

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Modelo computacional para o estudo da irradiação de íons em nanopartículas

Guilherme Domingues Kolinger

Porto Alegre
Junho de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Modelo computacional para o estudo da irradiação de íons em nanopartículas

Guilherme Domingues Kolinger

Trabalho de conclusão de curso realizado sob a orientação do Prof. Dr. Gustavo de Medeiros Azevedo a ser apresentado à Comissão de Graduação em Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de Bacharel em Física.

Porto Alegre
Junho de 2013

GUERRA É PAZ

LIBERDADE É ESCRAVIDÃO

IGNORÂNCIA É FORÇA

“1984”

George Orwell

Agradecimentos

Agradeço primeiramente àqueles que contribuíram diretamente na realização desse trabalho, começando pelo meu orientador Gustavo e se estendendo aos meus co-orientadores não oficiais Flavia e Rafael, que me ajudaram muito desde que nos conhecemos e certamente sem eles eu seria, hoje, uma pessoa e um pesquisador diferente. Ao resto do grupo, claro, sempre oferecendo apoio quando necessário: Mari, Cris, Paulão e todos os colegas do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

À minha família, principalmente ao meu pai, minha mãe e meu irmão no seu apoio incondicional pra que eu conseguisse chegar aqui e me tornar a pessoa que sou hoje. Também dedico à minha avó Luci, aos meus primos Carol, Bruno e Gabi e aos meus tios e dindos, obrigado por tudo.

Ao Daniel, Felipe, Marcelo e Tomás. À Isadora. À Luisa.

À todos meus grandes amigos e colegas formados durante a graduação, que estiveram sempre presentes e criaram grandes momentos que jamais vou me esquecer. Principalmente à Débora, por ter me acompanhado e apoiado de perto na reta final do curso.

À todos que participaram da minha vida antes da universidade, tenham sido colegas de colégio ou não, sempre serão pessoas muito importantes para mim. E, claro, ao meu primeiro grande mestre: Luciano Denardin, pois se não fosse por ele eu jamais teria cogitado escolher este fantástico (e árduo) curso de graduação.

Resumo

Nanopartículas apresentam um alta razão entre a área de superfície e seu volume, por isso apresentam diversas propriedades diferentes do material massivo (*bulk*). Elas têm inúmeras aplicações tecnológicas, portanto são muito importantes no mundo moderno.

Neste trabalho nós melhoramos um conhecido programa computacional de simulação dos efeitos de uma irradiação em uma amostra, o TRIM (*Transport of Ions in Matter*). Devido a nossa modificação, agora é possível simular um alvo esférico, assim podemos estudar como as colisões balísticas do feixe de íons interagem com a nanopartícula - uma simulação que até hoje não podia ser feita. Chamamos este programa de TARDISS, que significa *TRIM Adaptation to Record the Damage in an Irradiated Spherical Structure*, que em português é “Adaptação do TRIM para gravar os danos de uma estrutura esférica irradiada”.

Este trabalho evolui comparando nossos resultados (usando a TARDISS) com aqueles do sistema equivalente no TRIM, que é utilizado na literatura, como por exemplo em [5]. Com nossas simulações estudamos, também, os resultados experimentais de [2] e [5].

Abstract

Nanoparticles present a high surface area to volume ratio and that is why it has so many different properties from the bulk of the same material. They have numerous technological applications, so they are very important for the modern world.

In this work we improved a well known computer program to simulate the irradiation effects in a sample, the TRIM (Transport of Ions in Matter). Due to our modification it is now possible to simulate a spherical target, so we can study how the ballistic collisions of an ion beam interact with a nanoparticle - a simulation that could not be done so far. We called this program TARDISS, it stands for TRIM Adaptation to Record the Damage in an Irradiated Spherical Structure.

We develop this work comparing our results (using the TARDISS) with the ones in a equivalent system, using a TRIM approximation of the nanoparticle as a thin layer - as it is done in the literature, like in [5]. We also use our simulations to study experimental results from [2] and [5].

Conteúdo

1. Introdução	7
2. Metodologia	11
2.1 Aproximação de Colisões Binárias	11
2.1.1 O Espalhamento Clássico	12
2.1.2 Determinação do ângulo de espalhamento no referencial do laboratório (Θ)	15
2.1.3 Determinação da integral de tempo (τ)	17
2.1.4 O potencial interatômico ZBL	18
2.2 O Programa TRIM	19
2.3 Modelo de Heinig	25
2.4 TARDISS: Modificação do programa TRIM	26
3. Resultados	31
3.1 Migração de átomos à matriz	34
3.2 Concentração de soluto na matriz	44

Conteúdo **6**

4. Conclusão 56

Referências Bibliográficas 59

5. Apêndices 61

Capítulo 1

Introdução

Nanopartículas encapsuladas em dielétricos têm diversas aplicações potenciais em óptica não-linear, na fabricação de dispositivos emissores de luz e em memórias não voláteis, por isso têm atraído grande atenção [1]. Tais sistemas podem ser obtidos através de implantação iônica, que forma uma mistura supersaturada na matriz. Dependendo das condições de implantação, são necessários posteriores tratamentos térmicos para a formação de nanopartículas, através dos processos termodinâmicos de nucleação, difusão e crescimento [2, 3]. Embora esse procedimento permita um certo controle sobre o tamanho médio das nanopartículas, ele não permite controlar a dispersão de tamanhos. As teorias clássicas de nucleação e crescimento de nanopartículas prevêm que, em tratamentos térmicos de longa duração, a razão entre o tamanho médio e a largura da distribuição dos tamanhos das nanopartículas tende a um valor constante e universal, ou seja, independente do sistema [3, 4]. Os processos termodinâmicos induzidos pelos tratamentos térmicos, portanto, impõem limites fundamentais ao controle da dispersão de tamanhos.

Recentemente foi proposto que irradiações com feixe de íons permitiriam um maior

controle sobre esta distribuição de tamanhos, influenciando os processos de crescimento e formação de nanopartículas [3]. A irradiação gera cascatas de colisões dentro da nanopartícula fazendo seus átomos entrarem em movimento e eventualmente dissolvendo-a na matriz, devido às recombinações incompletas dos defeitos gerados neste processo balístico. Os tratamentos térmicos, entretanto, atuam em oposição: tendem a aumentar o tamanho das partículas. Isso ocorre devido ao aumento da energia de superfície da nanopartícula durante a irradiação, bem como do coeficiente de difusão dos átomos do soluto devido a maior concentração de defeitos pontuais na matriz [3]. Assim, unindo essas duas ferramentas (termodinâmica e balística), pretende-se controlar melhor a dispersão de tamanhos das nanopartículas. Este estudo se mostra importante no entendimento e previsão do comportamento individual e coletivo de partículas em ambientes agressivos frente a irradiações energéticas, como no espaço, próximo à órbita terrestre, e em reatores nucleares [2].

A interpretação dos resultados experimentais de irradiações de nanopartículas não é trivial e requer a separação dos processos termodinâmicos aos balísticos de transferência de energia cinética do feixe de íons aos átomos constituintes das nanopartículas. Existem diversos programas que permitem realizar simulações computacionais dos processos de interação de um feixe de íons com a matéria do ponto de vista balístico, onde os mais conhecidos são o TRIM (*Transport of Ions in Matter*) e o MARLOWE. Tais programas combinam técnicas *Monte-Carlo* com a *Aproximação de Colisões Binárias* e permitem calcular as cascatas de colisões geradas durante o freamento de um íon incidente em uma amostra de superfícies e interfaces planas. Uma vez que o processo de evaporação de nanopartículas (esquemático

na Figura 1.1) depende da recombinação incompleta dos defeitos gerados pela irradiação e também da alta razão entre a área de superfície e o volume das partículas (resultando em um raio de curvatura nanométrico), acreditamos que as simulações usualmente feitas na literatura, como por exemplo em [5], com o TRIM e o MARLOWE, apresentam limitações quando utilizados para estudar a irradiação de uma nanopartícula. No intuito de aprimorar tal ferramenta, neste trabalho implementamos modificações no programa TRIM, para permitir a introdução de um alvo com superfície esférica e melhor representar o sistema real de irradiação de nanopartículas. Esperamos utilizar esta nova versão do TRIM, nomeada TARDISS (*TRIM Adaptation to Record the Damage in an Irradiated Spherical Surface*) para compreender melhor o comportamento de uma nanopartícula frente a uma irradiação e, no futuro, entender melhor como controlar os parâmetros que regem seu crescimento, visando diminuir a dispersão de tamanhos em um sistema real. Outro fato interessante reportado na literatura é a constatação do alongamento e deformação das nanopartículas na direção do feixe incidente [2, 5], um fato atribuído à processos eletrônicos (através do *stopping* eletrônico), mas que iremos abordar aqui sobre a ótica balística do *stopping* nuclear.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: na parte inicial serão apresentados os conceitos mais essenciais para a compreensão do funcionamento dos programas de simulação e uma breve apresentação do *Modelo de Heinig* [5] (para realizarmos posteriores análises). Em seguida serão apresentadas a lógica básica por trás do TRIM e da TARDISS, enquanto a explicação de seu uso e a diferença básica entre os dois programas encontra-se nos Apêndices. Depois veremos os resultados obtidos por simulações dos dois programas,

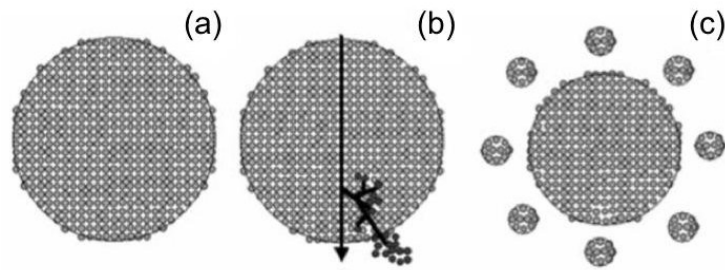


Fig. 1.1: (a) Nanopartícula antes da irradiação; (b) Esquema de uma irradiação com o feixe criando uma cascata de colisões; (c) Nanopartículas satélites criadas no entorno da nanopartícula original [3].

comparando-os, com o objetivo de mostrar possíveis discrepâncias que o TRIM apresenta ao ser utilizado para representar uma nanopartícula, algo que é amplamente realizado na literatura. Finalmente, serão feitas as considerações finais referentes a esta monografia.

Capítulo 2

Metodologia

2.1 Aproximação de Colisões Binárias

A interação entre um íon e um alvo sólido pode ser tratada como uma sucessão de colisões dois-a-dois entre este projétil e um átomo inicialmente estacionário da amostra, desde que a energia de incidência do projétil não seja muito pequena (em torno de alguns eV). Tal modelo é chamado de *Aproximação de Colisões Binárias* (*BCA*, na sigla em inglês) e é válido para projéteis com energias maiores de algumas dezenas de elétrons-volt (eV), pois assim a distância de aproximação máxima entre os envolvidos na colisão é menor do que a distância interatômica média do sólido [6]. A trajetória entre duas colisões é considerada retilínea, com a direção sendo definida pela assíntota da trajetória real da partícula. Entretanto, apesar de considerarmos a velocidade de deslocamento constante nessa trajetória, quem rege a colisão é o potencial interatômico. Logo as acelerações envolvidas no sistema são levadas em conta. Outra hipótese do modelo *BCA* é que as colisões são bem descritas pela Mecânica Clássica, ou seja, não é necessário levar em consideração efeitos ondulatórios

entre o projétil e o alvo, uma vez que o comprimento de onda de de Broglie associado ao íon incidente é ordens de grandeza menor do que as distâncias interatômicas do alvo, como vemos no exemplo abaixo para um íon de Au com energia de 4 MeV:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \rightarrow \lambda_{Au,4MeV} \approx 10^{-15} \text{ m} \quad (2.1)$$

enquanto a distância interatômica média entre dois alvos quaisquer é da ordem de grandeza do raio atômico de Bohr: $a_o = 0,53 \times 10^{-10} \text{ m}$.

2.1.1 O Espalhamento Clássico

Considera-se um sistema isolado de forças externas e com um potencial de interação entre o projétil e o átomo-alvo dependente apenas da distância relativa entre eles. Devido a isto e a conservação de momentum angular, a colisão ocorre sobre um plano [7]. Sejam, respectivamente, M_1 e M_2 as massas do projétil e do alvo (que está inicialmente em repouso); \vec{p}_o e E_o o momentum linear e a energia do projétil antes da colisão; \vec{p}_1 e E_1 os mesmos depois da colisão e \vec{p}_2 e E_2 o momentum linear e a energia que o alvo tem depois da colisão. A Figura 2.1 esquematiza a colisão.

