

*Universidade Federal do Rio Grande do Sul*

*Instituto de Física*

**Estudo de difusão de In e Pd em  $\alpha$ -Ti utilizando a técnica  
de espectrometria de retroespalhamento de Rutherford e  
Canalização\***

*Márcio Ronaldo Farias Soares*

*Dissertação realizada sob a orientação do professor  
Dr. Moni Behar e apresentada ao Instituto de Física  
da UFRGS em preenchimento final dos requisitos  
para a obtenção do título de Mestre em Física.*

*Porto Alegre, Novembro de 1998.*

---

\* Trabalho parcialmente financiado pela Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

*Aos meus Pais  
e à Paula.*

## ***Agradecimentos***

*Ao professor Dr. Moni Behar, pela orientação, atenção e discussões.*

*Ao Dr. Rodolfo A. Pérez, pela amizade e pelos ensinamentos quanto à preparação das amostras, tratamento de dados e o convívio agradável.*

*Ao meu irmão Dr. Marcos R. Soares, por me avisar onde eu estava me metendo.*

*Ao Dr. Jorge Kaschny, Dr. Marcos Vasconcellos e Paulo Emanuel G. C. e Silva Jr. pelo valoroso convívio, amizade e cafezinho.*

*A todo professor deste Instituto que trabalha com dignidade, profissionalismo e principalmente respeito àqueles a quem ele ensina.*

*Ao corpo técnico do Laboratório de Implantação Iônica: Agostinho Bulla, Clodomiro Castello, Paulo Borba, André Luis do Prado e Luis Henrique pela paciência e presteza.*

*Aos funcionários da biblioteca do Instituto de Física em especial ao “Zé” - José Menote Aquino, Sílvia Rossi e Jaqueline Trombin pela disposição e amizade, sem esquecer da Xerox do Brasil S.A.*

*Aos colegas de grupo: Julio César Martini, Daniel Baptista, Eduardo Moreira, Uilson Sias e Gustavo Azevedo pelo agradável convívio.*

*Aos “sócios” da M215, Günther “guta” Johaness Lewczuk Gerhardt, Emerson “sônico” Luis de Santa Helena, Lúcio Minoru Tozawa e Nelson Vera Villamizar pela grande amizade, discussões e ao “espírito humano” destas pessoas.*

*Ao pessoal da M201, Gabriel Simon, Arlei Borba, Lúcio Farenzena, Hércules Borges, Odilon Giovannini, Ney Lemke, Rosalvo Miranda, Adriano Pinto pela amizade e às discussões “político-científicas” frente ao café e a vasta literatura bibliográfica daquela sala.*

*Enfim, dedico a todas aquelas pessoas, que de seus trabalhos, surpreendem agradavelmente a todos.*

## RESUMO

O objetivo da presente dissertação é o estudo de difusão de In e Pd na matriz de  $\alpha$ -Ti. O interesse deste estudo baseia-se na investigação sistemática, realizada pelo grupo de Implantação Iônica, de difusão de impurezas substitucionais em  $\alpha$ -Ti com o fim de determinar uma relação entre tamanho, valência e solubilidade e os respectivos coeficientes de difusão.

Considerações de tamanho, diferença de valência e solubilidade indicam que o In deverá difundir substitucionalmente. Por outro lado, não está claro qual será o mecanismo de difusão do Pd, pois a sua solubilidade não é muito alta e seu raio atômico é menor que o da matriz. A dependência do coeficiente de difusão desses dois elementos com a temperatura foi estudada entre 823 e 1073 K no caso do In, e entre 673 e 1073 K no caso do Pd. Em ambos os casos, a técnica de RBS foi utilizada para determinar os perfis de concentração. Esta técnica tem uma alta resolução em profundidade (tipicamente 10 nm), o que permite a determinação das baixas difusividades esperadas no presente experimento ( $D \leq 10^{-17} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ). Adicionalmente, utilizamos para o caso do Pd a técnica de canalização, com a finalidade de determinar o grau de substitucionalidade dos átomos de Pd, tanto imediatamente após a implantação, quanto depois de efetuados os recozimentos e, portanto, determinar o mecanismo de difusão do mesmo em  $\alpha$ -Ti.

No caso do In, os coeficientes de difusão seguem uma lei de Arrhenius com parâmetros de difusão  $Q = (260 \pm 10) \text{ kJ/mol}$  e  $D_0 = (2,0 \pm 1,3) \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , valores estes, típicos de um comportamento difusivo substitucional. No entanto, para o Pd, os coeficientes de difusão também seguem um comportamento tipo Arrhenius, com  $Q = (264 \pm 9) \text{ kJ/mol}$  e  $D_0 = (2,8 \pm 1,3) \times 10^{-3} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Quando se comparam os resultados do Pd com outros substitucionais, tais como Pb, Au, Sn e In, os resultados indicam que o Pd é um difusor rápido, porém mais lento que os intersticiais do tipo Fe, Co ou Cu. Por outro lado, os experimentos de canalização indicam que no intervalo de temperatura estudado, 30% dos átomos de Pd ficam em posição intersticial na rede. Isto é um forte indício de que o mecanismo de difusão é do tipo misto.

## ABSTRACT

The objective of this work is to complete the systematic study done by the Ion Implantation group by investigating the diffusion of substitutional atoms in  $\alpha$ -Ti. This research was done in order to establish a correlation between the size, difference of valence and eventually the mass and the corresponding diffusion coefficients of the solutes in  $\alpha$ -Ti. With this aim in the present study we investigated the In and Pd diffusion in  $\alpha$ -Ti.

Size, mass and difference of valence considerations indicate that In should diffuse in a substitutional way. On the other hand there are no clear indications if that holds for Pd, since its solubility is not high and its atomic radius is smaller than the host. The temperature dependence of the diffusion coefficients was studied in a temperature interval between 823 and 1073 K for In and 673 and 1073 K for Pd. In both cases the Rutherford backscattering technique (RBS) was used in order to determine diffusion coefficients as low as  $10^{-17} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . In addition we have used for Pd case the channeling technique in order to determine the substitutional or interstitial character of the Pd atoms in the  $\alpha$ -Ti matrix.

For In, it is shown that the diffusion coefficients follow an Arrhenius behavior with the following parameters:  $D_0 = (2.0 \pm 1.3) \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  and  $Q = (260 \pm 10) \text{ kJ/mol}$  values typical of a substitutional mechanism. For Pd the diffusion coefficients also follow an Arrhenius law with  $D_0 = (2.8 \pm 1.3) \times 10^{-3} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  and  $Q = (264 \pm 9) \text{ kJ/mol}$ . When compared the present Pd results with other ones corresponding to substitutional atoms like Au, Sn, In, Hf, Zr etc. It is concluded that Pd is a faster diffuser, however slower than the classical interstitial ones like Fe, Co and Cu. In addition the channeling experiments show that after each annealing process, 30% of the Pd atoms are at interstitial sites of the  $\alpha$ -Ti matrix. Both features are strong indications that Pd diffuses via a mixed mechanism.

## INTRODUÇÃO

O estudo de difusão é de grande importância em muitos ramos da ciência e da tecnologia. Em geral, está relacionada a mudanças ocorridas em metais quando lhes é fornecido calor, podendo ser ativada por outros agentes, tais como: radiações, deformações mecânicas e campos eletromagnéticos. Por isso, a difusão é um processo importante a ser considerado em tecnologias de preparação de materiais. Difusão em sólidos, essencialmente, significa migração de partículas, estando intimamente relacionada com a criação e migração de defeitos (impurezas, vacâncias, intersticiais, etc.) onde, da migração destes defeitos, pode-se acarretar significativas modificações nas propriedades físicas de um material.

O interesse no estudo de difusão de impurezas em elementos do tipo IVB da tabela periódica (Hf, Zr, Ti), é devido a estes metais serem de grande interesse tecnológico e industrial (materiais estratégicos). Tomamos como exemplo o Zr, material base em ligas utilizadas como invólucro de elementos combustíveis em reatores de Urânio natural e água pesada (Zircaloy 2 e 4, Zr-Nb) e para tubos de pressão em reatores tipo CANDU (Zr-Nb). Já o Ti, é largamente usado como material de revestimento (TiN), apresentando excelentes propriedades físicas como dureza, alto ponto de fusão e uma boa condutividade térmica e elétrica.

Os elementos Hf, Zr, Ti apresentam algumas características similares, como a existência de uma estrutura *bcc* (fase  $\beta$ ) a altas temperaturas e uma estrutura *hcp* (fase  $\alpha$ ) a baixas temperaturas. Possuem também, semelhanças quanto a propriedades eletrônicas e termofísicas. Diversos estudos de autodifusão e difusão de substitucionais foram realizados para fase  $\beta$ , mostrando algumas peculiaridades, como uma forte curvatura associada à representação de Arrhenius [1] indicando um comportamento difusional *anômalo* (ver capítulo II).

Quanto a fase  $\alpha$ , menos estudada, deve-se basicamente ao fato de que esta fase é estável a baixas temperaturas ( $T \leq 900^\circ C$ ). Os coeficientes de autodifusão e difusão de elementos substitucionais, neste intervalo de temperatura, são esperados serem menores que  $10^{-17} m^2 s^{-1}$ , fato que reduz fortemente o número de técnicas de análises convencionais utilizáveis devido à baixa resolução em profundidade das mesmas (alguns  $\mu m$ ).

Mais recentemente com o uso da técnica de retroespalhamento de Rutherford (RBS), tornou-se possível medir as difusividades de uma série de elementos substitucionais em  $\alpha$ -Ti. Esta técnica possui uma boa resolução em profundidade ( $\sim 10$  nm), sendo possível medir perfis de concentração de impurezas a profundidades relativamente próximas a superfície (ver capítulo III).

Os primeiros estudos de autodifusão em  $\alpha$ -Zr, realizados por Horváth et al. [2] em 1984, mostraram que a difusão seguia um comportamento não-linear do tipo observado na fase  $\beta$ . Imediatamente se levantou a questão, se esta difusão anômala era devida a fatores extrínsecos (difusão por dislocações, influência de impurezas, etc) ou fatores intrínsecos, como a formação de fases metaestáveis perto da temperatura de transição  $\beta \rightarrow \alpha$ . Portanto, em 1986, iniciou-se um trabalho sistemático de colaboração entre o grupo de Implantação Iônica e o Departamento de Materiais da Comissão Nacional de Energia Atômica (Argentina), a fim de estudar esta questão. Deste modo, se estudou a difusão de Hf em  $\alpha$ -Zr, e Hf, Au, Pd, Sn em  $\alpha$ -Ti. Em todos estes casos, observou-se um comportamento tipo Arrhenius com parâmetros  $Q$  e  $D_0$  característicos de uma difusão substitucional. Com exceção do Sn, todas as retas de Arrhenius estão muito próximas umas das outras, sendo que para uma temperatura fixa, a diferença entre o coeficiente de difusão é menor que uma ordem de grandeza. Porém, não é possível estabelecer uma relação entre o tamanho do átomo difundente, a sua massa e os coeficientes de difusão medidos.

Portanto, a realização deste trabalho está baseada em duas finalidades: primeiro, completar o estudo de difusão de impurezas em  $\alpha$ -Ti utilizando íons mais leves que o Sn. Desta forma podemos estabelecer se o Sn, que aparentemente é o difundente mais lento estudado até o momento, é uma exceção ou se isto se verifica para os outros metais; segundo, tentar estabelecer uma sistemática entre os coeficientes de difusão e os parâmetros típicos dos difundentes, tais como os já mencionados, raio atômico, massa ou valência do difundente. Para este fim, escolhemos dois elementos mais leves que o Sn: In e Pd. Ambos apresentam similaridades, tais como raio atômico (In,  $r = 0,1663$  nm; Pd,  $r = 0,1376$  nm; Ti,  $r = 0,1462$  nm) [3,4] e diferentes valências (In, 3; Pd, 6; Ti, 4).

O Pd em particular é um caso interessante a ser estudado. A solubilidade calculada por Murray et al. [5] poderia apontar um comportamento tanto intersticial como substitucional. Seu raio atômico é semelhante ao de Ti, sugerindo, portanto, um comportamento difusivo

substitucional. Finalmente, a diferença de valência não nos dá uma indicação clara do tipo de difusão esperado. Portanto, podemos estar em presença tanto de uma difusão substitucional, intersticial, ou mista.

Esta dissertação está organizada em cinco capítulos e dois apêndices, distribuídos da seguinte forma: o primeiro capítulo apresenta alguns aspectos relacionados com a teoria geral da difusão, apresentando as suas equações básicas, derivadas de um ponto de vista fenomenológico e posteriormente a partir de considerações microscópicas. No segundo capítulo, mostramos um panorama geral dos estudos de difusão de impurezas em elementos IVB da tabela periódica, juntamente com os conceitos de difusão normal e difusão anômala em metais. No terceiro capítulo, é apresentado um resumo sobre o conceito de interação de íons com a matéria, juntamente com os princípios físicos das técnicas de implantação iônica, RBS e canalização. O quarto capítulo se detém aos procedimentos, condições experimentais e os resultados obtidos tanto na difusão do In como do Pd em  $\alpha$ -Ti. Estudos de canalização foram realizados para a difusão de Pd com o fim de verificar o grau de substitucionalidade ou intersticialidade destes átomos em  $\alpha$ -Ti. Por fim, a discussão e a conclusão deste trabalho são apresentadas no quinto e último capítulo.



