

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ALTERAÇÕES NA CONCENTRAÇÃO DE SÓDIO EM β -ALUMINAS
IRRADIADAS POR ÍONS ENERGÉTICOS

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL
DE SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

Cíntia Aguiar de Paula

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
ABRIL DE 1994

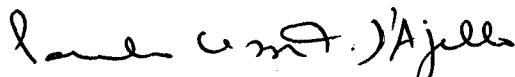
**ALTERAÇÕES NA CONCENTRAÇÃO DE SÓDIO EM β'' -ALUMINAS
IRRADIADAS POR ÍONS ENERGÉTICOS**


CÍNTIA AGUIAR DE PAULA

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

MESTRE EM CIÊNCIAS

especialidade Física e aprovada em sua forma final pelo programa
de Pós-Graduação.




Prof. Dr. Paulo César T. D'Ajello - Orientador 



Prof. Dr. Wagner Figueiredo - Coordenador do Curso

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Paulo César T. D'Ajello (DF-UFSC) - Orientador



Prof. Dr. Paulo Henrique Dionísio (IF-UFRGS)



Prof. Dr. André A. Pasa (DF-UFSC)

... Como é estéril a certeza de quem vive sem amor.

(Cazuza)

Dedico este trabalho ao

Gilberto e a Gabriele

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Paulo César T. D'Ajello, por sua competência e compreensão na orientação do trabalho; por sua amizade; enfim, por seu exemplo.

Ao Professor Wagner Figueiredo por seu incentivo e amizade.

Ao Gilberto meu esposo, e a minha filha Gabriele por tudo.

Aos meus Pais por todo o apoio e exemplo de vida. A eles minha eterna gratidão.

Aos amigos do curso de Pós-Graduação em Física.

À Sônia, secretária do Curso de Pós-Graduação em Física, por seu auxílio e amizade.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

I	INTRODUÇÃO	01
II	EFEITOS ASSOCIADOS A IRRADIAÇÃO DA MATÉRIA POR ÍONS PESADOS	06
II.1	MISTURA POR BOMBARDEAMENTO IÔNICO	10
II.2	PROCESSOS COLISIONAIS DE MISTURA	13
II.3	DIFUSÃO AUXILIADA POR RADIAÇÃO	18
II.4	EROSÃO SUPERFICIAL - "SPUTTERING"	22
II.5	IONIZAÇÃO DO MATERIAL POR PASSAGEM DE ÍON ENERGÉTICO	24
III	DIELÉTRICOS IRRADIADOS	29
III.1	CARACTERÍSTICAS GERAIS	30
III.1.a	CAMPO ELÉTRICO EM DIELÉTRICOS	33
III.1.b	CONDUTIVIDADE IÔNICA	35
III.2	DIELÉTRICOS IRRADIADOS POR ELÉTRONS E PRÓTONS	39
III.2.a	FATOS EXPERIMENTAIS	40
III.2.b	MODELAGEM TEÓRICA	48
III.3	DIELÉTRICOS IRRADIADOS POR ÍONS PESADOS	53
III.4	CONSIDERAÇÕES GERAIS	57

IV ALTERAÇÕES NA CONCENTRAÇÃO DE Na EM β''-ALUMINAS	
IRRADIADAS POR ÍONS ENERGÉTICOS	64
IV.1 PROCEDIMENTOS NUMÉRICOS	68
IV.2 MIGRAÇÃO DO Na SUPONDO D, μ e E FUNÇÕES DA POSIÇÃO	75
1° CASO	79
2° CASO	82
3° CASO	83
IV.3 CAMPO ELÉTRICO PROPORCIONAL A DENSIDADE DE ENERGIA	90
V DISCUSSÕES GERAIS E CONCLUSÕES	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

RESUMO

Desenvolvemos um estudo sobre as β'' -Aluminas irradiadas por íons energéticos pesados. Enfatizamos a relação entre os efeitos produzidos nos sólidos pela radiação e os parâmetros que quantificam o fenômeno representado pela alteração temporal na concentração do sódio. Adotamos a suposição de que as alterações de concentração decorrem dos seguintes mecanismos: a) Difusão Auxiliada por Radiação; b) Migração assistida por campo elétrico e, c) Desprendimento ("sputtering") preferencial do sódio na superfície da amostra.

Definindo o coeficiente de difusão em termos da concentração e mobilidade dos defeitos pontuais, verificamos ser irrelevante, para o tratamento do fenômeno, considerar que as variações dos perfis de concentração afetam a difusividade do elemento alcalino. Trabalhamos com duas expressões para a função campo elétrico, demonstrando que sua forma determina fortemente as oscilações na concentração de sódio, verificadas por experimentos com os quais comparamos nossos resultados.

ABSTRACT

Studying β'' -Alumina bombarded by heavy energetic ions we describe sodium compositional changes promoted by irradiation as due to three main processes: a) Radiation Enhanced Diffusion; b) field assisted migration of the alkali by an electric field which is a function of depth and c) a preferential ejection of alkali atoms from the surface.

Relating diffusivity, mobility and electric field to defect concentration and ionization which are direct consequences of irradiation, we verify how sensitive is the sodium profile concentration to the form of the electric field. We compare our results with experimental ones.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Em meados da década de 80, o processo de difusão do sódio durante a irradiação de vidros por elétrons com energias da ordem de 1 KeV era frequentemente observado mas não era compreendido, tanto do ponto de vista teórico como experimental [1,2,3] . Três procedimentos experimentais avaliáveis, na época, podem ser resumidos da seguinte forma:

i) A evolução temporal da concentração de sódio na superfície de vidros irradiados por elétrons, obtida por espectroscopia Auger. Nesses estudos, o sinal Auger do sódio permanecia constante inicialmente para baixas densidades de corrente, dependendo da temperatura, e então, após um tempo chamado de incubação o sinal decrescia.

ii) O perfil de concentração do sódio determinado, após bombardeamento com elétrons, por meio de análise de reação nuclear. Nesses casos, a diminuição do sódio em camadas próximas à superfície era acompanhado por um acúmulo do metal alcalino em profundidades comparáveis com o alcance médio dos elétrons.

iii) O desprendimento de íons de sódio detectados por um filtro de massa, em vidros expostos a feixes de elétrons. O desprendimento mostrava-se relevante a densidades de corrente maiores que $5 \times 10^{-9} \text{ Acm}^{-2}$, para energia de irradiação no intervalo 1 - 4 KeV.

Muitos mecanismos foram propostos para explicar o fenômeno e experimentos sistemáticos foram desenvolvidos [4,5,6,7]. Esses estudos determinaram a convicção de que três efeitos básicos contribuíam para a difusão do sódio em dielétricos irradiados por elétrons e prótons: a) Difusão Auxiliada por Radiação; b) Migração assistida por Campo Elétrico e; c) Erosão ("Sputtering") preferencial do sódio na superfície da amostra.

Com base nesses argumentos Miotello, Mazzoldi e outros desenvolveram um esquema teórico que ajustava curvas teóricas aos dados experimentais, mediante manipulação arbitrária dos parâmetros que definiam o campo elétrico, a mobilidade dos íons e o coeficiente de difusão dos mesmos [1,4]. Apesar do sucesso desses ajustes, que auxiliavam na compreensão do fenômeno, muitas questões permaneciam pouco claras; por exemplo, a origem do campo elétrico que se estabelecia no interior dos dielétricos durante a irradiação. Embora explorando argumentos apresentados por Usher

em 1981 [8] que ordenava razões físicas responsáveis pelo fenômeno, não se entendia claramente a razão pela qual o campo teria uma dependência linear com a profundidade, como proposto nesses ensaios. Também não ficava esclarecido como o coeficiente de difusão podia aumentar tanto, em magnitude, quando mantinha-se as amostras à temperatura do nitrogênio líquido. A relação entre concentração de defeitos, coeficiente de difusão e mobilidade iônica não era estabelecida.

Mais recentemente [9,10,11], os sistemas considerados passaram a ser irradiados por íons energéticos pesados. A apresentação dos trabalhos de Freire Jr. (1991) [10] e C. A. Achete e col. (1991) [9], onde foram divulgadas alterações provocadas no perfil de concentração do sódio após irradiação com Ar^+ a temperatura ambiente, serviu como motivação a este trabalho. Com os dados experimentais, era possível conceber uma teoria que relacionasse, de forma clara, como os efeitos decorrentes da penetração dos íons na matéria estariam associados aos parâmetros até então definidos de forma confusa, como referenciamos.

Pareceu-nos ser possível exercitar algumas proposições quanto à dependência das funções que definem o campo elétrico e a constante difusiva nessas situações. Comparações dos resultados teóricos com os dados dos experimentos poderiam, então, indicar de forma mais precisa os mecanismos (e os argumentos físicos que os justificam) que se apresentam relevantes na descrição do fenômeno.

Com esses objetivos, iniciamos os estudos que resultaram nesta dissertação, esquematizada na seguinte forma:

No Capítulo II, apresentamos os diversos efeitos associados à irradiação da matéria por íons energéticos. Inicialmente estudam-se os processos básicos de interação íon-sólido bem como as modificações dos materiais devido a estas interações. Atribuímos ênfase a alguns processos tais como difusão auxiliada por radiação, "sputtering" e ionização do material, pois estes serão considerados relevantes para descrever a difusão do sódio nos dielétricos irradiados.

No Capítulo III, apresentamos o comportamento de dielétricos quando irradiados por íons energéticos (prótons, elétrons e íons pesados), explorando o mecanismo de transporte de cargas, a condutividade iônica, a polarização e o campo elétrico no interior desses dielétricos. Analisamos alguns resultados experimentais e possíveis modelagens teóricas para os mesmos, observando as diferenças existentes entre sistemas irradiados por partículas diferentes. Ainda nesse capítulo estabelecemos relações entre o objetivo desta dissertação e os assuntos desenvolvidos no capítulo II.

No Capítulo IV, as alterações nos perfis de sódio em β'' -Aluminas irradiadas por íons pesados são estudadas. Iniciamos com uma descrição da estrutura cristalina da β'' -Alumina e apresentação dos dados que serão relevantes. Interessamo-nos fundamentalmente explorar parâmetros como o coeficiente de difusão, a mobilidade e o campo elétrico. Assim, uma vez

delineado o problema, passamos a variar estes parâmetros obtendo resultados que são comparados aos experimentais.

No Capítulo V, apresentamos discussões e as conclusões deste trabalho.

CAPÍTULO II

EFEITOS ASSOCIADOS A IRRADIAÇÃO DA MATÉRIA POR ÍONS PESADOS

Quando um feixe de partículas energéticas carregadas (projéteis) é dirigido para a superfície de um sólido, ocorrem interações destas com os átomos estacionários (átomos alvo) próximos à superfície do sólido. A penetração do íon no material induz a relocação dos átomos alvo próximos à superfície e a emissão de partículas; também ocorre emissão de radiação a partir da superfície. Esses fenômenos são consequência da deposição de energia do íon ao longo de sua trajetória de penetração no sólido.

A transferência da energia do projétil ao alvo pode ser descrita, basicamente, por dois processos que chamamos: colisões nucleares e colisões eletrônicas. E podem ser apreciados em forma esquemática na figura II.1.

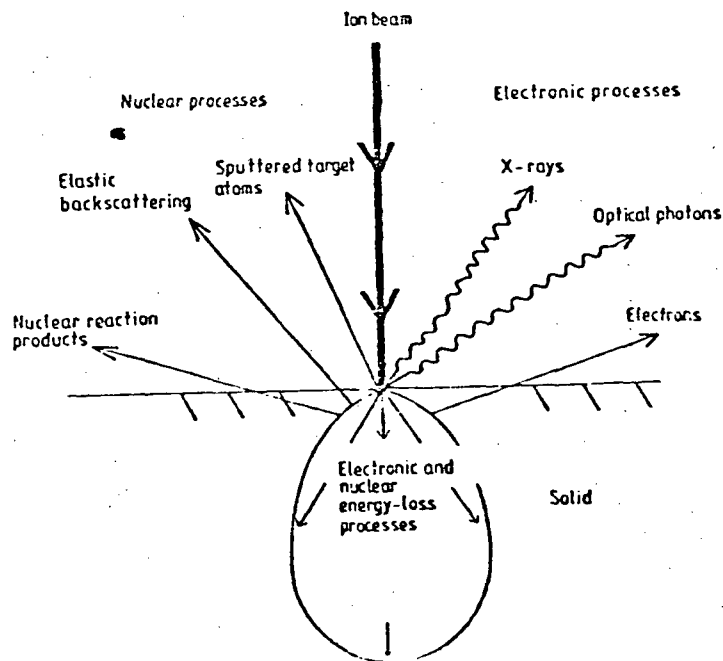


FIGURA II. 1 - Processos básicos de interação íon-sólido [12].

Chamaremos colisões nucleares aquelas em que há interação partícula - núcleo, e as colisões eletrônicas aquelas em que a interação se dá entre o projétil e os elétrons mais externos ligados aos átomos da rede.

Neste capítulo trataremos, em grande parte, dos processos que implicam em alterações composicionais das amostras irradiadas. Estes estão associados às colisões ditas nucleares. Somente um processo, associado às colisões eletrônicas, o de ionização do material irradiado, será considerado. Em regiões mais internas da amostra irradiada, diferentes tipos de efeitos se manifestam. Esses efeitos apresentam-se esquematizados na figura II.2 e basicamente são eles que constituem os processos responsáveis pelas modificações na composição e estrutura dos materiais. Entre esses processos estão: a implantação iônica, a

produção de danos estruturais, o "sputtering" e a mistura atômica dos elementos componentes da amostra.

Podemos, de forma breve, discriminar cada um desses processos [12].

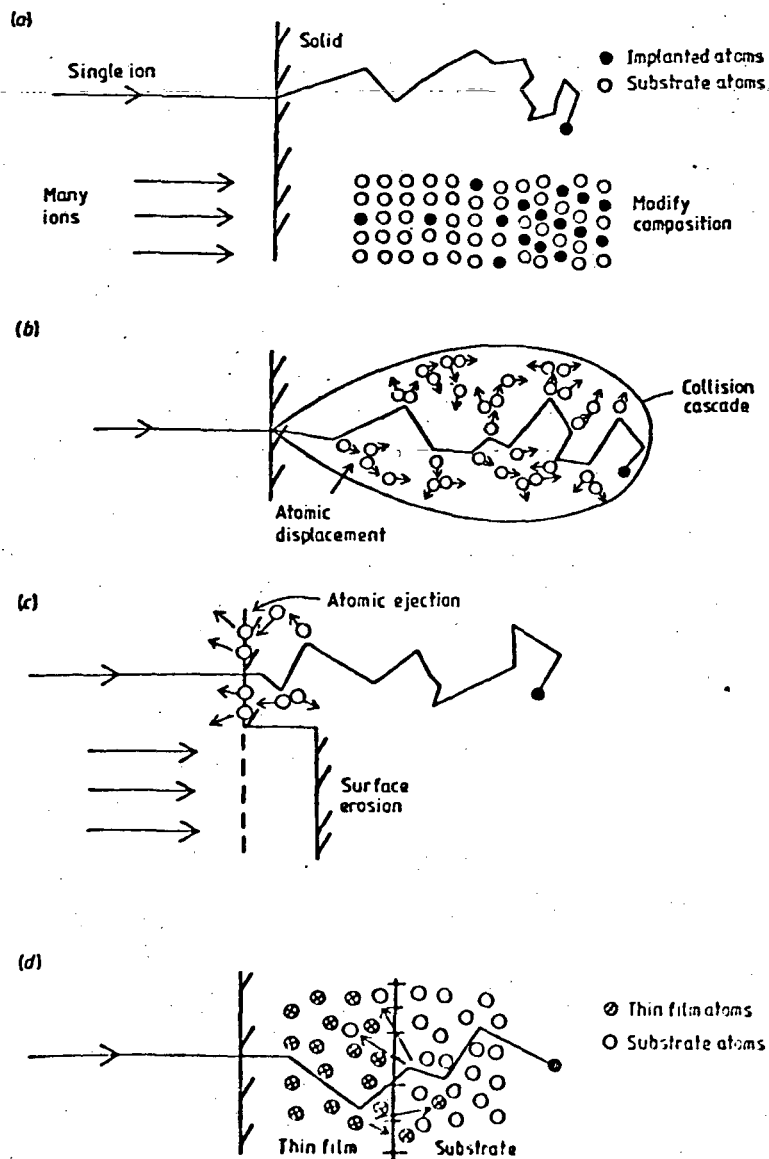


FIGURA II. 2 - Processos básicos de modificações de materiais: ⊙, Átomos implantados; ○, Átomos do substrato; ⊗, Átomos do filme. (a)implantação; (b)danos; (c)"sputtering"; (d)mistura. Extraído da referência [12]

A implantação iônica (figura II.2.a) altera a composição próximo à superfície em consequência da deposição de átomos estranhos dentro do sólido. Os projéteis (ions implantados), que se distribuem no material em função da energia do ion e da relação massa do ion - massa do substrato, podem, dependendo do intervalo de temperatura no qual se realizam os experimentos, sofrer um processo de difusão e também originar a formação de novas fases por reações metalúrgicas.

Os danos estruturais ou defeitos produzidos no alvo estão relacionados às colisões nucleares que deslocam os átomos da rede desde seus sitios (figura II.2.b). Um único ion pesado pode deslocar vários átomos da rede em um volume vizinho a sua trajetória; estes por sua vez, postos em movimento, deslocam outros átomos que deslocarão outros e assim por diante, gerando uma cascata de colisões que define a distribuição dos defeitos.

O "sputtering" (figura II.2.c) é um processo determinado por uma sequência de colisões puramente balísticas de tal forma que o resultado é a ejeção de um ou mais átomos alvo próximos a superfície. Dessa forma, o bombardeamento contínuo provoca um desgaste (erosão) sistemático na superfície do material.

A mistura atômica (figura II.2.d) ocorre quando os átomos do sólido são transportados, ou migram. Este transporte se dá através de diferentes processos físicos, dependendo das condições em que se efetua a irradiação, como veremos a seguir.

II.1 - MISTURA POR BOMBARDEAMENTO IÔNICO

Embora não estejamos interessados especificamente no processo de mistura que resulta da irradiação de materiais, o fenômeno descrito na introdução desta dissertação envolve fluxo de matéria de maneira semelhante ao que acontece quando se focaliza o fenômeno da mistura atômica. Nesse sentido, é interessante detalhar um pouco as características dos processos de mistura em sólidos irradiados.

A irradiação de um sólido com partículas energéticas produz o deslocamento de muitos átomos desde os sítios de rede que ocupam em um arranjo cristalino. Esses deslocamentos, em consequência, implicam num rearranjo de átomos que estabelece um processo de mistura comumente referenciado como " Ion Beam Mixing" (IBM).

Os processos de mistura assim desenvolvidos podem ser classificados, com relação às características do transporte de matéria, como sendo devidos a efeitos colisionais e efeitos difusivos.

No regime colisional, três processos podem induzir mistura:

1) implantação por recuo, na qual os átomos do alvo são relocados

como resultado de colisões diretas; ii) mistura na cascata, devido ao movimento atômico dentro da região da cascata de colisão na interface; iii) cascata de deslocamento ou "Thermal Spike".

No regime difusivo, a mobilidade dos defeitos produzidos pela radiação, a uma temperatura fixa, pode levar a considerável transporte de massa. As mudanças na composição que resultam deste processo dependem de muitos fatores, entre eles a natureza, distribuição e mobilidade dos defeitos produzidos pela radiação; dependem também: dos coeficientes de difusão dos vários elementos constituintes, dos gradientes de concentração, das forças químicas para formação de compostos, e da distribuição dos sumidouros de defeitos (superfícies, contornos de grão e defeitos estendidos). A interrelação desses fatores é complexa e depende criticamente da temperatura de bombardeamento, do íon e do fluxo iônico.

Fixando-se o íon e o fluxo iônico e variando a temperatura da amostra, observa-se que as reações induzidas por irradiação iônica manifestam a existência de dois regimes (Figura II.3): i) a baixas temperaturas ($T < T_A$), onde se verifica que a mistura depende pouco de T e pode ser explicada por processos colisionais; ii) a altas temperaturas ($T > T_A$), onde observa-se que IBM depende de T , ocorrendo então transporte atômico caracterizado pela difusão auxiliada por radiação (RED).

Obviamente, estas classificações determinam as características gerais dos processos de mistura conforme o

intervalo de temperatura a que se mantém a amostra irradiada. Na realidade, a mistura iônica sempre será consequência da contribuição de cada um dos tipos de mistura referenciados acima, variando unicamente a importância de cada processo de acordo com as circunstâncias experimentais nas quais os acontecimentos se desenvolvem.

A seguir, numa descrição bastante sumária, consideraremos cada um dos processos envolvidos no regime colisional (parágrafo II.2) e no regime difusivo. Assim será possível diferenciar os fenômenos físicos que regulam cada um desses processos.

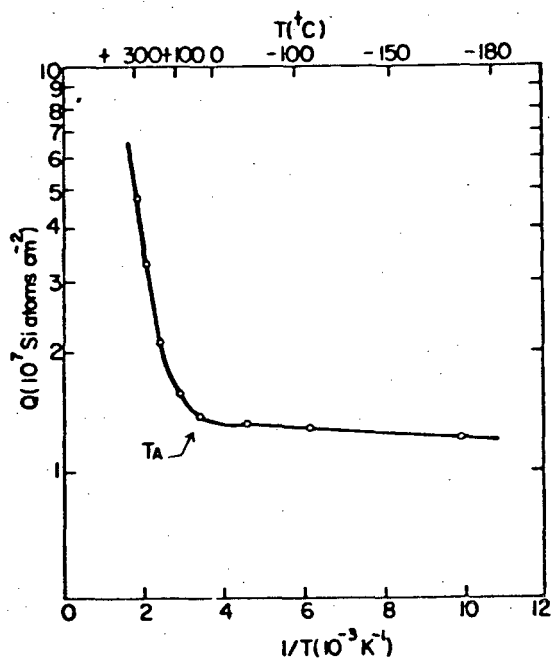


FIGURA II. 9 - Curva $Q=F(1/T)$ obtida de espectros RBS. [12]

II.2 - PROCESSOS COLISIONAIS DE MISTURA

Processo colisional de mistura é todo aquele cujos efeitos são uma decorrência da interação puramente mecânica, com transferência de energia e/ou momentum, entre as partículas.

