

R\$ 5.000,00

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

DIFUSÃO DE Au E Hf EM α -Ti *

José Henrique Rodrigues dos Santos

Dissertação realizada sob a orientação dos Drs. Moni Behar e Paulo F. P. Fichtner e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

FT 66.3φ.
P237-D
Reg.: 15153
Obs.: 1246
14/07/94

Porto Alegre
Abril, 1993

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

UFRGS
Instituto de Física
Biblioteca

Agradecimentos.

Aos Drs. Moni Behar e Paulo F. P. Fichtner, pela orientação, atenção e amizade.

Ao Dr. Fernando Cláudio Zawislak, pelo seu incentivo e contribuição à realização deste trabalho.

À Dra. Fanny Dymont, pelo fornecimento das amostras e discussões.

À bolsista de iniciação científica Lisiane Diehl, pelo auxílio na preparação das amostras e tratamento de dados.

Aos Profs. do Grupo de Implantação Iônica Lívio Amaral e Joel Pereira de Souza, pelo apoio na realização deste trabalho.

Aos colegas de grupo Rogério Luiz Maltez, Jorge Kaschny e Carlos Eugênio Foerster, pela amizade e discussões.

Aos funcionários do Laboratório de Implantação Iônica Agostinho Bulla, Luís Henrique e Clodomiro Castelo.

Aos colegas Rosalvo Nunes Miranda, Ney Lemke e Hércules Borges, pelo auxílio com o editor de texto Latex, usado na digitação desta dissertação.

Às secretárias da Física Experimental D. Rosa e D. Wanda.

Aos funcionários da biblioteca, em especial, à D. Zuleika e D. Ana, pela competência, dedicação e paciência.

À casa de estudantes CEFVAV, por ter-me propiciado condições de moradia e de estudo e aos seus moradores, pela amizade e apoio.

A todas as demais pessoas, as quais são muitas, que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos Meus Pais

Índice

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Teoria Geral da Difusão | 17 |
| 1.1 | Equações da Difusão | 17 |
| 1.1.1 | Primeira Lei de Fick | 17 |
| 1.1.2 | Segunda Lei de Fick | 18 |
| 1.1.3 | Algumas das Soluções mais Comuns da Segunda Lei de Fick (D constante) | 19 |
| 1.2 | Soluções para D Variável | 24 |
| 1.2.1 | Análise de Boltzmann-Matano | 24 |
| 1.3 | Diferentes Definições de Coeficientes de Difusão | 26 |
| 1.3.1 | Coeficiente de Autodifusão | 26 |
| 1.3.2 | Coeficientes de Heterodifusão ou Químicos | 26 |
| 1.3.3 | Relação entre os Diversos Coeficientes de Difusão | 29 |
| 1.4 | Teoria Atômica de Difusão | 30 |
| 1.4.1 | O Modelo do Movimento Aleatório em Uma Dimensão | 31 |
| 1.4.2 | Principais Mecanismos de Difusão | 32 |
| 1.4.3 | Identificação do Mecanismo de Difusão | 35 |
| 1.4.4 | O Modelo de Movimento Aleatório ("Random Walk") em Três Dimensões | 37 |
| 1.5 | Dependência do Coeficiente de Difusão com a Temperatura | 38 |
| 1.6 | Coeficiente de Correlação ou Fator de Correlação | 41 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2 | Difusão Anômala em Metais | 45 |
| 2.1 | Difusão Normal | 45 |
| 2.1.1 | Autodifusão | 45 |
| 2.1.2 | Heterodifusão | 46 |
| 2.2 | Difusão Anômala em Metais bcc | 47 |
| 2.2.1 | Fatores Extrínsecos | 47 |
| 2.2.2 | Fatores Intrínsecos | 48 |
| 2.3 | Difusão Anômala em Metais hcp | 49 |
| 3 | Implantação Iônica | 55 |
| 3.1 | Introdução | 55 |
| 3.2 | Processo de Implantação | 56 |
| 3.3 | Interação de Íons com a Matéria | 57 |
| 3.4 | Perfil de Concentração Resultante | 59 |
| 3.5 | Danos Causados por Implantação | 60 |
| 3.6 | Técnica de Implantação Iônica no Estudo de Difusão | 61 |
| 3.6.1 | A impureza apresenta alta solubilidade sólida no elemento que constitui o alvo | 61 |
| 3.6.2 | A impureza apresenta baixa solubilidade sólida na matriz | 61 |
| 4 | Análise por Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS) | 64 |
| 4.1 | Introdução | 64 |
| 4.2 | Processo Físico Básico | 65 |
| 4.2.1 | Perda de Energia ou Poder de Freamento | 68 |
| 4.2.2 | Seção de Choque de Freamento | 68 |
| 4.3 | Análise de Dados | 69 |
| 4.3.1 | Escala de Profundidade para Uma Amostra Elementar | 69 |
| 4.3.2 | Concentração de Impurezas | 72 |
| 4.4 | Técnica de Canalização | 73 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5 | Procedimento Experimental e Resultados | 75 |
| 5.1 | Preparação das Amostras | 75 |
| 5.1.1 | Filmes de Hf depositados sobre Ti | 75 |
| 5.1.2 | Amostras de Au implantado em α -Ti | 75 |
| 5.2 | Implantações | 76 |
| 5.3 | Recozimentos | 77 |
| 5.4 | Análise de Retroespalhamento Rutherford (RBS) | 78 |
| 5.5 | Resultados da Difusão de Hf em α -Ti | 80 |
| 5.6 | Resultados de Au em α -Ti | 83 |
| 6 | Discussão e Conclusões | 90 |
| 6.1 | Discussão | 90 |
| 6.1.1 | Sistema Hf-Ti | 90 |
| 6.1.2 | Sistema Au-Ti | 93 |
| 6.1.3 | Características Comuns a Ambos os Sistemas e Comparação com Outras Medidas em α -Ti | 95 |
| 6.2 | Conclusões | 97 |
| A | Fugacidade e Atividade Química | 101 |
| B | Polimento das Amostras | 104 |
| C | Publicações Relacionadas com Esta Dissertação | 105 |

Relação das Tabelas

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Coeficientes de correlação típicos para difusão por vacâncias em vários tipos de redes. | 42 |
| 2.1 | Parâmetros característicos de alguns elementos que apresentam autodifusão normal | 46 |
| 4.1 | Comparação entre Espessuras Determinadas pela Aproximação de Energia de Superfície e pela Aproximação de Energia Média a partir de Espectros de RBS de 2,0 MeV de partículas α 's Espalhadas de filmes de Pt (Chu et al., 1978: p. 144-145). | 72 |
| 5.1 | Composição das Amostras de Ti | 76 |
| 5.2 | Parâmetros da Implantação de Au em Ti | 77 |
| 5.3 | Tempo Necessário para a Amostra atingir o Equilíbrio com o Forno para cada Valor de Temperatura Nominal do Forno | 78 |
| 5.4 | Difusividades de Hf em α -Ti | 80 |
| 5.5 | Solubilidade de Au em α -Ti | 84 |
| 5.6 | Difusividades de Au em α -Ti | 85 |
| 6.1 | Estudos de Difusão em α -Ti | 95 |

Relação de Figuras

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Solução de Filme Fino para diversos tempos | 21 |
| 1.2 | Solução da equação da difusão para um par de sólidos semi-infinitos em diversos tempos | 22 |
| 1.3 | Interface de Matano | 25 |
| 1.4 | Mecanismo de difusão por vacâncias: célula unitária fcc mostrando os quatro átomos (hachurados) que devem mover-se antes que o salto indicado possa ocorrer. | 33 |
| 1.5 | Mecanismo de difusão por intersticiais: plano [100] em uma rede fcc, mostrando a trajetória de um átomo intersticial difundindo por mecanismo intersticial. | 34 |
| 1.6 | Átomo difusor na posição de equilíbrio [(a) e (c)] e no Ponto de Sela (b); (d) energia livre em função da posição. | 40 |
| 2.1 | Formação da fase ω : (a) célula bcc mostrando o plano [111]ABC, o átomo que difunde em O e a vacância em V. (b) embrião ω : o átomo que difunde em O colapsou no triângulo ABC, criando ligações trigonais. | 48 |
| 2.2 | Pares de difusão ultrarápidos segundo o modelo de Frank (1991): (a) par $F_i - V$ (b) par $F_s - V$ | 51 |
| 2.3 | Gráfico de Arrhenius esquemático do coeficiente de difusão D^F dos solutos F em α -Zr via pares rápidos F-V de acordo com eq. curva I, $(A/a)^2 \gg 1$; curva II, $(A/a)^2 \geq 1$ | 53 |
| 3.1 | Implantador de Íons do IF-UFRGS | 58 |

| | | |
|-----|---|----|
| 3.2 | Perda de energia Nuclear e Eletrônica como função da Energia do Projétil | 59 |
| 3.3 | Implantação de íons: (a) trajetória de um íon que penetra um meio material; (b) perfil de concentração resultante. | 60 |
| 3.4 | Perfil de concentração esquemático de uma impureza implantada em um metal cuja concentração máxima excede o limite de solubilidade sólida na espécie que constitui a amostra, antes e após recozimento. | 63 |
| 4.1 | Diagrama em blocos do sistema analisador de um experimento de RBS: D = detector, AT = alta tensão, PA = pré-amplificador, A = amplificador, GP = gerador de pulsos e MCA = analisador multicanal. | 65 |
| 4.2 | Representação esquemática de uma colisão entre um projétil de massa M_1 , velocidade v_0 e energia E_0 e um átomo alvo de massa M_2 que está inicialmente em repouso. Após a colisão, o projétil e o átomo alvo têm velocidades e energias v_1 , E_1 e v_2 , E_2 , respectivamente. | 66 |
| 4.3 | Diagrama esquemático mostrando o espalhamento à superfície da amostra e a uma profundidade x de partículas de um feixe incidente em uma direção oblíqua com relação à normal | 71 |
| 5.1 | (a) geometria A (b) geometria B de um experimento de RBS. | 79 |
| 5.2 | Sistema de normalização. | 80 |
| 5.3 | Espectro de RBS de Hf depositado em α -Ti (amostra sem recozimento) . | 81 |
| 5.4 | Perfis de Profundidade de Hf da amostra não recozida e recozida a 823, 923 e 973 K | 82 |
| 5.5 | Espectro de RBS de Au implantado em Ti não-recozido | 86 |
| 5.6 | Espectro de RBS típico de Au difundido em α -Ti a 873 K | 87 |
| 5.7 | Espectro de RBS típico a 943 K | 88 |
| 5.8 | (a) Espectros de RBS canalizado e aleatório de amostra de Au implantado em α -Ti sem recozimento; (b) Espectros de RBS canalizado e aleatório de amostra de Au implantado em α -Ti recozida a 823 K por 5 horas | 89 |

| | | |
|-----|--|----|
| 6.1 | Gráfico de Arrhenius das difusividades de Hf em α -Ti | 91 |
| 6.2 | Gráfico de Arrhenius das difusividades de Au em α -Ti | 94 |
| 6.3 | Difusividades de Hf, Au, Al e autodifusividade em α -Ti | 96 |

Resumo

Neste trabalho estuda-se a difusão de Au e Hf em α -Ti. O Hf, a princípio, deve ter um comportamento substitucional, enquanto o Au não preenche de forma absoluta as regras semi-empíricas que prevêm dissolução/difusão intersticial ou substitucional. A dependência do coeficiente de difusão desses dois elementos com a temperatura foi estudada nos intervalos de temperatura entre 823 e 1023 K, no caso do Hf, e entre 823 e 973 K, no caso do Au. Em ambos os casos, a técnica de RBS foi utilizada para determinar os perfis de concentração. A mesma, devido a sua alta resolução em profundidade (tipicamente 100 Å) permite a determinação das baixas difusividades esperadas no presente experimento ($D \leq 10^{-17} m^2.s^{-1}$). Adicionalmente, utilizamos, para o caso do Au, a técnica de canalização, com o fim de determinar o grau de substitucionalidade do Au em α -Ti, tanto imediatamente após a implantação, quanto depois do recozimento.

No caso do Hf, filmes de cerca de 150 Å foram depositados sobre amostras de Ti policristalinas. Devido ao tratamento empregado na preparação de amostras, elas possuem uns poucos grãos de grande tamanho (diâmetro típico de 3-4 mm). Portanto, podemos desconsiderar a difusão por contorno de grão. O comportamento difusional obtido é, essencialmente, normal, seguindo um gráfico de Arrhenius linear, com parâmetros característicos da difusão iguais a: $Q = 2,9 eV$ e $D_0 = 1,5 \times 10^{-4} m^2/s$.

Por outro lado, o Au apresenta uma baixa solubilidade (estimada na literatura em 0,5 at.%) em α -Ti. Assim, técnicas usuais de estudo de difusão não são as mais adequadas. Por isso, foram feitas implantações de Au em α -Ti a níveis ligeiramente superiores aos de solubilidade. Os resultados do presente trabalho determinaram: a) o limite de solubilidade

de Au em α -Ti no intervalo de temperatura de 823 a 973 K aumenta com a temperatura, sendo que o valor mínimo (823 K) corresponde a $0,2 \pm 0,1$ at.% e o máximo (973 K) a $0,35 \pm 0,15$ at.%; b) a dependência térmica do coeficiente de difusão segue também uma Lei de Arrhenius com parâmetros característicos $Q = 2,7$ eV e $D_0 = 1,9 \times 10^{-5} m^2/s$. Esses parâmetros são característicos de um mecanismo substitucional de difusão. É de destacar-se que o experimento de canalização também indica que o Au vai a sítios substitucionais, em particular após a amostra ser submetida a recozimento.

Os resultados são discutidos em termos das teorias existentes.

Abstract

In this work we have studied the Au and Hf diffusion in α -Ti. Hf should diffuse in a substitutional way. However the situation for Au is not clear, since it does not fulfill completely the semi empirical rules which predict its diffusional behaviour. The thermal dependence of the diffusion coefficients of both elements was studied in the 823-1023 K range for Hf and 823-973 K for Au. In both cases we have used the Rutherford backscattering technique in order to determine the concentration profile. This technique with its fine depth resolution (better than 10 nm) is quite suitable for the determination of the low diffusivities found in the present work ($D \leq 10^{-17} m^2.s^{-1}$). In addition we have used the channeling technique for the Au case in order to find the substitutionality of Au in α -Ti.

For Hf, films of 150 Å were deposited on α -Ti polycrystalline samples. Since the grain size was large ($\sim 3-4$ mm), we did not consider the contribution of the short-circuit diffusion. The thermal behavior of the diffusion coefficients is considered normal following a linear Arrhenius plot with characteristic parameters $Q=2.9$ eV and $D_0 = 1.5 \times 10^{-4} m^2.s^{-1}$.

On the other side Au has a low solubility in α -Ti (~ 0.5 at.%). In this way the normal technique for study diffusion behavior are not adequate for the present case. Therefore we have implanted Au in α -Ti to levels that are higher than the estimated solubility limits. The results of the present work show: a) the solubility limit of Au in α -Ti in the 823-973 K temperature range vary with the temperature, being the solubility limit $c_L(823K) = (0.2 \pm 0.1)$ at.% and $c_L(973K) = (0,35 \pm 0,15)$ at.%; b) the thermal dependence of the diffusion coefficients follow a regular Arrhenius law with parameters $Q = 2.7 eV$ and $D_0 = 1.9 \times 10^{-5} m^2.s^{-1}$. These parameters are characteristics of a substitutional mechanism of

diffusion. It should be pointed out that the channeling experiments also indicate that Au goes to substitutional places in particular after annealing.

The results are discussed in terms of current diffusion theories.

Introdução

A difusão é de grande importância para muitos ramos da ciência e da tecnologia. Em geral, ela está relacionada com as mudanças ocorridas nos materiais, quando lhes é fornecido calor; mas também pode ser ativada por outros agentes, tais como radiação, deformações mecânicas e campos eletromagnéticos. Por isso, a difusão é um processo importante a ser considerado nas tecnologias de preparação de materiais para os mais diversos fins.

Difusão significa, essencialmente, migração de partículas. Em sólidos, isso está intimamente relacionado com a criação e migração de defeitos (impurezas, vacâncias, intersticiais etc). A migração de defeitos pode acarretar significativas modificações das propriedades físicas de um material. Por exemplo, a captura de intersticiais na vizinhança de discordâncias pode levar ao empilhamento dessas, resultando na perda de ductibilidade do metal.

O Zr é um material de grande aplicação em tecnologia nuclear. Daí advém o interesse no estudo da difusão nesse metal. Horvath et al. (1984) encontraram uma dependência do coeficiente de autodifusão com a temperatura em α -Zr que foge a um comportamento normal (ver capítulo 2). Também verificou-se comportamento anômalo na difusão de difusores intersticiais, tais como o Fe (Nakajima et al., 1988), Ag (Vieregge e Herzig, 1989), e o mesmo fenômeno foi encontrado na difusão de Hf (Dyment et al., 1990) em α -Zr.

Zr, Hf, e Ti são metais do grupo IVB com mesma estrutura cristalina (hcp) e parâmetros de rede a e c muito próximos. Espera-se, então, que haja similaridades na difusão nesses metais e que o avanço no entendimento a respeito da criação e migração de defeitos em qualquer um deles possa contribuir para o conhecimento com relação ao outro.

O presente trabalho trata da análise experimental da difusão de Hf e Au em α -Ti e tem dois objetivos básicos. Primeiro, examinar a possibilidade de ocorrência do comportamento anômalo em outros metais do grupo IVB, uma vez que os estudos precedentes não esclarecem essa questão. Segundo, se fosse o caso, testar a generalidade dos modelos utilizados para explicar o comportamento anômalo da auto e heterodifusão em Zr.

Espera-se que solutos com características de difusores lentos apresentem um comportamento anômalo, pois suas difusividades seriam mais afetadas por impurezas (ver capítulo 2), enquanto, para os difusores rápidos, é esperado um comportamento normal. Por outro lado, comportamento normal está relacionado com elementos que possuem alta solubilidade sólida, enquanto o comportamento anômalo foi observado, principalmente, em elementos de baixa solubilidade em α -Zr, tais como o Fe (Hood, 1988: p. 165).

Não existem estudos de difusores substitucionais em α -Ti (salvo os de autodifusão). Assim, nossa escolha recaiu sobre Hf, o qual, por apresentar similaridades com o Ti, presume-se que seja um difusor substitucional lento, cujo comportamento difusional assemelhe-se ao de autodifusão.

Por outro lado, sabe-se que a solubilidade de Au em α -Ti é relativamente baixa, $\sim 0,5$ at.%, tendo sido determinada por Pietrokowsky et al. (1956) no intervalo de temperaturas de 873 a 1073 K. Em princípio, como a técnica de RBS é capaz de medir concentrações de $\sim 0,01$ at.% no sistema Au-Ti, este trabalho tem o intuito de remedir a solubilidade de Au em α -Ti, utilizando uma técnica diferente.

Já o comportamento difusional (substitucional/intersticial) de Au em α -Ti não é previsível. Ele não preenche de forma absoluta as regras semi-empíricas que prevêm dissolução/difusão intersticial ou substitucional. De fato, os raios atômicos de Au e Ti, 1,44 e 1,462 Å, respectivamente, são aproximadamente iguais, favorecendo o comportamento substitucional. Por outro lado, a valência do Ti (+4) é, consideravelmente, maior do que a de Au (+1), característico de comportamento intersticial. Finalmente, a solubilidade sólida de Au em Ti é muito baixa (Pietrokowsky et al., 1956), fato indicativo de possível mecanismo de difusão intersticial. Portanto, Au, em princípio, poderia exibir um comportamento

intersticial e, assim, ser um difusor rápido em α -Ti.

A técnica experimental empregada no presente estudo é a Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS), que possibilita a medição da concentração de impurezas em função da profundidade a partir da superfície. A sensibilidade em profundidade da técnica de RBS é de dezenas de nanômetros (nm), facultando a medição de comprimentos de difusão relativamente curtos, determinados pelas baixas difusividades medidas ($< 10^{-17} m^2 \cdot s^{-1}$). Da largura do perfil, obtemos o coeficiente de difusão à diluição infinita. Então, analisamos a dependência desse coeficiente de difusão com a temperatura. Além disso, a técnica de RBS apresenta ótima sensibilidade em concentração, viabilizando, assim, a determinação do limite de solubilidade do Au em α -Ti.

Em decorrência da limitação imposta pela baixa solubilidade do Au em α -Ti, a preparação do sistema Au-Ti não pode ser realizada por métodos tradicionais (e.g., deposição de filmes). A técnica utilizada foi a implantação iônica, pela qual, em princípio, qualquer elemento pode ser introduzido em uma dada matriz.

A presente dissertação está organizada da forma que segue. Com o intuito de relembrar ao leitor os conceitos que são indispensáveis ao entendimento do trabalho, a teoria geral da difusão é apresentada no primeiro capítulo: as equações básicas da difusão são derivadas de um ponto de vista fenomenológico e, posteriormente, a partir de considerações microscópicas; além disso, a dependência do coeficiente de difusão com a temperatura é também estudada. No capítulo 2, apresentamos o panorama da difusão anômalo em metais hcp, além de um breve resumo do comportamento anômalo observado em metais bcc. A técnica de implantação iônica é tratada no capítulo 3. Os princípios físicos básicos implicados na técnica de RBS são abordados no capítulo 4. No capítulo 5, enfocamos o procedimento, condições experimentais e resultados obtidos. A discussão dos mesmos, visando encaixá-los dentro das teorias vigentes, e as nossas conclusões são apresentadas no capítulo 6.

Capítulo 1

Teoria Geral da Difusão

1.1 Equações da Difusão

Quando pingamos uma gota de tinta n'água, a tendência é de a tinta distribuir-se de forma a anular o gradiente de concentração inicial. O que está por trás disso é exatamente o princípio de maximização da entropia, ou seja, a busca de um estado de equilíbrio. Nós construiremos um conjunto de equações que interliga quantidades com significado físico passíveis de serem medidas.

A difusão de matéria é análoga à difusão de calor. Para obter as leis que regem a difusão de matéria, bastaria substituir *quantidade de calor* por *quantidade de matéria dissolvida* e *temperatura* por *concentração* do componente considerado da solução.

1.1.1 Primeira Lei de Fick

Numa descrição fenomenológica, relacionando a densidade de fluxo de matéria com o gradiente de concentração, seria natural supor uma proporcionalidade entre ambos. Toda a física do problema é, então, transferida para a constante de proporcionalidade, que é chamada coeficiente de difusão ou difusividade. Por exemplo, se o eixo x é tomado como sendo paralelo ao gradiente de concentração, a densidade de fluxo (J) ao longo daquela direção é dada por

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

onde D é o coeficiente de difusão.

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

Se usamos massa para "medir" quantidade de matéria, as dimensões das grandezas envolvidas na equação 1.1 são as seguintes: $[J] = ML^{-2}T^{-1}$ (M : massa, L : comprimento e T : tempo), $[c] = ML^{-3}$, implicando $[D] = L^2T^{-1}$.

Alternativamente, quantidade de matéria pode ser medida em diversas unidades, como, por exemplo, número de moléculas, de moles, de átomos, etc.; as unidades de fluxo mudarão correspondentemente, mas as do coeficiente de difusão são conservadas.

Em uma rede com simetria cúbica, D tem o mesmo valor em todas as direções, i.e., a estrutura é dita ser isotrópica em D . Em geral, o coeficiente de difusão é um tensor e 1.1 torna-se

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

Equação 1.2 é a expressão matemática mais geral da Primeira Lei de Fick.

1.1.2 Segunda Lei de Fick

Quando o transporte de matéria não se encontra em um estado estacionário, i.e., se a concentração varia com o tempo, a equação 1.1 é válida, embora não seja uma forma conveniente para análise experimental, pois o fluxo é um parâmetro difícil de ser medido. Para obter uma equação mais útil, ou seja, que envolva um parâmetro experimental que seja mais facilmente mensurável – a saber: a concentração c da componente de interesse –, é necessário introduzir uma segunda equação diferencial, a equação da continuidade para o fluxo de matéria:

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

Substituindo J da equação 1.1, vem

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

Generalizando para 3 dimensões,

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

A equação 1.5 é conhecida como a Segunda Lei de Fick.

No caso particular em que o coeficiente de difusão é independente da posição, a equação 1.5 reduz-se a

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

ou, considerada unidimensionalmente,

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

1.1.3 Algumas das Soluções mais Comuns da Segunda Lei de Fick (D constante)

Como acontece com toda equação diferencial parcial, não existe uma técnica geral para resolver a equação 1.6. Nós trataremos aqui de alguns poucos casos solúveis e que são de interesse para este trabalho, quer por que são utilizadas diretamente, ou por que soluções facilmente derivadas delas o são. Em geral, as soluções da Segunda Lei de Fick para D constante podem ser agrupadas em dois tipos. Quando a distância de difusão é curta relativa às dimensões da inhomogeneidade inicial, $c(x, t)$ pode ser mais simplesmente expressa em termos de função erro. Em caso contrário, $c(x, t)$ pode ser representada pelos primeiros termos de uma série infinita de funções ortogonais, tais como Série de Fourier (caso unidimensional, em um retângulo ou em um paralelepípedo retangular), Funções de Bessel (área circular), Polinômios de Legendre (esfera), etc. Nos restringiremos aqui a um caso unidimensional com distância de difusão suficientemente curta. A equação a resolver é a 1.7.

Solução para um Filme Fino. Considere a seguinte situação: uma certa quantidade α de impureza por unidade de área é introduzida num certo ponto x_0 de um dado meio (suficientemente distante de ambos os extremos; ver figura 1.1). Uma pequena quantidade

de sal introduzida no centro de um tubo suficientemente fino (para que variações ao longo da seção transversal do mesmo possam ser desprezadas) contendo algum líquido ou, então, um filme fino coevaporado na porção central de um substrato são realizações desse exemplo geral.

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

$$\begin{cases} c(x, 0) = \alpha\delta(x - x_0) \\ \lim_{x \rightarrow -\infty} c(x, t) = \lim_{x \rightarrow \infty} c(x, t) = 0, \end{cases} \quad (1.8)$$

onde $\delta(x)$ é a Distribuição de Dirac centrada em $x = 0$.

A solução de 1.8 é (Butkov, 1978: p. 303-305)

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

Esse resultado é ilustrado graficamente na fig. 1.1 para diversos tempos.

A equação 1.9 é comumente referida como a solução para um filme fino no meio de uma barra infinita, e foi usada para ajustar os perfis de concentração do sistema Hf-Ti.

Solução para um Par de Sólidos Semi-infinitos. Considere a distribuição inicial que resulta, caso uma peça de um elemento A puro seja unida a uma de um outro elemento B puro (ver figura 1.2).

Matematicamente, as condições de contorno podem ser escritas assim:

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

onde H é a função de Heaviside.

A solução obtida é (Crank, 1956: p. 11-12)¹

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

¹Observe que há uma troca de x por $-x$ com relação à forma apresentada aqui.

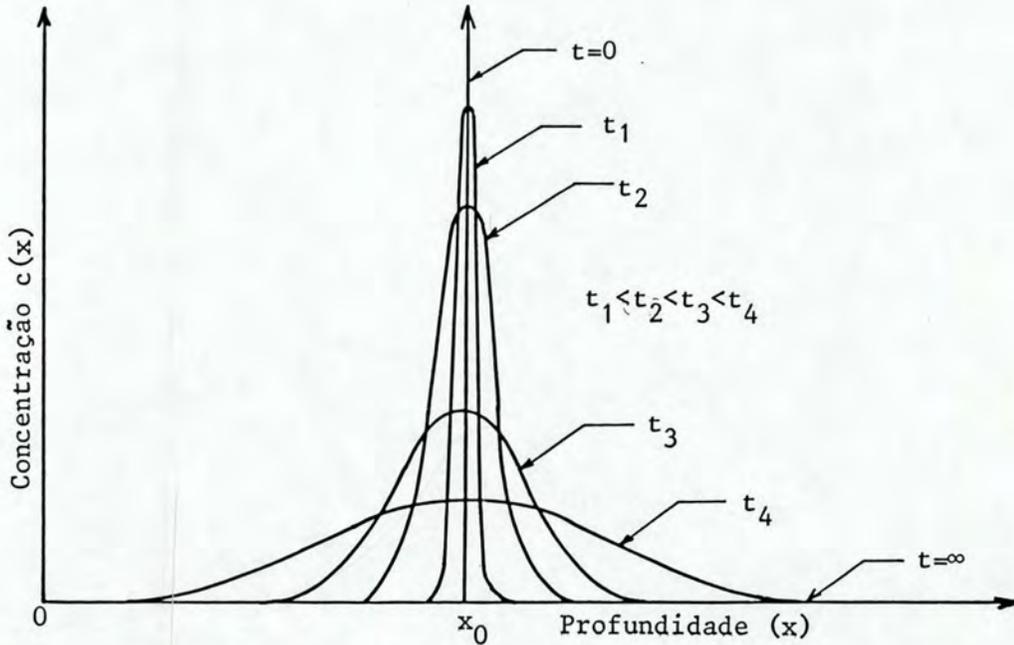


Figura 1.1: Solução de Filme Fino para diversos tempos

onde $\text{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du$ é a função erro.

A solução acima é apresentada graficamente para diversos instantes de tempo na fig. 1.2.

Sistemas Infinitos - Composição Superficial Constante. É fácil ver que em 1.11 a composição não muda com o tempo no plano $x = 0$. Deste modo, a equação 1.11 pode ser usada em $x > 0$ para o caso em que uma mistura inicialmente homogênea de soluto de concentração c' seja colocada em uma atmosfera que reduz a concentração superficial a $c'/2$ e a mantém para todo $t > 0$. As condições de contorno são escritas assim:

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

Se mudamos a condição de contorno em $x = 0$ de $c'/2$ para 0 em 1.12, a solução torna-se:

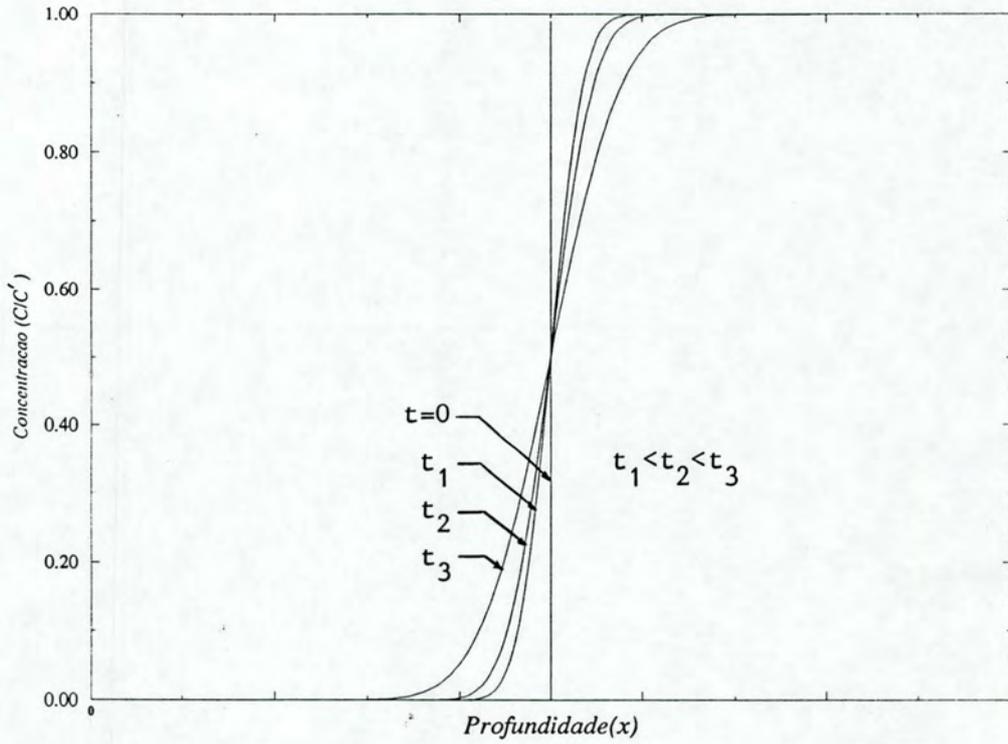


Figura 1.2: Solução da equação da difusão para um par de sólidos semi-infinitos em diversos tempos

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

Agora, se a condição inicial de 1.12 é alterada de c' para 0 e a condição de contorno em $x = 0$ mudada de $c'/2$ para c'' , a solução pode ser obtida de 1.11 simplesmente trocando-se a variável de x para $-x$:

$$c(x, t) = c'' \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (1.14)$$

onde $\operatorname{erfc}(x) \equiv 1 - \operatorname{erf}(x)$.