A conservação de energia pode ser descrita como, no referencial do laboratório (LAB),

$$\frac{1}{2}m_1v_o^2 = \frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2 + Q \quad (2.2)$$

onde cada velocidade (\vec{v}_o , \vec{v}_1 e \vec{v}_2) está associada ao seu momentum linear respectivo (mesmo índice) e Q é a possível perda de energia devido a processos inelástico envolvidos na colisão.

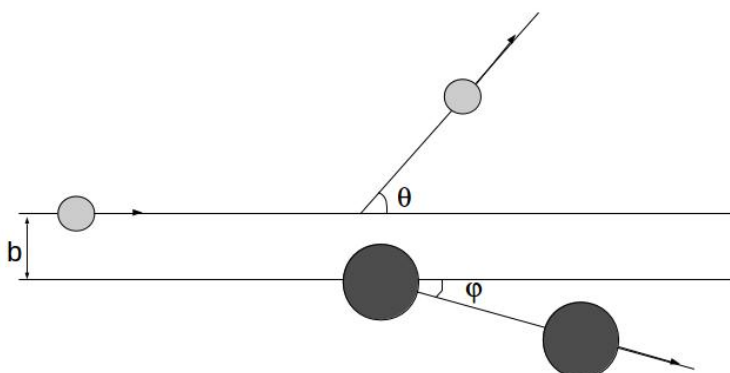


Fig. 2.1: Esquemática de uma colisão binária onde o círculo mais claro representa o projétil e o mais escuro o alvo. Os parâmetros da colisão estão descritos no texto, exceto pelo parâmetro de impacto “ b ” e pelos ângulos de espalhamento “ θ ” e “ ϕ ”.

A conservação de momentum linear fica:

$$m_1 v_o = m_1 v_1 \cos \theta + m_2 v_2 \cos \phi \quad (2.3)$$

$$0 = m_1 v_1 \sin \theta - m_2 v_2 \sin \phi \quad (2.4)$$

Podemos estudar o sistema no referencial do centro de massa (CM), pois o momentum total é nulo, o que simplifica a análise. As relações entre os dois sistemas são:

$$\vec{V}_{CM} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{v}_1 \quad (2.5)$$

$$\vec{v}_1' = \vec{v}_1 - \vec{V}_{CM} \quad (2.6)$$

$$\vec{v}_2' = -\vec{V}_{CM} \quad (2.7)$$

onde as linhas indicam as velocidades dos átomos no CM. Podemos, agora, reescrever a

energia do sistema antes e depois da colisão, respectivamente,

$$E_{CM} = \frac{1}{2}m_1v_1'^2 + \frac{1}{2}m_2v_2'^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{m_1m_2}{m_1 + m_2} \right) v_1^2 \quad (2.8)$$

$$E_{CM} = \frac{1}{2}m_1u_1'^2 + \frac{1}{2}m_2u_2'^2 + Q \quad (2.9)$$

onde u_1' e u_2' representam as velocidades do projétil e do alvo depois da colisão, respectivamente. Assim podemos determinar a relação entre as velocidades antes e depois da colisão:

$$u_1' = \sqrt{1 - \frac{Q}{E_{CM}}} v_1' \quad (2.10)$$

$$u_2' = \sqrt{1 - \frac{Q}{E_{CM}}} v_2' \quad (2.11)$$

E, voltando ao referencial do laboratório, onde $\vec{v}_1 = \vec{u}_1' + \vec{V}_{CM}$ e $\vec{v}_2 = \vec{u}_2' + \vec{V}_{CM}$, temos que a energia transferida ao alvo é

$$E_2 = \frac{1}{2}m_2v_2^2 = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_o \left[\sqrt{1 - \frac{Q}{E_{CM}}} \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) + \frac{1}{4} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{Q}{E_{CM}}} \right)^2 \right] \quad (2.12)$$

Conhecendo, então, a colisão nos dois referenciais, LAB e CM, podemos determinar a relação entre os ângulos θ e ϕ (CM) com o ângulo de espalhamento Θ (LAB) [6]:

$$\tan(\theta) = \frac{A\sqrt{1 - Q/E_{CM}} \sin(\Theta)}{A\sqrt{1 - Q/E_{CM}} + 1} \quad (2.13)$$

$$\tan(\phi) = \frac{\sqrt{1 - Q/E_{CM}} \sin(\Theta)}{1 - \sqrt{1 - Q/E_{CM}} \cos(\Theta)} \quad (2.14)$$

onde $A \equiv m_2/m_1$.

2.1.2 Determinação do ângulo de espalhamento no referencial do laboratório (Θ)

O ângulo de espalhamento, isto é, o ângulo entre as duas assíntotas que descrevem o movimento do projétil antes e depois da colisão, pode ser determinado simplificando o problema à um equivalente de um único corpo de massa reduzida μ . Somente podemos fazer isso caso a força de interação entre os dois átomos ocorra ao longo de uma linha que os conecta, caracterizando uma **Força Central** e, então um **Potencial Central** de interação. Uma vez obtida a solução para este problema, pode-se descrever o movimento individual das partículas [8]. Considerando que o referencial do centro de massa está em repouso, a conservação de energia - em coordenadas relativas - resulta em:

$$\frac{\mu}{2} (\dot{r} + r^2\dot{\theta}^2) + V(r) = E_r \quad (2.15)$$

$$\mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

onde $V(r)$ é o potencial interatômico, os pontos denotam diferenciação com relação ao tempo [6] e r é a distância entre esta “partícula” de massa μ e o centro de forças (no qual ela se move em torno). A conservação do momentum angular pode ser escrita como $r^2\dot{\phi} = -v_o b$, onde v_o é a velocidade do projétil antes da colisão (LAB) e b é o parâmetro de impacto. Com isso temos a dependência temporal de r :

$$\dot{r} = \pm v_o g(r) \quad (2.16)$$

$$g(r) = \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_r} - \left(\frac{b}{r}\right)^2}$$

Considerando esta colisão como elástica, a trajetória do projétil é simétrica em torno da reta que liga o centro espalhador e a posição de aproximação máxima (R) do projétil. Neste ponto $g(R) = 0$. Em seguida podemos determinar a dependência entre r e θ :

$$\frac{d\theta}{dr} = \frac{\dot{\theta}}{\dot{r}} = \pm \frac{b}{r^2 g(r)} \quad (2.17)$$

onde o sinal positivo vale antes do projétil chegar na distância de aproximação máxima e o negativo depois [6].

Agora vamos considerar o movimento assintótico do projétil, ou seja, quando a distância entre ele e o átomo-alvo é grande o suficiente para que possamos desprezar sua interação. Tais condições são:

$$\begin{aligned} r(0) &= L \\ \theta(0) &= \pi - \arcsin\left(\frac{b}{L}\right) \end{aligned}$$

Com isso [6],

$$\begin{aligned} \int_{\theta(0)}^{\theta(\infty)} &= b \int_L^R \frac{dr}{r^2 g(r)} - b \int_R^L \frac{dr}{r^2 g(r)} \\ &= -2b \int_L^R \frac{dr}{r^2 g(r)} \end{aligned} \quad (2.18)$$

e então, tomando o limite $L \rightarrow \infty$, o ângulo de espalhamento Θ fica:

$$\Theta = \pi - 2b \int_R^\infty \frac{dr}{r^2 g(r)} \quad (2.19)$$

2.1.3 Determinação da integral de tempo (τ)

Da dependência temporal de r , Equação 2.17, podemos determinar o momento em que há a aproximação máxima entre o projétil e o alvo (R):

$$t(R) = \frac{1}{v_o} \int_R^L \frac{dr}{g(r)} \quad (2.20)$$

Numa hipotética situação onde não houvesse interação entre os dois átomos, teríamos $V(R) = 0$ e $R = b$, ou seja, a aproximação máxima entre o projétil e o alvo seria exatamente o parâmetro de impacto. Com isso, o tempo necessário para atingir o ápice da colisão seria [6]:

$$\begin{aligned} t_o(b) &= \frac{1}{v_o} \int_b^L \frac{dr}{\tilde{g}(r)} \\ \tilde{g}(r) &= \sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2}} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Definindo, então, a integral τ/v_o como a diferença entre o tempo que o projétil demoraria para alcançar a aproximação máxima sem interação e o tempo com interação, temos:

$$\tau \equiv v_o [t_o(R) - t(R)] = \int_b^\infty \frac{dr}{\tilde{g}(r)} - \int_R^L \frac{dr}{g(r)} \quad (2.22)$$

Considerando as trajetórias assintóticas temos, novamente, o limite $L \rightarrow \infty$. E considerando um potencial repulsivo, onde $0 \leq b \leq R \leq L$, temos [6]:

$$\tau = \sqrt{R^2 - b^2} - \int_R^\infty \left(\frac{1}{g(r)} - \frac{1}{\tilde{g}(r)} \right) dr \quad (2.23)$$

e o nome *integral de tempo* é dado para τ pois a diferença no tempo de voo de um projétil interagente e um não interagente é exatamente $2\tau/v_o$ [7].

Agora que está determinado o movimento relativo entre as duas partículas, Equações 2.19 e 2.23, pode-se estudar suas trajetórias assintóticas, basta utilizar o conhecimento sobre o centro de massa do sistema: Equações 2.12, 2.13 e 2.14.

2.1.4 O potencial interatômico ZBL

A interação entre o projétil e o alvo é regida - neste tipo de problema - por uma força central e seu potencial interatômico equivalente. Este potencial depende apenas das cargas nucleares e da distância entre os átomos, uma aproximação que só é válida para altas energias [7]. As colisões binárias de interesse nesse trabalho são governadas por potenciais Coulombianos puramente repulsivos e com uma certa blindagem. Este tipo de potencial pode ser escrito da seguinte forma:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi(r/a) \quad (2.24)$$

onde Z_1 e Z_2 são, respectivamente, os números atômicos do projétil e do alvo. A carga do elétron é representada, como usualmente, por e , r é a distância entre as partículas e $\Phi(r/a)$ é a função de blindagem, que depende tanto do afastamento entre os átomos quanto do comprimento de blindagem a .

Na literatura pode-se encontrar não só uma série de potenciais interatômicos como também uma série de funções de blindagem [6]. Buscou-se um “*potencial universal*” ou “*potencial médio*” que descrevesse a interação do maior número possível de combinações projétil-alvo. Com esse intuito, Ziegler, Biersack e Littmark determinaram a blindagem eletrônica para aproximadamente 500 pares. Tal potencial acabou recebendo seus nomes:

Potencial ZBL, cuja função de blindagem é [6]:

$$\Phi_{ZBL} \left(\frac{r}{a} \right) = \sum_{i=1}^4 c_i \exp \left(-d_i \frac{r}{a} \right) \quad (2.25)$$

com

$$c_i = \{0,002171; 0,28022; 0,50986; 0,18175\}$$

$$d_i = \{0,20162; 0,40290; 0,94229; 3,1998\}$$

e o comprimento de blindagem:

$$a_{ZBL} = \frac{0,8854 a_o}{(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})}$$

onde $a_o = 0,53 \times 10^{-10}$ m é o raio de Bohr e Z_1 e Z_2 são os números atômicos do projétil e do alvo, respectivamente.

A Figura 2.2 mostra diversos dados para o valor do potencial com a distância entre os átomos envolvidos na interação e diferentes funções de blindagem ajustadas. É possível ver que o Potencial ZBL tem um bom acordo com os dados. Este potencial foi calculado através do *Modelo de Hartree-Fock-Dirac*, baseado em um gás de elétrons livres para estudar a interação interatômica [6].

2.2 O Programa TRIM

Um íon incidente com energia E_o em uma amostra irá eventualmente parar, perdendo energia em uma série de colisões com os átomos e elétrons do alvo (a não ser que sua energia

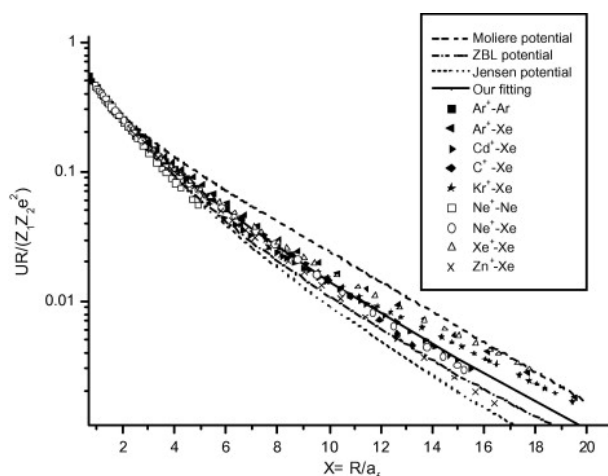


Fig. 2.2: Valores do potencial com a distância dos átomos interagentes para diversos pares e ajustes [12]. Vemos uma boa concordância dos dados utilizando a função de blindagem ZBL.

inicial seja grande o suficiente para ele ser transmitido). Ambos os mecanismos de perda de energia são muito importantes para determinar o alcance o íon, mas principalmente as colisões atômicas (ou nucleares) transferem energia suficiente para produzir danos na matriz [10]. O *TRIM* (*Transport of Ions in Matter*) mapeia estes defeitos atômicos gerados devido à incidência de um íon energético na matriz, permitindo o estudo da interação da radiação com a matéria. Isto é feito através dos cálculos de evolução das cascatas de colisões geradas devido à irradiação na matriz, utilizando a *BCA* com o *Potencial ZBL* e o método *Monte-Carlo*.