# ÍNDICE

Resumo	i
Abstract	ii
Introdução	iii

## Capítulo I: *Teoria Geral da Difusão*

1.1- Introdução	1
1.1.1- Primeira Lei de Fick	1
1.1.2- Segunda Lei de Fick	2
1.1.3- Soluções mais Comuns da Segunda Lei de Fick a $D$ constante	3
1.2- Soluções para $D$ Variável	7
1.2.1- Transformação Boltzmann-Matano	7
1.3- Coeficientes de Difusão: Definições para Diferentes Condições Físicas	9
1.3.1- Coeficiente de Autodifusão	10
1.3.2- Coeficientes de Heterodifusão ou Químicos	10
1.3.3- Relações entre Diferentes Coeficientes de Difusão	12
1.4- Teoria Atômica de Difusão	14
1.4.1- Movimento Aleatório e o Coeficiente de Difusão	14
1.4.2- Movimento Aleatório em Três Dimensões	17
1.4.3- Principais Mecanismos de Difusão	18
1.4.4- Identificação do Mecanismo de Difusão	21
1.5- Dependência do Coeficiente de Difusão com a Temperatura	23
1.6- Coeficiente de Correlação ou Fator de Correlação	26

## Capítulo II: *Difusão em Elementos IVB da Tabela Periódica*

2.1- Introdução	31
2.2- Difusão Normal	31
2.2.1- Autodifusão	32
2.2.2- Heterodifusão	33
2.3- Difusão Anômala	33
2.3.1- Fatores Extrínsecos	34
2.3.2- Fatores Intrínsecos	34
2.4- Difusão em Elementos IVB	36
2.5- Resultados pré-existentes de Difusão em $\alpha$ -Ti	39

## Capítulo III: *Interação de Íons com a Matéria e Técnicas Experimentais*

3.1- Introdução	41
3.2- Processos de Perda de Energia	41
3.3- Implantação Iônica	43
3.3.1- Distribuição Espacial de Íons Implantados	44
3.3.2- Danos Produzidos por Implantação Iônica	46
3.4- Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	47
3.4.1- Princípio da técnica	47
3.4.2- Conceitos Físicos Fundamentais	48
3.4.3- Instrumentação	55
3.4.4- Aplicação ao Estudo de Difusão em Sólidos	56
3.5- Canalização	58
3.5.1- Conceitos Básicos de Canalização	58

## Capítulo IV: *Procedimentos Experimentais e Resultados*

4.1- Preparação das Amostras	64
4.2- Implantações e Recozimentos	65
4.3- Análise de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	66
4.4- Resultados da Difusão de In em $\alpha$ -Ti	68
4.5- Resultados da Difusão de Pd em $\alpha$ -Ti	74
4.5.1- Experimentos de Difusão	74
4.5.2- Experimentos de Canalização	75

## Capítulo V: *Discussão e Conclusões*

5.1- Discussão	84
5.1.1- Sistema In-Ti	84
5.1.2- Sistema Pd-Ti	89
5.2- Conclusões	93

## APÊNDICES:

Apêndice A: Poder de Freamento Nuclear e Eletrônico e o Potencial ZBL	95
Apêndice B: Polimento das Amostras	103
Apêndice C: Publicações Relacionadas com Esta Dissertação	104

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126
----------------------------	-----

# CAPÍTULO I

## Teoria Geral da Difusão

### 1.1 Introdução

Ao adicionarmos uma determinada quantidade de soluto a uma solução homogênea, a tendência é desse soluto distribuir-se de forma a anular o gradiente de concentração inicial. Esse fenômeno ocorre porque o sistema está em busca do seu estado termodinâmico de equilíbrio, conforme o princípio de maximização da entropia. Neste capítulo vamos introduzir sucintamente a teoria geral da difusão, com o objetivo de identificar as quantidades de significado físico mensuráveis, bem como a relação destas com parâmetros físicos específicos. O coeficiente e os mecanismos de difusão serão discutidos neste trabalho para os casos específicos de difusão de In e Pd em  $\alpha$ -Ti. Um tratamento mais detalhado, sobre a Teoria da Difusão, pode ser encontrado nas referências [6,7,8].

#### 1.1.1 Primeira Lei de Fick

Existe uma relação empírica e fenomenológica entre o fluxo de matéria e o gradiente de concentração que é denominada *Primeira Lei de Fick*. Toda a informação de interesse físico do problema pode ser concentrada numa constante de proporcionalidade  $D$ , que é chamada de coeficiente de difusão ou difusividade. Por exemplo, para o caso de um sistema onde o eixo  $x$  pode ser tomado como sendo paralelo ao gradiente de concentração, a relação entre a densidade de fluxo ( $J$ ), ao longo daquela direção, e o gradiente de concentração pode ser escrito como

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

A relação acima, conhecida como *Primeira Lei de Fick*, se justifica plenamente com base no conhecimento empírico, onde se obtém que o coeficiente de difusão independe do gradiente de concentração, sendo o sinal negativo na eq. (1.1) originário do fato de que o fluxo de matéria é no sentido oposto ao do gradiente de concentração.

Em uma rede cristalina de simetria cúbica, o coeficiente de difusão terá o mesmo valor em todas as direções, isto é, a estrutura é dita ser isotrópica em  $D$ . Em geral, o coeficiente de difusão é mais bem descrito por um tensor. Com isso, a eq. (1.1) torna-se uma expressão matemática mais geral da Primeira Lei de Fick:

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

### 1.1.2 Segunda Lei de Fick

Quando o transporte de matéria não se encontra em um estado estacionário, isto é, se a concentração varia com o tempo, a eq. (1.1) embora válida, não é uma forma conveniente para análise experimental, pois medidas de fluxo são difíceis de serem feitas. Para relacionarmos parâmetros experimentais que sejam mais facilmente mensuráveis, é necessário considerarmos a condição de conservação de matéria, que pode ser escrita em termos da equação diferencial

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

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

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

Esta relação pode ser generalizada para três dimensões, como

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

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

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

ou, considerada unidimensionalmente, como

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

A solução da equação de Fick depende das condições de contorno em  $x$  e da condição inicial em  $t$ . Veremos a seguir, alguns dos casos mais comuns.

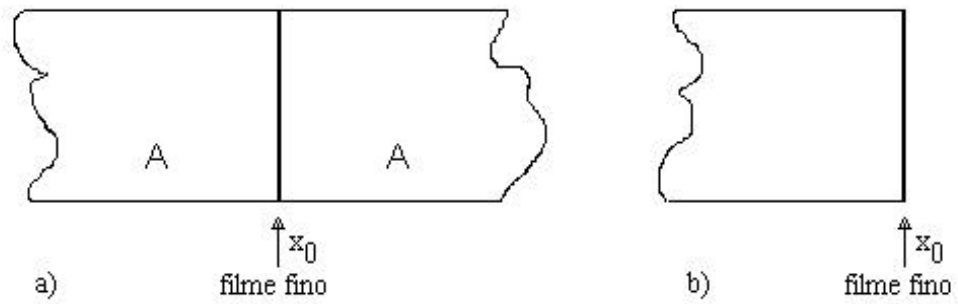
### 1.1.3 Soluções mais Comuns da Segunda Lei de Fick a $D$ constante

Abordaremos aqui alguns exemplos de soluções simples a fim de ilustrar a cinemática da difusão. As soluções exemplificadas são aquelas que iremos utilizar no presente trabalho, ou aquelas de solução facilmente derivada.

Desejamos determinar a concentração como função de posição e tempo, isto é,  $c(x, t)$ . Nos limitaremos a casos unidimensionais onde a relação a resolver será a eq. (1.7).

#### i) Solução para um Filme Fino ou Fonte Finita.

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



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

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

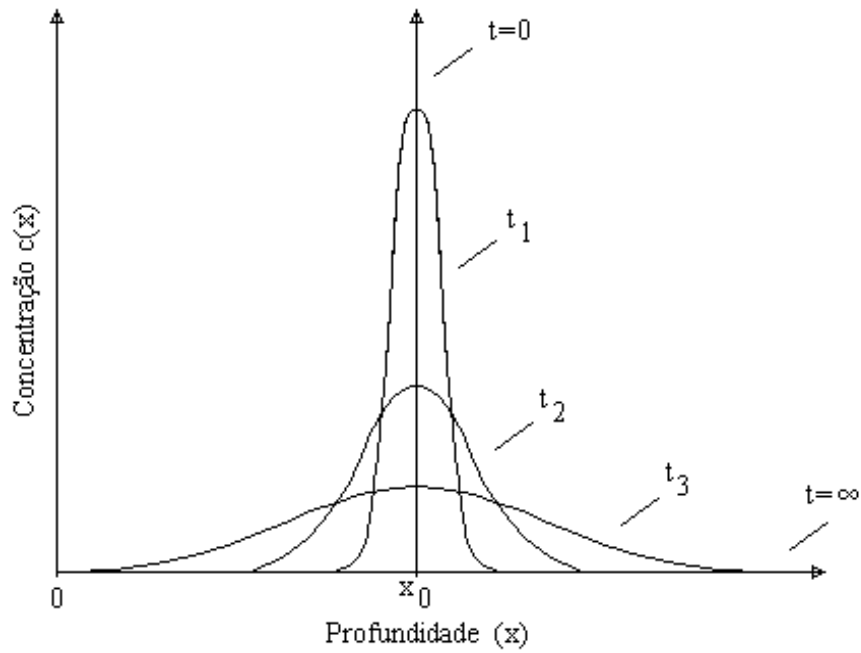
$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow \infty} c(x,t) = \lim_{x \rightarrow -\infty} c(x,t) = 0 \\ c(x,0) = \mathbf{ad}(x - x_0) \end{aligned}, \quad (1.8)$$

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

A solução analítica para essa condição, é uma gaussiana [1]:

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

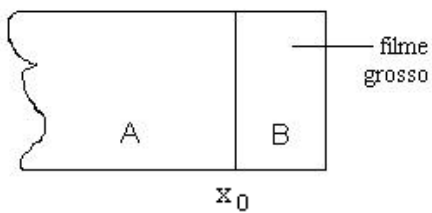
A expressão (1.9), a menos de um fator 1/2, é também referida como solução para um filme fino evaporado na superfície de um substrato, de acordo com a figura 1.1b. Como ilustração da situação representada na figura 1.1a, a solução da eq. (1.9) é representada graficamente na figura 1.2 abaixo a diferentes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



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

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

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



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

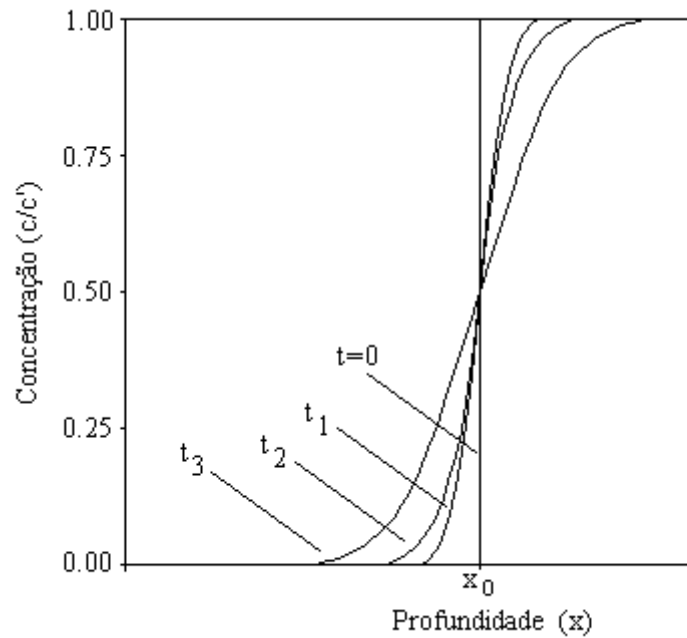
**Fig. 1.3: Elemento B depositado sobre A.**

onde H é a função de Heaviside. A solução obtida é [6]

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



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



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

### iii) Solução a Composição Superficial Constante.

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

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

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

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

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

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

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

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

## 1.2 Soluções para $D$ Variável

O coeficiente de difusão pode variar com a composição, uma vez que existe um gradiente de concentração, significando que  $D$  muda com a posição ao longo da amostra. Teríamos então que resolver uma equação de Fick não linear, onde a solução pode se tornar difícil e eventualmente ter que ser resolvida numericamente.

### 1.2.1 Transformação Boltzmann-Matano

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

$$-\frac{\mathbf{h}}{2} \frac{\mathcal{I} c}{\mathcal{I} \mathbf{h}} = \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I} \mathbf{h}} \left( D \frac{\mathcal{I} c}{\mathcal{I} \mathbf{h}} \right). \quad (1.16)$$

Considere então, o problema descrito pelas condições de contorno (1.10) a  $D$  variável. Uma vez que a concentração é constante em  $x > 0$  e  $x < 0$ , as condições de contorno podem ser escritas inteiramente em termos da variável  $\mathbf{h}$ , onde

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

Integrando a eq. (1.16) em  $\mathbf{h}$ , levando em conta que a concentração  $c$  é função só de  $\mathbf{h}$ , chegamos a

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

Uma vez que, um perfil de concentração é sempre obtido para um dado tempo fixo, podemos então fatorar  $t$  em  $\mathbf{h}$

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

com

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

Avaliando então a eq. (1.19) em  $c' = c_0$ , obtemos:

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

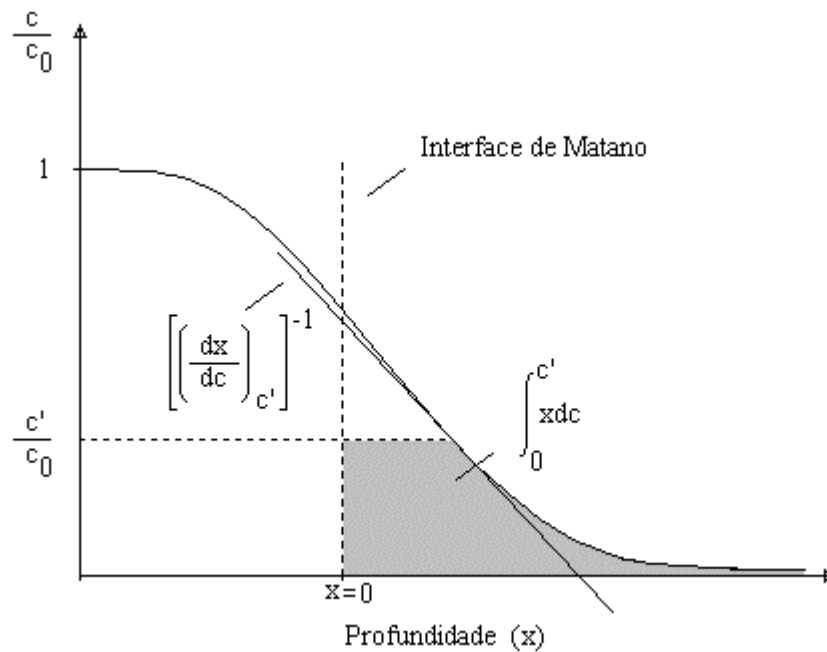
uma vez que

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

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

$$D(c') = -\frac{1}{2t} \left( \frac{dx}{dc} \right)_{c'_0} \int_{c'_0}^{c'} x dc. \quad (1.23)$$

Na figura. 1.5, estão relacionados todos os conceitos necessários para a determinação do valor de  $D$  na eq. (1.23). Este método foi primeiramente usado por Matano.



**Fig. 1.5: Interface de Matano.**

### 1.3 Coeficientes de Difusão: Definições para Diferentes Condições Físicas

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

### 1.3.1 Coeficiente de Autodifusão

Considere um sistema onde a concentração de átomos  $c$  do mesmo elemento químico da matriz, é tal que  $\nabla c \rightarrow 0$ . Considere também que esses átomos possam ser marcados de alguma forma, como por exemplo, pelo fato de serem radioativos. De acordo com a Primeira Lei de Fick, temos

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

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

Podemos citar como exemplo a difusão de um filme fino de  $^{95}\text{Zr}$  em  $\alpha\text{-Zr}$  [2], e,  $^{44}\text{Ti}$  em  $\alpha\text{-Ti}$  [9]. Costuma-se também chamar de autodifusão, a difusão de um elemento A em uma liga  $\text{A}_x\text{B}_y$ , entretanto, os coeficientes de autodifusão na substância pura e na liga serão diferentes.