A situação descrita acima é conhecida como Fonte Infinita, uma vez que o soluto é continuamente adicionado à amostra. Se a concentração é mantida constante em alguma profundidade arbitrária x_0 , em vez de o ser à superfície, então basta transladar a origem na solução 1.14 de x_0 unidades à direita:

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

A equação 1.15 foi empregada no ajuste dos perfis de concentração do sistema Au-Ti.

1.2 Soluções para D Variável

O Coeficiente de Difusão pode variar com a composição, e, uma vez que existe um gradiente de concentração, isto significa que D muda com a posição ao longo da amostra. Embora este não seja o nosso caso, nós abordaremos esse problema, por uma questão de completeza.

1.2.1 Análise de Boltzmann-Matano

Boltzmann percebeu que toda solução da Segunda Lei de Fick pode ser escrita como uma função de um parâmetro $\eta = x/t^{1/2}$. Assim, c é uma função de uma única variável, e, efetuando-se a troca da variável x por η , a equação diferencial da Segunda Lei de Fick pode ser escrita como uma equação diferencial ordinária:

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

Considere agora o problema de condições de contorno 1.10 com D variável. Uma vez que a concentração é constante em $x \gtrless 0$, sua condição inicial pode ser escrita inteiramente em termos da variável η :

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

Se nós integramos a eq. 1.16 em η e levamos em conta que c é função só de η , chegamos a

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

Uma vez que um perfil de concentração é sempre levantado para um dado tempo fixo, podemos fatorar t em η :

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

com

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

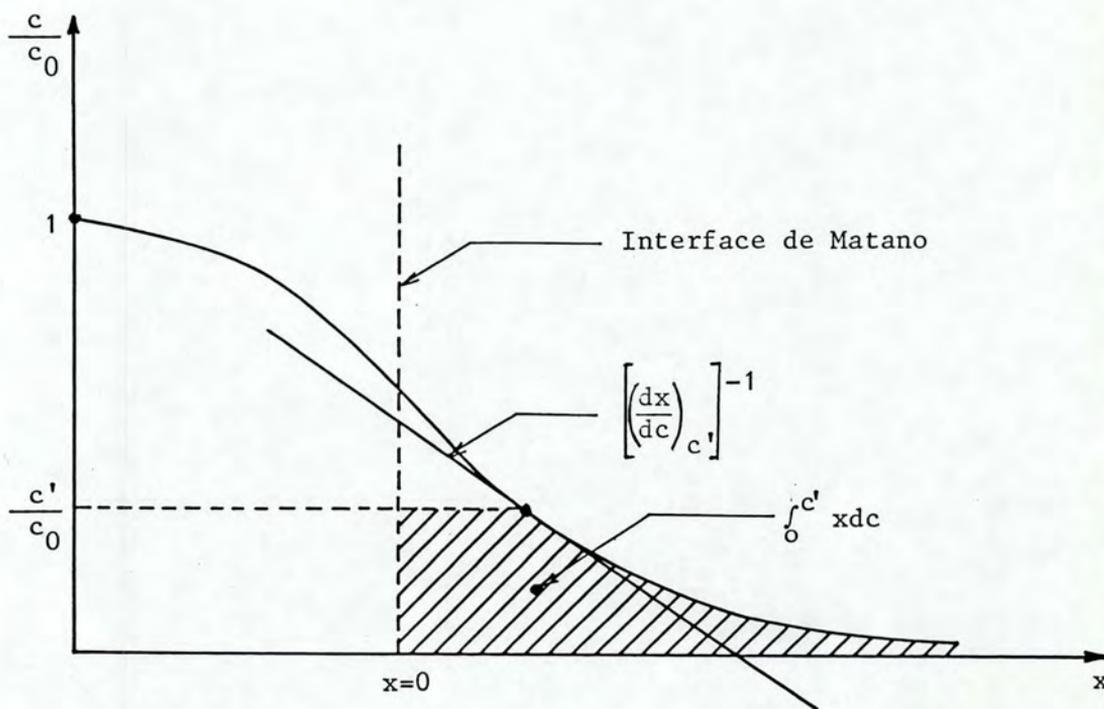


Figura 1.3: Interface de Matano

Se avaliamos eq. 1.19 em $c' = c_0$, obtemos

$$\int_0^{c_0} x dc = 0, \tag{1.21}$$

uma vez que

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

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

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

A fig. 1.3 mostra todos os conceitos que entram na avaliação da eq. 1.23.

1.3 Diferentes Definições de Coeficientes de Difusão

Situações físicas diversas podem levar a diferentes definições de coeficientes de difusão. Por simplicidade, no que segue consideraremos apenas sistemas unidimensionais.

1.3.1 Coeficiente de Autodifusão

Considere uma concentração de átomos c do mesmo elemento químico da matriz, tal que $\nabla c \rightarrow 0$. Mas suponha que esses átomos possam ser assinalados de alguma forma (e.g., pelo fato de serem radioativos). Pela Primeira Lei de Fick, temos

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

onde D^0 é chamado *coeficiente de autodifusão*. A autodifusão é a homogeneização da composição isotópica, como, por exemplo, a difusão de um filme fino de ^{95}Zr em $\alpha\text{-Zr}$ (Horváth et al., 1984).

Costuma-se também chamar autodifusão à homogeneização da composição isotópica em uma liga (e.g., difusão de Au em AuTi_3). Entretanto, os coeficientes de autodifusão na substância pura e na liga são diferentes.

1.3.2 Coeficientes de Heterodifusão ou Químicos

Coeficiente de Heterodifusão à Diluição Infinita

Se há uma concentração c_i de átomos de um elemento diferente daquele da matriz, tal que $\nabla c_i \rightarrow 0$, temos

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

onde D_i^T é chamado *coeficiente de difusão de isótopo* ou *coeficiente de difusão de traçador* ou, ainda, simplesmente, *coeficiente de difusão à diluição infinita*. Esse parâmetro é o que representa a mobilidade do componente, quando não há interação entre difusores. A quantidade de soluto adicionada é suficientemente pequena para que mudanças na composição possam ser ignoradas.

O nome coeficiente de difusão de traçador tem origem na técnica usual pela qual o coeficiente de difusão à diluição infinita é medido, a técnica de radiotraçador. Contudo atualmente ele pode ser determinado por outras técnicas, como, por exemplo, Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS[ver capítulo 4]) ou Espectrometria de Massa de Íon Secundário (SIMS[Lodding, 1987: p. 125; Benninghoven et al., 1987]).

Como exemplos de estudo experimental de difusão e determinação do coeficiente de difusão à diluição infinita, considere os seguintes experimentos: a) estudo da difusão de Al implantado em α -Ti, pela técnica de RBS (Räisänen et al., 1985); b) difusão de um filme fino de Hf depositado sobre um substrato de α -Zr, por RBS (Dyment et al., 1990); c) difusão de um marcador de Cu evaporado na região central de uma matriz constituída de uma liga homogênea de $a\text{-Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$, pela técnica de SIMS (Hahn et al., 1986); d) difusão de filmes finos dos isótopos radioativos ^{113}Sn e ^{121}Sn depositados sobre substratos de β -Ti, pela técnica de radiotraçador (Jackson e Lazarus, 1977) etc.

Essa definição de coeficiente de difusão é a única entre aquelas aqui apresentadas que está relacionada com este trabalho.

Coeficiente de Difusão Mútua ou Interdifusão

Suponha que se tenha posto em contato uma amostra de um elemento A puro com outra de um elemento B também puro, os quais têm solubilidade sólida infinita um no outro. Se há fornecimento de energia suficiente para ativar a difusão, o processo de mistura dos componentes iniciar-se-á. Seja j'_i ($i = A, B$) o fluxo da componente i com relação a um referencial fixo (e.g., a borda da amostra). Se a difusão dá-se na direção x , então, a Primeira Lei de Fick estabelece

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

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

Essa geometria já foi encontrada antes no problema de condições de contorno 1.10. A diferença entre esse coeficiente de difusão e o anterior está no fato de que, no presente caso,

existe uma mudança de composição como conseqüência da difusão.

As duas amostras a que nos referimos acima não precisam ser monoelementares. Em geral, são ligas de diferentes composições do tipo A_xB_y/A_vB_w .

Alguns exemplos de estudos experimentais que determinaram coeficientes de difusão desse tipo são os seguintes: a) difusão de um filme grosso de Rh depositado sobre um substrato de Si (Peterson et al., 1980); b) difusão em um sistema formado de duas camadas de ligas amorfas de composições diferentes de Ni e Zr: a-Ni₃₃Zr₆₇/a-Ni₆₁Zr₃₉ (Hahn et al., 1986).

O coeficiente de difusão mútua não depende somente da mobilidade dos componentes, mas também da interação entre eles.

Coeficiente de Difusão Próprio ou Intrínseco

A mobilidade de cada componente pode ser caracterizada pelo *coeficiente de difusão próprio ou intrínseco*. No caso particular de os coeficientes de difusão próprios de todos os componentes serem iguais, o coeficiente de difusão mútua coincide com o coeficiente de difusão próprio. Se não for assim, cada plano da rede, na região de difusão, move-se com relação a um referencial fixo (do laboratório). A rede move-se como um todo no sentido do componente de maior coeficiente de difusão próprio.

Podemos relacionar o fluxo j'_i do componente i no referencial de laboratório com o fluxo j_i num referencial móvel dotado de velocidade v igual àquela da rede através da seguinte expressão:

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

onde c_i é a concentração do i -ésimo componente. Definimos, agora, o coeficiente de difusão próprio D_i do i -ésimo componente como aquele observado no referencial móvel por

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

Shewmon (1963: p. 117-122) traça uma analogia com a situação resultante de se derramar uma certa quantidade de tinta em um rio. A velocidade da rede corresponderia àquela do

rio; o coeficiente de difusão mútua corresponderia àquele medido em um referencial fixo, tal como a margem do rio; enquanto o coeficiente de difusão próprio corresponderia ao coeficiente de difusão medido em um referencial que se move com velocidade v igual à do rio (e.g., um bote à deriva nesse rio). Embora o coeficiente de difusão próprio reflète mais especificamente a mobilidade de cada componente, ele depende da composição da liga, pois essa é que determina a vizinhança do átomo que difunde.

1.3.3 Relação entre os Diversos Coeficientes de Difusão

Por razões de ordem experimental, pode acontecer que se possa medir somente um dos tipos de coeficientes de difusão para um dado sistema. Então, precisamos de equações que relacionem os diferentes tipos de coeficientes entre si.

Inicialmente, vamos considerar a relação entre \tilde{D} e D_i . Para tanto, partimos da equação 1.27, que dá o fluxo num referencial móvel, e do princípio de conservação de matéria (Equação da Continuidade) para cada um dos componentes A e B de uma liga binária. Adicionalmente, supomos que o volume molar da liga é independente da composição, o que implica na conservação da concentração total $c = c_A + c_B$ da liga, quando a difusão se processa, para chegar à seguinte relação entre a velocidade global de arraste de um plano de concentração fixa, v , e os coeficientes de difusão próprios:

$$v = (D_1 - D_2) \frac{\partial X_1}{\partial x}, \quad (1.29)$$

onde

$$X_1 \equiv \frac{c_1}{c} \quad (1.30)$$

Outro produto é a relação entre o coeficiente de interdifusão e os coeficientes de difusão próprios, para uma dada composição:

$$\tilde{D} = X_1 D_2 + X_2 D_1, \quad (1.31)$$

onde D_1 e D_2 são os coeficientes de difusão próprios ou intrínsecos.

Outra relação importante é a que liga D_i^T e D_i . Em geral, o coeficiente de difusão de traçador está relacionado ao intrínseco por

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

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

Para uma mistura qualquer (Pilla, 1979: p. 385-386):

$$a_i = \gamma_i X_i, \quad (1.33)$$

onde a_i é a atividade do componente i na solução e $\gamma_i = \gamma_i(X_i)$ com

$$\lim_{X_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1. \quad (1.34)$$

Numa solução ideal (Zemansky, 1978: p. 525), temos

$\gamma_i = 1$ e, nesse caso, $D_i = D_i^T$.

Segundo o modelo de solução regular (Swalin, 1962: p.102),

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln X_i} = -2 \frac{\Delta H_{mix}}{kT}, \quad (1.35)$$

onde ΔH_{mix} é o calor de mistura dos componentes. Em particular, se $\Delta H_{mix} \equiv 0$ para um sistema, os coeficientes de difusão próprio e de traçador são iguais.

Assim, há duas situações em que os coeficientes de difusão próprio e intrínseco coincidem, a saber: em soluções diluídas e em soluções ideais.

1.4 Teoria Atômica de Difusão

Até aqui, a difusão foi tratada de um ponto de vista macroscópico e fenomenológico, e, obtemos relações de validade geral. Agora, nós construiremos modelos visando relacionar as propriedades microscópicas dos sólidos com as grandezas relacionadas à difusão, pois a

principal contribuição do estudo de difusão para a área de Física da Matéria Condensada está relacionada com a contribuição que esse tipo de investigação pode fornecer para o desenvolvimento de modelos atômicos de sólidos.

1.4.1 O Modelo do Movimento Aleatório em Uma Dimensão

Microscopicamente, um sólido distingue-se de um meio contínuo por apresentar uma estrutura discreta com átomos localizados em posições bem específicas, quer exibindo ordem de curto alcance (amorfo) ou de longo alcance (cristais). Conseqüentemente, o movimento dos átomos não se dá de forma contínua, mas aos saltos.

Vamos, agora, apresentar um conceito que será útil à nossa tarefa de relacionar o coeficiente de difusão com mecanismos de migração de átomos. Esse conceito é o de movimento aleatório ("random walk"). Na sua versão unidimensional, o problema pode ser formulado assim: um átomo difusor partindo de uma dada posição, move-se por saltos de igual comprimento Δ , que é a distância entre planos atômicos. A suposição de que os átomos que difundem só podem saltar uma distância fixa é razoável para redes cúbicas, quando se despreza saltos atômicos até a segunda esfera de coordenação. O sentido de cada salto – para a direita ou esquerda – é completamente independente do precedente.

Definimos a freqüência de salto Γ , como o número médio de saltos que um átomo realiza na unidade de tempo.

Tomemos dois planos vizinhos, 1 e 2, situados em $x - \Delta/2$ e $x + \Delta/2$, respectivamente. A densidade de fluxo de átomos de 1 para 2, j_+ , e de 2 para 1, j_- , é dada por $j_{\pm} = \frac{1}{2}c(x \pm \Delta/2)\Delta\Gamma$, em que o fator 1/2 surge porque os átomos que difundem saltam tanto para a direita quanto para a esquerda. Se tomamos, agora, o fluxo líquido de átomos de 1 para 2, $j = j_+ - j_-$, e expandimos as concentrações em Séries de Taylor centradas em x , retendo termos até segunda ordem em Δ , obtemos

$$j = -\frac{1}{2}\Gamma\Delta^2\frac{\partial c}{\partial x}. \quad (1.36)$$

Comparando, agora, com a 1.^a Lei de Fick, identificamos

$$D = \frac{1}{2}\Gamma\Delta^2, \quad (1.37)$$

ou, generalizando para uma rede tridimensional qualquer,

$$D = \gamma\Gamma\Delta^2, \quad (1.38)$$

onde γ depende do tipo de rede e é igual a 1/6 para uma rede cúbica.

Próximo da temperatura de fusão, os coeficientes de difusão de quase todos os metais são aproximadamente iguais a $10^{-12}m^2/s$ (Bokshtein, 1980: p.48). Se tomamos $\Delta = 3\text{Å}$ em 1.37, obtemos $\Gamma = 10^7 Hz$. Isso quer dizer que cada átomo muda de posição cerca de 10^7 vezes por segundo.

Em vez da frequência total de saltos Γ , podemos usar as frequências de saltos para um dado sítio da rede entre aqueles dos vizinhos mais próximos:

$$\Gamma = \sum_{i=1}^z \Gamma_i. \quad (1.39)$$

Para uma rede bcc $\Delta = \sqrt{3}/2a$, onde a é o parâmetro de rede. Como todas as Γ_i 's são iguais $D = a^2\Gamma_i$. Fazendo o cálculo para uma rede fcc, obtém-se o mesmo resultado, o qual é válido para todas as redes cúbicas. Já, para as hexagonais, $D_{\perp} = 3/2\Gamma_{\perp}a^2$ e $D_{\parallel} = \Gamma_{\parallel}c^2$, onde \parallel refere-se à difusão ao longo do eixo c e \perp , no plano perpendicular a esse. Portanto, em geral, podemos escrever o coeficiente de difusão ao longo de uma dada direção como

$$D = g\Gamma a^2, \quad (1.40)$$

sendo g um fator que depende da geometria da rede e a , o parâmetro de rede ao longo daquela direção.

1.4.2 Principais Mecanismos de Difusão

O desenvolvimento precedente aplica-se, praticamente, a todos os mecanismos de difusão. No entanto, para progredir na nossa tarefa de relacionar parâmetros empíricos da

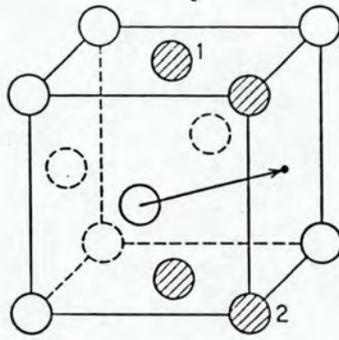


Figura 1.4: Mecanismo de difusão por vacâncias: célula unitária fcc mostrando os quatro átomos (hachurados) que devem mover-se antes que o salto indicado possa ocorrer.

difusão com propriedades microscópicas, temos de lançar mão de mecanismos específicos de migração de átomos.

Mecanismo de Vacâncias

Ao congelarmos um cristal, vemos que em cada instante alguns dos sítios da rede não estão ocupados. Tais sítios não ocupados denominam-se vacâncias. Se um átomo em um sítio adjacente salta para dentro de um desses sítios, diz-se que o átomo difunde-se por um mecanismo de vacância (ver fig. 1.4) e a difusão é chamada substitucional. Se duas vacâncias estão em sítios adjacentes, diz-se que elas formam uma divacância.

O mecanismo de vacância é o processo dominante de autodifusão e de heterodifusão em metais e ligas fcc, e ocorre em muitos metais bcc e hcp, bem como, em compostos iônicos e óxidos.

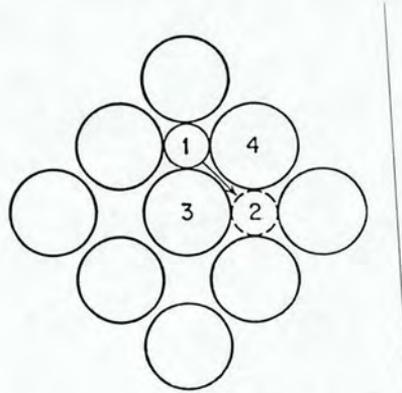


Figura 1.5: Mecanismo de difusão por intersticiais: plano $[100]$ em uma rede fcc, mostrando a trajetória de um átomo intersticial difundindo por mecanismo intersticial.

Mecanismo Intersticial

Um átomo difunde-se por um mecanismo intersticial, quando ele passa de um sítio intersticial para algum dos sítios intersticiais mais próximos, sem deformação permanente da rede. Para que um átomo situado em um interstício possa saltar para o sítio mais próximo, os átomos da rede na vizinhança devem mover-se suficientemente. Fig. 1.5) mostra um átomo intersticial no plano $[100]$ de uma rede fcc. Antes que o átomo 1 possa saltar para o sítio vizinho mais próximo 2, os átomos 3 e 4 devem afastar-se suficientemente para deixá-lo passar. Esse mecanismo ocorre, principalmente, naquelas ligas em que o átomo soluto normalmente ocupa posições intersticiais. Exemplo: C em α e γ -Fe. Se o átomo soluto é quase tão grande quanto os átomos solventes, a distorção da rede envolvida nesse mecanismo torna-se demasiadamente grande e outros mecanismos de difusão passam a dominar.

1.4.3 Identificação do Mecanismo de Difusão

Aqui, daremos algumas regras semi-empíricas que permitem prever o mecanismo de difusão para um soluto em um dado solvente.

Substitucional

A principal diferença entre difusão substitucional e autodifusão deve-se à interação eletrostática entre o excesso de carga do soluto e a vacância. Átomos solutos cuja valência excede aquela dos átomos da matriz comportam-se como defeitos pontuais positivos; eles têm, então, interação atrativa com as vacâncias. Como resultado, esses solutos têm uma probabilidade aumentada de estar adjacentes a vacâncias, resultando em coeficientes de difusão substitucionais maiores do que os de autodifusão.

É provável que átomos solutos que tenham:

- (a) raio atômico similar ou maior do que aquele do solvente e/ou
 - (b) um caráter fortemente eletropositivo e/ou
 - (c) presente extensiva solubilidade sólida no solvente
- exibam um caráter predominantemente substitucional.

Intersticial

Se existe pequena diferença entre o coeficiente de difusão de impureza e de autodifusão, supõe-se que a impureza difunde-se por um mecanismo de vacâncias.

Entretanto, têm sido encontrados coeficientes de difusão de impureza que são várias ordens de grandeza maiores do que o de autodifusão. São as chamadas "impurezas rápidas ou ultra-rápidas em metais".

A difusão ultra-rápida é totalmente incompatível com o mecanismo de vacâncias. Atualmente, admite-se que, no equilíbrio,

$$D_{imp} = X_i D_i + X_s D_s, \quad (1.41)$$

onde D_i é o coeficiente de difusão da impureza, X_i, X_s são as frações molares de impurezas intersticiais e substitucionais, respectivamente, com

$$SUBSTITUCIONAL \rightleftharpoons INTERSTICIAL + VACÂNCIA \quad (1.42)$$

e D_i, D_s são os coeficientes de difusão de impureza por intersticiais e por vacâncias, respectivamente.

A difusão de solutos intersticiais em metais pode ser dividida entre o comportamento dos "tradicionais" solutos intersticiais, os assim chamados metalóides: H, O, N e C e aqueles dos metais de pequeno raio.

A difusão e dissolução intersticial em metais é conhecida há cerca de 50 anos. Os principais reconhecimentos foram feitos para a difusão de gases em metais. Solutos metálicos intersticiais em metais somente recentemente foram reconhecidos e aceitos. A difusão de Au em Pb, onde os coeficientes de difusão observados foram considerados muito grandes para que a difusão fosse substitucional, foi o primeiro caso identificado, apresentando esse tipo de difusão.

Podemos arrolar as seguintes regras gerais quanto à probabilidade de ocorrência de difusão e dissolução intersticial de soluto (Anthony e Turnbull, 1966):

1) fator tamanho:

(i) o metal hospedeiro deve ter uma estrutura relativamente aberta;

(ii) o soluto deve ser um átomo pequeno tal que o átomo blindado possa ocupar sítios intersticiais na estrutura da matriz com um mínimo de superposição com os caroços iônicos da matriz.

2) o soluto deve ser relativamente eletronegativo com respeito à matriz (baixa valência).

A questão que se origina, agora, é se ocorre um mecanismo intersticial simples ou complexo. As evidências experimentais indicam que se trata do segundo.

Miller (1969) propôs a existência de pares soluto-intersticial-vacância. Existiriam, pelo menos, três formas para o soluto: (1) intersticial livre, (2) intersticial associado à vacância e (3) substitucional. Se elas estão em equilíbrio:

$$D_{imp} = qD_q + pD_p + (1 - p - q)D_s, \quad (1.43)$$

onde q e p são as frações de intersticiais livres e pares intersticial-vacância, respectivamente, e D_q , D_p e D_s são os coeficientes de difusão como intersticiais livres, como pares e por mecanismo de vacâncias, respectivamente.

Esse modelo é chamado Dissociativo ou de Dissolução Dissociativa (Frank e Turnbull, 1956; Miller, 1969).

Tendler et al. (1975) analisaram dados de difusão em Zr, levando em conta as condições de Anthony e Turnbull (1966) e as regras de Hume-Rothery (1954) que controlam a dissolução substitucional num sistema dado. Eles concluíram que altas difusividades estão associadas com baixa solubilidade (<1% em α -Zr e <11% em β -Zr). Por conseguinte, alta dissolução intersticial está associada com baixa solubilidade, mas a recíproca não é verdadeira.

Existem outros mecanismos de difusão que não estão relacionados com o presente trabalho. Alguns desses são o mecanismo de "Crowdion", o de Anel etc (Shewmon, 1963: p. 43-47; Borg e Dienes, 1988: p. 53-60).

1.4.4 O Modelo de Movimento Aleatório ("Random Walk") em Três Dimensões

Estenderemos, agora, o tratamento unidimensional feito em 1.4.1 para três dimensões.

Conforme visto anteriormente, próximo à temperatura de fusão cada átomo muda de posição cerca de 10^7 vezes por segundo. É exatamente o alto número médio de saltos realizados por um átomo que se difunde que nos habilita a aplicar os métodos da Mecânica Estatística ao estudo do processo de difusão.

O módulo do vetor que conecta a origem e a posição final do átomo que realizou n saltos, \vec{R}_n , pode ser escrito como

$$R_n^2 = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} r_i r_{i+j} \cos \theta_{i,i+j}, \quad (1.44)$$

onde $\theta_{i,i+j}$ é o ângulo entre os vetores de salto \vec{r}_i e \vec{r}_{i+j} . Se nos restringimos à difusão em cristais com simetria cúbica e saltos para posições de vizinhos mais próximos, constatamos que todos os vetores de salto têm a mesma magnitude Δ . Tomando o valor médio da eq. 1.44, chegamos a

$$\overline{R_n^2} = n\Delta^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos\theta_{i,i+j} \right). \quad (1.45)$$

Se as direções de saltos atômicos subseqüentes são estatisticamente independentes e cada vetor de salto e seu simétrico são igualmente prováveis, então o valor médio do termo envolvendo a soma dupla será zero. Assim,

$$\overline{R_n^2} = n\Delta^2 \quad (1.46)$$

e a raiz quadrada do deslocamento quadrático médio será proporcional à raiz quadrada do número de saltos.

Por outro lado, usando a 2.^a Lei de Fick para D constante, é possível mostrar que, para um cristal com simetria cúbica, $\overline{R_n^2} = 3\overline{x^2} = 6Dt$. Comparando este resultado com 1.46, obtemos

$$D = \frac{1}{6} \Gamma \Delta^2, \quad (1.47)$$

onde $\Gamma \equiv n/t$. Essa relação já foi encontrado anteriormente na equação 1.38.

A única incógnita na equação 1.40 é Γ , a freqüência de saltos. Nossa próxima tarefa será calculá-la.

1.5 Dependência do Coeficiente de Difusão com a Temperatura

Empiricamente encontrou-se que a dependência do coeficiente de difusão da temperatura segue uma Lei de Arrhenius, que é comum à Cinética Química:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_0}{RT}\right), \quad (1.48)$$

onde D_0 é chamado fator de freqüência ou fator pré-exponencial, Q_0 é a energia de ativação por mol e R , a constante universal dos gases. A dependência da temperatura dá-se através

da frequência de saltos. É bem conhecido da Cinética Química que o fato de uma constante de taxa específica de um processo ter dependência exponencial decrescente com o inverso da temperatura é indicativo da existência de uma barreira de energia entre as configurações inicial e final do processo (Glasstone et al., 1941: p.184-185). No estado de equilíbrio de um grande número de átomos, existe uma fração desses, N^\ddagger , com energia suficiente para transpor a barreira de energia, e uma outra no estado fundamental, N_0 . Supondo um tempo de vida suficientemente longo dos átomos no estado excitado, a fim de que possa ser atingido um estado de equilíbrio, N^\ddagger é dada pela constante de equilíbrio da reação

$$N_0 \rightleftharpoons N^\ddagger. \quad (1.49)$$

Supondo, ainda, uma Distribuição de Boltzmann para a energia, chega-se a

$$N^\ddagger = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right), \quad (1.50)$$

onde ΔG^\ddagger é a altura da barreira de energia. Considerando que um átomo com a energia suficiente para vencer a barreira de energia tem uma probabilidade por unidade de tempo $\omega_0 < 1$ de realizar um salto e identificando a frequência de saltos Γ com a constante de taxa específica da "reação", obtém-se, por analogia com Cinética Química,

$$\Gamma = \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right), \quad (1.51)$$

que, após substituída em 1.40, dá

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (1.52)$$

com

$$D_0 = ga^2\omega_0 \exp(\Delta S^\ddagger/R) \quad (1.53)$$

e

$$Q = \Delta H^\ddagger, \quad (1.54)$$

onde usamos a relação entre Energia Livre de Gibbs, G , e a entalpia, H .

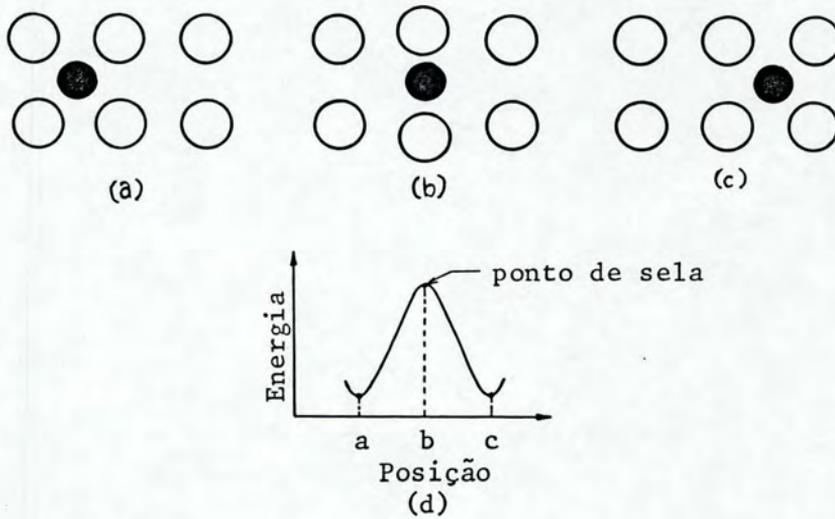


Figura 1.6: Átomo difusor na posição de equilíbrio [(a) e (c)] e no Ponto de Sela (b); (d) energia livre em função da posição.

Por meio de um tratamento mais sofisticado, porém complicado, fugindo ao alvo desta revisão (Borg e Dienes, 1988: p. 55-66), é possível mostrar que a frequência de saltos é dada por:

$$\Gamma = \nu^* \exp(-\Delta E^\ddagger), \tag{1.55}$$

onde ΔE^\ddagger é a diferença de energia potencial entre o ponto de sela e de equilíbrio (ver figura 1.6), e a frequência efetiva ν^* é definida por

$$\nu^* \equiv \frac{\prod_{j=1}^N \nu_j}{\prod_{j=1}^{N-1} \nu'_j}, \tag{1.56}$$

onde $N/3$ é o número de átomos do cristal, ν_j são frequências normais de vibração em torno do ponto de equilíbrio e ν'_j , frequências normais de vibração em torno do ponto de sela.