Os defeitos considerados no programa são:

- **Vacância:** buraco na posição onde um átomo-alvo foi deslocado;

- **Intersticial:** posição final da trajetória de um átomo-alvo que foi deslocado de sua posição (deixando uma vacância) e entrou em movimento;
- **Íons Implantados:** intersticiais dos íons do feixe incidente.

Com estes defeitos podem surgir os *Pares de Frenkel*, um par vacância-intersticial, ou seja, uma **substituição**, a ocupação de uma vacância por um intersticial da mesma espécie que repousa suficientemente perto dela. Mas também pode acontecer de o átomo substituinte não ser do mesmo tipo daquele que deixou a vacância, caracterizando - então - uma *Substituição de Watkins* [10].

No TRIM não é considerada a estrutura cristalina do alvo, que portanto é sempre amorfo. O alvo que um projétil encontra está em um cilindro com diâmetro equivalente ao tamanho da ligação química dos átomos da amostra. O volume do cilindro é equivalente àquele ocupado por um átomo-alvo. Com isso, o raio desse cilindro é o parâmetro de impacto máximo e o valor do parâmetro de impacto da colisão é uniformemente sorteado (através de *Monte-Carlo*) dentro desse cilindro. Então, na prática, o projétil encontra um gás com densidade e composição do material sólido, e não existe uma direção preferencial (de canalização) do alvo. Os defeitos gerados por cada íon incidente não são permanentes, ou seja, um projétil não vê os defeitos gerados pelos anteriores. As cascatas de colisões seguem como esquematizado na Figura 2.3. Em **roxo** está representado o íon incidente do feixe e sua trajetória é representada pela linha que parte do círculo. Em **vermelho** estão os átomos espalhados diretamente pelo íon, denominados átomos primários. Em **azul** estão os átomos secundários, espalhados pelos primários. Em **verde** são os terciários e em **amarelo** os quaternários.

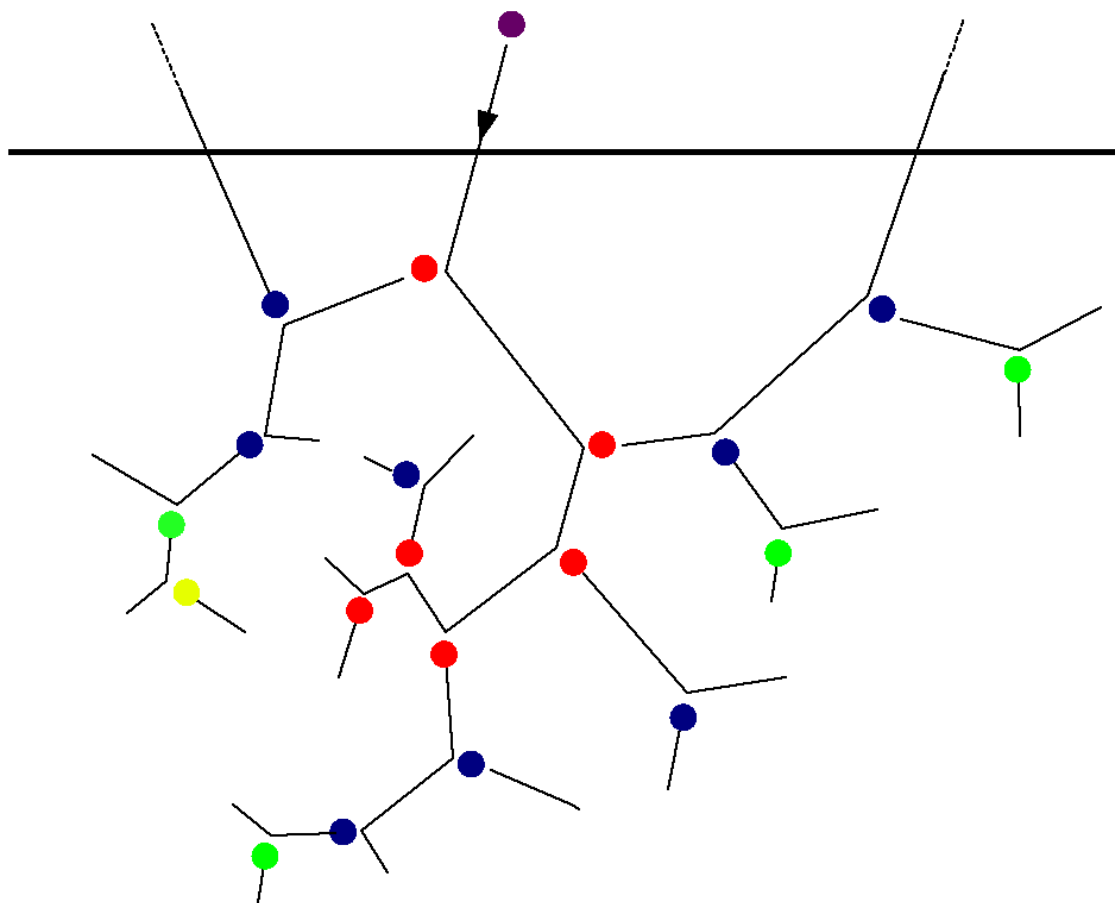


Fig. 2.3: *Esquemática de uma cascata de colisões, com todos os recuos gerados a partir de um íon incidente.*

No final da trajetória de algum projétil (qualquer átomo que entrou em movimento ou o próprio íon do feixe) haverá um momento em que ele não deslocará mais átomos da amostra, entrando em repouso. Eventualmente pode ocorrer de a transferência de energia do projétil ao alvo ser exatamente a energia necessária para colocar o alvo em movimento, mas sem restar energia suficiente para ele próprio continuar sua trajetória. É assim que ocorre uma substituição.

Atualmente a comunidade científica utiliza o SRIM (*The Stopping and Range of Ions in Matter* que dá resultados em tempo real da interação de íons com a matéria, uma versão mais atual do TRIM. Porém, os conceitos elementares do TRIM são os mesmos utilizados pelo SRIM. Neste trabalho editamos uma versão mais antiga do TRIM, que tem foco somente nas cascatas de colisões e não dá resultados em tempo real.

O TRIM se divide em blocos muito bem definidos, o que torna seu entendimento relativamente simples, apesar de sua extensão, e essencialmente tem três partes:

1. **Entrada:** Neste bloco está estruturada toda a interação com o usuário, onde serão definidos todos os parâmetros necessários para a simulação. Nesta seção é gerado um arquivo com os parâmetros de entrada escolhidos, que pode ser utilizado na próxima simulação (para que não seja necessário redefinir os parâmetros);
2. **Cálculos:** Eis a parte mais importante do programa. Há a aplicação da *BCA* com o *Potencial ZBL*, cálculos tipo *Monte-Carlo* e modelos de ligação interatômica do alvo para avaliar as condições de um átomo ser ou não deslocado de sua posição. O mapeamento de defeitos é feito aqui, com seu resultado sendo gravado em matrizes

para análise no terceiro, e último, bloco.

- (a) Primeiramente é calculada a trajetória do íon incidente na matriz. Assim que ele encontra um alvo seus parâmetros são gravados e “congelados”. O programa passa a avaliar a trajetória deste átomo deslocado, chamado de **recuo**. Agora este recuo é tido como projétil principal e assim que ele arrancar um alvo, terá seu *status* gravado e o novo recuo terá sua trajetória calculada.
 - (b) Assim que um recuo para e encerra sua trajetória, o programa avalia todos os dados daquela cascata de colisão e escolhe o recuo “congelado” que tem a menor energia para ser o projétil em foco. Assim que ele parar, fará este processo novamente
 - (c) O TRIM realiza essa recursão até que todos os recuos sejam calculados e a atenção volte ao íon do feixe incidente. Este ciclo fecha uma cascata de colisões. Logo em seguida o íon encontrará um novo alvo que será deslocado e todo o processo reiniciará, até um momento em que a energia do íon já não seja grande o suficiente para que ele continue viajando ou que ele seja transmitido através da matriz.
 - (d) Com isso, todo o mapeamento de defeitos é feito e o programa inicia seu último bloco.
3. **Saída:** O TRIM prepara um arquivo de saída com uma boa parte da análise já feita, como histogramas de distribuição de defeitos com a profundidade. Neste arquivo também são escritas as informações gerais sobre a simulação, como a espécie dos

átomos envolvidos, a composição das camadas da amostra, etc.

Para mais detalhes sobre a utilização do TRIM e como configurar as simulações recorra ao Apêndice A.

2.3 Modelo de Heinig

O *Modelo de Heinig* visa descrever a mobilidade de átomos numa matriz e como a concentração de soluto em uma certa região se comporta frente a uma temperatura crítica de nucleação, isto é, de formação de nanopartículas; o modelo descreve as condições de equilíbrio de sistemas com nanopartículas envolvidas por seu soluto dissolvido na matriz sob condições de irradiação iônica. Entretanto, este trabalho não tem o objetivo de estender o estudo do modelo e apenas fará o uso de algumas de suas predições e conclusões. Mais detalhes podem ser encontrados em [5].

A *Probabilidade de Distribuição Espacial de Deslocamentos Atômicos* devido a uma cascata de colisões é considerada, neste modelo, como sendo isotrópica e com decaimento exponencial,

$$f(\rho) = \exp\left(\frac{-\rho}{\lambda}\right) \quad (2.26)$$

onde ρ é a distância entre a posição final do átomo e sua posição inicial e λ é o livre caminho médio característico do átomo. Se considerarmos todas as posições da nanopartícula, faz-se uma convolução e obtemos a *Probabilidade de Distribuição Espacial* dos átomos que migram

à matriz [5]:

$$W_{Rs}(\delta) = \frac{q\lambda \exp[-(\delta + Rs)/\lambda]}{2(\delta + Rs)} \times \left[\left((\delta + Rs) \frac{Rs}{\lambda^2} + \frac{3Rs}{\lambda} \right) \cosh \left(\frac{Rs}{\lambda} \right) - \left(\frac{Rs^2}{\lambda^2} + \frac{Rs}{\lambda} + 3 \right) \sinh \left(\frac{Rs}{\lambda} \right) \right] \quad (2.27)$$

onde $\delta \equiv r - Rs$ é a distância radial do átomo à superfície da nanopartícula, r é a distância do centro da nanopartícula, Rs é o raio da nanopartícula, q é a taxa de mistura (*mixing rate*), ou seja, o parâmetro que mede o quanto a nanopartícula se dissolveu na matriz, o quão difusa e indefinida ficou a sua interface com o meio e λ é o livre caminho médio.

O *Modelo de Heinig* apresenta diversas conclusões a partir deste ponto, mas aqui iremos nos limitar à Equação 2.27 para estudar os intersticiais dos átomos da nanopartícula que migraram para fora dela. Será interessante, também, estudar o limite em que $Rs \rightarrow \infty$, ou seja, quando a interface esférica da partícula apresenta um raio infinito, sendo assim um plano [5]. Logo poderemos estudar a migração de átomos tanto em nanopartículas quanto em filmes:

$$\lim_{Rs \rightarrow \infty} W_{Rs}(\delta) = W_{\infty} = \frac{q}{2} \left(1 + \frac{\delta}{2\lambda} \right) e^{-\delta/\lambda} \quad (2.28)$$

onde os termos são os mesmos da Equação 2.27.

2.4 TARDISS: Modificação do programa TRIM

Motivados pelo *Modelo de Heinig*, por resultados experimentais [2, 5] e visando estudar como é a interação de um feixe de íons com um alvo de estrutura esférica (do ponto de vista balístico), propusemos uma alteração no programa TRIM. Originalmente o programa

suporta, apenas, a simulação de uma sequência de filmes, que têm limitação de tamanho apenas em uma direção (da sua espessura), o que acreditamos não ser uma boa representação de uma nanopartícula, apesar de o programa ser amplamente usado com este fim.

A TARDISS (*TRIM Adaptation to Record the Damage in an Irradiated Spherical Surface*) é a modificação que fizemos do TRIM, para permitir a simulação de uma nanopartícula embebida no centro de uma matriz. Não alteramos a forma de utilizar o programa a não ser por um único parâmetro: agora é possível fazer com que o feixe incidente realize uma varredura quadrada cujas dimensões podem ser escolhidas pelo usuário. Tal varredura representa melhor o sistema físico do laboratório, uma vez que o feixe de íons não é puntual, tendo uma área transversal à sua propagação. Caso seja necessário ou desejado realizar uma simulação como o TRIM faz, pode-se colocar uma varredura de lado zero, reproduzindo o resultado do programa sem varredura. Outra modificação, mas não de uso direto do usuário, foi a alteração do gerador de números aleatórios para um mais eficiente e com um ciclo muito maior [11], aprimorando a estatística do programa.

