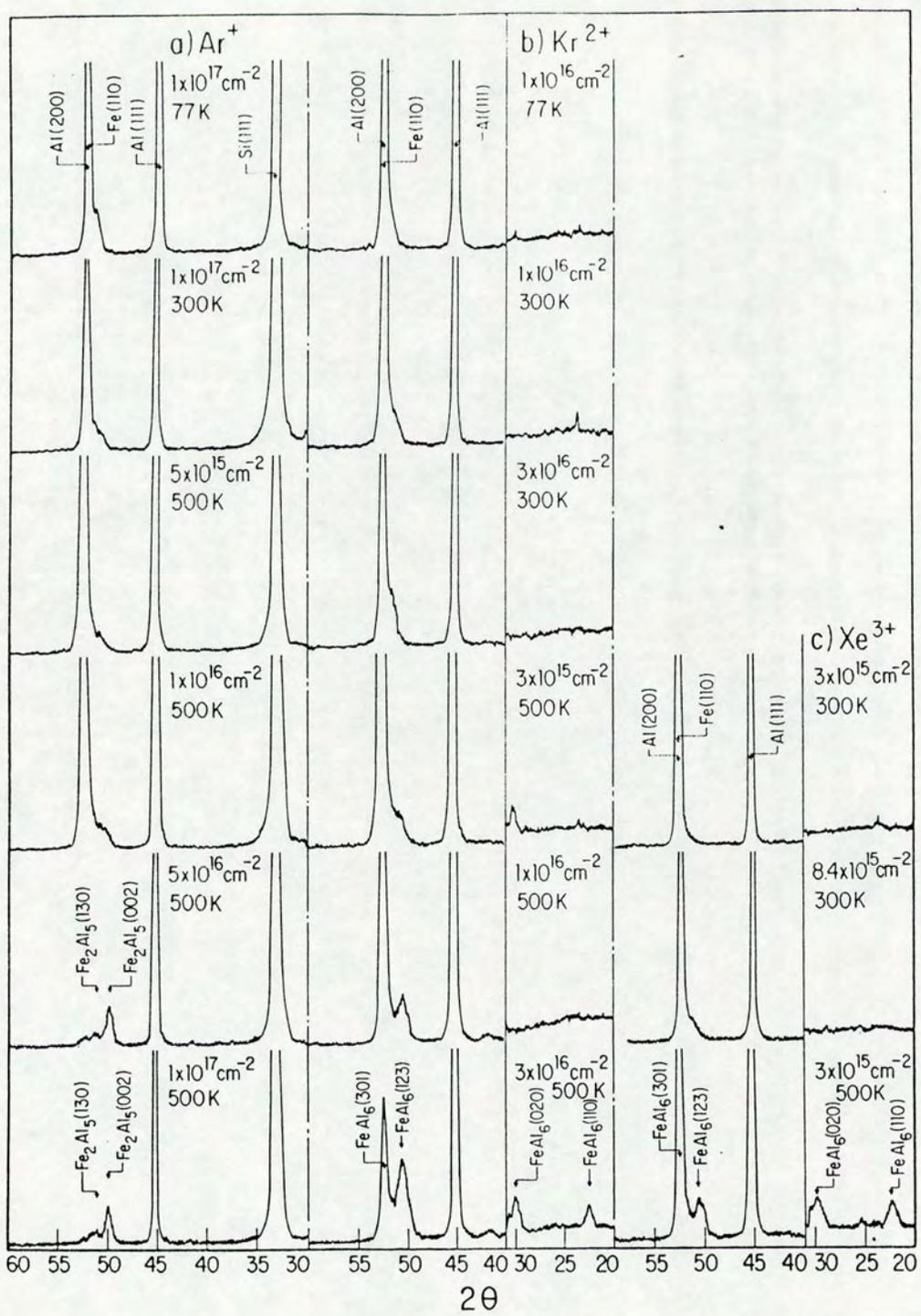


Figura 6.5: Difratoogramas de Raios-X do sistema Fe/Al para amostras irradiadas sob diferentes condições experimentais [17].

[99].

As medidas de resistência de folha, R_s , são apresentadas nas Figuras 6.6 e 6.7 para irradiações com íons de Ar^+ e Kr^{2+} em diferentes doses e temperaturas dos substratos. Na Figura 6.6.(a), o valor de R_s permanece constante em função da temperatura, na menor dose utilizada. Este comportamento se mantém aproximadamente o mesmo para irradiações com doses mais altas e temperaturas de 77 e 300 K. Para irradiações efetuadas com o substrato a 500 K, observa-se o aumento da resistência com o aumento da dose de irradiação. O comportamento da resistência em função da dose aparece na Figura 6.6.(b), para cada valor de temperatura.

Para irradiações com Kr^{2+} , R_s conserva o mesmo valor no caso das duas doses mais baixas, como se observa na Figura 6.7.(a). O aumento da resistência é observado a partir de irradiações com doses de 1×10^{16} íons/cm² ou maiores. Esta tendência é observada na Figura 6.7.(b), onde são apresentados os resultados de R_s em função da dose de irradiação para cada temperatura. O comportamento de R_s sugere um efeito de saturação para doses acima de 1×10^{16} cm⁻². Este comportamento é semelhante ao observado por Gaboriaud et al [35]. Salienta-se a diferença entre os valores de R_s para as amostras irradiadas com íons de Ar^+ e Kr^{2+} .

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) da superfície das amostras irradiadas com íons de Ar^+ e Kr^{2+} em diferentes condições experimentais são apresentadas nas Figuras 6.8 e 6.9. Observa-se a progressiva modificação da superfície da amostra com o aumento da temperatura do substrato durante a irradiação com valores mais altos de fluência (Figuras 6.8.(a) - 6.8.(d)). Observa-se uma estrutura bem definida de grãos neste caso. Nas irradiações com íons de Kr^{2+} (Figuras 6.9.(a) - 6.9.(d)) e temperatura dos substrato de 500 K, a estrutura de grãos é menos definida que no caso anterior.

Na Figura 6.10 são mostradas imagens laterais de amostras clivadas em nitrogênio líquido. A Figura 6.10.(a) refere-se a amostra como-depositada. As Figuras 6.10.(b) e 6.10.(c) foram obtidas de uma amostra irradiada com $5 \times 10^{15} Xe^{3+}/cm^2$ com a temperatura do substrato mantida em 500 K durante a irradiação. Observa-se nestas imagens, o sur-

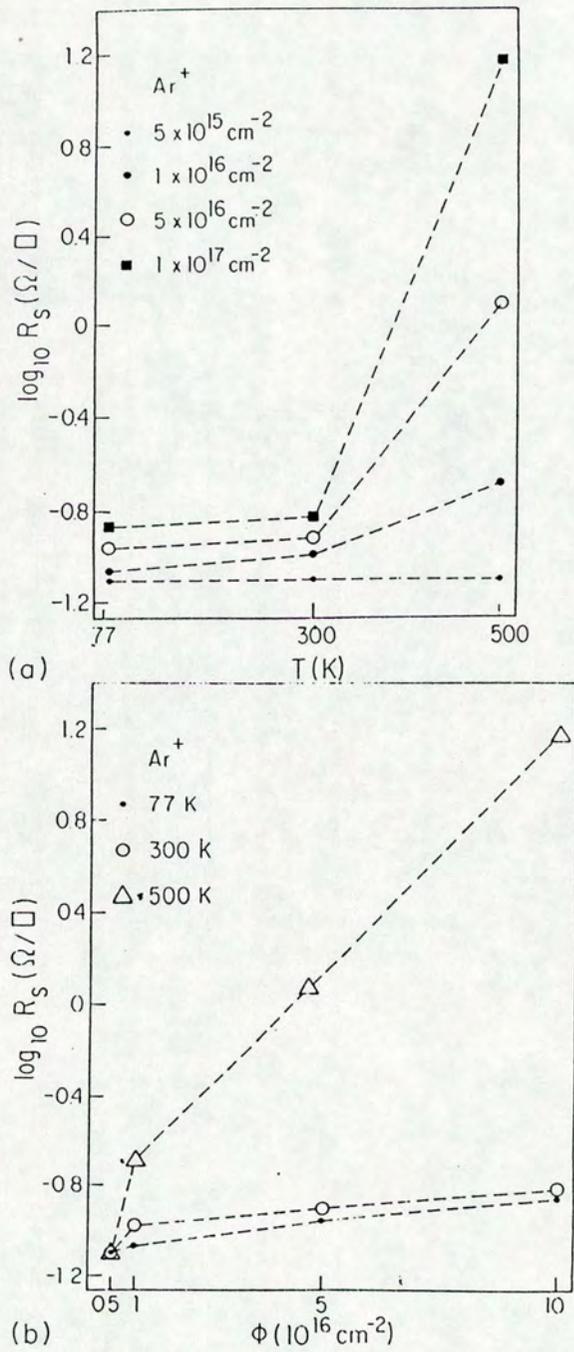
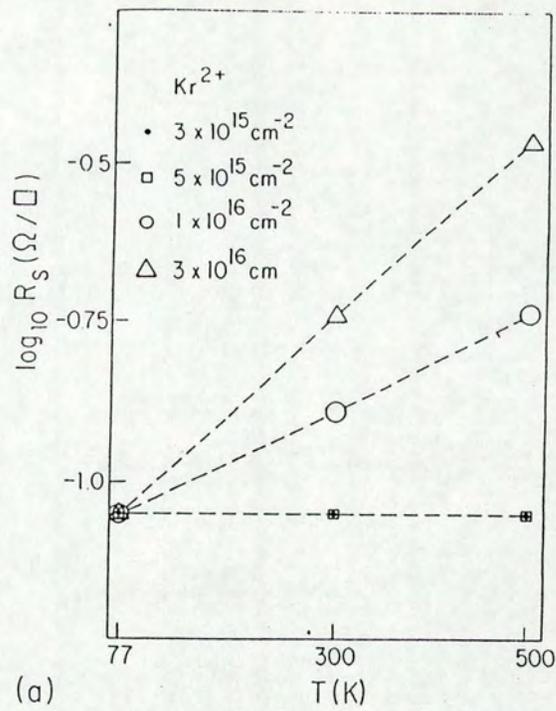
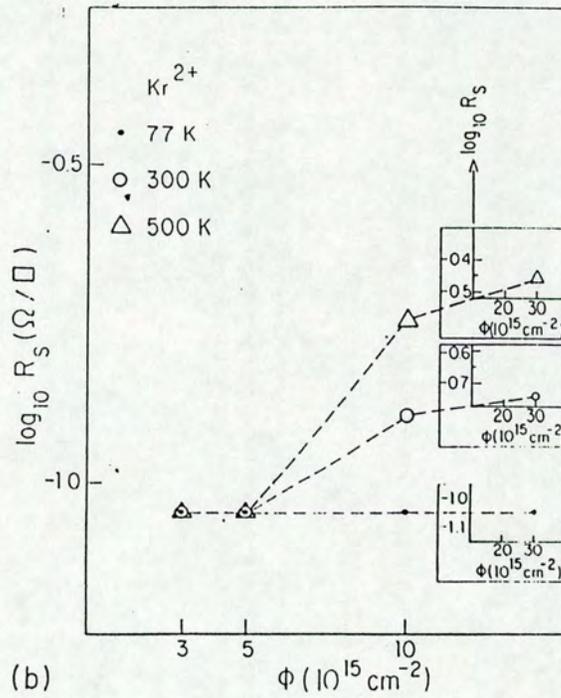


Figura 6.6: Comportamento da resistência elétrica para amostras de Fe/Al irradiadas com íons de Ar^+ a) para diferentes temperatura do substrato e b) diferentes doses de irradiação [17].



(a)



(b)

Figura 6.7: Comportamento da resistência elétrica para amostras de Fe/Al irradiadas com íons de Kr^{2+} a) para diferentes temperatura do substrato e b) diferentes doses de irradiação [17].

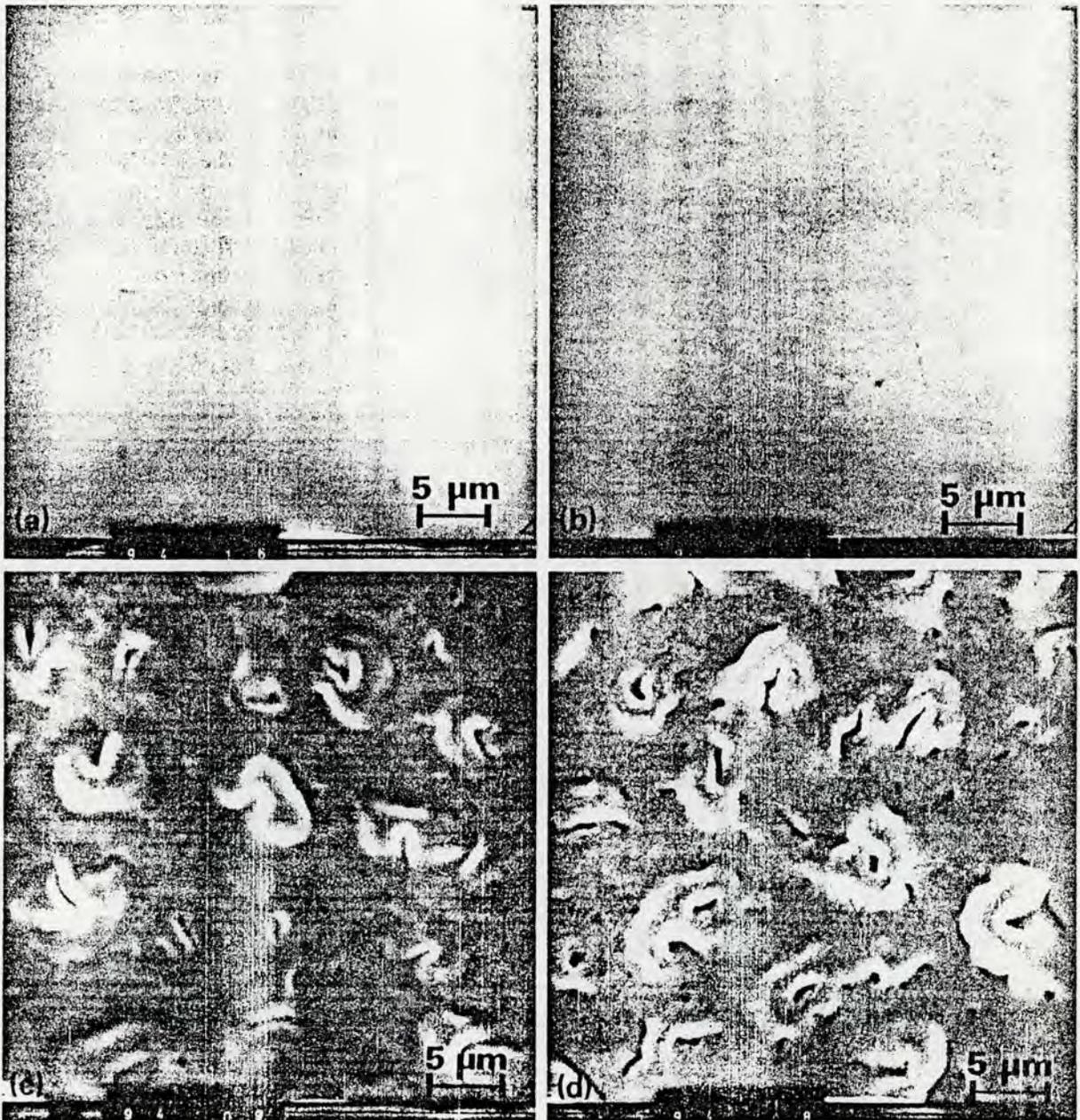


Figura 6.8: Imagens de SEM da superfície da bicamada Fe/Al bombardeada com: (a) $5 \times 10^{16} Ar^+ / cm^2$ a 77 K; (b) $5 \times 10^{16} Ar^+ / cm^2$ a 300 K; (c) $5 \times 10^{16} Ar^+ / cm^2$ a 500 K e (d) $1 \times 10^{17} Ar^+ / cm^2$ a 500 K. Aumento: $2340 \times$ [17].