Agora, para um mecanismo de difusão por vacâncias, o resultado 1.52 tem de ser mul-

tiplicado pela probabilidade X_v de que qualquer sítio da rede mais próximo esteja vacante:

$$X_v = \exp\left(-\frac{\Delta G_v^0}{RT}\right), \quad (1.57)$$

onde ΔG_v^0 é a Energia livre de Gibbs de formação de vacância. Assim,

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (1.58)$$

onde

$$D_0 = ga^2\omega_0 \exp[(\Delta S^\ddagger + \Delta S_v^0)/R] \quad (1.59)$$

e

$$Q = \Delta H^\ddagger + \Delta H_v^0. \quad (1.60)$$

1.6 Coeficiente de Correlação ou Fator de Correlação

Um átomo que se difunde por um mecanismo de vacâncias não realiza um movimento aleatório real. Para ver isso, basta considerar um par formado de um átomo de impureza e uma vacância que tenham acabado de trocar posições. A probabilidade de esse átomo ter um sítio vizinho mais próximo vacante é de 100 %, esmagadoramente maior do que zX_v , onde z é o número de coordenação e X_v , a fração molar de sítios vacantes. Daí, o próximo movimento mais provável do átomo de impureza é retornar para a sua posição original. Supondo que possamos seguir um átomo que se difunde por um mecanismo de vacâncias durante um grande número de saltos, nós veremos que ele desperdiça muitos destes, indo e voltando. Assim, após realizar n saltos, o seu deslocamento quadrático médio é muito menor do que $n\Delta^2$, onde Δ é o comprimento de um salto. Já o mesmo não acontece no caso de migração das vacâncias, cujos saltos têm direções completamente independentes do ponto de vista estatístico. Que é assim, basta ver que após cada salto de uma vacância, os seus vizinhos mais próximos são todos indistinguíveis. O fato de átomos que se difundem por um mecanismo de vacâncias não seguirem rigorosamente um movimento aleatório fornece um meio de investigar as freqüências de salto dos átomos da matriz e de impureza, como se verá adiante. Além disso, o coeficiente de correlação é uma correção do coeficiente de

difusão de vacância, resultando um coeficiente de difusão de impureza entre 20 e 50% menor do que aquele (ver tabela 1.1).

No caso de dissolução e difusão intersticial, todos os sítios intersticiais na vizinhança de um impureza estarão vacantes. Por conseguinte, o movimento de um átomo que se difunde por um mecanismo intersticial é aleatório.

O coeficiente de correlação é definido essencialmente como sendo a razão entre o valor médio do quadrado do deslocamento total para um átomo de impureza (cujos saltos sucessivos são correlacionados) e aquele de uma vacância (que executa um "random walk"):

$$f = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\overline{R_{n,i}^2}}{R_{n,aleatório}^2}, \tag{1.61}$$

e, por conseguinte,

$$D_i = f\gamma\Gamma\Delta^2, \tag{1.62}$$

onde *i* refere-se a átomos de impureza.

Valores típicos do fator de correlação são dados na tabela 1.1.

| Rede | <i>f</i> |
|--------------------------|----------|
| 1. Bidimensional: | |
| Quadrado | 0,46705 |
| Hexagonal | 0,56006 |
| 2. Tridimensional: | |
| Diamante | 1/2 |
| Cúbica simples | 0,65549 |
| Cúbica de corpo centrada | 0,72149 |
| Cúbica de face centrada | 0,78145 |

Tabela 1.1: Coeficientes de correlação típicos para difusão por vacâncias em vários tipos de redes.

De acordo com a equação 1.45, vemos, portanto, que

$$f = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \overline{\cos \theta_{i,i+j}} \right). \quad (1.63)$$

Uma vez que $\overline{R^2} = 2Dt$, segue que

$$f = \frac{D_i}{D_{\text{aleatório}}}. \quad (1.64)$$

Podemos trocar a ordem de soma com a de cálculo de média (para o que não há restrição, nem mesmo para variáveis dependentes) em 1.64. Além disso, considerando o conceito de Rede de Bravais (Ashcroft e Mermin, 1976: p. 64-65, 70), segue que todos os saltos entre posições de vizinhos mais próximos são equivalentes (indistinguíveis); ou seja, num dado instante, todos os pares formados de um átomo de impureza e uma vacância que acabaram de trocar posição são indistinguíveis entre si. Com isso, conclui-se que o valor de $\overline{\cos \theta_{i,i+j}}$ não depende de i , mas somente da direção média tomada com relação ao i -ésimo salto, após j saltos. Portanto,

$$f = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} (n-j) \overline{\cos \theta_j} \right) = 1 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \overline{\cos \theta_j}. \quad (1.65)$$

Resta o trabalho de calcular $\overline{\cos \theta_j}$, o que é simplificado pelo uso da relação (Borg e Dienes, 1988: p. 331-333):

$$\overline{\cos \theta_j} = (\overline{\cos \theta_1})^j, \quad (1.66)$$

através da qual obtemos:

$$f = \frac{1 + \overline{\cos \theta_1}}{1 - \overline{\cos \theta_1}}. \quad (1.67)$$

Em geral, o cálculo de $\overline{\cos \theta_1}$ é trabalhoso e foge ao escopo deste trabalho. Entretanto, para ilustrar o conceito, Shewmon (1963: p.102-110) apresenta um exemplo simples que é o de uma rede bidimensional de empacotamento máximo. Dentro desse caso, mas supondo uma liga muito diluída e que não exista dissociação do par vacância-impureza, chegamos a (Borg e Dienes, 1988: p. 66-73)

$$f = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_2 + \Gamma_1}, \quad (1.68)$$

onde Γ_2 é a frequência média de troca de uma vacância com átomos de impureza, e Γ_1 é a frequência média de troca de uma vacância com átomos da matriz. Levando em conta a dissociação do complexo vacância-impureza, obtém-se

$$f = \frac{\Gamma_1 + \frac{7}{2}R_1}{\Gamma_2 + \Gamma_1 + \frac{7}{2}R_1}, \quad (1.69)$$

onde R_1 é a frequência de salto levando à dissociação.

Introduzindo o fator de correlação na eq. 1.59 para o coeficiente de difusão por mecanismo de vacâncias, obtemos

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (1.70)$$

com

$$D_0 = ga^2 f \omega_0 \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger + \Delta S_v^0}{R}\right) \quad (1.71)$$

e Q dada como antes.

Vemos, portanto, que o coeficiente de difusão de impureza substitucional difere do da vacância por um fator f , sendo, tipicamente, 30% mais baixo do que este, devido ao fato de que o átomo que se difunde não segue, estritamente, um movimento aleatório.

Capítulo 2

Difusão Anômala em Metais

Metais da coluna IVB, dentre os quais alguns são de interesse nuclear, como é o caso de Ti, Zr e Hf, fogem ao comportamento difusional considerado normal, no qual se enquadram a maioria dos metais.

Para melhor introduzir o conceito de difusão anômala em metais, vamos, inicialmente, introduzir as características do comportamento considerado normal, apresentando um conjunto de relações empíricas satisfeitas por esse tipo de difusão.

Nossa ênfase será sobre difusão em volume, tomando como caso ideal uma matriz monocristalina com baixa densidade de defeitos.

2.1 Difusão Normal

2.1.1 Autodifusão

O mecanismo dominante é o de vacâncias.

(i) A dependência do coeficiente de autodifusão D^0 com a temperatura obedece à Lei de Arrhenius empírica:

$$D^0(T) = D_0^0 \exp\left(-\frac{Q^0}{RT}\right), \quad (2.1)$$

onde o fator de frequência D_0^0 e a energia de ativação Q^0 são independentes da temperatura.

| Elemento | $T_m(K)$ | $Q(cal)$ | $Q/T_m(cal/K)$ | $D_0(10^{-4}m^2/s)$ |
|----------|----------|----------|----------------|----------------------|
| Al | 933 | 34000 | 36,4 | 1,71 |
| Ag | 1234 | 45200 | 36,6 | $6,7 \times 10^{-1}$ |
| K | 337 | 9360 | 27,7 | $1,6 \times 10^{-1}$ |
| Au | 1336 | 42100 | 31,5 | 9×10^{-2} |

Tabela 2.1: Parâmetros característicos de alguns elementos que apresentam autodifusão normal

(ii) A energia de ativação é dada pela regra empírica (correta dentro de 10-20%):

$$\frac{Q^0}{T_m} = 34cal/K \quad (2.2)$$

ou

$$Q^0 = 16.5L_m, \quad (2.3)$$

onde Q^0 é dada em cal/mol, L_m é o calor de sublimação dado, também, em cal/mol e T_m é a temperatura absoluta de fusão.

(iii) O fator de frequência está compreendido no intervalo

$$5 \times 10^{-6}m^2/s \leq D_0^0 \leq 5 \times 10^{-4}m^2/s. \quad (2.4)$$

Exemplos de solventes que exibem um comportamento normal são dados na tabela 2.1¹.

2.1.2 Heterodifusão

As impurezas às quais aplicam-se os critérios abaixo são aquelas que se difundem por um mecanismo de vacâncias.

(i) O coeficiente de difusão da impureza i é dado por

$$D_i = D_{0,i} \exp\left(-\frac{Q_i}{RT}\right), \quad (2.5)$$

¹Para converter a eV/átomo, dividir por 23000.

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

(ii) As energias de ativação de impureza Q_i e de autodifusão Q^0 estão relacionadas da seguinte forma:

$$-0.25 < \frac{\Delta Q}{Q^0} < 0.25, \quad (2.6)$$

com $\Delta Q \equiv Q_i - Q^0$;

(iii) O fator de frequência $D_{0,i}$ está contido no intervalo

$$5 \times 10^{-6} m^2/s \leq D_{0,i} \leq 5 \times 10^{-4} m^2/s; \quad (2.7)$$

(v) O coeficiente de difusão de impureza está relacionado com o de autodifusão por:

$$10^{-1} < \frac{D_i}{D} < 10. \quad (2.8)$$

Existem metais que apresentam grandes desvios das características consideradas normais. A difusão exibida por esses elementos é chamada anômala, para a qual se procura uma explicação.

2.2 Difusão Anômala em Metais bcc

As explicações para os desvios observados em metais bcc têm sido dadas em termos de fatores extrínsecos e intrínsecos.

2.2.1 Fatores Extrínsecos

Fatores extrínsecos são aqueles determinados pelas propriedades da amostra em particular, isto é, concentração de defeitos, tamanho de grão, impurezas, etc. Não há mecanismo com base em defeitos extrínsecos que explique a totalidade dos dados disponíveis sobre difusão em metais anômalos.

Entre os fatores extrínsecos mais importantes, salientamos:

- defeitos de não-equilíbrio introduzidos pela transformação de fase (presumivelmente discordâncias): A transformação martensítica da fase α para a β (Ti, Zr e Hf) introduziria

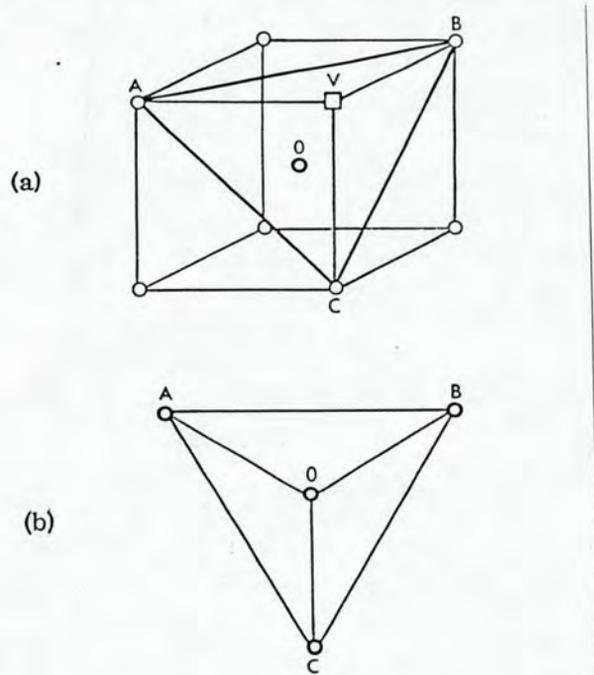


Figura 2.1: Formação da fase ω : (a) célula bcc mostrando o plano $[111]ABC$, o átomo que difunde em O e a vacância em V. (b) embrião ω : o átomo que difunde em O colapsou no triângulo ABC, criando ligações trigonais.

alta densidade de discordâncias, as quais seriam estáveis até temperaturas próximas da de fusão;

- vacâncias extrínsecas: Kidson (1963) propôs que vacâncias seriam introduzidas por impurezas (principalmente oxigênio), formando pares vacância-impureza.

2.2.2 Fatores Intrínsecos

Instabilidade devido à mudança de fase

Sanchez e De Fontaine (1975) relacionaram a difusão incrementada em β -Zr, β -Ti e β -Hf com a existência de uma fase metaestável ω , próximo à temperatura de mudança de fase. A característica mais importante da fase ω é a formação de uniões trigonais entre os átomos no plano $[111]$ (v.fig. 2.1).

A concentração de embriões de ω está relacionada com a anarmonicidade dos deslocamentos atômicos, que é muito grande próximo da temperatura de transição de fase $\beta \rightarrow \omega$.

Amolecimento ("Softening") da Rede devido a Fónons

Recentemente, Herzig (1990) relacionou a entalpia de migração em metais bcc com o amolecimento da rede devido ao fónon LA $_{2/3}$ < 111 > do ramo acústico longitudinal na direção < 111 >. A característica especial do fónon LA $_{2/3}$ < 111 > é que seu vetor de onda e o vetor de salto (ao longo da linha de primeiros vizinhos) são paralelos. Devido a esse modo, deslocamentos de planos [111] são excitados na direção < 111 > de tal forma que dois planos [111] adjacentes são movidos um em direção ao outro, deixando todo o terceiro plano [111] inalterado. Por causa desse efeito, componentes de força repulsiva que resultam da compressão de átomos na direção < 111 > são eliminadas.

No caso extremo de amolecimento, quando dois planos [111] adjacentes colapsam, obtemos a fase ω metaestável (ver acima).

Um outro resultado do trabalho de Herzig é a relação entre a dependência da temperatura de D com o amolecimento causado pelo modo transversal T $_1A$ < 110 >, o qual também é de muito baixa energia.

2.3 Difusão Anômala em Metais hcp

Horváth et al. (1984) realizaram um estudo cuidadoso de autodifusão em amostra de α -Zr monocristalina com grau de pureza de 99.99% no intervalo de temperatura de 779 a 1128 K. O gráfico de Arrhenius dos coeficientes de autodifusão exhibe uma forte curvatura para baixo. Isso significa que o comportamento anômalo de autodifusão é observado não só na fase β (bcc), como também na fase α (hcp) de Zr.

Continuando com os estudos em α -Zr, Dyment et al. (1990) encontraram que a difusão de Hf em α -Zr também apresenta um gráfico de Arrhenius com uma forte curvatura negativa.

O comportamento irregular da autodifusão em α -Zr tem sido relacionado (Hood, 1986 e 1988) com um mecanismo extrínseco associado com impureza. A altas temperaturas a autodifusão seria aumentada pela presença de impurezas que se difundem rapidamente (por um mecanismo intersticial) em Zr. Isso se daria pela formação de pares intersticial-vacância. A baixas temperaturas ocorreria a precipitação dessa impureza, a qual deixaria de ter participação no processo de difusão, e, conseqüentemente, haveria um aumento na energia de ativação.

Essa descrição é baseada nos resultados do trabalho de Miller (1970), que obteve um incremento na autodifusão de Pb, pelo acréscimo de pequenas quantidades de Au, o qual é um difusor ultra-rápido em Pb. Descobriu-se que a autodifusão medida D_m^0 de Pb, a qual é aumentada por impurezas ultra-rápidas (Au e Ag), pode ser ajustada pela expressão:

$$D_m^0 = D^0 + 10^{-2} c_i D_i^0, \quad (2.9)$$

onde

- D^0 é o coeficiente de difusão "intrínseco" do solvente (Pb),
- $D_i^0 \equiv (D^i)^{0,74} (D^0)^{0,26}$,
- D^i é o coeficiente de difusão de traçador do soluto (impureza) no solvente puro e
- c_i , a concentração de impurezas.

No caso do Zr, Hood (1985) sugeriu que a autodifusão poderia ser aumentada por Fe, Ni ou Co (difusores ultra-rápidos), os quais, geralmente, estão presentes a níveis significantes em Zr. Nesse sentido, Nakajima et al. (1988) mostraram que existe um certo paralelismo entre as curvas de Arrhenius do coeficiente de difusão de radiotraçador de Fe e de autodifusão em α -Zr.

O trabalho de Dymant et al. (1990) também indica que a difusão de Hf em α -Zr é, ao menos parcialmente, influenciada por impurezas, pois estudos de difusão em amostras com diferentes concentrações de impurezas produziram coeficientes de difusão que diferem por um fator dois.

Alternativamente, Frank (1991) propôs um modelo atomístico para as configurações de pares ultra-rápidos de átomos de impureza-vacância em α -Zr.

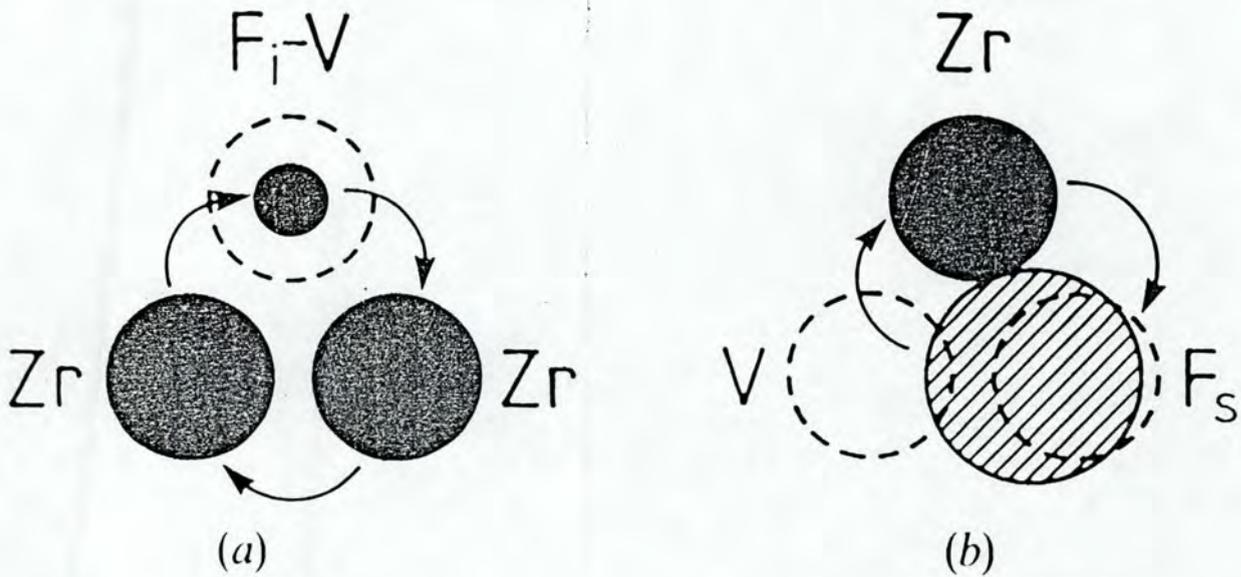


Figura 2.2: Pares de difusão ultrarrápidos segundo o modelo de Frank (1991): (a) par $F_i - V$ (b) par $F_s - V$

Haveria dois tipos de átomos que podem formar pares rápidos em α -Zr:

- (i) átomo intersticial menor do que o Zr que se posiciona no centro da vacância (Fe ou Co) - doravante rotulado por $F_i - V$ (fig. 2.2(a));
- (ii) átomo substitucional maior do que o Zr que se posiciona assimetricamente entre duas vacâncias adjacentes - par $F_s - V$ (fig. 2.2(b)) .

Em ambos os casos, haveria espaço disponível para a ocorrência de trocas atômicas envolvendo um átomo de impureza (F_i) e dois átomos de Zr vizinhos em forma de anel, ou uma troca de um átomo de impureza (F_s) com um átomo de Zr vizinho.

Esses mecanismos requerem baixas energias de ativação, já que as vacâncias estariam somente parcialmente relaxadas.

Frank mostrou que a contribuição do mecanismo de pares rápidos para a autodifusão D_{F-V}^0 é dada por

$$D_{F-V}^0 \approx (A/a)^2 C_F D_{V,0}^0 \exp[-(H_V^{F*} + H_V^{M*})/kT], \quad (2.10)$$

onde:

- A é a distância média de migração de um par rápido;
- a , o parâmetro de rede;
- C_F , a concentração de impurezas;
- $D_{V,0}^0$, o fator pré-exponencial devido à difusão por monovacâncias;
- H_V^{F*} , a energia de formação de vacâncias próximo a átomos da impureza F e
- H_V^{M*} , a energia necessária par um salto de vacância resultando em um par F-V.

A difusividade da impureza D^F é relacionada com a autodifusividade por

$$D^F \approx D^0/C_F, \quad (2.11)$$

desde que $(A/a)^2 C_F \gg 1$ e que o mecanismo de par rápido seja a única contribuição para a difusividade da impureza F.

A equação 2.11 mostra que a difusividade da impureza F é maior do que a autodifusividade por um fator C_F^{-1} e que ambas exibem a mesma dependência com a temperatura, desde que C_F seja independente da temperatura.

Passemos, agora, à discussão da dependência de D^F com a temperatura. Considere a figura 2.3. As linhas retas paralelas na figura 2.3 representam uma família de curvas relativas à lei de Arrhenius com $(A/a)^2 \geq 1$. A declividade da linha reta é dada pela entalpia de ativação $H_V^{F*} + H_V^{M*}$. Isso deve ser menor do que a entalpia de ativação $H_V^{F*} + H_V^M$ para autodifusão via monovacâncias por, tipicamente, uns poucos décimos de um elétron-volt, uma vez que, de outra forma, pares F-V não seriam formados. Se a distância média A percorrida por pares rápidos fosse independente de T (mas não é), então, de acordo com equação 2.11, $D^F(T)$ seria representada por uma das linhas retas paralelas. A intersecção dessa linha com a ordenada corresponde a um fator pré-exponencial que excede $D_{V,0}^0$ para autodifusão via um mecanismo de monovacâncias por um fator $(A/a)^2$.

De fato, esperamos que a distância média A percorrida por pares F-V antes que eles

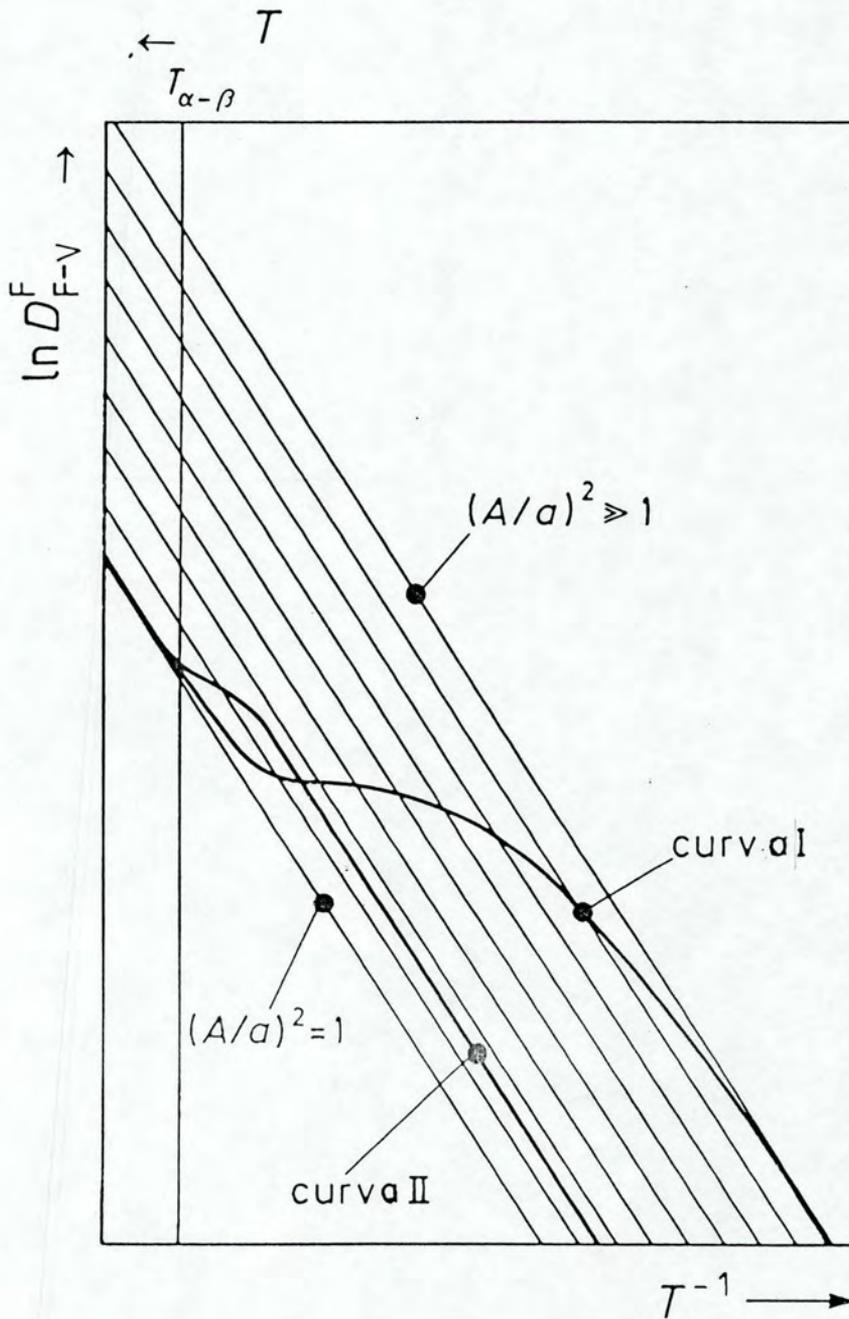


Figura 2.3: Gráfico de Arrhenius esquemático do coeficiente de difusão D^F dos solutos F em α -Zr via pares rápidos F - V de acordo com eq. curva I, $(A/a)^2 \gg 1$; curva II, $(A/a)^2 \geq 1$.

se rompem espontaneamente decresça, caso a temperatura seja elevada. Se, a baixas temperaturas, $(A/a)^2 \gg 1$, essa distância A pode mesmo exceder a distância média Δ entre sumidouros para pares F-V (e.g. discordâncias). Então A na eq. 2.11 tem de ser identificada com Δ e, então, permanece independente de T até uma temperatura em que os pares não podem mais alcançar sumidouros, antes de sua dissociação térmica. Acima dessa temperatura, A decresce monotonicamente com a temperatura até que ela encolha para a (quando pares F-V não são mais formados).

A curva I na figura 2.3 representa, esquematicamente, o curso da curva $\ln D^F$ em função de T^{-1} no caso descrito. A baixas temperaturas essa curva segue uma lei de Arrhenius (2.11) com $(A/a)^2 \gg 1$; em temperaturas intermediárias, ela intersecta a família das linhas de Arrhenius na ordem de valores decrescentes de $(A/a)^2$ e, a altas temperaturas, ela se aproxima da linha de Arrhenius pertencente a $(A/a)^2 = 1$. Dever-se-ia notar que, na realidade, a curva de $\ln D^F$ em função de T^{-1} é truncada no lado de alta temperatura em $T = T_{\alpha-\beta}$ (temperatura de transição da fase α para a β). Então, a inclinação que essa curva, em princípio, pode passar exatamente antes de se aproximar da linha de Arrhenius para $(A/a)^2 = 1$, será, presumivelmente, interrompida.

Se, mesmo a baixas temperaturas, o deslocamento difusional A de pares F-V entre sua formação e sua dissociação térmica é ligeiramente maior do que a , e, portanto, pequeno se comparado com A , a curva de $\ln D^F$ em função de T^{-1} tem a forma da curva II na figura 2.3. Na prática, uma tal curva é quase indistingüível de uma linha Arrhenius pertencente a uma entalpia de ativação marginalmente menor do que $H_V^{F*} + H_V^{M*}$, exceto, talvez, por uma curvatura ligeiramente negativa a altas temperaturas. Por outro lado, a observação de uma linha quase-Arrhenius com ou sem um desvio de curvatura negativa a altas temperaturas não é uma indicação inequívoca de que o caso $(A/a)^2 \gtrsim 1$ é realizado; uma tal curva pode também ser encontrada para $(A/a)^2 \gg 1$, se A permanece determinado por Δ (quase) até $T_{\alpha-\beta}$, quando A começa a depender de T .

Capítulo 3

Implantação Iônica

3.1 Introdução

Implantação Iônica é uma técnica que permite introduzir, virtualmente, qualquer elemento químico em uma matriz dada, para mudar suas propriedades (mecânicas, elétricas ou magnéticas). As principais vantagens da técnica são a alta controlabilidade e reprodutibilidade de parâmetros como a concentração absoluta de átomos implantados e a uniformidade de distribuição desses através da superfície da amostra (Hirvonen,1980: p.3).

O processo é realizado fora do equilíbrio, e, portanto, não é regido pelas leis da Termodinâmica de Equilíbrio. Uma consequência disso é que a solubilidade sólida da impureza implantada na matriz pode ser excedida. Assim, a implantação fornece um meio de produção de ligas metaestáveis em regiões próximas à superfície de concentração graduada, sem introduzir uma interface abrupta com relação à matriz, como acontece no caso de um filme depositado.

As vantagens e limitações da Técnica de Implantação Iônica podem ser resumidas na forma abaixo:

Vantagens

1. Limite de solubilidade sólida pode ser excedido;
2. não há problemas de adesão, já que não existe interface definida;

3. processo limpo (alto vácuo e seleção de isótopos);
4. altamente controlável e reproduzível em concentração e profundidade.

Limitações

1. Não é recomendável aplicar-se a amostras que apresentem superfícies irregulares, pois, do contrário, são introduzidas diferenças sistemáticas entre os comprimentos de caminhos percorridos por íons incidentes em pontos diferentes da superfície do alvo, o que, por sua vez, reduz a reprodutibilidade e controlabilidade do processo;
2. penetração rasa (no máximo da ordem de poucos micrometros);
3. equipamento e custos de processo relativamente altos.
4. introduz defeitos (intersticiais, pares de Frenckel, discordâncias etc, conforme será discutido na seção 3.5), os quais, eventualmente podem ser recozidos.

3.2 Processo de Implantação

As implantações e análises de ³RBS (ver capítulo 4) foram realizadas no implantador de íons de 400kV HVVEE400 (High Voltage Engineering Europa 400) do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Um esquema desse implantador de íons é mostrado na fig. 3.1.

O processo pode ser resumido esquematicamente nas seguintes etapas: geração de íons, pré-aceleração, seleção de isótopos desejados e aceleração destes. A geração de íons consiste, essencialmente, em vaporizar uma amostra contendo os isótopos a serem implantados e na sua posterior ionização, a qual, geralmente, é feita bombardeando-se a região de vapor com elétrons. Numa segunda etapa, esses íons gerados são (pré-)acelerados eletrostaticamente e a seleção do isótopo é feita, por exemplo, por meio da relação carga/massa dos íons em um separador magnético. Por último, o feixe de íons é acelerado até sua energia final, tipicamente no intervalo de poucos keV até centenas de keV. A seção transversal do feixe é controlada por meio de lentes e defletores eletrostáticos ou magnéticos, possibilitando dirigir

o feixe para o alvo que tipicamente se encontra numa câmara de alto vácuo ($p \leq 10^{-6}$ Torr).

A tensão de aceleração máxima de 400kV pode ser variada de 0 a 370 kV no tubo principal e de 10 a 30 kV na seção de extração da fonte. O foco final do feixe é feito por um conjunto de lentes eletrostáticas.