Para permitir a simulação de uma nanopartícula dentro do alvo foi necessário alterar as condições de contorno que definem a camada e espécie do alvo a ser encontrado por um projétil, mas isso também implicou em uma limitação (que visa otimizar o uso do programa para este presente trabalho). Na TARDISS o centro da partícula esférica é posicionado exatamente no centro do alvo, notando que a partícula deverá estar entre duas camadas idênticas e que seu diâmetro entra na conta da espessura total da amostra. Outra limitação é que a nanopartícula deve ser composta por uma única espécie atômica e a matriz ao seu

redor deve ser composta de um sistema AB_2 , uma vez que o programa foi planejado para estudar materiais embebidos em SiO_2 . Note que, então, na entrada do programa o usuário deverá descrever três camadas, sendo a primeira e a terceira iguais e com composição química tipo AB_2 e a segunda, intermediária, é a nanopartícula. A entrada que antes definiria a espessura da segunda camada agora define o diâmetro da partícula. Fora estas modificações, foi necessário adaptar a saída do TRIM - que analisa os dados supondo uma sequência de filmes - criando uma nova. Estes novos arquivos de saída contém dados brutos para permitir ao usuário analisá-los da forma que o convier (mas eventualmente podem conter muitos dados, dificultando a análise), são eles:

[00] About the simulation.dat

Um arquivo contendo as informações básicas da última simulação realizada.

[01] Vacancies and Replacements.dat

Enumera as posições x (profundidade), y (deslocamento lateral) e z (deslocamento vertical) de cada vacância e substituição que ocorreu (em Å), indicando também a espécie do átomo que deixou aquela posição, usando um código numérico definido na entrada do programa, na ordem dos alvos digitada pelo usuário: o número 2 indica a espécie do primeiro alvo escolhido (em geral Si), o 3 indica o segundo (em geral O) e o 4 indica o terceiro alvo, que é o átomo que compõe a nanopartícula. O número 1 indica o átomo que compõe o feixe de incidência.

[02] Recoil Replacements.dat

Indica as substituições dos átomos-alvo que entraram em movimento, tanto *Pares de*

Frenkel como *Substituições de Watkins*. A espécie do átomo que foi substituído (*replaced*) está indicada na primeira coluna e do átomo que o substituiu (*replacer*) está na última coluna. As três colunas intermediárias indicam as posições x, y e z.

[03] Recoil Intersticiais.dat

Mostra a espécie e a posição de cada intersticial dos átomos da amostra (já tendo descontado as substituições no arquivo anterior).

[04] Implanted Ions.dat

Contém as posições x, y e z de cada íon do feixe que foi implantado na amostra (como intersticial).

[05] Ion Replacements.dat

Indica a posição de cada átomo que foi substituído por um íon do feixe incidente, bem como a sua espécie na primeira coluna.

Note que o arquivo “[01] *Vacancies and Replacements.dat*” grava tanto vacâncias quanto substituições, logo - para estudar apenas as vacâncias - é necessário descontar os dados gravados no arquivo que contém as substituições.

Modificações no TRIM para comparação com a TARDISS

Para melhor comparar os resultados obtidos pela TARDISS com os do TRIM original, as modificações dos novos arquivos de saída, do novo gerador de números aleatórios e a varredura do feixe também foram implementadas no TRIM, mas sem alterar as condições de contorno para a seleção do alvo. Assim, podemos estudar os resultados do TRIM da

mesma forma que os da TARDISS.

Para verificar a alteração das condições de contorno de seleção do alvo que um projétil encontra, isto é, a modificação que permite um alvo esférico, recorra ao Apêndice B. Dois programas adjacentes foram criados para facilitar a análise dos dados gerados pela TARDISS (ou pelo TRIM com as novas saídas). A descrição destes programas se encontra no Apêndice C.

Capítulo 3

Resultados

Efeitos da irradiação sobre uma nanopartícula

Como já é bem conhecido na literatura [2, 5, 3], uma nanopartícula tende a se dissociar na matriz em que está embebida quando submetida a uma irradiação iônica de energia e fluência suficientemente altas. Isso ocorre em razão da recombinação incompleta de defeitos gerados na nanopartícula devido às cascatas de colisões ocasionadas pelo feixe incidente e à migração de átomos da partícula para seu entorno. Eventualmente, caso a concentração de soluto fora da nanopartícula seja alta o suficiente, surgem nanopartículas satélites que são de diâmetro consideravelmente inferior do que o da nanopartícula pai, mas ainda assim são estáveis frente a tratamentos térmicos [2]. Tal processo foi esquematizado na Figura 1.1.

A termodinâmica atua em oposição à irradiação, tendendo a aumentar o tamanho das partículas. Isto ocorre através de um processo em que nanopartículas menores se dissolvem em favor das maiores por difusão de soluto na matriz, chamado de *Ostwald Ripening* [2].

Em diversos trabalhos o TRIM foi utilizado para simular os processos balísticos deste

tipo de problema, como por exemplo em [5], e foi estudado utilizando como base o *Modelo de Heinig*. Visando aprimorar este estudo, deixando-o mais completo e detalhado, a TARDISS foi criada. Primeiramente estudaremos como os átomos-alvo se comportam frente a uma irradiação, tanto num filme (que pode ser considerado *bulk*) quanto numa nanopartícula. Para tal, veremos como é o deslocamento dos átomos da nanopartícula/filme para fora de sua região, penetrando na matriz. Sabemos, por resultados experimentais, que a nanopartícula se alonga na direção de incidência do feixe [2, 5] e está mostrado na Figura 3.1. Veremos, então, se esta deformação surge devido aos processos balísticos ou a outros efeitos que da interação da irradiação com a amostra, que não são estudados pelos programas utilizados neste trabalho. Em seguida estudaremos o perfil de concentração de soluto na matriz, para comparar os resultados do *Modelo de Heinig* obtidos em [5] com o TRIM e para estimar a concentração mínima de soluto necessária para que haja a nucleação de nanopartículas satélite, resultados que ainda são muito escassos na literatura.

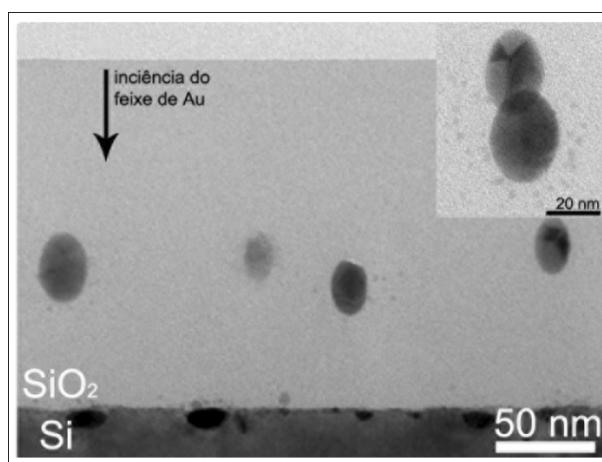


Fig. 3.1: Alongamento das nanopartículas da direção do feixe incidente [2].

As análises e simulações neste trabalho seguem os sistemas presentes em [2] e [5] e, em geral, foram feitas tanto com o TRIM quanto com a TARDISS, para comparação de resultados. Os sistemas simulados seguem esquematizados na Figura 3.2.

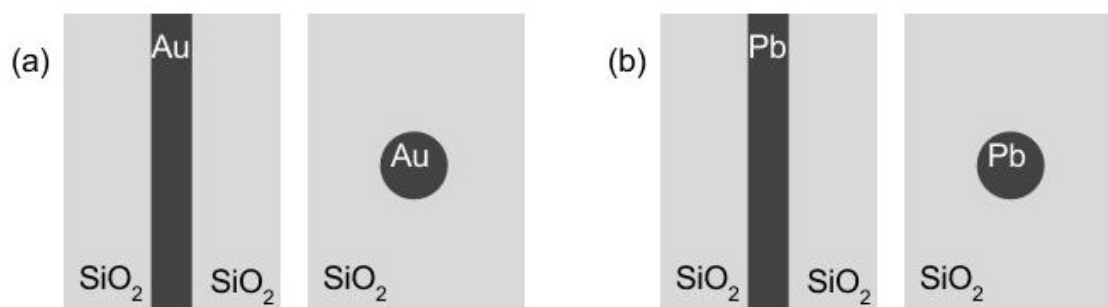


Fig. 3.2: *Esquema das simulações realizadas e estudadas. As primeiras imagens de cada dupla mostram a simulação no TRIM (com filmes) e as segundas a com a TARDISS (com nanopartículas). (a) Sistemas equivalentes aos de [5]; (b) Sistemas equivalentes aos de [2].*

Nestes trabalhos [2, 5] foram utilizados feixes de Au com energia de 4 MeV para a irradiação (em ambos) e o tamanho médio das nanopartículas encontradas em suas amostras tinham raio de aproximadamente 36 Å e 115 Å, respectivamente. Então, nesta monografia, foram estudados sistemas equivalentes através das simulações com o TRIM e com a TARDISS.

3.1 Migração de átomos à matriz

A primeira análise que faremos aqui é estudar se há uma dispersão de intersticiais da nanopartícula com direção favorável, isto é, se efeitos puramente balísticos deformam a nanopartícula na direção do feixe de irradiação. Para isto utilizamos a TARDISS. A Figura 3.3 mostra o sistema de coordenadas que o programa considera e a direção de incidência do feixe para que seja possível compreender as análises que vêm a seguir.

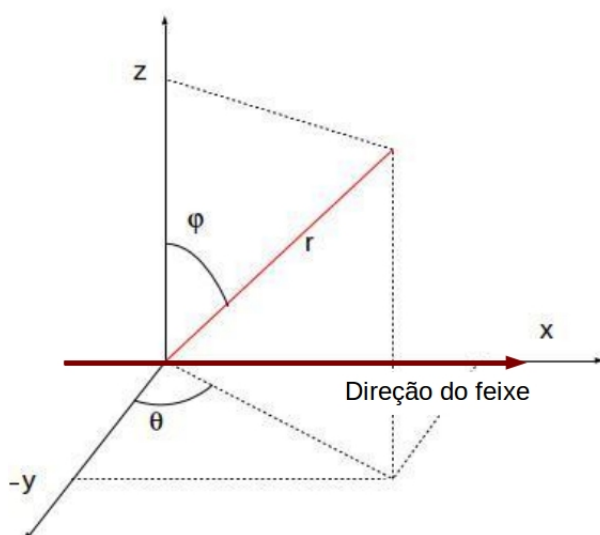


Fig. 3.3: Sistema de coordenadas utilizado em ambos os programas (*TRIM* e *TARDISS*) e direção de incidência do feixe (paralelo ao eixo *X*). Pode-se imaginar o centro da nanopartícula na origem deste sistema.

As Figuras 3.4 e 3.5 mostram a projeção da posição dos intersticiais (átomos do alvo deslocados) para o sistema com uma nanopartícula de Au; nas Figuras 3.6 e 3.7 temos o

mesmo para o Pb, onde a nanopartícula simulada tem um raio inicial de 135 Å.