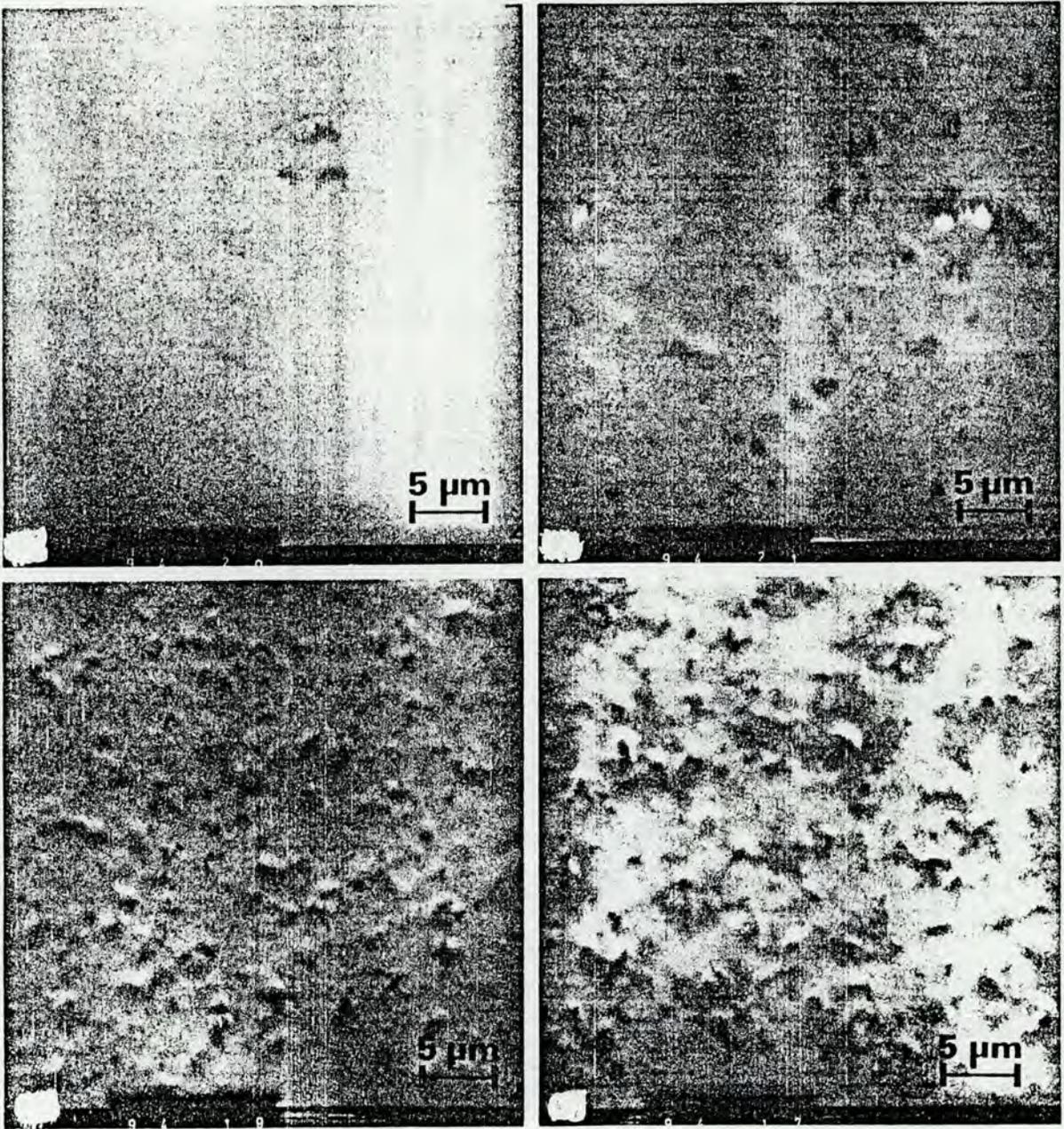


Figura 6.9: Imagens de SEM da superfície da bicamada Fe/Al bombardeada com: (a) $3 \times 10^{16} Kr^{2+}/cm^2$ a 77 K; (b) $5 \times 10^{15} Kr^{2+}/cm^2$ a 500 K; (c) $1 \times 10^{16} Kr^{2+}/cm^2$ a 500 K e (d) $3 \times 10^{17} Kr^{2+}/cm^2$ a 500 K. Aumento: $2340\times$ [17].

gimento de uma camada intermediária entre as camadas originais de *Fe* e *Al* do filme como-depositado.

A sequência de espectros RBS relativos às irradiações com íons de Ar^+ , Kr^{2+} e Xe^{3+} são apresentados nas Figuras 6.11 a 6.13, respectivamente. Cada conjunto é separado de acordo com a temperatura em que foi mantido o substrato durante a irradiação com diferentes valores de dose.

Com a utilização dos resultados de efeito Mössbauer, difração de Raios-X e resistividade elétrica, as modificações observadas nos espectros RBS podem ser interpretadas em termos da seguinte sequência de eventos:

i) o filme como-depositado é constituído das fases $\alpha - Fe$ (*bcc*), *Al*, solução sólida de *Fe* em *Al* e de precipitados de $\gamma - Fe$ (*fcc*) na região da interface.

ii) as fases para as quais o sistema evolui dependem das condições de irradiação.

Nas irradiações com íons de Ar^+ e temperatura do substrato de 77 K, a Figura 6.11.(a) mostra pequena modificação nos espectros correspondentes às amostras irradiadas com doses de 5×10^{15} e 1×10^{16} íons/cm² em relação ao filme original (linha contínua). Estas modificações foram interpretadas como difusão de átomos de *Fe* na matriz de *Al* e justificadas com base no que se observa na sequência de Figuras 6.2 e Tabela 6.1. Nesta última Figura, verifica-se a diminuição da área espectral relativas da fase $\alpha - Fe$ e aumento desta mesma área para a solução sólida de *Fe* em *Al*, ao passar de uma para a outra das doses acima. Embora a solubilidade sólida de *Fe* em *Al* seja muito pequena (~ 0.03 at% a 652^o C - ver Capítulo 4) este aumento na proporção relativa ¹ de *Fe* em *Al*, interpretado como um aumento na solubilidade sólida de *Fe* em *Al*, é devido ao processo de irradiação. Na

¹Na hipótese de que a reação entre átomos de *Fe* e *Al* ocorra a partir de camadas com espessura de $d_{Fe} \sim 20 \text{ \AA}$ e $d_{Al} \sim 5000 \text{ \AA}$, teríamos uma concentração de 0.01 at% *Fe* na condição de mistura homogênea. Entretanto, não se deve esperar que os átomos de *Fe* se distribuam homogênea sobre os 5000 \AA , uma vez que as condições de irradiação foram projetadas para que as modificações estruturais se concentrem ao redor da interface, no caso de baixas temperaturas do substrato. Nestas condições, a camada de *Al* a considerar deve ser muito menor ($\sim 500 \text{ \AA}$) e conseqüentemente, a concentração de *Fe* muito maior que 0.01 at%.

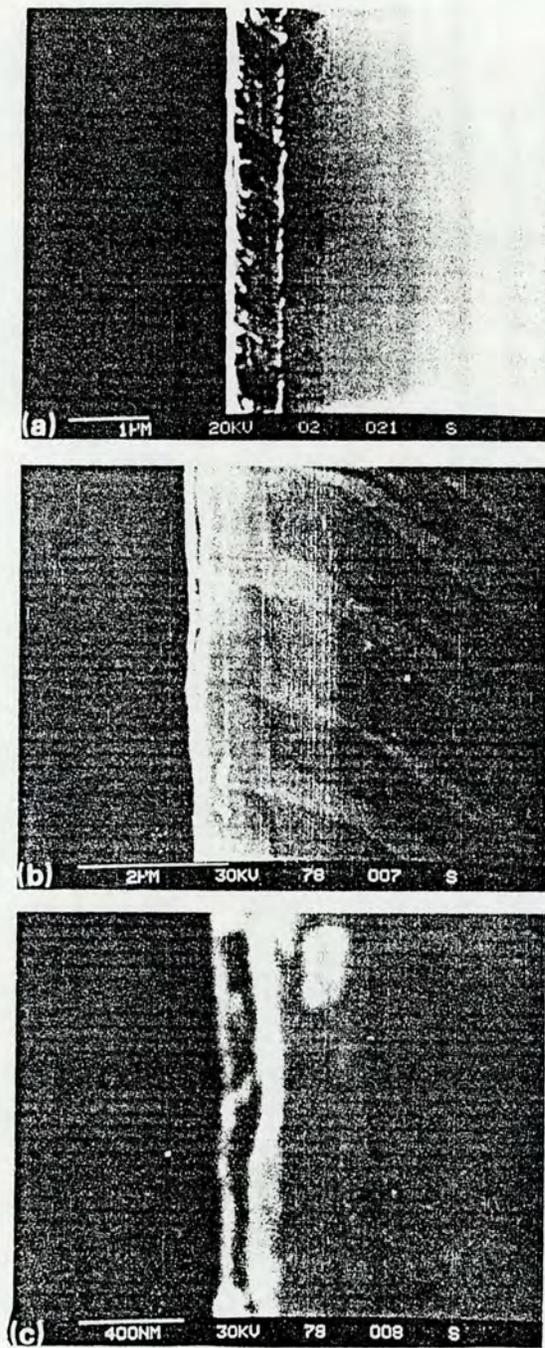


Figura 6.10: Imagens laterais de amostras Fe/Al: a) como-depositadas; b), c) bombardeadas com $5 \times 10^{15} Xe^{3+}/cm^2$ e $T_S=500$ K (Os aumentos são: (a), (b) 13500 \times ; (c) 45000 \times) [17].

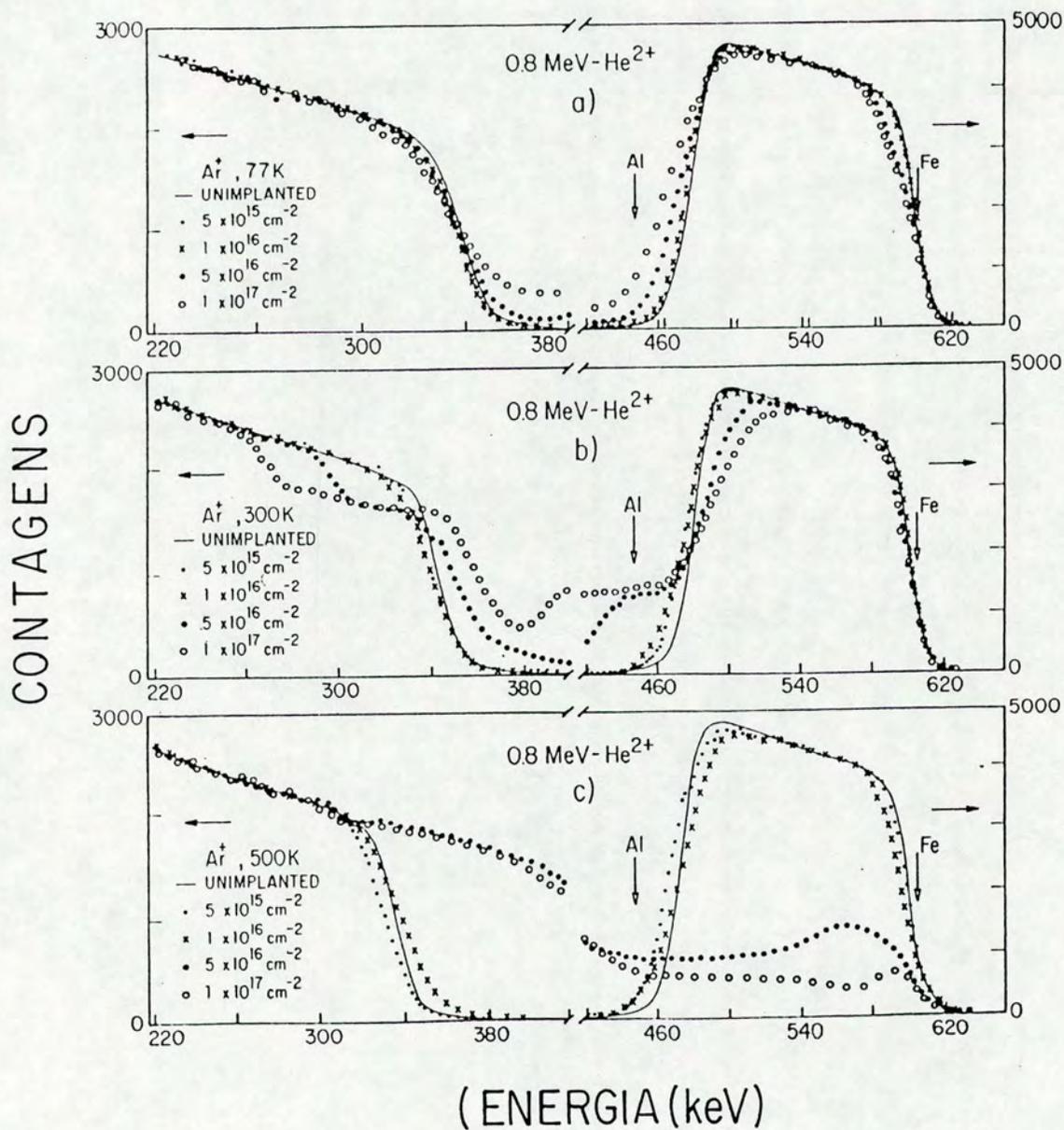


Figura 6.11: Espectros RBS de 0.8 MeV do sistema Fe/Al relativos as amostras irradiadas com íons de Ar^+ em diferentes doses e temperatura do substrato de (a) 77 K; (b) 300 K; e (c) 500 K [19].

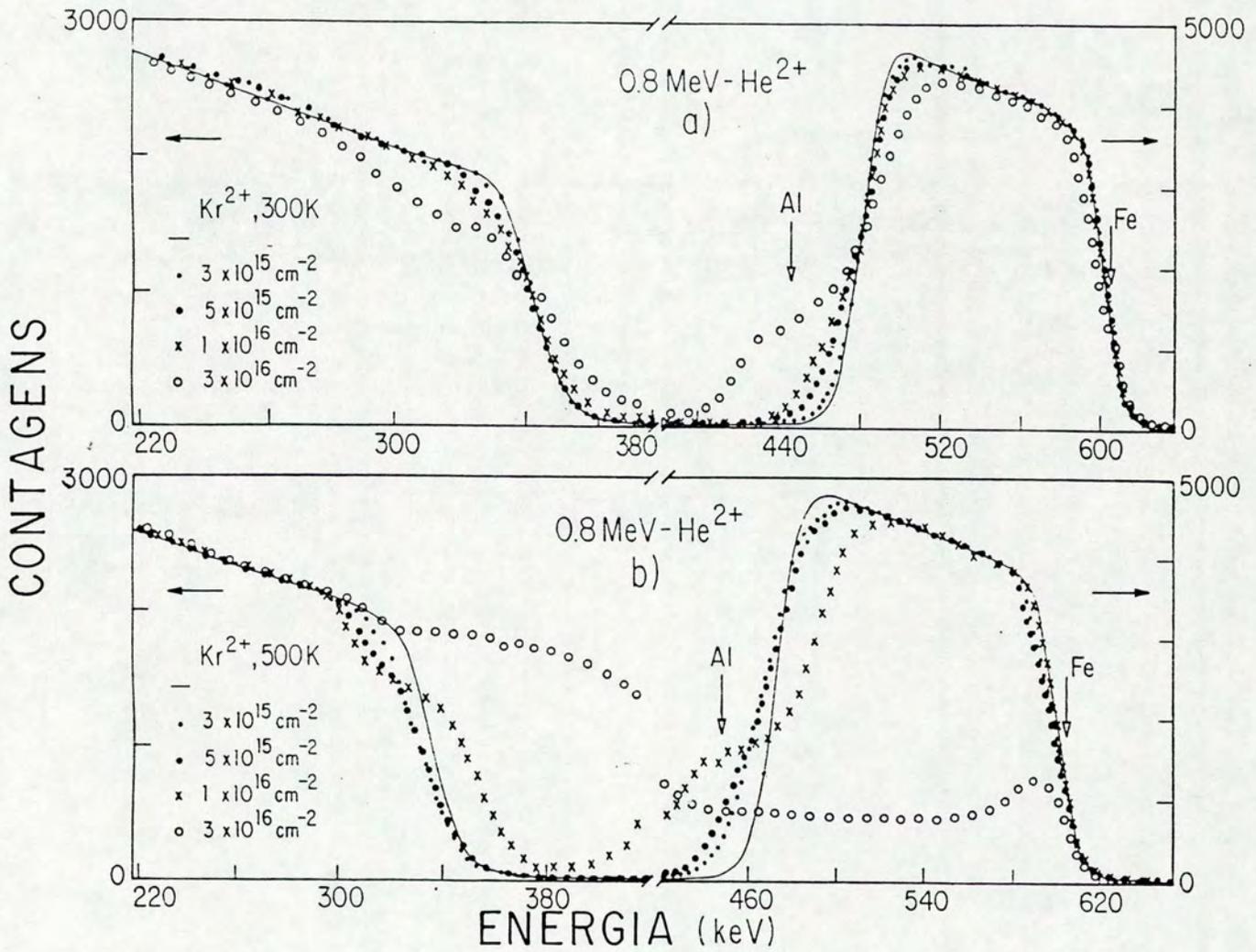


Figura 6.12: Espectros RBS de 0.8 MeV do sistema *Fe/Al* relativos as amostras irradiadas com íons de Kr^{2+} em diferentes doses e temperatura do substrato de (a) 300 K; e (b) 500 K [19].