3.3 Interação de Íons com a Matéria

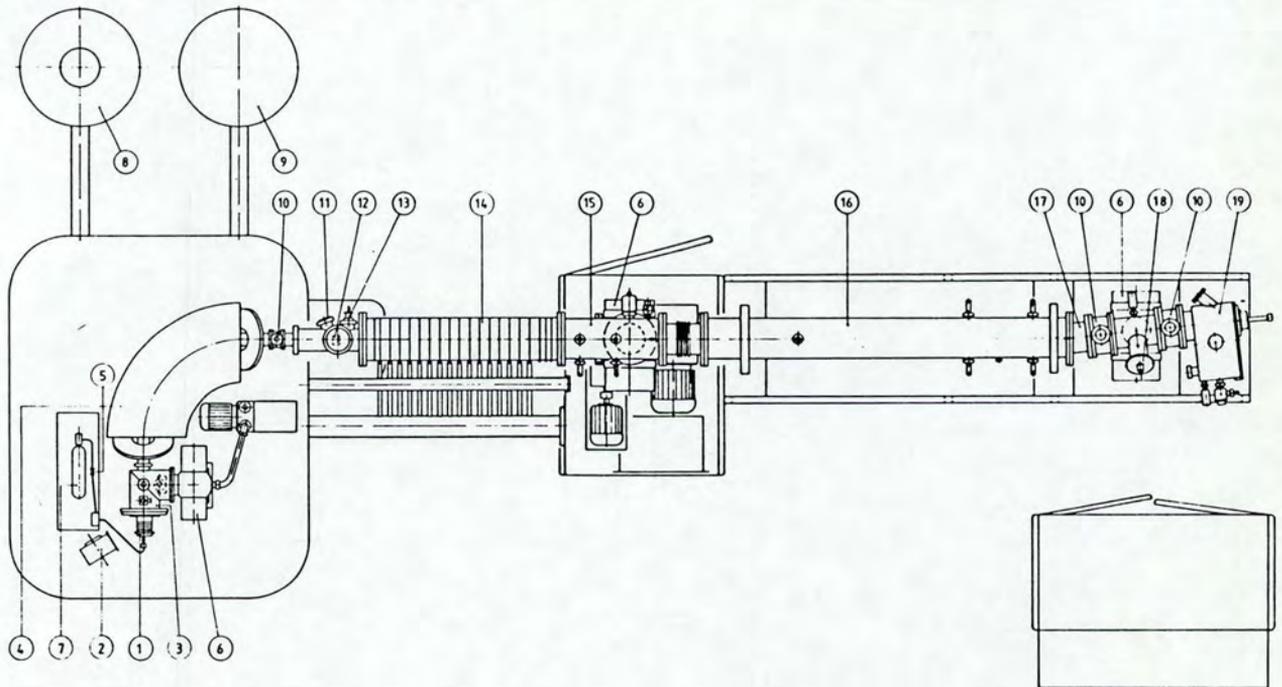
Quando a partícula avança em seu caminho através do alvo, ela é freada e, conseqüentemente, sua energia decresce. A quantidade de energia perdida por unidade de comprimento depende da identidade do projétil, da velocidade deste e da composição do alvo, sendo denominada poder de freamento. O experimento conceitualmente mais simples para determinar o poder de freamento de um certo tipo de íon em um dado material é o de medir a perda de energia ΔE que ocorre, quando um feixe de íons monoenergético atravessa um alvo de espessura Δx e composição conhecida. De uma forma geral, o poder de freamento é definido como

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \equiv \frac{dE}{dx}(E). \quad (3.1)$$

Os dois processos dominantes de perda de energia são as interações do íon que se move com os elétrons livres ou ligados do alvo (inelásticas) e com os núcleos blindados ou não do alvo (elásticas).

A perda elástica origina-se das colisões do projétil com átomos do alvo como um todo, e é também chamada de poder de freamento nuclear. A perda de energia inelástica origina-se da resistência que o projétil encontra em suas interações com o sistema de elétrons do material (tanto elétrons de valência quanto de condução) e, por isso, é também chamada de poder de freamento eletrônico. Essa imagem negligencia o fato de que muitos elétrons são ligados aos núcleos atômicos. Em princípio, as energias de ionização e excitação têm de ser levadas em conta e o processo é inelástico.

Contudo, numa boa aproximação para a maioria dos casos, podemos considerar os dois tipos de perda de forma descorrelacionada, escrevendo



- 1- Fonte de íons
- 2- Ventilador da fonte de íons
- 3- Câmara de lentes
- 4- Analisador Magnético
- 5- Fenda termo-mecânica
- 6- Bomba turbo-molecular
- 7- Garrafa de gás
- 8- Motor gerador
- 9- Fonte de alta voltagem
- 10- Válvula de barreira
- 11- Visor
- 12- Monitor do perfil de feixe
- 13- Fendas ajustáveis
- 14- Tubo acelerador
- 15- Lentes triplas
- 16- Varredura de feixe
- 17- Armadilha para os íons neutralizados
- 18- Monitor de perfil de feixe
- 19- Câmara de alvos

Figura 3.1: Implantador de Íons do IF-UFRGS

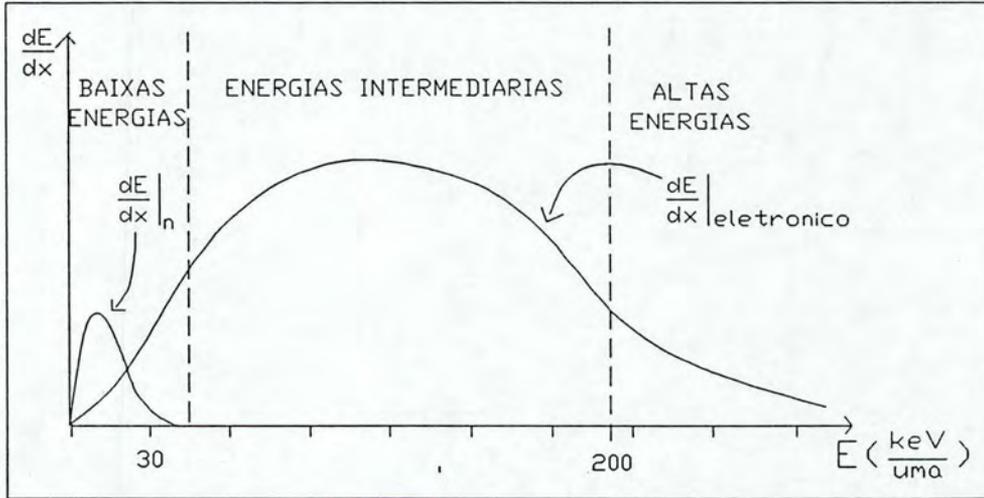


Figura 3.2: Perda de energia Nuclear e Eletrônica como função da Energia do Projétil

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{inelástica}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{elástica}} \tag{3.2}$$

Figura 3.2 mostra esquematicamente como essas duas contribuições dependem da energia do projétil.

3.4 Perfil de Concentração Resultante

O perfil de concentração em função da profundidade dos íons implantados, em geral, é bem descrito pelas teorias correntes. Para baixas fluências Φ (número de íons implantados por unidade de área) e íons pesados, o perfil de concentração é tipicamente gaussiano, caracterizado por um alcance projetado (R_p) e um desvio padrão (ΔR_p), conforme é ilustrado na figura 3.3:

$$c(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left[-\left(\frac{x - R_p}{\sqrt{2}\Delta R_p}\right)^2\right] \tag{3.3}$$

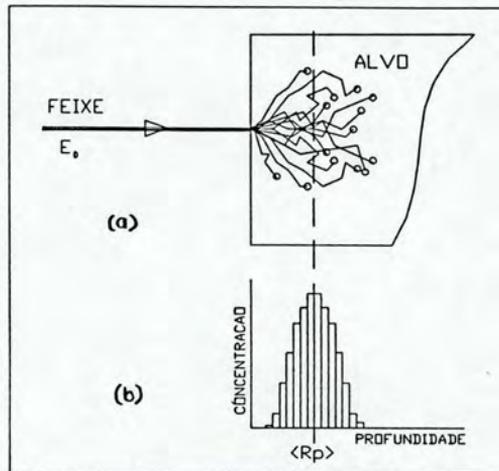


Figura 3.3: Implantação de íons: (a) trajetória de um íon que penetra um meio material; (b) perfil de concentração resultante.

O máximo da curva de concentração é, portanto, $\sim 0,4\Phi/\Delta R_p$. Se a fluência é dada em unidades de íons/cm² e ΔR_p em Å, a concentração máxima é igual a $4 \times 10^7 \Phi/\Delta R_p$, em unidades de íons/cm³.

3.5 Danos Causados por Implantação

Quando um íon é freado e entra em repouso em um cristal, ele sofre um certo número de colisões com os átomos da rede da matriz. Um íon leve deposita energia a uma taxa média de 10-100 eV/Å e um íon pesado próximo do fim de sua trajetória pode perder keV/Å. Isso pode destruir a ordem cristalina em regiões inteiras da matriz.

O átomo alvo deslocado pode deslocar outros átomos e assim por diante, criando, dessa forma, uma série de colisões atômicas. Esse efeito leva a uma distribuição de vacâncias e intersticiais, que, por sua vez, pode gerar defeitos estendidos, tais como discordâncias,

aglomerados de impurezas e inclusões.

A maior parte dos danos de implantação (90%) pode ser recuperada através de recozimento.

3.6 Técnica de Implantação Iônica no Estudo de Difusão

Quando se estuda a difusão através do alargamento do perfil de concentração de impurezas implantadas, podemos estar em uma das situações que descreveremos em continuação.

3.6.1 A impureza apresenta alta solubilidade sólida no elemento que constitui o alvo

É o caso mais simples. Se não existe evaporação ou reflexão de matéria junto à superfície e o perfil inicial é gaussiano, o recozimento provoca o alargamento deste perfil, conservando a forma gaussiana do mesmo.

3.6.2 A impureza apresenta baixa solubilidade sólida na matriz

Como veremos adiante, este é o caso em que o presente trabalho se enquadra. A técnica de implantação permite a superação do limite de solubilidade sólida do átomo implantado na matriz. Por conseguinte, a técnica é indicada quando se deseja estudar as propriedades de equilíbrio de fases de um dado sistema em que a solubilidade sólida de um dos componentes é muito baixa.

O procedimento experimental usual é a formação de uma liga metaestável de concentração graduada numa região próxima à superfície. Com o recozimento, o sistema tende a buscar um estado de equilíbrio. Uma vez que a implantação é um processo atérmico, a dependência da temperatura de propriedades de interesse, tais como difusão e precipitação, podem ser obtidas quando o subsequente recozimento é realizado.

O processo de implantação provoca o crescimento de precipitados na região implantada, onde a concentração de impureza é superior ao limite de solubilidade;

Quando um sistema como o descrito acima é submetido a recozimento, verificamos a ocorrência de dois estágios:

(i) redução do tamanho de precipitados com o fluxo de material da região bifásica para a monofásica. O pico de impureza reduz-se gradativamente, conservando sua posição, como é ilustrado na fig. 3.4;

(ii) o fluxo de material da região bifásica para a região monofásica leva à redução da concentração a valores inferiores ao limite de solubilidade sólida. No intervalo de profundidade onde a concentração é inferior ao limite de solubilidade, a difusão pode ser descrita pela Segunda Lei de Fick.

O equacionamento do problema é feito da seguinte forma. A difusão é bem descrita pelo modelo da Segunda Lei de Fick a partir da interface do sistema bifásico com o monofásico para regiões mais profundas. Além disso, a concentração nessa interface permanece constante quando recozimentos isotérmicos subsequentes são efetuados, pois corresponde ao limite de solubilidade. Também a interface não muda de profundidade.

Então, o problema de condições de contorno correspondente é aquele apresentado na seção 1.1, cuja solução é dada pela eq. 1.15:

$$c(x, t) = c_L \operatorname{erfc}\left(\frac{x - x_0}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (3.4)$$

onde c_L é o limite de solubilidade sólida e x_0 é a posição da interface entre a região bifásica e monofásica.

O Au apresenta solubilidade sólida muito reduzida em α -Ti. Portanto, nosso problema enquadra-se nas condições descritas acima, e a solução utilizada para obter os coeficientes de difusão, bem como, o limite de solubilidade, será a eq. 3.4.

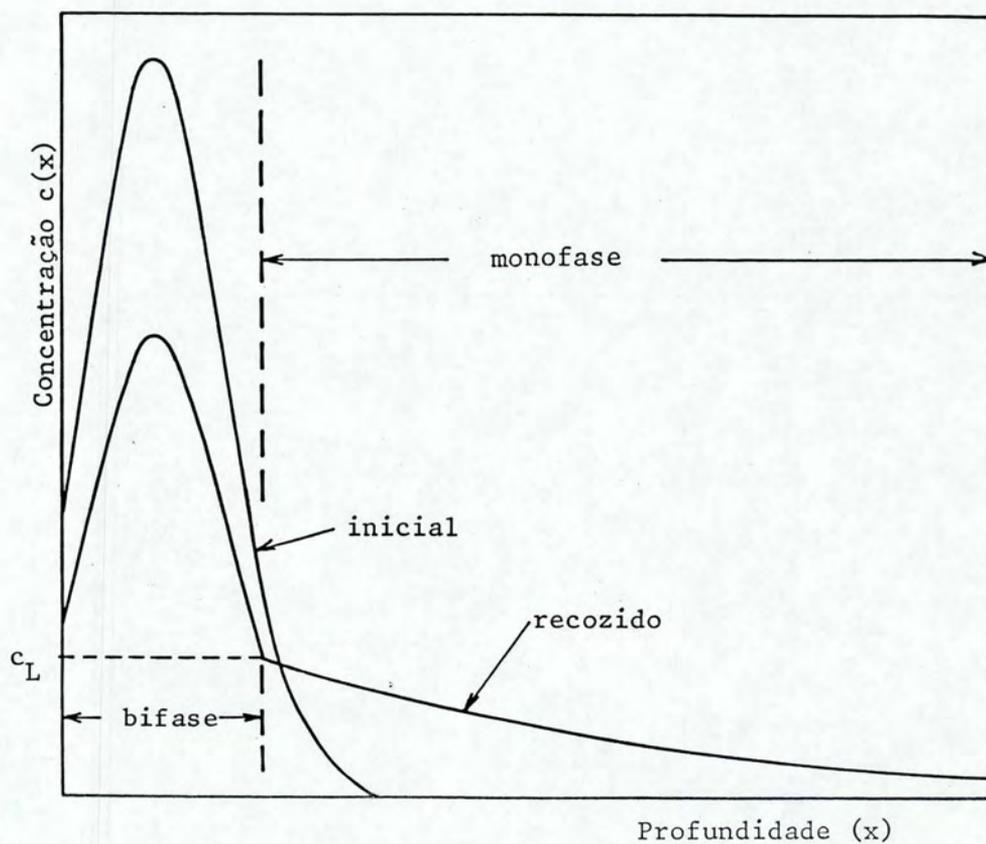


Figura 3.4: Perfil de concentração esquemático de uma impureza implantada em um metal cuja concentração máxima excede o limite de solubilidade sólida na espécie que constitui a amostra, antes e após recozimento.

Capítulo 4

Análise por Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

4.1 Introdução

RBS é uma técnica de análise não destrutiva que permite determinar a composição atômica de materiais em função da profundidade para regiões próximas à superfície dos mesmos.

A idéia conceitual da técnica é bastante simples. Suponha que um feixe de partículas monoenergético e colimado incide sobre uma amostra alvo. As partículas do feixe podem colidir frontalmente com os átomos da amostra, mas esses eventos são de baixa probabilidade, devido a reduzida dimensão dos núcleos atômicos. Para um alvo suficientemente fino, quase todas as partículas incidentes atravessam o mesmo, ocorrendo apenas uma pequena perda de energia. As poucas partículas do feixe que colidem quase frontalmente com átomos do alvo sofrem grandes mudanças em energia e direção. Por outro lado, para um alvo espesso, somente as partículas retroespalhadas a ângulos maiores do que 90° da direção incidente podem ser detectadas.

Uma pequena fração das partículas retroespalhadas incide sobre a área definida pelo ângulo sólido de um detector e pode ser analisada em energia. Tipicamente, são utilizados detectores de estado sólido que produzem um sinal de tensão analógico proporcional à energia da partícula detectada (fig. 4.1). O sinal gerado pelo detector segue para amplifica-

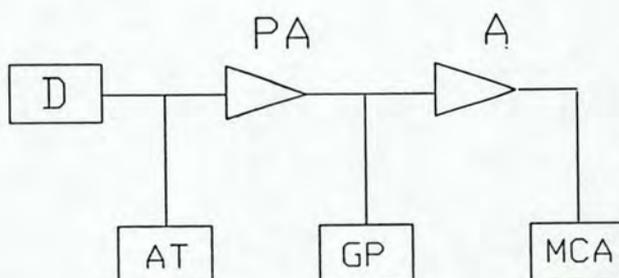


Figura 4.1: Diagrama em blocos do sistema analisador de um experimento de RBS: *D* = detector, *AT* = alta tensão, *PA* = pré-amplificador, *A* = amplificador, *GP* = gerador de pulsos e *MCA* = analisador multicanal.

dores e, depois, para um analisador multicanal que tem a função de processar e armazenar a informação gerada pelo detector. Isso é feito através da discretização das medidas em intervalos denominados canais. Um evento de (retro)espalhamento cuja magnitude corresponde à faixa de um dado canal é registrado como uma contagem acrescida a esse canal. Ao fim do experimento, cada canal tem registrado um certo número de contagens (número de partículas detectadas), o que, quando traçado em um gráfico de contagens versus energia, por exemplo, constitui o espectro de RBS .

4.2 Processo Físico Básico

A conversão de sinais individuais em um RBS para distribuições em profundidade de concentrações atômicas em uma amostra reside sobre princípios físicos simples. Imagine

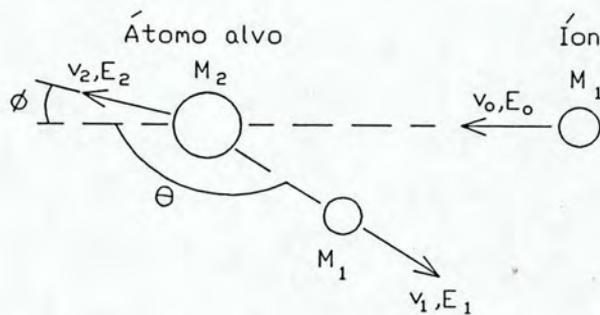


Figura 4.2: Representação esquemática de uma colisão entre um projétil de massa M_1 , velocidade v_0 e energia E_0 e um átomo alvo de massa M_2 que está inicialmente em repouso. Após a colisão, o projétil e o átomo alvo têm velocidades e energias v_1, E_1 e v_2, E_2 , respectivamente.

que um feixe de partículas de uma dada energia incide sobre uma amostra. Aquelas poucas partículas que sofrem encontros frontais com caroços atômicos do alvo serão defletidas por causa da força coulombiana que elas encontram. O fator cinemático K é a razão da energia do projétil após a colisão, E_1 , para aquela antes da colisão, E_0 (ver figura 4.2):

$$K = E_1/E_0. \quad (4.1)$$

Supondo colisões elásticas (a condição necessária é que o valor de energia do feixe seja muito maior que a energia de ligação dos átomos no alvo, porém não tão alto que reações nucleares possam ocorrer) entre duas partículas isoladas e considerando a conservação de energia e de momentum, podemos mostrar que

$$K(M_1, M_2, \theta) = \left\{ \frac{[1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta]^{1/2} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right\}^2, \quad (4.2)$$

onde M_1 e M_2 são as massas atômicas do projétil e do átomo alvo, respectivamente, e θ é o ângulo de espalhamento, i.e., o ângulo entre a direção final e inicial do projétil.

Um evento de espalhamento por átomos da superfície frontal de um alvo é detectado a uma energia $K_{M_2} E_0$. Eventos de espalhamento que ocorrem dentro do material são registrados a energias mais baixas, que decrescem, quando aumenta a profundidade do átomo espalhador em relação à superfície do alvo. Considerando que a intensidade do feixe praticamente não é atenuada, a probabilidade de espalhamento por um dado tipo de átomo a qualquer profundidade é proporcional ao número de átomos desse tipo particular presente lá. Essa é a forma por que um perfil de concentração de um dado elemento é convertido em um sinal de altura correspondente e energia decrescente no espectro de RBS.

A seção de choque de espalhamento, que está relacionada com a probabilidade de ocorrência de um evento de espalhamento, é calculada supondo-se um potencial coulombiano $V(r) = Z_1 Z_2 e^2 / r$, onde Z_1 e Z_2 são as cargas do projétil e do átomo alvo, respectivamente. Nessas condições a seção de choque diferencial, no sistema de referência do Centro de Massa, é dada por (Marion, 1970: p.307-309):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_{CM} \sin^2(\theta/2)} \right]^2, \quad (4.3)$$

onde E_{CM} é a energia no sistema de referência do centro de massa. Já, no sistema de referência de laboratório, é dado por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\{[1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2]^{1/2} + \cos \theta\}^2}{[1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2]^{1/2}}, \quad (4.4)$$

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

4.2.1 Perda de Energia ou Poder de Freamento

O conceito de perda de energia por unidade de comprimento já foi introduzido no capítulo 3, através da equação 3.1. De acordo com o que foi visto lá, a profundidade x abaixo da superfície é dada como uma função de E por

$$x = \int_E^{E_0} (dE/dx)^{-1} dE. \quad (4.5)$$

Valores de perda de energia específica podem ser obtidos do programa TRIM Monte Carlo (Biersack e Haggemark, 1980).

É freqüentemente conveniente substituir a função dE/dx real por uma aproximação $\frac{dE}{dx}(E) \leftrightarrow \frac{dE}{dx}(\tilde{E})$, onde \tilde{E} é algum valor de energia entre a energia de uma partícula imediatamente antes de ser espalhada e E_0 , a energia do feixe incidente.

Com essa aproximação, a integral em eq. 4.5 pode ser imediatamente resolvida, e obtemos:

$$x = (E_0 - E) \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\tilde{E}}^{-1} \quad (4.6)$$

Existem algumas aproximações usuais, a saber:

a) aproximação de energia de superfície : \tilde{E} é usada como o valor da energia das partículas incidentes.

b) aproximação de energia média: \tilde{E} é usada como a média aritmética entre a energia das partículas incidentes e a energia imediatamente antes da partícula sofrer um espalhamento, E :

$$\tilde{E} = \bar{E} \equiv (E + E_0)/2 = E_0 - \frac{1}{2}\Delta E, \quad (4.7)$$

onde $\Delta E = E_0 - E$.

4.2.2 Seção de Choque de Freamento

A seção de Choque de Freamento é definida como:

$$\epsilon \equiv \frac{1}{N} \frac{dE}{dx}, \quad (4.8)$$

onde N é a densidade (número de átomos por cm^3) do alvo.

A unidade convencional para ϵ é $\frac{\text{eV} \cdot \text{cm}^2}{\text{atomo}}$. Ao dividir dE/dx por N , obtemos uma quantidade que é independente da densidade.

4.3 Análise de Dados

4.3.1 Escala de Profundidade para Uma Amostra Elementar

Considere a fig. 4.3. A projeção do deslocamento da partícula na sua trajetória de entrada será dado por:

$$x / \cos \theta_1 = \int_E^{E_0} dE (dE/dx)^{-1} \quad (4.9)$$

e, para a trajetória de saída:

$$x / \cos \theta_2 = \int_{E_1}^{KE} dE (dE/dx)^{-1}. \quad (4.10)$$

Ou, avaliando dE/dx em algum valor adequado, temos para o caminho de entrada:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{entrada}}, \quad (4.11)$$

onde a perda de energia deve ser avaliada em algum valor ao longo do percurso de entrada.

E, para o caminho de saída, temos:

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{saída}}, \quad (4.12)$$

onde a perda de energia deve ser avaliada em algum valor ao longo do percurso de saída. Nós podemos eliminar E , a energia que a partícula tem imediatamente antes do espalhamento, entre a eq. 4.11 e a eq. 4.12:

$$\Delta E = [S]x = N[\epsilon]x, \quad (4.13)$$

onde $\Delta E \equiv KE_0 - E_1$,

$$[S] \equiv \frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{saída}} \quad (4.14)$$

é chamado o fator de perda de energia ou fator S e

$$[\epsilon] \equiv \frac{K}{\cos \theta_1} \epsilon_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos \theta_2} \epsilon_{\text{saída}} \quad (4.15)$$

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

Aproximações para $[S]$ e $[\epsilon]$.

a. Aproximação de Energia de Superfície. Para regiões próximas à superfície, a variação relativa da energia ao longo da trajetória de entrada é pequena e, portanto, $(dE/dx)_{\text{entrada}}$ é avaliada a E_0 e $(dE/dx)_{\text{saída}}$, a KE_0 :

$$[S_0] = \frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \quad (4.16)$$

ou

$$[\epsilon_0] = \frac{K}{\cos \theta_1} \epsilon(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \epsilon(KE_0) \quad (4.17)$$

b. Aproximação de Energia Média. Quando o comprimento percorrido torna-se apreciável, a Aproximação de Energia de Superfície não serve mais. Uma aproximação melhor pode ser obtida selecionando um valor constante de dE/dx ou ϵ a uma energia \bar{E} intermediária àquelas que a partícula tem nos pontos finais e iniciais de cada trajetória:

$$[\bar{S}] = \frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\bar{E}_{\text{entrada}}} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\bar{E}_{\text{saída}}} \quad (4.18)$$

ou

$$[\bar{\epsilon}] = \frac{K}{\cos \theta_1} \epsilon(\bar{E}_{\text{entrada}}) + \frac{1}{\cos \theta_2} \epsilon(\bar{E}_{\text{saída}}), \quad (4.19)$$

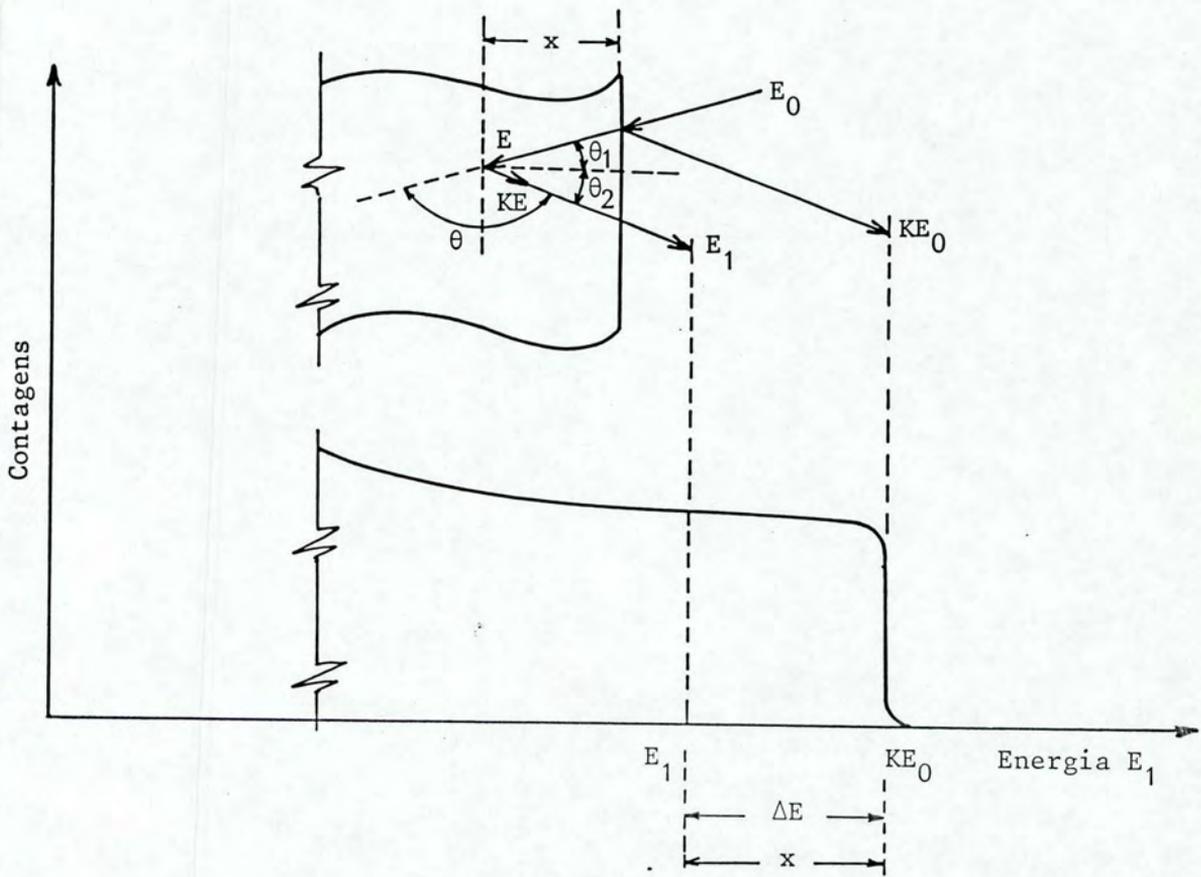


Figura 4.3: Diagrama esquemático mostrando o espalhamento à superfície da amostra e a uma profundidade x de partículas de um feixe incidente em uma direção oblíqua com relação à normal

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

O valor de E nas equações precedentes é desconhecido, mas pode ser estimado por vários caminhos. Para rápidas estimativas, podemos supor que $\Delta E = KE_0 - E_1$ é conhecida e que esta perda é subdividida simetricamente entre a trajetória de entrada e saída, de forma que $E \simeq E_0 - \Delta E/2$. Quando esses valores são usados, o método é chamado Aproximação de Energia Média Simétrica.

A tabela 4.1 faz uma comparação entre as espessuras calculadas de cinco filmes de Pt depositados sobre substratos de Si (Chu et al., 1978: p. 144-145). Os dados foram obtidos de espectros de RBS com um feixe de análise de 2,0 MeV de partículas α 's. Os cálculos foram feitos utilizando-se as duas aproximações.

| t(Å) | | diferença(%) |
|--------------------------------------|------------------------------|--------------|
| Aproximação de Energia de Superfície | Aproximação de Energia Média | |
| 530 | 530 | 0 |
| 1170 | 1150 | 1,7 |
| 2140 | 2100 | 1,9 |
| 3330 | 3200 | 4,1 |
| 4540 | 4320 | 5,1 |

Tabela 4.1: Comparação entre Espessuras Determinadas pela Aproximação de Energia de Superfície e pela Aproximação de Energia Média a partir de Espectros de RBS de 2,0 MeV de partículas α 's Espalhadas de filmes de Pt (Chu et al., 1978: p. 144-145).

4.3.2 Concentração de Impurezas

A concentração de uma impureza em uma matriz a certa profundidade pode ser estimada da altura do sinal dessa impureza correspondente àquela profundidade (Chu et al.,1978: p. 128):

$$\frac{N_{imp}}{N_{matriz}} = \frac{H_{imp}}{H_{matriz}} \frac{\sigma_{imp}}{\sigma_{matriz}} \frac{[\epsilon_0]_{imp}^{matriz}}{[\epsilon_0]_{matriz}^{matriz}}, \quad (4.20)$$

onde os N 's são os números de átomos por unidade de volume, os σ 's, as seções de choque de espalhamento diferenciais médias, H_{imp} é a altura do sinal da impureza na profundidade de interesse, H_{matriz} é tomada como sendo a altura do limiar de alta energia (situado em KE_0) e

$$[\epsilon_0]_A^B = \frac{K_A}{\cos \theta_1} \epsilon^B(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \epsilon^B(K_A E_0), \quad (4.21)$$

onde A refere-se ao átomo espalhador e B ao meio no qual o projétil perde energia. A eq. 4.20 será usada para obter o limite de solubilidade de Au em α -Ti em unidades de at.%. Nós medimos a altura do sinal de Au e a altura do limiar de alta energia de Ti. Calculamos a razão das seções de choque através de 4.4. Visto que $\Omega \rightarrow 0$, a seção de choque diferencial pode ser tomada como constante dentro do ângulo sólido do detector. Além disso, visto que $M_1 \ll M_2$ ($M_1 =$ massa do projétil (α), $M_2 =$ massa do átomo alvo), a razão das seções de choque pode ser aproximada pela razão dos números atômicos, de acordo com 4.4,

$$\frac{\sigma_{Au}}{\sigma_{Ti}} \simeq \left(\frac{Z_{Au}}{Z_{Ti}} \right)^2. \quad (4.22)$$

4.4 Técnica de Canalização

Até aqui, temos ignorado o importante fato de que sólidos podem apresentar ordem cristalina, fato esse que dá origem ao efeito conhecido como canalização. Tal efeito tem origem porque colunas ou planos atômicos podem "guiar" os íons incidentes através de uma série de colisões a pequenos ângulos de espalhamento.