Isto significa que a descrição dos fenômenos envolve basicamente a relação entre as massas das partículas que colidem e o potencial que as mesmas percebem durante a interação. Em geral, no tratamento teórico desses processos os efeitos da estrutura dos sólidos são desprezáveis tratando-se cada colisão como um fenômeno independente. Resultados típicos são obtidos por simulações numéricas utilizando dinâmica molecular [13] ou reunindo-se os acontecimentos isolados, as colisões, através de um processo estatístico que envolve a proposição de uma distribuição de eventos [14].

IMPLANTAÇÃO POR RECUO PRIMÁRIO

Se considerarmos um sistema constituído por átomos de elementos diferentes, separados por uma interface (bicamada), podemos conceber o transporte de átomos desde um lado ao outro

dessa interface como o resultado líquido de colisões diretas dos projéteis com os mesmos. O número de átomos relocados desta maneira é proporcional à dose e independe da temperatura [15,16]. É um processo rápido que acontece num intervalo de tempo de aproximadamente 10^{-13} s após a incidência do íon. Os átomos são relocados a distâncias grandes, comparadas a separação interatômica. Esse processo, embora origine uma mistura atômica, apresenta uma contribuição secundária quando se está interessado em observar regiões da amostra que sejam comparáveis às suas dimensões totais, e que apresentem concentrações elevadas dos elementos misturados. A razão para essa limitação, deve-se ao fato das colisões primárias (átomo da rede - íon incidente) serem eventos raros que se desenvolvem ao longo da trajetória do íon, sem o efeito multiplicativo que está presente na formação da cascata de colisões.

MISTURA NA CASCATA DE COLISÕES

Chama-se mistura na cascata de colisões um processo que ocorre em um intervalo de tempo da ordem de 10^{-12} segundos após o ingresso do íon no alvo. Este é o principal efeito na definição de uma mistura atômica quando as temperaturas são baixas comparadas a temperatura ambiente, uma vez que os efeitos

difusivos termicamente ativados, não se manifestam de forma significativa. As colisões ocorrem entre partículas móveis e estacionárias, com deslocamentos isolados. A cascata é obtida através dos sucessivos deslocamentos nas vizinhanças dos átomos alvos deslocados pelo íon em sua trajetória. E difere do processo de colisões primárias porque neste caso as colisões consideradas são entre átomos da rede, colocados em movimento pela interação com um íon ou por outros átomos da rede anteriormente deslocados, e átomos da rede fixos em seus sítios.

Uma perspectiva esquemática deste processo pode ser apreciada na figura II.4, onde observa-se o efeito multiplicativo decorrente do fato de que cada colisão envolve uma partícula móvel com uma "estacionária", que origina duas partículas móveis que colidirão com outras duas "estacionárias" em sítios diferentes dando lugar a quatro partículas móveis que colidirão com outras e assim por diante, desenvolvendo o que se chama a cascata de colisões [17,18].

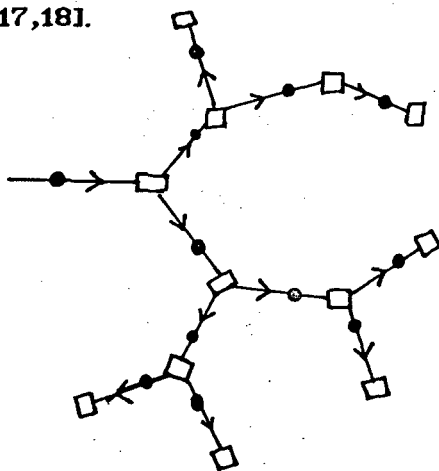


FIGURA II. 4 - Perspectiva esquemática do processo de cascata de colisões; ● átomos implantados; □ átomos da rede.

A importância deste processo para a descrição da mistura atômica despertou muito interesse entre os pesquisadores que desenvolveram abordagens teóricas e experimentais para modelar a redistribuição atômica e descrever os processos verificados. Exemplos disso são o uso de simulações de Monte Carlo [19], aproximações "random - walk" [20,21],etc. Uma exposição mais detalhada dessas tentativas são encontradas na referência [22].

THERMAL SPIKE

A diferenciação entre cascata de colisões e "thermal spike" torna-se uma tarefa difícil uma vez que ambos processos são atérmicos e podem ser descritos por modelos colisionais, não ficando muito claro quando termina um e principia outro.

Ambos os processos podem ser concebidos por uma descrição como aquela identificada na figura II.4 diferindo basicamente quanto à densidade da cascata de tal forma que quando esta for muito densa tenhamos a maioria dos átomos da região considerada em estado de movimento, tal que possamos imaginar uma equipartição de energia. Isto permite sugerir a existência de um sistema onde os átomos apresentem uma distribuição de energia cinética em torno de um valor médio. Esse sistema localmente

termalizado constitui o "Thermal Spike".

Uma classificação temporal e energética dos acontecimentos após a incidência do íon no sólido foi apresentado por Peak e Averback [23]. Segundo esses autores, i) logo após ($\approx 10^{-13}$ s) um átomo ter sido posto em movimento por colisão primária uma cascata de colisões se espalha, criando defeitos pontuais e redistribuindo a energia cinética da colisão primária sobre um dado volume; a alta densidade de defeitos caracteriza uma configuração instável de átomos, com muitos átomos intersticiais dentro do volume de recombinação das vacâncias. A energia cinética média por átomo na cascata é então muito superior à energia potencial média a que se encontram submetidos os átomos; ii) em uma segunda fase ($\approx 10^{-12}$ s) existe uma recombinação espontânea da maioria dos defeitos iniciais. Uma estimativa do número de defeitos pontuais criados pode ser efetuada utilizando-se a fórmula proposta por Kinchin e Pease [8,9]. Ao final desta fase as energias cinética e potencial médias, por átomo, são ainda consideravelmente superiores a seus valores térmicos típicos; iii) em uma terceira fase, o excesso de energia, que permanecia na região da cascata, relaxa para o restante do cristal; defeitos pontuais migram difusivamente e recombinações adicionais ocorrem. Não são gerados novos defeitos e a estrutura do cristal dentro da cascata permanece mais ou menos intacta. A esta fase chamamos "Thermal Spike" devido a possibilidade de encontrar-se uma equipartição de energia na região de interesse.

Muitos modelos para "Thermal Spike" tem sido desenvolvidos,

como pode ser visto em [22]. É característico, nesses trabalhos a dificuldade de descrever conceitualmente como se processa a evolução de uma cascata densa para um "Thermal Spike".

Concluimos assim esta breve referência sobre os processos colisionais de mistura por bombardeamento iônico. Esses processos, que sempre estarão presentes quando tivermos um sólido irradiado por ions energéticos, não serão incluídos no modelo que desenvolveremos para descrever a migração preferencial do Na nas β'' -Aluminas irradiadas. Nós os consideraremos efeitos secundários, uma vez que trabalharemos observando sistemas mantidos a temperaturas próximas à temperatura ambiente, onde os efeitos difusivos devem assumir maior relevância. Entretanto, torna-se interessante referenciá-los, pois efeitos menores mas característicos dessa migração preferencial do Na podem estar associados a esses processos como, discutiremos em nossas conclusões.

II.3 - DIFUSÃO AUXILIADA POR RADIAÇÃO

A difusão auxiliada por radiação (RED) é um processo termicamente ativado, o que o diferencia do processo de mistura colisional. A denominação RED vem do fato de que, quando o

sólido é irradiado, produz-se um aumento na concentração de vacâncias como consequência do grande número de colisões de íons e átomos entre si. As constantes de difusão dos materiais depende, como sabemos, diretamente da concentração das vacâncias em seu interior, sendo por isso incrementadas pelo processo de irradiação. As vacâncias assim criadas não são as únicas que contribuem para essa magnificação das constantes de difusão. Um outro tipo de defeito, igualmente relevante, origina-se dos átomos que são ejetados de seus pontos de rede, indo ocupar sítios intersticiais (entre planos cristalinos) e manifestando grande difusividade se comparada à difusividade dos átomos da rede, são os átomos intersticiais. Desta maneira, RED depende fortemente da mobilidade dos defeitos pontuais (vacâncias e intersticiais), de suas concentrações e da probabilidade de se aniquilarem por recombinação ou mesmo de desaparecerem em sumidouros localizados (contornos de grãos e deslocações). Como a difusividade dos defeitos pontuais obedece uma Lei de Arrhenius, é portanto função da temperatura e o processo é dito termicamente ativado. Segundo esta concepção, a irradiação continua gera continuamente defeitos que também são continuamente aniquilados no interior do sólido. A evolução temporal da concentração dos mesmos deve então satisfazer, uma equação de balanço que pode ser escrita como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{J} + \sigma \quad (\text{II.1})$$

onde \vec{J} é a densidade de corrente do defeito considerado e σ sua taxa de produção e/ou aniquilação.

Os defeitos migram na amostra executando um tipo de movimento Browniano até que se aproximem de um defeito de tipo oposto, e o par é aniquilado. Também é possível que o defeito puntual encontre um defeito estendido (contorno de grão, deslocamentos ou superfície). Nesse caso ele desaparece alterando microscopicamente o contorno do defeito estendido. Resulta então natural descrever a evolução da concentração através da equação II.1 acima.

Dienes e Damask [24] foram os primeiros a modelar esse processo e estabelecer um conjunto de equações que descrevem a cinética dos defeitos e a difusão dos átomos no sistema não equilibrado. As equações de balanço para os defeitos são:

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_v \frac{\partial C_v}{\partial x} \right] + F_v(x) - S_v C_v - RC_i C_v \quad (\text{II.2})$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right] + F_i(x) - S_i C_i - RC_i C_v \quad (\text{II.3})$$

onde, C_v (C_i) é a concentração de vacâncias (intersticiais), D_v (D_i) é o coeficiente de difusão das vacâncias (intersticiais) na temperatura da amostra, F_v (F_i) é a taxa de produção das vacâncias (intersticiais), $S_v C_v$ e $S_i C_i$ são as taxas de aniquilação das vacâncias e intersticiais em sumidouros fixos e $RC_i C_v$ a taxa de aniquilação por encontro de vacâncias e átomos intersticiais.

Para descrever a difusão dos átomos relevantes, aqui chamados impurezas, propõe-se:

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_a \frac{\partial C_a}{\partial x} \right) \quad (II.4)$$

onde,

$$D_a = f_v C_v D_v + f_i C_i D_i \quad (II.5)$$

D_a é o coeficiente de difusão da impureza, C_a é a concentração de impureza, f_v e f_i são fatores de correlação da ordem da unidade (estudos de f_v e f_i são abordados em [25,26]).

Em nosso trabalho, os "átomos relevantes" serão os átomos de sódio, que suporemos ter sua mobilidade gerenciada pelo mecanismo dos defeitos pontuais, atrelados portanto a solução do sistema de equações acopladas formado por II.2, II.3, II.4 e II.5.

Um outro processo que consideraremos importante para a descrição da evolução temporal da concentração do sódio nas β' -Aluminas irradiadas é também uma consequência do bombardeio sistemático da amostra por partículas pesadas, o "sputtering".

II.4 - EROSIÃO SUPERFICIAL - "SPUTTERING"

A figura II.2, indica que a penetração de um íon no sólido irradiado pode levar à ejeção de átomos alvo da superfície da amostra. Este fenômeno é conhecido por "sputtering" e pode se constituir num eficiente processo de erosão, dependendo da relação da perda de energia por unidade de comprimento e do ângulo de espalhamento obtido pela direção de incidência do projétil no alvo [27].

Basicamente, os íons incidentes e os átomos recuantes sofrem ao longo de seu percurso uma redução na sua velocidade, até deterem-se a uma certa profundidade. Alguns átomos recuantes

movem-se para a superfície, em sentido contrário aos ions incidentes, sendo arrancados da amostra ("sputtering"); outros perdem sua energia, em deslocamentos, sem chegar à superfície, ficando distribuídos no interior do material.

O "sputtering" é também o resultado de um processo colisional, puramente balístico, que se processa nas camadas mais superficiais da amostra irradiada. Como a transferência de energia por processos mecânicos entre partículas móveis e estacionárias depende da carga e massa das duas partículas, da velocidade inicial da partícula móvel e sua direção [28], e a perda de energia por unidade de caminho percorrido $\frac{dE}{dR}$ está relacionada a seção transversal de choque nuclear, $S_n(E)$, pela relação : $\frac{dE}{dR} = N S_n(E)$ [28] onde, N é a densidade atômica do alvo, a taxa de "sputtering" depende não só da relação massa projétil - massa alvo mas também da densidade atômica do alvo e da orientação do feixe de ions com relação aos eixos cristalinos da amostra.

A estrutura do cristal é, assim, fator influente na magnitude do "sputtering". Observa-se que para mover átomos da rede de suas posições, é necessário fornecer certa energia de ativação, se a superfície for composta por elementos com alta energia de ativação para deslocamento, a probabilidade do "sputtering" será menor do que aquela verificada se a mesma fosse composta de elementos que manifestam baixa energia de ativação. Verifica-se também que a produção de "sputtering" diminui quando

o feixe de ions incide perpendicularmente à superfície, se a mesma for paralela aos planos cristalinos, uma vez que teremos assim aumentada a possibilidade de "Channeling", ou seja o tunelamento do ion em um interstício cristalino com consequente diminuição das colisões com átomos na superfície do sólido.

Quando alvos compostos por vários componentes são bombardeados com ions pesados, a taxa de "sputtering" para cada um dos componentes é diferente, devido a suas diferenças de energia de ativação para deslocamento. Este processo é denominado "sputtering" preferencial e leva à formação de uma superfície mais rica nos componentes pesados, uma vez que os átomos mais leves são arrancados de forma mais eficaz. Nesses casos, a composição da superfície pode diferir apreciavelmente da original à medida que evolui a irradiação, sendo essa uma das razões da diminuição da concentração do sódio na superfície das β'' -Aluminas irradiadas.

II.5 - IONIZAÇÃO DO MATERIAL POR PASSAGEM DE ION ENERGÉTICO.

Outro tipo de modificação sofrida pelos materiais irradiados, e que também depende da taxa de transferência de

energia, refere-se ao estado de ionização de seus componentes. Este difere dos demais processos descritos nas últimas três seções deste capítulo, por ser um processo associado às colisões eletrônicas e inclui-se aqui por considerarmos como sendo de fundamental importância na descrição da migração preferencial do sódio que proporemos.

Três diferentes intervalos de energia do íon estão associados a diferentes processos que ocasionam a mudança de velocidade do projétil : Regiões de baixas energias, onde projétil e alvo são praticamente neutros e o processo de freamento é de caráter friccional; Regiões de altas energias, onde a ionização de átomos alvos torna-se a fonte principal de perda de energia; Região intermediária de energia onde todos os mecanismos participam competitivamente [27]. Dessa maneira, a descrição da ionização provocada nos materiais pela passagem do íon deverá estar associada a velocidade do mesmo, o que efetivamente tem-se verificado nos modelos teóricos [27]. Entretanto, devido à diversidade dos processos através do qual a ionização se produz, não se tem conseguido obter uma única expressão que relacione a ionização produzida pela passagem do íon energético com sua energia; apesar das tentativas de Bohr, Bethe, Lindhard, entre outros [27].

Bohr, por exemplo, propôs que as colisões fossem consideradas como um processo de transferência de energia para os elétrons mais fracamente ligados aos átomos, desde que o tempo de interação entre o íon e o elétron seja muito menor que o período

orbital de movimento destes elétrons, ou seja, $V \gg V_0$, onde V é a velocidade do projétil e V_0 a velocidade orbital dos elétrons mais externos dos átomos alvo. Se $V \ll V_0$, o tempo de interação será suficientemente longo permitindo um reajuste dos elétrons em seus movimentos orbitais. Desse modo a absorção de energia na colisão será pequena, visto que o sistema atômico poderá se ajustar à perturbação com conseqüente diminuição da probabilidade de uma desagregação (ionização). Obedecidas essas condições, o fluxo contínuo de ions estabelece assim uma distribuição de cargas no dielétrico, dando origem a uma dinâmica, que envolve a alteração nos potenciais interatômicos e estabelecendo uma tendência à neutralização, ou seja, cria um potencial para fluxo de cargas.

Levar em consideração, nos cálculos, os efeitos da ionização, significa conhecer "a priori" o perfil de ionização do material irradiado. Como aqui não estaremos interessados em desenvolver uma teoria para descrever o processo de ionização provocado pela passagem do ion, utilizaremos o método desenvolvido por Ziegler, Biersack e Littmark [28], conhecido como TRIM ("Transport and Range of Ions in Matter"). Esses autores desenvolveram uma técnica numérica utilizando o Método Monte Carlo, onde conseguem calcular o perfil de ionização nos sólidos, levando em consideração a velocidade do ion em todos os intervalos de energia referenciados acima, uma vez que pela proposição de um potencial de interação do ion com os elementos do sólido, conseguem calcular a cada passo a velocidade do ion e

em consequência a ionização que provoca sua passagem no material. Um dos resultados deste programa fornece curvas de ionização do material em função da profundidade da amostra, como pode ser observado nas figuras II.5 e II.6.

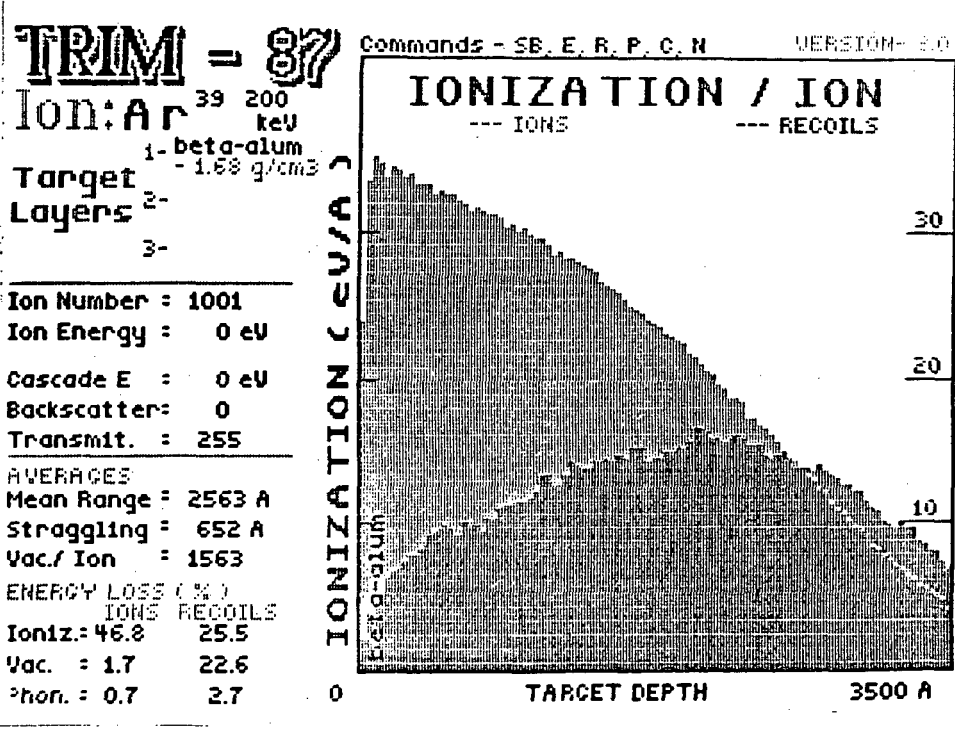


FIGURA II. 5 - Saída típica do TRIM, mostrando ionização por unidade de comprimento versus profundidade. Ar incidindo em β'' -ALUMINA a 200 KeV.

TRIM - 87

Commands - SB, E, R, P, C, N

VERSION- 3.0

Ion: Ne 19 200 keV

Target 1- ag -10.47 g/cm³
Layers 2- prata -10.47 g/cm³
3- sio₂ -1.53 g/cm³

Ion Number : 992
Ion Energy : 109 keV
Cascade E : 0 eV
Backscatter: 61
Transmit. : 0
AVERAGES
Mean Range : 1614 A
Stragglng : 708 A
Vac./ Ion : 1997
ENERGY LOSS (%)
IONS RECOILS
Ioniz.: 61.5 8.8
Vac. : 1.5 25.4
Phon. : 0.6 2.2

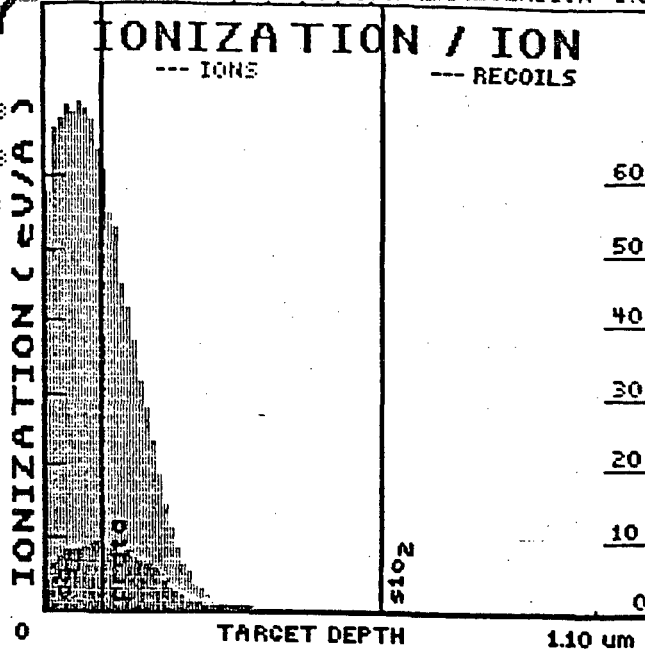


FIGURA II. 6 - Saída típica do TRIM, mostrando ionização por unidade de comprimento versus profundidade. Ne incidindo em PRATA a 200 KeV.

Outro efeito eletrônico que iremos considerar advém do deslocamento dos átomos da rede, que não somente gera uma vacância, como, neste local, estabelece uma densidade de carga, já que o sistema é carregado. Pode-se então conceber que uma vacância negativa será causada pela remoção de um ion positivo, o que faz com que a densidade de cargas do defeito puntual seja negativa, visto que os elétrons dos átomos da vizinhança ocuparão o espaço, minimizando a energia potencial. Vacâncias e intersticiais são assim assumidos como centros carregados, de forma que a migração dos mesmos não transporta somente matéria, mas também carga.