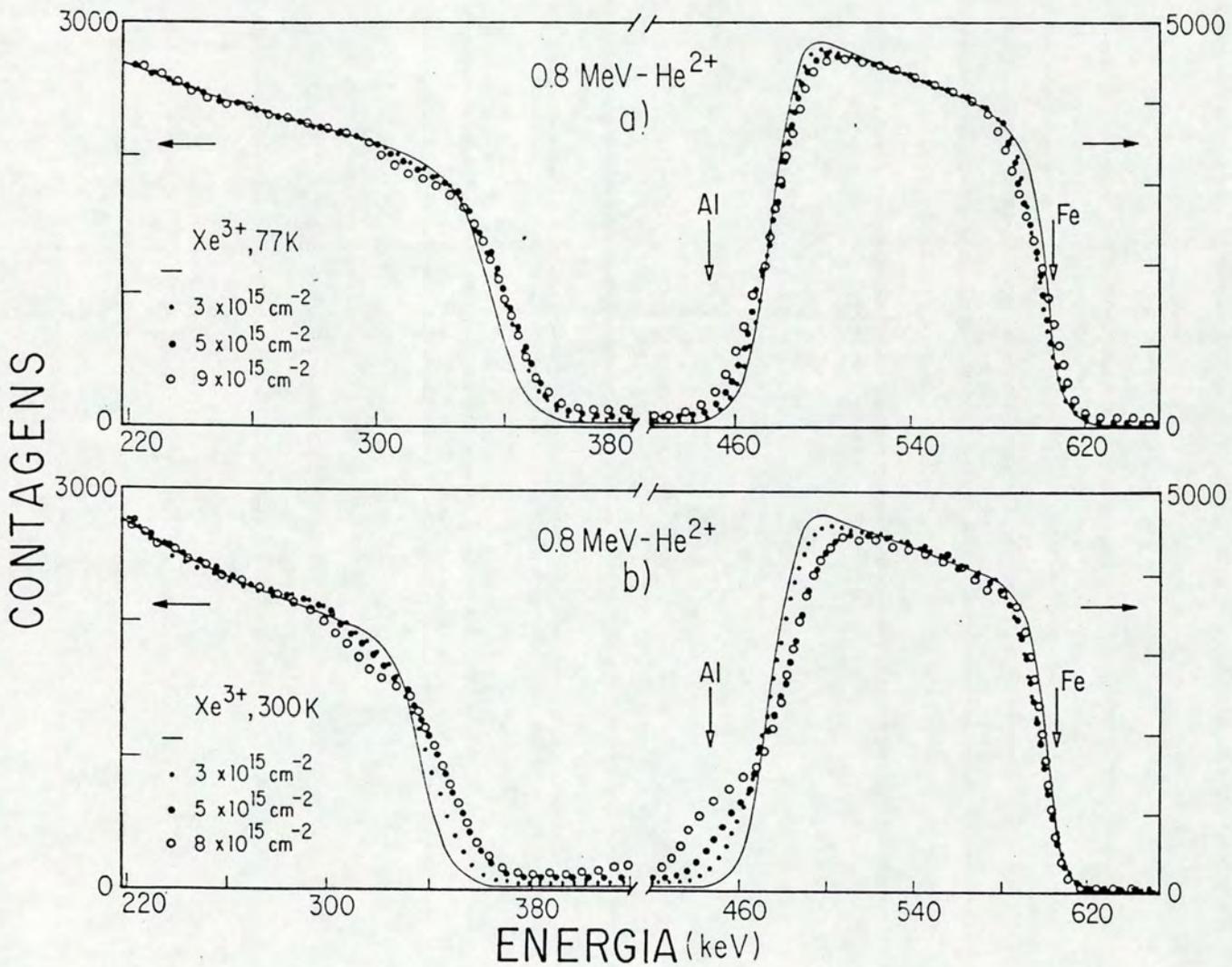


Figura 6.13: Espectros RBS de 0.8 MeV do sistema Fe/Al relativos as amostras irradiadas com íons de Xe^{3+} em diferentes doses e temperatura do substrato de (a) 77 K; e (b) 300 K [19].

realidade, a obtenção de soluções sólidas com solubilidade aumentada pela irradiação em relação aos valores observados sob condições de tratamentos térmicos convencionais tem sido relatada na literatura tanto para o sistema Fe/Al [110] quanto para outros sistemas [2].

A Figura 6.11.(a) mostra o alargamento do espectro do (Al) correspondente a posição da interface para as doses acima de 1×10^{16} íons/cm². Nas medidas de Raios-X, esta dose corresponde ao aparecimento do alargamento no sinal do Fe (110) em 52.5° nos difratogramas da Figura 6.5. Nas medidas de CEMS, o singlete inicialmente identificado como $SS_{Fe \rightarrow Al}$ passa a apresentar em 5×10^{16} íons/cm² valores muito altos para o alargamento de linha e deslocamento isomérico. O aumento na resistividade elétrica passando de 1×10^{16} para 5×10^{16} íons/cm² é bem mais acentuado do que o aumento observado de 5×10^{15} para 1×10^{16} íons/cm². Todas estas observações servem de suporte para sugerir a formação de uma fase diferente das observadas no filme como-depositado nas irradiações com doses maiores do que 1×10^{16} Ar^+ / cm^2 e $T_S=77$ K.

Quando a amostra é irradiada com íons de Ar^+ e $T_S=300$ K, não se observa nos espectros RBS o alargamento do sinal de Al nas doses de 5×10^{15} e 1×10^{16} íons/cm² (Figura 6.11.(b)), embora o alargamento do sinal do Fe seja visível para estas doses. Entretanto, nas doses de 5×10^{16} e 1×10^{17} íons/cm² os espectros apresentam consumo dos filmes originais de Fe e Al e surgimento de um patamar com espessura que aumenta com o aumento da dose. Para discutir o significado deste patamar será útil lembrar alguns detalhes da técnica de análise.

A técnica de RBS está baseada no fato de que partículas α de mesma energia inicial serão espalhadas com energias diferentes por espécies atômicas de diferentes massas. Pode-se visualizar a amostra dividida em fatias de onde as partículas α são retroespalhadas. As partículas que chegam ao detector são discriminadas em energia e contadas em um acumulador multicanal fornecendo um espectro de contagens versus canal. O perfil de concentração contra profundidade é obtido através da seguinte conversão:

CONTAGENS \iff CONCENTRAÇÃO

e

CANAL \iff ENERGIA \iff PROFUNDIDADE.

Assim, um patamar no espectro, i.e., o mesmo número de contagens em toda uma faixa de energia sugere uma camada com concentração constante devido à presença de uma fase intermetálica ou de uma mistura de fases. Torna-se necessário recorrer a outras técnicas para distinguir entre as possibilidades.

Os resultados de espectroscopia Mössbauer indicam que as amostras irradiadas com íons de Ar^+ com todas as doses e $T_S = 300$ K apresentam as fases $\alpha - Fe$, $\gamma - Fe$ e, a exemplo do que foi observado nas amostras irradiadas a $T_S = 77$ K, um singlete com deslocamento isomérico e largura de linha que aumentam com o aumento da dose. Os parâmetros de ajuste deste singlete diferem daqueles associados com $SS_{Fe \rightarrow Al}$, que é a fase presente no filme como-depositado. Nas amostras irradiadas a 300 K o surgimento deste singlete nos espectros de CEMS coincide com o alargamento da linha de $Fe(110)$ localizada em $2\theta = 52.5^\circ$ nos difratogramas de Raios-X. O surgimento desta fase não identificada foi interpretado mais uma vez como consequência da mistura de Al em Fe . Esta mistura é responsável pelos aumentos observados na resistência elétrica em $T_S = 300$ K (Figura 6.6).

Com relação às medidas de resistência elétrica a interpretação acima foi baseada em um modelo simples que consiste em considerar a bicamada como uma associação em paralelo dos componentes do filme e do substrato. Neste caso, o aumento na resistência elétrica representa o desaparecimento do filme de Al devido à incorporação de seus átomos ao filme de Fe durante o processo de mistura. A baixa resistividade elétrica do Al , em comparação com a do Fe ou do substrato, faz com que a sua contribuição à resistividade elétrica total do filme seja dominante na associação em paralelo das outras fases presentes no filme. Esta hipótese justifica o comportamento constante de R_s em função da temperatura do substrato, observado para baixas doses nas Figuras 6.6.(a) e 6.7.(a). Embora a mistura (a 300 K) e formação de fases (a 500 K) sejam confirmadas por outras técnicas, o valor de R_s ,

neste caso, é fortemente dominado pela contribuição da camada de alumínio.

As análises efetuadas com as técnicas de Raios-X e CEMS não indicaram qualquer formação de fases intermetálicas nas amostras irradiadas em $T_S = 77$ ou 300 K, com todas as doses e íons utilizados. O alargamento das linhas nos difratogramas da Figura 6.5 dificultou a interpretação da sequência de eventos induzidos pela irradiação. Estas condições de irradiação coincidem com aquelas onde os espectros CEMS apresentam singletos não identificáveis por qualquer fase conhecida. Dunlap e Dini [111] observaram alargamentos similares nos difratogramas de Raios-X de ligas de $Al_{86}Fe_{14}$ resfriadas rapidamente, inclusive com ângulo próximo, i.e. em $2\theta = 50.2^\circ$ ($Mo - K\alpha$) contra $2\theta = 52.5^\circ$ ($Co - K\alpha$) do presente trabalho. Os autores atribuíram o alargamento a existência de uma fase *quasi*-cristalina constituída de grãos com 60 \AA de diâmetro imersos na matriz de Al. Entretanto, como enfatizam os autores, com base apenas nas medidas de Raios-X, não é possível determinar uma única estrutura para a fase *quasi*-cristalina e descartar a presença de outras fases. Para esclarecer este ponto recorreremos ao estudo efetuado por Schurer et al [109] em ligas de Fe/Al amorfas, cristalinas e *quasi*-cristalinas, utilizando espectroscopia Mössbauer. Os resultados de transmissão e conversão de elétrons mostram que a fase *quasi*-cristalina é caracterizada por um dubleto com deslocamento isomérico de 0.19 mm/s , desdobramento quadripolar de 0.39 mm/s e largura de linha de 0.35 mm/s . Estes resultados descartam a possibilidade de existência de fase *quasi*-cristalina nas amostras irradiadas em diferentes condições nas temperaturas de 77 e 300 K.

Na realidade, os espectros Mössbauer obtidos para a fase *quasi*-cristalina por Schurer et al são muito semelhantes aos espectros obtidos das amostras irradiadas em $T_S = 500$ K. Neste caso, porém, os difratogramas de Raios-X são definitivos na identificação das fases intermetálicas.

Diferentes dos patamares observados nos espectros de RBS das amostras irradiadas a 300 K (Figura 6.11.(b)), os espectros das irradiações a $T_S = 500$ K na Figura 6.11.(c), indicam fases intermetálicas nas análises com CEMS e Raios-X. Nas irradiações com Ar^+ observa-se a fase Fe_2Al_5 , desde a menor dose de irradiação (ver Tabela 6.1).

Os espectros RBS das Figuras 6.12 e 6.13 para irradiações com íons de Kr^{2+} e Xe^{3+} , respectivamente, apresentam os mesmos aspectos gerais descritos para o caso do Ar^+ . A solução sólida inicialmente presente no filme original dá lugar a uma mistura de Al e Fe com alta concentração de Al nas irradiações a $T_S = 77$ e 300 K. Forma-se uma fase intermetálica nas irradiações efetuadas a $T_S = 500$ K, a saber, $FeAl_6$. Esta temperatura é menor do que a necessária para alcançar a mesma fase intermetálica por tratamento térmico convencional. Teixeira et al [97] mostraram que a fase Fe_2Al_5 é obtida em $T=620$ K enquanto a fase $FeAl_6$ necessita uma temperatura $T=650$ K, ambas em tempos de recozimento de 1 hora.

A comparação com os resultados de tratamento térmico convencional mostra outras similaridades [19]:

i) os espectros de RBS sugerem uma “difusão” inicial de Fe em Al e após um dado valor de dose (ou tempo no caso de TA) os espectros passam a apresentar o alargamento do sinal de Al , interpretado como “difusão” de Al em Fe ;

ii) a formação de fases só é observada após o processo de interdifusão ou mistura;

iii) as mesmas fases observadas sob tratamento térmico convencional são observadas sob IM. Diferentes condições de irradiação levam a diferentes fases. Com relação às fases, uma diferença fundamental entre os dois tipos de tratamento refere-se a formação de uma fase rica em Al , observada nas amostras irradiadas com a temperatura do substrato de 300 K e irradiações com íons de Ar^+ , Kr^{2+} e Xe^{3+} . Esta fase não é observada nas amostras tratadas térmicamente. Naquele caso o recozimento induz a formação direta das fases intermetálicas;

iv) os valores de resistência elétrica em função de temperatura aumentam acentuadamente quando ocorre a formação de fase intermetálica no sistema (Figuras 4.3.(a) e (b)). Nota-se nas irradiações com Kr^{2+} , uma tendência a saturação nos valores de R_S (Figura 6.7), de forma semelhante ao comportamento isotérmico da resistência (Cap. 4).

v) a cinética de crescimento da fase Fe_2Al_5 parece ser a mesma nos dois tipos de tratamento (TA e IM). Nos experimentos de TA, Teixeira et al [58] mostraram com os resultados de RBS, que o crescimento da fase Fe_2Al_5 apresentava uma dependência parabólica no

tempo. A mesma informação é obtida daquele trabalho ao utilizar os espectros CEMS para investigar a cinética de reação da fase Fe_2Al_5 . A Figura 6.14 mostra o valor percentual da área relativa sob os picos da fase Fe_2Al_5 no espectro CEMS (que é proporcional a quantidade da fase considerada) como função de $t^{1/2}$, no caso das amostras tratadas térmicamente, e como função de $\phi^{1/2}$ para o caso das amostras irradiadas. A Figura 6.14 sugere que a cinética dos dois processos é análoga com a dose desempenhando o papel do tempo no caso do IM. No caso de doses muito altas, observa-se um comportamento saturante que concorda com os resultados de RBS (Figura 6.11.(c)) e resistência elétrica. Neste caso, o efeito é mais evidente nas irradiações com Kr^{2+} . No limite de baixas doses, a extrapolação da curva mostra uma dose crítica de 1×10^{15} íons/cm² para iniciar a formação da fase. Como em sistemas do tipo siliceto (ver Tabela 4.2), a dependência parabólica na dose para a quantidade da fase reagida sugere que o crescimento da fase induzido por IM é controlado por “difusão”.

6.2 O Transporte de Matéria - Análise Quantitativa.

No Capítulo 2 foram apresentadas as principais abordagens que buscam modelar o processo de mistura atômica induzida por feixe de íons a baixas temperaturas. Duas destas abordagens têm sido utilizadas com mais ênfase pelos pesquisadores da área, cada uma representando um limite na evolução temporal da cascata de colisões gerada pela entrada do íon. A mistura durante a fase inicial da cascata, onde a energia dos projéteis recuantes é suficientemente alta para que as colisões sejam consideradas independentes, é descrita pelo modelo Colisional e representado pela equação ((2.26)),

$$\Omega^2 = \frac{1}{3} \Gamma \frac{F_D}{N} \xi \frac{R_c^2}{E_c} \phi (\text{onde } \Omega^2 \propto Dt) \quad 2.26$$

A fase final de evolução da cascata de colisões, caracteriza-se pela distribuição de energia entre todos os átomos no seu volume e a mistura é descrita pelo modelo de cascata

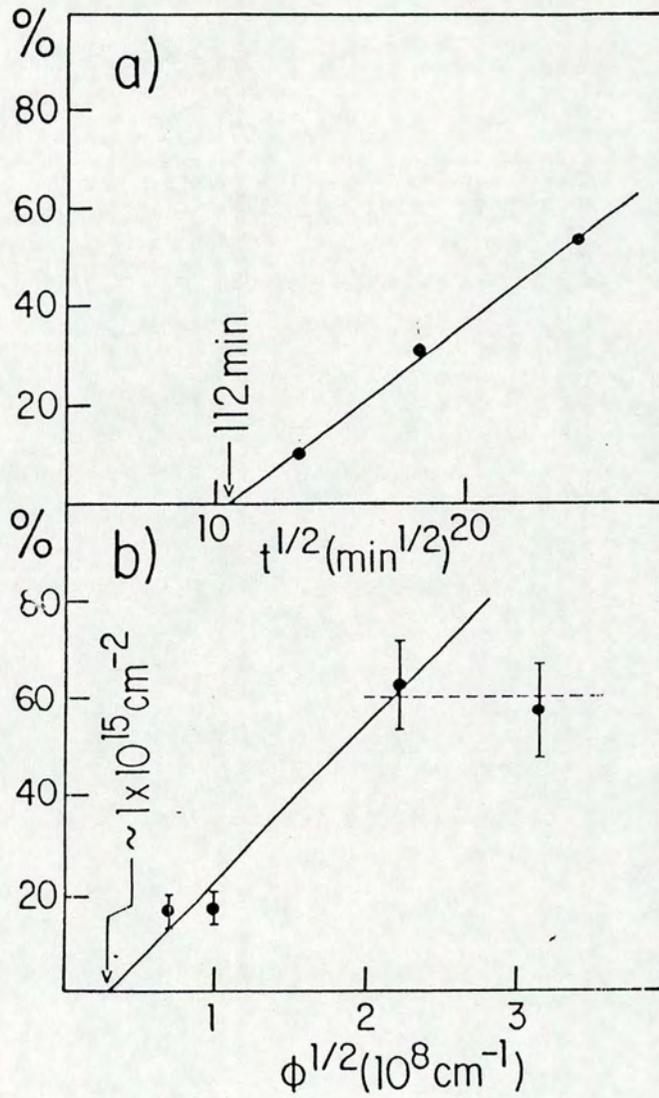


Figura 6.14: Cinética de crescimento da fase Fe_2Al_5 obtida da área sob o pico correspondente no espectro CEMS (a) para diferentes tempos de tratamento térmico; e (b) diferentes doses de irradiação [19].

termalizada e representado pela equação (2.29)

$$\frac{4Dt}{\phi} = \frac{K_1 \epsilon^2}{\rho^{5/3} (\Delta H_{coh})^2} \left(1 + K_2 \frac{\Delta H_{mix}}{\Delta H_{coh}} \right) \quad 2.29$$

Muitos resultados em IM são apresentados na forma de Dt/ϕ (a razão de mistura) buscando normalizar os resultados experimentais a uma quantidade independente da dose. Esta normalização pressupõe uma relação linear entre Dt e ϕ , do tipo $Dt = a\phi$, em qualquer intervalo de doses. Isto nem sempre está de acordo com as observações (Seção 2.4). Este fato pode ter influenciado na modificação no lado esquerdo da equação (2.29) de $4Dt/\phi$ para $d(4Dt)/d\phi$, que aparece em publicações mais recentes do tema [76,75].