### 1.3.2 Coeficientes de Heterodifusão ou Químicos

#### i) Coeficiente de Heterodifusão a Diluição Infinita.

Existindo uma concentração  $c_i$  de átomos de um elemento A diferente do da matriz B, tal que  $\nabla c_i \rightarrow 0$ , temos

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

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

O nome coeficiente de difusão de traçador tem como origem à técnica usual pela qual o coeficiente de difusão a diluição infinita é medido, a chamada técnica de radiotraçador.

Contudo, o coeficiente de difusão a diluição infinita pode ser também determinado por outras técnicas, tais como espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), reação nuclear (NRA), ou espectrometria de massa de íon secundário (SIMS).

Como exemplo de estudo experimental de difusão e determinação do coeficiente de difusão à diluição infinita, podemos exemplificar citando alguns estudos na literatura, como o estudo de difusão de Al em  $\alpha$ -Zr e  $\alpha$ -Hf [10] ou a difusão de um filme fino de Hf depositado sobre  $\alpha$ -Zr [11].

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

### ii) Coeficiente de Difusão Mútua ou Interdifusão.

Se colocarmos uma amostra de um elemento A em contato com outro elemento B, ambos possuindo solubilidade sólida infinita um no outro e, havendo fornecimento de energia suficiente para ativar a difusão, dar-se-á início ao processo de mistura destes componentes. Considerando  $j_i$  ( $i = A, B$ ) o fluxo da componente  $i$  com relação a um referencial fixo à “borda da amostra” e se o processo de difusão ocorrer na direção  $x$ , então, pela Primeira Lei de Fick, temos

$$j_i \equiv -\tilde{D} \frac{dc_i}{dx}, \quad (1.26)$$

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

As amostras referidas acima não necessitam ser monoelementares. Em geral, são ligas de diferentes composições do tipo  $A_xB_y/A_mB_n$ . Como exemplo, podemos citar o estudo de difusão em um sistema formado de duas camadas de ligas amorfas de composições diferentes de Ni e Zr: a-Ni<sub>33</sub>Zr<sub>67</sub>/a-Ni<sub>61</sub>Zr<sub>39</sub> [12].

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

### iii) Coeficiente de Difusão Próprio ou Intrínseco.

A mobilidade de cada componente pode ser caracterizada pelo chamado *coeficiente de difusão próprio ou intrínseco*. No caso particular em que os coeficientes de difusão próprio de

todos os componentes serem iguais, então, o coeficiente de difusão próprio coincidirá com o coeficiente de difusão mútua, caso contrário, cada plano da rede na região de difusão move-se com relação a um referencial fixo (do laboratório). A rede move-se como um todo no sentido do componente de maior coeficiente de difusão próprio.

Podemos relacionar o fluxo  $j'_i$  da componente  $i$  no referencial de laboratório, com o fluxo  $j_i$  num referencial móvel de velocidade  $v$  igual à velocidade da rede, através da expressão

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

onde  $c_i$  é a concentração do  $i$ -ésimo componente.

Definimos  $D_i$ , o coeficiente de difusão próprio do  $i$ -ésimo componente observado no referencial móvel, por

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

A fim de esclarecer melhor este conceito, Shewmon [7] faz uma analogia com a situação resultante de se derramar uma certa quantidade de tinta em um rio. A velocidade da rede corresponderia à velocidade do rio, o coeficiente de difusão mútua corresponderia àquele medido em um referencial fixo, tal como a margem do rio, enquanto o coeficiente de difusão próprio corresponderia ao coeficiente de difusão medido em um referencial que se move com velocidade  $v$  igual a do rio (como um barco à deriva nesse rio).

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

### 1.3.3 Relações entre Diferentes Coeficientes de Difusão

É importante relacionar os diferentes tipos de coeficientes de difusão, pois, caso possa ser medido um tipo de coeficiente de difusão consiga-se eventualmente determinar os outros.

Consideramos inicialmente a relação entre  $\tilde{D}$  e  $D_i$ . Para isso, partimos da eq. (1.27) que nos dá o fluxo em um referencial móvel e do princípio de conservação de matéria dado por uma equação de continuidade para cada um dos componentes A e B de uma liga binária. Consideramos também que o volume molar da liga seja independente da composição, o que implicaria na conservação da concentração total da liga, ou seja  $c = cte$ , onde  $c = c_A + c_B$ . Se essas considerações forem válidas, a relação entre a velocidade global de arraste  $v$  de um plano de concentração fixa e os coeficientes de difusão próprios, será [7]:

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

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

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

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

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

Outra relação importante é a que liga o coeficiente de difusão a diluição infinita  $D_i^T$  e o coeficiente de difusão intrínseco  $D_i$  [7]:

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

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

Tratamos até o momento a difusão de um ponto de vista macroscópico e fenomenológico, obtendo relações de validade geral bem como as leis de Fick e as definições de diferentes tipos de coeficientes de difusão, proporcionando uma melhor visão do problema.



## 1.4 Teoria Atômica de Difusão

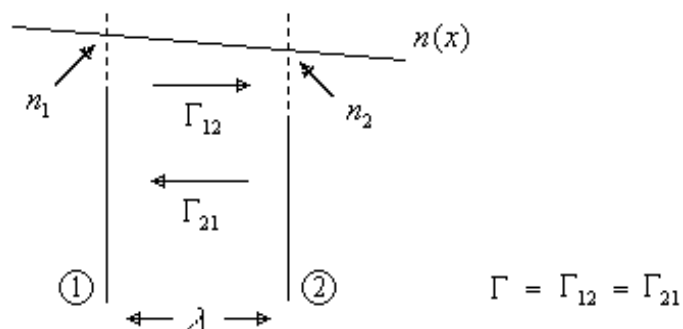
O objetivo, agora, é relacionar parâmetros microscópicos com os parâmetros macroscópicos definidos nas seções anteriores. Assim, pode-se chegar ao estudo de processos atômicos envolvendo uma variedade de reações em sólidos, como o estudo de defeitos ou interações entre átomos.

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

### 1.4.1 Movimento Aleatório e o Coeficiente de Difusão

Dado um número de saltos por unidade de tempo e a distância média de salto, o problema é determinar o quão longe e em que ponto uma partícula irá estar, partindo de um ponto inicial arbitrário após um grande número de saltos. Este problema é denominado movimento aleatório ou *random walk*.

Considere um caso simples de difusão unidirecional - figura 1.6 - restringindo o fluxo de átomos a saltos entre dois planos adjacentes 1 e 2 em uma rede cristalina de espaçamento interplanar  $l$ .



**Fig. 1.6: Modelo simplificado de difusão unidirecional.**

Tomando  $n_1$  como o número de átomos difundentes por unidade de área no plano 1 e  $n_2$  no plano 2, se cada átomo salta em média  $\Gamma$  vezes por segundo, o número de átomos saltando para fora do plano 1 em um período de tempo  $dt$  será  $n_1\Gamma dt$ . Desde que, metade destes átomos irão saltar para a direita e metade para a esquerda, então, o número de átomos saltando do plano 1 para o plano 2 em  $dt$  será  $\frac{1}{2}n_1\Gamma dt$ . Similarmente o mesmo para átomos saltando do plano 2 para o plano 1 em  $dt$  será  $\frac{1}{2}n_2\Gamma dt$ . O fluxo total de átomos entre os planos 1 e 2 será:

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

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

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

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

$$c_1 - c_2 = -l \frac{dc}{dy} ,$$

portanto

$$J = -\frac{1}{2}l^2\Gamma \frac{dc}{dy} . \quad (1.35)$$

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

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

ou, para uma rede tridimensional qualquer,

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

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

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

A maior parte dos metais, próximos a temperatura de fusão, tem coeficientes de difusão aproximadamente da ordem de  $10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  [13]. Assumindo que  $l = 1 \text{ \AA}$  em (1.36), obtém-se  $\Gamma = 10^8 \text{ Hz}$ . Isso quer dizer que cada átomo muda de posição cerca de  $10^8$  vezes por segundo. Este número parece grande, mas devemos lembrar que a frequência vibracional da rede é da ordem de  $10^{12} \sim 10^{13} \text{ Hz}$ , ou seja, um átomo somente irá mudar de posição após vibrar  $10^4 \sim 10^5 \text{ Hz}$  em torno da sua posição de equilíbrio.

Pode-se usar, em vez da frequência total de saltos  $\Gamma$ , as frequências de saltos  $\Gamma_i$  para um dado sítio da rede entre aqueles dos vizinhos mais próximos:

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

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

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

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

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

### 1.4.2 Movimento Aleatório em Três Dimensões

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

Vamos equacionar o problema. Imaginemos um átomo partindo de sua posição inicial e saltando  $n$  vezes até sua posição final. A magnitude do vetor que conecta a origem com a posição final do átomo que realizou estes  $n$  saltos pode ser expressa como

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

onde  $\mathbf{q}_{i,i+j}$  é o ângulo entre os vetores  $\vec{r}_i$  e  $\vec{r}_{i+j}$ . Se restringirmos a difusão a sólidos cristalinos de determinada simetria, ou seja, todos os saltos para posições de vizinhos mais próximos possuírem a mesma magnitude  $\lambda$ . Tomando o valor médio da eq. (1.40), para muitos átomos a  $n$  saltos, chega-se a

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

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

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

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

De certo modo, usando a Segunda Lei de Fick para  $D$  constante, é fácil mostrar que para um cristal com simetria cúbica,  $\overline{R_n^2} = 3\overline{x^2} = 6Dt$ . Comparando este resultado com a eq. (1.42), chegamos a relação em que

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

onde  $\Gamma \equiv n/t$ . Esta relação é um caso particular da eq. (1.37).

Resta determinar a única incógnita na eq. (1.39), a frequência de saltos  $\Gamma$ , tarefa que será desenvolvida na seção 1.5.

### 1.4.3 Principais Mecanismos de Difusão

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

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

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

#### i) Mecanismos de troca direta

Neste caso, os mecanismos que abrangem o movimento atômico consistem na troca direta de posição de um átomo com o seu vizinho mais próximo da rede, ou por um mecanismo de rotação (anel) envolvendo três ou quatro átomos - ver figura 1.7a e b. Este

último, porém, é muito pouco provável, pois em estruturas compactas a presença de forças de repulsão de curto alcance é bem maior.

## **ii) Mecanismos de troca via defeitos pontuais**

Quanto a essa classe, a maioria dos mecanismos de difusão ocorrem na presença de defeitos pontuais. Vejamos alguns destes mecanismos:

### **a) Mecanismo de Vacâncias**

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

O mecanismo de vacância é o processo predominante 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.

### **b) Mecanismo Intersticial**

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

Em geral, a difusão intersticial se dá quando os átomos do soluto são menores que os átomos da matriz. Se os átomos do soluto forem tão grandes quanto estes, as distorções da rede envolvida passam a dominar.

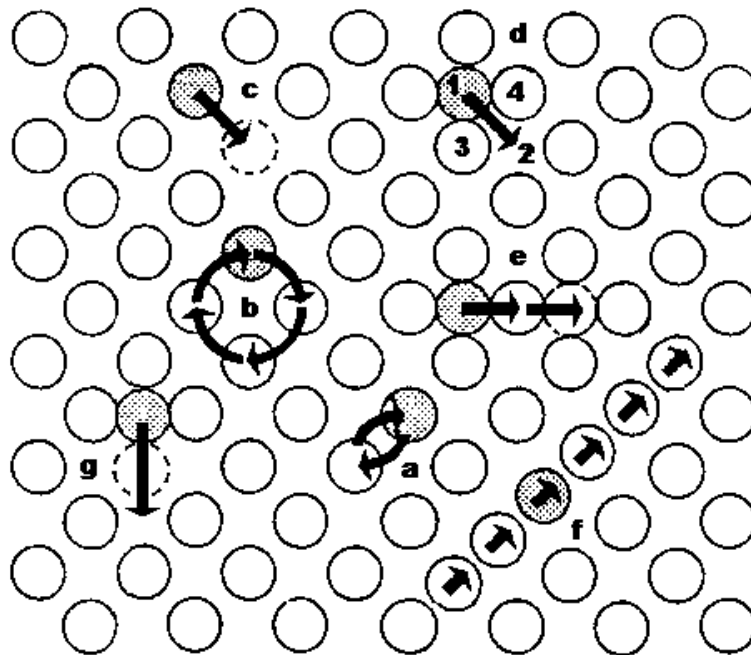
### **c) Outros Mecanismos**

Uma variante do mecanismo intersticial é possível quando o átomo difundente for ligeiramente menor que os átomos da matriz. Este átomo ao mover-se irá produzir na rede

uma distorção, empurrando um de seus vizinhos mais próximos para uma posição intersticial, passando ele a ocupar uma posição substitucional na rede. Chamamos este de mecanismo intersticial indireto ou *Interstitialcy* - figura 1.7e.

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

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



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

#### 1.4.4 Identificação do Mecanismo de Difusão

Existem certas regras empíricas que permitem, *a priori*, determinar o tipo de mecanismo de difusão para um soluto em um dado solvente.

##### i) Substitucional

Além do efeito de tamanho do soluto, a principal diferença entre difusão substitucional e autodifusão deve-se à interação eletrostática entre o excesso de carga do soluto e a vacância. Átomos solutos cuja valência excede aquela dos átomos da matriz comportam-se como defeitos pontuais positivos na rede. Eles têm então, uma interação atrativa com as vacâncias [7]. Como resultado, esses solutos têm uma probabilidade maior de estarem adjacentes a vacâncias, resultando em coeficientes de difusão substitucionais maiores do que os de autodifusão.

É provável, então, 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. apresentem uma extensiva solubilidade sólida no solvente, exibam um caráter predominantemente substitucional.

##### ii) Intersticial

Para este caso, o que se tem encontrado, são coeficientes de difusão da impureza várias ordens de grandeza maiores do que o de autodifusão. Em geral, altas difusividades são geralmente associadas como resultantes de um mecanismo intersticial, mesmo que, a razão entre os raios atômicos do soluto e do solvente seja pequena. Chamamos estas impurezas em metais de *impurezas rápidas* ou *ultra-rápidas*.

A difusão ultra-rápida é incompatível com o mecanismo de vacâncias [8]. Atualmente, admite-se que, no equilíbrio

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



sendo  $D_{imp}$  chamado de coeficiente de difusão de impureza,  $D_i$ ,  $D_s$  são respectivamente os coeficientes de difusão de impureza por intersticiais e por vacâncias, e  $X_i$ ,  $X_s$  são as frações molares de impurezas intersticiais e substitucionais, respectivamente, onde a conversão de um estado intersticial para um estado substitucional, requer o auxílio de vacâncias (*substitucional*  $\leftrightarrow$  *intersticial* + *vacância*), o que não é disponível, exceto próximo à deslocações ou à superfície livre.