CAPÍTULO III

DIELÉTRICOS IRRADIADOS

Neste capítulo, estamos interessados em estudar o comportamento de dielétricos quando irradiados por ions energéticos. Inicialmente, considerando o caso específico dos cristais iônicos, tratamos de compreender o mecanismo de transporte de cargas, a condutividade iônica, a polarização e o campo elétrico no interior desses dielétricos. A seguir, apresentamos alguns resultados experimentais para dielétricos irradiados por elétrons, prótons e ions pesados, destacando suas diferenças e mostrando uma possível modelagem teórica para os mesmos. Na última seção tecemos considerações gerais relacionando os objetivos desta dissertação com os assuntos desenvolvidos nos capítulos anteriores.

III.1 - CARACTERÍSTICAS GERAIS

Os cristais iônicos são compostos por átomos cujas camadas externas não se encontram completamente preenchidas, de tal maneira que se estabelece no sólido uma distribuição de átomos com cargas líquidas positivas e átomos com cargas líquidas negativas - os íons. Os íons se ordenam de forma que a atração Coulombiana entre íons de sinais opostos é mais intensa que a repulsão Coulombiana entre íons de mesmo sinal. A característica fundamental da ligação iônica é então a assimetria elétrica.

De forma simplificada, sacrificando alguma precisão para ganho de clareza no entendimento, podemos imaginar um modelo unidimensional para um cristal iônico. Supondo uma distribuição de átomos de sódio e cloro como mostrado na figura III.1, separados por uma distância r_0 , podemos obter a energia potencial Coulombiana a que está submetido cada um desses átomos.

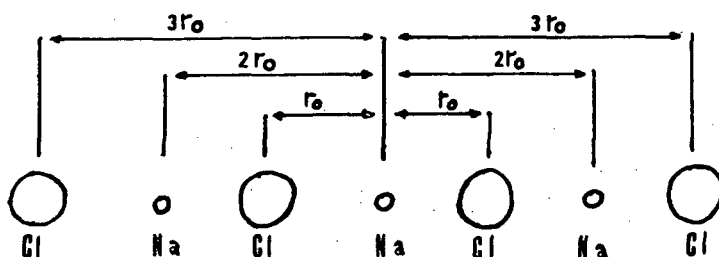


FIGURA III. 1 - Modelo unidimensional do Cloreto de Sódio. r_0 é a distância entre os íons adjacentes.

Tomemos o átomo de sódio na posição zero. Os dois átomos de cloro, vizinhos mais próximos, contribuem com uma energia $-\frac{2e^2}{r_0}$; os átomos de sódio mais próximos, por sua vez contribuem com a energia Coulombiana $+\frac{2e^2}{2r_0}$ e assim sucessivamente, o que permite escrever, para a energia potencial total:

$$U = -\frac{2e^2}{r_0} + \frac{2e^2}{2r_0} - \frac{2e^2}{3r_0} + \dots \quad \text{(III.1)}$$

$$U = -\frac{2e^2}{r_0} \left[\left(1 - \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{4}\right) + \left(\frac{1}{5} - \frac{1}{6}\right) + \dots \right] \quad \text{(III.2)}$$

Uma vez que os termos escritos nos colchetes são todos positivos, o valor total do colchete será maior que $\frac{1}{2}$, o valor assumido pelo primeiro termo. Dessa maneira, U, a energia potencial, será mais negativa que $-\frac{e^2}{r_0}$. Consequentemente, a energia potencial de um íon de sódio nesse cristal unidimensional é menor que em uma molécula diatômica. Isto mostra porque os cristais iônicos crescem a partir de uma solução de vapor supersaturado, e também evidencia a estabilidade do sistema face

às forças coesivas apresentadas pelo arranjo iônico.

O cálculo simplificado que desenvolvemos pode ser estendido a cristais tridimensionais, e a soma da série pode ser determinada. A energia Coulombiana atrativa de qualquer cristal iônico pode ser expressa como $-M \frac{e^2}{r_0}$, onde M é chamada constante de Madelung e depende da geometria do arranjo de ions [29]. A definição desse potencial permite que, utilizando-se a equação de Schrödinger, se determinem os estados de energia para os átomos num cristal iônico.

No tratamento simplificado que acabamos de realizar, supõe-se que os ions não estavam excitados, ou seja, eles não foram considerados ionizados pela remoção de um elétron, mas por desemparelhamento eletrônico natural dos átomos constituintes. De forma similar, nas próximas duas seções, ao tratarmos do campo elétrico em dielétricos e da condutividade iônica em dielétricos, suporemos os ions constituintes não excitados. Esta é uma situação bastante distinta daquela que consideraremos ao tratarmos da migração preferencial dos elementos alcalinos nas β'' -Aluminas irradiadas, uma vez que teremos ali os ions em estados excitados com uma ionização por remoção de elétrons devido à interação dos ions com os projéteis. Outra diferença fundamental é que trataremos então com um sistema não equilibrado, o que exigirá procedimentos distintos dos que são apresentados nestas generalidades.

III.1.a - CAMPO ELÉTRICO EM DIELETRICOS

A estrutura dos dielétricos, com sua distribuição característica de íons, obriga a consideração dos efeitos da polarização das moléculas no interior do cristal. Assim, consideraremos a interação de um campo elétrico externo aplicado com o campo interno num dielétrico.

Os íons são polarizáveis, em outras palavras, a aplicação de um campo sempre provocará uma polarização do meio, devido à polarização dos íons, isto é, produzirá um dipolo αE em cada íon.

A quantidade α é chamada polarizabilidade do íon. Interessamo-nos aqui focalizar atenção no campo elétrico resultante, que, junto com os efeitos difusivos associados aos defeitos pontuais descritos no capítulo anterior, concorrem para o importante fenômeno da condutividade iônica.

Para verificar a relação entre a polarizabilidade do meio e o campo elétrico resultante, consideramos a polarização de orientação. Nesta, a tendência de orientação de um dipolo permanente em um campo elétrico se opõe à agitação térmica. Cálculos estatísticos simples [30] permitem obter a energia potencial U_p , de uma molécula de momento dipolar permanente \vec{p} , em um campo externo \vec{E} ;

$$U_p = - \vec{p} \cdot \vec{E} = - pE \cos \varphi \quad (\text{III.3})$$

onde φ é o ângulo entre o momento e a direção do campo aplicado.

Assim,

$$P = Np\langle\cos\varphi\rangle \quad \text{(III.4)}$$

sendo N a concentração de moléculas e $\langle\cos\varphi\rangle$ a média térmica de $\cos\varphi$.

Através de procedimentos simples, utilizando técnicas da Mecânica Estatística, obtém-se para $\langle\cos\varphi\rangle$ a expressão:

$$\langle\cos\varphi\rangle = \frac{p^2 E}{3k_b T} \quad \text{(III.5)}$$

válida quando $\frac{pE}{k_b T} \ll 1$.

A possibilidade de uma molécula reorientar-se em um sólido, depende fortemente da sua forma e da intensidade de suas interações com a vizinhança. Quanto mais esféricas elas forem e quanto menor forem seus momentos dipolares, tanto mais facilmente as moléculas mudarão sua orientação com a aplicação de um campo elétrico [30].

Em geral, o campo elétrico resultante em pontos do dielétrico será determinado pela soma vetorial do campo externo aplicado e do campo resultante da polarização das moléculas. Obviamente, o campo resultante da polarização depende de um grande número de características e portanto este resultado que apresentamos é o mais simplificado possível. Evidentemente,

expressões mais gerais, que incorporam mais detalhes, já foram derivadas, mas basicamente o argumento central não difere daquele que apresentamos acima.

III.1.b - CONDUTIVIDADE IÔNICA

A mais significativa característica dos cristais iônicos é que a carga não é transportada por elétrons, como ocorre em metais, mas pelos próprios ions. Embora a mobilidade iônica seja bem menor que a dos elétrons nos metais, ela pode ser incrementada pela presença de vacâncias e intersticiais, não só porque definem a constante difusiva, mas também por serem centros carregados, o que faz com que a carga seja transportada com eles quando se movem através do cristal.

Quando um campo elétrico externo de intensidade E é aplicado no cristal, vacâncias positivas (representando cargas negativas no cristal) difundem na direção do eletrodo positivo, enquanto que vacâncias negativas difundem na direção do eletrodo negativo. Neste movimento direcional das vacâncias, que resulta de um pequeno efeito superposto ao movimento térmico aleatório, está a origem da difusão direcionada de cargas em amostras

homogêneas. Uma discussão quantitativa [31] da difusão iônica pode ser desenvolvida com base no esquema mostrado na figura III.2.

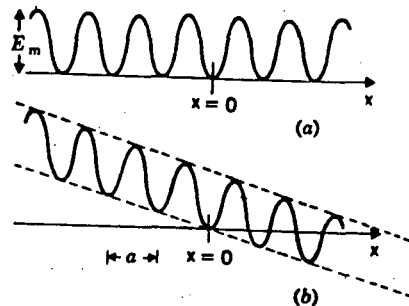


FIGURA III. 2 - Energia de migração para uma vacância em função da posição na rede. (a) sem campo elétrico externo aplicado. (b) com campo elétrico externo de magnitude E . a é o espaçamento da rede [31].

Na presença de um campo elétrico, a vacância com carga q em $x = 0$ necessita de uma energia de ativação menor para se mover para a direita do que aquela necessária para se mover para a esquerda.

A probabilidade de saltar para a direita pode ser dada por:

$$f_D = \nu e^{-(E_m - qEa/2)/kT} \quad \text{(III.6)}$$

E a probabilidade para saltar para esquerda:

$$f_E = \nu e^{-(E_m + qEa/2)/kT} \quad \text{(III.7)}$$

Nestas equações, ν é a frequência vibracional, E_m a energia de movimento, k a constante de Boltzmann e T a temperatura.

A razão líquida de saltos, f , da vacância sob a ação de um gradiente de campo externo será então dada por:

$$f = f_D - f_E = 2 \nu e^{-E_m/kT} \sinh \left(\frac{qEa}{2kT} \right) \quad (\text{III.8})$$

Como a variação do potencial entre um sítio da rede a outro vizinho é pequena comparada às flutuações térmicas, temos que:

$$\sinh \left(\frac{qEa}{2kT} \right) \approx \frac{qEa}{2kT}, \text{ e assim:}$$

$$f = \frac{\nu qEa}{kT} e^{-E_m/kT} \quad (\text{III.9})$$

O fluxo total de vacâncias Φ_v em um campo pode ser então escrito como:

$$\Phi_v = n_v a f = \frac{n q E a^2 \nu}{kT} e^{-(E_v + E_m)/kT} \quad (\text{III.10})$$

onde, $n_v a$ é a densidade de vacâncias dentro de um plano atômico, e n é a densidade de íons positivos no cristal. Como

$D = a^2 \nu e^{-(E_v - E_m)/kT}$, expressa o coeficiente de auto difusão dos íons temos,

$$\Phi_v = n_v a f = \frac{nqED}{kT} \quad \text{(III.11)}$$

A mobilidade μ de uma vacância pode ser escrita em termos da velocidade média, $f a$, como,

$$\mu = \frac{v}{E} = \left| \frac{f a}{E} \right| = (v a^2 e^{-E_m/kT}) \frac{|q|}{kT} \quad \text{(III.12)}$$

e, novamente utilizando a definição da constante difusiva,

$$\mu = \frac{D_v |q|}{kT} \quad \text{(III.13)}$$

Esta expressão é chamada relação de Einstein, e tem validade universal quando se trata de partículas que difundem em um campo de forças externas.

A equação III.10 pode ser escrita de forma a verificar a Lei de Ohm para cristais iônicos. Vejamos: se J é a densidade de fluxo de corrente elétrica e σ a condutividade, então:

$$J = n_v q a f = \sigma E \quad \text{(III.14)}$$

Assim a condutividade iônica, σ , pode ser escrita como:

$$\sigma = \frac{nq^2 a^2 \nu}{kT} e^{-(E_v + E_m)/kT}$$

(III.15)

onde observa-se que a condutividade segue uma lei exponencial contendo a energia de formação de vacâncias e a energia de movimento dos ions.

III.2 - DIELÉTRICOS IRRADIADOS POR ELÉTRONS E PRÓTONS

A partir deste parágrafo, estaremos considerando sistemas fora do equilíbrio devido à irradiação com partículas energéticas leves. A situação se aproxima daquela que interessa a esta dissertação, dielétricos irradiados por ions pesados, uma vez que teremos presentes no processo as forças e fluxos generalizados, incrementando enormemente o transporte de cargas e matéria. O leitor poderá se perguntar: "Por que não abordar imediatamente a situação de interesse, uma vez que os ingredientes básicos dos fenômenos são os mesmos: irradiação com aumento no número de defeitos pontuais e surgimento de gradiente de campo elétrico devido ao desbalanceamento de cargas no interior da amostra?" A resposta está diretamente associada a nosso interesse em comparar

situações que permitam avaliar a importância dos efeitos identificados como relevantes. Assim, sistemas irradiados com partículas leves praticamente não produzem um "sputtering" apreciável nos intervalos de tempo considerados, diferindo desta forma da irradiação com íons pesados. A taxa de produção de vacâncias e átomos intersticiais também difere acentuadamente num e noutro caso, e os campos elétricos resultantes podem depender da contribuição de fatores distintos. Enfim, assim como a comparação entre os sistemas equilibrados e não equilibrados permite evidenciar a escolha dos mecanismos que julgamos convenientes e relevantes para a descrição do fenômeno, a comparação entre sistemas irradiados com partículas leves e pesadas permitirá discutir (se não evidenciar) a relevância de cada um dos processos considerados.

III.2.a - FATOS EXPERIMENTAIS:

Na última década, a utilização da conhecida técnica de espectroscopia de elétrons Auger (AES), grandemente utilizada para análise experimental das superfícies de sistemas metálicos e

também semicondutores, foi utilizada para examinar materiais dielétricos como as β^- e β'' -Aluminas. Esses materiais considerados como condutores superiônicos extremamente importantes para o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos tais como microbaterias, combustível celular, sensores e sistemas de medidas eletroquímicas, dependem fortemente das características de suas superfícies. O exame desses materiais através de AES tem se verificado complicado pelo aparecimento de cargas superficiais, o que dificulta a obtenção de um espectro Auger significativo. Efetivamente, alterações no sinal Auger tem sido observados, comprovando uma migração de ions alcalinos a partir das primeiras camadas superficiais em direção ao interior do sistema dielétrico durante a utilização da técnica [32,33,34]. Para explicar essas alterações na composição das amostras, propõe-se inicialmente que o mecanismo básico responsável pelo fato está relacionado ao aparecimento de um campo elétrico na superfície das amostras. Esse campo seria produzido pelos elétrons incidentes que terminam depositados no interior do alvo [8]. Estudos posteriores onde se observava o perfil de concentração de metais alcalinos, em particular o Na, após bombardeamento com elétrons [35], indicavam não só uma diminuição da concentração do Na na superfície da amostra mas também uma migração em direção ao interior da mesma; esses fatos permitiram que se considerasse a difusão ordinária e o desprendimento de elementos alcalinos da superfície [4,5,36] como mecanismo associados na explicação do fenômeno.

O transporte de ions alcalinos em vidros irradiados tem sido estudado também quando os sistemas são bombardeados por prótons [2,37] e ions pesados energéticos [6] e, com relativo sucesso, tem sido explicado com base nos mesmos processos referenciados acima.

De maneira geral, o arranjo experimental obedece as seguintes condições, i) os sistemas irradiados apresentam uma superfície tratada livre de impurezas; ii) a concentração de cada elemento componente é homogênea ao longo da amostra; iii) a amostra irradiada é mantida em sistema de vácuo a uma temperatura fixa; iv) a irradiação se processa na ausência de campos elétricos externos.

Resultados experimentais típicos são apresentados nas figuras III.3 a III.8 [6].

Na figura III.3 é mostrada a evolução temporal do sinal Auger do metal alcalino em vidro de Na bombardeado por elétrons a temperatura do nitrogênio líquido. Verifica-se aí a rápida queda do sinal do sódio na superfície.

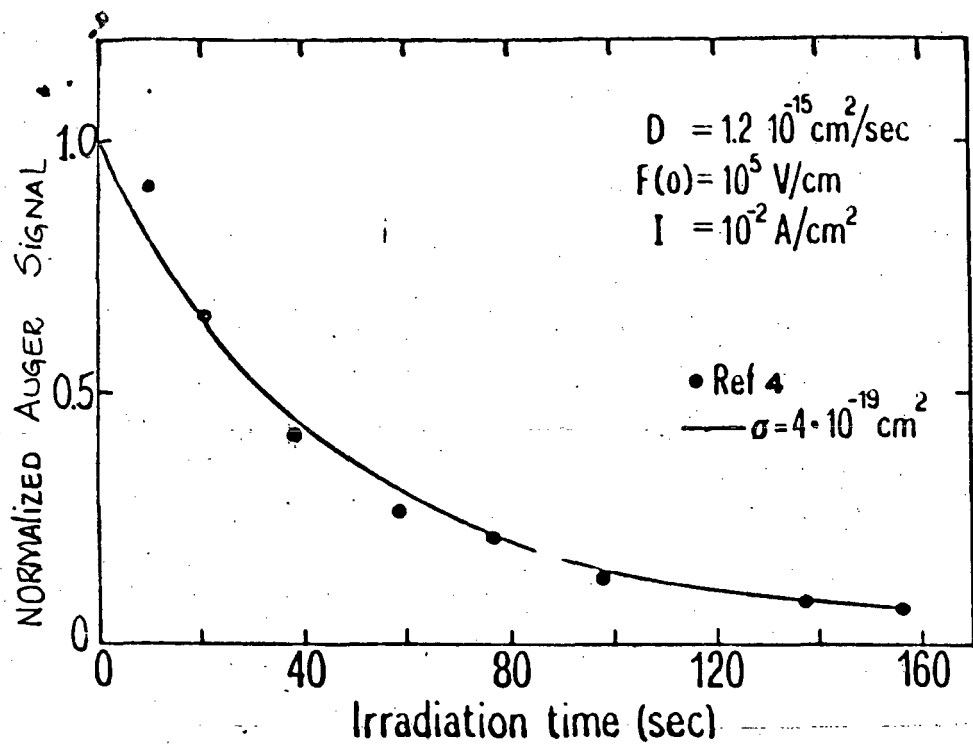


FIGURA III. 3 - Evolução no tempo do sinal Auger do elemento alcalino no bombardeamento de elétrons em silicatos amorfos à temperatura do nitrogênio líquido. A linha contínua dá a evolução do perfil teórico [6].

Na figura III.4, para uma situação similar, observamos não só a ausência do metal na superfície, mas um acúmulo do mesmo em torno de uma profundidade que corresponde, aproximadamente, ao alcance máximo dos elétrons incidentes.

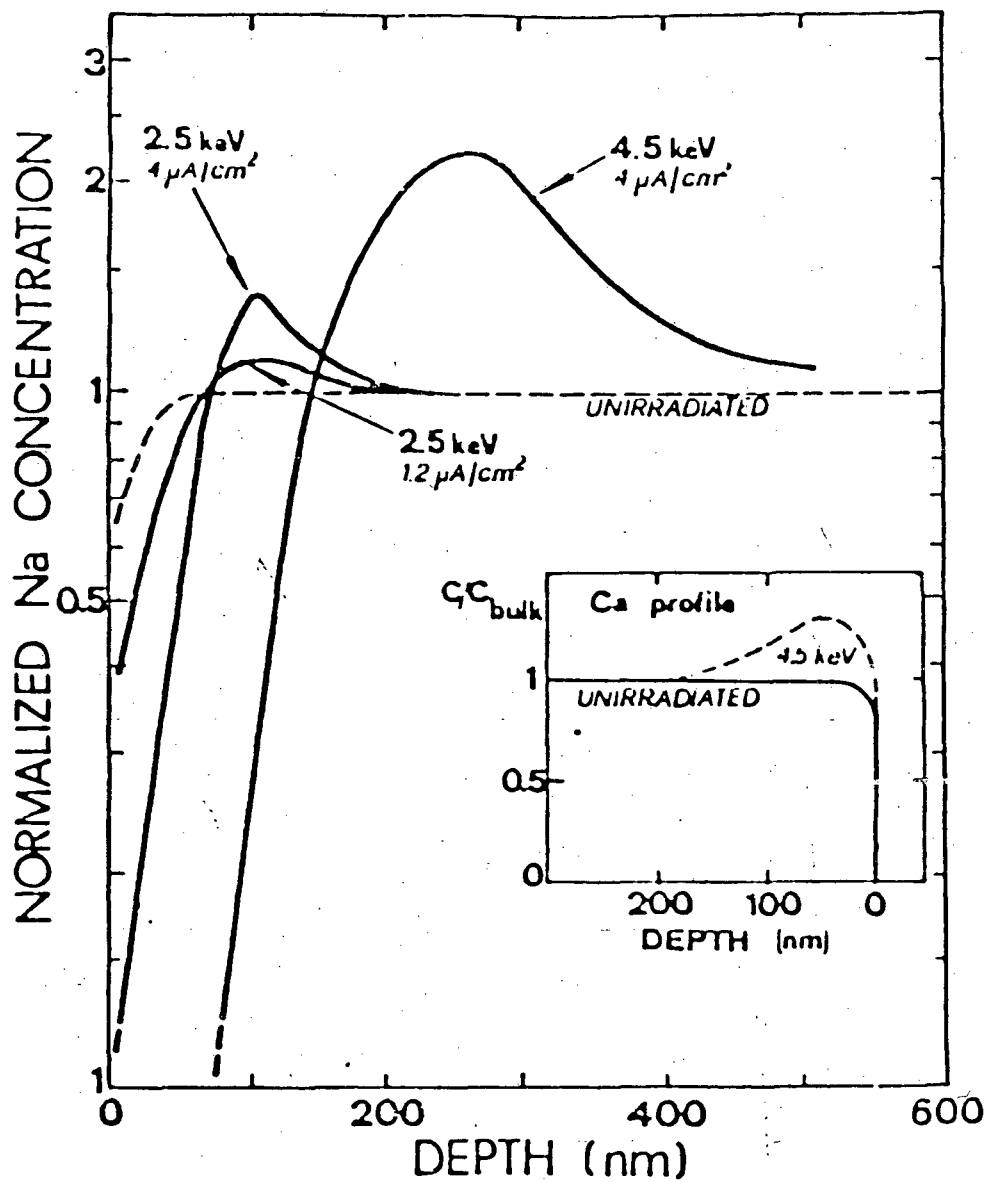


FIGURA III. 4 - Perfil de concentração do sódio em função da profundidade após irradiação com elétrons a 2,5 KeV e 4,5 KeV para diferentes densidades de corrente. Os perfis normalizados de Ca, não irradiado e irradiado por elétrons a 4,5 KeV, são mostrados no quadro interno. Sistema amorfo [6].