Outra prática comum na apresentação dos resultados tem sido normalizar a razão de mistura por F_D . Esta nova quantidade, projetada para ser independente das condições de irradiação pressupõe a validade do modelo colisional (equação (2.26)). Esta normalização impede a redução dos dados para uma análise da dependência de Dt em função de ϕ e F_D , sem o compromisso prévio com os modelos propostos.

O objetivo desta Seção é apresentar os resultados experimentais da quantidade de mistura em função da dose de irradiação e da energia depositada em colisões nucleares relativos ao sistema Fe/Al com os cuidados discutidos no Capítulo 2, comparando teoria e experimento.

Para a análise quantitativa do transporte de matéria induzido pelo processo de irradiação optou-se pela transformação do sinal de RBS (Figuras 6.11 a 6.13) a perfis de concentração contra profundidade utilizando o mesmo procedimento numérico usado por Teixeira et al [58] no estudo do problema térmico análogo. Os perfis foram ajustados a funções erro complementares e a diferença entre as varianças das amostras irradiadas e como-depositadas foi definida como a quantidade de mistura, $4Dt$ (seção 2.1).

A Figura 6.15 mostra um conjunto representativo de perfis de concentração de ferro para irradiações com o mesmo íon, mesma temperatura do substrato e diferentes fluências. Nos perfis das amostras irradiadas com íons de Ar^+ , Kr^{2+} ou Xe^{3+} e temperatura do substrato de 77 K sempre foi possível, para todos os valores de dose, ajustar os resultados

experimentais a uma função erro complementar. Um exemplo da qualidade do ajuste pode ser observado na Figura 6.16.a.

A menor dose de irradiação que permitia observar e quantificar a mistura com a técnica de RBS foi de $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, nas amostras irradiadas com Kr^{2+} ou Xe^{3+} e substrato mantido a 77 K. Esta dose limite está de acordo com observações prévias efetuadas na interface Fe/Al submetida à irradiações similares [35]. Também foram obtidos ajustes de boa qualidade para os perfis das amostras irradiadas a 300 e 500 K no caso de baixas doses. Em doses mais altas os perfis mostram platôs ao redor de 20 at% de ferro, impedindo a extração de um valor confiável de $4Dt$. A Figura 6.16.b mostra um exemplo deste tipo de perfil e uma tentativa de ajuste. Para estes casos, o parâmetro de interdifusão, Dt , não foi considerado. A Tabela 6.3 mostra os valores de $4Dt$ para cada caso.

Patamares semelhantes aos que aparecem nos perfis do presente trabalho também foram observados por Rauschenbach [55]. Identificamos estas regiões de estequiometria constante como uma mistura pronunciada de Fe e Al nas amostras irradiadas a 300 K. Nas amostras mantidas a 500 K durante as irradiações com íons de Ar^+ , Kr^{2+} ou Xe^{3+} foram identificadas as fases Fe_2Al_5 e $FeAl_6$, respectivamente.

Seguindo a prescrição da Introdução, o comportamento da quantidade de mistura é analisado primeiro como função da temperatura em que é mantido o substrato durante a irradiação. A Figura 6.17 mostra um gráfico do tipo Arrhenius de $4Dt$ versus $10^3/T$ para a dose de 1×10^{16} íons de Ar^+ ou Kr^{2+}/cm^2 na faixa de temperatura entre 77 e 500 K. Observa-se que a partir de 200 K a mistura passa a ter uma dependência mais acentuada na temperatura. Entre 77 e 200 K, a quantidade de mistura é independente da temperatura para irradiações com Kr^{2+} e apresenta uma pequena dependência nas irradiações com íons de Ar^+ .

Foi incluído na Figura 6.17, o comportamento térmico [58] do mesmo sistema para tempos de recozimento de 20 min. Neste caso, a energia de ativação, E_a^{th} foi de 0.9 eV/at (ver Capítulo 4), enquanto que nas irradiações com íons de Ar^+ e Kr^{2+} , na região de temperatura acima de 200 K obtivemos valores tão baixos como 0.04 e 0.05 eV/at, respec-

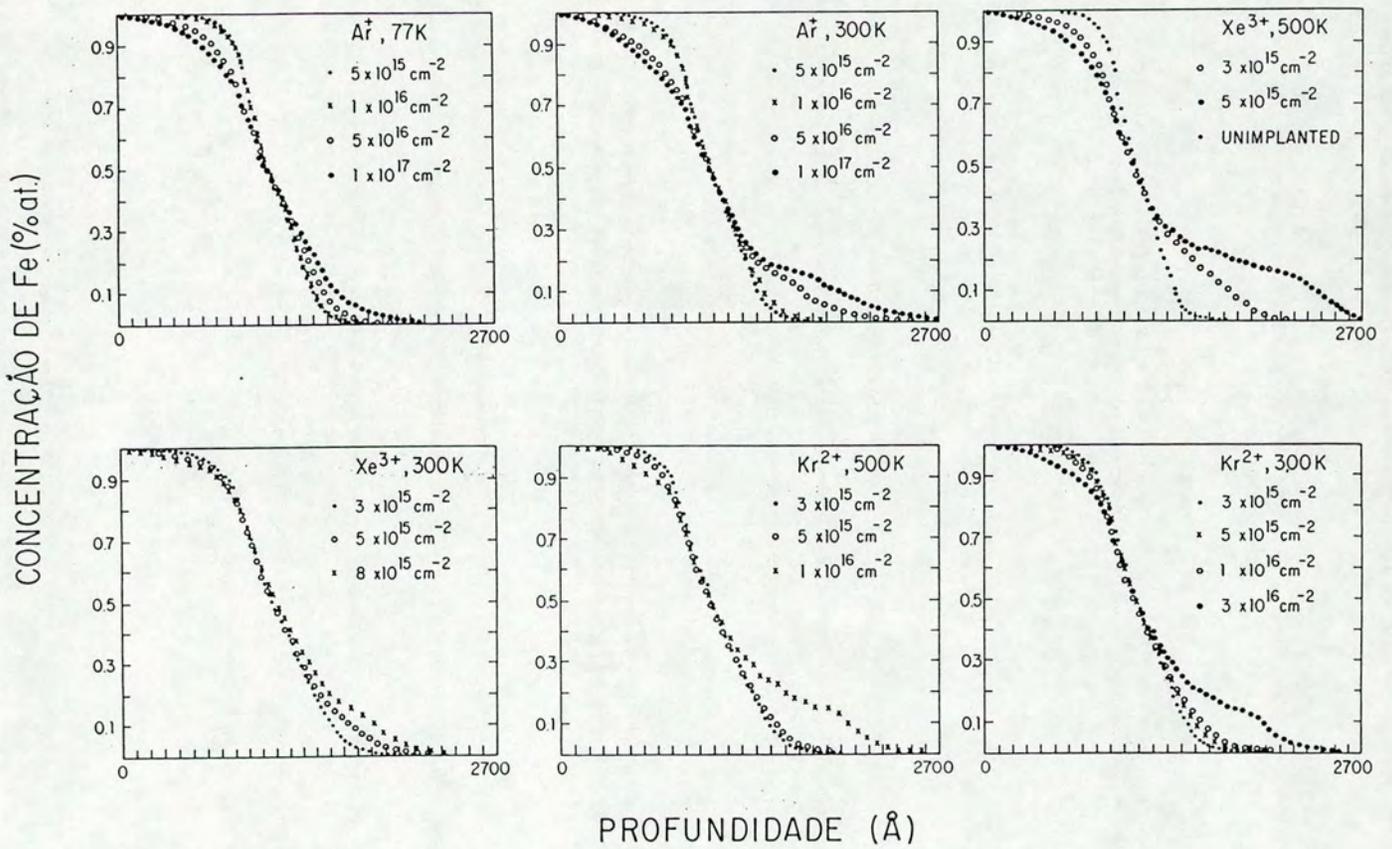


Figura 6.15: Conjunto representativo de perfis de concentração de ferro para irradiações com o mesmo íon, mesma temperatura do substrato e diferentes fluências.

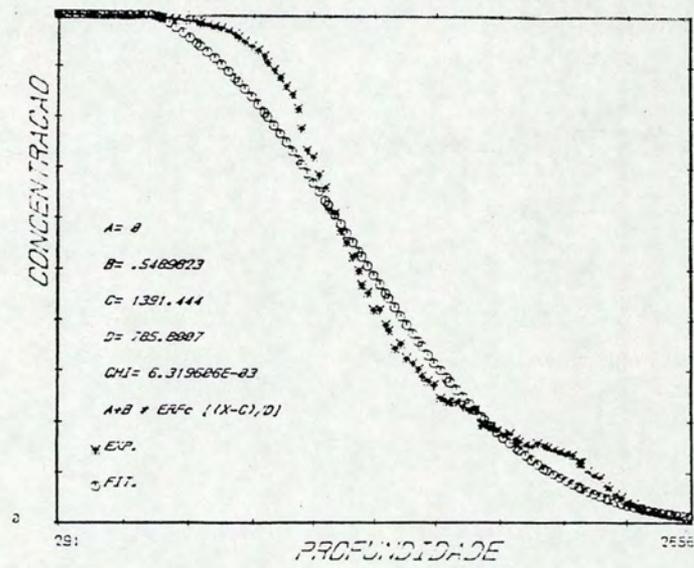
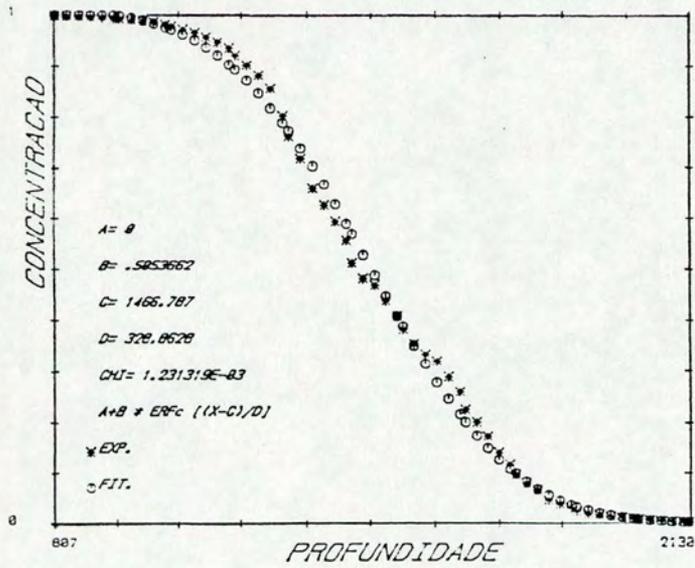


Figura 6.16: Comparação entre os perfis de concentração experimentais e tentativas de ajuste por função erro complementar exemplificando ajustes de a) boa e b) má qualidade.

T (K)	Ar^+		Kr^{2+}		Xe^{3+}	
	ϕ ($10^{16}cm^{-2}$)	$4Dt$ (nm)	ϕ ($10^{16}cm^{-2}$)	$4Dt$ (nm)	ϕ ($10^{16}cm^{-2}$)	$4Dt$ (nm)
77	0.5	7.8	0.3	6.8	0.3	15.6
	1.0	10.2	0.5	16.9	0.4	17.5
	5.0	28.5	0.6	17.5	0.6	20.4
	10	47.4	1.0	20.3	0.93	17.9
200	1.0	14.7	1.0	19.0		
	5.0	56.9	3.0	27.5		
300	0.5	14.4	0.3	19.9	0.3	28.1
	1.0	21.9	0.5	26.7	0.6	42.4
	5.0	m	1.0	34.4	0.84	m
	10	m	3.0	m		
400			1.0	36.3		
	5.0	m/p				
500	0.5	18.0	0.3	23.4	0.3	p
	1.0	31.1	0.5	32.3	0.6	p
	5.0	p	1.0	p		
	10	p				

Tabela 6.3: “Comprimentos de difusão efetivos” extraídos dos espectros de RBS das amostras submetidas a experimentos de IM. As letras “m” e “p” na tabela indicam o aparecimento de camadas misturadas ou fases intermetálicas, respectivamente. Nestes casos não foi possível ajustar os perfis de concentração vs profundidade a uma *erfc* para extrair um parâmetro de “interdifusão” [19].

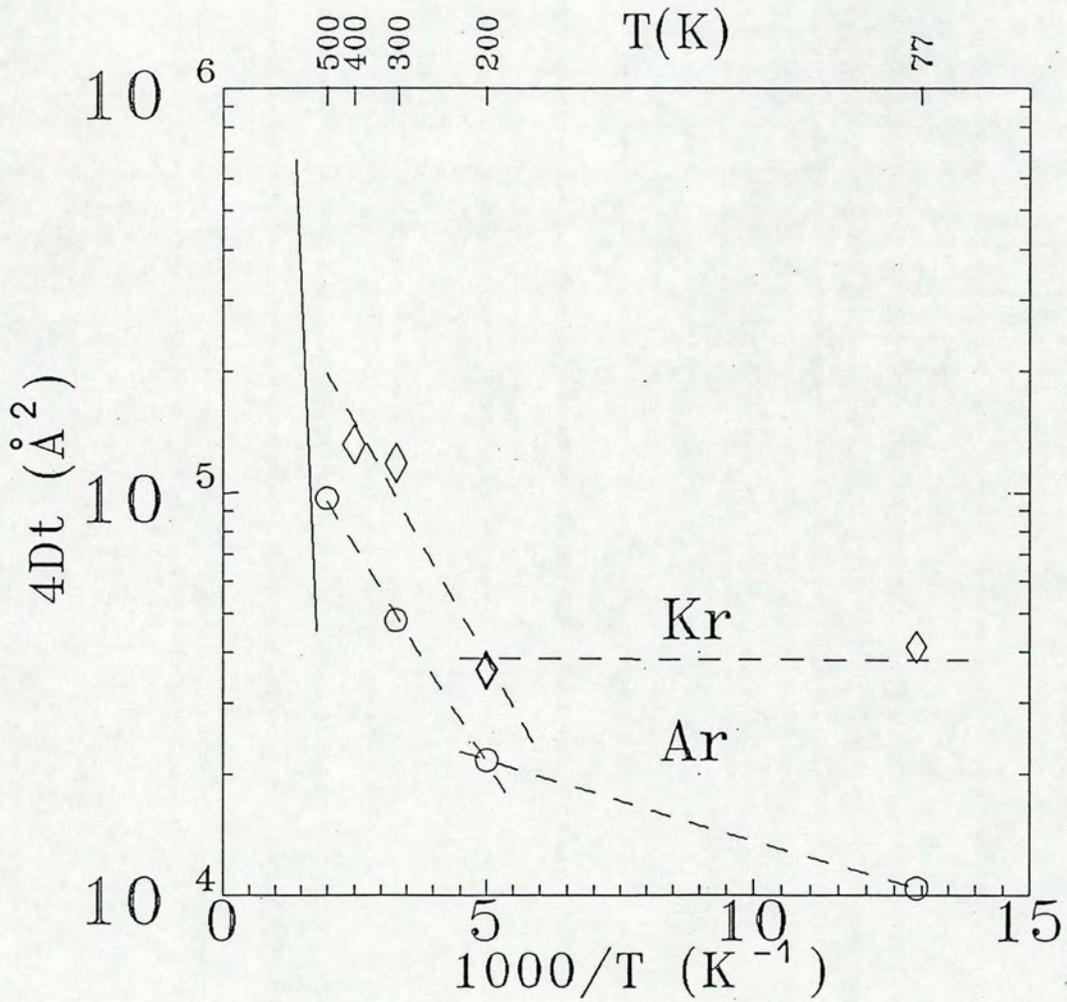


Figura 6.17: Gráfico do tipo Arrhenius de $4Dt$ versus $10^3/T$ para a dose de 1×10^{16} íons de Ar^+ ou $\text{Kr}^{2+}/\text{cm}^2$ na faixa de temperatura entre 77 e 500 K [15].

tivamente. O aumento observado na quantidade de mistura nesta região de temperaturas intermediárias tem sido atribuído à migração de longo alcance, ativada termicamente, dos defeitos gerados pela irradiação. Entretanto, foram observadas algumas disparidades entre os resultados de IM e o comportamento previsto pelos modelos de RED (Seção 2.2.1). Estas disparidades são: i) os baixos valores encontrados para a temperatura crítica, T_c , que separa os dois regimes limites de dependência com a temperatura; ii) valores de energia de ativação, E_a^{IM} , muito baixos obtidos nesta última parte da curva Q e iii) dependência de E_a^{IM} no tipo de íon utilizado para a irradiação. Conforme se observa na Figura 6.17, todas as dificuldades de interpretação nos resultados da quantidade de mistura dependente da temperatura também se manifestam no presente trabalho.

A primeira destas dificuldades foi parcialmente resolvida por Rauschembach [64] com a inclusão da contribuição do mecanismo de mistura por defeitos complexos gerados durante o processo de irradiação. Obteve boa concordância entre seus cálculos para T_c e os valores observados experimentalmente em alguns sistemas.

Filmes finos tratados termicamente apresentam baixos valores de energia de ativação em relação a materiais de grandes volumes. Este comportamento é atribuído à estrutura altamente defeituosa destes materiais, onde todos os elementos de volume estão sempre próximos a alguma interface. O transporte de massa nestes sistemas ocorre a temperaturas mais baixas. A difusão por deslocamentos e contornos de grão mostra-se tão ou mais importante que a difusão na rede. Uma vez que o primeiro mecanismo apresenta valores de energia de ativação menores que o último, pode-se justificar muitos dos resultados de E_a^{th} encontrados em filmes finos. Entretanto, os valores de E_a^{IM} obtidos no presente estudo, e em trabalhos independentes [112], são uma ordem de magnitude menores que E_a^{th} para filmes finos e duas ordens de grandeza menores do que valores esperados por uma teoria de RED (~ 2 eV).