Com base nas condições estabelecidas nos dados conhecidos até o presente, por Anthony e Turnbull [14], podemos usar as seguintes regras gerais quanto à probabilidade de ocorrência de difusão e dissolução intersticial de soluto:

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

Investigações experimentais, realizadas em sistemas particulares, indicaram um mecanismo intersticial mais complexo. Miller [15] propôs a existência de pares soluto intersticial-vacância associado.

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

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

onde  $X_q$  e  $X_p$  são as frações de intersticiais livres e pares intersticial-vacância, respectivamente,  $D_q$ ,  $D_p$  e  $D_s$  são os coeficientes de difusão como intersticiais livres, como pares e por vacâncias, respectivamente. Esse modelo é chamado Dissociativo ou de Dissolução Dissociativa [15,16].

Tendler et al.<sup>1</sup> analisaram diferentes dados de difusão em Zr levando em conta as condições de Anthony e Turnbull [14] e as regras de Hume-Rothery [17], que controlam a dissolução substitucional num dado sistema. Eles concluíram que altas difusividades estão associadas à baixa solubilidade (<1% em  $\alpha$ -Zr e <11% em  $\beta$ -Zr). Por conseguinte, alta dissolução intersticial está associada com baixa solubilidade, mas o contrário não é verdadeiro.

## 1.5 Dependência do Coeficiente de Difusão com a Temperatura

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

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

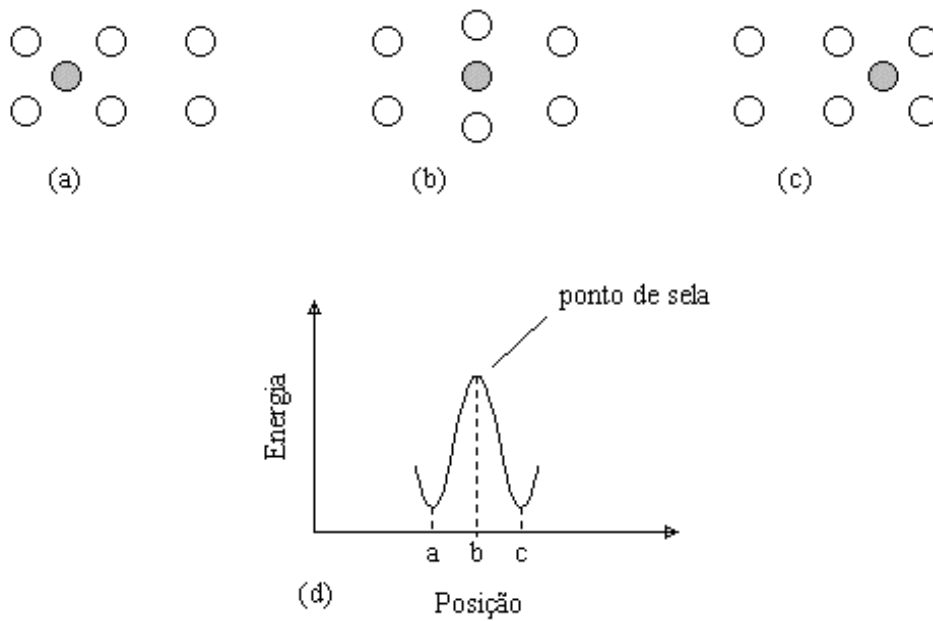
onde  $D_0$  é chamado de fator de frequência ou fator pré-exponencial,  $Q$  é a energia de ativação por mol e  $R$ , a constante universal dos gases. Experimentalmente,  $D_0$  e  $Q$  podem ser obtidos relacionando  $\ln D$  em função de  $1/T$ .

$D_0$  e  $Q$  variam dependendo da composição do material, caracterizando o processo difusivo. A dependência com a temperatura dá-se através da frequência de saltos  $\Gamma$ . O cálculo de  $\Gamma$  é um problema bastante difícil, pois o seu entendimento advém de conhecimentos fundamentais de forças inter-atômicas e reações cinéticas.

Movimentos atômicos requeridos para um átomo saltando, são mostrados esquematicamente na figura 1.8; (a) e (c) mostram a posição inicial e final, respectivamente; (b) mostra uma configuração intermediária, referida como um estado ativado.

---

<sup>1</sup> TENDLER, R.; SANTOS, E.; ABRIATE, J.; VAROTTO, C. F. *Termodinâmica de Materiales Nucleares*. 1975. p.71 (IAEA-SM-190)



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

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

$$\Gamma = \frac{N_m \bar{v}}{d} = N_m \mathbf{n}_0, \quad (1.47)$$

onde  $N_m$  é a fração molar de átomos na configuração intermediária,  $\bar{v}$  a velocidade média dos átomos que se movem através da posição intermediária e  $d$  a largura da barreira de energia ou ponto médio. A razão  $\bar{v}/d$  é definida como sendo a frequência com que os átomos saltam para fora do estado de transição, podendo ser aproximada pela frequência vibracional da rede  $\mathbf{n}_0$  - frequência de Debye [7,18].

O fato de uma constante de taxa específica de um processo ter dependência exponencial decrescente com o inverso da temperatura, é indicativo da existência de uma

barreira de energia entre as configurações inicial e final do processo [19]. No estado de equilíbrio de um grande número de átomos, existe uma fração de  $N^{EA}$  átomos com energia suficiente para transpor essa barreira de energia, e outra fração de  $N_0$  átomos no estado fundamental. Supondo um tempo de vida suficientemente longo dos átomos no estado excitado, a fim de que possa ser atingido um estado de equilíbrio,  $N^{EA}$  é dada pela constante de equilíbrio da reação

$$N_0 \leftrightarrow N^{EA}, \quad (1.48)$$

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

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

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

$$\Gamma = \mathbf{n}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^{EA}}{RT}\right), \quad (1.50)$$

que, após substituída em (1.39), chega-se a

$$D = \mathbf{g} a^2 \mathbf{n}_0 \exp\left(\frac{\Delta S^{EA}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{EA}}{RT}\right), \quad (1.51)$$

portanto

$$D_0 = \mathbf{g} a^2 \mathbf{n}_0 \exp\left(\frac{\Delta S^{EA}}{R}\right), \quad (1.52)$$

e

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

Para um mecanismo de difusão por vacâncias em um metal puro, deve-se levar em conta a probabilidade  $X_v$  de que qualquer sítio da rede mais próximo esteja vacante:

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

onde  $\Delta G_v^0$  é a Energia livre de Gibbs de formação de vacância, definida como  $\Delta G_v^0 = \Delta H_v^0 - \Delta S_v^0 T$ . Assim, multiplicando a relação (1.51) por (1.54),

$$D = g a^2 n_0 \exp\left(\frac{\Delta S^{EA} + \Delta S_v^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{EA} + \Delta H_v^0}{RT}\right), \quad (1.55)$$

onde

$$D_0 = g a^2 n_0 \exp\left(\frac{\Delta S^{EA} + \Delta S_v^0}{R}\right), \quad (1.56)$$

e

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

Neste caso, além dos termos relacionados com a migração do defeito ( $\Delta H^{EA}$  e  $\Delta S^{EA}$ ), deve-se levar em conta os termos relacionados com a formação de defeito (vacância), onde  $\Delta H_v^0$  é a entalpia de criação do defeito e  $\Delta S_v^0$  a entropia de formação do defeito.

## 1.6 Coeficiente de Correlação ou Fator de Correlação

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

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

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

O fato de átomos que difundem por um mecanismo de vacâncias não seguirem rigorosamente um movimento aleatório nos fornece um meio de investigar as freqüências de salto dos átomos da matriz e da impureza.

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

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

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

a equação derivada para o coeficiente de difusão agora pode ser escrita como

$$D_i = f g l^2 \Gamma, \quad (1.59)$$

onde  $D_i$  refere-se ao coeficiente de difusão de impureza. Podemos citar de acordo com a tabela 1.1 abaixo, alguns valores típicos obtidos por Compaan e Haven [20] para o fator de correlação.

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

**Tab. 1.1:** Coeficientes de correlação típicos para difusão por vacâncias em vários tipos de redes [8].

De acordo com a eq. (1.41), chega-se que

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

Uma vez que  $\overline{R_n^2} = 2Dt$ , relacionamos

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

Ao invertermos a ordem de soma com a de cálculo de média em (1.60), a mesma quantidade pode se obtida levando em conta o conceito de Rede de Bravais [18], em que todos os saltos entre posições de vizinhos mais próximos são indistinguíveis. Significa, por exemplo, que em um dado instante, todos os pares formados por um átomo de impureza e uma vacância que acabaram de trocar de posição são indistinguíveis entre si. Conclui-se, com isso,

que o valor de  $\overline{\cos \theta_{i,i+j}}$  não depende de  $i$ , mas somente da direção média tomada com relação ao  $i$ -ésimo salto, após  $j$  saltos. Com isso

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

O problema agora é determinar  $\overline{\cos \theta_j}$ , que torna-se simples pelo uso da relação [17]

$$\overline{\cos \mathbf{q}_j} = (\overline{\cos \mathbf{q}_1})^j, \quad (1.63)$$

que nos leva a obter:

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

Em geral, a determinação de  $\overline{\cos \theta_1}$  é um tanto trabalhosa. Para ilustrar o conceito, Shewmon [7] apresenta o exemplo de uma rede bidimensional de máximo empacotamento, supondo uma liga muito diluída e que o par impureza-vacância não é dissociativo. Considerando, então, que nos saltos subsequentes da impureza a vacância irá migrar juntamente, chega-se a [21]

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

onde  $\Gamma_2$  é a frequência média de troca de uma vacância com átomos de impureza e  $\Gamma_1$  a frequência média de troca de uma vacância com átomos de matriz. Se agora, levamos em conta a dissolução do complexo impureza-vacância, tem-se

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

onde  $K_1$  é a frequência de salto levando à dissolução.

Agora, se introduzirmos o fator de correlação na eq. (1.39) obtemos para o coeficiente de difusão por mecanismo de vacâncias,



$$D = g a^2 f n_0 \exp\left(\frac{\Delta S^{EA} + \Delta S_v^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{EA} + \Delta H_v^0}{RT}\right), \quad (1.67)$$

onde

$$D_0 = g a^2 f n_0 \exp\left(\frac{\Delta S^{EA} + \Delta S_v^0}{R}\right), \quad (1.68)$$

e

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

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

## CAPÍTULO II

# Difusão em Elementos IVB da Tabela Periódica

## 2.1 Introdução

O estudo de difusão de metais dispõe de um grande acervo de dados experimentais cujas características têm sido descritas por tratamentos teóricos em distintos níveis de sofisticação. Existem, entretanto, alguns elementos cujo comportamento difusivo não corresponde às regras gerais observadas pela imensa maioria, ou seja, não se enquadram em um comportamento difusional considerado *normal*. Tais elementos, como Ti, Zr e Hf pertencentes ao grupo IVB da tabela periódica, de importante aplicação na indústria aeroespacial e nuclear, fogem a esse comportamento.

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

## 2.2 Difusão Normal

A maioria dos estudos experimentais realizados, tanto para autodifusão como para heterodifusão, permitem-nos identificar certas características, as quais chamamos de *normais*, entre estas características está a dependência do coeficiente de difusão com a temperatura seguir a lei de Arrhenius, e também regras empíricas quanto a valores de  $Q$  e  $D_0$ .

### 2.2.1 Autodifusão

Experimentalmente, para a grande maioria dos metais estudados a dependência do coeficiente de autodifusão e a temperatura seguem a lei de Arrhenius, representada pela relação:

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

onde  $D_0^0$  e  $Q^0$  são independentes da temperatura,  $R$  é a constante dos gases, e  $T$  a temperatura absoluta. Encontra-se que a energia de ativação  $Q^0$  obedece a certas relações empíricas, justificáveis de um ponto de vista físico qualitativo e corretas dentro de 10 a 20%:

$$\begin{aligned} Q^0/T_m &= 34 \text{ cal/K} \\ Q^0 &= 16,5L_m \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde  $T_m$  é a temperatura absoluta de fusão e  $L_m$  o calor latente de fusão. Quanto ao fator de frequência  $D_0^0$  está compreendido no intervalo:

$$5 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1} \leq D_0^0 \leq 5 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}. \quad (2.3)$$

Tais relações empíricas são as chamadas regras de Hume-Rothery [17]. Podemos verificar, na tabela 2.1 abaixo, alguns exemplos de materiais que exibem um comportamento normal em um processo de autodifusão.

<i>Elemento</i>	<i>T<sub>m</sub> (K)</i>	<i>Q<sup>0</sup> (cal)</i>	<i>Q<sup>0</sup>/T<sub>m</sub> (cal/K)</i>	<i>D<sub>0</sub><sup>0</sup> (10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)</i>
Al	933	34000	36,4	1,71
Ag	1234	45200	36,6	0,67
K	337	9360	27,7	0,16
Au	1336	42100	31,5	0,09

**Tab. 2.1: Parâmetros característicos de alguns elementos que apresentam autodifusão normal.**

### 2.2.2 Heterodifusão

Na difusão de impurezas por mecanismo de vacâncias, os primeiros estudos sistemáticos de difusão revelaram um comportamento que se conhece como *difusão de impurezas normais*, onde o coeficiente de difusão da impureza  $i$  é obtido por:

$$D_i = D_{0,i} \exp\left(-\frac{Q_i}{RT}\right), \quad (2.4)$$

onde  $D_{0,i}$  e  $Q_i$  são independentes da temperatura. Quanto a energia de ativação da impureza  $Q_i$ , ela está relacionada com a de autodifusão  $Q^0$ , da seguinte forma:

$$-0,25 < \frac{\Delta Q}{Q^0} < 0,25. \quad (2.5)$$

onde  $\Delta Q \equiv Q_i - Q^0$

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

$$5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \leq D_{0,i} \leq 5 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}. \quad (2.6)$$

Devemos salientar que as impurezas às quais se aplicam esses critérios são aquelas que se difundem por mecanismo de vacâncias.

### 2.3 Difusão Anômala

Existem metais nos quais o processo de difusão de impurezas não segue a lei de Arrhenius. Neste caso, este tipo de difusão se denomina *difusão anômala*. Tais desvios podem ser devido à atuação de um só mecanismo de difusão com parâmetros  $Q$  e  $D_0$  que variam com a temperatura, ou, a atuação de dois ou mais mecanismos com parâmetros independentes da temperatura, predominando cada um em diferentes intervalos de temperatura. Se for o caso,  $D$  numa representação de Arrhenius, pode ser decomposto em uma soma de duas funções exponenciais, a primeira, exibindo  $Q$  e  $D_0$  característicos de uma difusão normal e a segunda a efeitos anômalos.

Uma variedade de modelos e mecanismos de difusão diferentes têm sido propostos nos últimos 30 anos para explicar o fenômeno de difusão anômala. Estas teorias se baseiam em duas características diferentes: fatores extrínsecos, devidos à presença e influência de impurezas ou defeitos estendidos na matriz; ou a fatores intrínsecos, devido a características próprias do material.