Quando os dielétricos considerados são bombardeados por prótons, a migração dos metais alcalinos acontece do interior em direção a superfície. Esse efeito pode ser observado na figura

III.5 onde apresenta-se o sinal Auger para o sódio bombardeado por prótons de 600 KeV à temperatura de 300 K.

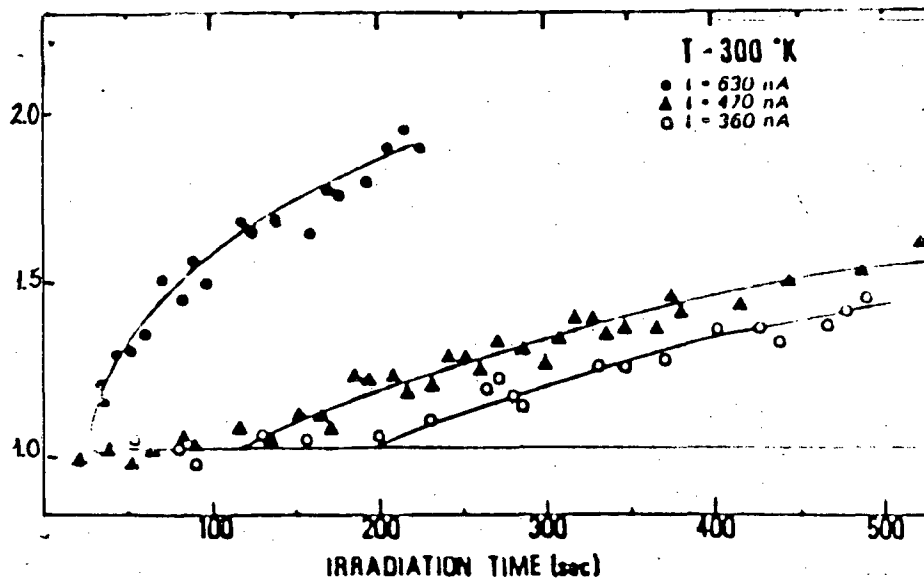


Figura III. 5 - Concentração de Na na superfície, normalizada para um C_0 inicial, como função do tempo de radiação de prótons a 600 KeV para um silicato amorfo irradiado por três diferentes correntes de prótons. As curvas contínuas são os perfis teóricos (6).

Na figura III.6 a concentração do sódio em função da profundidade é apresentada e pode-se verificar com mais facilidade como (ao contrário da situação em que a amostra é irradiada com elétrons) o Na migra em direção a superfície.

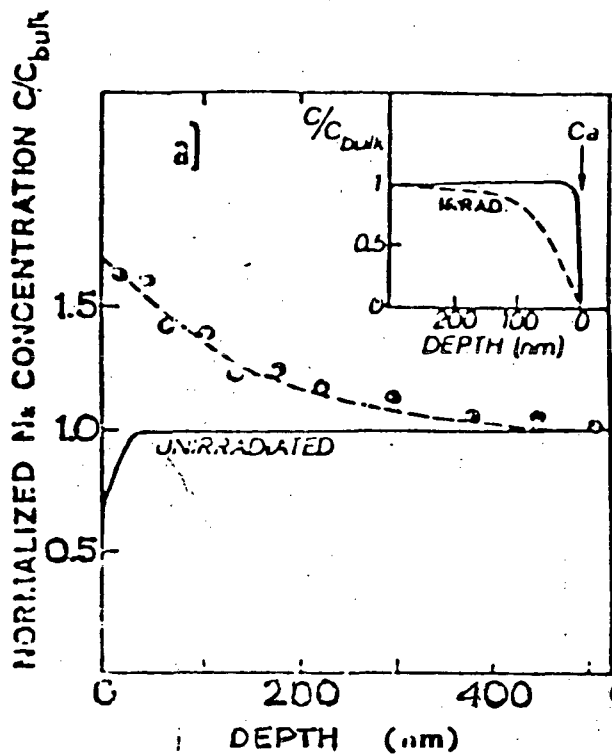


Figura III. 6 - Perfil normalizado de Na em função da profundidade, não irradiado e irradiado por prótons a 600 KeV (....) em silicatos amorfos. Perfil calculado (---) é também apresentado. A densidade de corrente é de $7,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Os perfis normalizados do cálcio não irradiado (___) e irradiado (----) são mostrados no quadro interno [6].

Tanto a figura III.4 como a figura III.6 mostram, num detalhe, o comportamento do cálcio quando bombardeado por elétrons e prótons respectivamente. O comportamento apresentado pelo cálcio e que parece "anômalo" quando comparado ao do Na ou K em vidro K-Ca e Na-Ca (K, Na, Ca são cátions) tem chamado atenção dos pesquisadores sem que se tenha conseguido uma explicação plausível para o fato. Esta interessante constatação pode ser

mais facilmente observada nas figuras III.7 e III.8 onde o sinal Auger para vidros K-Ca e Na-Ca são mostrados.

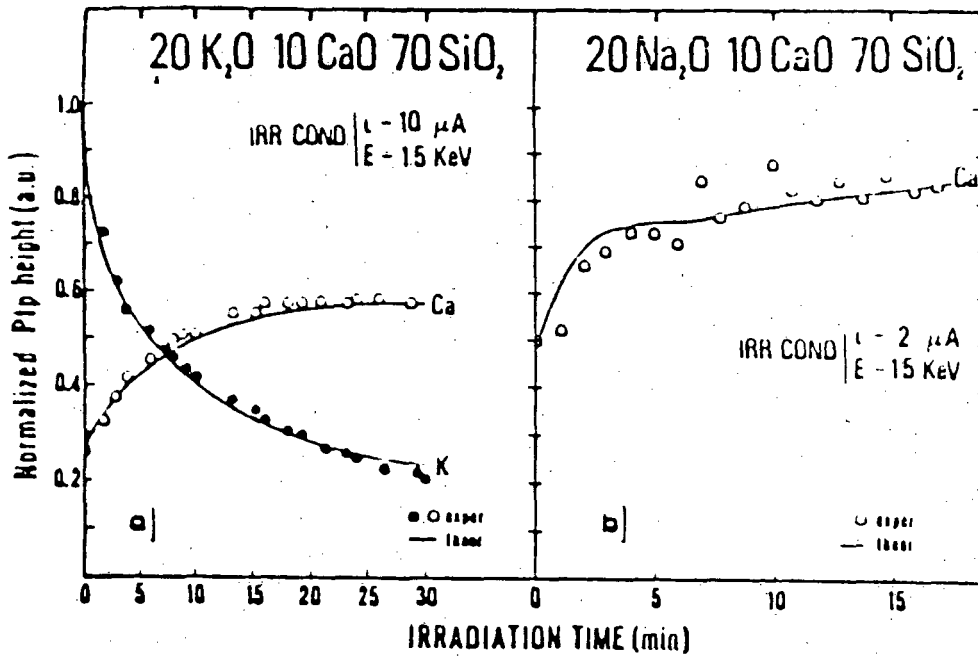


Figura III. 7 - Altura do pico Auger experimental e calculado para alcalinos e cálcio como função do tempo de bombardeamento de elétrons. Sistemas amorfos (6).

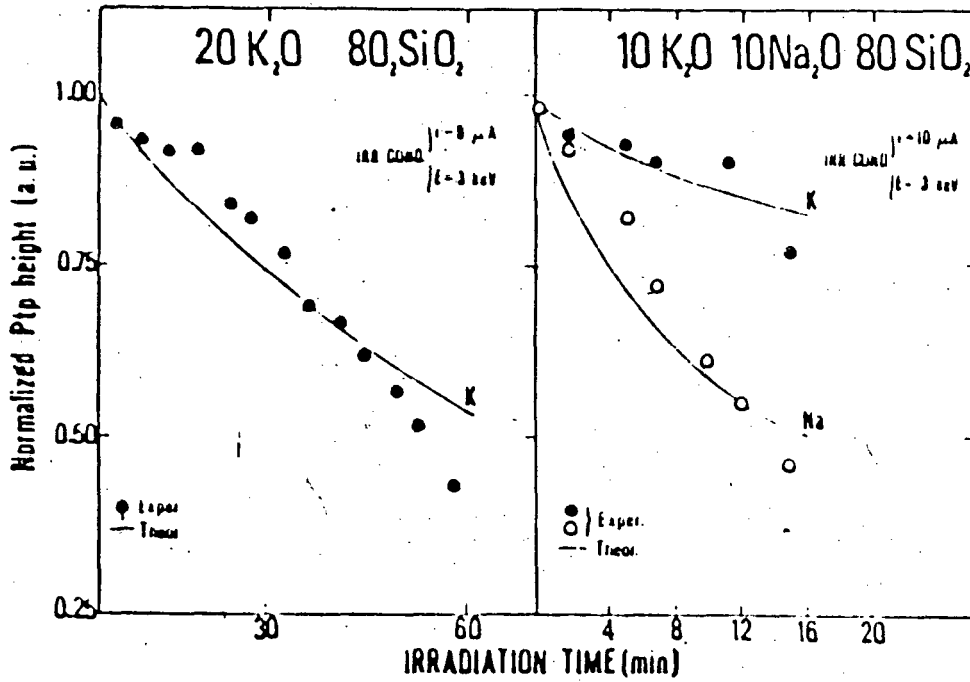


Figura III. 8 - Altura do pico Auger experimental e calculado como função do tempo de bombardeamento de elétrons. Sistemas amorfos (a).

III.2.b - MODELAGEM TEÓRICA

O mecanismo básico para a mudança na composição de silicatos amorfos com a presença de um elemento alcalino durante bombardeamento com elétrons foi proposto inicialmente em termos do aparecimento de um campo elétrico na superfície da amostra [4]. O armazenamento de cargas elétricas no volume, devido a

elétrons primários, e a presença dos defeitos carregados, introduzidos no sólido pelo bombardeamento, determinam a formação do campo. A migração do Na^+ e do Ca^{++} em sentidos contrários obriga a considerar que o transporte de partículas não deve depender unicamente do gradiente de campo elétrico. Dessa forma, propõe-se uma contribuição devido à difusão regulada por gradientes de concentração. A verificação da diminuição do sinal do Na na superfície da amostra indica também uma perda desse elemento por desprendimento na superfície. Nos modelos incorpora-se esta característica, incluindo-se uma condição de contorno particular para $x=0$. O tratamento matemático envolve equações unidimensionais, uma vez que nas situações experimentais tem-se homogeneidade nos planos perpendiculares à direção de incidência dos projéteis. Porque os feixes de partículas irradiadas possuem tamanhos muito maior que outros comprimentos envolvidos no problema (distância máxima de penetração e profundidade de migração dos elementos alcalinos), é possível escrever os fluxos na forma [1,4,5]:

$$J = -D \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} + \mu n(x,t)E(x) \quad \text{(III.16)}$$

onde D e μ são o coeficiente de difusão e a mobilidade do íon alcalino respectivamente. $n(x,t)$ é a concentração alcalina a uma

profundidade x no instante de tempo t .

É interessante observar que tanto o coeficiente de difusão quanto a mobilidade são supostos constantes, embora assumindo valores significativamente maiores que aqueles obtidos para os mesmos materiais no equilíbrio térmico. Assume-se também que mobilidade e coeficiente de difusão estão conectados através da relação de Einstein (equação III.13). A equação da continuidade é escrita então por,

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - \mu \frac{\partial}{\partial x} [n(x,t) E(x)] \quad \text{(III.17)}$$

A condição de contorno na superfície, que referimos acima como incorporando o efeito de perda dos elementos alcalinos é expressa [4] por,

$$- D \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} + \mu E(x)n(x,t) = 0 \quad \text{(III.18)}$$

A equação III.17 não permite solução analítica quando o campo elétrico E for dependente da profundidade x . Dessa maneira ela é "resolvida" numericamente através de um procedimento empírico de tentativa e erro para ajustar os resultados numéricos

aos dados experimentais através da alteração sistemática dos valores de coeficiente de difusão, da mobilidade e do campo elétrico [6,35].

Na figura III.9 observa-se o excelente ajuste assim obtido [4].

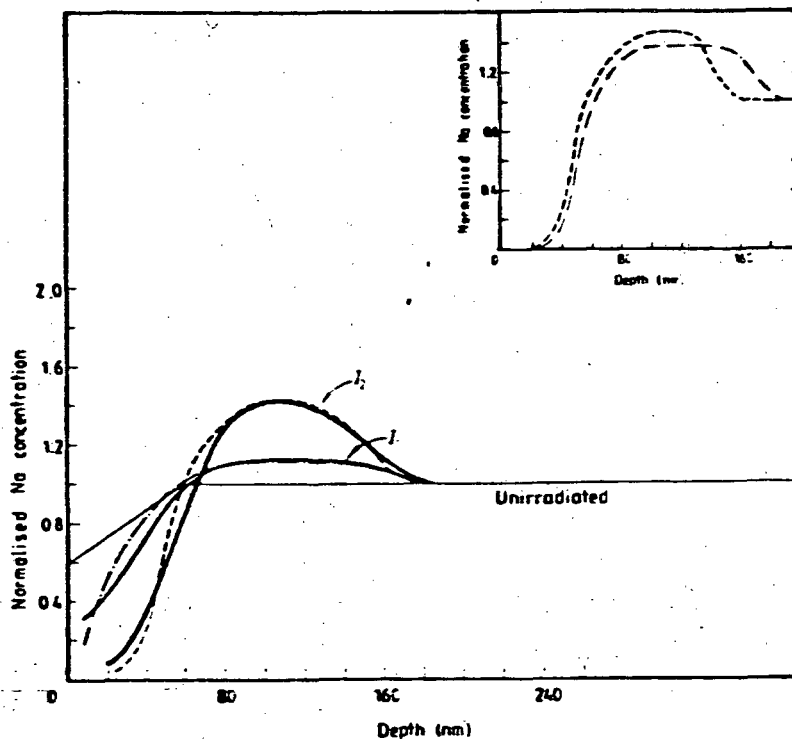


Figura III. 9 - Perfil de concentração de sódio na profundidade, normalizado por um valor não irradiado para a irradiação de elétrons a 2,5 KeV em duas densidades de corrente ($I_1=1,2 \mu\text{Acm}^{-2}$, $I_2=4 \mu\text{Acm}^{-2}$). As curvas (—) são resultados experimentais de Battaglin et al (1982), a curva (...) é calculada com $D = 2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ e $F(0)=5 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$; a curva (— · — · —) é calculada para $D=7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ e $F(0)=5 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$. Todas as curvas usam $x_0=155 \text{ nm}$. O quadro interno mostra o perfil de "Na" usando dois diferentes valores de profundidade para os quais o campo elétrico vai a zero (curva (----) $x_0 = 140 \text{ nm}$; curva (— · — · —), $x_0 = 170 \text{ nm}$). Ambos usam $D=2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ e $F(0)=5 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$. Sistema amorfo [4].

O modelo que ajusta a solução das equações III.17 e III.18 aos resultados experimentais, considera que nos silicatos amorfos com presença de metais alcalinos, os oxigénios e silícios comportam-se como partículas fixas [35], isto é, não migram. Consideram também que as vacâncias criadas pela irradiação de elétrons são imóveis [5], o que não surpreende uma vez que os experimentos são realizados a temperatura do nitrogénio líquido. Entretanto, embora considerem que a variação da temperatura devido a irradiação seja em torno de $\Delta T = 10$ K [5,37] utilizam coeficiente de difusão constante e várias ordens de grandeza maior do que os valores típicos para esses materiais quando não irradiados. O campo elétrico sempre é assumido como sendo função linear da profundidade, decaindo a zero no interior da amostra a uma profundidade, x_0 , comparável ao alcance máximo dos elétrons incidentes. Não fica claramente estabelecida a origem do campo elétrico, embora sejam constantemente referenciadas as sugestões de Usher [8], que discutiremos ao final deste capítulo.

III.3 - DIELÉTRICOS IRRADIADOS POR ÍONS PESADOS

O exame dos processos responsáveis pelas alterações no perfil do elemento alcalino em dielétricos irradiados fez com que os pesquisadores experimentassem irradiar não só silicatos amorfos, mas óxidos de alumínio (β - e β' -Aluminas) com estrutura cristalina. Basicamente três fatos se apresentam relevantes nas experiências com íons pesados: a) a taxa de "sputtering" dos elementos alcalinos é muito maior do que as taxas de desprendimento desses elementos na superfície, quando a irradiação se processa com prótons ou elétrons; b) o número de defeitos pontuais (vacâncias e átomos intersticiais), produzidos pelo bombardeamento com íons, é muito maior que aqueles produzidos quando os projéteis são partículas leves; isto faz com que o coeficiente de difusão (que é gerenciado pelos defeitos) aumente várias ordens de grandeza sem que seja necessário variar a temperatura das amostras, e c) pode-se inferir ou pelo menos considerar quais as razões físicas que justificam o surgimento do campo elétrico no interior dos dielétricos durante a irradiação.

Na figura III.10, observamos o perfil normalizado do Na num silicato amorfo bombardeado por Kr^+ à várias energias. Nesse caso as amostras são mantidas à temperatura fixa de 300 K.

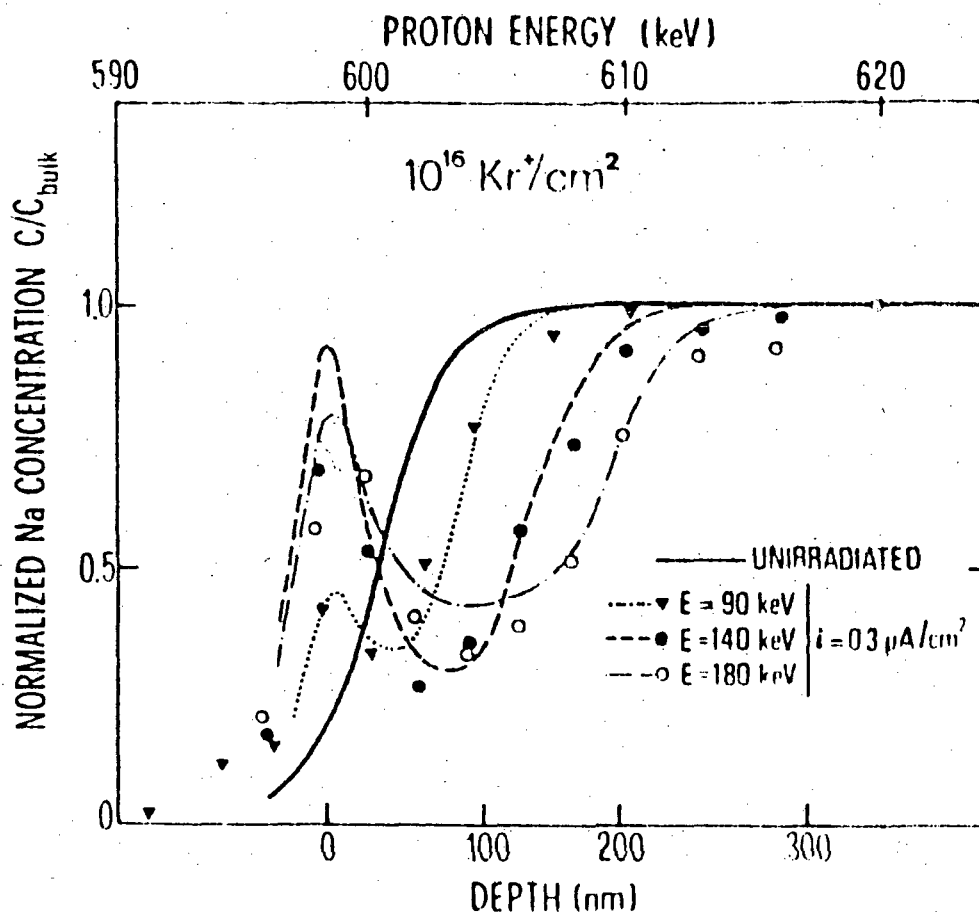


Figura III. 10 - Perfil de concentração de sódio em função da profundidade após irradiação com íons de Kr em diferentes energias. A escala de energia do topo refere-se a energia do próton usada para a análise de Na pela técnica de reação nuclear [6]. Sistema amorfo. $T = 300 \text{ K}$.

A diminuição da presença do elemento alcalino é explicada [6] em termos de uma remoção preferencial dos átomos alcalinos ("sputtering" preferencial) durante o bombardeamento. Este argumento substitui no modelo discutido no parágrafo anterior o

desprendimento dos átomos de Na na superfície. Dessa maneira o arcabouço teórico utilizado para justificar os resultados é o mesmo apresentado nas equações III.17 e III.18, tendo somente parâmetros diferenciados em magnitude. Há tentativas de apresentar explicações plausíveis que justifiquem a magnitude dos parâmetros envolvidos, embora isto não esteja claro. Mazzoldi e Miotello [6] afirmam que para a obtenção das linhas tracejadas da figura III.10 utilizaram-se de $E(x)=0$, e ao mesmo tempo escrevem "...Embora seja claro que o coeficiente de difusão aumenta com a energia total dissipada pelos ions incidentes, uma relação definida entre a energia depositada por processos eletrônicos e nucleares não pode ser estabelecida até o momento. Observamos que ambos os tipos de deposição de energia contribuem separadamente para o aumento da difusão dos elementos alcalinos."

Observamos que o coeficiente de difusão ainda é suposto constante com a profundidade.

Freire Jr., Mariotto e Miotello [10], estudando cristais de β' -Aluminas (um óxido de alumínio com alta condutividade iônica), verificaram também as alterações na distribuição do elemento alcalino quando as amostras são bombardeadas a temperatura de 300 K por ions de argônio a várias energias. Veja as figuras III.11 e III.12.