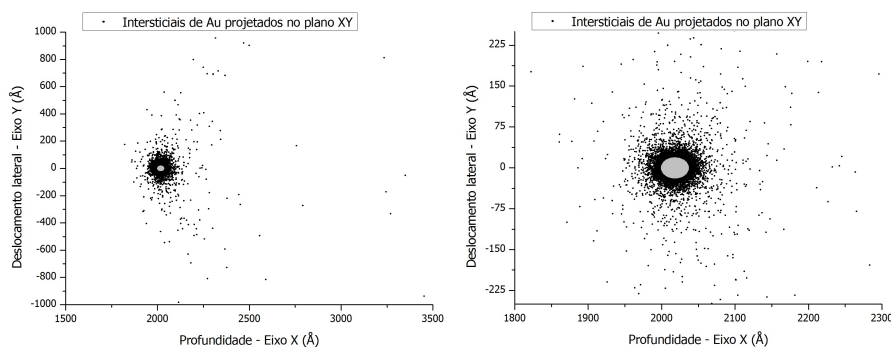


Fig. 3.4: *Projeção dos intersticiais de Au sobre o plano XY. (a) visão geral; (b) zoom sobre região da nanopartícula. Os círculos claros representam a dimensão inicial da nanopartícula (também projetada).*

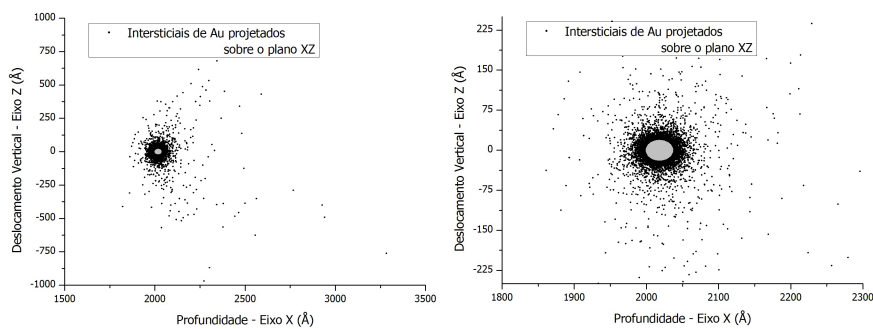


Fig. 3.5: *Projeção dos intersticiais de Au sobre o plano XZ. (a) visão geral; (b) zoom sobre região da nanopartícula. Os círculos claros representam a dimensão inicial da nanopartícula (também projetada).*

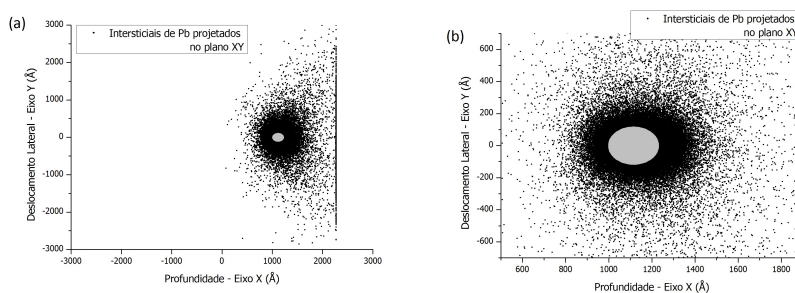


Fig. 3.6: *Projeção dos intersticiais de Pb sobre o plano XY. (a) visão geral; (b) zoom sobre região da nanopartícula. Os círculos claros representam a dimensão inicial da nanopartícula (também projetada). A “linha” que aparece no final de (a) mostra a posição y em que átomos de Pb foram ejetados do alvo, que tem apenas uma espessura total de 2270 Å.*

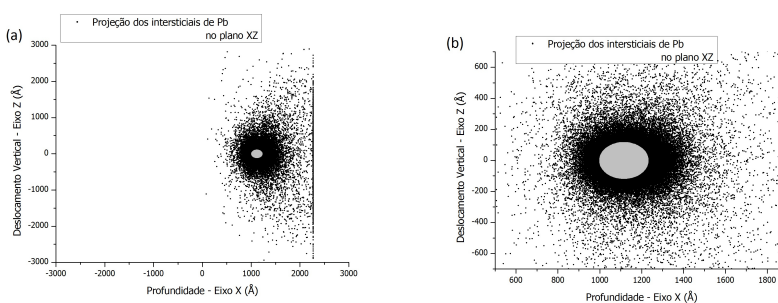


Fig. 3.7: *Projeção dos intersticiais de Pb sobre o plano XZ. (a) visão geral; (b) zoom sobre região da nanopartícula. Os círculos claros representam a dimensão inicial da nanopartícula (também projetada). A “linha” que aparece no final de (a) mostra a posição y em que átomos de Pb foram ejetados do alvo, que tem apenas uma espessura total de 2270 Å.*

Notoriamente há uma grande dispersão dos átomos das nanopartículas, ou seja dos seus intersticiais, não exclusivamente numa região próxima à ela mas sim em toda a matriz. Conseguimos ver que há, sim, uma certa preferência na posição que se encontram os intersticiais, havendo uma maior ocorrência posterior à nanopartícula, o que indica que o feixe a deforma nesta direção. Isto fica mais evidenciado ao olharmos as Figuras 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11, que mostram os desvios angulares das posições dos intersticiais em relação à direção de incidência do feixe (eixo X, na nossa definição) e ao eixo Z, que representa o deslocamento vertical dos átomos. (São os mesmo ângulos descritos na Figura 3.3; para mais detalhes verifique o Apêndice C).

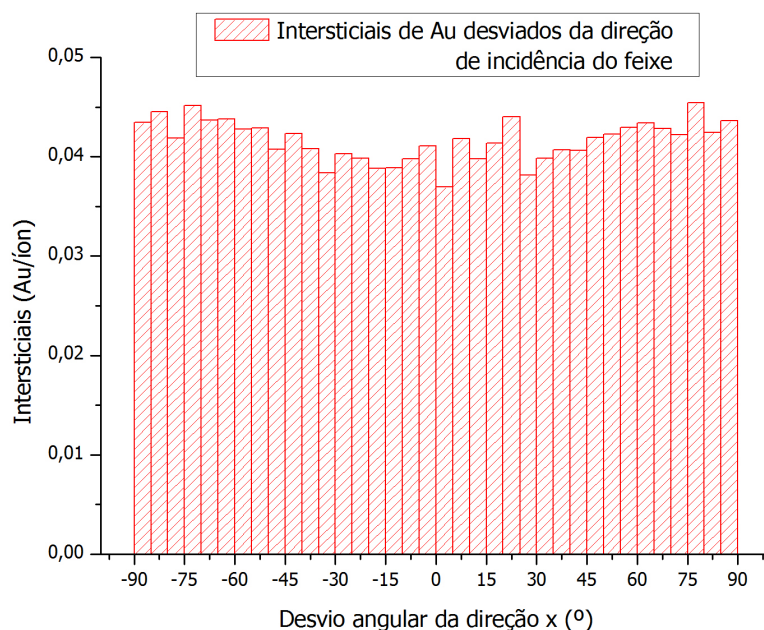


Fig. 3.8: Histograma do desvio angular dos intersticiais de Au em relação à direção de incidência do feixe. Ângulo θ da Figura 3.3.

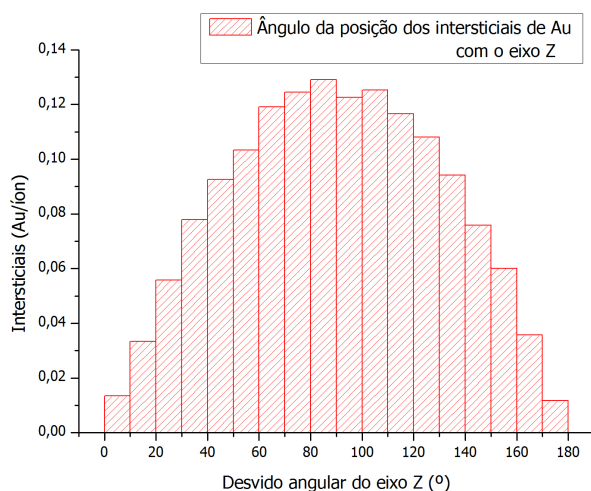


Fig. 3.9: Histograma do desvio angular dos intersticiais de Au em relação ao eixo que mede seu deslocamento vertical (eixo Z). Ângulo ϕ da Figura 3.3.

A diferença entre os histogramas das Figuras 3.8 e 3.9 surge pois um intersticial que se encontre próximo ao plano XY terá um desvio angular de aproximadamente 90° do eixo Z, independente de sua coordenada Y. Portanto se o valor absoluto de sua coordenada Y for grande este intersticial terá um grande desvio angular da direção de incidência do feixe (paralelo ao eixo X), mostrando - então - a razão de haver a diferença na distribuição de intersticiais nestes histogramas. Entretanto, a diferença nos perfis dos desvios angulares para o sistema com a nanopartícula de Au e de Pb surge por dois motivos: a diferença no seu número atômico, influenciando na cascata de colisões e no tamanho das nanopartículas, o que altera a difusão destes intersticiais.

É interessante ver como estes intersticiais se dispersam pela matriz, começando com a

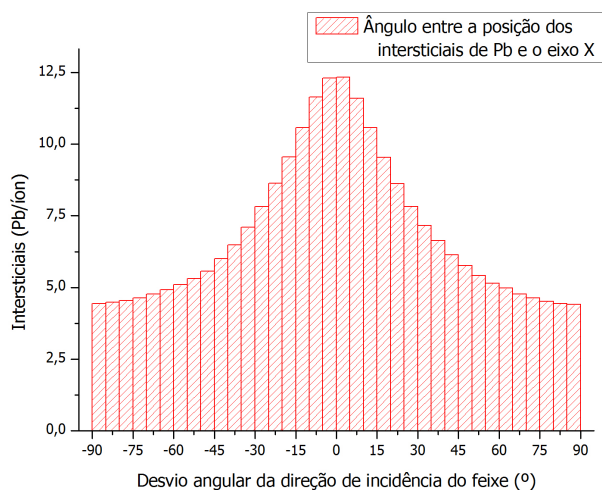


Fig. 3.10: *Histograma do desvio angular dos intersticiais de Pb em relação à direção de incidência do feixe. Ângulo θ da Figura 3.3.*

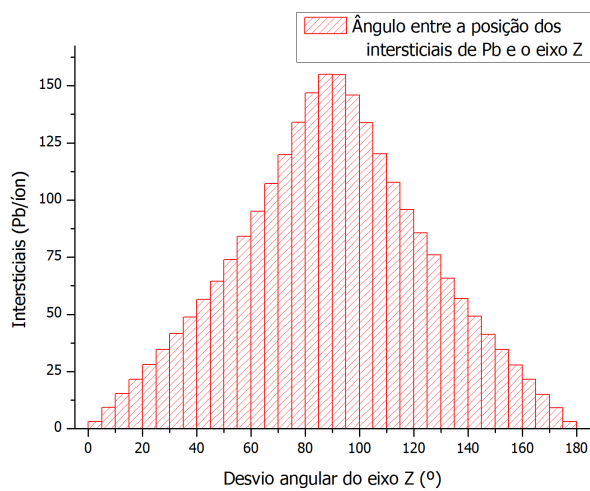


Fig. 3.11: *Histograma do desvio angular dos intersticiais de Pb em relação ao eixo que mede seu deslocamento vertical (eixo Z). Ângulo ϕ da Figura 3.3.*

porcentagem de átomos da nanopartícula que entram em deslocamento e repousam fora dela. A Figura 3.12 ilustra o crescimento do número relativo de intersticiais fora da nanopartícula com a diminuição do seu raio. Um dos fatores que torna as propriedades de nanopartículas tão peculiares é sua alta razão de área de superfície com o volume, que escala proporcionalmente à $1/r$, e isto é claramente visto na Figura 3.12. Também nesta figura está a relação dos intersticiais que foram ejetados de um filme (círculos vazios) em simulações similares às anteriores, porém utilizando o TRIM, onde a relação de área de superfície com o volume escala proporcionalmente à $1/d$, onde d é a espessura do filme. Isto ocorre pois no TRIM não há uma definição da área transversal do alvo, ou seja, ele é infinito em todas as direções com exceção à sua espessura.

Vemos claramente que ambas as distribuições são lineares, porém com uma diferença essencial: sua inclinação. Realizando regressões lineares para estes dados obtivemos os seguintes coeficientes angulares:

$$\alpha_{filme} = 324,5 \text{ \AA}$$

$$\alpha_{NP} = 728,9 \text{ \AA}$$

Ou seja, há uma quantidade de intersticiais fora da nanopartícula que cresce $\sim 120\%$ mais rapidamente com a diminuição do seu tamanho do que no filme. Este resultado é de extrema relevância pois mostra que, não somente a TARDISS apresenta resultados de acordo com o esperado segundo a razão da área de superfície com o volume de uma nanopartícula (que segue uma relação $1/r$), mas também indica que simulações utilizando o TRIM para representar nanopartículas não são adequadas. Vemos ainda que uma partícula grande se

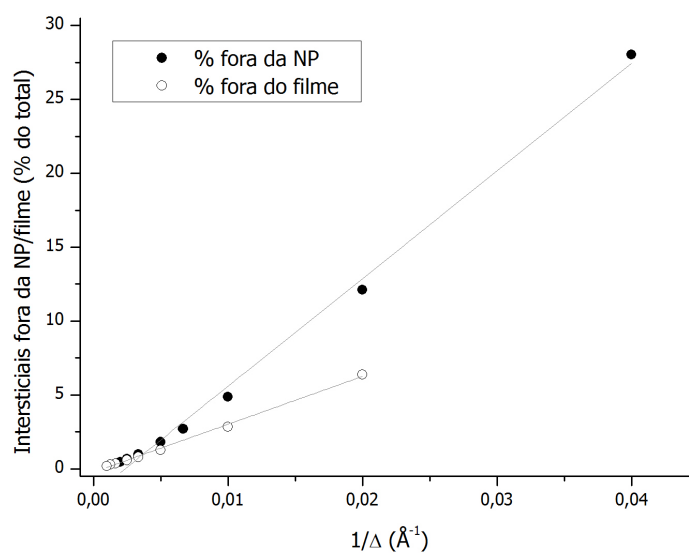


Fig. 3.12: *Porcentagem de intersticiais ejetados da nanopartícula (círculos cheios) e do filme (círculos vazios). O Δ do eixo horizontal representa o raio da nanopartícula ou a espessura do filme, respectivo ao seu círculo equivalente. Os ajustes lineares mostram a tendência do comportamento dos sistemas.*

aproxima do resultado do filme, que pode representar o *bulk*, o que é mais um indício do bom funcionamento da TARDISS.