### 2.3.1 Fatores Extrínsecos

Fatores extrínsecos são aqueles atribuídos a imperfeições introduzidas ou existentes dentro da amostra em estudo, isto é, quanto à presença de impurezas, o tamanho de grão ou à concentração de defeitos, dentre outros. Não há um mecanismo específico com base em defeitos extrínsecos que explique a totalidade dos dados disponíveis sobre difusão em metais considerados anômalos. Com base nisso, salientamos dois dos mais importantes fatores extrínsecos:

**i) Defeitos de não-equilíbrio:** Tais defeitos, presumivelmente discordâncias, seriam introduzidos no metal por uma transformação de fase. Por exemplo, a transformação da fase  $\beta$  para a fase  $\alpha$  em metais como Ti, Zr, Hf, que introduziria uma alta densidade de discordâncias, que seriam estáveis até temperaturas próximas a de fusão.

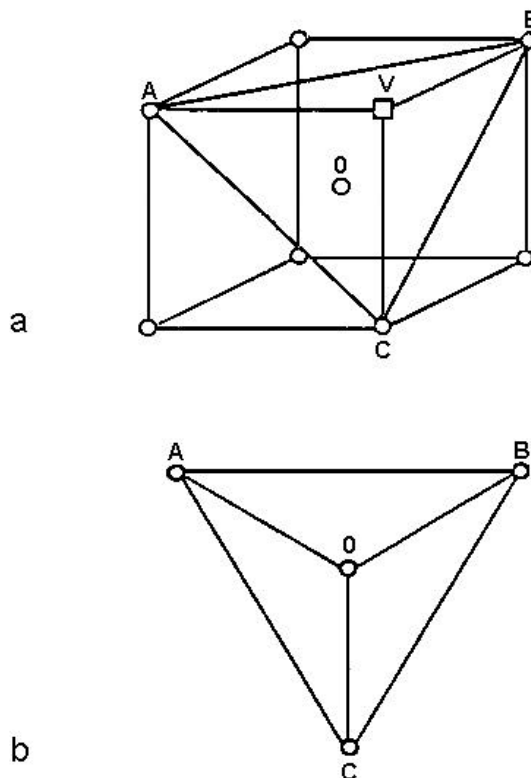
**ii) Vacâncias extrínsecas:** Kidson [22] propôs a existência de vacâncias extrínsecas introduzidas por impurezas, oxigênio em particular, formando pares vacância-impureza.

### 2.3.2 Fatores Intrínsecos

Tais fatores estão intimamente ligados ao tipo de material estudado, como por exemplo, a presença de uma fase metaestável próxima da temperatura de transição que possa vir a incrementar o processo de difusão. Vejamos alguns dos principais mecanismos.

i) **Instabilidade devido à mudança de fase:** O modelo proposto por Sanchez e De Fontaine [23] sugere que o aumento da difusão observada, próxima a transição de fase, pode ser devido à facilidade dos metais (Zr, Ti, Hf) formarem uma fase metaestável  $\omega$ . A figura 2.1, mostra a formação da fase  $\omega$  a partir de uma fase  $\beta$ , sendo uma característica importante desta fase, a formação de uniões trigonais entre átomos no plano  $[1\ 1\ 1]$ . A concentração de embriões da fase  $\omega$  está relacionada a fortes aspectos cooperativos resultantes de uma apreciável anarmonicidade dos deslocamentos atômicos, que é muito grande próximo da temperatura de transição de fase  $\beta \rightarrow \omega$  ( $T \sim 1180$  K). A altas temperaturas, as vibrações térmicas tenderão a destruir os embriões  $\omega$  tornando a difusão essencialmente normal.

Os autores deste modelo consideram que o mesmo possa se estender a todos os outros elementos anômalo, com pré-requisito de que tenham tendência a formar uniões trigonais em um plano  $[1\ 1\ 1]$  como sucede com a estrutura  $\omega$ .



*Fig. 2.1: Formação da fase  $\omega$ : a) célula bcc mostrando o plano  $[1\ 1\ 1]$ -ABC, o átomo que difunde em 0 e a vacância em V. b) embrião  $\omega$ , o átomo que difunde 0 colapsou no triângulo ABC criando ligações trigonais [23].*

**ii) Amolecimento da rede devido a fónons:** Herzig [24] relacionou a entalpia de migração em metais bcc com o amolecimento da rede devido ao fónon LA  $2/3\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  do ramo acústico longitudinal na direção  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ . A característica especial deste fónon 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  $[1\ 1\ 1]$  são excitados na direção  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  de tal forma que dois planos  $[1\ 1\ 1]$  adjacentes são movidos um em direção ao outro, deixando todo o terceiro plano  $[1\ 1\ 1]$  inalterado. Por causa desse efeito, componentes de força repulsiva que resultam da compressão de átomos na direção  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  são eliminadas.

No caso extremo de amolecimento, quando dois planos  $[1\ 1\ 1]$  adjacentes colapsam, a estrutura bcc transforma-se na fase metaestável  $\omega$ . Outro resultado do trabalho de Herzig é a relação entre a dependência da temperatura e  $D$  com o amolecimento causado pelo modo transversal  $T_{1A} \langle 1\ 1\ 0 \rangle$ , o qual também é de muito baixa energia.

## 2.4 Difusão em Elementos IVB

Os elementos Ti, Zr, Hf, apresentam algumas características similares, como a existência de uma estrutura bcc (fase  $\beta$ ) a altas temperaturas e uma estrutura hcp (fase  $\alpha$ ) a baixas temperaturas. Possuem também, semelhanças quanto a propriedades eletrônicas e termofísicas. Estudos realizados de autodifusão e de difusão substitucionais para fase  $\beta$  mostram algumas peculiaridades, como uma forte curvatura associada à representação de Arrhenius. Estas análises<sup>1</sup> foram associadas a fatores intrínsecos como aqueles descritos na seção 2.3.2.

Em 1984, Horvâth et al. [2] realizaram um estudo cuidadoso de autodifusão em monocristais de  $\alpha$ -Zr e, como resultado, observaram que a representação de Arrhenius também apresentava uma curvatura (tal como na fase  $\beta$ ), caracterizando portanto um comportamento anômalo - figura 2.2.

---

<sup>1</sup> HERZIG, Chr. In: International conference on diffusion materials, Kyoto, 1992. *Proceedings of the international conference on diffusion in materials*. Aedermannsdorf: Trans Tech, 1993. p. 203.

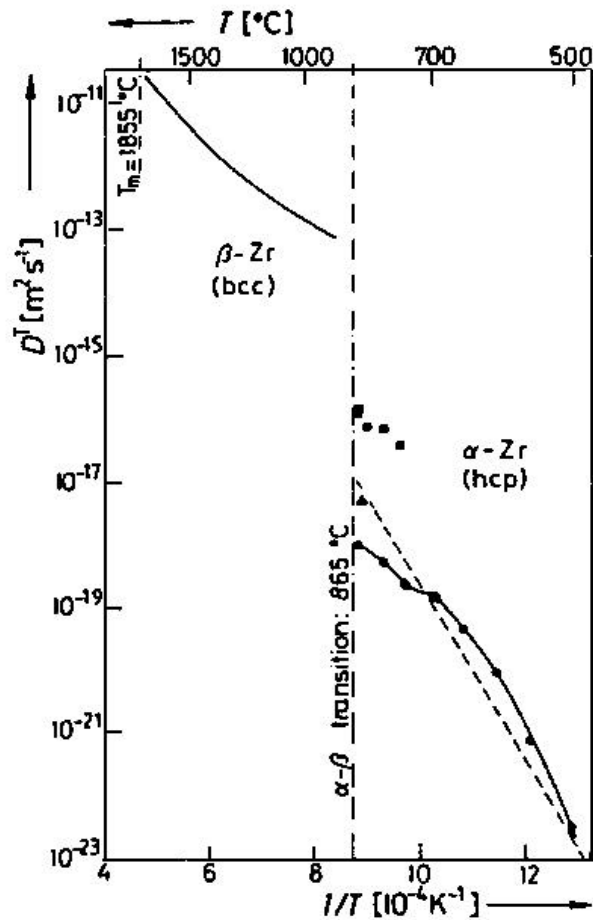


Fig. 2.2: Gráfico de Arrhenius para autodifusão nas fases ( $\alpha$  e  $\beta$ -Zr). e  $\blacksquare$  Dymant e Libanati [25],  $\blacktriangle$  Hood and Schultz [26] e  $\blacksquare$  Horvâth et al. [2].

Dando seguimento aos estudos em  $\alpha$ -Zr, Dymant et al. [11] encontraram que a difusão de Hf em  $\alpha$ -Zr também apresenta um gráfico de Arrhenius com uma forte curvatura negativa.

O comportamento anômalo da autodifusão em  $\alpha$ -Zr tem sido recentemente explicado por Hood [27,28], em termos de um mecanismo extrínseco associado a impurezas. A altas temperaturas, a autodifusão seria aumentada pela presença de impurezas que difundem rapidamente em Zr (mecanismo intersticial). Este efeito se daria pela formação de pares intersticial-vacância. Já a baixas temperaturas ocorreria a precipitação dessas impurezas, portanto, as mesmas não participariam no processo difusivo, conseqüentemente, haveria um

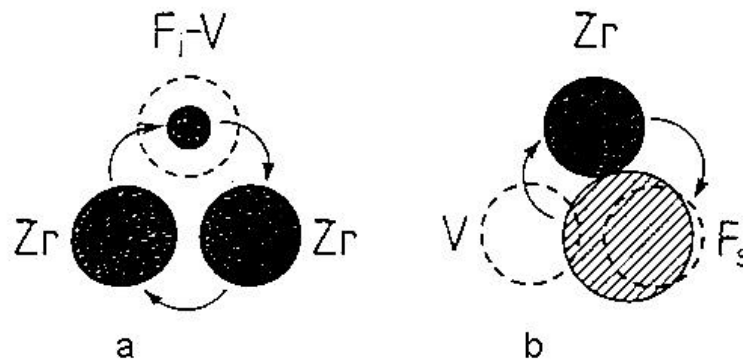


aumento na energia de ativação. Essa descrição é baseada nos resultados do trabalho realizado por Miller [29], que obteve um incremento na difusão de Pb, pelo acréscimo de pequenas quantidades de Au, o qual é um difusor ultra-rápido em Pb. Em particular, Hood [30] sugeriu que a autodifusão em  $\alpha$ -Zr poderia ser aumentada pela presença de impurezas ultra-rápidas como Fe, Ni ou Co, geralmente presentes em Zr.

Por outro lado, Frank [31] atribuiu a curvatura no gráfico de Arrhenius a influências de pares ultra-rápidos de átomos de impureza-vacância em  $\alpha$ -Zr. Neste modelo, haveria dois tipos de configurações de pares ultra-rápidos  $\alpha$ -Zr:

- um átomo intersticial menor do que o Zr estaria posicionado no centro da vacância, rotulado de par  $F_i$ -V.
- um átomo substitucional maior do que o Zr se encontraria posicionado assimetricamente entre duas vacâncias adjacentes, par  $F_s$ -V.

Em ambos os casos, haveria espaço disponível para a ocorrência de mecanismos de trocas atômicas como em forma de anel e simples troca (figuras 2.3a e 2.3b, respectivamente), sendo mecanismos de migração extremamente rápidos em comparação a efeitos isolados.



**Fig. 2.3: Pares de difusão ultra-rápidos segundo o modelo de Frank [39]: a) par  $F_i$ -V; b) par  $F_s$ -V.**

As descrições de Hood et al. [30] e de Frank [31], predizem que a concentração de impurezas afetaria consideravelmente o comportamento de autodifusão e de difusão

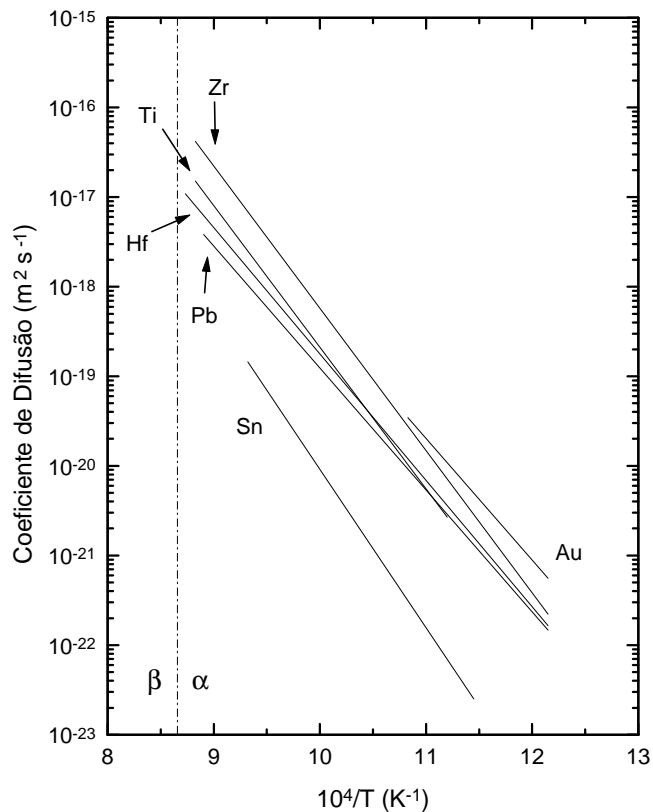
substitucional em  $\alpha$ -Zr. Apesar dessas previsões teóricas apontarem os fatores extrínsecos como os causadores da difusão anômala, não existiam na época provas concretas que o fenômeno anômalo de difusão era devido a fatores extrínsecos ou intrínsecos. Só mais tarde se verificou, utilizando amostras de Zr de alta pureza, que a difusão era fortemente afetada por fatores extrínsecos, tais como impurezas presentes em amostras de Zr [32].

Estudos de difusão em matrizes  $\alpha$ -Ti vieram com o objetivo de investigar a existência de efeitos similares aos observados em matrizes  $\alpha$ -Zr. Porém, medidas de diferentes difusões em matrizes  $\alpha$ -Ti mostraram um comportamento difusional normal.

## 2.5 Resultados pré-existent de Difusão em $\alpha$ -Ti

Mais recentemente com o uso da técnica de retroespalhamento de Rutherford tornou-se possível medir difusividades de uma série de elementos substitucionais em  $\alpha$ -Ti. Esta técnica possui uma boa resolução em profundidade ( $\sim 10$  nm), sendo possível medir perfis de penetração a profundidades relativamente próximas a superfície (ver capítulo III).