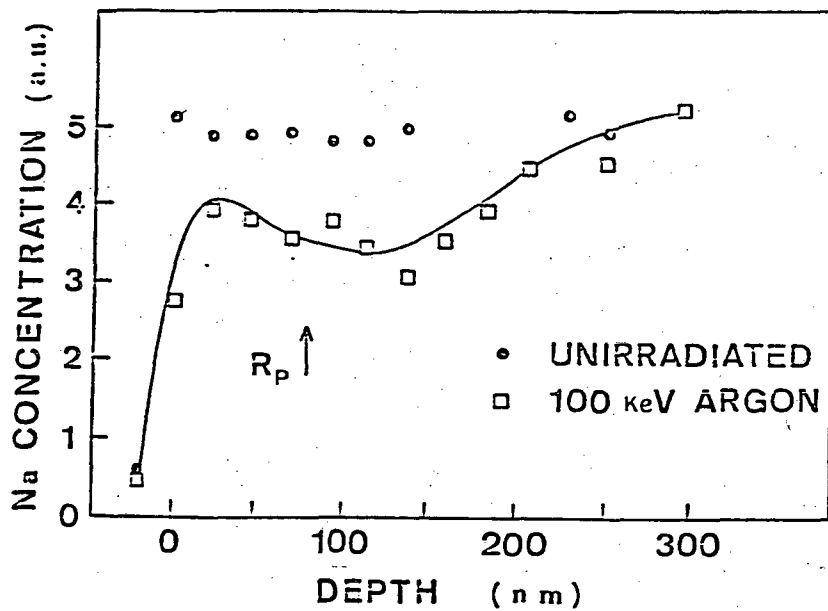


Figura III. 11 - Perfil de concentração do Na em função da profundidade para β'' -Alumina irradiada por Ar a 100 KeV e T=900 K (10). Sistema monocristalino.

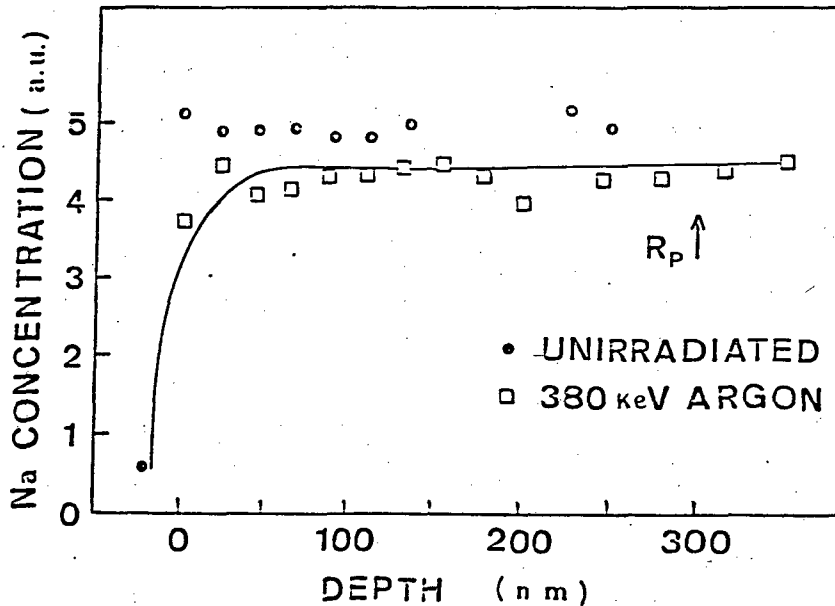


Figura III. 12 - Perfil de concentração do Na em função da profundidade para β'' -Alumina irradiada por Ar a 380 KeV e T=900 K (10). Sistema monocristalino.

Observando estas figuras, verificamos que a 100 KeV o argônio tem um alcance projetado (R_p) de aproximadamente 800 A e o perfil de sódio apresenta ondulações semelhantes aquelas que se verificam na figura III.10. Quando a energia dos ions de Argônio é de 380 KeV, o alcance projetado é de 3000 A e as ondulações desaparecem.

Sintetizando, reafirmamos que as curvas teóricas [10] (linhas tracejadas nas figuras III.11 e III.12) são obtidas pelo mesmo processo descrito no parágrafo III.2, considerando-se um coeficiente de difusão constante, uma mobilidade constante e um campo elétrico linear que decai a zero a partir de um valor máximo na superfície.

III.4 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

Temos interesse em focalizar dois aspectos associados ao fenómeno decorrente da irradiação de dielétricos por partículas energéticas, i) o experimental, claramente estabelecido e reafirmado pelos diversos resultados apresentados e, ii) os argumentos teóricos que procuram justificar os resultados dos experimentos.

Como pretendemos explorar a construção da teoria que prediz

os resultados experimentais, não discutiremos os resultados de laboratório e a maneira como foram obtidos, mas assumiremos que a partir deles devemos buscar inspiração para estabelecer uma descrição do fenômeno. Recorreremos aos dados experimentais para verificar a adequação dos modelos desenvolvidos. Assim, é natural, neste momento, fazer uma avaliação do estágio de desenvolvimento do modelo teórico.

Concebemos que as alterações nas concentrações dos elementos alcalinos em silicatos amorfos e em óxidos de alumínio sob bombardeio de partículas energéticas pode ser adequadamente descrito em termos de três mecanismos básicos: i) Difusão auxiliada por radiação, ii) Migração assistida por campo elétrico e, iii) Ejeção preferencial de elementos alcalinos na superfície irradiada.

As justificativas para essa convicção provém dos dados experimentais que manifestam: a) Que a migração do Na^+ e do Ca^{++} se processam em sentidos contrários, indicando assim a possibilidade de fenômenos de transporte cooperativos onde forças e fluxos generalizados estariam relacionados através dos coeficientes fenomenológicos de Onsager, por exemplo. Esse fato indica, portanto, que a migração não deve ser resultado exclusivo da presença de um campo elétrico durante a irradiação. Associado a isso, verificamos que, ao irradiar cristais de β' -Aluminas, tomando como direção de incidência dos projéteis o eixo-c (veja figura IV.1), perpendicular aos planos cristalinos onde se localizam os átomos de Na, a migração se processa ao longo desse

eixo indicando uma difusão auxiliada pela radiação através dos blocos Al-O-Al. b) A existência de um efeito elétrico na migração dos elementos alcalinos, que evoluem em direções dependentes da carga das partículas incidentes, como foi possível observar na comparação dos resultados dos experimentos com prótons e elétrons. Os experimentos realizados com elétrons são desenvolvidos a temperaturas muito menores que a temperatura ambiente. Nessas temperaturas, os defeitos são praticamente imóveis e diferem pouco, em número, daquele que teríamos na ausência da radiação. Os elétrons são partículas leves, comparadas com os átomos constituintes da amostra, apresentando pequenas taxas de produção de defeitos pontuais (vacâncias e intersticiais) para gerenciar a difusão. Este argumento desfavorece a idéia de uma difusão auxiliada por radiação e reforça a importância do efeito do campo elétrico para a migração. c) Finalmente, a erosão preferencial dos elementos alcalinos na superfície irradiada é sustentada pelo fato de observarmos uma diminuição do sinal Auger na superfície. Constata-se também uma migração e acúmulo dos mesmos elementos nessa direção. Este último é interessante por indicar um efeito que adiciona-se ao do campo elétrico ao estabelecer um gradiente de concentração que direciona a migração dos elementos alcalinos na amostra.

Estabelecidas estas questões, verifiquemos quais os pontos frágeis dos modelos que adotam esses mecanismos como base para a explicação do fenômeno.

Em primeiro lugar, temos a questão da magnitude do coeficiente de difusão utilizado na teoria. Tem-se assumido valores várias ordens de grandeza superiores aos valores térmicos típicos para os mesmos sistemas. Tal fato é entretanto natural quando temos presente uma irradiação que incrementa em muito a taxa de produção de defeitos e, por consequência, a constante difusiva. Entretanto, em todas as referências citadas, os defeitos puntuais assim criados não são levados em conta e as temperaturas em que se efetuam os experimentos são muito baixas. Nessas condições, mesmo havendo defeitos em abundância, a mobilidade dos mesmos será pequena. Cabe então a pergunta: "Como se concebe coeficientes de difusão tão grandes em magnitude para essas temperaturas, e quais os argumentos físicos que sustentam essa suposição?"

Observa-se também que os valores atribuídos à constante de difusão para sistemas irradiados com prótons ou elétrons estão compreendidos entre $10^{-14} - 10^{-16} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ em sistemas amorfos [1,6,35] e, entre $D \sim 10^{-14} - 10^{-16} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ em sistemas cristalinos irradiados com íons pesados como Ar e Kr [6,10]. A difusividade apresenta-se, na concepção de alguns pesquisadores, independente da massa do projétil e do número de defeitos produzidos pela radiação. Como as constantes difusivas são tomadas constantes, independem também da profundidade. Isto é uma simplificação pois sabe-se que a taxa de defeitos criados pela penetração de partículas energéticas, não só incrementa muito o número de

defeitos na amostra, mas também varia acentuadamente em função da profundidade (como demonstraremos no próximo capítulo).

Em todos os trabalhos que referenciamos, a mobilidade é definida através da relação de Einstein (equação III.13), isto significa admiti-la invariavelmente constante uma vez assumida a constância do coeficiente de difusão. Esta também é uma proposição simplificada, pois sabemos que num sólido irradiado não só o perfil de defeitos produzidos pelo bombardeamento varia com a profundidade provocando a dependência do coeficiente de difusão no espaço mas também a taxa de ionização provocada pela penetração dos projéteis varia em profundidade. Nas figuras II.5 e II.6, podemos observar dois casos particulares que corroboram esta afirmação. Um outro aspecto que cabe ressaltar é que tanto os defeitos como as cargas devem apresentar concentrações estacionárias que satisfaçam equações de balanço, já que em qualquer dos casos teremos recombinação, perda de defeito/carga em sumidouros localizados e uma taxa de produção dos mesmos. Como a cinética dos defeitos e das cargas não são rigorosamente equivalentes, as concentrações estacionárias podem diferir apreciavelmente.

Miotello [5] considera, por exemplo, que a mobilidade dos ions alcalinos não afeta o processo de recombinação de cargas, uma vez que o número de ions envolvidos é muito menor que o número de elétrons primários. Embora essa justificativa seja plausível, não é possível identificar como essa suposição se reflete no modelo adotado.

Finalmente uma questão não menos relevante, a origem, magnitude e forma de variação do campo elétrico com a profundidade. Todos os trabalhos dos quais temos conhecimento assumem o campo elétrico como sendo uma função linear da profundidade. Apresenta valor máximo na superfície e decai a zero em algum ponto no interior da amostra. Como argumento físico que justifique a origem deste campo, sempre encontramos referências ao trabalho de Usher [8] que escreve:

"Embora as amostras permaneçam (macroscopicamente) num estado eletricamente neutro, cargas espaciais podem se originar no interior devido aos seguintes processos:

i) Promoção de elétrons da banda de valência ou de um estado aprisionado para a banda de condução, deixando uma lacuna positiva.

ii) O preenchimento de estados aprisionados metaestáveis por elétrons gerados na cascata de colisões.

iii) A criação de centros de defeitos do tipo elétron e lacuna,

iv) A alteração da distribuição local de cargas em defeitos existentes nos amorfos, onde dois tipos de defeitos são relevantes; a) centros E', originados pelo preenchimento eletrônico de um orbital vazio de Si, ou b) centros H, consistindo possivelmente de elétrons perdidos de ions oxigênio vizinhos por deficiência local de oxigênio."

Embora essas considerações sejam adequadas e relevantes, deveríamos saber claramente qual das possibilidades é assumida

válida e como é utilizada na teoria.

Concluindo este capítulo, enfatizamos que a continuação de um trabalho de pesquisa sobre a migração do Na em óxidos de alumínio irradiados deve obrigatoriamente esclarecer: a) o mecanismo de migração e origem do coeficiente de difusão, b) a escolha clara de argumentos físicos que permitam descrever o campo elétrico e sua relação com a radiação, e c) a relação entre, defeitos, distribuição de carga e mobilidade nos dielétricos.

No próximo capítulo estaremos abordando justamente essas questões.

CAPÍTULO IV

ALTERAÇÕES NA CONCENTRAÇÃO DE Na EM β'' -ALUMINAS IRRADIADAS POR ÍONS PESADOS.

Vamos concentrar nossa atenção num sistema particular, as chamadas β'' -Aluminas, que se obtêm por um procedimento padrão misturando NaCO_3 , MgO e Al_2O_3 [38] para obtenção da composição final: $\text{Na}_{1,67}\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$. A alta condutividade iônica a temperatura ambiente ($\sigma \approx 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), e a baixa energia de ativação iônica (décimos de eV) com cátions de sódio sendo os portadores de carga fazem das β'' -Aluminas um protótipo de condutor superiônico bidimensional [38].

A estrutura cristalina da β'' -Alumina está esquematicamente representada na figura IV.1

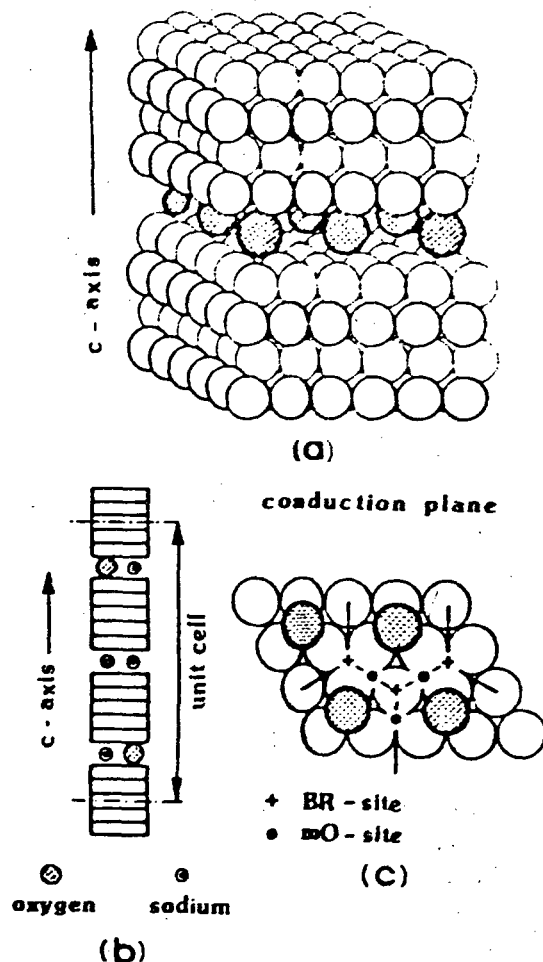


Figura IV. 1 - Representação esquemática da estrutura da β'' -Alumina: (a) esboço do arranjo atômico dos blocos; (b) célula unitária simplificada; (c) arranjo iônico do plano de condução [92].

Nessa figura pode-se observar que as β'' -Aluminas são constituídas por um bloco compacto, formado essencialmente por Al_2O_3 . Esses blocos estão fixos e são mantidos juntos por grupos Al-O-Al (figura IV.1.b). Os oxigênios que ligam sucessivos blocos formam uma coluna que define a localização do plano de condução, onde cátions alcalinos estão localizados. Os planos de

condução são regiões relativamente fechadas, dentro das quais os ions de Na^+ podem facilmente difundir através do mecanismo de vacâncias, ou seja, os planos onde a condutividade não isotrópica desses sistemas é maior. O ângulo de incidência do feixe de ions é escolhido de tal forma a estabelecer aproximadamente 7° com a direção normal à superfície da amostra. Dessa maneira, a direção de incidência coincide aproximadamente com a do eixo cristalográfico c.

Consideraremos, nesta dissertação, β'' -Aluminas irradiadas por Ar^+ a uma energia de 200 KeV numa dose fixa ϕ , de 4×10^{16} ions $\frac{\text{ions}}{\text{cm}^2}$ e corrente $I = 1 \mu \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ [10]. Assumiremos, como em algumas situações experimentais, que a temperatura da amostra é mantida a $T = 300 \text{ K}$.

Nosso interesse baseia-se fundamentalmente em explorar parâmetros como o coeficiente de difusão, o campo elétrico e a mobilidade, seguindo de perto as recomendações do capítulo anterior. Assim:

O coeficiente de difusão, apresentará um comportamento gerenciado pelos defeitos (vacâncias e intersticiais). Isto necessariamente implicará em conhecer a taxa de produção destes defeitos e sua distribuição em profundidade. Levaremos em consideração as mudanças de concentração ocasionadas pela irradiação, que altera constantemente a taxa de produção dos defeitos, provocando uma variação temporal da curva que define o coeficiente de difusão.

A mobilidade será considerada dependente da profundidade e estará conectada à constante difusiva através da relação de Einstein, sujeita portanto as variações mencionadas acima.

O campo elétrico, será apresentado como função dependente da profundidade de duas maneiras: uma, seguindo a prescrição de Miotello, Mazzoldi e outros, em que é suposto variar linearmente; outra, estabelecendo uma dependência com a taxa de ionização produzida pela penetração dos íons ao perder energia ao longo de suas trajetórias.

Continuaremos adotando a suposição de que os mecanismos que descrevem o fenômeno são: a) difusão auxiliada por radiação; b) migração assistida por campo elétrico; c) "sputtering" preferencial de elementos alcalinos da superfície da amostra. A equação da continuidade que descreve o problema é semelhante aquela apresentada no capítulo anterior,

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(x) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right] - \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu(x) E(x) C(x,t) \right] \quad \text{IV.1}$$

onde, $D(x)$ é o coeficiente de difusão do sódio, $\mu(x)$ a sua mobilidade, $C(x,t)$ a concentração de sódio e $E(x)$ o campo elétrico gerado pelo processo de ionização provocado pelos íons incidentes.

A condição de contorno na superfície, associada à taxa de

"sputtering", é assumida ser

$$- D(x) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + \mu(x) E(x) C(x,t) = \sigma \phi \Delta X_0 C(x,t) \quad \text{IV.2}$$

onde, σ é a taxa de "sputtering", ϕ é o fluxo incidente de ions e ΔX_0 a profundidade, a partir da superfície, para a qual o processo de "sputtering" pode ocorrer.

Como as equações IV.1 e IV.2 não permitem solução analítica quando o campo elétrico depende da profundidade x , necessitamos um método numérico para resolvê-las. Na próxima seção, apresentamos o procedimento numérico utilizado para resolvê-las.

IV.1 - PROCEDIMENTOS NUMÉRICOS

Para resolver numericamente as equações IV.1 e IV.2, utilizamos o "Método das Diferenças Finitas" [39]. Com esse método, reescrevemos as derivadas através de relações de diferenças finitas. Por exemplo, ao considerarmos a função $u = u(x,y)$, discretizamos o espaço construindo um plano dentro do domínio de definição desta função e traçando, neste plano, duas famílias de retas perpendiculares entre si como mostra a figura IV.2.

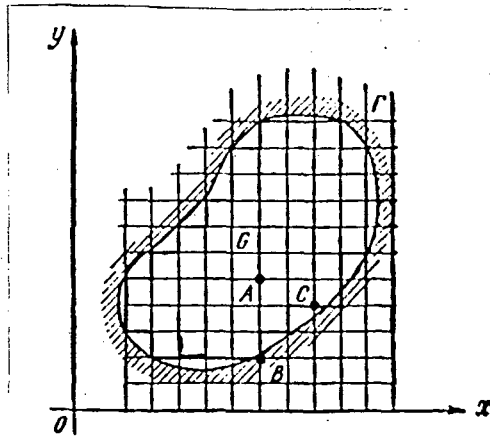


Figura IV. 2 - Domínio da função $u=u(x,y)$ com duas famílias de retas perpendiculares entre si (99).

Isso nos permite escrever:

$$x = x_0 + ih \quad (i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (\text{IV.3})$$

$$y = y_0 + kl \quad (k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (\text{IV.4})$$

onde, h e l são distâncias entre pontos vizinhos no eixo Ox e Oy respectivamente. Pode-se então escrever a função $u = u(x,y)$ como $u_{ik} = u(x_0+ih, y_0+kl)$.

Para cada ponto interior (x_0+ih, y_0+kl) , substituindo as derivadas parciais pelas relações de diferenças temos:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{ik} \approx \frac{u_{i+1,k} - u_{i-1,k}}{2h} \quad (\text{IV.5})$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{ik} \approx \frac{u_{i,k+1} - u_{i,k-1}}{2l}$$

Que também pode ser escrita como:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{ik} \approx \frac{u_{i+1,k} - u_{ik}}{h}$$

(IV.6)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{ik} \approx \frac{u_{i,k+1} - u_{ik}}{l}$$

onde redefinimos o intervalo em que consideramos a variação de $u(x,y)$ em função de suas variáveis.

As derivadas parciais de segunda ordem podem, analogamente, ser escritas,

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)_{ik} \approx \frac{u_{i+1,k} - 2u_{ik} + u_{i-1,k}}{h^2}$$

(IV.7)

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)_{ik} \approx \frac{u_{i,k+1} - 2u_{ik} + u_{i,k-1}}{l^2}$$

A substituição das derivadas pelas expressões indicadas permite que se obtenha a solução resolvendo o sistema de equações obtido.

Utilizando esta prescrição, as equações IV.1 e IV.2

reapresentam-se na forma:

$$\begin{aligned}
 \frac{C_{i,k+1} - C_{i,k}}{1} = & \left[\frac{D_{i+1,k} - D_{i,k}}{h'} \right] \left[\frac{C_{i+1,k} - C_{i,k}}{h} \right] + \\
 & + D_{i,k} \left[\frac{C_{i+1,k} - 2C_{i,k} + C_{i-1,k}}{h^2} \right] - \\
 & - E_{i,k} C_{i,k} \left[\frac{\mu_{i+1,k} - \mu_{i,k}}{h''} \right] - \\
 & - \mu_{i,k} C_{i,k} \left[\frac{E_{i+1,k} - E_{i,k}}{h'''} \right] - \\
 & - \mu_{i,k} E_{i,k} \left[\frac{C_{i+1,k} - C_{i,k}}{h} \right] .
 \end{aligned}
 \tag{IV.8}$$

e:

$$- D_{i,k} \left[\frac{C_{i+1,k} - C_{i,k}}{h} \right] + \mu_{i,k} E_{i,k} C_{i,k} = \sigma \phi \Delta X_0 C_{i,k}
 \tag{IV.9}$$

Para resolver essas equações procedemos da seguinte forma: Consideramos a amostra homogênea em $t_0=0$, com a concentração do "Na" assumindo o valor 0.056 átomos por cento. $t_0=0$ é o instante inicial no qual principia a irradiação. Como o tempo, τ , necessário para atingirmos uma distribuição estacionária de

defeitos é muito menor que aquele t_d necessário para observarmos uma difusão apreciável dos átomos, assumimos para t_1 ($t_1 = t_0 + \tau$) uma concentração $C_1(x, \tau) = 0.056$ e uma distribuição de defeitos obtida a partir do algoritmo TRIM (Transport and Range of Ions in Matter) [28], veja figura IV.3.