Agora vamos estudar especificamente como fica a distribuição de intersticiais no entorno do filme e da nanopartícula. Iniciamos esta análise com um sistema equivalente ao de [5], ou seja, uma irradiação com feixe de íons de Au com 4 MeV de energia inicial, uma nanopartícula com diâmetro de 36 Å entre dois filmes de SiO_2 de 2000 Å de espessura. O mesmo foi feito com um filme de 36 Å de espessura usando o TRIM para compararmos os resultados. As Figuras 3.13 e 3.14 mostram a distribuição de intersticiais de Au para a simulação do TRIM e da TARDISS, respectivamente. No filme temos uma migração de 9,4% dos átomos de Au à matriz enquanto na nanopartícula há uma perda de 39,5% de seus átomos para a sílica. **Isto evidencia uma perda de aproximadamente 300% a mais de soluto no caso da nanopartícula em comparação ao filme equivalente.**

Buscando compreender diversos resultados obtidos em [2], também vamos fazer simulações tanto com o TRIM quanto com a TARDISS dos sistemas que foram estudados naquele trabalho. Novamente temos um feixe de Au com energia inicial de 4 MeV, mas agora temos uma nanopartícula de Pb com diâmetro de 230 Å entre dois filmes de SiO_2 com espessura de 1000 Å cada. As Figuras 3.15 e 3.16 mostram a distribuição de intersticiais de Pb para ambas simulações. Vemos que as distribuições são diferentes daquelas encontradas nas Figuras 3.13 e 3.14, não somente pela alteração da espécie do alvo mas também - e principalmente - pela grande diferença de tamanho entre as nanopartículas e filmes, aumentando quase 200 Å seu diâmetro/espessura. Há uma perda de 1,79% dos átomos de Pb do filme à matriz, enquanto

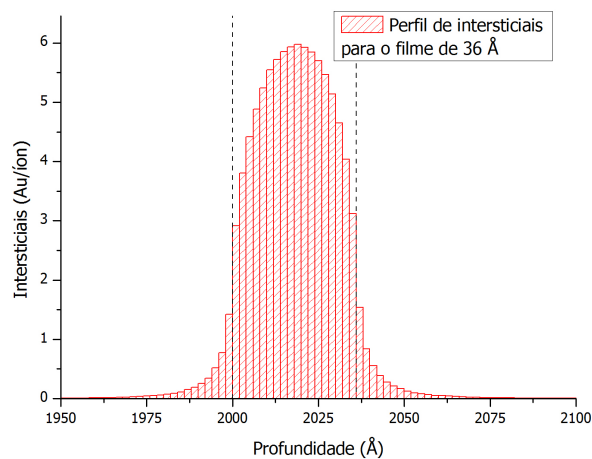


Fig. 3.13: *Histograma dos intersticiais de Au com a profundidade em que se localizam. As linhas tracejadas representam a interface com a matriz.*

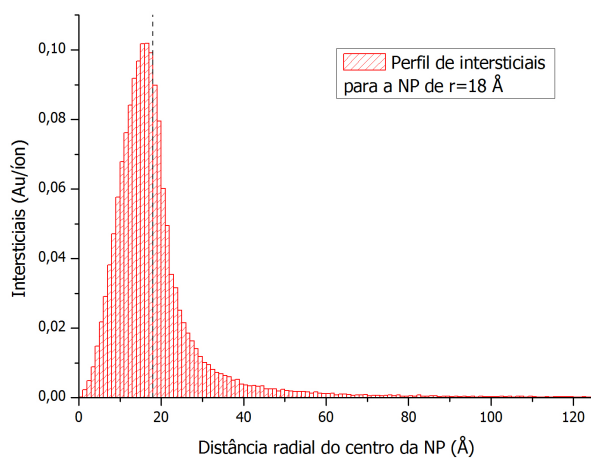


Fig. 3.14: *Histograma dos intersticiais de Au com sua distância radial do centro da nanopartícula. A linha tracejada representa a interface com a matriz.*

na nanopartícula a perda é de 5,84%. **Vemos uma migração de aproximadamente 200% mais átomos no caso da partícula em relação ao *bulk***, o que corrobora o resultado da Figura 3.12. Com todos os resultados já mostrados até aqui vemos que estudar nanopartículas através de um filme fino com o TRIM não é uma aproximação razoável.

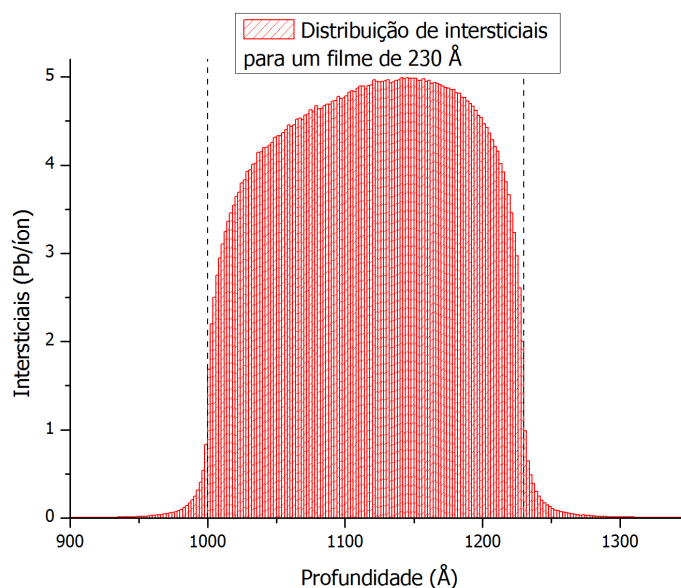


Fig. 3.15: *Histograma dos intersticiais de Pb com a profundidade em que se localizam. As linhas tracejadas representam a interface com a matriz.*

3.2 Concentração de soluto na matriz

Em seguida, então, estudamos a concentração de soluto no entorno do filme e da nanopartícula, visando a simulação feita em [5] e os resultados experimentais de [2, 5]. Queremos estudar a concentração mínima para a formação de nanopartículas satélites, e

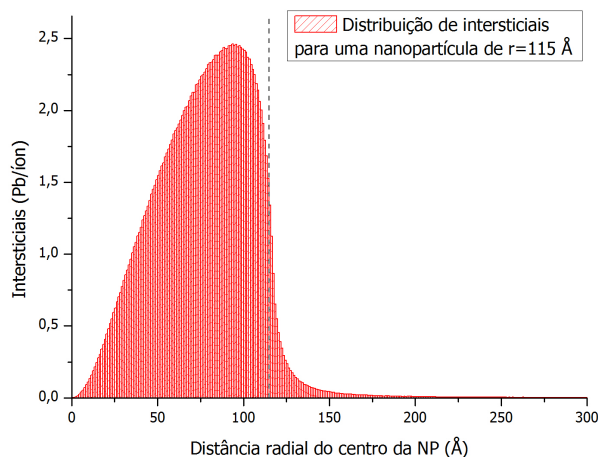


Fig. 3.16: *Histograma dos intersticiais de Pb com sua distância radial do centro da nanopartícula. A linha tracejada representa a interface com a matriz.*

para isso utilizamos a fluência mínima para que isso ocorra (obtida experimentalmente) para que - a partir da distribuição de intersticiais - tenhamos a concentração do material da nanopartícula (ou filme) na matriz à sua volta. As fluências mínimas para a formação de satélites é [2, 5]:

$$\Phi_{Au} = 1,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} = 0,16 \text{ \AA}^{-2} \quad (3.1)$$

$$\Phi_{Pb} = 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} = 0,6 \text{ \AA}^{-2} \quad (3.2)$$

Lembre que a irradiação em ambos casos é com um feixe de Au; o índice se refere ao sistema que está recebendo a irradiação. É importante notar que os perfis de concentração que estudamos aqui são dos intersticiais dos átomos alvo, ou seja, átomos da nanopartícula

deslocados devido às cascatas de colisão geradas pela irradiação. As concentrações obtidas são adicionais àquela concentração de soluto que já está dissolvido na matriz previamente à irradiação, portanto os dados calculados não representam as concentrações para que ocorra a nucleação de nanopartículas, mas sim as concentrações que foram somadas àquelas presentes na matriz.

Concentração de Au

As Figuras 3.17 e 3.18 mostram o perfil de concentração de intersticiais para os sistemas com Au. Notamos que o início da curva na Figura 3.18 (nanopartícula) tem um pico muito bem definido, mas ele é apenas uma flutuação estatística intrínseca à simulação, e que pode ser contornada realizado uma simulação com mais tempo, ou seja, com um número maior de íons incidentes do feixe de Au. Como nosso foco aqui não é estudar aquela região (próxima ao centro da nanopartícula), não foi necessário nos preocupar com este problema. Vemos nessas figuras uma grande diferença na curva que descreve o perfil de soluto da nanopartícula e do filme - mais um fator que indica que o TRIM não é um bom programa para a simulação de irradiação de nanopartículas.

Na Figura 3.19 vemos melhor os dois perfis de concentração do Au que migrou à matriz. (Nesta imagem os dados referentes à nanopartícula foram adaptados para que pudéssemos enxergar melhor a diferença entre as curvas). Note que imediatamente após a interface com a matriz (indicada pela linha tracejada) há uma concentração maior de soluto no caso da nanopartícula, porém o decaimento é mais rápido, fazendo com que aproximadamente 4 Å

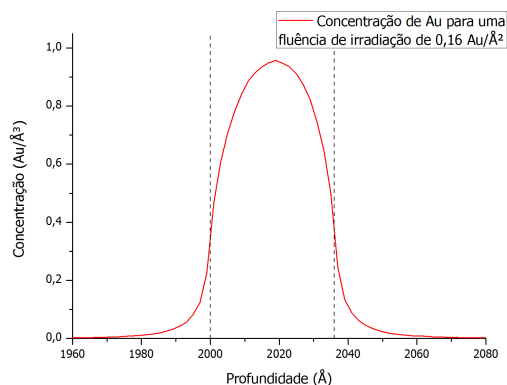


Fig. 3.17: Perfil de concentração dos intersticiais de Au na profundidade da amostra (simulação do TRIM) com a fluência dada pela Equação 3.1. As linhas tracejadas indicam a interface entre o filme e a matriz.

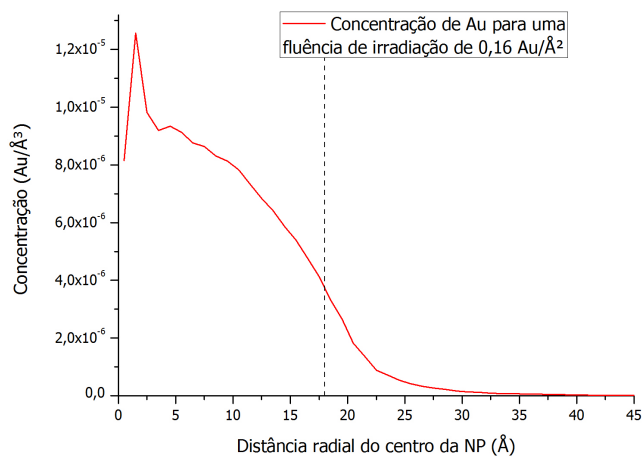


Fig. 3.18: Perfil de concentração dos intersticiais de Au ao se afastar do centro da nanopartícula (simulação da TARDISS) com a fluência dada pela Equação 3.2. A linha tracejada representa a interface com a matriz.

após a interface a concentração de Au no caso do filme já seja maior do que no caso da nanopartícula. Uma diferença que se mantém até que ambas concentrações cheguem a zero, o que ocorre em alcances muito diferentes.