Em termos de RBS, efeitos de canalização podem provocar mudanças marcantes na contagem das partículas retroespalhadas, quando a orientação de uma amostra monocristalina é variada com respeito ao feixe de íons incidentes. A razão entre as alturas de dois

espectros tomados na região próxima à superfície, para uma orientação alinhada com os eixos principais do cristal e outra aleatória é chamada χ_{\min} . Ou seja,

$$\chi_{\min} \equiv \frac{H_{\text{canalizado}}}{H_{\text{aleatório}}}. \quad (4.23)$$

A técnica de canalização tem três aplicações principais: 1) medir a quantidade e distribuição em profundidade da desordem da rede; 2) determinar a posição de átomos de impurezas nos sítios da rede e 3) estabelecer a composição e espessura de camadas superficiais amorfas.

Capítulo 5

Procedimento Experimental e Resultados

5.1 Preparação das Amostras

5.1.1 Filmes de Hf depositados sobre Ti

Amostras de α -Ti policristalinas de alta pureza (tabela 5.1), na forma de barras cilíndricas de diâmetro típico de 10 mm, foram primeiro mecanicamente polidas até exibirem uma superfície muito plana e, a seguir, polidas eletroliticamente. Depois, as amostras foram recozidas por 1h a 1473 K, seguido por 5 dias a 1113 K, em uma atmosfera de Ar. Esse procedimento deixa as amostra com uns poucos grãos grandes de diâmetro típico de 3-4 mm. O fato de as amostras possuírem poucos grãos é importante para o estudo da difusão, pois assim podemos desprezar a difusão por contorno de grão, uma vez que os comprimentos típicos de difusão são da ordem de dezenas de nm. A amostra foi limpa por pulverização de Ar em um vácuo melhor do que 10^{-7} Torr e, em seguida, um filme de Hf de 150 Å foi evaporado sobre o substrato de Ti.

5.1.2 Amostras de Au implantado em α -Ti

As amostras de α -Ti para ser implantadas com Au apresentam as mesmas características daquelas sobre as quais foram depositados filmes de Hf. As mesmas foram polidas primeiro mecanicamente e, depois, quimicamente. No polimento mecânico empregou-se lixas 800 e 1000, enquanto que no polimento químico usou-se uma solução formada de ácido fluorídrico

| Elemento | Concentração(p.p.m. em peso) |
|----------|------------------------------|
| C | 29 |
| N | 11 |
| O | <50 |
| Fe | 50 |
| Hf | <60 |
| Si | <30 |

Tabela 5.1: Composição das Amostras de Ti

(HF) a uma concentração de 0,5% e dicromato de amônia calcinado (para maiores detalhes sobre o polimento, v. apêndice B).

Após o polimento químico, as amostras foram submetidas a recozimento a 1113 K por 24h em alto vácuo com pressão inferior a 2×10^{-7} Torr. As amostras assim preparadas foram subseqüentemente implantadas com Au (ver tab 5.2).

5.2 Implantações

Durante as implantações, bem como análises de RBS, o vácuo na câmara foi melhor do que 2×10^{-6} Torr. As implantações foram realizadas nas fluências e energias apresentadas na tabela 5.2. Também são mostradas na mesma tabela, por comparação, as concentrações no pico e o alcance projetado (R_p) do Au implantado em α -Ti. As correntes de implantação foram tipicamente da ordem de alguns $0,1\mu A/cm^2$.

Na comparação dos resultados de difusividade e limite de solubilidade obtidos a partir de diferentes doses, bem como energias de implantação, nenhuma diferença significativa foi observada.

| Energia (keV) | Alcance R_p (Å) | $\Phi(10^{14}cm^{-2})$ | $c_{m\acute{a}x}$ (at.%) |
|---------------|-------------------|------------------------|--------------------------|
| 20 | 100 | 1,7 | $0,23 \pm 0,05$ |
| 40 | 150 | 6,0 | $0,62 \pm 0,1$ |
| 40 | 150 | 10,0 | $1,0 \pm 0,2$ |

Tabela 5.2: Parâmetros da Implantação de Au em Ti

5.3 Recozimentos

Os recozimentos foram feitos em vácuo melhor do que 10^{-7} Torr utilizando-se um forno convencional. A amostra foi envolvida em uma cápsula de Ta (que, basicamente, absorve contaminantes do tipo do oxigênio), colocada no interior de um tubo de quartzo, no qual se faz vácuo, e, finalmente, introduzida no forno. A temperatura do forno foi controlada automaticamente com base na medida de temperatura realizada por um termopar instalado dentro do mesmo. Os tempos necessários para que a amostra alcance a temperatura do forno para cada valor nominal de temperatura estão citados na tabela 5.3.

No caso do sistema HfTi, uma mesma amostra sofreu recozimentos sucessivos a temperaturas diferentes. Depois de cada recozimento, determinou-se o perfil de difusão e, conseqüentemente, o coeficiente de difusão respectivo. Nesse estudo foram utilizados diversos conjuntos de amostras, sendo que a diferença entre os resultados de difusividades obtidos para cada temperatura não excedeu 25%.

Entretanto, no caso do sistema AuTi, cada amostra foi submetida, numa primeira etapa, a recozimentos isotérmicos sucessivos realizados a diversos tempos. A seguir, elas foram novamente polidas, implantadas e submetidas a novos recozimentos isotérmicos, mas cada uma a determinada temperatura diferente daquela da primeira etapa. Em nenhum caso, as diferenças em difusividades foram superiores a 35%. Portanto, os resultados finais foram obtidos a partir da média dos individuais.

| T(°C) | t(min) |
|-------|--------|
| 550 | 3,5 |
| 600 | 3,5 |
| 650 | 3,0 |
| 670 | 3,0 |
| 700 | 3,0 |
| 750 | 3,0 |

Tabela 5.3: Tempo Necessário para a Amostra atingir o Equilíbrio com o Forno para cada Valor de Temperatura Nominal do Forno

5.4 Análise de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A análise das amostras foi realizada utilizando-se a técnica de RBS. Para determinar os perfis de concentração, foi utilizado um feixe de partículas α de 760 keV. As medidas foram feitas a 2 geometrias diferentes: uma com o feixe incidindo normal à superfície da amostra e outra com o feixe formando um ângulo de 45° em relação à normal à superfície da amostra (ver figura 5.1). A geometria inclinada melhora a resolução em profundidade de 120\AA para melhor do que 50\AA em ambos os sistemas. As partículas α foram detectadas por um detector de Si posicionado a 160° em relação à direção do feixe incidente. A resolução total do sistema foi melhor do que 13 keV.

As correntes de análise foram baixas, tipicamente 15 nA, a fim de se evitar o efeito de empilhamento ("pile up"), decorrente da chegada de mais de um pulso durante um intervalo de tempo da ordem de duração de um pulso.

A normalização dos espectros (ver 5.2) foi feita utilizando-se uma hélice rotativa (R) banhada em Au posicionada à frente do alvo. As partículas retroespalhadas num filme de Au depositado na hélice são detectadas por um segundo detector (D_1). Os pulsos correspondentes são amplificados e registrados em um contador (C). O número total de

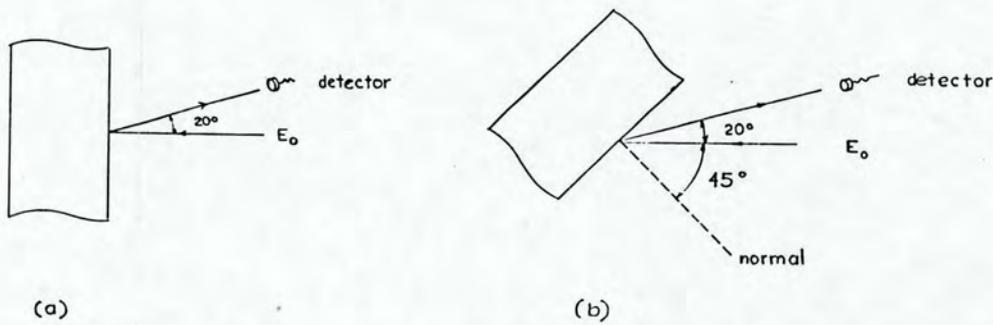


Figura 5.1: (a) geometria A (b) geometria B de um experimento de RBS.

contagens é proporcional à intensidade absoluta do feixe incidente na amostra durante a medida.

A conversão de energia para profundidade foi feita utilizando-se a aproximação de superfície, como dada pela eq. 4.16 do capítulo 4, já que, tanto os filmes de Hf, quanto os átomos de Au implantados, difundem-se numa região junto à superfície. Levando em conta, também, que a concentração de Au implantado, em nenhum caso, excedeu 1 at.%, podemos utilizar, no cálculo do fator de perda de energia, valores de dE/dx para Ti puro (Biersack et al., 1980), com fator cinemático do Au, no caso do sistema Au-Ti. Já, no caso do sistema Hf-Ti, é possível empregar, também, dE/dx do Ti puro com fator cinemático do Hf, devido ao fato de que os valores de perda de energia de Hf e Ti são bastante próximos, para as energias de interesse.

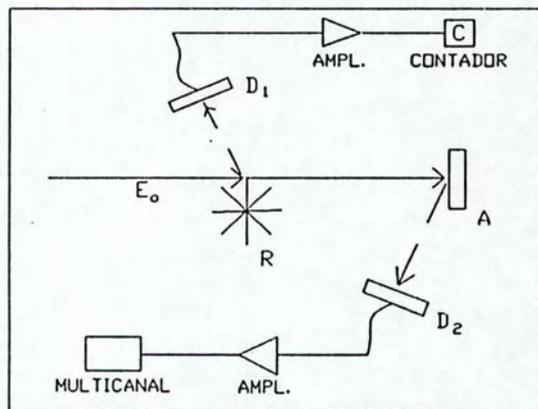


Figura 5.2: Sistema de normalização.

5.5 Resultados da Difusão de Hf em α -Ti

As temperaturas e tempos de recozimentos para as amostras de Hf-Ti são apresentados na tab. 5.4. Um espectro típico de Hf depositado sobre α -Ti não-recozido é dado na figura 5.3, e a difusão de Hf em Ti a 823, 923 e 973 K é mostrada na figura 5.4.

| T(K) | Tempo de recozimento (s) | D(m ² /s) |
|------|--------------------------|-----------------------|
| 823 | $6,1 \times 10^4$ | $1,2 \times 10^{-22}$ |
| 873 | $2,5 \times 10^4$ | $1,7 \times 10^{-21}$ |
| 923 | $1,8 \times 10^4$ | $1,5 \times 10^{-20}$ |
| 973 | $1,08 \times 10^4$ | $1,1 \times 10^{-19}$ |
| 1023 | 9×10^2 | $3,2 \times 10^{-19}$ |

Tabela 5.4: Difusividades de Hf em α -Ti

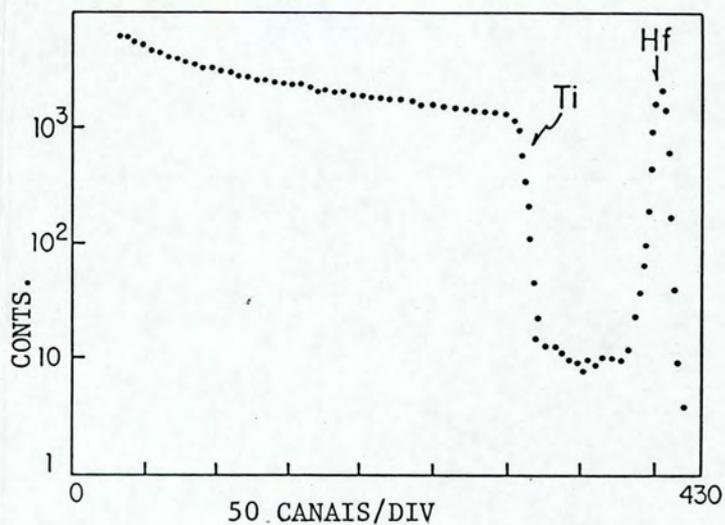


Figura 5.3: Espectro de RBS de Hf depositado em α -Ti (amostra sem recozimento)

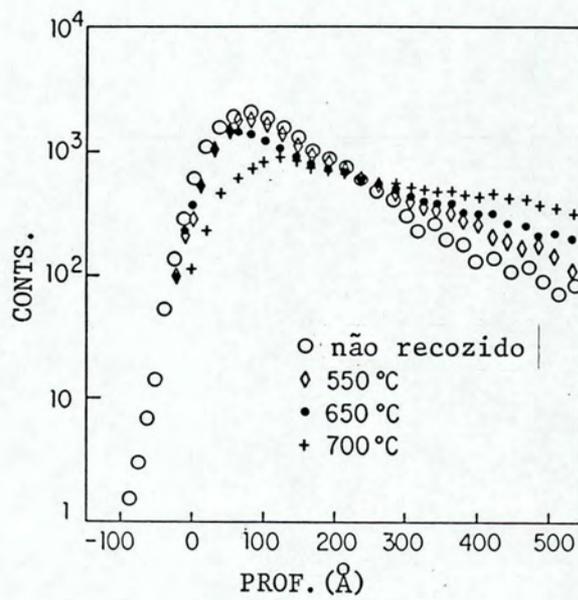


Figura 5.4: Perfis de Profundidade de Hf da amostra não recozida e recozida a 823, 923 e 973 K

Supomos que o filme de Hf de 150 Å de espessura atua como um filme fino comparado com os perfis de difusão observados no presente experimento. Portanto, comparamos nossos perfis com a solução 1.9 do capítulo 1, mas com uma condição de contorno ligeiramente diferente, devido ao fato de que, neste caso, temos um filme fino depositado à superfície de um meio semi-infinito em vez de no centro de um meio infinito. Como consequência, a presente solução difere daquela por um fator 2 e $x_0 = 0$:

$$c(x, t) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (5.1)$$

Os comprimentos médios de difusão foram muito menores do que o espaçamento médio entre discordâncias. Isso significa que podemos supor que não existe contribuições significantes de difusão por discordâncias para os perfis de difusão, o que acarretaria um incremento na difusividade medida.

Os coeficientes de difusão médios de Hf em α -Ti são mostrados na tabela 5.4, junto com os tempos e temperaturas de recozimento. A principal incerteza origina-se da avaliação dos perfis de difusão, a qual afeta os coeficientes de difusão em não mais do que 15%.

5.6 Resultados de Au em α -Ti

O limite de solubilidade de Au em α -Ti é muito baixo. Portanto, estamos nas condições descritas na seção 3.6 do capítulo 3 e, assim, as difusividades D e o limite de solubilidade c_L foram obtidos da comparação dos espectros medidos com a eq. 3.4 do capítulo 3. Para converter o limite de solubilidade obtido em termos de contagens para unidades de at.%, usamos o resultado 4.20 do capítulo 4, bem como valores de dE/dx para Ti puro.

Os valores de solubilidade encontrados, juntamente com as fluências, concentrações de pico e energias empregadas, bem como as temperaturas de recozimentos, são mostrados na tabela 5.5. A tabela 5.5 indica que os limites de solubilidade crescem com a temperatura. O valor mínimo a 823 K é de $0,2 \pm 0,1$ at.% e o valor máximo encontrado no presente trabalho para 973 K foi de $0,35 \pm 0,15$ at.%. Os valores encontrados no presente trabalho são menores do que os observados no trabalho de Pietrokowsky et al. (1956). Esses autores

| Energia(keV) | $\Phi(10^{14}cm^{-2})$ | $c_{m\acute{a}x}$ (at.%) | T(K) | c_L (at.%) |
|--------------|------------------------|--------------------------------|------|-----------------|
| 40 | 6 a 10 | 0,62 \pm 0,1 a 1,0 \pm 0,2 | 823 | 0,2 \pm 0,1 |
| | | | 873 | 0,25 \pm 0,15 |
| | | | 943 | 0,3 \pm 0,15 |
| | | | 973 | 0,35 \pm 0,15 |

Tabela 5.5: Solubilidade de Au em α -Ti

obtiveram para 973 K uma solubilidade de 1,12 at.%.

As temperaturas e tempos de recozimentos para as amostras de Au-Ti são dadas na tab. 5.6. Um espectro típico de Au implantado em α -Ti (não-recozido) é mostrado na figura 5.5, enquanto que os espectros típicos obtidos correspondendo a 873 e 943 K, respectivamente, são mostrados nas figuras 5.6 e 5.7.

O valor médio das difusividades a cada temperatura, bem como os tempos de recozimentos, são apresentados na tabela 5.6. A principal incerteza, tanto das difusividades, quanto dos limites de solubilidade, origina-se da avaliação dos perfis de difusão, o qual afeta os coeficientes de difusão por não mais do que 5%.

Diz-se que o Titânio irradiado recupera completamente acerca de 673 K (Räisänen et al., 1985). Portanto, espera-se que os defeitos devidos à implantação de Au não tenham efeito significativo sobre a difusividade de Au, visto que a temperatura de recozimento mais baixa foi de 823 K.

Mesmo assim, realizamos experiências preliminares de canalização com nossas amostras de α -Ti, as quais, como dito anteriormente, apresentam grãos suficientemente grandes (\sim 3-4 mm) para que se possa efetuar experiências de canalização, acertando o feixe de α 's em um único grão.

Na figura 5.8(a) são mostrados dois espectros de RBS superpostos, que correspondem a uma medida aleatória e a uma medida canalizada de uma amostra implantada com Au em α -Ti. A comparação de ambos os espectros mostra que o Ti ficou danificado, como

| T (K) | Tempos de Recozimento (s) | D (m ² s ⁻¹) | \bar{D} (m ² s ⁻¹) |
|----------|------------------------------|--|--|
| 823 | 7,1 × 10 ⁵ | 8,5 × 10 ⁻²² | 7,6 × 10 ⁻²² |
| | 7,1 × 10 ⁵ | 6,8 × 10 ⁻²² | |
| 873 | 5,4 × 10 ³ | 8,5 × 10 ⁻²¹ | 7,5 × 10 ⁻²¹ |
| | 1,44 × 10 ⁴ | 8,2 × 10 ⁻²¹ | |
| | 2,52 × 10 ⁴ | 6,5 × 10 ⁻²¹ | |
| | 3,42 × 10 ⁴ | 6,6 × 10 ⁻²¹ | |
| | 4,86 × 10 ⁴ | 7,5 × 10 ⁻²¹ | |
| 923 | 1,2 × 10 ³ | 3,5 × 10 ⁻²⁰ | 4,1 × 10 ⁻²⁰ |
| | 3 × 10 ³ | 5 × 10 ⁻²⁰ | |
| | 3,6 × 10 ³ | 4 × 10 ⁻²⁰ | |
| | 9,6 × 10 ³ | 4 × 10 ⁻²⁰ | |
| 943 | 1,1 × 10 ³ | 7,5 × 10 ⁻²⁰ | 8,2 × 10 ⁻²⁰ |
| | 3,1 × 10 ³ | 8,5 × 10 ⁻²⁰ | |
| | 1,34 × 10 ⁴ | 8,7 × 10 ⁻²⁰ | |
| 973 | 9 × 10 ² | 2,5 × 10 ⁻¹⁹ | 3 × 10 ⁻¹⁹ |
| | 3,6 × 10 ³ | 3,5 × 10 ⁻¹⁹ | |

Tabela 5.6: Difusividades de Au em α -Ti

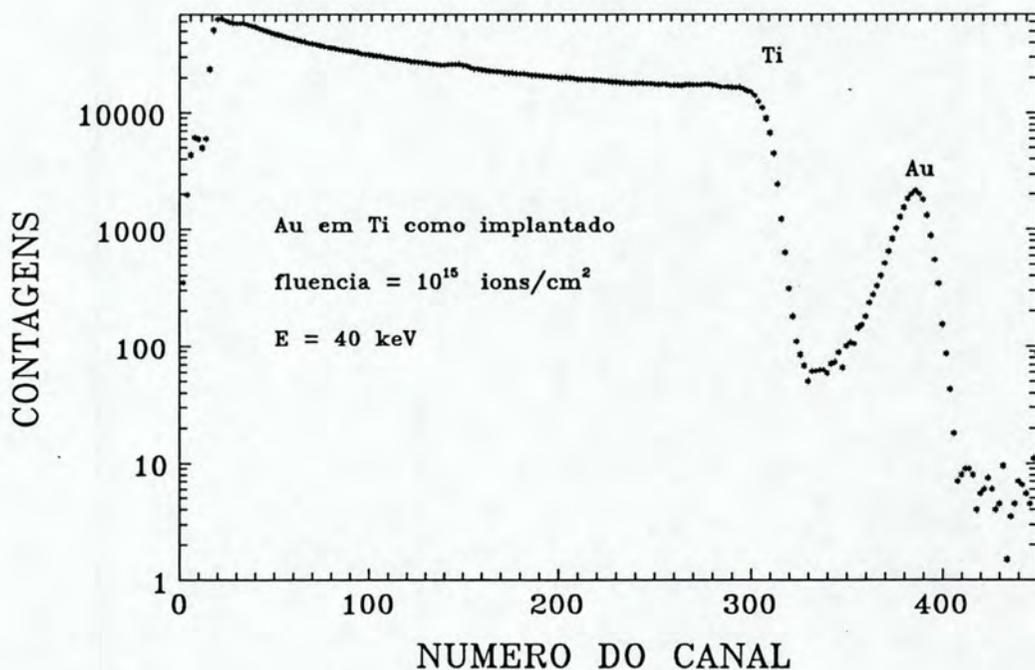


Figura 5.5: Espectro de RBS de Au implantado em Ti não-recozido

conseqüência da implantação, em uma região que vai desde próximo à superfície até ~ 20 nm.

Por sua vez, na figura 5.8(b) são mostrados outros dois espectros de RBS: canalizado e aleatório da mesma amostra de Au implantado em α -Ti e recozida por 5 h a 823 K. Nesse caso, pode-se observar que os danos foram totalmente recuperados, já que o pico à superfície corresponde à resolução do sistema. Portanto, nossos resultados mostram que os danos, efetivamente, são recuperados a temperaturas da ordem dos 550°C.

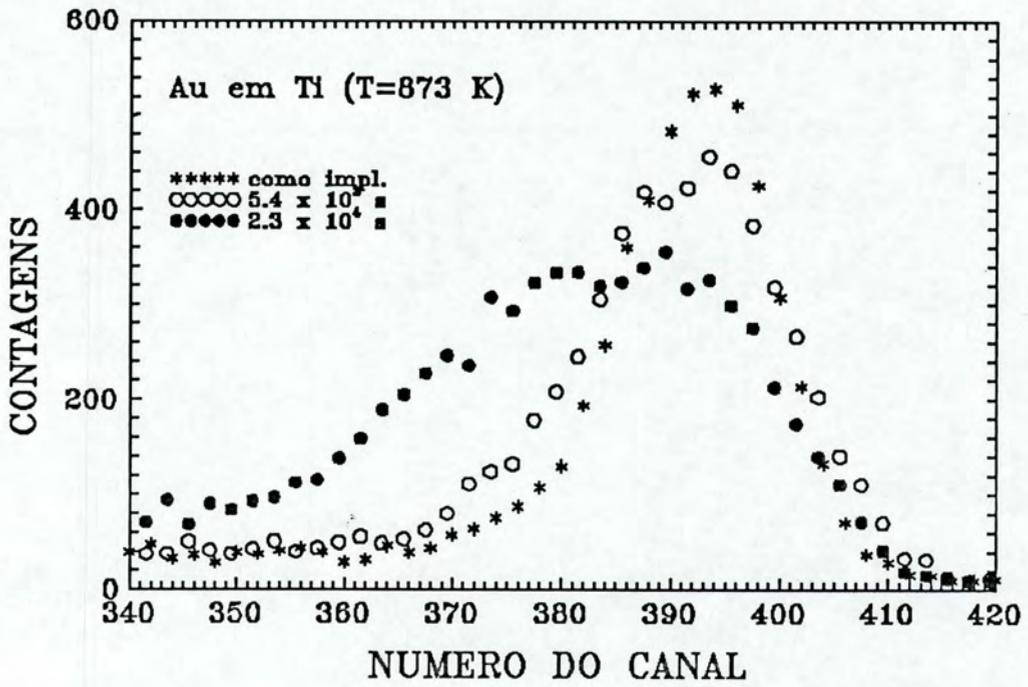


Figura 5.6: Espectro de RBS típico de Au difundido em α -Ti a 873 K

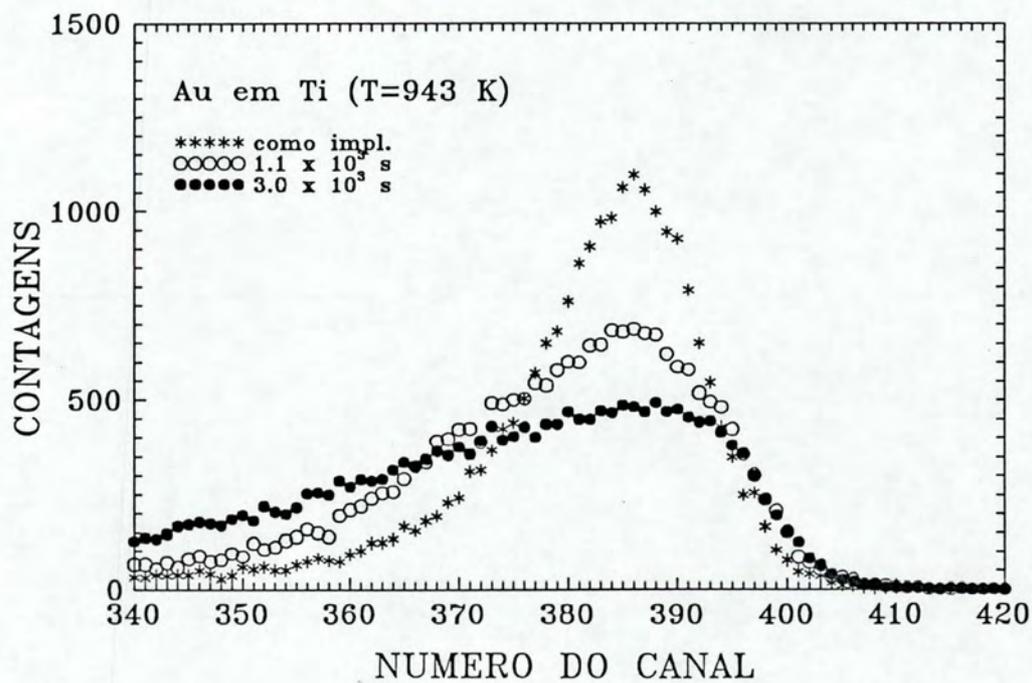


Figura 5.7: Espectro de RBS típico a 943 K

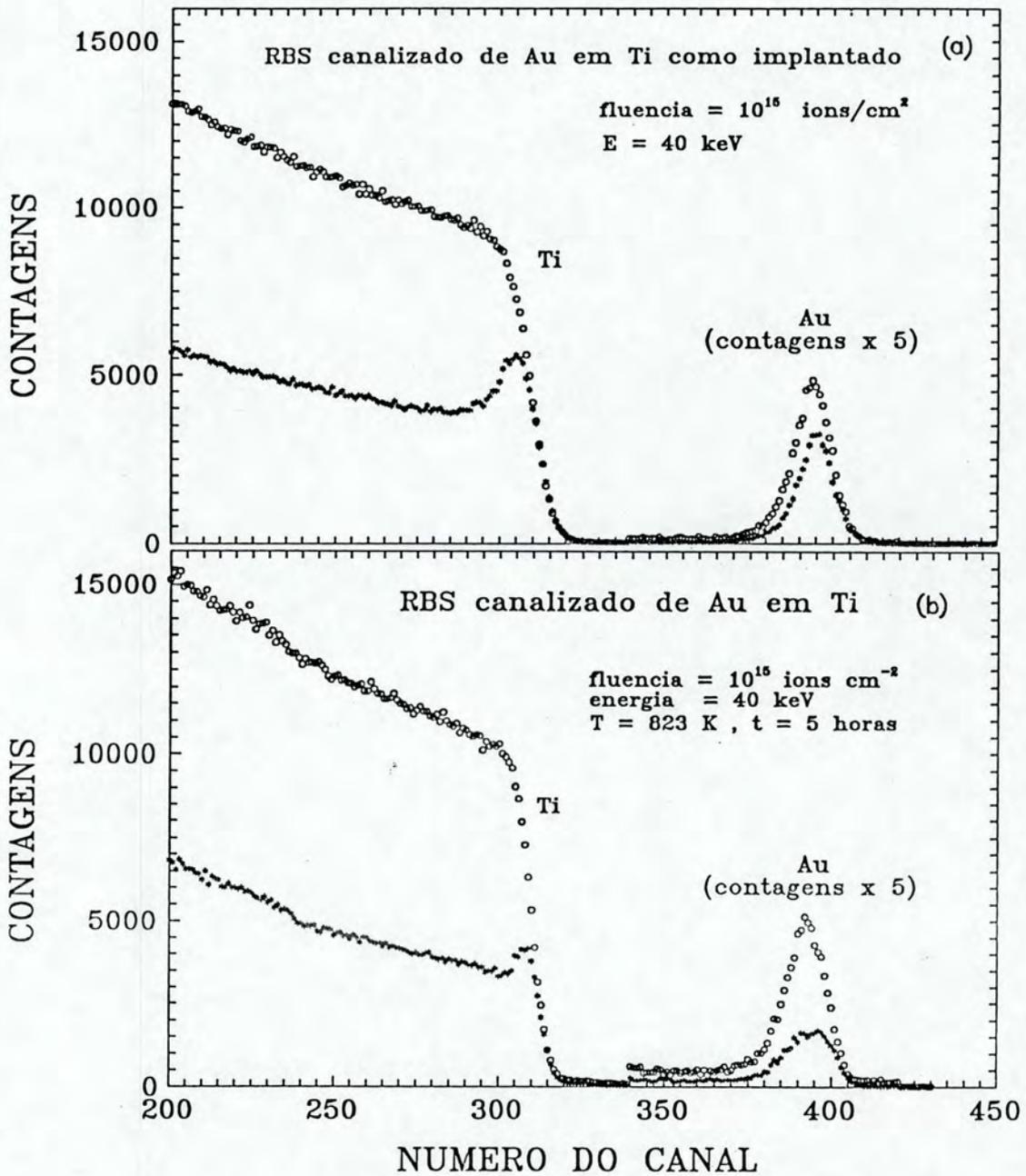


Figura 5.8: (a) Espectros de RBS canalizado e aleatório de amostra de Au implantado em α -Ti sem recozimento; (b) Espectros de RBS canalizado e aleatório de amostra de Au implantado em α -Ti recozida a 823 K por 5 horas

Capítulo 6

Discussão e Conclusões

6.1 Discussão

Esta seção tem por objetivo discutir os resultados obtidos no presente trabalho, comparando-os com medidas anteriores de difusão realizadas em α -Ti e confrontando-os com as teorias vigentes.