A dependência de E_a^{IM} no tipo de íon utilizado também se opõe aos modelos de RED no regime de recombinação direta de defeitos (Seção 2.2). Neste regime esta quantidade deveria depender apenas da entalpia de migração do tipo de defeito mais lento.

Dependendo do tipo de recombinação de defeito, os modelos de RED prevêm uma dependência funcional diferente para o fluxo de irradiação (φ). Os estudos experimentais da relação entre a quantidade de mistura e este parâmetro são escassos na literatura. O tempo de implantação depende da dose de irradiação (ϕ), do número de ionizações (N), da carga (Q) e densidade de corrente (μ) dos íons incidentes na forma,

$$t = \frac{NQ\phi}{\mu}$$

Uma vez que o intervalo de doses utilizado nos estudos de IM situa-se entre 10^{15} a 10^{17} íons/cm², os tempos necessários a um estudo sistemático se estenderiam de alguns segundos a várias horas em cada experiência de IM dependendo do fluxo. Por outro lado, existe um limite máximo para a corrente a ser utilizada quando se deseja evitar o aquecimento da amostra pelo feixe, que se situa em torno de $2 \mu\text{A}$.

Observamos que o comportamento qualitativo de Dt em função de T segue a previsão dos modelos de RED com regime de recombinação linear de defeitos. Entretanto, quantidades como E_a^{th} e T_c , característicos do fenômeno RED, são bem maiores do que suas quantidades análogas em IM. Para compreender o efeito da mistura induzido pela irradiação e ativado termicamente torna-se necessária uma descrição da evolução temporal da estrutura de defeitos, gerada pelo bombardeamento, em direção ao equilíbrio. Para separar os efeitos intracascata dos efeitos de interação dinâmica entre as cascatas é necessário o estudo prévio da mistura induzida pela irradiação em função da temperatura para cada sistema.

O mecanismo de mistura na parte independente da temperatura da curva Q , é devido a colisões entre projéteis primários e átomos recuantes na cascata de colisões. Nesta faixa de temperatura procedeu-se a investigação da dependência da quantidade de mistura em ϕ e F_D na forma prevista pelas equações (2.26) e (2.29).

A Figura 6.18 mostra $4Dt$ como função de ϕ para irradiações com íons de Ar^+ , Kr^{2+} ou Xe^{3+} em $T_S = 77$ K e íons de Kr^{2+} com $T_S = 300$ K. Observa-se que $4Dt$ apresenta uma

relação linear com ϕ no caso das irradiações com Kr^{2+} e Xe^{3+} (Figura 6.18.b), embora as linhas retas não interceptem a origem do sistema de coordenadas (Seção 2.3). O caso mais crítico para considerar uma relação linear refere-se à Figura 6.18.a para irradiações com Ar^+ . Mesmo neste caso, a razão de mistura ($d(4Dt)/d\phi$) foi obtida da inclinação das retas desenhadas nas Figuras.

A eficiência de mistura é graficada contra os valores de F_D na Figura 6.19. A linha contínua refere-se aos valores de F_D obtidos do programa de simulação TRIM com tabelas de Lindhard. A linha tracejada refere-se às simulações com a versão TRIM-ZBL. São incluídas na figura as previsões do modelo colisional (equação (2.26)) e do modelo de cascata termalizada (equação (2.29)).

Estes resultados não seguem nenhuma tendência simples como é sugerido pelos dois modelos. O comportamento é do tipo saturante. Enfatiza-se a proximidade do resultado relativo às irradiações com íons de Xe^{3+} das previsões do modelo de cascata termalizada (TS). Normalizando este resultado na forma da equação 2.37 e dispondo na Figura 6.20 observa-se que a posição do ponto experimental dentro da região delimitada pelas linhas tracejadas indica, de acordo com a proposta de Ma et al [75], que o mecanismo de TS domina o transporte de matéria no regime de baixa temperatura. Considerando o erro de 5% na determinação de F_D e lembrando que este parâmetro é elevado ao quadrado no denominador da quantidade que aparece na ordenada da Figura 6.20, determina-se a excursão vertical do ponto experimental em 10%. Pode-se encontrar também uma excursão horizontal do ponto, considerando as observações de Borgesen et al [77] com referência às diferenças entre os valores de ΔH_{mix} obtidos do modelo de Miedema e os correspondentes valores experimentais. As barras horizontal e vertical na Figura 6.20 referem-se a estes desvios para os sistemas Fe/Al e Cr/Al .

Os resultados discutidos mostram algumas das dificuldades que aparecem ao se tentar enquadrar o fenômeno de transporte de matéria induzido por irradiação no limite de baixa temperatura nos modelos propostos:

- i) certos parâmetros nas equações (2.26) e (2.29) não podem ser medidos diretamente

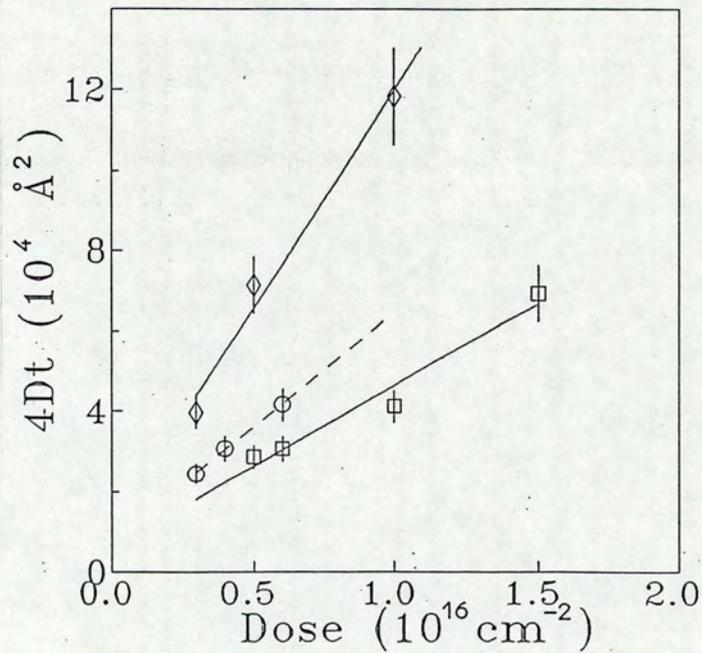
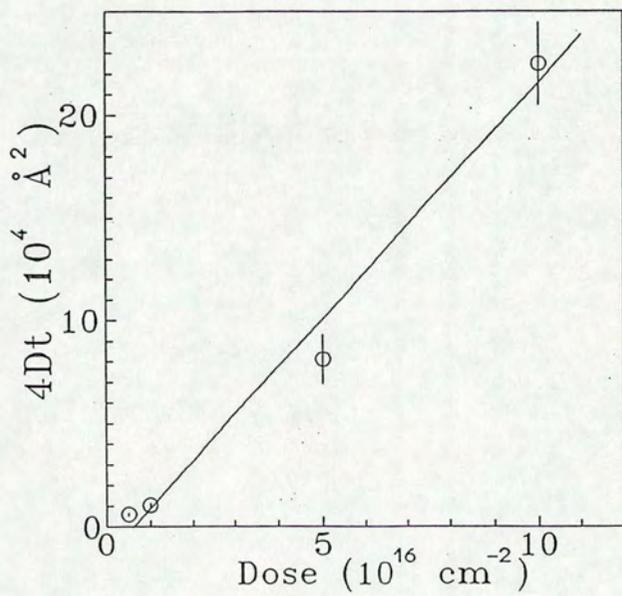


Figura 6.18: $4Dt$ como função de ϕ para irradiações com íons de a) Ar^+ ; e b) Kr^{2+} ou Xe^{3+} em $T_S = 77 \text{ K}$ e também o caso relativo à íons de Kr^{2+} com $T_S = 300 \text{ K}$ [15].

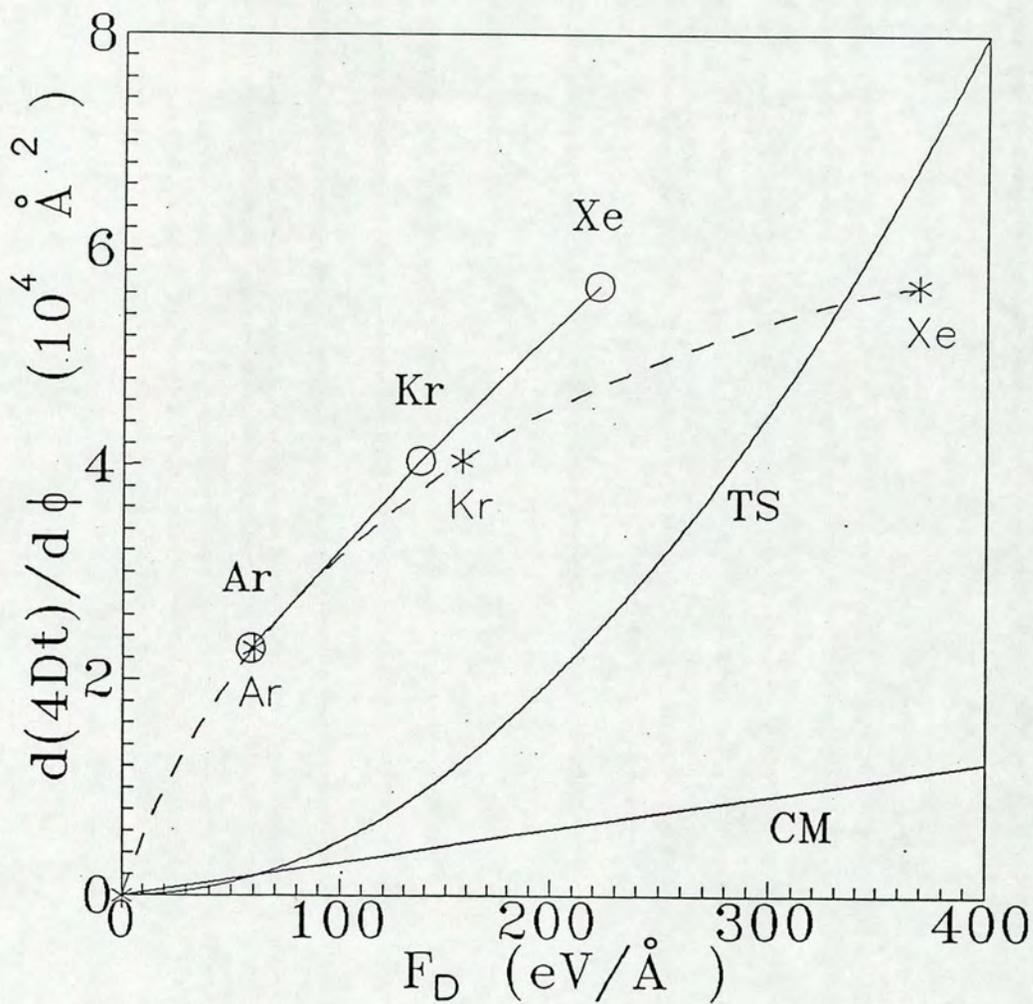


Figura 6.19: Eficiência de mistura versus F_D . A linha contínua refere-se aos valores de F_D obtidos da simulação do programa TRIM com tabelas de Lindhard enquanto que a linha tracejada refere-se às simulações com a versão TRIM-ZBL. São incluídas na mesma figura as previsões do modelo colisional (equação (2.26)) e do modelo de cascata termalizada (equação (2.29)) [15].

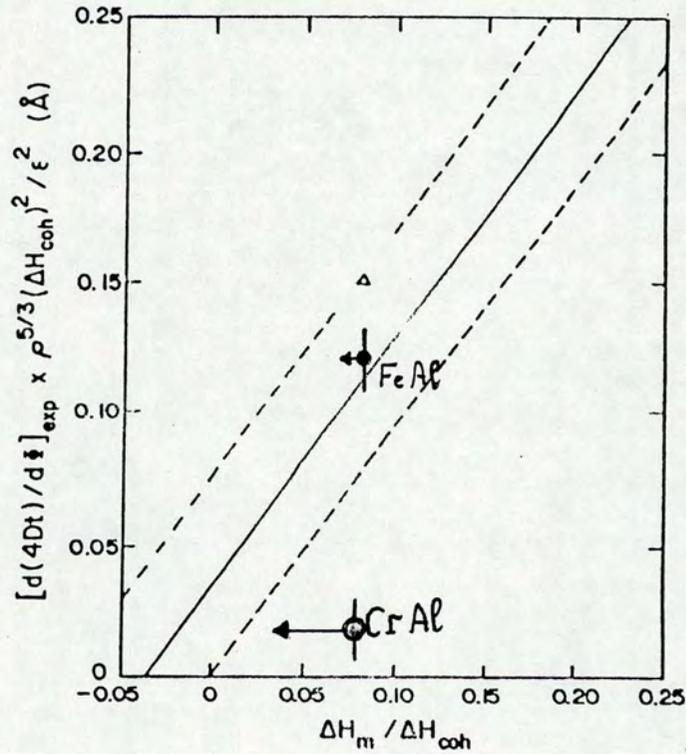


Figura 6.20: Eficiência de mistura normalizada vs $\Delta H_{\text{mix}}/\Delta H_{\text{coh}}$. As linhas tracejadas compreendem os pontos experimentais para bicamadas de metais de transição (MT) - MT/MT [75]. A linha sólida é um ajuste linear destes dados. (●) Resultado deste trabalho para a bicamada *Fe/Al* [22]. (Δ) Resultado da eficiência de mistura extraída da ref. [35]. (○) Eficiência de mistura para a bicamada *Cr/Al* [75]. A seta horizontal associada aos pontos experimentais indica a sua máxima excursão possível considerando os valores experimentais de entalpia de mistura [77].

(F_D por exemplo), de forma que sua quantificação depende de escolha de um modelo e fica sujeita às aproximações e incertezas do modelo escolhido (Seção 2.4);

ii) não são considerados os efeitos de superposição na modificação das regiões irradiadas;

iii) nenhum dos dois modelos consegue explicar, mesmo qualitativamente, os desvios de uma dependência linear da quantidade de mistura com a dose de irradiação bem como o comportamento de $d(4Dt)/d\phi$ com F_D observado na presente investigação; e

iv) os parâmetros de ajuste K_1 e K_2 na equação (2.36) foram determinados considerando o efeito da mistura em mais de 20 pares de bicamadas bombardeadas exclusivamente com íons de Xe e $T_S = 77$ K. Por serem estas as condições de irradiação onde o resultado do presente trabalho e a previsão da equação (2.36) apresentam concordância, especulamos sobre a validade restrita daquela equação ao caso de irradiações com íons de Xe . Esta informação estaria implícita nos parâmetros de ajuste, K_1 e K_2 . Isto inclui o sistema Fe/Al entre os sistemas onde o regime TS é dominante.

v) o erro de 5% na quantidade F_D provoca a excursão do ponto experimental ao redor da região delimitada pelas linhas tracejadas na Figura 6.20 (barra vertical). Como os limites desta região foram determinados pela excursão dos pontos experimentais, então também serão modificados. A Figura 6.19 mostra a modificação na posição do ponto experimental relativo aos sistemas Fe/Al e Cr/Al , quando tomamos valores experimentais de ΔH_{mix} .

Uma abordagem alternativa para compreender qualitativamente alguns dos resultados do presente estudo, baseia-se no efeito acumulativo da superposição espacial de cascatas de colisões (SECC). Esta idéia foi originalmente proposta por Dienes e Vineyard [113], tratada analiticamente por Gibbons [114], no contexto da amorfização induzida por irradiação em semicondutores, e mais recentemente por Borges da Costa e Scherer [115] na forma de simulação computacional por método de Monte Carlo investigando a cinética de amorfização induzida por feixe de íons. A próxima seção apresenta alguns resultados do presente trabalho que são discutidos em termos de SECC.

Discussão Final

Dos resultados apresentados até o presente momento ficou estabelecido que as irradiações com gases nobres de Ar^+ (240 keV), Kr^{2+} (480 keV) e Xe^{3+} (900 keV) na bicamada Fe/Al induzem a formação de fases não intermetálicas nos casos em que $T_S = 77$ e 300 K. Com a temperatura do substrato mantida em 500 K, as irradiações com íons de Ar^+ induziram a formação da fase Fe_2Al_5 , enquanto que as irradiações com íons de Kr^{2+} ou Xe^{3+} levaram a formação da fase $FeAl_6$. O diagrama de energia livre do sistema Fe/Al [17] indica que as fases intermetálicas são mais estáveis do que soluções sólidas ou fases amorfas, desde que existam as condições cinéticas adequadas para atingir a fase mais estável.

A análise dos resultados de CEMS, Raios-X e RBS sugerem um efeito combinado de dose de irradiação, ϕ , temperatura do substrato, T_S e número atômico do íon incidente, Z . Com diferentes combinações de ϕ , T_S e Z existe a possibilidade de produzir amostras com características físicas similares. A dose de irradiação, entretanto, parece afetar somente a eficiência do transporte de massa induzido pela irradiação nas amostras mantidas em cada uma das temperaturas inicialmente utilizadas neste trabalho, i.e., 77, 300 e 500 K. Fases intermetálicas são observadas somente à temperatura de 500 K. Estes resultados sugerem que a temperatura em que é mantido o substrato durante a irradiação é o único parâmetro importante para a formação de fases. Com o objetivo de esclarecer estes pontos foram efetuadas [16] investigações mais detalhadas do efeito da dose de irradiação sobre a formação de fases em duas temperaturas intermediárias, i.e. 200 e 400 K, mantendo iguais as outras condições experimentais.