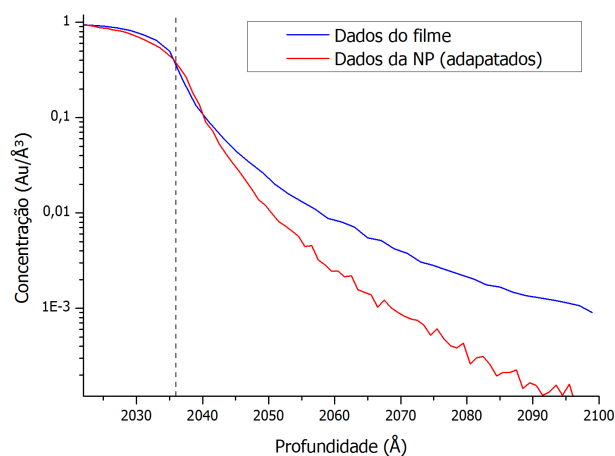


Fig. 3.19: Comparação dos perfis de concentração de intersticiais Au para as simulações do TRIM e da TARDISS. Os dados da nanopartícula foram ajustados para melhor comparação. A linha tracejada representa a interface com a matriz.

Em [5] o *Modelo de Heinig* foi utilizado para avaliar a dissolução da nanopartícula na matriz, sendo utilizada a Equação 2.28, uma aproximação da Eq.2.27, e uma simulação do TRIM. Utilizaremos neste trabalho o modelo sem aproximar a equação e faremos o ajuste num resultado da TARDISS. Para compararmos melhor os resultados, o ajuste nesta monografia será feito sobre a mesma região que em [5]. Os resultados encontrados para o

mixing rate e o livre caminho médio dos átomos em [5] foram:

$$\bar{q} \approx 2,7 \text{ \AA}^{-1}$$

$$\bar{\lambda} \approx 7 \text{ \AA}$$

O ajuste que fizemos neste trabalho está mostrado na Figura 3.20 e tem os seguintes resultados:

$$q \approx 9,39 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$$

$$\lambda \approx 9,21 \text{ \AA}$$

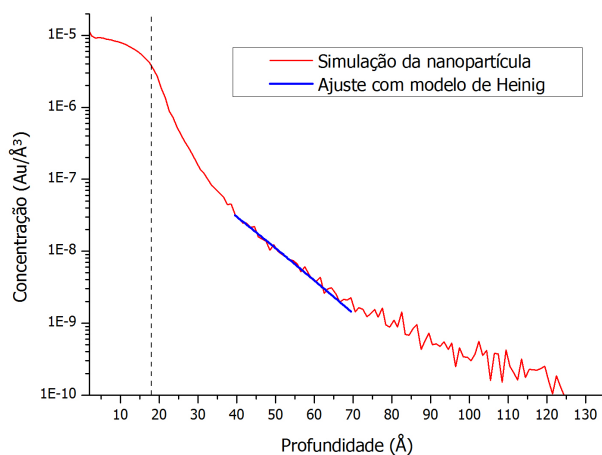


Fig. 3.20: Ajuste da Equação 2.27 do Modelo de Heinig para comparação com a simulação feita com o TRIM em [5]

Os valores obtidos no ajuste feito aqui concordam com os outros resultados que obtivemos, sobre o perfil de concentração dos intersticiais de Au. Lembrando que o *mixing rate*

mede o quão difusa fica a interface da nanopartícula com a matriz, um valor mais baixo significa que ela está mais localizada e bem determinada. Podemos ver isto também na Figura 3.19, onde há uma concentração alta de Au logo após ao que era a interface da nanopartícula antes da irradiação, mas que decai rapidamente. Em contrapartida, no filme existe uma maior diluição dos átomos de Au na matriz, o que ocasiona um *mixing rate* alto. Já esperávamos encontrar os livres caminhos médios da mesma ordem de grandeza nas duas simulações, uma vez que todos os átomos envolvidos nas colisões e a energia inicial do feixe incidente são os mesmos.

Com o resultado apresentado na Figura 3.20 podemos estimar a concentração mínima de soluto (Au) para que haja a nucleação de nanopartículas satélite. Em [5] podemos ver, sob a fluência de $0,16 \text{ \AA}^{-2}$, satélites afastados $\sim 60 \text{ \AA}$ da borda da nanopartícula. Para tal distância temos, segundo nossas simulações (Figuras 3.17 e 3.18), as seguintes concentrações de nucleação:

$$C_N^{filme} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$$

$$C_N^{NP} = 3,2 \times 10^{-10} \text{ \AA}^{-3}$$

ou seja, uma concentração 10^7 vezes menor na simulação com a TARDISS daquilo estimado utilizando o TRIM.

Concentração de Pb

Agora vamos estudar o sistema descrito na Figura 3.2(b), com uma nanopartícula de Pb com diâmetro de 230 \AA que está entre dois filmes de SiO_2 de 1000 \AA cada. As Figuras 3.21

e 3.22 mostram o perfil de concentração de Pb para as duas simulações realizadas: TRIM e TARDISS, respectivamente. Transformamos os dados da simulação em uma concentração através da fluência de irradiação mínima para que houvesse nucleação de partículas satélite.

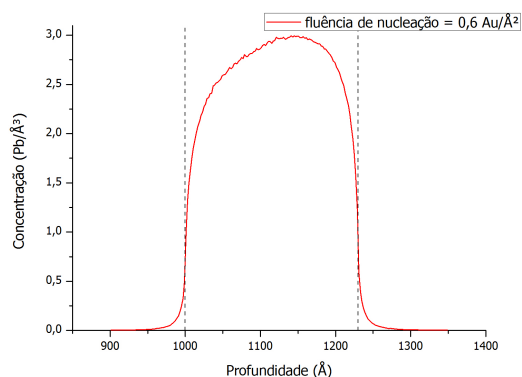


Fig. 3.21: *Perfil de concentração dos intersticiais de Pb na profundidade do alvo. As linhas tracejadas indicam a interface entre o filme e a matriz.*

Vemos que nestas simulações a concentração de intersticiais de Pb para a nanopartícula e o filme segue um perfil muito diferente, inclusive dentro do filme (ou da nanopartícula). A Figura 3.23 mostra estes perfis juntos - com os dados da nanopartícula adaptados para podermos visualizar melhor as duas curvas - e vemos que a grande maioria dos átomos de Pb ejetados da nanopartícula estão muito perto da sua interface original. A concentração destes intersticiais cai muito rapidamente. Por outro lado, no filme, a concentração de Pb demora mais a cair, apresentando valores muito maiores em distâncias equivalentes à borda da nanopartícula.

Sob estas condições experimentais podemos encontrar nanopartículas satélite em uma

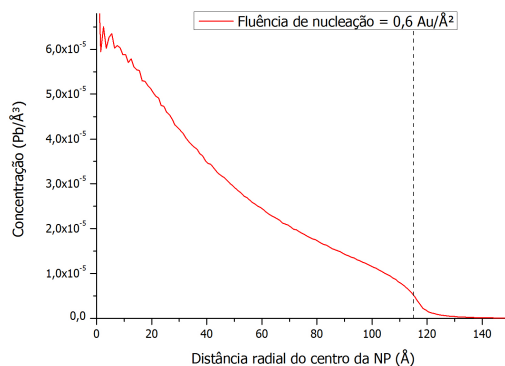


Fig. 3.22: Perfil de concentração dos intersticiais de Pb com a distância do centro da nanopartícula. A linha tracejada indica a interface entre a nanopartícula e a matriz.

distância de ~ 100 Å da interface da nanopartícula com a matriz, como vemos na Figura 3.24.

Para tais distâncias podemos estimar a concentração necessária de soluto para que ocorresse a nucleação destes satélites, tanto na simulação do filme como na da nanopartícula. Eis o que encontramos baseados na Figura 3.23 para o filme e na Figura 3.25 para a nanopartícula:

$$C_N^{filme} = 3,7 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$$

$$C_N^{NP} = 6,7 \times 10^{-9} \text{ \AA}^{-3}$$

O que mostra uma diferença de 10^{-6} vezes na concentração estimada pela simulação da TARDISS em relação a do TRIM, o que concorda com o resultado obtido para o sis-

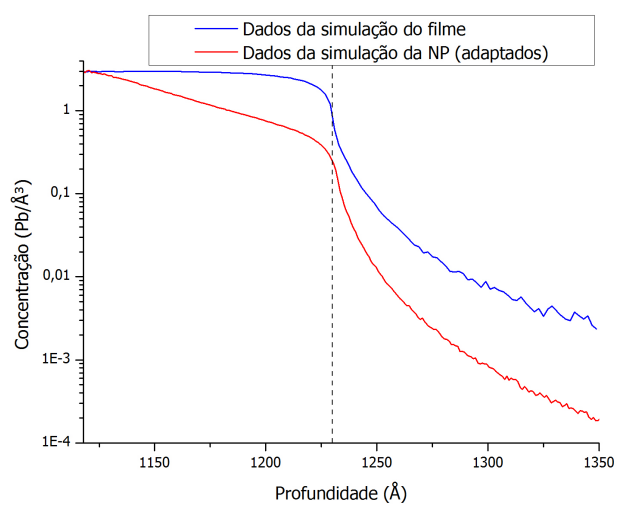


Fig. 3.23: Comparação dos perfis de concentração de Pb para as simulações com o TRIM e com a TARDISS. Os dados da nanopartícula foram adaptados para que pudéssemos comparar melhor as duas curvas. A linha tracejada representa a interface com a matriz.

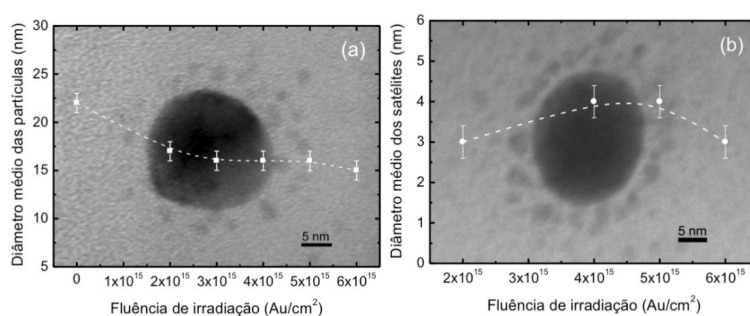


Fig. 3.24: Os gráficos mostram o diâmetro médio das partículas (a) de Pb e seus satélites (b) em função da fluência de irradiação, realizadas *in-situ* num Microscópio Eletrônico de Transmissão, como parte do trabalho em [2]. Aqui estamos interessados em ver as micrografias no fundo dos gráficos, onde podemos ver satélites se afastando aproximadamente 100 Å da borda da nanopartícula.

tema de Au estudado anteriormente. Vemos que simulações com o TRIM superestimam a concentração de soluto no entorno da nanopartícula.

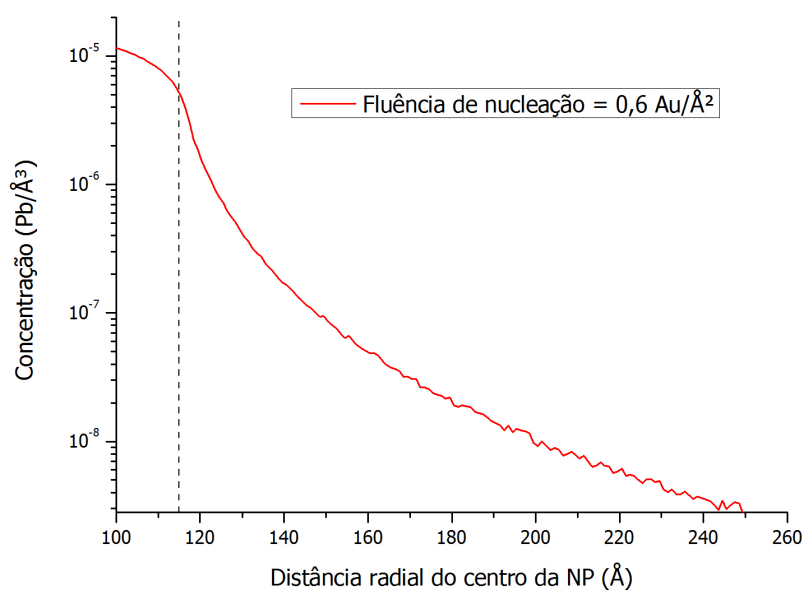


Fig. 3.25: Mesmo gráfico que o da Figura 3.22, porém em escala logarítmica e com um aumento na região fora da nanopartícula, para podermos estudar a concentração de soluto naquela região.

Capítulo 4

Conclusão

Esta monografia teve como principal objetivo criar uma ferramenta que possibilitasse estudar os defeitos de uma irradiação num alvo contendo nanopartículas. Para tal, modificamos o TRIM, criando a TARDISS, uma adaptação que permite que um dos alvos na amostra tenha uma estrutura esférica, possibilitando a compreensão da influência balística de um feixe de íons sobre uma nanopartícula.

Visando compreender o funcionamento do TRIM, estudamos o modelo de *Aproximação de Colisões Binárias* com um potencial interatômico Coulombiano blindado, o *Potencial ZBL*. Foi necessário estudar a interação do TRIM com o usuário e seu arquivo de saída, para então personalizar novos arquivos de saída e poder realizar uma análise mais completa da simulação.