Em todos os casos estudados para as difusões de Hf [33,34], Au [35], Zr [36], Pb [37] e Sn [38] em  $\alpha$ -Ti, os dados obtidos seguem uma relação linear de Arrhenius, com valores de  $Q$  e  $D_0$  muito próximos o de uma difusão de impureza substitucional. Na figura 2.4 a seguir, são mostrados os respectivos gráficos de Arrhenius correspondentes a difusão das impurezas mencionadas em  $\alpha$ -Ti. As primeiras medidas de autodifusão indicaram baixos valores para a energia de ativação, no entanto, resultados mais recentes, em amostras monocristalinas ultrapuras de  $\alpha$ -Ti [9]; indicaram parâmetros consistentes com os obtidos para os difusores substitucionais anteriormente mencionados, obedecendo às regras semi-empíricas.



**Fig. 2.4:** Gráfico de Arrhenius para diferentes elementos difundentes em  $\alpha$ -Ti, Ti refere-se a autodifusão.

Uma inspeção na figura 2.4 mostra-nos alguns fatos interessantes, como: a) todos os elementos estudados apresentam um comportamento de Arrhenius linear, sem desvios a altas ou a baixas temperaturas; b) com exceção do Sn, todas as retas são muito próximas umas das outras, sendo que, para uma temperatura fixa, a diferença é menor que uma ordem de grandeza; c) em princípio, não é possível estabelecer uma sistemática entre os coeficientes de difusão, correspondentes a cada elemento, e alguns de seus parâmetros físicos como, massa, raio atômico ou valência.

## CAPÍTULO III

# Interação de Íons com a Matéria e Técnicas Experimentais

### 3.1 Introdução

O conhecimento do processo de interação de íons energéticos com a matéria é importante não somente do ponto de vista da física básica, como também na tecnologia aplicada à modificação e análise de materiais por feixe de íons. A energia transferida por partículas incidentes pode alterar profundamente as propriedades elétricas, mecânicas e ópticas dos materiais. Por outro lado, a análise de materiais, é utilizada para a obtenção da concentração de elementos em função da profundidade da amostra.

Existem várias técnicas disponíveis relacionadas com a interação de íons com a matéria. Daremos ênfase as que estão diretamente relacionadas com este trabalho, como a técnica de Implantação Iônica, retroespalhamento de Rutherford e Canalização.

Antes de entrarmos no detalhamento de cada técnica, faremos uma breve introdução de um conceito fundamental no processo de interação íon-matéria.

### 3.2 Processos de Perda de Energia

Um íon é acelerado até uma determinada energia  $E_0$  e ao penetrar em um material passa a colidir com os diversos átomos da sua estrutura, sofrendo uma gradual perda de energia. Este freamento é devido a dois tipos de processos considerados não correlacionados; um processo elástico, chamado de *freamento nuclear*, e um processo inelástico, chamado *freamento eletrônico*. O processo nuclear de freamento é relativo as sucessivas colisões, consideradas binárias, entre o projétil e os núcleos dos átomos do material. Já o processo

eletrônico é atribuído as interações entre o projétil e os elétrons do alvo, originando processos de ionização, excitação eletrônica dentre outros, constituindo-se um processo inelástico.

Quando um feixe de íons monoenergético atravessa um alvo de espessura  $\Delta x$ , este perde uma energia  $\Delta E$ . Define-se então, de forma geral, como

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

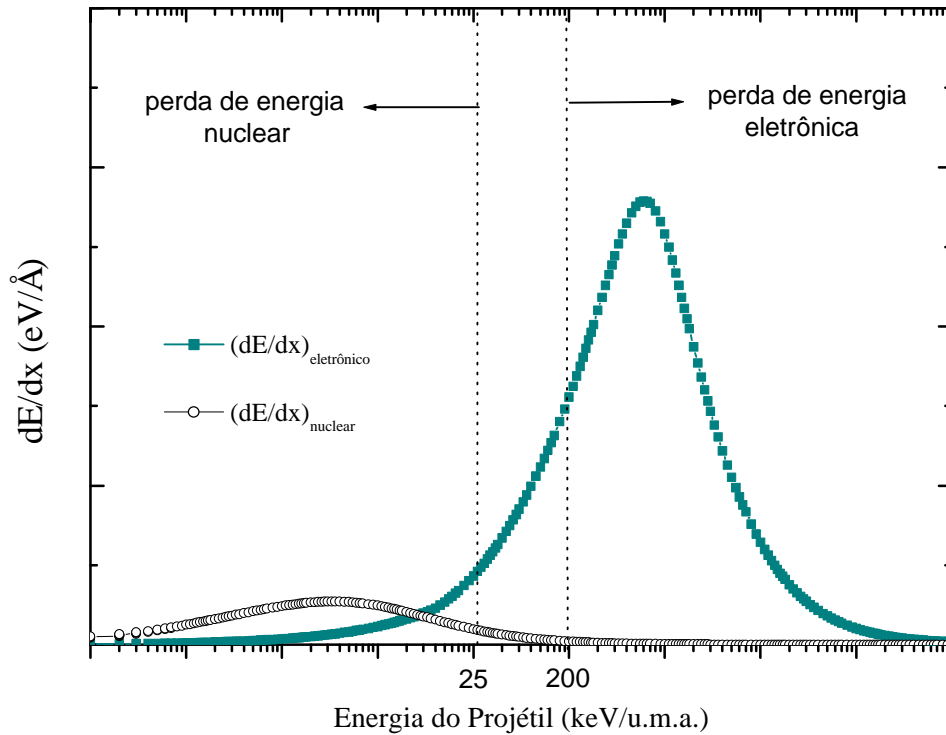
a taxa de perda de energia por freamento do projétil por unidade de comprimento no interior do material, denominada *poder de freamento* ou  $dE/dx$ , sendo considerada como a soma das contribuições de ambos os processos de freamento nuclear e eletrônico, ou seja:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right) = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e, \quad (3.2)$$

onde os índices  $n$  e  $e$  designam as parcelas nuclear e eletrônica, respectivamente.

É possível observar o comportamento de  $dE/dx$  total como uma função da energia do íon, representada esquematicamente pela figura 3.1, como uma função da energia do íon normalizada pela sua massa atômica. Qualitativamente, podemos dividir esse comportamento em três regiões.

Na região dita de baixa energia ( $E_0 < 25$  keV/u.m.a.), observa-se que a contribuição mais significativa é devida ao processo de freamento nuclear, sendo adequadamente descrita pela teoria desenvolvida por Ziegler, Biersack e Littmark (ZBL) [39]. Entretanto na região de alta energia ( $E_0 > 200$  keV/u.m.a), a principal fonte de perda de energia é devido à interação eletrônica e, seu comportamento, muito bem reproduzido pela teoria de Bethe-Bloch [40]. O processo de freamento na região de energias intermediárias ( $25 < E_0 < 200$  keV/u.m.a), devido aos mecanismos participarem de forma competitiva, torna-se um problema de natureza complicada. No entanto, como esta é uma faixa de energia bastante utilizada experimentalmente, muitas estimativas empíricas e semi-empíricas são feitas baseadas em uma recompilação sistemática de dados experimentais [41].



*Fig. 3.1: Ilustração do comportamento das taxas de freamento nuclear e eletrônico em função da energia do projétil,  $E_0$ .*

Ao leitor interessado em maiores detalhes, sobre processos de perda de energia, indicamos as já mencionadas referências [39,40,41]. Mais detalhes sobre o poder de freamento nuclear e eletrônico e o potencial ZBL, encontra-se no Apêndice A.

### 3.3 Implantação Iônica

A técnica de Implantação Iônica nos permite introduzir, em princípio, qualquer elemento químico em uma amostra de forma uniforme e controlável, fazendo-se alterar as propriedades mecânicas, elétricas ou magnéticas da matriz. Uma das principais vantagens da técnica é a reprodutibilidade controlada de parâmetros como a concentração absoluta de átomos implantados e a uniformidade de distribuição dos mesmos através da superfície da

amostra. O processo dá-se de maneira limpa (sem a interferência ou exposição a outros materiais), e pura (através da seleção de isótopos) [42].

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

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

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

### **3.3.1 Distribuição Espacial de Íons Implantados**

O processo de implantação iônica geralmente envolve um grande número de partículas, que ao penetrarem no material passam a sofrer uma série de colisões sucessivas com parâmetros de impacto variáveis. Devido à natureza estatística do processo, a distribuição final dos íons implantados em função de sua profundidade - *perfil de concentração*, tem a forma ilustrada na figura 3.2.

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

Alcance médio:	$R_p = \langle X_i \rangle = \sum_{i=1}^N X_i / N$	
Desvio Padrão:	$\Delta R_p = \sqrt{\sum_{i=1}^N (X_i - R_p)^2} / N$	(3.3)
Assimetria ou Skewness:	$\mathbf{g} = \sum_{i=1}^N (X_i - R_p)^3 / (N \cdot (\Delta R_p)^3)$	
Achatamento ou Kurtosis:	$\mathbf{b} = \sum_{i=1}^N (X_i - R_p)^4 / (N \cdot (\Delta R_p)^4)$	

A previsão teórica dos parâmetros que caracterizam um perfil de implantação pode ser efetuada a partir de cálculos analíticos, resolvendo-se a equação de transporte correspondente. Por exemplo, através do programa PRAL [39], ou por intermédio de simulações via método de Monte Carlo, através do programa TRIM95 [43].

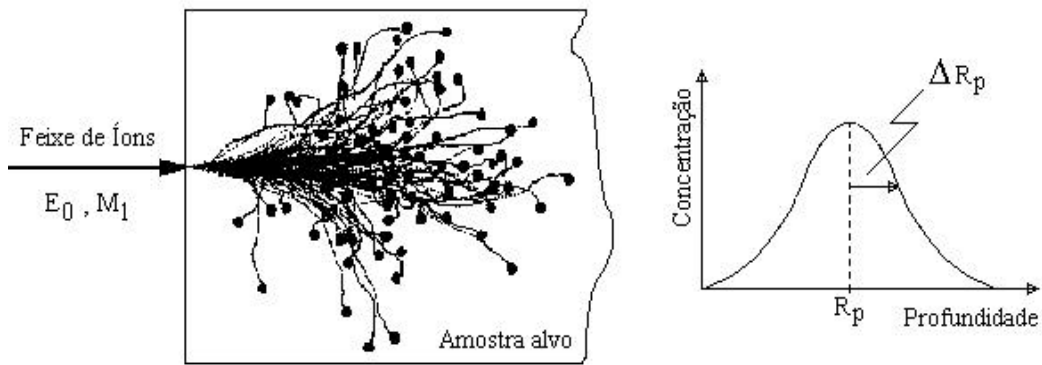
De acordo com a teoria clássica de Lindhard, Scharff e Schiot (LSS) [44], a distribuição dos íons implantados, em geral, assume uma forma gaussiana - figura 3.2. Para o caso de um perfil gaussiano,  $\mathbf{g} = 0$  e  $\mathbf{b} = 3$ , de modo que os parâmetros básicos de implantação se restringem ao alcance  $R_p$  e ao desvio padrão  $\Delta R_p$ , com isso, o perfil de concentração se caracteriza pela expressão:

$$c(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\mathbf{p}\mathbf{r}} \Delta R_p} \exp \left[ - \left( \frac{x - R_p}{\sqrt{2} \Delta R_p} \right)^2 \right], \quad (3.4)$$

onde  $\Phi$  é a fluência ou dose implantada em unidades de íons/cm<sup>2</sup>,  $\mathbf{r}$  a densidade atômica da matriz em g/cm<sup>3</sup> e  $\Delta R_p$  em Å,  $x$  é a distância medida ao longo do eixo incidente no alvo. A concentração é então dada em *atômico por cento* (at.%). Conhecido o perfil de implantação, é possível estimar uma concentração de pico  $C_p$ , centrada na profundidade  $R_p$ :

$$C_p (at.%) = 4 \times 10^7 \frac{\Phi}{\mathbf{r} \Delta R_p}. \quad (3.5)$$





*Fig. 3.2: Ilustração do processo de implantação iônica.*

### 3.3.2 Danos Produzidos por Implantação Iônica

Quando um íon penetra em um cristal, até atingir o repouso, ele passa a colidir com os diversos átomos da matriz, deslocando-os de suas posições de equilíbrio na rede. Por conseqüência, o átomo alvo deslocado pode também deslocar outros átomos e assim por diante, criando dessa forma uma série de colisões atômicas subsequentes.

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

A estimativa do número de átomos deslocados de sua posição de equilíbrio  $N_{dpa}$ , induzidos por irradiação, é baseada no modelo de Kinchin e Pease, como [45]:

$$N_{dpa} = \frac{0,8 \Phi S_n}{2rE_d}, \quad (3.6)$$

onde  $\Phi$  é a dose implantada,  $S_n$  é o fator de perda de energia nuclear,  $r$  a densidade de átomos da matriz e  $E_d$  é a energia limiar de criação de defeitos no material, ou seja, a energia mínima para que átomos alvo sejam deslocados de suas posições de equilíbrio nos sítios da rede. Para os metais,  $E_d$  é da ordem de 25 eV [46].

### 3.4 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Na década de sessenta as técnicas experimentais utilizadas em estudos de difusão, em sua grande maioria, envolviam experiências com radiotraçadores e seccionamento direto. Devido à baixa resolução em profundidade destas técnicas (da ordem de micrometros) as experiências limitavam-se a medir coeficientes de difusão com valores superiores a  $10^{-17} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ , tornando tecnicamente inviável a observação de difusões mais lentas.

Era indispensável, então, desenvolver técnicas de microseccionamento. Inicialmente, o interesse em valores de  $D < 10^{-17} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ , era detectar possíveis desvios na Lei de Arrhenius em autodifusão de metais. Baixos valores de  $D$  resultaram de grande interesse prático para a crescente miniaturização na indústria de semicondutores, possibilitando também estudos de difusão em metais com transição de fase de estado sólido, que não permite extrapolar valores de  $D$  para baixas temperaturas.

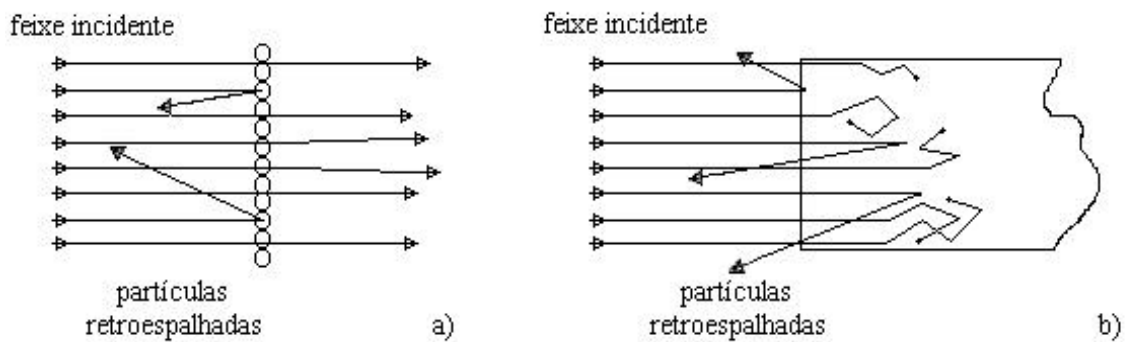
Dentre as novas técnicas desenvolvidas, algumas foram variantes de técnicas clássicas, outras evoluíram utilizando feixes de íons, como por exemplo, a Reação Nuclear, a Espectrometria de Massa de Íon Secundário (SIMS) e a Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) [47].