A Figura 6.21 mostra uma seqüência de espectros CEMS para as amostras bombardeadas com $1 \times 10^{16} Ar^+/cm^{-2}$ (Figura 6.21.a - 6.21.d) e $5 \times 10^{16} Ar^+/cm^{-2}$ (Figura 6.21.e - 6.21.h) e temperatura do substrato aumentando de 77 para 500 K.

Seguindo o procedimento descrito na Seção anterior, o espectro da Figura 6.21.a, relativo

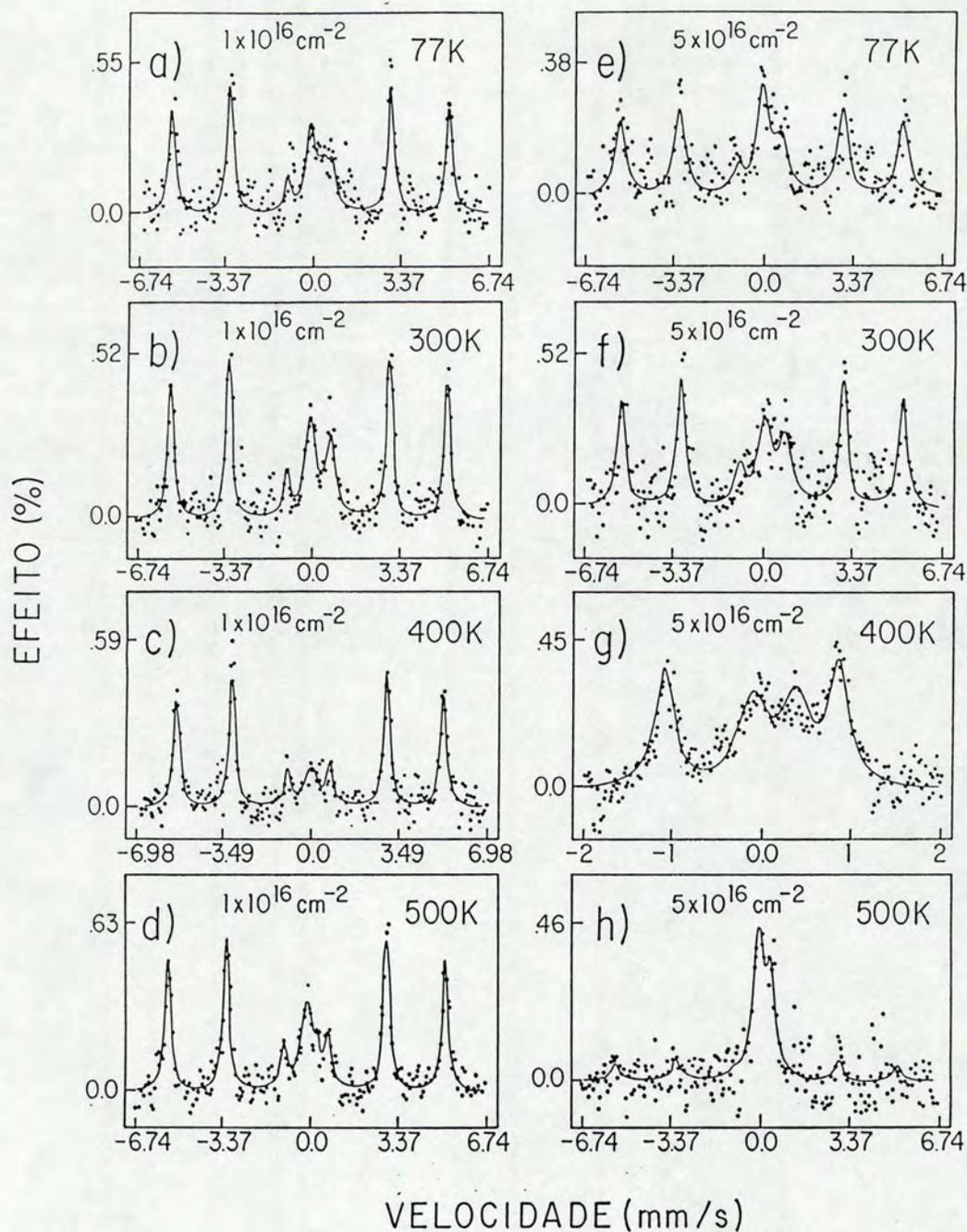


Figura 6.21: Sequência de espectros CEMS para as amostras bombardeadas com 1×10^{16} Ar^+/cm^{+2} (Figura 6.21.a - 6.21.d) e 5×10^{16} Ar^+/cm^{+2} (Figura 6.21.e - 6.21.h) e temperatura do substrato aumentando de 77 para 500 K [16].

a $T_S=77$ K, foi separado em um espectro de seis linhas e dois picos independentes próximos à velocidade zero. O padrão de seis linhas corresponde a fase $\alpha - Fe$. Um dos picos foi identificado como uma solução sólida de Fe em Al e o outro foi atribuído à existência de precipitados de $\gamma - Fe$ na interface Fe/Al . Estas são as mesmas fases encontradas no filme como-depositado. Com uma dose de irradiação de $5 \times 10^{16} Ar^+ / cm^{+2}$ e mesma temperatura do substrato, o espectro da Figura 6.21.e indica a presença das fases $\alpha - Fe$ e um pico que foi atribuído à incorporação de Al em Fe , formando uma fase rica em Al . A maior largura de linha observada na fase $\alpha - Fe$ é indicativa de alguma distribuição no campo hiperfino que, provavelmente, se deve à desordem induzida pela irradiação. Estes resultados mostram a primeira modificação drástica do sistema como um efeito acumulativo da dose de irradiação. O efeito, neste caso, manifesta-se no transporte de matéria. Uma transformação semelhante pode ser obtida mudando-se apenas a temperatura do substrato durante a irradiação. Isto é mostrado nas Figuras 6.21.a e 6.21.b. O espectro correspondente a $\phi = 5 \times 10^{16} Ar^+ / cm^{-2}$ e $T_S = 300$ K (ou 200 K, não mostrado na figura) foi ajustado com as mesmas fases que o espectro da Figura 6.21.e, mudando apenas a concentração relativa de cada uma. O mesmo se aplica ao espectro da Figura 6.21.f.

A outra modificação importante induzida pelo efeito acumulativo da dose é observado na comparação dos espectros das Figuras 6.21.c e 6.21.g. No primeiro espectro não foi possível identificar qualquer fase intermetálica. Entretanto, com o aumento da dose de irradiação de 1×10^{16} para $5 \times 10^{16} Ar^+ / cm^{+2}$ em $T_S = 400$ K, o espectro da Figura 6.21.g, apresentado em velocidade reduzida, mostra duas linhas mais intensas que pertencem às linhas mais internas da fase $\alpha - Fe$ e um dubleto central cujos parâmetros de ajuste correspondem à fase intermetálica Fe_2Al_5 . Esta é a segunda transformação drástica no sistema Fe/Al obtida pela modificação da dose de irradiação e que, neste caso, leva à formação de uma fase intermetálica. Mais uma vez, modificando somente a temperatura do substrato, pode-se obter a mesma transformação (Figuras 6.21.c e 6.21.d). O espectro da Figura 6.21.h mostra que aumentando a dose de irradiação de 1×10^{16} para $5 \times 10^{16} Ar^+ / cm^{+2}$ em $T_S = 500$ K ocorre o consumo quase completo do filme de Fe com o conseqüente aumento na

concentração relativa das fases $\gamma - Fe$ e Fe_2Al_5 .

Estes resultados confirmam a equivalência das diferentes combinações de T_S , ϕ e número atômico do íon incidente para alcançar condições semelhantes de transporte de massa e formação de fases induzidos por irradiação.

O efeito de superposição de cascatas foi utilizado por Godbole et al [93] para explicar resultados experimentais de mistura no sistema Fe/Al que dependem da dose de irradiação. Invoca-se aqui o mesmo efeito para justificar a transformação de fase observada com a técnica CEMS. Inicialmente é necessário lembrar que antes de ocorrer a formação de fases na bicamada Fe/Al , os resultados de tratamento térmico ou IM sempre mostraram a incorporação de Fe em Al e Al em Fe . Com as condições cinéticas adequadas, este efeito de interdifusão fornece a concentração necessária de ambos os elementos para a formação de uma fase intermetálica. Interpretou-se, neste trabalho, que o resultado correspondente à dose de irradiação de $1 \times 10^{16} Ar^+/cm^2$ na Figura 6.21.c representa o efeito de mistura devido a eventos de cascatas isoladas. Neste caso, as cascatas (ou subcascatas) não se superpõem, ao menos com um número apreciável de superposições que possam levar o transporte de massa a atingir as concentrações adequadas à formação de uma fase intermetálica estendida por toda a amostra. No caso de irradiação com $5 \times 10^{16} Ar^+/cm^2$ forma-se a fase Fe_2Al_5 . Isto sugere a existência de uma dose limite para que se façam sentir os efeitos de superposição espacial de cascatas de colisões. Acima desta dose a região do espaço cuja espessura é limitada pela função de distribuição espacial de cascatas é completamente coberta por eventos deste tipo. Este efeito de preenchimento do espaço permite ao sistema alcançar uma fase rica em alumínio, que é a condição necessária para a formação de fase intermetálica.

Simulações computacionais no trabalho de Seidman et al [116] mostram que com o aumento do número atômico do íon incidente sobre um mesmo alvo, são geradas regiões localizadas que apresentam aumento na densidade de defeitos (ver Figura 6.22). Quando o íon incidente possui baixo número atômico, a região modificada se estende sobre um grande volume mas com uma fração muito grande permanecendo não modificada pelo processo de

irradiação. Aplicando estes resultados às presentes observações, nós esperamos que a dose limite para o preenchimento do espaço no caso de irradiação com íons de Kr^{2+} seja menor do que com íons de Ar^+ . De fato, a Figura 6.23 mostra a formação da fase intermetálica $FeAl_6$ (o dubleto central no espectro) na amostra irradiada com $1 \times 10^{16} Kr^{2+}/cm^2$ na temperatura do substrato de 400 K.

O efeito de modificação de uma dada região da amostra devido à superposição espacial das cascatas de colisões na amostra foi discutido com base em resultados obtidos em altas temperaturas, onde as modificações efetuadas pela passagem do íon primário não ficam restritas a região da cascata, mas podem migrar por ativação térmica. No que segue, estendeu-se a aplicação de SECC ao limite de baixa temperatura para justificar o comportamento qualitativo de alguns dos resultados desta investigação, bem como de outros resultados em IM que aparecem na literatura.

O conceito de SECC justificou os desvios de um comportamento linear entre a quantidade de mistura e a dose de irradiação (Seção 2.3). O comportamento em doses baixas ($\phi < 10^{15} cm^{-2}$) foi associado aos efeitos de cascatas isoladas. Doses muito altas ($\phi > 10^{17} cm^{-2}$) provocam um efeito de saturação na quantidade de mistura. Doses intermediárias ($10^{15} \leq \phi \leq 10^{17} cm^{-2}$) estão associadas à superposição de cascatas cuja razão de concentração de cada elemento, C_{Fe}/C_{Al} , se modifica em função da distância da interface e de modificações prévias nesta mesma região.

Analizando o comportamento dos resultados de eficiência de mistura ($d(4Dt)/d\phi$) para os diferentes íon de gases nobres com base nas simulações de Seidman et al [116] (Figura 6.22) espera-se que a superposição de cascatas formadas por íons leves (Figura 6.22.a) seja menos eficiente para a mistura do que a superposição de cascatas formadas por íons pesados (Figura 6.22.c). Este último caso não difere muito de um caso onde as diferenças de número atômico não são grandes. Em resumo, esperamos que a partir da utilização de um íon suficientemente pesado para formar cascatas densas como as da Figura 6.22.c as modificações impostas na eficiência de mistura sejam mínimas. Isto justifica o comportamento saturante observado na Figura 6.19.

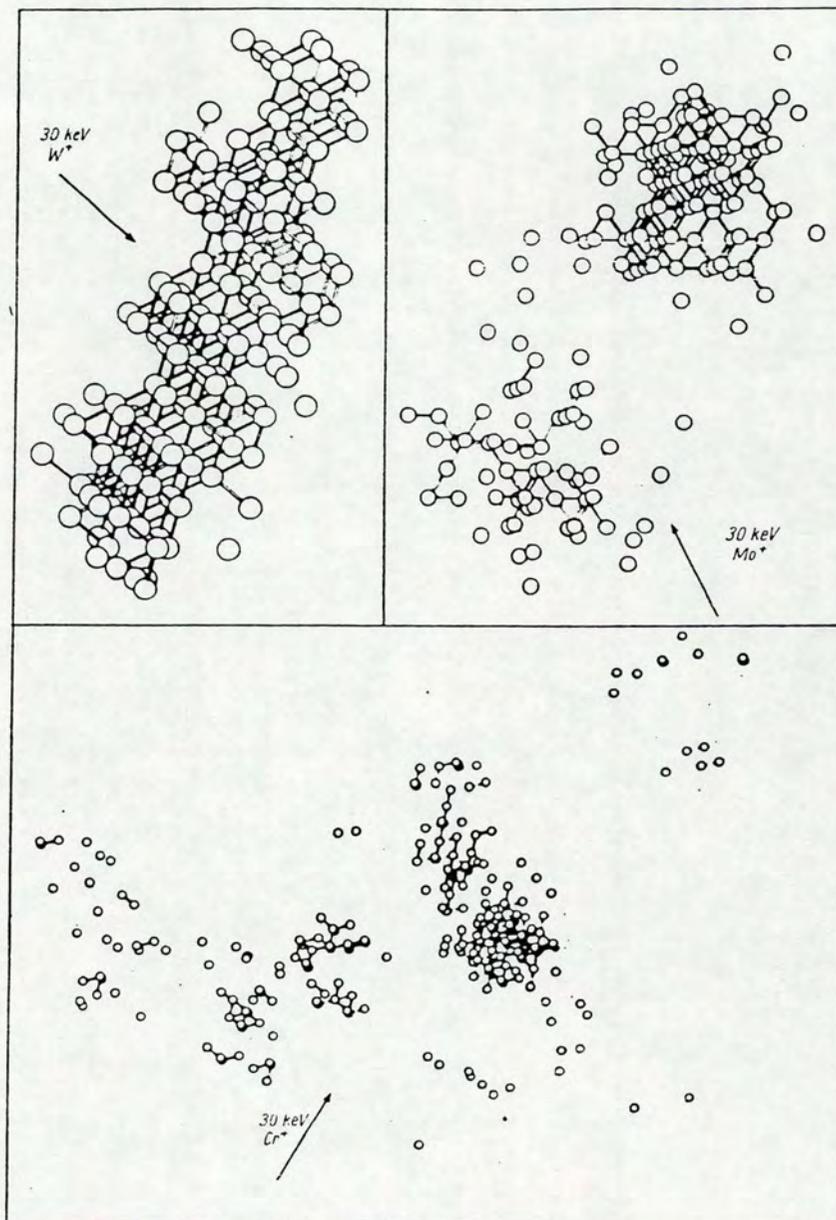


Figura 6.22: Visualização de três cascatas de deslocamento em amostras de tungstênio irradiadas com íons de W^+ , Mo^+ ou Cr^+ com 30 keV. Cada círculo aberto representa uma vacância; A rede ao redor foi omitida para maior clareza. A haste que conecta duas vacâncias é igual a distância entre os primeiros vizinhos mais próximos em tungstênio (0.274 nm). Cada uma das cascatas de deslocamento possui aproximadamente o mesmo aumento [116].

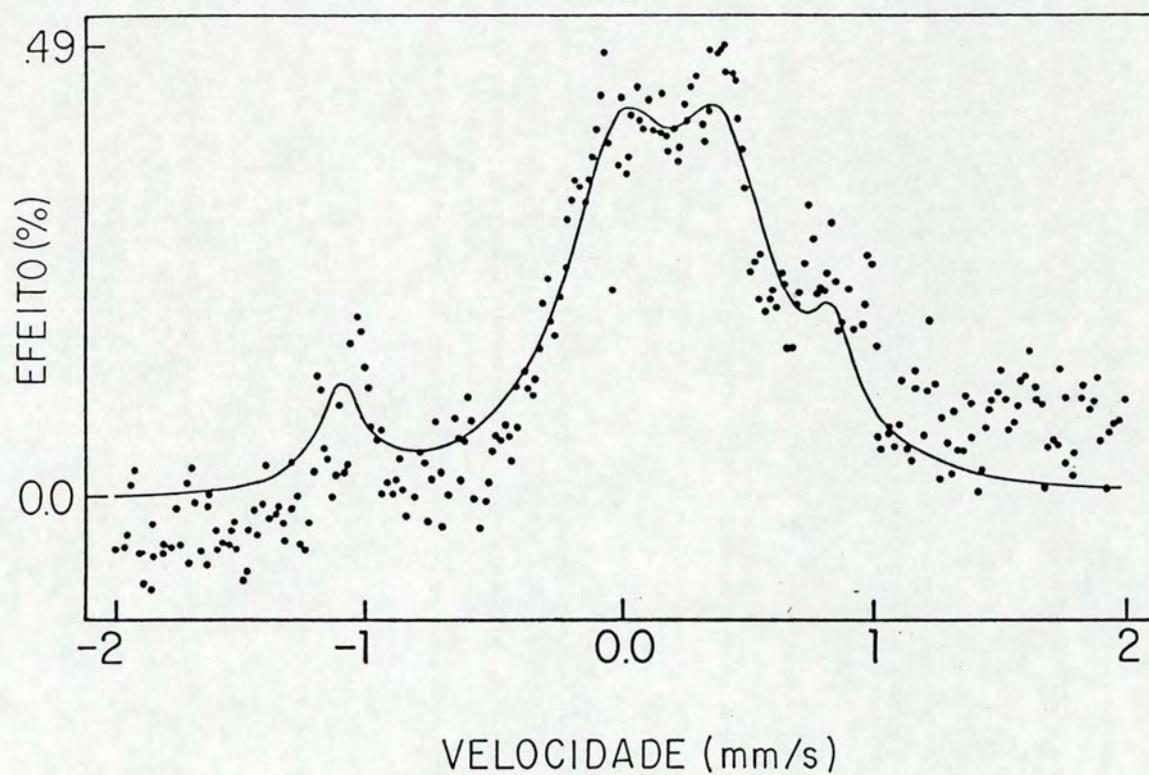


Figura 6.23: Espectro CEMS do sistema Fe/Al mostrando a existência da fase $FeAl_6$ na amostra irradiada com $1 \times 10^{16} Kr^{2+}/cm^2$ na temperatura do substrato de 400 K [16].