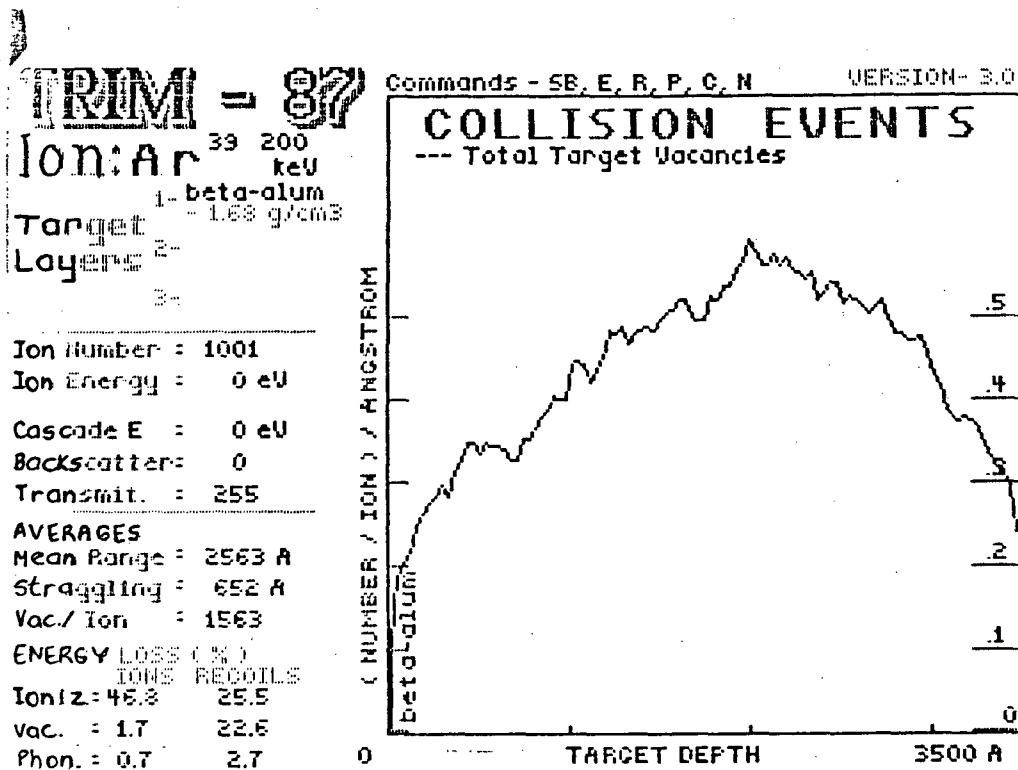


Figura IV. 3 - Saída típica do TRIM, mostrando a distribuição de defeitos. Ar⁺ incidindo em β"-Aluminas a 200 KeV.

Este perfil de defeitos nos permite obter o coeficiente de difusão utilizando (veja expressão II.5),

$$D_{i,k} = f_v C_{v(i,k)} D_{v(i,k)} + f_i C_{i(i,k)} D_{i(i,k)} \quad \text{IV.10}$$

e através da relação de Einstein (veja equação III.13),

$$\mu_{i,k} = \frac{D_{i,k} |q|}{kT} \quad \text{IV.11}$$

obtemos também a mobilidade, μ_{ik} , dos átomos de "Na" ao longo da amostra no instante $t_1 = t_0 + \tau$. Conhecendo a expressão do campo elétrico, conforme os diversos modelos que discutiremos nas próximas seções, e os parâmetros σ , ϕ e ΔX_0 que compõe a equação IV.2 podemos calcular o valor de $C(x,t)$ para o instante de tempo $t_2 = t_1 + \tau$ obtendo $C_2(x,t_2)$. Tomamos o cuidado de escolher um intervalo de tempo numérico, τ , tal que o perfil de concentração no instante t_2 , $C_2(x,t_2)$, não seja muito diferente daquele obtido em t_1 , $C_1(x,t_1)$.

Obtido $C_2(x,t)$ resolvemos IV.2 que altera a concentração $C_2(x,t_2)$ próximo a superfície. Com esse perfil de concentração recalculamos a distribuição de defeitos definindo $D(x,t_3)$ e $\mu(x,t_3)$ para $t_3 = t_2 + \tau$. Introduzindo esses valores nas equações (IV.1) obtemos $C_3(x,t_3)$ obedecendo a condição de

contorno IV.2. Com esse novo perfil de concentração para o "Na", voltamos a calcular o perfil de defeitos, repetindo sistematicamente o processo descrito, até o tempo final $t_n = t_0 + n\tau$.

A maneira pela qual obtemos o coeficiente de difusão, a distribuição dos defeitos e o campo elétrico será explicada em detalhes nas próximas seções.

É interessante observar que as várias suposições que realizamos ao definir a magnitude dos coeficientes $D(x,t)$, $\mu(x,t)$, σ e ΔX_0 não são essenciais para a teoria. Dependendo do caso tratado, diferentes suposições podem ser mais apropriadas e ainda assim se ajustar bem ao nosso esquema que baseia-se na hipótese do regime estacionário para a distribuição de defeitos e de cargas ser alcançado em um intervalo de tempo muito menor que aquele necessário para se observar uma migração apreciável de matéria.

Para verificar o funcionamento de nosso procedimento numérico, resolvemos o sistema de equações IV.1 e IV.2 assumindo campo elétrico constante e mobilidade constante. Na figura IV.4 observamos as soluções para valores especificados de D e μ . Constatamos que as curvas teóricas apresentam formas semelhantes às assinaladas pelos dados experimentais na figura III.12 (quando a energia é de 380 KeV) mas diferente da figura III.11 quando os ions incidem sobre o material com energia menor.

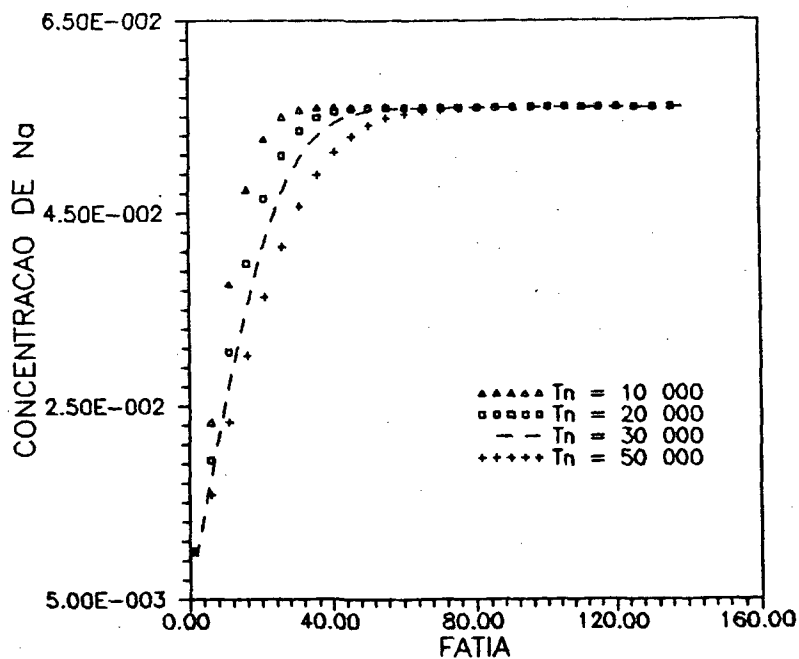


Figura IV. 4 - Perfil de concentração de sódio versus profundidade em β'' -Aluminas irradiadas. D e μ constantes. 1 fatia = 30 Å

IV.2 - MIGRAÇÃO DO Na SUPONDO D , μ e E FUNÇÕES DA POSIÇÃO

Neste parágrafo, estaremos analisando três situações diferentes. Cada uma delas difere das demais pela maneira como definimos o coeficiente de difusão e a mobilidade dos ions de "Na" nas β'' -Aluminas irradiadas. Em todos esses casos, o campo elétrico é suposto variar linearmente com a profundidade, ou seja, nesta seção escreveremos

$$E(x) = Ax + B$$

IV.12

tal que $B = E(x=0) = 10^{-4} \frac{V}{cm}$ e A é a inclinação que a reta deve apresentar para que o campo vá a zero à profundidade $x = 400nm$. A justificativa física para adotar essa expressão linear resulta da consideração do campo elétrico nas β'' -Aluminas ser proporcional ao número de átomos ionizados por unidade de comprimento, produzida pela penetração dos ions no sólido. Se observarmos a figura II.5 veremos que a energia depositada pelos ions incidentes (ions de Ar^+ a 200 KeV), considerando-se o efeito dos átomos secundários que recuam, é aproximadamente uma constante. Assim podemos supor uma taxa de produção de cargas constante ao longo do percurso dos ions. Consequentemente,

$$E(x) = Ax + B$$

IV.13

A curva apresentada na figura II.5 é obtida pelo processamento do algoritmo TRIM [28], para as condições especificadas, e o valor atribuído ao campo na superfície da amostra não é tão elevado como aqueles assumidos por Miotello e Mazzoldi para "ajustar" a curva teórica aos dados experimentais.

Observamos que a origem física do campo elétrico, nesses casos, está relacionada à distribuição de elétrons, arrancados do ion e dos átomos do meio ao longo da trajetória do projétil. Os

elétrons são então supostos encontrarem-se aprisionados em defeitos cristalinos numa configuração metaestável ou promovidos de estados aprisionados para a banda de condução. Obviamente, a linearidade do campo assim obtido é uma simplificação, pois, embora a taxa de deposição de energia para ionização possa ser assumida como uma constante, a distribuição de defeitos não. Essa distribuição de defeitos pode então ser suficiente para afastar a distribuição de cargas de um valor constante, e por consequência, afastar o campo da forma linear proposta.

O coeficiente de difusão estará relacionado à taxa de produção de defeitos. Vejamos: a incidência dos ions gera um grande número de defeitos, conforme descrevemos no capítulo II desta dissertação. A maioria dos defeitos criados durante o desenvolvimento da cascata de colisões são aniquilados no processo de arrefecimento do "Thermal Spike". A pequena fração que sobrevive a esse "resfriamento" fica disponível para difundir-se, causando o fenômeno que descrevemos como RED (Radiation Enhanced Diffusion) [41]. Como tem-se muitas cascatas por ions e muitos ions, uniformemente distribuídos em um plano perpendicular ao feixe, é razoável supor que esses defeitos estão uniformemente distribuídos ao longo desse plano, i.e., a taxa de produção de defeitos F_v e F_i , para vacâncias e átomos intersticiais respectivamente, são funções da profundidade, somente. Além disso, uma vez que existe para cada vacância um átomo intersticial em algum lugar, assumimos que sua distribuição espacial, quando criados, é a mesma, permitindo que se escreva

$F_v(x) = F_i(x) = F(x)$. Utilizamos então os resultados do TRIM [28] que oferece como informação a distribuição espacial, $f(x)$, de defeitos criados por íon. A maneira, mais simples de relacionar a taxa de produção de defeitos $F(x)$ a $f(x)$ é supor que elas são proporcionais, $F(x) = cf(x)$, com a constante c dependendo da corrente do feixe e da fração de defeitos que sobrevive após o resfriamento da cascata. Na figura IV.3 apresentamos um resultado típico do TRIM para $f(x)$. Obtidas $F(x)=F_v(x)=F_i(x)$, deveríamos substituí-las nas equações de balanço para os defeitos, (expressões II.2 e II.3). Somente resolvendo essas equações obteríamos as concentrações de defeitos $C_v(x)$ e $C_i(x)$, podendo então definir o coeficiente de difusão como na expressão II.5.

Resolver as equações II.2 e II.3 é procedimento difícil e demorado que podemos simplificar quando a amostra for homogênea. Em trabalhos anteriores [40,41] verificou-se que a forma da curva de concentração de defeitos não difere muito da forma de $F(x)$. Dessa maneira assumiremos, neste trabalho, ser possível escrever:

$$C_v(x) = C_i(x) = b F(x) \quad , \quad b = \text{constante} \quad \text{IV.14}$$

sem que isto signifique uma perda de generalidade desde que as amostras irradiadas sejam homogêneas.

Com esses esclarecimentos, passamos a considerar diferentes aproximações para tratar a migração do "Na" nas β' -Aluminas.

1º CASO:

O coeficiente de difusão do sódio pode ser representado através de uma regra de Bragg [40,41] da seguinte maneira:

$$D(x) = C_v(x) D_v(x) + C_i(x) D_i(x) \quad \text{IV.15}$$

onde $C_v(C_i)$ é a concentração de vacâncias (intersticiais) na amostra e $D_v(D_i)$ o coeficiente de difusão das vacâncias (intersticiais) nessa amostra. As constantes difusivas obedecem a uma lei de Arrhenius,

$$D_s = D_0 \exp \left[- \frac{\Delta H_s}{kT} \right] \quad s = v, i \quad \text{IV.16}$$

onde ΔH_s é a entalpia de migração do defeito.

Neste primeiro caso, vamos supor que os átomos de sódio, em sua migração, se utilizam de todas as vacâncias formadas pela irradiação, isto é, vacâncias dos átomos de O, Mg, Al e Na são computadas em $C_v(x)$ na expressão IV.15. Entretanto, supomos que somente os intersticiais de "Na" são livres para migrar. Em outras palavras, somente a entalpia de migração dos átomos

intersticiais de "Na" é suficientemente baixa para possibilitar sua migração no sistema sob as condições impostas. Significa também uma independência entre os processos que determinam a migração, uma vez que para a definição da constante de difusão não interessa se as vacâncias estão carregadas positivamente ou não. Assim:

$$D_v^{\beta''-Al} = D_{ov}^{\beta''-Al} \exp \left[- \frac{\Delta H_v^{\beta''-Al}}{kT} \right] \quad \text{IV.17}$$

e

$$D_i^{Na} = D_{oi}^{Na} \exp \left[- \frac{\Delta H_i^{Na}}{k_b T} \right] \quad \text{IV.18}$$

Os valores assumidos para $D_{ov}^{\beta''-Al}$; D_{oi}^{Na} ; $\Delta H_v^{\beta''-Al}$; $\Delta H_i^{\beta''-Al}$ são tais que : $D_v^{\beta''-Al} = 1.66 \cdot 10^5 \frac{A^2}{s}$; e

$$D_i^{Na} = 7.6 \cdot 10^5 \frac{A^2}{s} \text{ a temperatura de } 300 \text{ K.}$$

O coeficiente de difusão dos átomos de sódio na β'' -Alumina então:

$$D(x) = C_v^{\beta''-Al}(x) D_v^{\beta''-Al} + C_i^{Na}(x) D_i^{Na} \quad \text{IV.19}$$

e a mobilidade do sódio pode ser expressa através da relação de Einstein (equação IV.11).

Na figura IV.5 observamos os resultados obtidos, que não diferem muito daqueles apresentados na figura IV.4. Esse resultado pode parecer curioso, pois para obtenção dos resultados apresentados na figura IV.5 o coeficiente de difusão tem a forma apresentada pela curva de defeitos (figura IV.3), ao passo que os resultados apresentados na figura IV.4 foram obtidos para $D(x) = \text{constante}$. Este fato merecerá comentários no último capítulo.

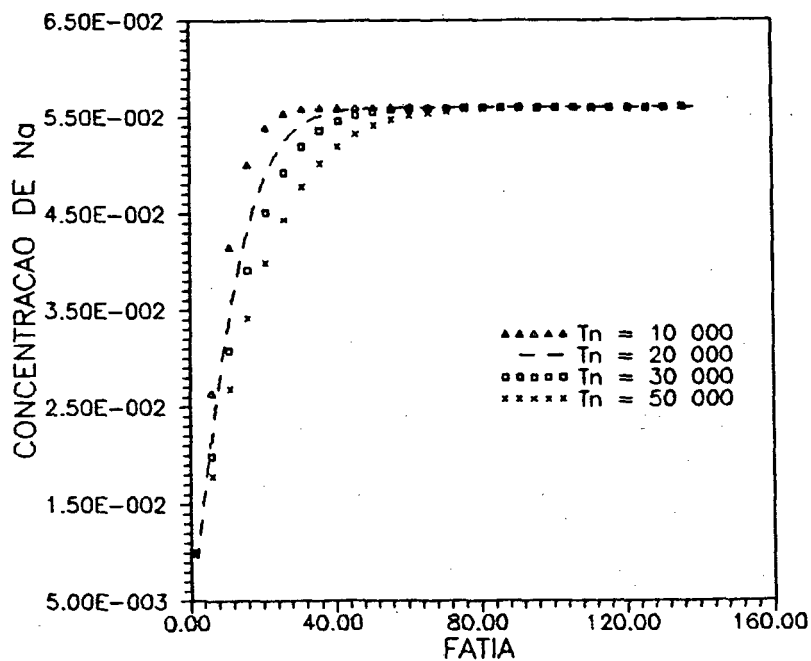


FIGURA IV. 5 - Perfil de concentração de sódio versus profundidade em β'' -Aluminas irradiadas. D e μ funções da posição. 1 fatia = 30 Å.

2^o CASO:

A única alteração com relação ao caso anterior é que agora estaremos supondo que na definição do coeficiente de difusão contribuem somente as vacâncias originadas pela remoção dos átomos de "Na" e "Mg" de seus sítios de rede.

Sob ponto de vista da forma do coeficiente de difusão esta aproximação não representa nenhuma modificação com relação ao caso anterior, entretanto, de um ponto de vista físico, estamos considerando que somente as vacâncias dos átomos mais leves, e carregadas negativamente, contribuem aos fenômenos observados.

Na figura IV.6, apresentamos os resultados dos cálculos, que indicam, como era de se esperar, não haver diferenças com relação aos resultados apresentados na figura IV.5. É no entanto vantajoso, de um ponto de vista fenomenológico, definir que os cátions migram utilizando-se de defeitos pontuais carregados negativamente.

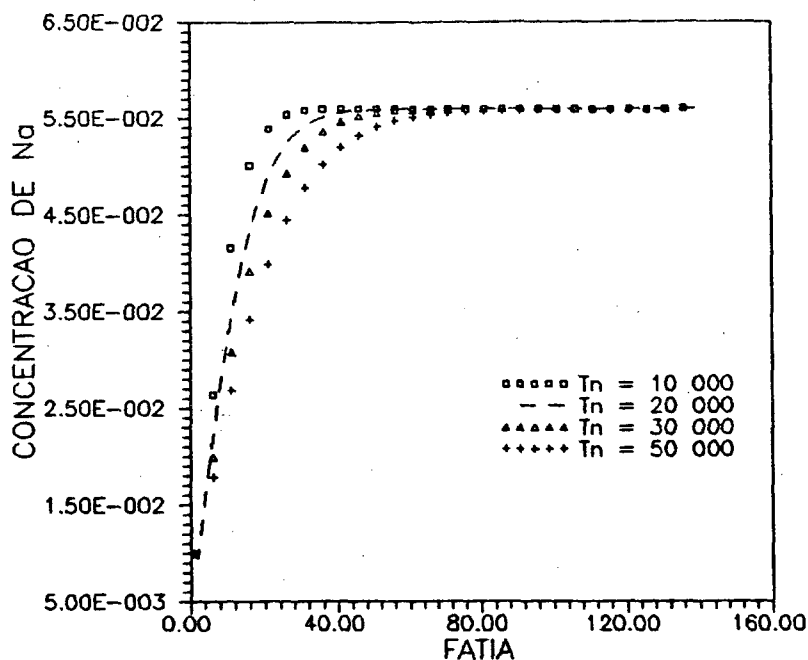


FIGURA IV. 6 - Perfil de concentração de sódio versus profundidade em β'' -Aluminas irradiadas. D e μ funções da posição. 1 fatia = 30 Å

3º CASO:

Concluimos o estudo das situações onde mantemos o campo elétrico linear e invariável no tempo considerando, como no caso anterior, que somente as vacâncias de átomos de "Na" e "Mg" e os intersticiais de "Na" concorrem na definição do coeficiente de difusão. A diferença ficará por conta das alterações sistemáticas na composição (devidas ao processo difusivo), que incluiremos nos cálculos para determinação do perfil de defeitos e, conseqüentemente, na definição da constante difusiva.

Nos dois casos que acabamos de considerar, a taxa de produção de defeitos, $F(x)$, foi assumida como proporcional a

distribuição espacial de defeitos criados por íon, $f(x)$. Deste modo $F(x)$ não variava no tempo, o que se constituía numa aproximação, uma vez que a função $f(x)$ depende da energia, massa do íon incidente e da composição da amostra descrita pelas concentrações $C(x)$ e $C_g(x) = 1 - C(x)$; Estamos anotando como $C(x)$ a concentração de "Na" e como $C_g(x)$ a concentração da amostra como um todo, excluído o "Na".

À medida em que a difusão se processa, a concentração varia com o tempo, e $f(x)$ torna-se função dependente do tempo. Para considerar esse efeito, vamos utilizar um algoritmo desenvolvido por D'Ajello e Scherer [40] que permite a atualização instantânea da curva de defeitos, dadas as concentrações, $C_A(x)$ e $C_B(x)$, dos elementos que compõe a amostra e conhecidos os valores de $f(x)$ para os materiais A e B puros.

Para explicar o algoritmo, vamos considerar explicitamente o caso do FeAl, em concentrações arbitrárias bombardeado por Ar a 200 KeV. A figura IV.7, mostra o número médio de defeitos produzidos por íon, por unidade de comprimento, obtido do programa TRIM para um feixe de Ar a 240 KeV sobre um alvo de Fe (figura IV.7.a) e de Al (figura IV.7.b). As duas curvas são muito similares em forma, diferindo quase que exclusivamente em escala. Por uma normalização conveniente de ambas as escalas, horizontal e vertical, podemos fazer com que coincidam quase perfeitamente. Faz-se uso desse fato para propor um método de interpolação para $f(x)$ para o caso de mistura dos elementos A e B.