A técnica de retroespalhamento Rutherford é particularmente útil na caracterização de regiões próximas à superfície da amostra, de 10 a 100 nanômetros, dependendo da energia do feixe de íons utilizado e da diferença de massa entre o difundente e a matriz. É capaz também, de fornecer informações a respeito do perfil de concentração que compõe o material, sendo utilizada na determinação de elementos mais pesados que os da matriz. Em resumo, esta técnica na atualidade está definitivamente estabelecida como um dos métodos de análise por feixe iônico mais versátil, não-destrutivo, direto e quantitativamente preciso.

#### 3.4.1 Princípio da técnica

A idéia conceitual da técnica é bastante simples. Suponha um feixe de partículas monoenergético e colimado que incida sobre uma amostra alvo. A probabilidade de que ocorra um evento de colisão frontal de partículas do feixe com os átomos da amostra é muito

baixa, devido à reduzida dimensão dos núcleos atômicos. Por exemplo, no caso de um alvo suficientemente fino, quase todas as partículas incidentes o atravessariam com perda mínima de energia. Já para as poucas partículas que interagem com os átomos do alvo, observa-se grande mudança em sua direção e energia - figura 3.3a. Por outro lado, para um alvo espesso, as partículas que saem do material são somente aquelas retroespalhadas a ângulos maiores do que  $90^\circ$  da direção de incidência, pois as demais ficam implantadas no material - figura 3.3b.



**Fig. 3.3:** Ilustração representando, a) alvo fino; b) Alvo espesso.

Para se ter uma estimativa, menos de um a cada 10000 partículas é retroespalhada, e ainda destas, somente uma pequena fração é coletada sobre a área definida pelo ângulo sólido de um detector e analisada em energia.

Descreveremos a seguir alguns conceitos físicos fundamentais que regem a técnica de RBS.

### 3.4.2 Conceitos Físicos Fundamentais

#### i) Fator Cinemático.

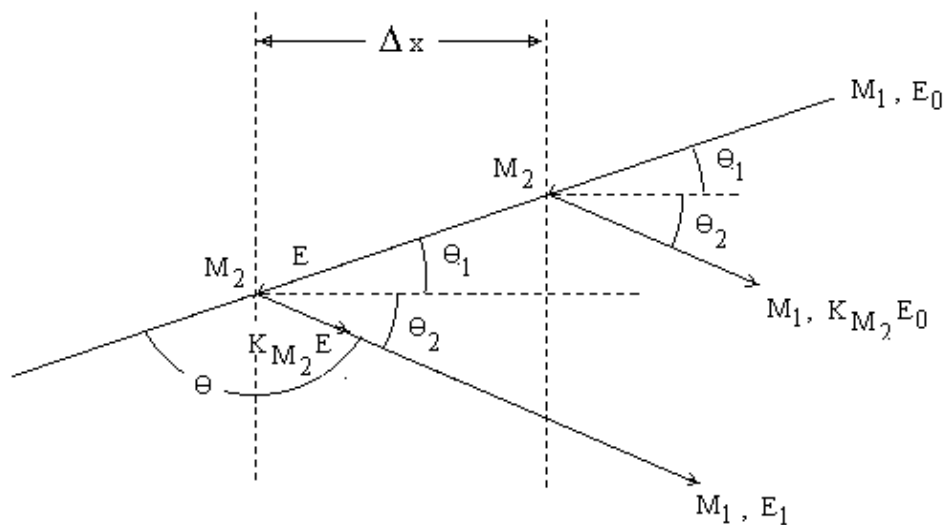
Quando uma partícula de massa  $M_1$  e energia  $E_0$ , movendo-se a uma velocidade constante, colide com uma outra partícula de massa  $M_2$  em repouso, parte da energia da partícula em movimento é transferida à partícula em repouso. Dessa forma, o momentum e a

energia do sistema se conservem após a colisão. Esse processo nos leva ao conceito de *fator cinemático*, e, conseqüentemente, à capacidade de diferenciação de massas.

A figura 3.4 ilustra esquematicamente o arranjo geométrico geralmente utilizado em RBS, onde  $q_1$  e  $q_2$  são os ângulos formados entre o feixe incidente e o retroespalhado com a normal da amostra, respectivamente, e  $q = p - (q_1 + q_2)$  o ângulo entre o feixe incidente e o feixe retroespalhado.

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

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



**Fig 3.4:** Ilustração mostrando o processo de perda de energia durante a passagem do íon incidente de massa  $M_1$  e energia  $E_0$ , antes e após o retroespalhamento pelo átomo de massa  $M_2$ , localizado na superfície e a uma profundidade  $Dx$  no alvo.

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

$$K = E_1/E_0 , \quad (3.7)$$

De acordo com os conceitos de conservação de momentum e energia [20], podemos mostrar que  $K$  no referencial de laboratório é dado por:

$$K(M_1, M_2, \mathbf{q}) = \left[ \frac{M_1 \cos \mathbf{q} + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \mathbf{q})^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 . \quad (3.8)$$

Na prática, é conveniente que se produza uma variação de energia  $\Delta E_1$  para um ângulo  $\mathbf{q}$  fixo, quando uma amostra contenha dois tipos de átomos distintos diferindo por uma quantidade  $\Delta M$  entre suas massas. Em termos quantitativos  $\Delta E_1$  e  $\Delta M$  estão relacionados da seguinte forma [48]:

$$\Delta E_1 = E_0 \frac{dK}{dM} \Delta M , \quad (3.9)$$

para  $M_2 \gg M_1$  tem-se

$$\Delta E_1 = E_0 \left\{ \left[ 4 - (\mathbf{p} - \mathbf{q})^2 \right] \frac{M_1}{M_2^2} \right\} \Delta M . \quad (3.10)$$

Esta relação nos indica que para termos uma melhor resolução em massa, ou aumentasse a energia do feixe  $E_0$ , ou usa-se um projétil de massa  $M_1$  menor, ou mede-se a grandes ângulos de espalhamento  $\mathbf{q}$ .

## ii) Seção de Choque de Espalhamento.

A probabilidade de ocorrência de uma colisão leva-nos ao conceito de *seção de choque de espalhamento* e à capacidade de análise quantitativa da composição atômica. Ela é calculada supondo um potencial coulombiano  $V(r) = Z_1 Z_2 e^2 / r$ , onde  $Z_1$  e  $Z_2$  são as cargas do projétil e do átomo alvo, respectivamente. Nessas condições a seção de choque diferencial, no sistema de referência do centro de massa, é expressa como [49]:

$$\frac{d\mathbf{s}}{d\Omega} = \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_{cm} \sin^2(\mathbf{q}/2)} \right]^2, \quad (3.11)$$

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

$$\frac{d\mathbf{s}}{d\Omega} = \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right]^2 \frac{4}{\sin^4 \mathbf{q}} \frac{\left\{ \sqrt{1 - (M_1/M_2 \sin \mathbf{q})^2} + \cos \mathbf{q} \right\}^2}{\sqrt{1 - (M_1/M_2 \sin \mathbf{q})^2}}, \quad (3.12)$$

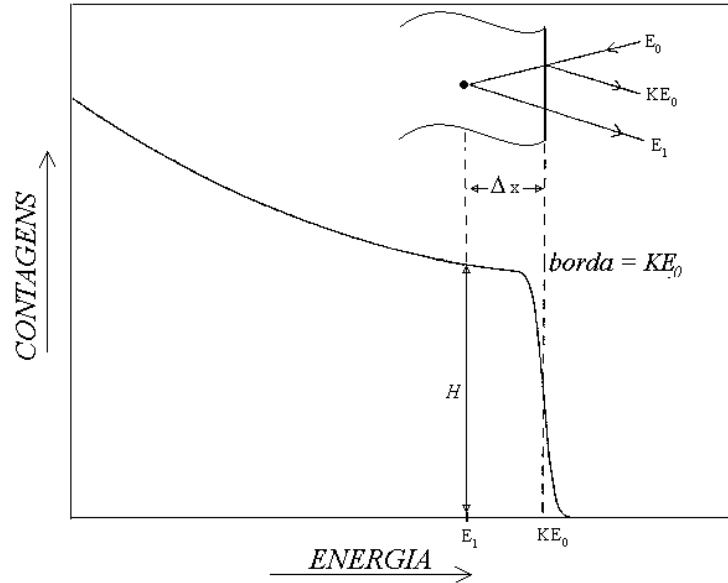
onde  $E$  é a energia no sistema de referência de laboratório e  $M_1 \leq M_2$ .

A partir destas definições, podemos determinar a altura  $H$ , proporcional ao número de contagens de um espectro RBS - figura 3.5, e que depende do número de colisões na espessura  $\Delta x$  da amostra, sendo dada por:

$$H_{M_2} = Q\Omega\sigma N_{M_2} \Delta x, \quad (3.13)$$

onde  $Q$  é o número de íons incidentes,  $\Omega$  o ângulo sólido do detector,  $N_{M_2}$  a densidade volumétrica de átomos no alvo e  $\sigma$  a seção de choque diferencial de espalhamento no referencial de laboratório. Essa equação nos permite, quando  $\Omega$ ,  $\sigma$  e a dose total  $Q$  forem conhecidos, determinar o número de átomos por unidade de área  $N_{M_2} \Delta x$ .

Vale a pena salientar que a seção de choque de espalhamento é proporcional ao inverso da energia do projétil ao quadrado, ou seja, quanto mais alta é a energia  $E$ , menor será a seção de choque, o que implica em uma menor eficiência do processo.



**Fig. 3.5:** Exemplo de um espectro de RBS típico de uma substância monoisotópica.

### iii) Perda de Energia e Seção de Choque de Freamento.

O conceito de perda de energia por unidade de comprimento já foi introduzido na seção 3.2, através da eq. (3.1). Conforme lá apresentado, a profundidade  $x$  além da superfície é dada como função de  $E$  por

$$x = \int_E^{E_0} (dE/dx)^{-1} dE, \quad (3.14)$$

Valores de perda de energia podem ser obtidos através de programa TRIM95 [43]. O programa é aplicável a uma grande variedade de combinações de íons e alvos.

É freqüentemente conveniente substituir a função real  $dE/dx$  por uma aproximação,

$$\frac{dE}{dx}(E) \leftrightarrow \frac{dE}{dx}(\tilde{E}) \quad (3.15)$$

onde  $\tilde{E}$  é um valor de energia entre a energia de uma partícula imediatamente antes de ser espalhada e a energia do feixe incidente  $E_0$ . A partir dessa aproximação, a integral relacionada em (3.14) pode ser resolvida, como:

$$x = (E_0 - E) \left( \frac{dE}{dx} \right)^{-1} \Big|_{\tilde{E}}, \quad (3.16)$$

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

Em outro método, conhecido como *aproximação à 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  $E$ :

$$\tilde{E} = \bar{E} = (E + E_0)/2, \quad (3.17)$$

A aproximação à energia média passa a ser uma boa estimativa a profundidades intermediárias de penetração.

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

$$\mathbf{e} = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx}, \quad (3.18)$$

onde  $N$  é a densidade, número de átomos por  $\text{cm}^3$ , do alvo. Observa-se que ao dividirmos  $dE/dx$  por  $N$  obtém-se uma quantidade independente da densidade atômica do material, onde a unidade convencional para  $\mathbf{e}$  é  $\text{eVcm}^2$  por átomo. Valores semi-empíricos de seções de choque de freamento ou *stopping cross section*, tabelados para o caso de íons He de 0,4 a 4 MeV em todos os elementos, podem ser encontrados nas referências [50,51].

#### **iv) Escala em Profundidade.**

Imediatamente após entrar na matéria, a energia  $E$  do íon incidente, de acordo com (3.1) é inferior a  $E_0$  e a diferença é igual à perda de energia através do caminho de entrada. Ao colidir com o sólido as partículas retroespalhadas voltam a perder energia no caminho de saída. Logo a energia com que a partícula é detectada depende da profundidade na qual ocorre a colisão.

Considerando a figura 3.4, a projeção do deslocamento da partícula na sua trajetória de entrada, será dado por:



$$x/\cos\mathbf{q}_1 = \int_E^{E_0} (dE/dx)^{-1} dE, \quad (3.19)$$

e para a trajetória de saída:

$$x/\cos\mathbf{q}_2 = \int_E^{KE} (dE/dx)^{-1} dE. \quad (3.20)$$

Se  $dE/dx$  assume um valor constante em cada trajetória as equações (3.19) e (3.20) se reduzem a:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos\mathbf{q}_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{entrada}, \quad (3.21)$$

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos\mathbf{q}_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{saída}. \quad (3.22)$$

Eliminando  $E$  de ambas as equações, temos:

$$KE - E_1 = \left[ \frac{K}{\cos\mathbf{q}_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{entrada} + \frac{1}{\cos\mathbf{q}_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{saída} \right] x. \quad (3.23)$$

Chamando de  $\Delta E$  a diferença de energia entre  $E_1$  e  $KE$ , reescrevemos:

$$\Delta E = [S]x = N[\mathbf{e}]x, \quad (3.24)$$

onde:

$$[S] \equiv \frac{K}{\cos\mathbf{q}_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{entrada} + \frac{1}{\cos\mathbf{q}_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{saída}, \quad (3.25)$$

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

$$[\mathbf{e}] \equiv \frac{K}{\cos\mathbf{q}_1} \mathbf{e}_{entrada} + \frac{1}{\cos\mathbf{q}_2} \mathbf{e}_{saída}, \quad (3.26)$$

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

Para regiões próximas à superfície, a variação relativa da energia ao longo da trajetória de entrada é pequena, o mesmo ocorrendo para a de saída. Portanto:

$$[S_0] \equiv \frac{K}{\cos \mathbf{q}_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \mathbf{q}_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \quad (3.27)$$

ou

$$[e_0] \equiv \frac{K}{\cos \mathbf{q}_1} \mathbf{e}(E_0) + \frac{1}{\cos \mathbf{q}_2} \mathbf{e}(KE_0). \quad (3.28)$$

Para grandes comprimentos percorridos, a aproximação de superfície não serve mais e uma melhor aproximação pode obter-se seleccionando um valor constante de  $dE/dx$  ou  $\mathbf{e}$  à alguma energia intermediária  $\bar{E}$  :

$$[\bar{S}] \equiv \frac{K}{\cos \mathbf{q}_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\bar{E}_{entrada}} + \frac{1}{\cos \mathbf{q}_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\bar{E}_{saida}} \quad (3.29)$$

ou

$$[\bar{\mathbf{e}}] \equiv \frac{K}{\cos \mathbf{q}_1} \mathbf{e}(\bar{E}_{entrada}) + \frac{1}{\cos \mathbf{q}_2} \mathbf{e}(K\bar{E}_{saida}), \quad (3.30)$$

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

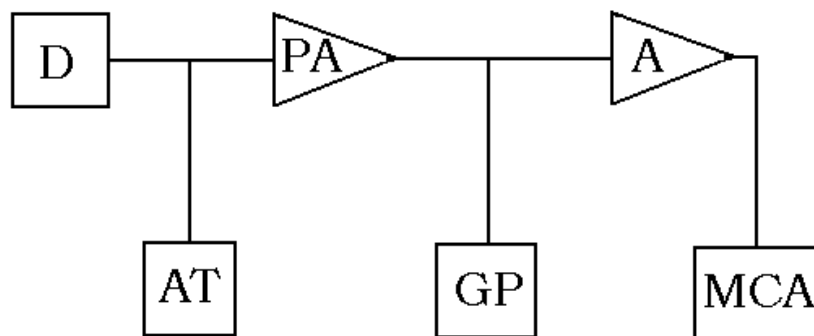
O valor de  $E$  em ambas as equações é desconhecido, mas pode ser estimado de várias formas. Para estimativas rápidas pode-se pensar que a perda  $\Delta E$  está subdividida simetricamente entre a trajetória de entrada e o de saída. Assim,  $E$  é aproximadamente  $E_0 - \Delta E/2$ . Quando este é usado, o método é chamado Aproximação de Energia Média Simétrica.