6.1.1 Sistema Hf-Ti

O gráfico de Arrhenius das difusividades de Hf em α -Ti é mostrado na figura 6.1. Pode ser observado que os dados obtidos entre 823 e 973 K seguem uma Lei de Arrhenius com fator D_0 e Q independentes da temperatura. Quando são considerados os pontos correspondentes a esse intervalo, encontramos os parâmetros característicos da equação $D = D_0 \exp(-\frac{Q}{kT})$: $Q = 2,9eV$ e $D_0 = 1,5 \times 10^{-4}m^2.s^{-1}$. Entretanto, deve-se notar que a difusividade medida a 1023 K afasta-se ligeiramente da reta determinada pelos outros pontos. Em parte, esse desvio pode ser atribuído a um erro experimental maior do que os demais. Isso se deve ao fato de que, para a temperatura de 1023 K, a difusividade é muito alta. Como conseqüência, para o emprego da técnica de RBS (dentro de nossas condições de trabalho) são necessários tempos curtos de recozimento, acarretando, assim, maiores erros experimentais do que para os demais pontos(ver fig. 6.1). Tendo-se em conta o erro experimental, esse ponto poderia, eventualmente, seguir o comportamento normal

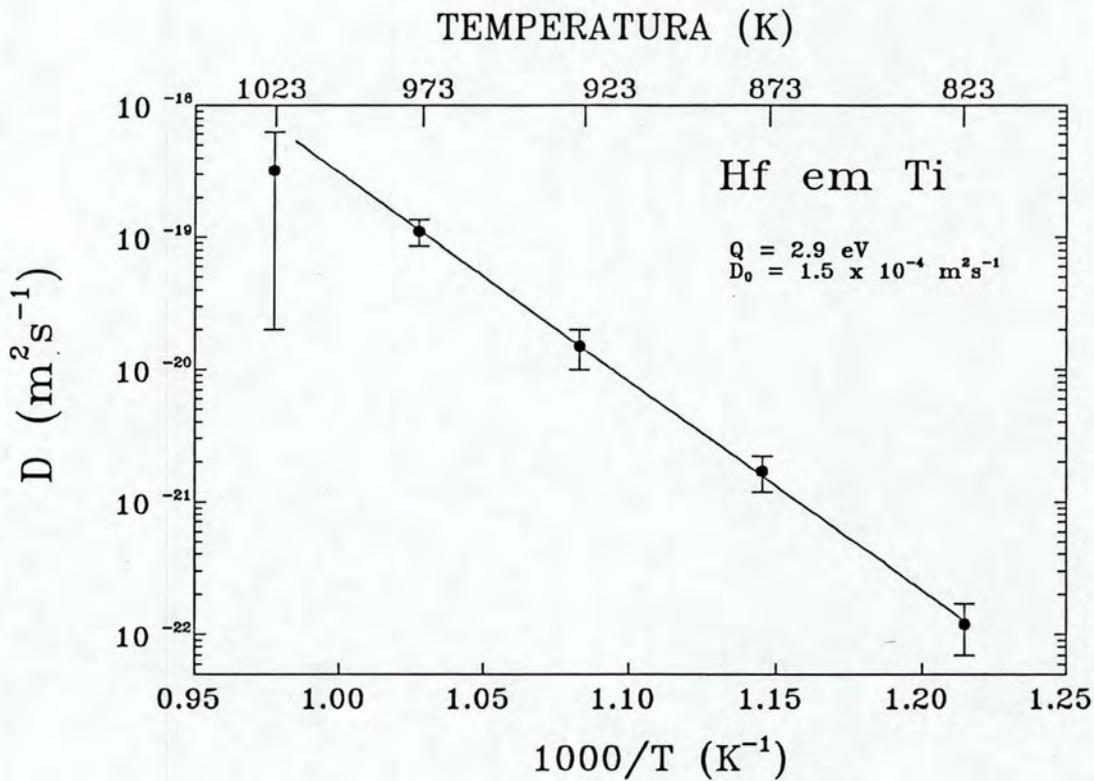


Figura 6.1: Gráfico de Arrhenius das difusividades de Hf em α -Ti

de Arrhenius.

De acordo com as regras empíricas dadas no capítulo 1, o Hf deve apresentar dissolução e difusão substitucional em α -Ti, pois: a) seu raio atômico (1,58 Å) é somente ligeiramente maior do que aquele de α -Ti (1,44 Å); b) possui mesma valência que Ti e c) é totalmente solúvel neste último. Nossos resultados experimentais são coerentes com essa hipótese, pois a energia de ativação e o fator pré-exponencial medidos no intervalo de 823 a 973 K são característicos de difusão substitucional.

Por outro lado, o desvio apresentado pelo ponto correspondente a $T = 1023 \text{ K}$ também pode dar uma indicação da manifestação de comportamento anômalo. Nesse caso, as explicações para esse comportamento poderiam ser:

a) Difusão Extrínseca.

Conforme visto no capítulo 2, os resultados de difusão em α -Zr (Horváth et al., 1984; Dymont et al., 1990) têm sido discutidos em termos de um mecanismo extrínseco associado com impurezas (Hood, 1985, 1988; Frank, 1991). Supondo-se que a difusão de Hf em α -Ti é anômala via mecanismo extrínseco, ambos os modelos poderiam reproduzir qualitativamente a curva de Arrhenius da fig. 6.1. Porém, o modelo de Frank é um modelo quantitativo, que permite reproduzir, adequadamente, nossos resultados experimentais. Em particular, a equação 2.10:

$$D_{F-V}^0 \approx (A/a)^2 C_F D_{V,0}^0 \exp[-(H_V^{F*} + H_V^{M*})/kT] \quad (6.1)$$

descreve bastante bem o comportamento de D observado neste experimento, quando a temperatura varia. Para isso, basta supor uma das seguintes relações entre A e a :

- (i) $A/a \gtrsim 1$ a baixas temperaturas com A igual à distância média entre sumidouros para pares rápidos F-V ou
- (ii) $A/a \gg 1$, permanecendo assim até temperaturas próximas à de transição de fase.

b) Difusão Intrínseca.

Como explicação alternativa à hipótese de difusão extrínseca, Herzig (1990) sugeriu que processos de difusão anormalmente rápidos na fase β são basicamente devidos ao amolecimento da rede (ver cap. 2). Eventualmente, essa explicação poderia ser válida para a fase α . Stassis et al. (1978) investigaram a dependência dos modos vibracionais normais da fase α por meio da técnica de espalhamento de nêutrons inelásticos e, de fato, encontraram anomalias nas curvas de dispersão de fónons. Portanto, seria possível, em princípio, relacionar (como no caso β) o comportamento não-regular de Hf em α -Ti ao amolecimento da rede hcp. Se esse for o caso, nós teríamos um mecanismo difusional intrínseco puro.

Sem embargo, nossos resultados não permitem distinguir entre os mecanismos intrínseco e extrínseco. Essa situação é semelhante ao que acontece na difusão anômala em α -Zr, onde os resultados também não conseguem distinguir entre os distintos modelos propostos.

6.1.2 Sistema Au-Ti

Solubilidade de Au em α -Ti

Pietrokowsky et al. (1956), utilizando a técnica de micrografia, determinaram que a solubilidade sólida de Au em α -Ti estudada no intervalo de 873 a 1073 K varia entre 0,7 e 1,75 at.%. Nesse trabalho, eles extrapolaram o valor da solubilidade a 773 K e predisseram um valor de 0,5 at.%.

A técnica utilizada no presente trabalho (RBS) para o sistema Au-Ti tem sensibilidade em concentração de até cerca de 0,01 at.%. Nossos resultados mostram um aumento da solubilidade com a temperatura no intervalo estudado (823 - 973 K), sendo que o menor valor medido no presente experimento é de $0,2 \pm 0,1$ at.% a 823 K. Os valores encontrados no presente estudo são sensivelmente inferiores àqueles medidos por Pietrokowsky et al (1956).

Difusividades de Au em α -Ti

Um dos motivos para a escolha do Au como soluto é o fato de que se trata de um caso singular. Ele não preenche de forma absoluta as regras semi-empíricas que prevêm dissolução/difusão intersticial ou substitucional. Por exemplo, os raios atômicos de Au e Ti (1,44 e 1,462 Å) respectivamente, são aproximadamente iguais, indicando um comportamento substitucional. Por outro lado, a valência do Ti (+4) é, consideravelmente, maior do que a de Au (+1 ou +3), fato que sugere um comportamento intersticial. Finalmente, a solubilidade sólida de Au em Ti é muito baixa, o que também é um indicativo de mecanismo de difusão intersticial.

O gráfico de Arrhenius das difusividades de Au em α -Ti é mostrado na figura 6.2. Pode ser notado que os dados seguem uma Lei de Arrhenius com $Q = 2,7$ eV e $D_0 = 1,9 \times 10^{-5} m^2 \cdot s^{-1}$.

Nossos resultados indicam que o Au difunde regularmente, seguindo uma Lei de Arrhenius linear. Além disso, a entalpia de ativação Q e o fator pré-exponencial encontrados no

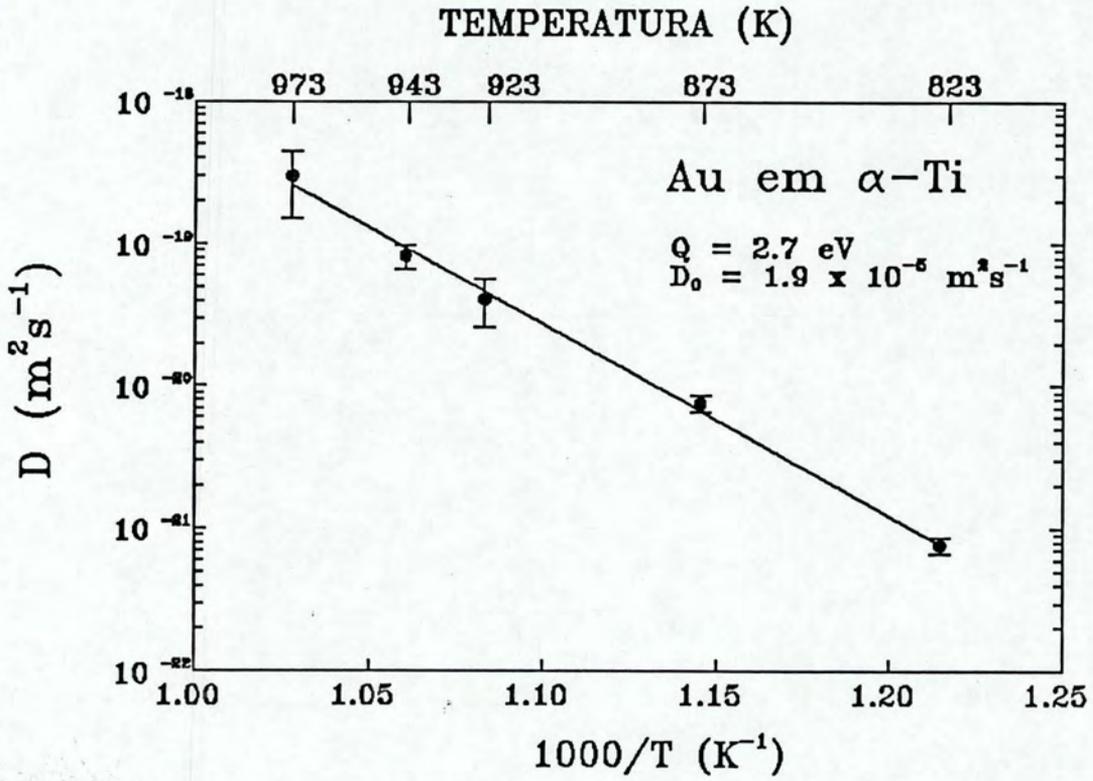


Figura 6.2: Gráfico de Arrhenius das difusividades de Au em α -Ti

| Amostra | Elemento | Temperatura (K) | Q (eV) | $D_0(m^2.s^{-1})$ | Ref. |
|-------------|----------|-----------------|----------|-----------------------|--------------------------|
| policristal | Ti | 963 - 1123 | 1,27 | $6,4 \times 10^{-12}$ | Libanati e Dymment, 1963 |
| policristal | Ti | 1013 - 1149 | 1,75 | $6,6 \times 10^{-9}$ | Dymment, 1980 |
| policristal | Ti | 1028 - 1133 | 2,39 | 3×10^{-4} | Brick et al., 1979 |
| monocristal | Ti | 776 - 1132 | 2 | $1,7 \times 10^{-8}$ | Herzig et al., 1991 |
| policristal | Al | 873 - 1073 | 1,62 | $7,4 \times 10^{-7}$ | Räisänen et al., 1985 |
| policristal | Hf | 823 - 1023 | 2,9 | $1,5 \times 10^{-4}$ | este trabalho |
| policristal | Au | 823 - 973 | 2,7 | $1,9 \times 10^{-5}$ | este trabalho |

Tabela 6.1: Estudos de Difusão em α -Ti

presente trabalho são próximos àqueles esperados para um mecanismo difusional intrínseco normal.

6.1.3 Características Comuns a Ambos os Sistemas e Comparação com Outras Medidas em α -Ti

Na figura 6.3 e na tabela 6.1, representamos os resultados do presente experimento, juntamente com aqueles de medidas de difusão em volume realizadas em α -Ti: autodifusão e difusão de Al em α -Ti¹. Os metais que difundem intersticialmente têm uma difusividade de 4 a 5 ordens de grandezas mais alta do que autodifusão e, por isso, não serão discutidos no presente trabalho.

As baixas energias de ativação e fatores pré-exponenciais observados por Libanati e Dymment (1963) e por Dymment (1980) foram atribuídas por Hood e Schultz (1974) à difusão ao longo de discordâncias. Já Herzig et al. (1991) realizaram medidas muito cuidadosas em α -Ti monocristalino, obtendo uma energia de ativação de 2 eV e fator pré-exponencial igual a $1,7 \times 10^{-8} m^2.s^{-1}$ (ver tabela 6.1). A energia de autodifusão encontrada por Herzig et al. é relativamente baixa, quando comparada àquela de outros metais hexagonais e às

¹O mecanismo de difusão de Al em α -Ti não está caracterizado

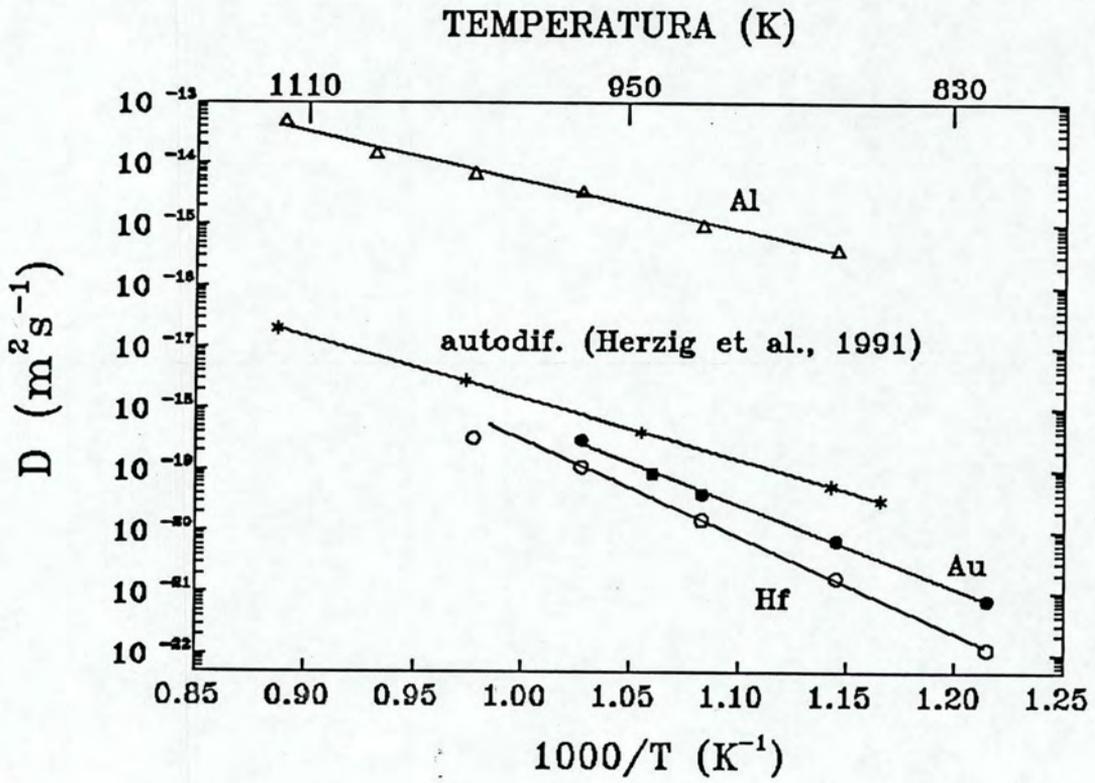


Figura 6.3: Difusividades de Hf, Au, Al e autodifusividade em α -Ti

regras semi-empíricas enunciadas no cap. 2. Quando esses parâmetros são comparados com os presentes resultados, é possível observar que as nossas energias de ativação estão entre 35% (Au) e 45% (Hf) acima daquela medida por Herzig et al. Chamamos a atenção para o fato de que uma diferença de até 25% entre as energias de ativação de auto e heterodifusão substitucional é considerada normal.

Herzig et al. supõe que os seus resultados representam um comportamento difusional intrínseco via um mecanismo de vacâncias; eles interpretam o valor de Q como uma entalpia de formação de vacâncias H^f deduzida de experimentos de aniquilação de pósitron (Hashimoto et al., 1984) e uma pequena entalpia de migração atribuída ao fenômeno de "facile vacancy migration" (Hood, 1988), onde o valor de H^m tem de ser interpretado como uma propriedade intrínseca da rede do α -Ti.

Recentemente, Hood considerou a possibilidade de que dados de autodifusão em α -Ti podem representar um processo controlado por impureza [Fe (Hood, 1993)]. Essa hipótese é apoiada pela observação de comportamento difusional normal para Hf em α -Ti (Behar et al., 1991).

Quanto aos fatores pré-exponenciais medidos neste experimento, observamos que ambos são, também, bastante próximos entre si: $D_0 = 1,5 \times 10^{-4} m^2/s$, para o Hf, e $D_0 = 1,9 \times 10^{-5} m^2/s$, para o Au e estão contidos no intervalo considerado normal (capítulo 2).

Assim, os parâmetros de difusão do Au e do Hf em α -Ti são próximos àqueles que seriam esperados para autodifusão intrínseca normal. Essas características poderiam indicar que o Au e o Hf não são muito sensíveis ao mecanismo de difusão auxiliada por impurezas (Fe), uma vez que a concentração de Fe das amostras de α -Ti usadas neste trabalho é mais alta do que aquela mencionada por Herzig et al. (1991).

6.2 Conclusões

O presente trabalho teve por objetivo a análise experimental da difusão de Hf e Au em α -Ti. Medidas sistemáticas foram feitas nos intervalos de temperatura de 823 a 1023 K e 823 a 973 K, respectivamente, utilizando a técnica de Espectrometria de Retroespalhamen-

to Rutherford (RBS), técnica adequada para o estudo de baixas difusividades. Pelo que sabemos, esta é a primeira investigação de difusão de solutos substitucionais em α -Ti, com exceção dos estudos de autodifusão. As principais conclusões extraídas do presente trabalho são apresentadas abaixo.

Nossos dados permitem concluir que o Hf é um difusor substitucional em α -Ti. Esse resultado é coerente com as regras empíricas sobre dissolução e difusão de um soluto em um dado solvente. Seu comportamento difusional é normal no intervalo de 823 a 973 K, apresentando parâmetros característicos de difusão: $Q = 2,9\text{eV}$ e $D_0 = 1,5 \times 10^{-4}\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Porém, a difusividade medida à temperatura mais alta (1023 K) não pode ser interpretada de uma forma unívoca, podendo indicar tanto um comportamento normal, quanto um comportamento anômalo.

Com respeito ao Au, devemos destacar os seguintes aspectos. O limite de solubilidade de Au em α -Ti foi medido no intervalo de temperatura de 823 a 973 K. Os resultados indicam um aumento da solubilidade com a temperatura. O valor mínimo a 823 K é de $0,2 \pm 0,1$ at.% e o valor máximo encontrado no presente trabalho para 973 K foi de $0,35 \pm 0,15$ at.%.

Com relação à difusividade, nossos resultados indicam que o Au difunde-se regularmente em α -Ti. Efetivamente, os coeficientes de difusão seguem um comportamento Arrhenius normal com valores de energia de ativação e fator pré-exponencial $Q = 2,7\text{eV}$ e $D_0 = 1,9 \times 10^{-5}\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ próximos àqueles esperados para autodifusão intrínseca normal.

Os resultados deste trabalho poderiam indicar que o Au e o Hf são muito menos (ou não são) sensíveis ao mecanismo de difusão auxiliada por impurezas (Fe), uma vez que a concentração de Fe nas amostras de α -Ti usadas neste trabalho é muito mais alta do que aquela mencionada por Herzig et al. (1991); eles também mostram que o fator tamanho predomina sobre os fatores solubilidade e valência na determinação da taxa e mecanismo de difusão.

Até o presente, os resultados experimentais de difusão substitucional em α -Ti são ainda escassos e, de certo modo, discrepantes. Como exemplo pode observar-se que Herzig et al.

(1991) medem energias de ativação de autodifusão de 35 a 45% menores do que as do presente trabalho. Nesse sentido, seria desejável a realização de mais investigações de solutos substitucionais em α -Ti, a fim de obter-se um maior conjunto de dados experimentais.

Apêndices

Apêndice A

Fugacidade e Atividade Química

Neste apêndice trataremos do conceito de fugacidade, que é subjacente ao de atividade, o qual, por sua vez, é um dos fatores da difusividade.

A fugacidade foi introduzida a fim de que o potencial químico de uma substância qualquer estivesse relacionado com ela através da mesma forma simples de relação existente entre o potencial químico de um gás ideal e a sua pressão:

$$d\mu = \frac{1}{\beta} d\ln P \quad (\text{A.1})$$

, sendo $\beta \equiv 1/kT$ e μ , o potencial químico do gás ideal. Então, para uma substância arbitrária,

$$d\mu = \frac{1}{\beta} d\ln f(P, V). \quad (\text{A.2})$$

e, daí,

$$f = \exp(\beta\mu). \quad (\text{A.3})$$

Porém, a fugacidade não é uma variável independente, mas sim contém todas as particularidades da equação de estado.

Do que foi dito, segue que, no limite de diluição infinita, a fugacidade de uma substância coincide com a sua pressão

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1. \quad (\text{A.4})$$

A fugacidade, assim como o potencial químico, indica a tendência da matéria passar de uma fase para outra. Quando duas fases de uma mesma substância em contato estão em

equilíbrio químico entre si, a igualdade do potencial químico nas duas fases implica também na igualdade das fugacidades. Assim, um líquido ou um sólido em contato com o seu vapor apresenta a mesma fugacidade que este último; ou seja, para uma substância sólida ou líquida pura, a fugacidade está relacionada com a pressão de vapor dessa substância, naquela pressão e temperatura. Já, em soluções, a fugacidade de um dado componente está relacionada com a fração molar do mesmo naquela solução, de acordo com eq. 1.33.

Atividade é um conceito relativo (Pilla, 1979: p. 342):

$$a \equiv f_i/f_i^0. \quad (\text{A.5})$$

O valor f_i^0 de fugacidade refere-se a um estado padrão, que é arbitrariamente escolhido, de acordo com o sistema enfatizado.

A escolha do estado padrão (Macedo, H., 1981: p. 419 - 420) corresponde, fisicamente, à escolha de um estado em que se faz $f_i = f_i^0$, e, a cada escolha, corresponderá uma escala de atividade e de coeficientes de atividade. Essa arbitrariedade da atividade não causa qualquer dificuldade nos cálculos, pois, nos problemas práticos, o interesse reside no cálculo de variações de atividade e essas independem da escala.

As convenções mais usadas são as seguintes:

(i) Numa solução, o estado padrão do solvente é o do solvente puro na pressão P e na temperatura T da solução. Então, é claro que:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{f_i}{f_i^0} = 1, \quad (\text{A.6})$$

a T e P constantes.

Como conseqüências,

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (\text{A.7})$$

e

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} a_i = x_i, \quad (\text{A.8})$$

a T e P constantes.

A atividade do solvente confunde-se, então, com a sua fração molar, quando esta está próxima da unidade.

(ii) Para o soluto i , o estado padrão pode ser definido da mesma forma que para o solvente, desde que x_i possa ser levado à unidade, sem que se provoque na solução uma mudança de fase.

(iii) Quando não se pode fazer x_i tender para um, sem provocar uma mudança de fase, adota-se como estado padrão aquele de uma solução diluída do soluto no solvente:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i}{f_i^0} = 1 \quad (\text{A.9})$$

ou

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \quad (\text{A.10})$$

e

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} a_i = x_i, \quad (\text{A.11})$$

também a T e P constantes.

Portanto, a atividade confunde-se com a fração molar do soluto, quando esta está próxima de zero.

Este último é o caso do presente trabalho.

Apêndice B

Polimento das Amostras

A amostra é fixa a um suporte cilíndrico, o qual ajusta-se a uma mesa que permite uma exposição controlada e uniforme da superfície da amostra ao polimento.

Usou-se lixas 800 e 1000 colocadas sobre o prato de uma politriz com rotações de 300 e 600 r.p.m. Durante essa fase, deve-se fazer a menor pressão possível sobre a amostra, a fim de evitar que a mesma seja demasiadamente riscada. Antes de proceder ao polimento químico, deve-se efetuar uma lavagem cuidadosa com água destilada do conjunto amostra-suporte-mesa. É recomendável realizar o polimento com o prato imóvel.

A solução empregada é constituída de dicromato de amônia calcinado diluído em ácido fluorídrico 0.5%. A composição não é exata. O ponto ideal é atingido no próprio ato de polir, através do resultado obtido. Um excesso de HF provocará o surgimento de manchas na superfície da amostra, as quais são eliminadas com a continuidade do processo.

Também durante o polimento químico, deve-se fazer o mínimo de pressão sobre a amostra, pelo motivo já citado.

Logo iniciada essa etapa, a amostra passa a exibir um certo grau de espelhamento.

Apêndice C

Publicações Relacionadas com Esta Dissertação

Hafnium diffusion in α -Ti

By M. BEHAR†, F. DYMENT‡, R. A. PEREZ‡, J. H. R. DOS SANTOS†,
R. L. MALTEZ† and E. J. SAVINO‡

† Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Caixa Postal 15051, Porto Alegre, RS, Brazil

‡ Comisión Nacional de Energía Atómica, Avenida del Libertador 8250,
1429 Buenos Aires, Argentina

ABSTRACT

The diffusion of Hf in α -Ti has been studied in the temperature range 823–1023 K for the first time using the Rutherford backscattering technique on films 150 Å thick deposited on α -Ti samples. The results show that the diffusion coefficients follow a non-regular Arrhenius plot. This behaviour, which has already been observed for α -Zr, is discussed in terms of possible intrinsic and extrinsic diffusional mechanisms.

§1. INTRODUCTION

Ti belongs to the group IVa elements of the periodic table, together with Zr and Hf. One common feature of these elements is the existence of a b.c.c. β -phase at high temperatures and a h.c.p. α -phase at low temperatures. Diffusion studies performed in the β -phase of these materials have shown several peculiarities, such as remarkably high self-diffusion and substitutional diffusion coefficients and a strong curvature of the associated Arrhenius plots (Peterson 1978). These features have led these materials to be called the 'anomalous b.c.c. metals', because it is generally accepted that the anomalies are related to the b.c.c. structure.

Recently Horváth, Dymont and Mehrer (1984) have performed a very careful self-diffusion study in an α -Zr single crystal. As a result, it was observed that the Arrhenius plot, as in the β -phase, also shows a non-regular shape. Basically, it tended to curve downwards with decreasing temperature such that the effective activation energy for self-diffusion increased from 1.2 eV at high temperatures (970–1120 K) to 3.5 eV at the lower end of the temperature range. This result led to the assumption that the self-diffusion behaviour in α -Zr could be intrinsically anomalous in character, as in the β case. More recently Dymont *et al.* (1990) have studied Hf diffusion in α -Zr. In this experiment, two samples of different purities were used. The results have shown that the diffusion coefficients also follow curved Arrhenius plots. In addition, the diffusivities of the purest Zr material have been shown to be systematically lower than those corresponding to the less pure Zr sample.

These results have been discussed in terms of an extrinsic impurity-related mechanism. Hood (1985, 1988) suggested that the α -Zr self-diffusion results may be symptomatic of self-diffusion enhancement by ultra-fast-diffusing impurities such as Fe, Co and Ni present in the Zr used for the self-diffusion measurements. Frank (1989, 1991), on the other hand, has interpreted the self-diffusion and Hf diffusion in α -Zr in a somewhat different way. He attributed the curvature of the Arrhenius plots to the influence of rapid monovacancy-foreign-atom pairs. Within this model, it is assumed that encounters between monovacancies in thermal equilibrium and some kind of

foreign atom (Fe in the Zr case) may lead to the formation of monovacancy-foreign-atom pairs which migrate extremely rapidly in comparison with their isolated constituents. As a consequence, an enhanced vacancy flux is produced which strongly affects the diffusional behaviour.

We have undertaken the present work in order to obtain a more complete picture of the diffusional behaviour in the α -phase of the IVa elements. For this purpose, we have studied the diffusion of substitutional Hf in α -Ti by using the Rutherford backscattering technique. This technique, with its fine depth resolution, is well suited to studies such as the present one where, because of the low-temperature range, one expects that the diffusional depth would be only several hundred Ångström units.

§2. EXPERIMENTAL PROCEDURE AND RESULTS

The Ti polycrystalline sample of high purity (table 1) was prepared as follows. The polycrystalline Ti rod was first mechanically polished to a very flat surface and then electrolytically polished. Next the sample was annealed for 1 h at 1473 K followed by 5 days at 1113 K in an Ar atmosphere. This procedure led to samples with a very few large grains, so that grain-boundary diffusion is assumed to have negligible effect in the final results. The sample was cleaned by Ar sputtering in a vacuum of better than 10^{-7} Torr, and subsequently a Hf film 150 Å thick was evaporated on to the Ti substrate.

The depth profiles of the Hf-Ti sample were obtained through the Rutherford backscattering technique using 800 keV α -particles from the 400 kV ion implanter of the Institute of Physics of the Universidade Federal do Rio Grande do Sul. The sample was measured at two different geometries, with the α beam impinging on to the sample at angles of either 0° or 60 – 70° to the surface normal. The tilted geometry improved the depth resolution from 120 Å to less than 50 Å. Backscattered α -particles were recorded with a silicon surface barrier detector placed at 160° with respect to the beam direction. The detection resolution of the system was better than 12 keV.

In order to minimize possible effects of radiation damage, a fresh area of the sample was used after each anneal. Moreover, repetition of the measurements under different bombarding conditions have shown that the analysing α beam does not affect the Hf diffusion behaviour. Finally it should be mentioned that several sets of samples were used during the experiment.

The diffusion profiles were limited to depths much less than those which are associated with the interdislocation spacing. This means that there would be no significant contribution of dislocation diffusion to the diffusion profiles. The energy-to-depth conversion was done using the stopping powers as extracted from the TRIM

Table 1. Impurity content of the Ti sample.

| Element | Content (wt.p.p.m.) |
|---------|------------------------|
| C | 29 |
| N | 11 |
| O | < 50 |
| Fe | 50 |
| Hf | < 60 |
| Si | < 30 |

Monte Carlo program (Biersack and Haggemark 1980). A typical Rutherford backscattering spectrum for a non-annealed sample at a normal geometry is shown in fig. 1.