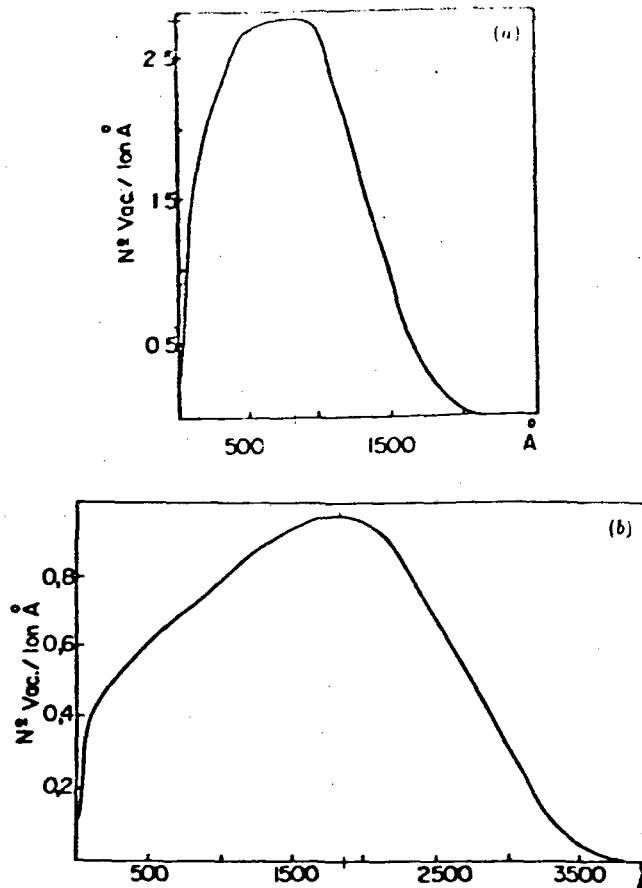


FIGURA IV. 7 - Número médio de vacâncias produzidas por íons por unidade de comprimento do Ferro (a) e do Alumínio (b).

As variações do número médio de defeitos por íon com a profundidade é uma função da energia média perdida pelos íons ao longo de suas trajetórias desde a superfície até a profundidade considerada [41]. Em dois materiais diferentes, a seção reta de freamento (energia perdida por unidade de comprimento no caminho) é diferente. Dessa maneira, no que diz respeito à energia média dos íons, a profundidade x no material A puro é equivalente à profundidade αx no material B puro. Embora α possa ser, em princípio, uma função de x , a semelhança das curvas (a) e (b) da figura IV.7 indica que tomar α como constante é uma boa aproximação.

Nós assumimos para α o fator pelo qual a escala x da curva $f(x)$ para B puro tem que ser multiplicado para fazê-la coincidir com a curva correspondente para A puro. No caso de Fe-Al, $\alpha \approx 0.54$. Para o caso de uma mistura, definimos uma "profundidade efetiva",

$$X_{ef}(x) = \int_0^x (C_A(x') + \alpha C_B(x')) dx' \quad \text{IV.20}$$

tal que no limite de A puro se tenha $X_{ef}(x) = x$ e no limite de B puro se tenha $X_{ef}(x) = \alpha x$. a interpretação física de $X_{ef}(x)$ é simples: representa a profundidade onde os íons teriam, no caso de uma amostra de material puro A, a mesma energia média que eles possuem na profundidade x na mistura.

Por outro lado, íons de mesma energia (i.e., no mesmo X_{ef}) em materiais diferentes criam diferentes quantidades de defeitos. Denotaremos $F_A(X_{ef})$ e $F_B(X_{ef})$ a taxa de defeitos produzidos para os casos onde a profundidade efetiva X_{ef} é no material A puro e B puro, respectivamente. Seus valores podem ser lidos, no caso do Fe-Al, das curvas (a) e (b) da figura IV.7, fazendo para Al a correção de escala $X_{ef} = \alpha x$. É natural assumir, para a taxa de produção de defeitos na mistura, uma interpolação linear da forma,

$$F(x) = C_A(x) F_A(X_{ef}) + C_B(x) F_B(X_{ef}) \quad \text{IV.21}$$

com $X_{ef}(x)$ dado pela equação IV.20.

Para verificar a validade dessa interpolação linear, ela foi aplicada a vários exemplos, comparando os resultados com aqueles obtidos diretamente do programa TRIM. A figura IV.8 é um exemplo típico dessas comparações.

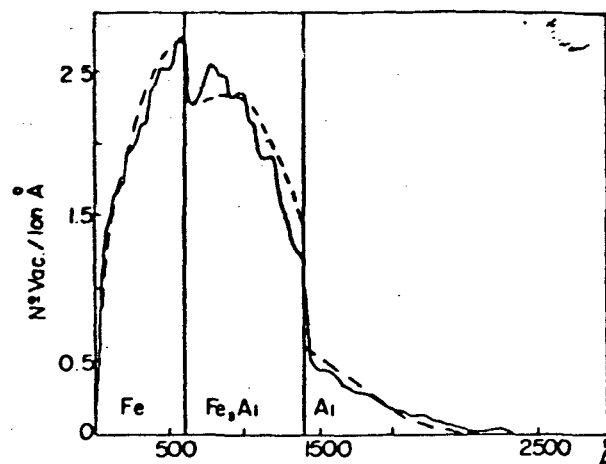


FIGURA IV. 8 - Número médio de vacâncias produzidas por íon por unidade de comprimento em uma tri-camada de Fe-Al, como indicado. Curva cheia, é o resultado obtido da execução do programa TRIM; curva tracejada, é o calculado pelo algoritmo [41].

No caso das β'' -Aluminas, tomamos $C_A(x)$ como sendo a concentração da β'' -Alumina onde os átomos de "Mg" são substituídos pelo "Na" e $C_B(x)$ a concentração das β'' -Aluminas com os átomos de "Na" substituídos pelos de "Mg". O resultado da

aplicação do algoritmo nas β'' -Aluminas, para vários tempos numéricos, são apresentados na figura IV.9.

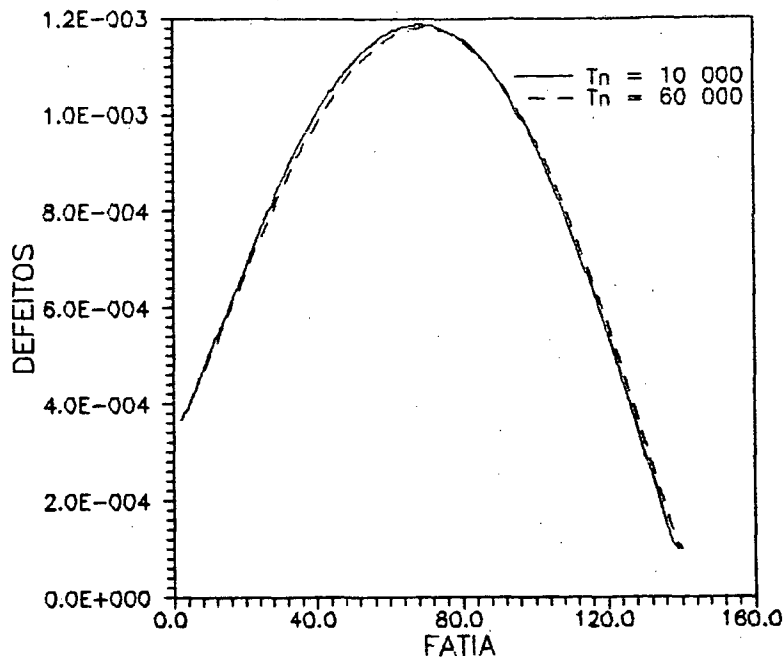


FIGURA IV. 9 - Curva de defeitos versus profundidade para β'' -Aluminas irradiadas utilizando o algoritmo proposto por [41]. 1 fatia = 90 Å.

Nessa figura, fica evidente que a variação da curva de defeitos produzidos no material praticamente não varia no tempo, isto é, é desprezível a variação de D e μ com a alteração que se verifica na composição do "Na". Este resultado não é de todo inesperado, se considerarmos que a concentração de sódio é 0.056 átomos por cento e a do magnésio menor ainda. Esse fato faz com que o número de vacâncias e átomos intersticiais que se originam pelo deslocamento desses elementos da rede seja muito pequeno. Como "Na" e "Mg" são elementos vizinhos na tabela periódica, possuem massas muito aproximadas, o que faz com que as taxas de

produção em amostras de "Na" puro e "Mg" puro não difiram muito, o que não é o caso para o sistema Fe-Al como mostramos na figura IV.7. Em razão dessas duas considerações, a fórmula IV.21 não apresenta valores significativamente diferente dos valores de $F(x)$ utilizados na equação IV.14.

Verificada a irrelevância de se considerar as variações sistemáticas na concentração do "Na" para definir a taxa de produção de defeitos, realizamos efetivamente uma única alteração. Mudamos arbitrariamente o valor de "b" na expressão IV.14, assim provocamos um aumento na magnitude do coeficiente de difusão com o intuito de verificarmos uma intensificação no processo difusivo, embora isto não altere a forma dos perfis de concentração.

Obtido $F(x)$ na mistura podemos, utilizando a expressão IV.21, obter a concentração de defeitos e conseqüentemente o coeficiente de difusão pelo uso da expressão IV.10. Com essa aproximação obtem-se os resultados mostrados na figura IV.10 onde observa-se curvas de concentração com a mesma forma que aquelas das figuras IV.5 e IV.6 embora a difusão agora tenha sido fortemente incrementada como observa-se pela comparação de curvas obtidas para um mesmo tempo numérico, nos diferentes gráficos.

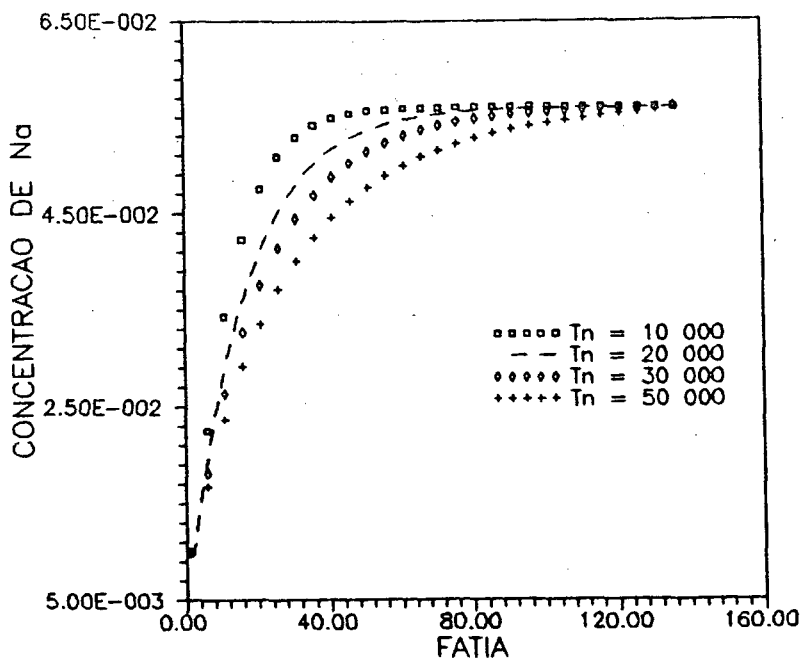


FIGURA IV. 10 - Perfil de concentração de sódio versus profundidade em β'' -Aluminas irradiadas. 1 fatia = 30 Å.

IV.3 - CAMPO ELÉTRICO PROPORCIONAL A DENSIDADE DE ENERGIA

Neste parágrafo, procederemos a uma formulação alternativa para a forma assumida pelo campo elétrico que se estabelece no interior do dielétrico durante a irradiação. Manteremos a forma que utilizamos para descrever o coeficiente de difusão que apresentamos no terceiro caso do parágrafo anterior. Isto significa que a difusividade e a mobilidade são funções da profundidade e do tempo.

A densidade (volumétrica) de energia do campo elétrico num dielétrico isotrópico é,

$$\omega_e = \frac{\epsilon \epsilon_0 E^2}{2}$$

IV.22

que decorre da energia W_e do sistema de cargas estar distribuída no espaço; o campo possui uma certa energia.

Na teoria macroscópica da eletricidade se estipula que ω_e é a densidade volumétrica de energia livre do campo elétrico no dielétrico, ou seja, é uma medida das variações isotérmicas reversíveis do campo por unidade de volume do dielétrico.

Embora estejamos considerando uma situação na qual o sistema se encontra fora de equilíbrio, vamos admitir que o estado estacionário alcançado pela distribuição de cargas é compatível com a expressão acima. Com esta suposição, a obtenção de uma expressão para o campo se dará uma vez definida a forma da densidade de energia. Esta, por sua vez, pode ser relacionada com a energia depositada por unidade de comprimento por íon, $I(x)$, ao longo de sua trajetória, através da relação:

$$\omega_e = B I(x)$$

IV.23

onde B é uma constante proporcional ao inverso da área da seção transversal da amostra e $I(x)$ é mais uma vez obtido a partir dos cálculos efetuados pelo algoritmo TRIM [28] e apresentados na figura II.5 onde a contribuição dos átomos secundários é desprezada.

A regularidade dessa curva permite uma interpolação de forma que podemos representá-la, muito adequadamente, por um polinômio de terceiro grau:

$$\omega = dx^3 + cx^2 + bx + a$$

IV.24

A curva obtida a partir do TRIM é apresentada junto com a expressão IV.24 na figura IV.11. Nessa figura, a, b, c e d assumem os valores,

$$a = 7.20496 \times 10^{-15}$$

$$b = 2.4824 \times 10^{-18}$$

$$c = -1.3972 \times 10^{-21}$$

$$d = 7.6963 \times 10^{-26}$$

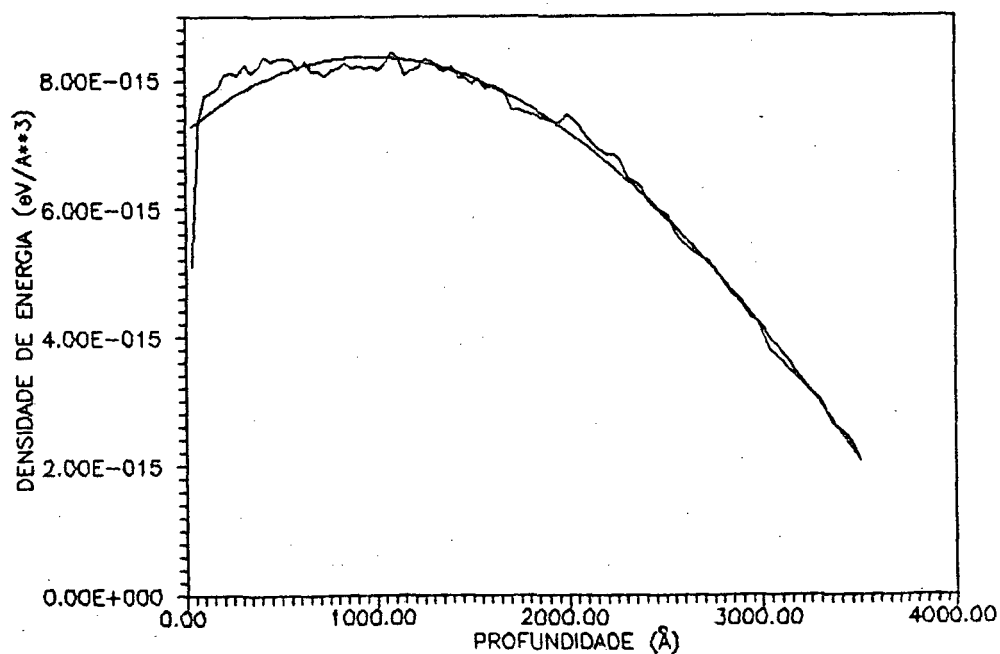


FIGURA IV. 11 - Densidade de energia versus profundidade.

Substituindo a expressão IV.24 na fórmula IV.22 e isolando-se o campo, tem-se:

$$E(x) = \sqrt{f + gx + hx^2 + kx^3} \quad \text{IV.25}$$

Conservando-se o valor para $E(x=0) = -3.0 \times 10^{-4} \frac{\text{V}}{\text{cm}}$, podemos definir as constantes f , g , h , k em unidades apropriadas quando x é dado em angstroms, como:

$$f = 9.0 \times 10^{-8}$$

$$g = 3.1007 \times 10^{-11}$$

$$h = -1.7452 \times 10^{-14}$$

$$k = 9.6132 \times 10^{-19}$$

Este procedimento evita a necessidade de se atribuir uma magnitude para a constante $\frac{2}{\epsilon\epsilon_0}$ cujo valor correto não é conhecido para as β'' - Aluminas. Observamos que esta maneira de definir os valores de f , g , h , k garantem que o campo elétrico na superfície e a 400 nm assume os valores que adotamos nos três casos considerados no parágrafo anterior, i.e., as alterações resultantes na concentração do "Na" são devidas à forma e não à intensidade do campo.

A figura IV.12 mostra a variação do campo elétrico com a profundidade. A curva difere apreciavelmente de uma linha reta, atribuindo relevância aos termos que envolvem o gradiente de campo nas equações IV.8.

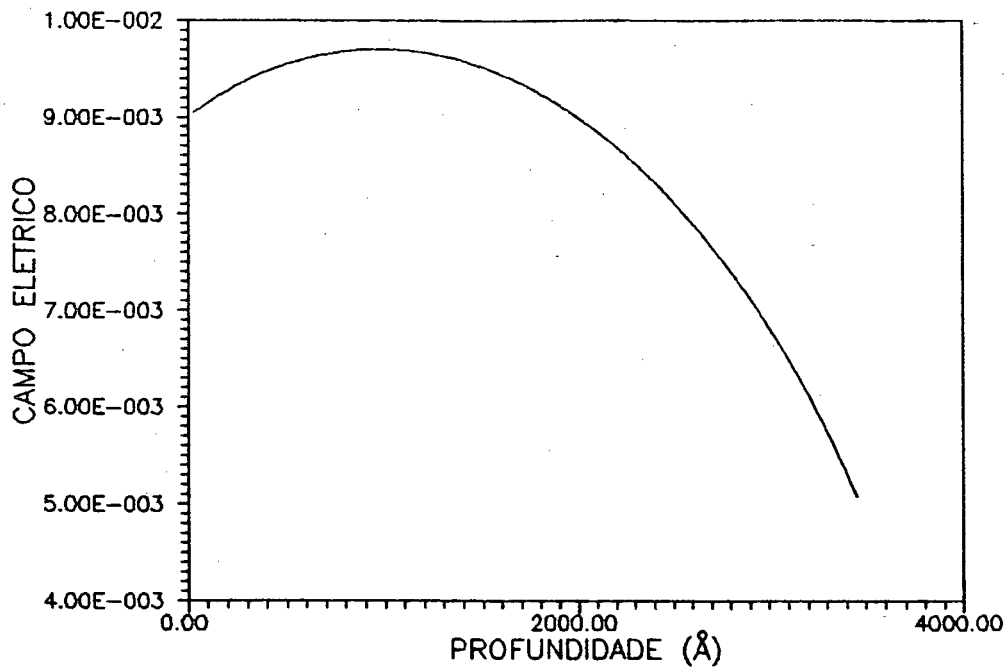


FIGURA IV. 12 - Campo elétrico versus profundidade

A figura IV.13 mostra como varia a derivada do campo com a profundidade,

$$\frac{\partial E(x)}{\partial x} = \frac{a' + b'x + c'x^2}{E(x)}$$

IV.26

com: $a' = 1.5503 \times 10^{-11}$

$b' = 1.7452 \times 10^{-14}$

$c' = 1.4419 \times 10^{-18}$ para x medido em angstroms.

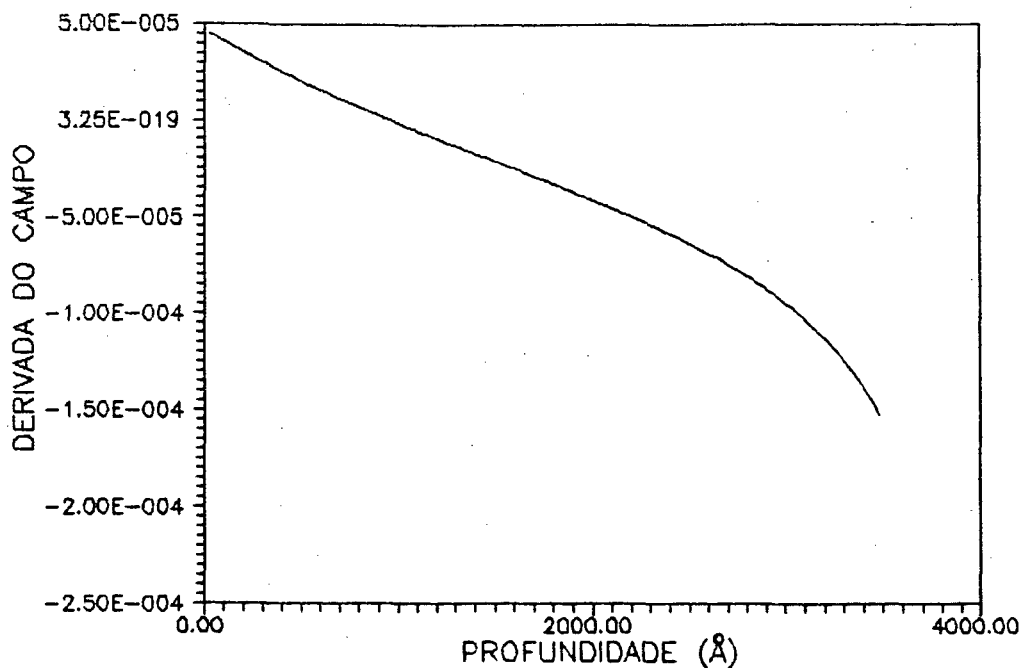


FIGURA IV. 13 - Derivada do campo elétrico versus profundidade.

Fica claro da observação da figura que a derivada do campo muda de sinal a uma certa profundidade, determinando as alterações na concentração do sódio que podem ser apreciadas nas curvas das figura IV.14. As diferenças entre as curvas dessa figura e aquelas apresentadas na figura IV.10 resultam exclusivamente da forma assumida pelo campo elétrico. É neste sentido que deve ser apreciado o resultado, isto é, como verificação da relevância da forma assumida pelo campo elétrico na determinação do perfil de concentração do sódio. Obviamente, a variação do sinal na derivada do campo implica na variação do sinal das cargas distribuídas ao longo da amostra. Esta última é

uma afirmação difícil de sustentar e indica a necessidade de uma nova aproximação que supere a questão. Uma sugestão seria assumir a distribuição de cargas e não a densidade de energia como proporcional a ionização, mas não a exercitaremos aqui.