Apresentamos aqui uma noção básica do que é o *Modelo de Heinig*, uma vez que ele é utilizado na literatura para a interpretação de resultados computacionais [5]. Assim, foi possível fazer estas análises baseadas nas nossas simulações.

Visando uma avaliação do funcionamento da TARDISS e buscando compará-la com

resultados experimentais conhecidos [2, 5], apresentamos diversos resultados sobre a distribuição de intersticiais sob influência de uma irradiação iônica, sempre comparando com o TRIM para determinar as diferenças devido às novas condições de contorno impostas pela TARDISS. Desde o primeiro teste já tivemos um resultado surpreendente: ver que processos puramente balísticos iniciam a deformação da nanopartícula, alongando-a na direção do feixe. Depois vimos que a relação $1/r$ da razão entre a área de superfície de uma esfera e seu volume é seguida pela TARDISS, mostrando que seus resultados têm significado físico referente à nanopartículas e vimos que as simulações com filmes seguem uma relação não equivalente àquela de uma esfera. Neste mesmo gráfico (Figura 3.12) já vemos que quanto maior é uma nanopartícula, seu comportamento mais se aproxima daquele de um filme, que pode ser considerado como material massivo (*bulk*). Ou seja, suas propriedades físicas deixam de corresponder aos de um sistema nanométrico.

Em seguida estudamos a concentração de soluto adicionada à matriz após a irradiação da nanopartícula (ou filme) para podermos estudar as condições mínimas em que começa a ocorrer a nucleação de nanopartículas satélite. Os resultados encontrados são bastante impactantes, pois vemos que o perfil de concentração de soluto é muito diferente para os dois sistemas simulados aqui (filme *versus* nanopartícula), e que essa concentração adicional ao entorno da nanopartícula está sendo superestimada quando simulada com o TRIM, em até 7 ordens de grandeza.

Na aplicação do *Modelo de Heinig* vimos que o cálculo realizando aproximações nas equações e utilizando o TRIM resultaram num valor do parâmetro que mede a diluição da

nanopartícula no meio (*mixing rate*) 6 ordens de grandeza maior do que o resultado obtido sem aproximar a equação, utilizando a TARDISS para a simulação.

Por fim, exploramos ainda uma estimativa de um dado ainda não conhecido na literatura: a concentração mínima para a nucleação de partículas de Pb. Utilizando a TARDISS estimamos em um valor de $6,7 \times 10^{-9} \text{ \AA}^{-3}$, 10^6 vezes menor do que com o TRIM.

A TARDISS é uma adaptação de um programa muito útil e apresenta boa parte da sua versatilidade. Mas com suas implementações permite que fatores inéditos sejam estudados computacionalmente. Neste trabalho não esgotamos todas as suas possibilidades de simulações e análises. Pode-se estudar as vacâncias geradas dentro de um certo material, os intersticiais que contaminam uma nanopartícula, etc. Basta ter criatividade e pensar nas possíveis formas de utilizar a TARDISS e seus resultados para o estudo da influência balística de um feixe de íons em uma nanopartícula.

Bibliografia

- [1] , Krasheninnikov, A. V. and Nordlund, K., *J. Appl. Phys.*, **107**, 071301 (2010); *doi:* **10.1063/1.3318261**.
- [2] Luce, F.P., *Estabilidade de nanopartículas em sílica: efeitos térmicos e de irradiação com elétrons e íons energético*, Tese de Doutorado, UFRGS (2012).
- [3] Rizza, G., et al., *Phys. Rev. B*, **76**, 245414 (2007).
- [4] Kellermann, G., Craievich, A.F., *Phys. Rev. B*, **67**, 085405 (2003).
- [5] Ramjauny, Y., *A model system to give an insight into the behaviour of gold nanoparticles under ion irradiation*, Tese de Doutorado, Ecole Polytechnique, Palaiseau (2010).
- [6] Azevedo, G.M., *Estudo do poder de freamento de He, Li, Eu e Bi canalizados em alvos de Si cristalino*, Tese de Doutorado, UFRGS (2000).
- [7] Eckstein, W., *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*, 1ª Edição, Springer-Verlag, New York, 1991.

-
- [8] Marion, J.B., Thornton, S.T., *Dinâmica Clássica de Partículas e Sistemas*, Tradução da 5ª Edição, Cengage Learning, São Paulo, 2011.
- [9] Demtroder, W., *Atoms, Molecules and Photons*, 1ª Edição, Springer, Berlin, 2005.
- [10] Gibbons, J.M., *Ion Implantation in Semiconductors - Part II: Damage Production and Annealing*, *IEEE*, **vol.60, n9**, (1972).
- [11] Chandler, R., *Random Number Generation*, <http://www.ucl.ac.uk/~ucakarc/work/randgen.html>, Acessado em 19/11/2012.
- [12] Zinoviev, A.N., *Interaction Potential for Modeling of Ion-Surface Scattering*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **volume 269, issue 9**, (2011).

Capítulo 5

Apêndices

Apêndice A

Utilização do programa TRIM

O TRIM foi testado em uma plataforma LINUX (Ubuntu), com o compilador `fort77` (outros testados que não funcionaram de forma apropriada foram o `gfortran` e o `g77`). Ao rodar o programa é perguntado ao usuário se ele gostaria de utilizar as últimas configurações simuladas ou fazer uma nova. Em seguida, caso seja feita uma nova configuração, será necessário optar entre fazer um cálculo de danos (utilizado nesse trabalho) ou com *sputtering*. Depois se escolherá o feixe: energia (keV), número atômico, massa atômica (podendo escolher um valor padrão digitando 0), número de íons incidentes, número de elementos-alvo e a semente do gerador de números aleatórios (podendo escolher um valor padrão). Então se define a posição inicial do feixe (use zero para iniciar fora da amostra), o ângulo de incidência do feixe na amostra, a largura do canal para o histograma que será gerado na saída, a energia de ligação interatômica, a energia de ligação de superfície e a energia de (*corte de*) deslocamento (energia mínima para um átomo se mover na matriz). Para todas essas entradas pode-se escolher valores padrão. A partir de agora começa a definição dos alvos, primeiro pela sua espécie (número atômico, massa, energia de ligação, energia de ligação de superfície e energia de deslocamento - podendo escolher valores padrão para todos menos para o número atômico). Em seguida decide-se a configuração dos filmes que compõem a amostra: espessura (em Å), densidade (g/cm^3 , mas podendo escolher um valor padrão), e a fração de quantos átomos-alvo têm naquele filme (por exemplo, para SiO_2 seria 1 e 2,

caso essa fosse a ordem na definição dos elementos-alvos). Para terminar a configuração de entrada basta colocar uma sequência de zeros (a quantidade é avisada pelo programa). Em seguida começam os cálculos das cascatas de colisões e dos defeitos. Basta esperar. No final da simulação o programa cria um arquivo de saída com todos os dados e histogramas sobre a simulação.

Apêndice B

Modificação elementar no código do TRIM para a TARDISS

A parte essencial do código do TRIM que foi alterada é na seleção de qual camada e qual átomo-alvo um projétil vai encontrar. Esta é a parte do código original destinada a isto (FORTRAN77):

```
c***** first: determine layer #ll (where ion moves)
      190 ll=0
c  200 ll=ll+1 !original statements
c      if(x.gt.xx(ll)) goto 200
```

onde ll indica a camada que vai ser encontrada, x é a profundidade do projétil (único parâmetro para a seleção da camada-alvo no TRIM) e $xx(ll)$ é a profundidade do fim da camada ll .

A alteração desta parte foi o que possibilitou a simulação de uma nanopartícula na TARDISS. Eis o código resultante (FORTRAN77):

```
c***** L A Y E R   W H E R E   I O N   M O V E S *****
! CONDITION TO BE INSIDE THE NANOPARTICLE OR NOT:
!SPHERE EQUATION: (x-a)**2 + (y-b)**2 + (z-c)**2 = (radius)**2
```

```
!the center is C=(a,b,c)

!HERE : C=(tt/2,0,0) // RADIUS = dx(2)/2

IF ( ((x-(tt/2.))**2 + y**2 + zet**2) .LE. ((dx(2)/2.))**2 ) THEN !INSIDE!

ll=2 !the layer to be considered=2

j=4 !species = the element of the np

ELSE !OUTSIDE THE NANOPARTICLE!

CALL RAN(IRAND,rr1,rr2,rr3) !aleatory number

IF (x.GT.(tt/2.)) THEN !in the final part of the sample

ll=3

IF (rr1.LE.(1./3.)) THEN !probability of species in SiO2

j=2 !p(Si)=1/3

ELSE

j=3 !p(O)=2/3

ENDIF

ELSE !inside the first half of the sample

ll=1

IF (rr2.LE.(1./3.)) THEN !probability of species in SiO2

j=2 !p(Si)=1/3

ELSE

j=3 !p(O)=2/3

ENDIF
```

```
ENDIF
```

```
ENDIF
```

```
C*****
```

onde, além dos mesmos termos de antes, temos as posições y e zet (deslocamento lateral e vertical, respectivamente) do projétil, $dx(2)$ que é o diâmetro da nanopartícula, j é a espécie do átomo alvo, uma chamada ao gerador de números aleatórios ($IRAND$ é a semente e $rr1$, $rr2$ e $rr3$ são saídas normalizadas). Também foi necessário implementar uma modificação equivalente a esta em outra parte do programa, mas o objetivo aqui era mostrar o tipo de implementação que a TARDISS faz e o TRIM não.

Apêndice C

Programas adjacentes para facilitar a análise de dados

Os arquivos de saída não separam os dados pelas espécies dos átomos-alvo, por isso foram desenvolvidos dois programas adjacentes para serem executados após o TRIM ou a TARDISS que facilitam a análise dos dados. Estes programas têm essencialmente a mesma função, separar os arquivos de saída da simulação em outros cujas espécies dos átomos estejam discriminadas. A separação resulta nas seguintes saídas: arquivos com o prefixo **[RI]** contém os dados dos intersticiais de cada átomo-alvo, o prefixo **[RR]** está nos arquivos com as recombinações que ocorreram na simulação (em alguns há os *Pares de Frenkel* e em outros as *Substituições de Watkins*). E, por fim, arquivos com **[V+R]** no nome têm os dados das vacâncias junto com as substituições. A espécie de cada átomo está descrita no sufixo do título dos arquivos (seguindo o mesmo código numérico de anteriormente). No caso dos arquivos com recombinações está especificado a espécie de qual átomo foi substituído por qual (*replaced by*). Os dados dos íons incidentes não são separados por estes programas.

A diferença entre estes dois programas que fazem a separação dos arquivos de saída é que um deles apenas os separa (como descrito acima), preservando a informação sobre as coordenadas cartesianas de cada evento enquanto o outro transforma os dados para coordenadas esféricas relativas ao centro da nanopartícula, logo é necessário indicar a posição x (profundidade) do seu centro na entrada do programa. As coordenadas esféricas são definidas como na Figura C.1.

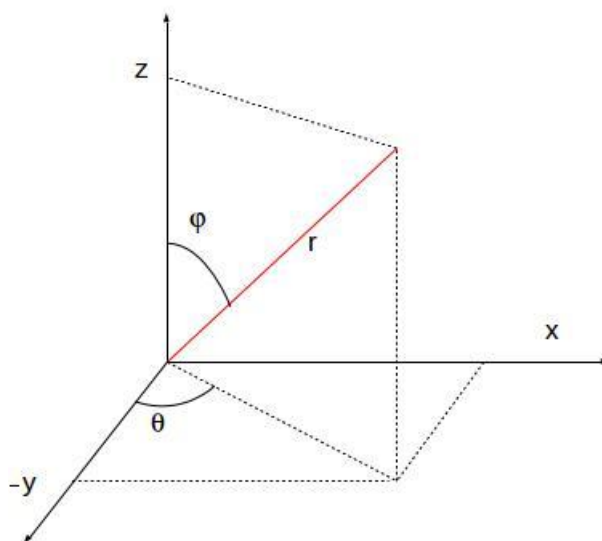


Fig. C.1: Definição das coordenadas esféricas relativas ao centro da nanopartícula (na origem deste sistema).

A distância do evento (vacância, substituição, intersticial) em relação ao centro da nanopartícula é dada pela variável r , o ângulo θ é entre a direção \hat{x} (de incidência do feixe) e a projeção de \vec{r} (vetor que conecta o centro da nanopartícula e a posição r do evento) no plano XY , com domínio de $[-\pi/2, \pi/2]$, enquanto o ângulo ϕ é entre \vec{r} e o eixo Z , tendo domínio de $[0, \pi]$.

Com os dados gerados de cada simulação podem ser feitas diversas análises. Nos focaremos aqui em estudar os átomos que são ejetados da nanopartícula (seus intersticiais) devido a irradiação incidente na amostra. Isto será feito no capítulo a seguir.