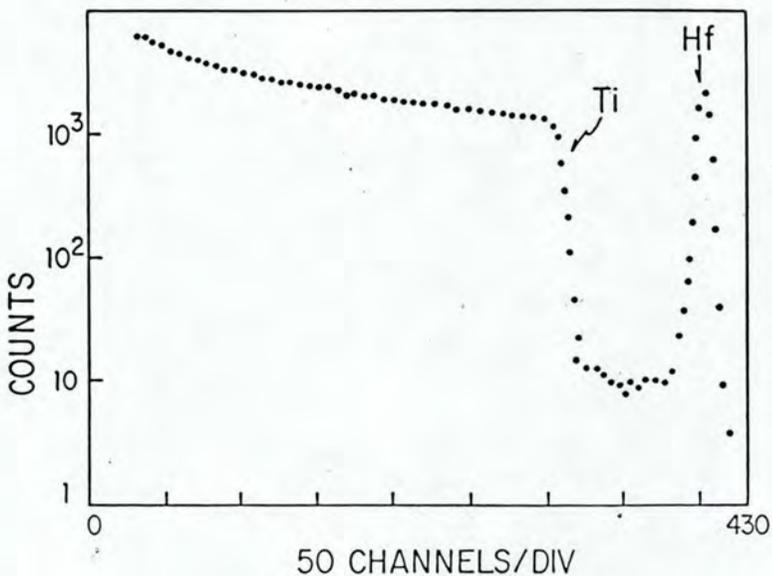
§ 3. RESULTS

The temperatures and annealing times for the Hf-Ti samples are given in table 2. Some representative Hf depth profiles before and after annealing are shown in fig. 2. We have assumed that the 150 Å film is acting as a thin-film source, compared with the typical diffusion depths observed in the present experiment. Therefore we have fitted our diffusion profiles with a Gaussian function

$$C(x, t) = [C_0/2(\pi Dt)^{1/2}] \exp(-x^2/4Dt). \quad (1)$$

Table 2 shows the diffusion coefficients obtained, together with the times and temperatures of the anneals. The main uncertainty arises from the evaluation of the diffusion depths, which affects the diffusion coefficients by no more than 15%.

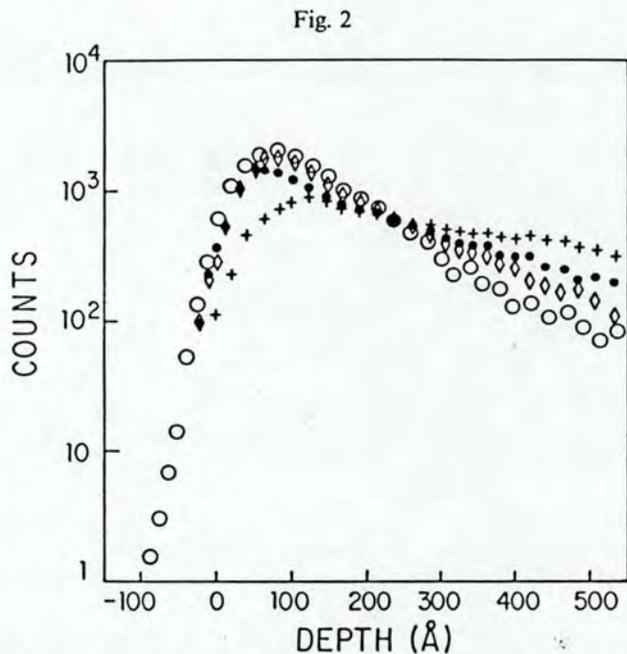
Fig. 1



Rutherford backscattering spectrum of the non-annealed Ti sample with the evaporated 150 Å Hf film.

Table 2. Diffusivities of Hf in α -Ti.

| Temperature (K) | Annealing time (s) | Diffusivity ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) |
|-----------------|--------------------|--|
| 823 | 6.1×10^4 | 1.2×10^{-22} |
| 873 | 2.5×10^4 | 1.7×10^{-21} |
| 923 | 1.8×10^4 | 1.5×10^{-20} |
| 973 | 1.08×10^4 | 1.1×10^{-19} |
| 1023 | 9×10^2 | 3.2×10^{-19} |



Hf depth profiles of the non-annealed sample (○) and those annealed at 550°C (◇), 650°C (●) and 700°C (+).

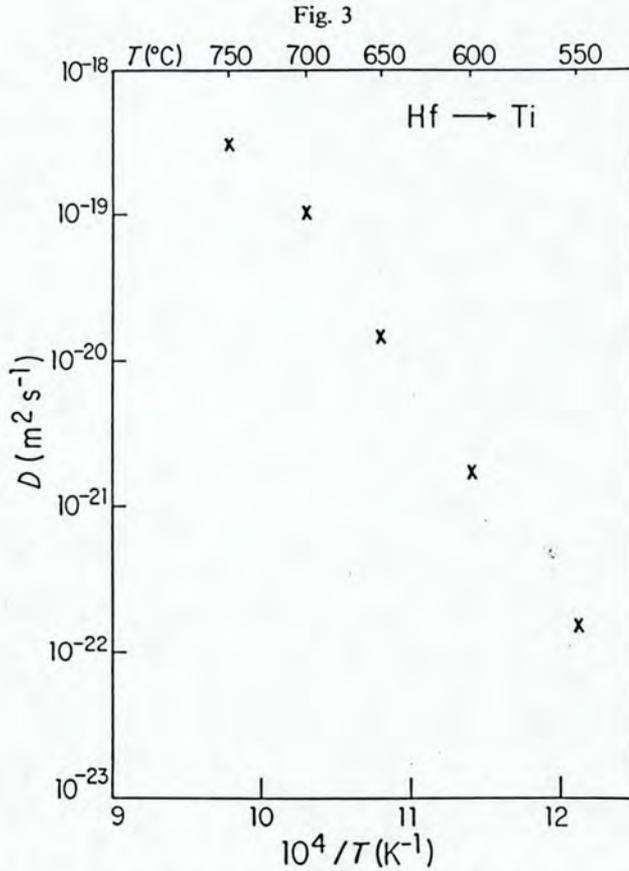
An Arrhenius plot of the D values from table 2 is displayed in fig. 3. It can be observed that the data does not follow an Arrhenius law

$$D = D_0 \exp(-Q/kT), \quad (2)$$

with temperature-independent pre-exponential factor D_0 and activation energy Q . However, it should be noted that the downward curvature is only noticeable at the end of the temperature range investigated. When only the points corresponding to the 823–993 K interval are taken into account, a regular Arrhenius plot is obtained with characteristic parameters $Q = 2.9$ eV and $D_0 = 1.5 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$.

§4. DISCUSSION

To our knowledge, this is the first substitutional diffusional study performed on α -Ti. The results show that the diffusion coefficients do not follow a regular Arrhenius plot. This behaviour is similar to that already observed for the α -Zr system where, for the self-diffusion and Hf diffusion studies, Arrhenius plots with negative curvature are found. However, two differences should be mentioned. First, owing to the higher diffusivity values found in the present work, the investigated temperature range was shorter (only up to 750°C) than those used for the α -Zr systems. Second, the departure from the Arrhenius behaviour is only noticeable at 750°C, at variance with what was observed in the self-diffusion and Hf diffusion studies. In these two cases, the downward curvature starts to be significant at lower temperatures. In order to try to understand the anomalous behaviour of Hf diffusion in α -Ti, one should look to the arguments raised to explain the previous observations (Horváth *et al.* 1984, Dyment *et al.* 1990).

Arrhenius plot for Hf diffusion in α -Ti.

It has been suggested (Herzig and Kohler 1987) that the anomalous β fast diffusional processes are basically due to the softening of the lattice. This statement was based on studies of the normal vibrational modes of the lattice by means of elastic neutron scattering. Therefore in principle it is possible to relate (as in the β case) the non-regular thermal behaviour of Hf in α -Ti to softening of the h.c.p. lattice. If this is the case, we would have a pure intrinsic diffusional mechanism.

The results of the α -Zr diffusion experiments (Horváth *et al.* 1984, Dymant *et al.* 1990), on the other hand, have been discussed in terms of an extrinsic impurity-associated mechanism (Hood 1985, 1988). In this model, the increase in the activation energy with decreasing temperature is believed to reflect the tendency for the 'active impurity' to precipitate. This description was based on experimental studies of the enhancement of Pb self-diffusion by small additions of Au, which is an ultra-fast diffuser. It has been suggested (Miller 1970) that the enhancement takes place by means of interstitial-vacancy pairs. Following the same picture for Zr, it was assumed (Hood 1985, 1988) that the enhanced diffusion is due to migration of the ultra-fast-diffusing impurities Fe, Ni or Co, which are generally present in Zr.

Following a different approach, Frank (1989, 1991) has also explained the results of Horváth *et al.* (1984) and Dymant *et al.* (1990) through an extrinsic mechanism, as

outlined in §1. He assumed that monovacancy-foreign-atom pairs migrate more rapidly than their isolated constituents and stick together over an average distance A , which is much larger than the lattice parameter distance a and also larger than the mean distance between the foreign atoms. The final expression for this enhanced diffusivity is

$$D_{\text{enh}} = (A/a)^2 C_F D_0 \exp(-Q/kT), \quad (3)$$

where C_F is the atomic fraction of foreign atoms and D_0 is the temperature independent pre-exponential factor. Frank assumes that, in the low-temperature regime, A is determined by the mean distance that rapid pairs travel before arriving at vacancy sinks. Under these circumstances, A becomes temperature independent. With increasing temperature the mean free path A decreases and so does the pre-exponential factor in eqn. (3). Finally, in the high-temperature regime, the rapid pairs are no longer formed and eqn. (2) takes the usual form of eqn. (1).

Our results cannot clearly differentiate between these models. The present data deviate from regular behaviour near the α - β transition temperature $T_{\alpha-\beta}$, and thus it could be assumed that near this temperature the diffusivities start to be affected by lattice softening. If this is the case, we would be observing an intrinsic diffusional mechanism. Alternatively, the Hf diffusion in α -Ti can also be described in terms of extrinsic models (Hood 1985, 1988, Frank, 1991). In particular, it can be shown (Frank 1991) that eqn. (3) (with the A/a factor slightly larger than unity) describes quite closely the thermal behaviour observed in the present experiment.

Our work leaves several questions open. The most important is related to the basic character of the diffusional process observed in α -Ti. Some answers could be obtained by using Ti samples with different amounts of impurities and also performing studies with other kinds of substitutional solute.

REFERENCES

- BIERSACK, J. P., and HAGGEMARK, L. G., 1980, *Nucl. Instrum. Meth.*, **174**, 257.
 DYMENT, F., BEHAR, M., DHERS, H., GRANDE, P. L., SAVINO, E. J., and ZAWISLAK, F. C., 1990, *Appl. Phys. A*, **51**, 29.
 FRANK, W., 1989, *Defect Diffusion Forum*, **287**, 66; 1991, *Phil. Mag. A*, **63**, 897.
 HERZIG, CH., and KÖHLER, H., 1987, *Mater. Sci. Forum*, **15-18**, 301.
 HOOD, G. M., 1985, *J. nucl. Mater.*, **135**, 292; 1988, *Ibid.*, **159**, 149.
 HORVÁTH, J., DYMENT, F., and MEHRER, H., 1984, *J. nucl. Mater.*, **126**, 206.
 MILLER, J. W., 1970, *Phys. Rev. B*, **2**, 1624.
 PETERSON, N. L., 1978, *Comments Solid St. Phys.*, **8**, 9.

Au Diffusion in α -Ti

J.H.R. dos Santos¹, P.F.P. Fichtner², M. Behar¹,
R. Perez³ and F. Dymont³

¹Instituto de Física – UFRGS,
C.P. 15051, 91501–970 Porto Alegre, RS, Brasil

²Departamento de Metalurgia – UFRGS,
90035–190 Porto Alegre, RS, Brasil

³Comisión Nacional de Energía Atómica,
Av. del Libertador, 8250, Buenos Aires, Argentina

Abstract

The solubility and diffusion of Au in α -Ti have been studied in a 823–1023 K temperature range using the Rutherford backscattering technique. For this purpose we have implanted Au into α -Ti samples. Our results show that the solubility of Au varies between 0.2 and 0.35 at.%. In addition we found that the diffusion coefficients follow a normal Arrhenius behavior with $Q = 260$ kJ/mol and $D_0 = 1.9 \times 10^{-5} \text{m}^2\text{s}^{-1}$. These values are typical of substitutional diffusion mechanism.

1 Introduction

Ti belongs to the group IV B elements of the periodic table together with Zr and Hf. One common feature of these elements is the existence of a bcc β -phase at high temperature and a hcp α -phase at low temperatures. Diffusion studies performed in the β -phase have shown several peculiarities such as, high self-diffusion and substitutional diffusivities and a strong curvature of the Arrhenius plots [1]. These features have led these materials to be called the “anomalous bcc metals” because it is generally accepted that the anomalies are related to the bcc metals.

The situation is quite different for the α -phase. The experimental information is scarce and sometimes contradictory. This is due, in part, to the limited range of stability of the α -phase which implies that the determination of diffusion coefficients associated with substitutional diffusion is limited to a very narrow temperature range as the diffusivities to be expected are low ($D < 10^{-17} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$). In addition extrinsic effects among them, those mainly associated with impurity enhanced diffusion, have strongly modified the diffusion behaviour in α -Zr [2]. This feature was clearly illustrated by a recent Hf in α -Zr study [3], where was demonstrated that while Hf diffusion in ultra-pure α -Zr is intrinsically normal, small additions of Fe enhance dramatically the Hf diffusion. Moreover, it was also claimed [4,5] that the anomalous Arrhenius behaviour found in the α -Zr self diffusion study of Horváth, Dymant and Mehrer [6] was basically due to extrinsic effects.

The situation for α -Ti, which is somewhat different, as illustrated in Table 1. There are represented the self and Hf in α -Ti diffusion data. In all the cases the diffusion coefficients follow a linear Arrhenius behavior (at variance with what happens in α -Zr), but this is the only common feature between those results. Earlier self diffusion studies by Dymant [7] are two order of magnitude lower than those reported by Brick et al. [8]. Recently Herzig et al. [9] have performed the first self diffusion study using α -Ti single crystals. A remarkable result of this investiga-

tion is the low activation enthalpy ($Q = 192.8 \text{ kJ/mol}$) and pre-exponential factor ($D_0 = 1.7 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) when compared with that of the other hexagonal metals and with the ones predicted by semiempirical rules [10]. Finally it should be mentioned the diffusion studies of Hf in α -Ti performed by Behar et al. [11] and Perez et al. [12]. Their results, which are quite similar, have shown that the diffusion coefficients basically follow a linear Arrhenius behavior with characteristic parameters Q and D_0 which are typical of a normal substitutional behavior.

As can be observed more experimental results are needed in order to establish a systematics in the diffusion data. Among possible candidates for solute diffusion studies in α -Ti, Au seems to be a challenging case. Its low solubility [13] and valence difference with the Ti matrix would suggest an interstitial and consequently fast diffusion mechanism. On the other side, the almost similarity in the atomic radius between solute and host (Au, $r = 1.442 \text{ \AA}$, Ti, $r = 1.462 \text{ \AA}$) indicates that the diffusion mechanism should be of a substitutional type.

It should be mentioned that Tendler et al. [14,15] and Hood [16,17] have already shown the existence of a correlation between the valence, solubility and atomic size from one side and the impurity diffusion in α -Zr from the other. Similar correlations seems to hold also for α -Ti. The trend that smaller atoms diffuse faster is evident. In particular, Co, Fe and Ni are the smallest and the fastest in α -Ti [18].

We have undertaken the present work in order to obtain a more complete picture of the solute diffusion behavior in the α -Ti matrix. For this and the above mentioned reasons we have studied the solubility and diffusion behavior of Au in α -Ti by using the Rutherford backscattering technique (RBS). This technique with its fine depth resolution is particularly well suited to studies such as the present, where, due to the low temperature range, one expects that the diffusion depth would be only of few tens of nm. Moreover concerning the solubility limit of Au in Ti it should be mentioned that the RBS technique is quite adequate because it is sensitive to heavy atom impurity levels as low as 0.05 at.%.

2 Experimental Procedure

The samples used in the present work were discs about 10 mm diameter and 3 mm thick of 99.9% pure titanium. A chemical analysis of the specimens is shown in Table 2. The samples underwent cyclical annealings of 1 h at 1473 K followed by 10 days annealing at 1133 K in order to increase and stabilize the grain size. This procedure led to samples with very few large grains, so that grain-boundary diffusion is assumed to have negligible effect in the final results. Then the samples were mechanically and chemically polished to a very flat surface and finally annealed at 1113 K for 24 h. After that, the samples were Au implanted using the 400 kV ion implanter of the Institute of Physics of the Universidade Federal do Rio Grande do Sul. The implantation energies were 20 and 40 keV respectively and the implantation fluences were selected between 1.7×10^{14} and 10^{15} Au/cm². In this way we have changed the Au peak concentration between 0.4 and 1 at.% in order to check the reproducibility of our solubility and diffusion data.

The Au depth profiles were obtained through the Rutherford backscattering technique. These experiments were performed at two places. At Porto Alegre using the 760 keV α particles from the 400 kV ion implanter, and at the Max-Planck Institut of Heidelberg, using the 1.2 MeV α particle beam from the 3 MV, NEC van der Graff accelerator. In all the cases the samples were measured at two different geometries with the α beam impinging on to the samples at angles of either 0° or 60–70° to the surface normal. The tilted geometry improved the depth resolution from 12 to less than 5 nm. The detection resolution of our system was better than 12 keV.

In addition channeling experiments were done at the Institute of Physics, Porto Alegre using the 3 axis goniometer of the Laboratory. Since the grains of the α -Ti samples were few and large (typically of 4–5 mm of diameter) and our α -beam was

only of 2.5 mm diameter, was not difficult to perform the channeling experiments by hitting only one grain of the sample.

In order to minimize possible effect of the α radiation damage, a fresh area of the sample was used after each annealing. Moreover repetition of the measurements under different bombarding conditions have shown that the analyzing α -beam has no effect on the Au diffusion behavior. In addition the channeling experiments have shown – see discussion below – that the damage produced by the Au implantation process is annealed by the thermal treatment to which the α -Ti samples were submitted.

The diffusion profiles were limited to depths (≤ 100 nm) much less than those associated with the interdislocation spacing. This mean that there is no significant contribution of dislocation diffusion to the diffusion profiles.

The energy to depth conversion was done using the electronic stopping powers as extracted from ref. [19]. A typical RBS spectrum of an as implanted sample is shown in Fig. 1.

3 Results

3.1 Solubility of Au in α -Ti

In order to study the solubility of Au, we have implanted several samples at 40 keV with different fluences (see Table 3) changing in this way the initial Au concentration. After the implantation process we have submitted the samples at different annealing temperatures as quoted by Table 3. A typical RBS spectrum of as implanted, and then annealed sample is displayed in Fig. 2. As can be observed, the annealed profile shows a change in the slope of the concentration curve which corresponds to the solubility limited flow of Au from the implanted layer. In this model the Au concentration at the point of the abrupt change corresponds to the

solubility limit. We remark that similar features were observed systematically in all the measured spectra. In the region where that value is exceeded, the microstructure is very likely to develop precipitates in the matrix with the concentration of the solute in equilibrium with the precipitates.

In Table 3 are quoted the solubility limits of Au in α -Ti, for each one of the annealing temperatures as extracted from the present work. Table 3 shows that the solubility increases with the temperature, being the lower value C_1 (823 K) = 0.2 ± 0.1 at.% and the highest one, C_1 (973 K) = 0.35 ± 0.15 at.%.

3.2 Diffusivity of Au in α -Ti

The temperature and annealing times for the Au implanted in the α -Ti samples are quoted in Table 4. Some representative Au depth profile before and after annealing are shown in Fig. 3. We have assumed that the as implanted Au is acting as an infinite diffusion source [20,21]. This assumption is based on the following facts: (i) in all the analyzed cases the Au peak concentration exceeded the solubility limit in α -Ti; (ii) the concentration at the intersection of peak and diffused tail is independent of the annealing time at a given temperature, and (iii) the movement of the interface is small compared with the typical diffusion lengths. Therefore we have fitted our diffusion profiles with a function of the type

$$C(x,t) = C_0 [1 - \operatorname{erf}(\frac{x}{\sqrt{4Dt}})],$$

where erf denotes the error function.

Several samples were used for the present experiment. Each one was submitted to isothermal annealings at different times. In addition several set of samples were used for each one of the annealing temperatures. In Table 4, are quoted: the temperatures, annealing times, diffusivities D , and the average diffusion coefficients \bar{D} obtained for each temperature. The main uncertainty arises from the evaluation

of the diffusion depths, but this affects the diffusion coefficients by no more than 15%. In Fig. 4 is displayed the Arrhenius plot of the \bar{D} values taken from Table 4. As can be observed the experimental points follows an Arrhenius law

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

with a pre-exponential factor $D_0 = 1.9 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ and activation enthalpy $Q = 260 \text{ kJ/mol}$. These parameters are close to those expected for a substitutional mechanism.

We have performed some exploratory channeling experiments in order to gain information about the recovery of the damage produced by the implantation process.

The results of the channelling experiments are summarized in Figures 5a) and b). In Figure 5a) are shown the random and channeling spectra for the implanted sample. In Figure 5b) are shown the spectra for the same sample after 5 hours of annealing at 550 °C. An inspection of both figures show two features: i) the damage region produced in the α -Ti matrix by the Au implantation process goes from the surface up to $\sim 30 \text{ nm}$ (see Fig. 5a) and ii) this damage is recovered after 5 hs of annealing at 550 °C - as shown by Fig. 5b. The remaining surface peak is within the resolution of the detector (12 nm).

4 Discussion

It is generally believed that the vacancy mechanism is operative for self-diffusion and also for substitutional impurity-diffusion. The diffusion coefficients of impurity atoms are expected not to differ by more than an order of magnitude or so from the self-diffusion coefficient, or, more precisely, the diffusion parameters have such values which suggest that the same mechanism is operative for both, solute and

self-diffusion:

$$0.1 < D_{\circ}^{\text{imp}}/D_{\circ}^{\text{self}} < 10 \text{ and } 0.75 < Q_{\text{imp}}/Q_{\text{self}} < 1.25 . \quad (1)$$

As mentioned in the introduction, the Au diffusivity study in α -Ti is an interesting and challenging case. Atom size considerations indicate a substitutional mechanism. However the low Au solubility in α -Ti and valence different point out to an interstitial governed diffusion.

Our results have confirmed the low solubility of Au in the α -Ti. However, we have found smaller values than those reported by Pietrokowsky et al. [13]. Moreover for the lowest studied temperature we have measured a solubility which is at least two times smaller than the value estimated in ref. [13].

Our thermal behavior studies indicate that Au diffuses regularly following a linear Arrhenius law. In addition the activation enthalpy Q and the pre-exponential factor D_{\circ} found in the present work are close to those expected for normal intrinsic diffusion mechanism.

An inspection of the present and previous published substitutional data – see Table 1 – show the following features. The low activation energies found in the self diffusion work of Dyment [7] should be attributed, as discussed in ref. [9], to dislocation enhanced diffusion in a polycrystalline material. On the other side Brick et al. [8] have performed their measurements in a very short range of temperature, so their diffusion parameters are much less significant.

The careful self-diffusion work done by Herzig et al. [9] in a α -Ti single crystal deserves special comment. In their work they have obtained an unusual low activation energy Q and preexponential D_{\circ} factor — see Table 1. When these parameters are compared with the present results, it is possible observe that $Q_{\text{imp}}/Q_{\text{self}}$ is near to the upper limit given by (1) while the $D_{\circ}^{\text{imp}}/D_{\circ}^{\text{self}}$ ratio, instead, is much larger than the upper limit given by the empirical rules (1). Herzig et al. [9] assumed that the results of α -Ti self-diffusion represent the intrinsic diffusion behaviour via

Acknowledgments

We want to acknowledge the support of Fundacion Antorchas Conycet (Argentina) and C.N.P.q (Brazil).

References

- [1] N.L. Peterson, *Comments Solid St. Phys.* **8** (1978) 9.
- [2] F. Dymant, M. Behar, H. Dhers, P. L. Grande, E. Savino and F.C. Zawislak, *Appl. Phys. A* **151** (1990) 29.
- [3] G.M. Hood, *Defect and Difusion Forum* **98-98** (1993) 755.
- [4] G.M. Hood, *J. Nucl. Mat.* **135** (1985) 292.
- [5] W. Frank, *J. Nucl. Mat.* **159** (1988) 122.
- [6] J. Horváth, F. Dymant and H. Mehrer, *J. Nucl. Mat.* **126** (1984) 206.
- [7] F. Dymant, "Titanium 80, Proceedings of the Fourth International Conference on Titanium. Science and Technology". Ed. K. Kimura and O. Izumi (1980).
- [8] V.B. Brick, L.N. Lirikov and V.M. Falchenko, *Ukr. Fiz. Zh.* **24** (1979) 1079.
- [9] Ch. Herzig, R. Willecke and K. Vieregge, *Philos. Mag. A* **63** (1991) 949.
- [10] A.D. Le Claire, in: *Diffusion in Body Centered Cubic Metals* (A. S. N. Metals Park, Ohio, 1956).
- [11] M. Behar, F. Dymant, R. Perez, J.H.R. dos Santos, R.L. Maltez and E.J. Savino, *Phil. Mag. A* **69** (1991) 967.
- [12] R.A. Perez, F. Dymant, G. Garcia Bermudez, F. Somacal and D. Abriola, to be published in *J. Nucl. Mat.*
- [13] P. Pietrokowsky, E.P. Frank and P. Duwez, *Journal of Metals* (August 1956) 931.
- [14] R. Tandler, E. Santos, J.P. Abriata and C.F. Varotto, (1975) (IAEA - SM - 190) 71.

- [15] R. Tendler and J.P. Abriata, *J. Nucl. Mat.* **150** (1987) 251.
- [16] G.M. Hood, *J. Phys.* **F8** (1978) 1677.
- [17] G.M. Hood, *Phys. Rev.* **B23** (1981) 4253.
- [18] H. Nakajima and M. Koiwa, *Diffusion in Materials, Proceedings of 2nd IKE-TANI Conference, Trans. Tech. Publications, 1993, 775 and references therein.*
- [19] J.P. Biersack and L.G. Haggmark, *Nucl. Instrum. and Meth.* **174** (1980) 257.
- [20] S. Myers and R.A. Langley, *J. of Appl. Phys.* **46** (1975) 1034.
- [21] S. Myers. *Implantation Metallurgy — Equilibrium Alloys*, in: **Treatise on materials science and technology**, volume 18, edited by J. K. Hirvonen. New York, Academic Press, 1980.
- [22] E. Hashimoto, E.A. Smirnov and T. Kino, *J. Phys.* **F 14** (1984) L215.
- [23] G.M. Hood, *J. Nucl. Mat.* **159** (1988) 122.
- [24] R.A. Perez, F. Dymont, D. Abriola, G. Garcia Bermudez and F. Somacal, *J. Nucl. Mat.* **186** (1992) 206.

Table 1

Previous self and Hf in α -Ti diffusion studies.

| Solute and material | Temperature range (K) | Activation enthalpy (kJ/mol) | Pre-exponential factor (m^2s^{-1}) | Ref. |
|---|-----------------------|------------------------------|--|------|
| self diffusion polycrystal | 1013 - 1149 | 168.6 | 6.6×10^{-9} | 7 |
| self diffusion polycrystal | 1028 - 1133 | 230.2 | 3×10^{-4} | 8 |
| self diffusion monocrystal | 776 - 1132 | 192.8 | 1.7×10^{-8} | 9 |
| Hf \rightarrow α -Ti polycrystal | 823 - 1023 | 279 | 1.5×10^{-4} | 11 |
| Hf \rightarrow α -Ti polycrystal | 873 - 1145 | 254 | 4×10^{-6} | 12 |

Table 2

Impurity content of the Ti sample ^(a)

| Element | Content (wt.p.p.m.) |
|----------------|------------------------|
| Ni | <50 |
| N ₂ | < 35 |
| O ₂ | < 800 |
| Fe | <150 |
| Si | < 50 |
| Al | < 50 |

^(a)Are not quoted impurities with a level content lower than 30 wt ppm.

Table 3

Implantation parameters, annealing temperatures and solubility limits from Au in α -Ti as extracted from the present work.

| Energy (keV) | Fluence (10^{14} Au cm $^{-2}$) | Peak concentration (at.%) | T (K) | Solubility C $_1$ (at.%) |
|-----------------|--|--------------------------------|----------|-----------------------------|
| 40 | 6 to 10 | 0.6 \pm 0.1 to 1.0 \pm 0.2 | 823 | 0.2 \pm 0.1 |
| | | | 873 | 0.25 \pm 0.15 |
| | | | 943 | 0.3 \pm 0.15 |
| | | | 973 | 0.35 \pm 0.15 |

Table 4

Temperatures, annealing times, diffusivities, and average diffusion coefficients \bar{D} obtained for each annealing temperature in the present work.

| T (K) | Annealing times (s) | D (m ² s ⁻¹) | \bar{D} (m ² s ⁻¹) |
|----------|------------------------|--|--|
| 823 | 7.1×10^5 | 8.5×10^{-22} | 7.6×10^{-22} |
| | 7.1×10^5 | 6.8×10^{-22} | |
| 873 | 5.4×10^3 | 8.5×10^{-21} | 7.5×10^{-21} |
| | 1.44×10^4 | 8.2×10^{-21} | |
| | 2.52×10^4 | 6.5×10^{-21} | |
| | 3.42×10^4 | 6.6×10^{-21} | |
| | 4.86×10^4 | 7.5×10^{-21} | |
| 923 | 1.2×10^3 | 3.5×10^{-20} | 4.1×10^{-20} |
| | 3×10^3 | 5×10^{-20} | |
| | 3.6×10^3 | 4×10^{-20} | |
| | 9.6×10^3 | 4×10^{-20} | |
| 943 | 1.1×10^3 | 7.5×10^{-20} | 8.2×10^{-20} |
| | 3.1×10^3 | 8.5×10^{-20} | |
| | 1.34×10^4 | 8.7×10^{-20} | |
| 973 | 9×10^2 | 2.5×10^{-19} | 3×10^{-19} |
| | 3.6×10^3 | 3.5×10^{-19} | |

Figure Captions

Fig. 1. Typical RBS spectrum of as implanted Au in α -Ti sample.

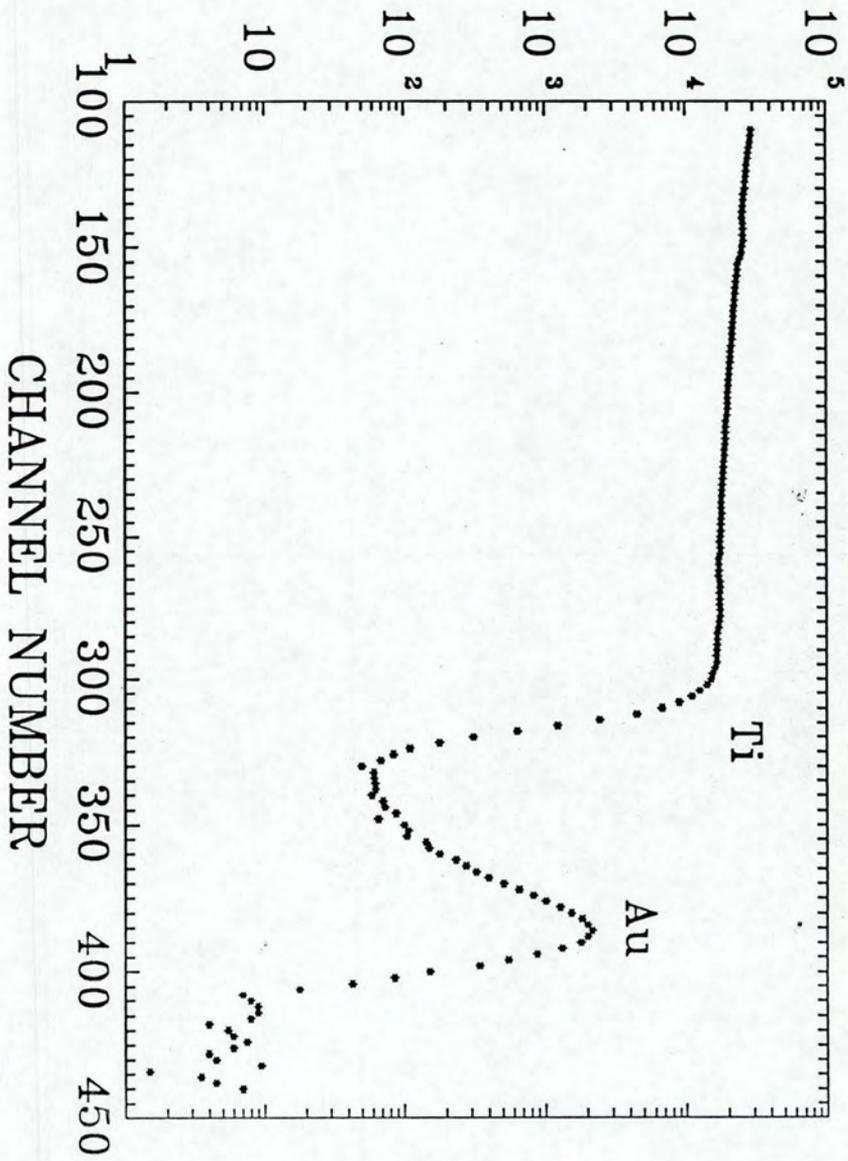
Fig. 2. As implanted (open circles) and annealed at 973 K for 900 s (full circles) Au depth profiles. The change in the slope of the annealed profile indicates the limit of solubility of Au in α -Ti.