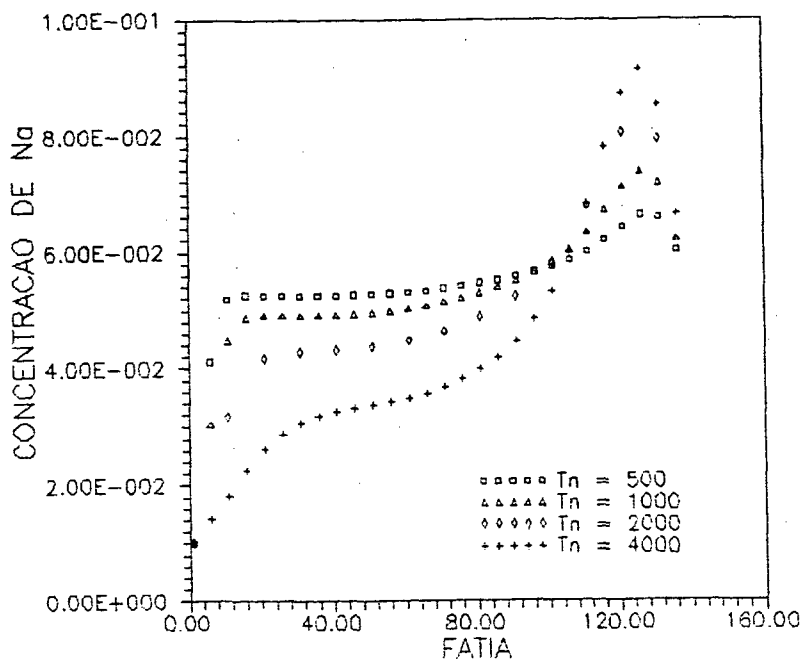


FIGURA IV. 14 - Perfil de concentração de sódio em função da profundidade para β'' -Aluminas irradiadas. 1 fatia = 30 Å

Experimentamos variar a magnitude dos parâmetros σ e ΔX_0 , taxa de "sputtering" e espessura da camada superficial afetada pelo desprendimento dos átomos de sódio, respectivamente. Esses parâmetros compõem a condição de contorno representada pela equação IV.9, mas os resultados dessas variações (não apresentadas aqui) indicam não ocorrer mudanças apreciáveis nos perfis de concentração de sódio. Os resultados teóricos devem ser comparados, principalmente, com aqueles representados pelas curvas experimentais delineados na figura IV.15 que apresenta a concentração do "Na" em β'' -Aluminas irradiadas por Ar^+ a 200 KeV com temperatura da amostra mantida a 300 K.

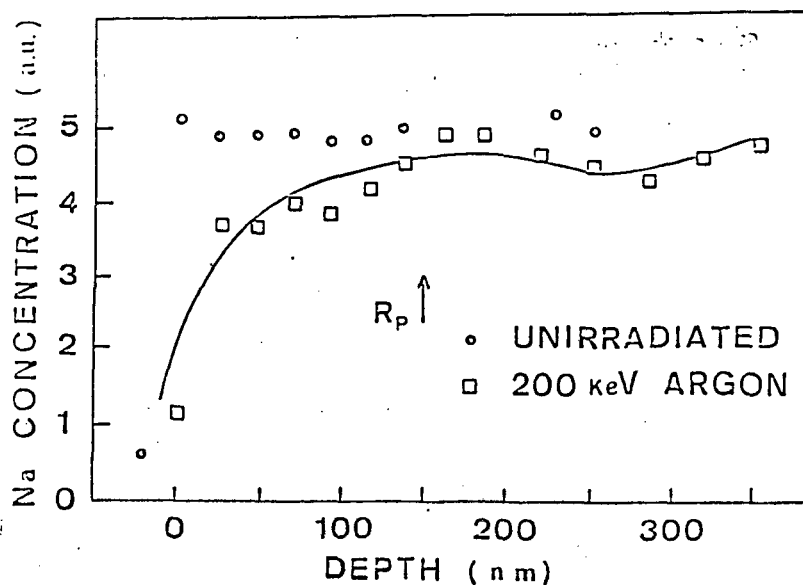


FIGURA IV. 15 - Perfil de concentração de sódio em função da profundidade para β'' -Aluminas irradiadas por Ar a 200 KeV e $T = 300\text{K}$ [10].

Verificamos que são poucas as semelhanças entre as curvas teóricas com as curvas experimentais envolvidas nas figuras IV.14 e IV.15 assim como são poucas as semelhanças de ambas com aquelas da figura IV.16 onde mostramos o efeito da irradiação (com diferentes íons) em silicatos amorfos de sódio.

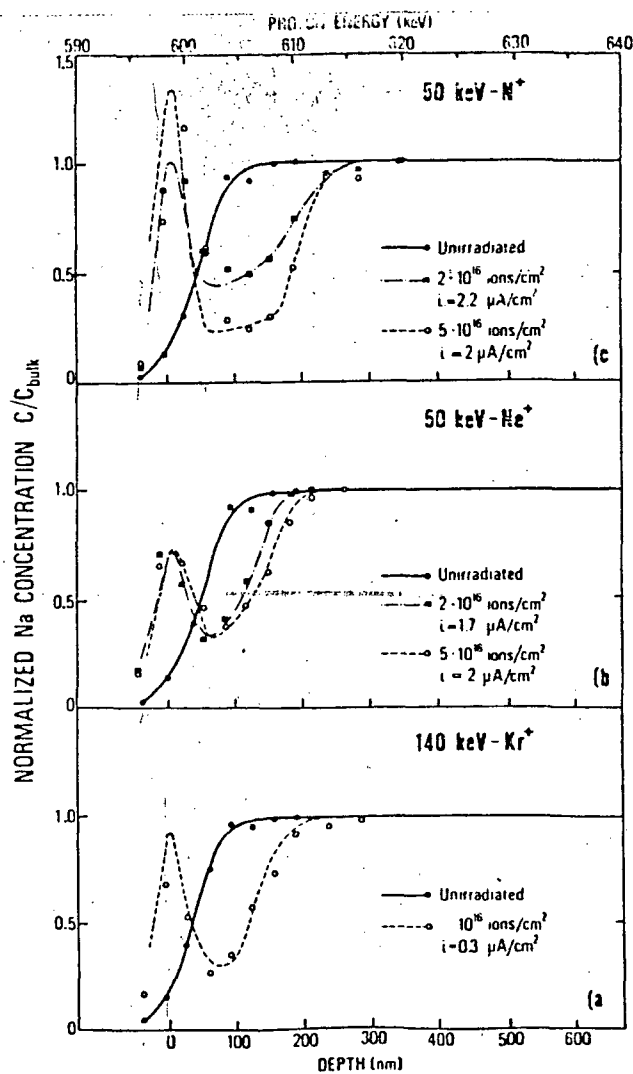


FIGURA IV. 16 - Perfil de concentração do sódio após a irradiação com íons pesados. Os íons, a energia, a densidade de corrente e a dose estão indicadas na figura [7].

As discrepâncias entre as diversas curvas é mais um aspecto do fenômeno que ensaiaremos explicar com base nos resultados deste trabalho. Estaremos efetivamente tratando desses aspectos no próximo capítulo, onde desenvolvemos discussões gerais antes de apresentar nossas conclusões.

CAPÍTULO V

DISCUSSÕES GERAIS E CONCLUSÕES

O primeiro ponto que necessitamos discutir relaciona-se com o fato que demonstramos nos dois primeiros parágrafos do capítulo IV, isto é, verificamos que os resultados obtidos quando considerávamos o coeficiente de difusão dependente da forma da curva de defeitos, variando então com a profundidade, são equivalentes àqueles obtidos por Miotello e Mazzoldi [1,4,6] e reproduzidos na figura IV.4 em que D e μ são assumidos constantes. Esta aparente inconsistência pode ser resolvida se observarmos que a concentração de sódio é homogênea no instante inicial e varia muito lentamente no tempo, uma vez que a derivada do coeficiente de difusão é muito pequena, ou seja, apesar de sua forma sua variação é suave. Dessa maneira, o primeiro termo da equação IV.8 pode ser desprezado comparado aos demais, o mesmo acontecendo com o terceiro desses termos, já que a mobilidade varia de forma idêntica à do coeficiente de difusão por imposição

da relação de Einstein (expressão IV.11) que assumimos valer. Como a concentração do sódio é muito pequena, $C(x) = 0.056$ átomos por cento e multiplica o gradiente de mobilidade, a contribuição desse termo é irrelevante frente aos restantes. Desconsiderando esses termos, as equações IV.8 ou IV.1 coincidem com a III.17 onde D e μ são constantes. O mesmo ocorre com o coeficiente de difusão como verificamos pelo exaustivo trabalho desenvolvido para atualizar, passo a passo, a curva de defeitos conforme fazemos nos casos 2 e 3 apresentados no parágrafo IV.2.

A figura IV.11, último resultado obtido para o campo elétrico linear, obedece o mesmo argumento, ficando o incremento de difusão por conta do aumento em magnitude do coeficiente de difusão, como explicamos anteriormente. Como resultado dos estudos apresentados no parágrafo IV.2, não se pode deixar de observar que, para campo elétrico linear, não se verificam as oscilações no perfil de concentração do sódio que se verificam nos resultados teóricos apresentados na figura IV.14. Ao mesmo tempo em que se constata que essa regularidade assemelha-se à situação experimental mostrada na figura III.12, onde a energia dos íons de argônio é de 380 KeV e que corresponde a uma curva de ionização variando mais lentamente com a profundidade com a mesma quantidade de íons se depositando numa região mais extensa da amostra como indica a localização do alcance projetado (R_p) nos gráficos experimentais. Pode-se então especular, embora isto ainda não esteja demonstrado, que a dependência do campo elétrico com a profundidade é que determina as oscilações verificadas nos

resultados experimentais apresentados nas figuras III.10 e IV.15, obtidas com íons que incidem com energias menores. Efetivamente a distribuição estacionária de cargas determinará o campo. Nesse sentido os trabalhos de V. I. Arkhipov e colaboradores [44,45] são elucidativos. Esses autores obtêm a distribuição de cargas em dielétricos irradiados por elétrons resolvendo equações de balanço para as cargas geradas pela radiação. Examinando diferentes condições de contorno, obtêm para alguns casos um campo elétrico que varia com $(xt)^{1/2}$ onde, x é a profundidade e t o tempo. Neste trabalho adotamos uma suposição mais ingênua, considerando o campo como proporcional à densidade de energia depositada pelos íons elevada a potência $1/2$, assim podemos verificar oscilações no perfil de concentração do sódio, embora os resultados apresentem-se bastante diferente dos registrados pelos experimentos. Entretanto, devemos assinalar que deixamos de considerar o efeito dos íons que se distribuem ao longo da amostra, o que deve conduzir a uma alteração na distribuição de cargas, em função de um processo de neutralização dos mesmos ou por distorções que esses íons possam ocasionar na rede ou ainda por reação com vacâncias negativamente carregadas (também um processo de neutralização ou redistribuição de cargas).

Com essa perspectiva, pode-se ensaiar uma explicação para as diferenças que se verificam na forma dos perfis de concentração apresentados nas figuras III.11, III.12 e IV.15. Quanto menor a energia de incidência dos íons, menor o alcance projetado (R_p) e maior é a densidade volumétrica dos íons depositados na amostra,

uma vez que se localizam numa região mais estreita em profundidade. O aumento da densidade volumétrica desses íons afeta de maneira mais significativa a distribuição de cargas e em consequência o campo elétrico. Por essa razão as oscilações nos perfis de concentração estão associadas ao valor de R_p e são mais intensas quanto menor for a energia do íon. Esta interpretação é corroborada pelos dados apresentados na figura V.1, onde observamos os perfis de concentração para β'' -Aluminas irradiadas por Argônio a 100 KeV, variando-se a dose dos íons de uma para a outra curva. Quanto maior a dose, maior a densidade de íons, maiores os efeitos sobre o perfil de concentração que obtem-se assistido pelo campo elétrico que se estabelece no interior da amostra.

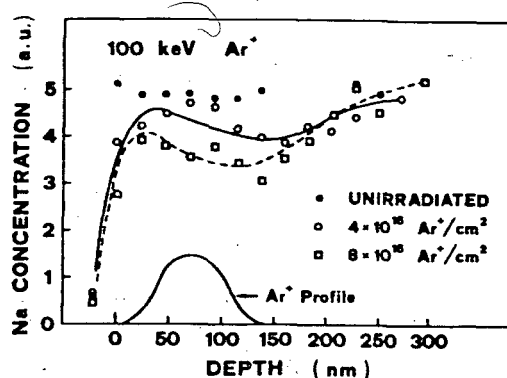


FIGURA V. 1 - Perfil de concentração de sódio em β'' -Aluminas após irradiação com íons de Ar^+ a 100KeV para diferentes doses ($I = 1\mu A/cm^2$). Apresentamos os perfis teóricos e experimentais [49].

A figura V.2 mostra como o aumento da energia do ion, mantendo-se fixa a dose, provoca resultados que corroboram a argumentação acima.

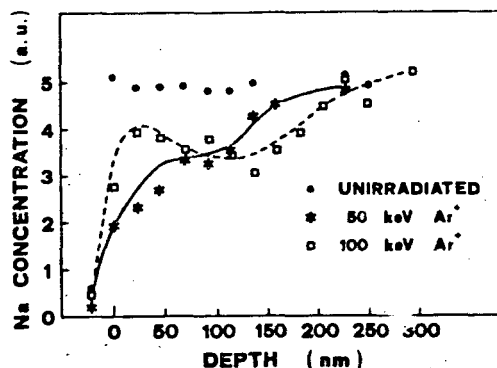


FIGURA V. 2 - Perfil de concentração de sódio em β'' -Aluminas, experimental e teórico, após irradiação com 50 e 100 KeV ($\phi = 8 \times 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$, $I = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) [43].

Através do trabalho apresentado nesta dissertação podemos concluir que:

a) O coeficiente de difusão pode ser determinado pela taxa de produção e mobilidade dos defeitos, representando isto uma justificativa física adequada para entender a magnitude que assumem nos experimentos considerados.

b) Devido à baixa concentração do Na nas β'' -Aluminas e à suave variação da curva dos defeitos com a profundidade, não é uma má aproximação considerar o coeficiente de difusão como constante.

Em particular, verificamos que é irrelevante considerar que a

migração difusiva do sódio nas β'' -Aluminas possa alterar sua própria difusividade (não é o caso para a difusão do Fe no Al).

c) A forma assumida pelo campo elétrico é decisiva para explicar as oscilações que aparecem nos perfis de concentração de "Na" nas β'' -Aluminas irradiadas por íons pesados. Nesse sentido, a aproximação de campo linear revelou-se uma aproximação pouco ajustada, ao passo em que verificamos ser necessário tomar em conta o efeito da distribuição iônica na determinação do campo. No modelo simplificado que propusemos, observamos, como apresentado na figura IV.14, uma oscilação não condizente com os dados experimentais. Isso deve-se à simplicidade do modelo, que só permite apreciar o efeito de direcionamento da migração devido ao gradiente do campo. O sódio migra para a superfície, onde sofre desprendimento, e para o interior da amostra a partir de uma certa profundidade comparável ao alcance projetado dos íons.

d) Ficou estabelecido de forma clara a relação entre os parâmetros que gerenciam o fenômeno e os efeitos produzidos pela penetração dos íons energéticos. Representa sempre um avanço quando podemos justificar fisicamente nossas suposições, ainda que os modelos explorados sejam muito simples.

É possível identificar alternativas para melhorias futuras do modelo. Em especial, será interessante investigar os processos e mecanismos que definem a distribuição estacionária de cargas nos dielétricos irradiados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - MIOTELLO, A.; MAZZOLDI, P.; J.Phys.C: Solid State Phys. 17
p.3009 (1984)
- 2 - BATTAGLIN, G.; DELLA MEA, G.; DE MARCHI, G.; MAZZOLDI, P.;
MIOTELLO, A.; GUGLIELMI, M.; J.Phys.C: Solid State Phys.
15, p. 5623 (1982)
- 3 - OHUCHI, F.; HOLLOWAY, P.H.; J. Vac. Sci. Technol. 20, p.863
(1982)
- 4 - MIOTELLO, A.; MAZZOLDI, P.; J. Phys. C: Solid State Physics
15, p.5615 (1982)
- 5 - MIOTELLO, A.; Phys. Lett. 103A, n5, p.279 (1984)
- 6 - MAZZOLDI, P.; MIOTELLO, A.; Rad. Effects 96, p.205 (1986)
- 7 - BATTAGLIN, G.; BOSCOLETTO, A.; DELLA MEA, G.; DE MARCHI, G.;
MAZZOLDI, P.; MIOTELLO, A.; TIVERON, B.; Rad. Eff., p.267
(1985)
- 8 - USHER, D.M.; J.Phys.C: Solid State Phys. 14, p.2039, (1981)
- 9 - ACHETE, C.A.; FREIRE Jr., F.L.; MARIOTTO, G.; J. Phys. D:
Appl. Phys. 24, p.1009 (1991)
- 10 - FREIRE Jr., F.L.; MARIOTTO, G.; MIOTELLO, A.; Radiat. Eff.
Def. Solids 118, p.287 (1991)

- 11 - FREIRE Jr., F.L.; J. Phys. D: Appl. Phys. 25, p.974 (1992)
- 12 - WILLIAMS, J.S.; Rep. Prog. Phys. 49, p.491 (1986)
- 13 - DIAZ de la RUBIA, T.; AVERBACK, R.S.; BENEDECK, R.; KING, W.E.; Phys. Rev. Lett. 59, n17, p.1930 (1987)
- 14 - WEBB, R.P.; HARRISON Jr, D.E.; Nucl. Instr. Meth. 218, p.672 (1983)
- 15 - KELLY, R.; SANDERS, J.B.; Surf. Sci. 57, p.143 (1976)
- 16 - SIGMUND, P.J.; Appl. Phys. 50, p.7261 (1979)
- 17 - CHENG, Y.-T.; NICOLET, M.-A.; JOHNSON, W.L.; Phys.Rev. Lett. 58, n20, p.2083 (1987)
- 18 - SEIDMAN, D.M.; AVERBACK, R.S.; BENEDEK, R.; Phys. Stat. Sol. b144, p.85 (1987)
- 19 - ISHITANI, T.; SHIMIZU,R.; Appl. Phys. 6, p.241 (1975)
- 20 - ANDERSEN, H.H.; Appl. Phys. 18, p.131 (1979)
- 21 - HAFF, P.K.; SWITKOWSKI, Z.E.; J.Appl.Phys. 48, p.3383 (1977)
- 22 - D'AJELLO, P.C.T.; Difusão Auxiliada por Radiação em Bicamadas Metálicas. UFRGS (1989)
- 23 - PEAK, D.; AVERBACK, R.S.; Nucl. Instr. Meth. B738, p. 561 (1985)
- 24 - DIENES, G.J.; DAMASK, A.C.; J.Appl. Phys. 29, p.1713, (1958)
- 25 - SHEWMON, P.G.; Diffusion in Solids (Mc Graw-Hill), New York, (1963)
- 26 - ADDA, Y.; BEYELER, G.; BREBEC, G.; Thin Solid Films, 25, p.107 (1985)
- 27 - CRUZ, S.A.; Radiation Effects, 88, p. 159 (1986)

- 28 - ZIEGLER, J.F.; BIERSACK, J.P; LITTMARK, U.; The Stopping and Range of Ions in Matter (Pergamon Press), New York,(1985)
- 29 - MADELUNG, O.; Introduction to Solid-State Theory, New York, (1978)
- 30 - KITTEL, C.; Introdução à Física do Estado Sólido, Rio de Janeiro, (1978)
- 31 - WERT, C.A.; THOMSON, R.M.; Physics of Solids (Mc Graw-Hill), Tokio, (1964)
- 32 - OHUGHI, F.; OGINO,M.; HOLLOWAY, P.H.; PANTANO Jr.,C.G.;Surf. Interf. Anal. 2, p.85 (1980)
- 33 - PANTANO, G.G.; MADEY, T.E.; Appl. Surf. Sci. 7, p.115 (1981)
- 34 - BATTAGLIN, G.; DELLA MEA, G.; DE MARCHI, G.; MAZZOLDI, P.; PUGLISI, O.; Rad. Eff. 64, p.99 (1982)
- 35 - MIOTELLO, A.; MAZZOLDI, P.; Phys. Rev. Lett. 54 (15), p.1675 (1985)
- 36 - WANG, Y.X.; OHUCHI, F.; HOLLOWAY, P.H.; J.Vac.Sci.Technol. A2, P.732 (1984)
- 37 - DELLA MEA, G.; DE MARCHI,G.; GRINZATO, E.; MAZZOLDI, A.; MAZZOLDI, P.; MIOTELLO, A.; J.Phys.C: Solid State Phys. 16, p.6329 (1983)
- 38 - BRIANT, J.L.; FARRINGTON, G.C.;Fast Ion Transport in Solids, Electrodes and Electrolytes ed P. Vashista et al (Amsterdam: North-Holland), p.395 (1979)
- 39 - KOPCHENOVA, N.V.; MARON, I.A.; Computational Mathematics (Mir Publishers), Moscow, (1987)

- 40 - D'AJELLO, P.C.T.; SCHERER, C.; Radiat. Eff. Def. Solids 124,
p.281 (1992)
- 41 - D'AJELLO, P.C.T.; SCHERER, C.; J. Phys. D: Appl. Phys. 25,
p.1780 (1992)
- 42 - MAZZOLDI, P.; Nuclear Instruments and Methods 209/210,
p.1089 (1983)
- 43 - MARIOTTO, G.; MIOTELLO, A.; DELLA MEA, G.; FREIRE Jr., F.L.;
Nuclear Instruments and Methods B46, p.107 (1990)
- 44 - ARKHIPOV, V.I.; RUDENKO, A.I.; SESSLER, G.M.; J. Phys. D:
Appl. Phys. 24, p.731 (1991)
- 45 - ARKHIPOV, V.I.; RUDENKO, A.I.; SESSLER, G.M.; J. Phys. D:
Appl. Phys. 26, p.1298 (1993)