Comparando os resultados da presente investigação em estruturas de bicamadas com os resultados da literatura para estruturas de multicamadas, observa-se que, ao contrário do que tem sido inicialmente sugerido [117], a configuração da amostra é um fator determinante na formação da fase induzida pelo bombardeamento iônico. Estes resultados são: i) no sistema Fe/Al , formam-se fases amorfas [118] ou quasi-cristalinas [119] induzidas por IM em amostras do tipo multicamada, onde a espessura das camadas é ajustada de forma que a composição global da amostra seja $Fe_{20}Al_{80}$. De outro lado, tais fases nunca são encontradas em estruturas de bicamadas; ii) todas as fases quasi-cristalinas obtidas até agora por IM resultaram do bombardeamento de estruturas de multicamadas.

Mais uma vez recorre-se à hipótese de SECC para justificar estes resultados. A entrada de um íon primário induz a formação de uma cascata de colisões, provocando forte rearranjo dos átomos nesta região. Entretanto, a razão de concentração, C_A/C_B , de cada elemento dentro desta região vai depender da localização da cascata em relação à interface, no caso de uma bicamada. Existirá também uma dependência no número de intersecções entre regiões previamente modificadas por outros íons incidentes, i.e., o transporte de massa para longe da interface da bicamada será determinado pela distribuição espacial de cascatas de colisões. A razão de concentração modifica-se com a profundidade. Em estruturas de multicamadas a cascata sempre vai englobar mais de uma camada independente de sua localização, mantendo fixa a razão C_A/C_B . Uma vez que a espessura de cada camada determina a concentração global da amostra e esta concentração não é modificada pelo processo de irradiação, justifica-se a observação de fases amorfas ou quasi-cristalinas apenas em estruturas de multicamadas, pois estas fases exigem uma estequiometria muito particular para sua formação.

A argumentação acima também justifica a impossibilidade de aplicação da regras de Liu (Capítulo 3) para a previsão das fases induzidas pelo processo de irradiação a baixas temperaturas em sistemas de bicamadas. A utilização do diagrama de fases de equilíbrio para a previsão da fase a ser formada só é possível quando C_A/C_B permanece constante ao longo de toda a amostra. Os modelos balístico e de cascata termalizada não consideram os

efeitos de superposição. No caso de bicamadas é necessário conhecer a distribuição espacial de cascatas de colisão para determinar a razão C_A/C_B .

Capítulo 7

Conclusões

O fenômeno de mistura atômica induzida por irradiação em estruturas de filmes finos (*IM*) vem sendo estudado de forma sistemática ao longo da última década. Apesar do consenso com relação a algumas observações experimentais, os estudos apresentam grande diversidade nos procedimentos de tratamento e análise de resultados.

No início deste trabalho (Março/87) duas abordagens eram principalmente utilizadas buscando a compreensão do fenômeno. De um lado, o comportamento do sistema sob *IM* era comparado com o que se sabia a respeito de transporte de matéria e formação de fases em estruturas de filmes finos submetidos a tratamentos térmicos convencionais (TA). Um dos objetivos principais destas investigações era a de estabelecer um controle sobre as possíveis fases que o sistema poderia atingir. Com isto seria possível a utilização deste fenômeno em várias áreas tecnológicas (microeletrônica, etc.) para a alteração de propriedades superficiais dos materiais sem modificações extensivas sobre o substrato. De outro lado, iniciava-se uma polarização em direção aos modelos de mistura colisional (CM) e cascata termalizada, propostos para a compreender os mecanismos básicos responsáveis pelo *IM* a baixas temperaturas. Os dois tratamentos privilegiam os efeitos intra-cascata de colisões, embora referindo-se a limites diferentes do tempo de vida da cascata.

O conjunto de resultados de amostras de filmes finos submetidas a TA e utilizadas para a comparação com os resultados desta investigação diferem das comparações encontradas

na literatura em um ponto importante: o conjunto de amostras utilizadas por Teixeira et al no estudo do transporte de matéria e formação de fases induzidas por TA foi confeccionado juntamente com as amostras utilizadas para o estudo do problema análogo sob *IM*. Isto significa dizer que a pressão da câmara, taxa de deposição, temperatura do substrato durante a deposição foram os mesmos para os dois conjuntos de sistemas o que implica em características físicas iguais nestes filmes.

Naquele trabalho, as amostras submetidas a TA, aquecidas diretamente a temperaturas que variaram de 570 a 620 K mostraram que o processo de interdifusão é seguido pela formação de uma fase intermetálica identificada como a fase Fe_2Al_5 . O aquecimento direto a temperaturas que variaram entre 650 e 870 K, induziram a formação da fase $FeAl_6$. O trabalho de Teixeira também mostrou que, por aquecimentos sequenciais ("step-annealings"), a fase Fe_2Al_5 se decompõe a 650 K. Os tratamentos efetuados em 750 e 870 K mostraram que após a decomposição da fase Fe_2Al_5 ocorre a precipitação da fase $FeAl_6$.

O comportamento de mistura e formação de fases na bicamada Fe/Al induzidos por *IM* mostrou várias similaridades com o que foi observado nas amostras submetidas a TA. O fenômeno de *IM*, entretanto, induz a mistura e formação de fases em temperaturas bem menores do que no caso de TA. Estes efeitos ocorrem pela ação combinada de dose de irradiação, temperatura do substrato e número atômico do íon incidente. Amostras com características físicas similares podem ser obtidas através de diferentes combinações entre estes três fatores.

As irradiações com íons de Ar^+ , Kr^{2+} ou Xe^{3+} com a temperatura do substrato mantida em 300 K induziram a formação de um estado intermediário de mistura entre os dois elementos com alta concentração de alumínio. A solubilidade sólida de *Al* em *Fe* é alta (≈ 37 at%) e de acordo com o diagrama de fases deveríamos esperar um espectro CEMS característico de um material ferromagnético (sexteto) para uma solução sólida de *Al* em *Fe*. Entretanto, o processo de irradiação pode induzir a uma concentração suficientemente alta de *Al* (até 30 at%) onde prevalece o caráter paramagnético na forma de uma solução sólida. Este estado intermediário não foi observado nas amostras tratadas termicamente,

onde a mistura era seguida de imediata precipitação das fases.

A combinação de irradiação com temperatura do substrato mais alta (400 e 500 K) induziu a formação da fase Fe_2Al_5 (com íons de Ar^+) ou $FeAl_6$ (com íons de K^{2+} ou Xe^{3+}) de forma análoga ao caso térmico, embora em temperaturas muito menores.

No caso de irradiações efetuadas com íons de Ar^+ e temperatura do substrato mantida em 400 K observamos a existência de uma dose limite a partir da qual a fase Fe_2Al_5 pode ser observada.

A cinética de crescimento da fase Fe_2Al_5 sob TA mostrou que o processo é controlado por difusão onde a espessura da fase reagida aumenta com $t^{1/2}$. Admitindo-se que a dose de irradiação em *IM* faz o papel do tempo em TA, os resultados de CEMS para o crescimento da fase Fe_2Al_5 sugerem uma cinética análoga, isto é, a quantidade relativa desta fase aumenta com $\phi^{1/2}$. Não foi possível determinar a cinética do processo responsável pelo crescimento da fase $FeAl_6$ sob TA devido à sua alta velocidade de precipitação. O mesmo pode ser dito a respeito do crescimento desta fase sob irradiação. A alta velocidade de precipitação no caso de *IM* pode ser atribuída a uma maior concentração de defeitos gerados pela irradiação com os íons de Kr^{2+} ou Xe^{3+} do que com íons de Ar^+ .

A análise quantitativa dos resultados de *IM* iniciou pela dependência da quantidade de mistura com a temperatura. Observou-se a existência de dois regimes distintos. Acima de 200 K, a energia térmica fornecida externamente, através do contato do substrato com uma fonte, faz com que a quantidade de mistura apresente um comportamento fortemente dependente da temperatura do substrato. Embora este comportamento seja esperado por teorias de difusão aumentada por irradiação (RED), os valores de energia de ativação e temperatura crítica para a entrada neste regime estão muito abaixo do previsto por estas teorias. Abaixo de 200 K, a quantidade de mistura apresentou pouca ou nenhuma dependência na temperatura em que foi mantido o substrato durante a irradiação. Em particular, no sistema Fe/Al , a temperatura de 77 K (ou abaixo) é a temperatura onde o fenômeno de mistura induzido apenas pelo processo de irradiação pode ser investigado.

No limite de baixa temperatura investigou-se o comportamento da quantidade de mis-

tura com a dose de irradiação e energia depositada em colisões nucleares pelos íons incidentes e átomos recuantes. Estes resultados foram confrontados com as previsões dos modelos colisional e de cascata termalizada de duas formas: i) comparando o comportamento observado contra o comportamento previsto, em cada modelo, para a quantidade de mistura nos dois parâmetros referidos acima e ii) buscando estabelecer a dominância de um ou outro mecanismo no processo de mistura na forma proposta por Ma et al [75] para combinações de elementos com número atômico médio ao redor de 20. Este é exatamente o caso do sistema Fe/Al .

Tanto o modelo colisional quanto o de cascata termalizada prevêem uma dependência linear entre $4Dt$ e ϕ . Apesar de alguns desvios deste comportamento, principalmente o caso das irradiações com Ar^+ , esta relação foi tomada como verdadeira para a análise dos resultados apresentados neste trabalho. A eficiência de mistura foi definida como a inclinação da reta ajustada aos pontos experimentais. Apesar de não ser esperada nenhuma mistura em dose nula, a opção de não incluir o ponto de origem do gráfico de $4Dt$ versus ϕ no cálculo de ajuste deveu-se às observações de desvios de uma relação linear entre estas quantidades para o caso de baixas doses ($\phi < 10^{15}$ íons/cm²).

A definição pela dominância de um dos regimes propostos para a mistura induzida por irradiação no limite de baixa temperatura ficou para ser determinada pelo comportamento observado entre a eficiência de mistura ($d(4Dt)/d\phi$) e F_D , uma vez que cada mecanismo propõe uma dependência diferente.

Antes de investigar o critério proposto acima, observou-se algumas diferenças entre os valores de F_D encontrados na literatura e aqueles determinados nesta investigação para o sistema Fe/Al . Para compreender a origem destas diferenças efetuou-se um estudo das teorias existentes para a determinação desta quantidade, bem como de uma revisão da importância deste parâmetro em IM . A conclusão foi que a determinação deste parâmetro pode afetar de forma crítica a interpretação dos resultados em IM , devido a incertezas que são originadas: i) nas diferenças existentes entre as teorias escolhidas para a obtenção de $F_D(x)$; ii) certas diferenças existentes entre versões diferentes de uma mesma teoria; e iii)

nas diferentes formas de definir a quantidade F_D , a partir de $F_D(x)$, em posições específicas da amostra.

Com relação particularmente ao item ii) concluiu-se que as simulações efetuadas com o programa TRIM podem gerar valores muito diferentes de F_D , dependendo das tabelas de freamento eletrônico adotadas em cada programa. O comportamento da eficiência de mistura pode apresentar diferentes dependências na energia depositada em colisões nucleares, dependendo da tabela utilizada.

A opção, neste trabalho, foi pela determinação de $F_D(x)$ fazendo uso do programa TRIM-89 (ZBL)-versão cascata. O valor de energia depositada na posição da interface foi definido como a média dos valores de $F_D(x)$ em cada lado da interface.

O comportamento da eficiência de mistura em função de F_D mostrou que o sistema Fe/Al não apresenta nenhuma das formas propostas de dependência entre estas quantidades e o mecanismo responsável pela mistura não pode ser atribuído à predominância de efeitos colisionais ou de cascata termalizada, ao menos nesta forma de análise. Para justificar esta última observação, é importante lembrar que a equação fenomenológica do modelo de cascata termalizada apresenta dois parâmetros livres, K_1 e K_2 , que foram ajustados com dados experimentais relativos a irradiações com íons de Xe . Frente a esta observação pode-se argumentar que a aplicabilidade desta equação pode estar restrita aos sistemas sujeitos às mesmas condições de irradiação. Isto poderia explicar a proximidade do resultados de $d(4Dt)/d\phi$ obtido no presente trabalho para irradiações com íons de Xe^{3+} com a previsão teórica (ver Figura 6.19).

Algumas das observações efetuadas nesta investigação não puderam ser interpretadas em termos dos mecanismos colisional ou de cascata termalizada. Estes dois mecanismos restringem sua atenção aos fenômenos que ocorrem no interior da cascata de colisões. Entretanto, a entrada de cada íon no sistema deve provocar a modificação ou mistura em uma região limitada da amostra. Independente da forma como a mistura ocorre nesta região, devemos esperar que modificações extensas sobre a amostra ocorrerão como consequência de um efeito de superposição das transformações ocorridas no interior destas regiões.

A idéia de que um movimento do tipo aleatório é gerado pela superposição espacial de eventos estatisticamente independentes devidos a cada íon [Dienes-Vineyard] foi aplicada por Banwell e Nicolet para explicar a existência de dois regimes diferentes de dependência da quantidade de mistura na dose de irradiação. No limite de baixas doses, o regime dominante foi atribuído ao efeito de eventos independentes (dependência parabólica na dose), enquanto que doses maiores devem levar à superposição espacial das cascatas de colisões gerando uma dependência linear na dose. Continuando esta linha de argumentação, o aumento da dose de irradiação para valores muito altos deve aumentar muito a probabilidade de superposição das cascatas de colisões e uma vez que estas regiões cobrem apenas uma região limitada do espaço a quantidade de mistura deve apresentar um comportamento de saturação devido à homogeneização da concentração na amostra. Esta abordagem pode ser utilizada para explicar os desvios de uma relação linear entre a quantidade de mistura e a dose de irradiação. A inclinação da reta ajustada com os resultados experimentais depende da faixa de doses escolhida para as medidas, convergindo para valores acima ou abaixo do ponto de origem no limite de dose nula.

A existência de uma dose limite para a formação da fase Fe_2Al_5 sob irradiação com íons de Ar^+ em $T_s = 400$ K foi interpretada com base no efeito de superposição espacial de cascatas de colisão. Naquele caso, o efeito de superposição permitiria atingir a alta concentração de alumínio necessária para a nucleação e formação da fase intermetálica ativadas térmicamente pela temperatura de 400 K.

Considerando que o processo de *IM* fosse dominado pelo efeito puramente estatístico de superposição de cascatas de colisão não se deveria esperar nenhuma forma de dependência no tipo de íon utilizado para a irradiação. Nossos resultados, ao contrário, mostram esta dependência. Em particular, o comportamento do processo de mistura com a temperatura do substrato no sistema Fe/Al depende do íon incidente. A quantidade de mistura permanece constante entre as temperaturas de 77 e 200 K para irradiações com íons de Kr^{2+} e apresenta um aumento nesta quantidade para irradiações com íons de Ar^+ na mesma região de temperatura. As entalpias de ativação aparentes obtidas na faixa de alta tem-

peratura apresentam valores diferentes. De acordo com as teorias de RED, estas entalpias de ativação deveriam depender apenas da energia para migração de vacância e intersticiais, independente da taxa de criação destes defeitos. Este tipo de dependência pode ser uma manifestação não apenas de um processo de superposição de cascatas de colisão, mas do processo de superposição de cascatas com diferentes estruturas de defeitos dependendo da massa e energia dos íons incidentes. Na realidade, diferenças na estrutura de defeitos geradas por diferentes íons no interior de uma cascata de colisões foram observadas por Seidman [116] em simulações de dinâmica molecular.

Por último, o comportamento da eficiência de mistura em F_D apresentou um comportamento do tipo saturante, diferente das previsões teóricas de um modelo colisional ou de cascata termalizada. Fenn-Tye e Marwick [45] também investigaram a dependência de processo de IM na massa do projétil primário e não encontraram nenhuma forma de dependência simples. Seus resultados foram interpretados em termos de uma superposição de subcascatas, isto é, uma modificação na estrutura interna da cascata de colisões. A este respeito, Cheng et al [74] propuseram que pode ocorrer uma transição de uma cascata constituída de regiões fortemente modificadas localmente para uma cascata onde estas subcascatas se superpõem criando uma grande região onde a modificação ocorre globalmente. Estas regiões de modificação global são mais prováveis para íons com grande massa atômica. Desta forma, a eficiência de mistura deve aumentar ao passar de irradiações com íons leves, onde as cascatas geradas apresentam alta densidade de regiões não modificadas para irradiações com íons massivos onde a superposição das subcascatas é mais provável. De outro lado, no limite de alta probabilidade de superposição de cascatas densas, geradas por íons com grande massa atômica, superposições adicionais não deverão modificar a concentração previamente estabelecida em uma dada região da amostra atingida pelos efeitos de irradiação. Esta imagem do processo de mistura induzido pela irradiação pode justificar o comportamento de saturação observado para a eficiência de mistura quando a massa do íon incidente é aumentada.