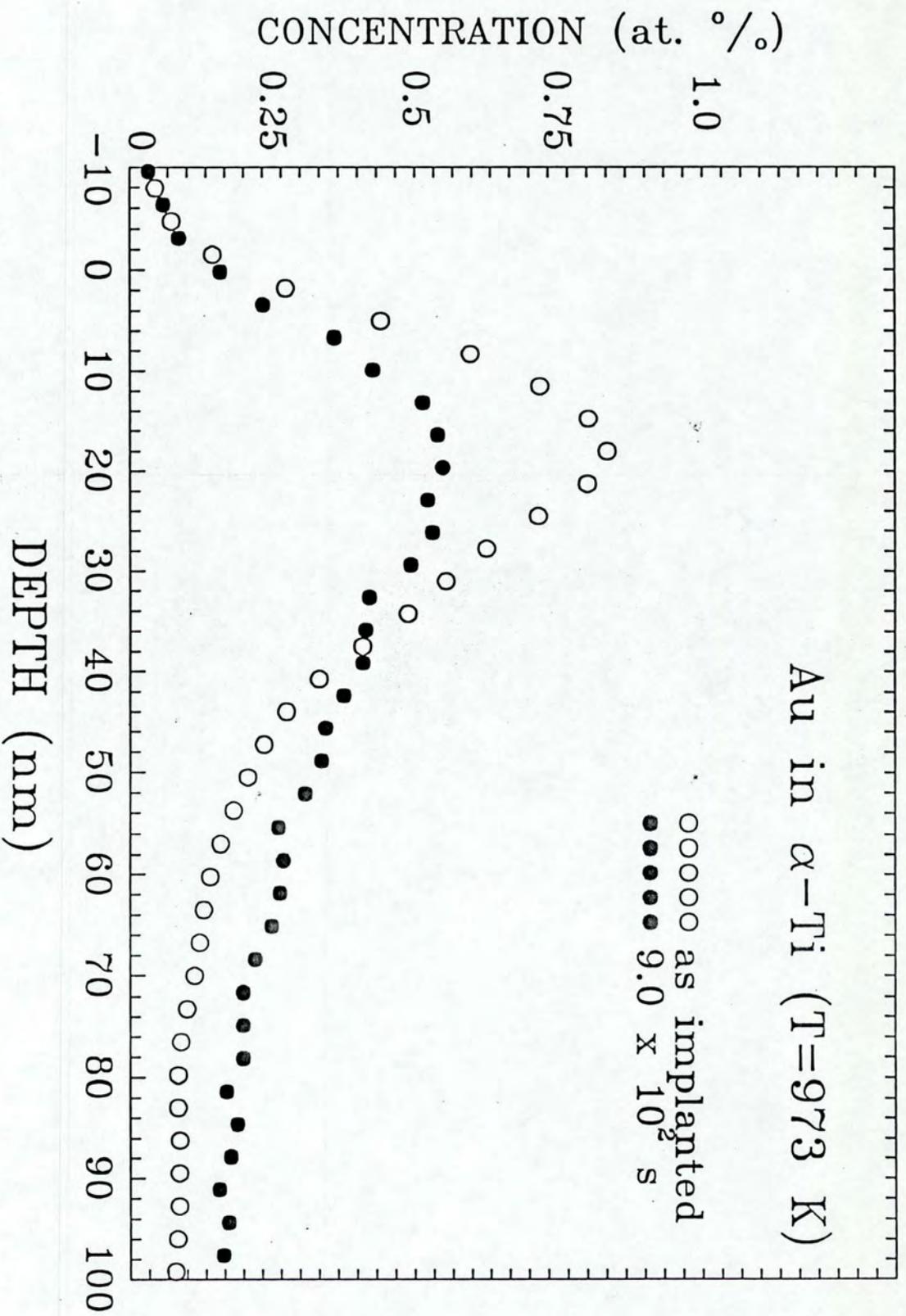
Fig. 3. Au depth profiles of non-annealed sample and of a sample annealed at 943 for 1.1×10^3 and 3.1×10^3 s respectively.

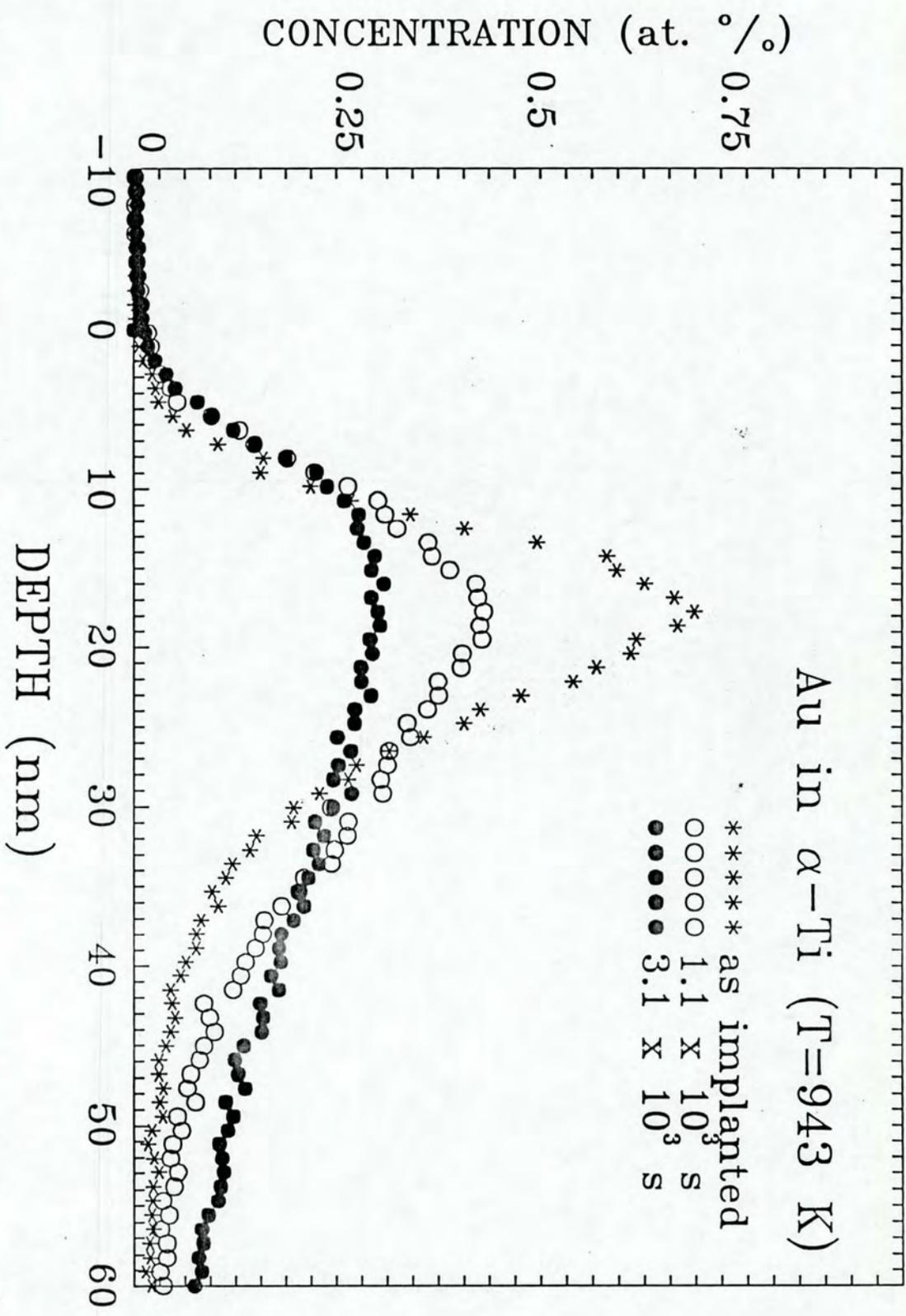
Fig. 4. Arrhenius plot of the diffusion coefficients as extracted from the present experiment.

Fig. 5. a) Random (open circles) and channeling spectra of Au as implanted sample. b) The same as above after 5 h annealing at 723 K.

C O U N T S

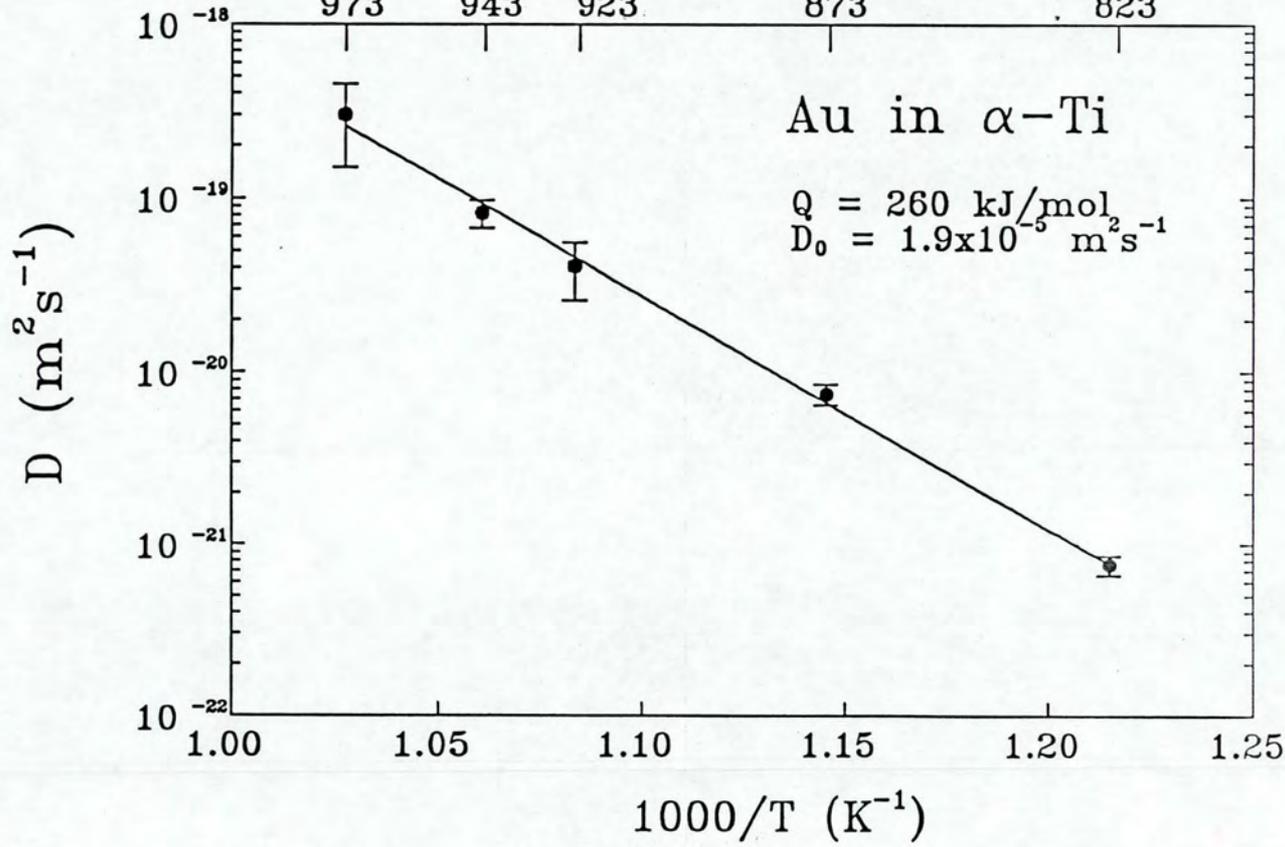




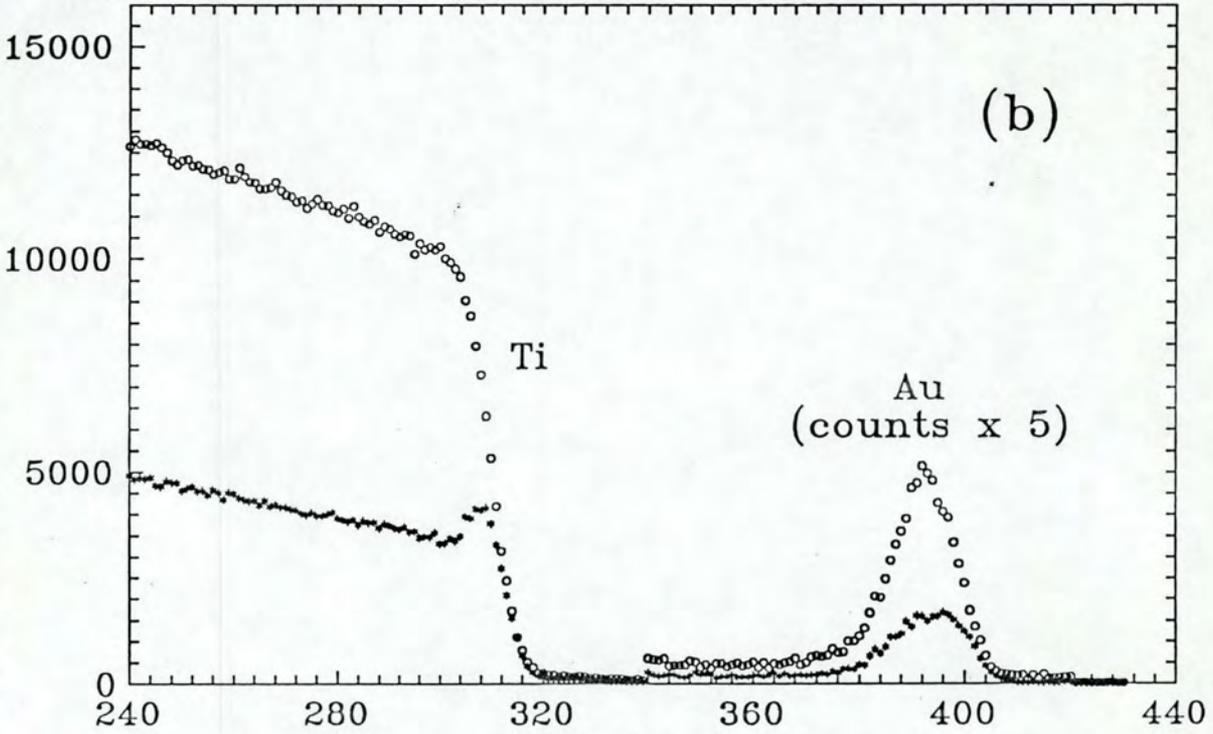
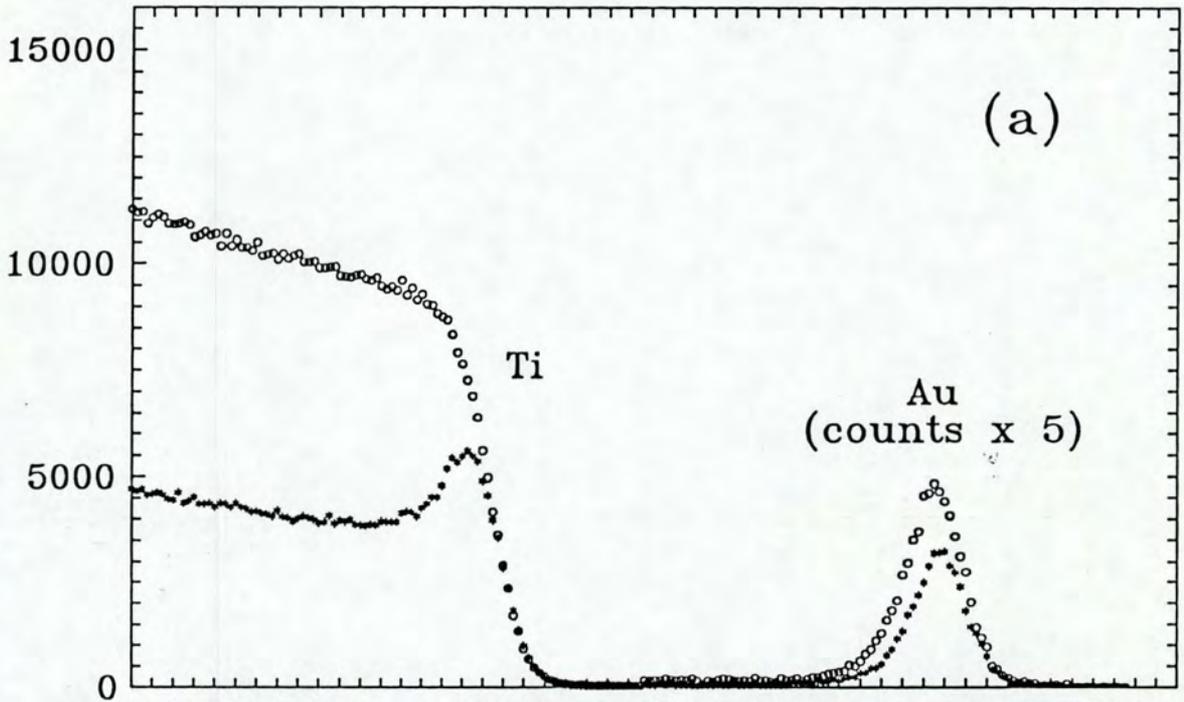


TEMPERATURE (K)

973 943 923 873 823



C O U N T S



CHANNEL NUMBER

Bibliografia

- ANTHONY, T. R., TURNBULL, D. 1966. Interstitial diffusion of gold and silver in indium. *Phys. Rev.*, New York, v. 151, p. 495-498.
- ASHCROFT, Neil W., MERMIN, N. D. 1976. **Solid state physics**. Philadelphia: Saunders College.
- BEHAR, M., DYMENT, F., PEREZ, R. A., DOS SANTOS, J. H. R., MALTEZ, R. L., SAVINO, E. J. 1991. Hafnium diffusion in alpha-Ti. *Philos. Mag. A*, London, v. 63, p. 967-972.
- BENNINGHOVEN, A., RÜDENAUER, F. G., WERNER, H. W. 1987. **Secondary ion mass spectrometry**. New York: John Wiley.
- BIERSACK, J. P., HAGGEMARK, L. G. 1980. A monte carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets. *Nucl. Instrum. and Methods*, Amsterdam, v. 174, p. 257-269.
- BOKSHTEIN, B. S. 1978. **Difusion en metales**. Moscú: Mir.
- BORG, Richard J., DIENES, G. J. 1988. **An introduction to solid state diffusion**. San Diego: Academic Press.
- BRICK, V. B., LARIKOV, L. N., FALCHENKO, V. M. 1979. *Ukr. Fiz. Zh.*, USSR, v. 24, p. 1037.
- BUTKOV, Eugene 1978. **Física matemática**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois.
- CHU, Wei-Kan, MAYER, James W., NICOLET, Marc- A. 1978. **Backscattering spectrometry**. New York: Academic Press.
- CRANK, J. 1956. **The mathematics of diffusion**. Oxford: Clarendon Press.
- DYMENT, F. 1980. In: KIMURA, H., IZUMI, O. ed. **Titanium'80 - Science and Technology**. Proc. 4th Intern. Conf. on Titanium, Kyoto, Japan, p. 519.
- DYMENT, F., BEHAR, M., DHERS, H., GRANDE, P. L., SAVINO, E., ZAWISLAK, F. C. 1990. Diffusion of Hf in alpha-Zr. *Appl. Phys. A*, v. 51, p.29-33.
- FRANK, W. 1991. Rapid-pair-enhanced diffusion in alpha-Zr and its intergration into the point-defect in h.c.p. metals. *Philos. Mag. A*, London, v. 63, p. 897-913.

- FRANK, F. C., TURNBULL, D. 1956. Mechanism of diffusion of copper in germanium. *Phys. Rev.*, New York, v. 104, p. 617-618.
- GLASSTONE, Samuel, LAIDLER, Keith J., EYRING, Henry 1941. **The theory of rate processes: the kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena.** New York: McGraw-Hill.
- HAHN, H., AVERBACK, R. S., ROTHMAN, S. J. 1986. Difusivities of Ni, Zr, Au, and Cu in amorphous Ni-Zr alloys. *Phys. Rev. B*, New York, v. 33, p. 8825-8828.
- HASHIMOTO, E., SMIRNOV, E.A., KINO, T.A. 1984. Temperature dependence of the Doppler-broadened lineshape of positron annihilation in alpha-Ti. *J. Phys. F.*, Bristol, v. 14, p.L215-L217.
- HERZIG, Chr. 1990. Diffusion and soft phonons in bcc metals. In: LASKAR, A. L., BOCQUET, J. L., BREBEG, G., MONTY, C. ed. **Diffusion in materials.** Dordrecht: Luwer Academic. *Paul 28*
- HERZIG, Chr., WILLECKE, R., VIEREGGE, K. 1991. Self diffusion and fast cobalt impurity diffusion in the bulk and grain boundaries of hexagonal titanium. *Philos. Mag. A*, London, v. 63, p. 949-958.
- HIRVONEN, J. K. 1980. Introduction. In: HIRVONEN, J. K. **Treatise on materials science and technology.** New York: Academic Press. v. 18, cap. 1.
- HOOD, G. M. 1986. Diffusion and vacancy properties of alpha-Zr. *J. Nucl. Mat.*, Amsterdam, v. 139, p. 179-184.
- 1993. Diffusion in alpha-Zr, hcp and open metals. *Defect and Diffusion Forum*, v. 95-98, p. 755-774.
- 1988. Point defect diffusion in alpha-Zr. *J. Nucl. Mat.*, Amsterdam, v. 159, p. 149-175.
- 1985. The anomalous self-diffusion in alpha-Zr. *J. Nucl. Mat.*, Amsterdam, v. 135, p. 292-295.
- HOOD, G. M., SHULTZ, R. J. 1974. Tracer diffusion in alpha-Zr. *Acta Met.*, v. 22, p. 459-464.
- HORVÁTH, J., DYMENT, F., MEHRER, H. 1984. Anomalous self-diffusion in single crystal of alpha-zirconium. *J. Nucl. Mat.*, Amsterdam, v. 126, p. 206-214.

- HUME-ROTHERY, A., RAYNOR, G. V. 1954. **The structure of metals and alloys.** London: Richard Clay and Co.
- JACKSON, M. S., LAZARUS, D. 1977. Isotope effect for diffusion of tin in beta-titanium. *Phys. Rev. B*, New York, v.15, p. 4644-4656.
- KIDSON, G. V. 1963. On the anomalous self-diffusion in body-centered cubic zirconium. *Can. J. Phys.*, Ottawa, v. 41, p. 1563-1570.
- KIDSON, G. V. 1966. The diffusion of gold in lead single crystals. *Philos. Mag. A*, London, v. 13, p. 247-266.
- LIAU, Z. L., MAYER, J. W. 1980. Ion bombardment effects on material composition. In: HIRVONEN, J. K. ed. **Treatise on materials science and technology.** New York: Academic Press. v. 18, cap. 2.
- LIBANATI, C. M., DYMENT, F. 1963. *Acta Met.*, v. 11, p. 1263.
- LODDING, A. 1987. In: ADAMS, F., GIJBELS, R., GRIEKEN, R. ed. **Inorganic mass spectrometry.** New York: John Wiley.
- MACEDO, Horácio 1984. **Físico-química I.** Rio de Janeiro: Guanabara Dois.
- MARION, Jerry B. 1970. **Classical dynamics of particles and systems.** New York: Academic Press.
- MILLER, J. W. 1969. Diffusion of interstitial solute-vacancy pairs in a dilute alloy. *Phys. Rev.*, New York, v. 188, p. 1074-1080.
- MILLER, J. W. 1970. Enhancement of lead self-diffusivity by gold and silver additions. *Phys. Rev. B*, New York, v. 2, p. 1624-1630.
- MYERS, S. M. 1980. Implantation metallurgy - equilibrium alloys. In: HIRVONEN, J. K. ed. **Treatise on materials science and technology.** New York: Academic Press. v. 18, cap. 3.
- NAKAJIMA, H., HOOD, G. M., SCHULTZ, R. J. 1988. Diffusion of ^{59}Fe in single-crystal alpha-Zr. *Philos. Mag. A*, London, v.58, p. 319-337.
- PETERSON, S. ANDERSON, R., BAGLIN, J., DEMPSEY, J., HAMMER, W. HEURLE, F. LA PLACA, S. 1980. The thin-film formation of rhodium silicides. *J. Appl. Phys.*, New York, v. 51, p. 373-382.

- PIETROKOWSKY, P., FRINK, E. P., DUWEZ, P. 1956. Investigation of the partial constitution diagram Ti-TiAu₂. *Trans. AIME*, v. 206, p. 930-935.
- PILLA, Luiz 1979. *Físico-química*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, v. 1.
- RÄISÄNEN, J., ANTILLA, A., KEINONEN, J. 1985. Diffusion of aluminium in ion-implanted alpha-Ti. *J. Appl. Phys.*, New York, v.57, p. 613-614.
- SANCHEZ, J. M., DE FONTAINE, D. 1975. Model for anomalous self-diffusion in group IVB transition metals. *Phys. Rev. Lett.*, New York, v. 35, p. 227-230.
- SHEWMON, Paul G. 1963. *Diffusion in solids*. New York: McGraw-Hill.
- STASSIS, C., ZARETSKY, J., ARCH, D., McMASTERS, O. D., HARMON, B. N. 1978. Temperature dependence of the normal vibrational modes of h.c.p. Zr. *Phys. Rev. B*, New York, v. 18, p. 2632-2642.
- SWALIN, Richard 1962. *Thermodynamics of solids*. New York: John Wiley.
- TENDLER, R., SANTOS, E., ARIATE, J., VAROTTO, C. F. 1975 *Termodinâmica de Materiales Nucleares*, IAEA -SM-190, p. 71.
- VIEREGGE, K., HERZIG, Chr. 1989. *J. Nucl. Mat.*, Amsterdam, v. 165, p. 65.
- ZEMANSKY, Mark W. 1978. *Calor e termodinâmica*. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois.

Glossário de Símbolos

- D^0 : fator pré-exponencial ou fator de frequência, 25,
- D^T : coeficiente de difusão de traçador, 25,
- \tilde{D} : coeficiente de interdifusão, 26,
- X_i : fração molar do componente i , 28,
- γ_i : coeficiente de atividade do componente i , 29,
- a_i : atividade do componente i , 29,
- H_{mix} : calor de mistura, 29,
- Δ : comprimento de salto, 30,
- Γ : frequência de salto, 30,
- Γ_i : frequência de salto para sítio específico da rede entre aqueles dos vizinhos mais próximos, 31,
- G : energia livre de Gibbs, 38,
- H : entalpia, 38,
- ΔE^\ddagger : diferença de energia entre o ponto de sela e de equilíbrio, 39,
- ν_j : frequências normais de vibração em torno do ponto de equilíbrio, 39,
- ν'_j : frequências normais de vibração em torno do ponto de sela, 39,
- X_v : fração molar de vacâncias, 39,
- ΔG_v^0 : energia livre de Gibbs de formação de uma vacância, 39,
- f : fator de correlação, 42,
- z : número de coordenação, 42,
- Φ : fluência, 60,

-
- R_p : alcance projetado, 60,
 - ΔR_p : desvio padrão do alcance, 60,
 - K : fator cinemático, 68,
 - f : fugacidade, 100,
 - $\beta = 1/kT$, 100,
 - μ : potencial químico, 100.

Índice Alfabético

- Ângulo de espalhamento, 68
- Alcance projetado, 58
- Amplificador, 65
- Analizador Multicanal, 65
- Aproximação de energia de superfície, 69
- Aproximação de energia média simétrica,
73
- Aproximação de energia média, 69
- Atividade, 28
- Barreira de energia, 37
- Calor de mistura, 28
- Canal, 65
- Coefficiente de atividade, 28
- Coefficiente de autodifusão, 24
- Coefficiente de correlação, cálculo de, 42
- Coefficiente de correlação, definição de (v.
fator de correlação), 40
- Coefficiente de difusão (ver difusividade),
15
- Coefficiente de difusão à diluição infinita,
24
- Coefficiente de difusão de isótopo, 24
- Coefficiente de difusão de traçador, 24
- Coefficiente de difusão intrínseco, 26
- Coefficiente de difusão mútua, 25
- Coefficiente de difusão próprio, 26
- Coefficiente de difusão, calc. por modelo
de Movimento Aleatório, 35
- Coefficiente de difusão, dependência com a
temperatura, 36
- Coefficiente de interdifusão, 25
- Comprimento de salto, 29
- Concentração de vacâncias no equilíbrio,
40
- Desvio padrão do alcance projetado, 58
- Detector, 65
- Difusão, regras empíricas, 44
- Difusividade (ver coeficiente de difusão),
15
- Divacância, 31
- Empilhamento, 79
- Energia de ativação, 36
- Energia de ativação de autodifusão, regras
empíricas, 44

- Energia de ativação de heterodifusão, re-
gras empíricas, 45
- Energia Livre de Gibbs de formação de
vacância, 40
- Equações da difusão (v. Primeira e Segun-
da Leis de Fick), 15
- Fator ϵ , v. também fator seção de choque
de freamento, 72
- Fator cinemático, 67
- Fator de correlação, definição de (v. coef.
de correlação, 40
- Fator de frequência, 36
- Fator de perda de energia, v. também fa-
tor S, 72
- Fator de seção de choque de freamento, v.
também fator ϵ , 72
- Fugacidade, 98
- Função erro, definição de, 19
- Lei de Arrhenius, 36
- Método de Matano, 22
- Mecanismo de vacâncias, 31
- Mecanismo intersticial, 32
- Mecanismos de difusão, 30
- Modelo dissociativo, 35
- Movimento Aleatório, modelo de, 35
- Perda de energia elástica, v. também po-
der de freamento nuclear, 58
- Perda de energia inelástica, v. também
poder de freamento eletrônico, 58
- Perda de energia, v. também poder de
freamento, 58
- Poder de freamento, v. também perda de
energia, 58
- Ponto de sela, 37
- Potencial químico, 28
- Primeira Lei de Fick, 15
pulverização, 59
- Seção de choque de espalhamento, 68
- Seção de choque de freamento, 69
- Seção de choque diferencial média, 74
- Segunda Lei de Fick, 16
- Segunda Lei de Fick, soluções, 17
- Segunda Lei de Fick, soluções para D função
de composição, 22
- Solução regular, 28
- Vacância, definição de, 31
- Vacâncias, mecanismo de, 31