Referências

- [1] J.F. Gibbons, Nucl.Instr. and Meth., **B21** 23 (1987).
- [2] B.X. Liu, phys. stat. sol. , (a) **94**, 11 (1986).
- [3] D.H. Lee, R.R. Hart, D.A. Kiewit and O.J. Marsh, phys. stat. sol. , **15a** 645 (1973).
- [4] Y.-T. Cheng, A.A. Dow and M. Clemens, Appl. Phys. Lett. , **53** (14), 1346 (1988).
- [5] P. Sigmund and A. Gras-Marti, Nucl.Instr. and Meth. , **182/183** 25 (1981).
- [6] M. Van Rossum, W.L. Johnson and M.-A Nicolet in: Amorphous Metals and Non-Equilibrium Processing, MRS (1984) Ed: M. Von Allmen p.99.
- [7] J.A. Brinkman, J. Appl. Phys. , **25** 961 (1954).
- [8] F. Seitz and J. S. Koehler in: Solid State Physics, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1956), V. 2, p. 305.
- [9] G.H. Vineyard, Radiat. Eff. **29** 245 (1976).
- [10] W.L. Johnson, Y.T. Cheng, M.V. Rossum, and M.A. Nicolet. Nucl.Instr. and Meth. , **B7/8**, 675 (1985).
- [11] L.E. Rehn and P.R. Okamoto, Nucl.Instr. and Meth. , **B39** 104 (1989).
- [12] T.Banwell and M.A. Nicolet, J. Mater. Res., **3** (6), 1072 (1988).

- [13] K.B. Winterbon, P. Sigmund, and J.B. Sanders, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **37** (1970).
- [14] J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon Press, New York, 1985), 2 Vol.
- [15] M.A.Z. Vasconcellos, J.A.T. Borges da Costa, P.L. Grande, S.R. Teixeira, W.H. Schreiner, I.J.R. Baumvol and C. Scherer. *Aceito para publicação em phys. stat. sol.* (1992)
- [16] M.A.Z. Vasconcellos and J.A.T. Borges da Costa. *Hyperfine Interactions* **66(1-4)**, 331 (1991).
- [17] M.A.Z. Vasconcellos, S.R. Teixeira, F.L. Freire Jr., M.C.S. Nobrega, P.H. Dionisio, W. Schreiner, and I.J.R. Baumvol, *Mat. Sci. Eng.* , **A 104**, 169 (1988).
- [18] M.A.Z. Vasconcellos, S.R. Teixeira, P.H. Dionisio, W.H. Schreiner, and I.J.R. Baumvol, *Nucl.Instr. and Meth. A* **280**, 557 (1989).
- [19] M.A.Z. Vasconcellos, J.A.T. Borges da Costa, W. Schreiner, and I.J.R. Baumvol, *phys. stat. sol.* , (**a**) **122** 105 (1989).
- [20] M.A.Z. Vasconcellos, J.A.T. Borges da Costa, W. Schreiner, and I.J.R. Baumvol, *Nucl.Instr. and Meth.* , **B37/38**, 653 (1989).
- [21] S.R. Teixeira, P.H. Dionisio, M.A.Z. Vasconcellos, E.F. da Silveira, W. Schreiner, and I.J.R. Baumvol, *Mat. Sci. Eng.* , **96**, 279 (1987).
- [22] M.A.Z. Vasconcellos, J.A.T. Borges da Costa, W. Schreiner, and I.J.R. Baumvol, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 513 (1989).
- [23] J.A.T. Borges da Costa, *Tese de Doutorado - em conclusão* (1991).
- [24] S.J. Kim, M.A. Nicolet, R.S. Averbach and D. Peak, *Phys. Rev. B* , **37**, 38 (1988).

- [25] K.N. Tu, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **15** 147 (1985).
- [26] B. Rauschenbach, M. Posselt and R. Kuchler, *Appl. Phys. A* , **48** 347 (1989).
- [27] R.S. Averback, D. Peak and L.J. Thomson, *Appl. Phys. A* , **39**, 59 (1986).
- [28] R.S. Averback, L.J. Thomson, J. Moyle and M. Shalit, *J. Appl. Phys.* , **53** 1342 (1982).
- [29] C.T. Chang, S.U. Campisano, S. Cannavo and E. Rimini, *J. Appl. Phys.* , **55** (9), 3322 (1984).
- [30] S.J. Kim, D.N. Jamieson, M.-A. Nicolet and R.S. Averback, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **93**, 233 (1987).
- [31] U.G. Akano, D.A. Thompson, W.W. Smeltzer and J.A. Davies, *J. Mater. Res.* **3**, (6), 1063 (1988).
- [32] F. Besenbacher, J. Bottinger, S. K. Nielsen and H. Whittlow, *Appl. Phys. A* , **29**, 141 (1982).
- [33] J. Delafond, S.T. Picraux and J.A. Knapp, *Appl. Phys. Lett.* , **38** (4), 237 (1981).
- [34] R. Fastow, R. Brener, R. Kalish and M. Fizenberg, *J. Appl. Phys.* , **63**(8) 2586 (1988).
- [35] R.J. Gaboriaud, C. Jaouen, J.J. Grob and A. Grob, *Appl. Phys. A* , **41**, 127 (1986).
R.J. Gaboriaud, J.J. Grob and F. Abel, *Nucl.Instr. and Meth.* **B19/20**, 648 (1987).
- [36] S. Matteson, J. Roth and M.-A. Nicolet, *Rad. Eff* **42** 217 (1979).
- [37] M. Nastasi, J.R. Tesmer and J.P. Hirvonen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **93** 215 (1987).
- [38] L.S. Wielunski, B.M. Paine, B.X. Liu, C.D. Lien and M.A. Nicolet, *phys. stat. sol.* , (a) **72** 399 (1982).

- [39] R.S. Averback, P.R. Okamoto, A.C. Baily and B. Stritzker, Nucl.Instr. and Meth. , **B7/8** 556 (1985).
- [40] U.G. Akano, D.A. Thompson, J.A. Davies and W.W. Smeltzer, J. Mater. Res. **3**, (6), 1057 (1988).
- [41] A.J. Barcz and M.A. Nicolet, Appl. Phys. A , **33**, 167 (1984).
- [42] J. Bottinger, S.K. Nielsen and P.T. Thorsen in: Amorphous Metals and Non-Equilibrium Processing, MRS (1984), Ed: M. Von Allmen, p.111
- [43] J. Bottiger, S.K. Nielsen and P.T. Thorsen, Nucl.Instr. and Meth. , **B7/8**, 707 (1985).
- [44] A.J. Barcz, B. M. Paine and M.A. Nicolet, Appl. Phys. Lett. , **44**, 45 (1984).
- [45] I. Fenn-Tye, and A. Marwick, Nucl.Instr. and Meth. , **B18**, 236 (1987).
- [46] S.J. Kim, M.A. Nicolet and R.S. Averback, Nucl.Instr. and Meth. , **B19/20**, 662 (1987).
- [47] R.Y. Lee, C.N. Whang, H.K. Kim and R.J. Smith, Nucl.Instr. and Meth. , **B33**, 661 (1988).
- [48] S. Matteson, B. M. Paine, M.G. Grimaldi, G. Mezey and M.A. Nicolet, Nucl.Instr. and Meth. , **182/183** 43 (1981).
- [49] E. Ma, X.-A. Zhao and M.-A. Nicolet, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **93** 221 (1987).
- [50] B.M. Paine, M.A. Nicolet, R.G. NewCombe and D.A. Thompson, Nucl.Instr. and Meth. , **182/183** 115 (1981).
- [51] B.Y. Tsaur, S. Matteson, G. Chapman, Z.L. Liau and M.-A. Nicolet, Appl. Phys. Lett. , **35**(10) 825 (1979).
- [52] Y.-T.Cheng, M.V.Rossum, M.A. Nicolet and W. L. Johnson, Appl. Phys. A , **45** (2), 185 (1984).

- [53] R.J. Gaboriaud, J. Delage and F. Abel, *J. Less Common Metals*, **145**, 521 (1988).
- [54] M. Van Rossum, Y.-T.Cheng, M.-A Nicolet and W.L. Johnson *Appl. Phys. Lett.* , **46(6)** 610 (1985).
- [55] B. Rauschenbach, K. Hohmuth, R. Kuchler and M. Posselt, *Nucl.Instr. and Meth.* , **B 39** 141 (1989).
- [56] M. Thuillard, T.W. Workmann, E. Kolawa and M.-A Nicolet, *J. Less-Common Metals*, **145** 505 (1988).
- [57] T.W. Workman, Y.-T. Cheng, W.L. Johnson, and M.-A. Nicolet, *Appl. Phys. Lett.* , **50**, 1485 (1987).
- [58] S.R. Teixeira, P.H. Dionisio, E.F. da Silveira, F.L. Freire Jr., W.H. Schreiner and I.J.R. Baumvol, *Mat. Sci. Eng.* **96** 267 (1987).
- [59] W. Pabst. Ion Beam Surface Layer Analysis Ed. O. Meyer, G.Linker and F. Képpeler. Plenum Press. **V1** 211 (1975).
- [60] P.G. Shewmon, Diffusion in Solids, McGraw-Hill, New York, 1978.
- [61] G.J. Dienes and A.C. Damask, *J. Appl. Phys.* **29** (12), 1713 (1958).
- [62] P.C.T. D'Agello and C. Scherer. Submetido a publicação.
- [63] Y.-T. Cheng, X.-A Zhao, T. Banwell, T.W. Workman, M.-A. Nicolet and W.L. Johnson, *J. Appl. Phys.* , **60**, 2615 (1986).
- [64] B. Rauschenbach, *phys. stat. sol.* , (a) **102** 645 (1987).
- [65] R.S. Averbach, *Nucl.Instr. and Meth.* , **B15**, 675 (1986).
- [66] P.K. Haff and Switkowski, *J. Appl. Phys.* , **48** (8), 3383 (1977).
- [67] H.H. Andersen, *Appl. Phys.* , **18**, 131 (1979).

- [68] M.W. Thompson. Defects and Radiation Damage in Metals Cambridge. 1969.
- [69] P. Sigmund and A. Gras-Marti, Nucl.Instr. and Meth. , **168** 389 (1980).
- [70] J. Lindhard, M. Scharff and H.E. Schiott, Mat. -Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk, **36** 1 (1968).
- [71] D.A. Thompson, Rad. Eff. ,**56** 105 (1981).
- [72] A.R. Miedema, Philips Tech. Rev., **36**, 217 (1976).
- [73] C. Kittel Introduction to Solid State Physics 5th Ed. (Wiley, New York, 1976).
- [74] Y.-T. Cheng, Materials Modification by High Fluence Ion Beams, Eds. R. Kelly and M. Fernanda da Silva, Kluwer Ac. Publ. (1989) p. 191.
- [75] E. Ma, T.W. Workman, W.L. Johnson, and M.-A. Nicolet, Appl. Phys. Lett. , **54(5)** 413 (1989).
- [76] W.L. Johnson, Materials Modification by High-Fluence Ion Beams, Eds. R. Kelly and M. Fernanda da Silva, Kluwer Acad. Publ. 405 (1989).
- [77] P. Borgesen, R.E. Wistrom, H.H. Johnson and D.A. Lilienfeld., J. Mater. Res. **4 (4)**, 821 (1989).
- [78] T. Diaz da la Rubia, R.S. Averback, R. Benedek and W.E. King, Phys. Rev. Lett. , **59**, 1930 (1987).
- [79] R.S. Averback and D. Peak, Appl. Phys. A , **38**, 139 (1985).
- [80] J.P.Biersack and L.G. Haggmark, Nucl.Instr. and Meth. , **174**, 257 (1980).
- [81] B.X. Liu, W.A. Johnson, M.A. Nicolet and S.S. Lau, Nucl.Instr. and Meth. , **209/210**, 229 (1983).
- [82] J.A. Alonso and S. Simozar, Solid State Comm. , **48 (9)**, 765 (1983).

- [83] B.X. Liu, E. Ma, J. Li and L. J. Huang, Nucl.Instr. and Meth. , **B19/20** 682 (1987).
- [84] J. Hirvonen and J. Raisanen. J. Appl. Phys. , **53**, 3314 (1982).
- [85] A.B. Campbell, B.D. Sartwell and P.B. Needham Jr., J. Appl. Phys. , **51** 283 (1980).
- [86] K.I. Hirano, R.P. Agarwala and M. Cohen. Acta. Metal. , **16** 69 (1968).
- [87] W.B. Alexander and L.M. Slifkin, Phys. Rev. B , **1** (1970) 3274.
- [88] G.M. Hood, Phil. Mag. , **21** 305 (1970).
- [89] R.W. Balluffi and J. M. Blakely, Thin Solid Films , **25** 363 (1975).
- [90] S.P. Murarka, M.S. Anand and R.P. Agarwala. Acta Metall. **16** 69 (1968).
- [91] R.S. Preston. Metallurgical Transactions , **3** 1831 (1972).
- [92] M. Nastasi, R. Fastow, J Gyulai, J.W. Mayer, S.J. Plimpton, E.D. Wolf and B.M. Ullrich, Nucl.Instr. and Meth. , **B 7/8** 585 (1985).
- [93] V.P. Godbole, S.M. Chandhari, S.V. Ghaisas, S.M. Kanetkar, S.B. Ogale and V.G. Bhide, Phys. Rev. B , **31**, 5703 (1985).
- [94] R.J. Gaboriaud and M.A. Nicolet, Ann. Phys. Fr., **8** 563 (1983).
- [95] S. Nasu, U. Gonser and R.S. Preston. Jornal de Physique, **Colloque C1, Supplement au n. 1, Tome 41**, C1-385 (1980).
- [96] C.A. Stickels and R.J. Bush. Metall. Trans. , **2** 2031 (1971).
- [97] S.R. Teixeira, C.A. dos Santos, P.H. Dionisio, W. Schreiner, and I.J.R. Baumvol, Mat. Sci. Eng. , **96**, 285 (1987).
- [98] O. Kubaschewski. Binary Phase Diagrams (Springer-Verlag. Berlim, Heidelber - New York. 1982).

- [99] E.H. Hollingsworth, G.R. Frank Jr. e R.E. Willet. *Trans. Metall. Soc. AIME* , **224** 188 (1962).
- [100] S.R. Teixeira, F.L. Freire, Jr., and I.J.R. Baumvol, *Appl. Phys. A* , **48**, 481 (1989).
- [101] W.K. Chu, J.W. Mayer and M.A. Nicolet *Backscattering Spectrometry* Academic Press, New York, 1978.
- [102] L.I. Maissel.
Electrical Properties of Metallic Thin Films. Handbook of Thin Film Technology
Ed. L.I. Maissel and R. Glang. McGraw Hill.
- [103] B.D. Cullity *Elements of X-Ray Diffraction* Addison-Wesley, 1967.
- [104] M.T.X. Silva. *Aplicação do efeito Mössbauer à análise de amostras de basalto.* Dissertação de Mestrado em Física. Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS. Porto Alegre. 1977.
- [105] M.J. Tricker. *Mössbauer Spectroscopy and its Chemical Application.* Ed. J.G. Stevens and A.K. Shenoy. *Adv. Chem. Ser.* **194** 63 (1981).
- [106] Z.W. Bonchev, A. Jordan and A. Minkova. *Nucl.Instr. and Meth.* , **70** 36 (1969).
- [107] C. Jaouen, J. P. Eymery, E.L. Mathe and J. Delafond, *Mat. Sci. Eng.* **69** 483 (1985).
- [108] W.B. Pear-
son. *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys* Pergamon Press, p.359 (1958).
- [109] P.J. Schurer, B. Koopmans, F. van der Woude and F. Bronsveld. *Solid State Comm.* , **59(9)** 619 (1986).
- [110] L. Thomé, C. Jaouen, J.P. Riviere and J. Delafond. *Nucl.Instr. and Meth.* , **B19/20** 554 (1987).
- [111] R.A. Dunlap and K. Dini, *Can. J. Phys.* , **63** 1267 (1985).

- [112] F.-R. Ding, P.R. Okamoto and L.E. Rehn, Nucl.Instr. and Meth. , **B39** 122 (1989).
- [113] G.J. Dienes and G.H. Vineyard, Radiation Effects in Solids (Interscience, London, 1957).
- [114] J.F. Gibbons, Proc. IEEE, **60(9)** 1062 (1972).
- [115] J.A.T. Borges da Costa and C. Scherer. Workshop on Computacional Physics and Cellular Automata (Ed. A. Pires, D.P. Landau and H. Herman. Word Scientific - Singapore. p. 169 (1989).
- [116] D.N. Seidman, R.S. Averback, and R. Benedek, phys. stat. sol. , (**b**) **144** 85 (1987).
- [117] L.S. Hung and J.W. Mayer, Nucl.Instr. and Meth. , **B7/8** 676 (1985).
- [118] D.A. Lilienfeld, L.S. Hung and J.W. Mayer, Nucl.Instr. and Meth. , **B19/20** 1 (1987).
- [119] B.X. Liu, G.A. Cheng and C.H. Shang, Phyl. Mag. Lett. , **55(6)** 265 (1987).