### 3.4.3 Instrumentação

No processo de análise por RBS, tipicamente são utilizados detectores de estado sólido que produzem um sinal de tensão analógica proporcional à energia da partícula detectada - ver figura 3.6. Nessa figura,  $D$  é o dispositivo que detecta os íons retroespalhados (partículas  $\omega$ ),  $AT$  é a fonte de alta tensão,  $PA$  é o pré-amplificador,  $GP$  é um gerador de pulsos para a verificação da estabilidade do sistema eletrônico,  $A$  é o amplificador e  $MCA$  o analisador de multicanal. O  $MCA$  tem a função de processar e armazenar a informação gerada pelo detector,

através da discretização das medidas em intervalos denominados canais, proporcionais à energia detectada.

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



*Fig. 3.6 : Diagrama em blocos do sistema analisador de um experimento de RBS, onde D é o detector de partículas retroespalhadas, AT é a fonte de alta tensão, PA o pré-amplificador, GP um gerador de pulsos para a verificação da estabilidade do sistema eletrônico, A o amplificador e MCA é o analisador multicanal que armazena contagens nos seus respectivos canais, seguindo uma relação linear com a energia da partícula coletada.*

#### **3.4.4 Aplicação ao Estudo de Difusão em Sólidos**

Conhecidos os métodos experimentais de implantação iônica e RBS, consideramos a seguinte situação: Se uma matriz sólida dada por um material B, for implantada com um outro material A (mais pesado), o espectro de RBS obtido da amostra ao irradiar-se com um feixe

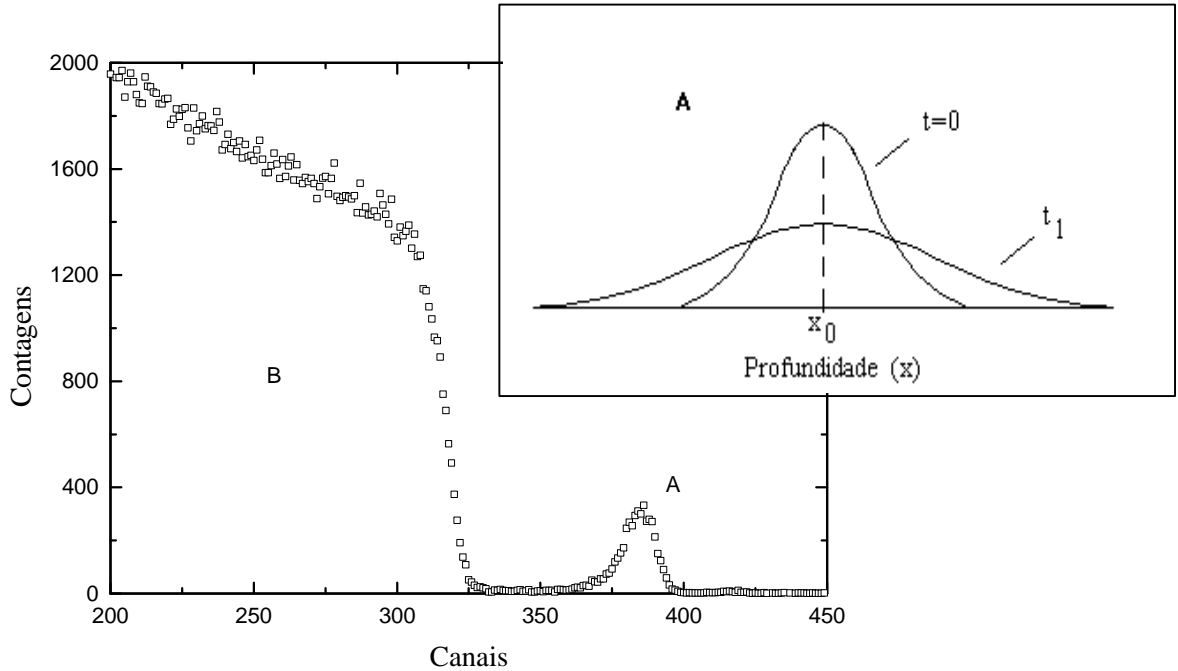
de íons monoenergético será tipicamente como o da figura 3.7. A partir desse espectro, pode-se então, conhecer a concentração e a profundidade dos átomos de A em B.

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

$$c(x,t) = \frac{a}{\sqrt{4pDt}} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right], \quad (3.31)$$

onde a evolução temporal do sistema, é dada através de sucessivos recozimentos isotérmicos em diferentes tempos. Basicamente se observa que a partir do perfil de concentração inicial, o material A sofre um progressivo alargamento caracterizando um novo perfil gaussiano, como representamos no detalhe da figura 3.7.

Conhecido então  $c(x,t)$ , para cada perfil obtido, é possível determinar o valor do coeficiente de difusão a diluição infinita, como veremos no capítulo IV.



**Fig. 3.7: Espectro RBS mostrando material implantado A em uma matriz B.**

### **3.5 Canalização**

Até o momento, tratamos a técnica de análise de retroespalhamento com base em alvos amorfos e ou cristalinos orientados aleatoriamente, ignorando um efeito importante na interação íon-matéria, o da percepção estrutural e de ordenação cristalina do alvo pelo uso do efeito conhecido como canalização [52,53,47]. Tal efeito tem origem porque planos ou colunas atômicas podem guiar as partículas incidentes através de uma série de colisões a pequenos ângulos de espalhamento.

Medidas do efeito de canalização em cristais possuem três aplicações principais em análise de retroespalhamento: a) determinar a posição de átomos de impurezas nos sítios da rede; b) medir a quantidade e distribuição em profundidade da desordem da rede; c) estabelecer a espessura de camadas superficiais amorfas.

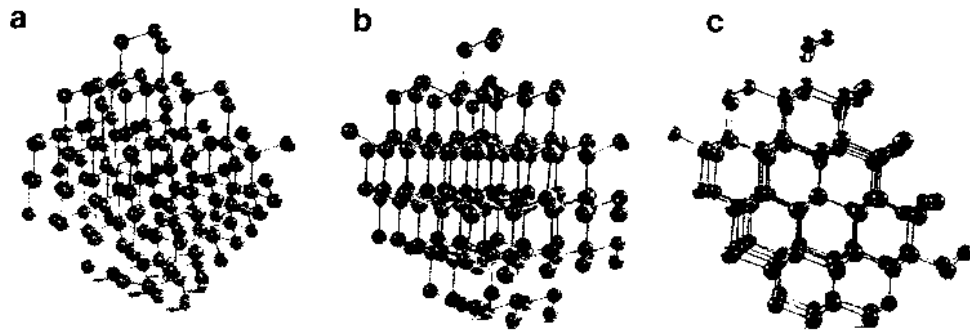
#### **3.5.1 Conceitos Básicos de Canalização**

Ao analisar um alvo monocristalino, a distribuição de parâmetros de impacto com relação aos átomos da rede e os processos físicos de interação, são fortemente dependentes da orientação relativa entre o feixe de partículas e o alvo. Pode-se entender qualitativamente o efeito de canalização de íons energéticos da seguinte forma: Suponha que a direção de incidência de uma partícula carregada sobre a superfície de um cristal encontra-se próxima à direção de um dos eixos principais desse sólido. Então, com alta probabilidade, a partícula sofrerá um espalhamento de pequeno ângulo quando esta passar através do primeiro plano de átomos do cristal. Devido à estrutura ordenada do alvo, ela sofrerá uma série de colisões com pequeno ângulo de espalhamento. Isso faz com que o íon siga uma trajetória oscilante através do canal. Sob essa condição é que processos que ocorrem a baixos parâmetros de impacto com os átomos da rede, tal como retroespalhamento, sofrem uma redução considerável no número de eventos coletados.

**i) Alinhamento feixe-amostra.**

Na figura 3.8 é representada a idéia conceitual de efeito da canalização de íons energéticos, onde, uma estrutura cristalina do tipo diamante é vista a partir de três direções diferentes:

- a. a partir de uma direção arbitrária (aleatória), os átomos da rede são vistos como um conjunto aleatório de pontos.
- b. o cristal é visto ao longo de uma direção planar.
- c. o cristal se encontra alinhado em um dos seus eixos principais.

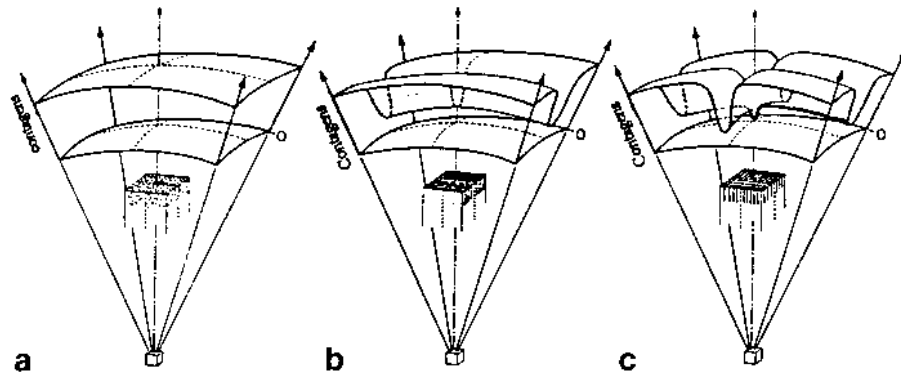


*Fig. 3.8: Modelo de rede cristalina mostrando uma configuração atômica do tipo diamante, vista a partir de três direções: a) aleatória, b) planar e c) axial. [20].*

O procedimento de alinhamento do feixe de íons com um dos eixos principais do cristal é o primeiro passo em experimentos visando qualquer uma das aplicações usuais de canalização.

A própria técnica de canalização nos fornece um método de alinhar o cristal. Para desenvolvermos este conceito, usamos como exemplo experimentos realizados com uma amostra monocristalina de acordo com a figura 3.9, a seguir.

- a. o cristal está orientado aleatoriamente em relação ao feixe de partículas;
- b. o cristal está orientado de forma paralela a um conjunto de seus planos atômicos;
- c. o cristal está alinhado em duas de suas famílias de planos, ambas formando um ângulo reto entre si, ou seja, um cristal cúbico com uma coluna de átomos ao longo das linhas de interseção entre os planos.

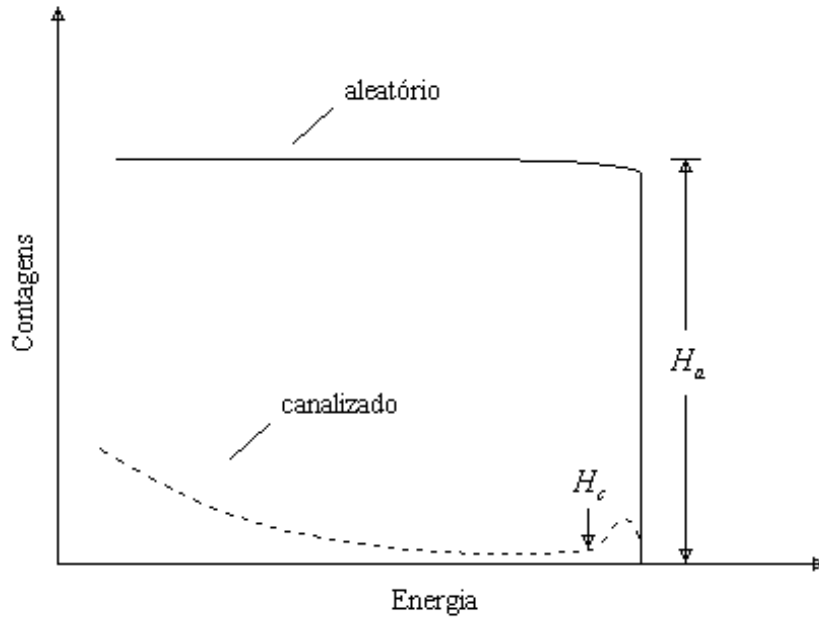


**Fig. 3.9:** *Retroespalhamento esquemático de camadas próximas à superfície. As três situações descrevem: a) cristal não alinhado em relação ao feixe, b) cristal alinhado em um dos planos do cristal e c) cristal alinhado em dois de seus planos perpendiculares entre si.*

Da figura 3.9, observa-se que para o cristal não alinhado (a), não há alteração no número de partículas retroespalhadas em relação à variação da orientação relativa entre o feixe incidente e a amostra. As contagens decrescem drasticamente quando a direção do feixe torna-se paralela (b) a um dos planos do cristal, obtendo-se uma queda no número de partículas retroespalhadas ao longo daquela direção. Já no caso do cristal alinhado a dois planos perpendiculares (c), obtemos duas depressões nas contagens das partículas retroespalhadas ao longo das direções paralelas aos planos atômicos que formam o cristal. Neste caso ao incidirmos o feixe de partículas sobre o ponto de interseção das duas linhas de mínimos, alinhamos então, o feixe com um dos eixos principais do cristal, obtendo um decréscimo adicional no número de partículas retroespalhadas.

ii) Razão mínima de contagens  $c_{min}$  e o Semi-ângulo axial  $\psi_{1/2}$ .

Na figura 3.10 são mostrados espectros de RBS para um feixe de íons incidente alinhado ao longo de um eixo principal de um cristal - *espectro alinhado (canalizado)*, e ao longo de uma direção de não canalização - *espectro aleatório*.



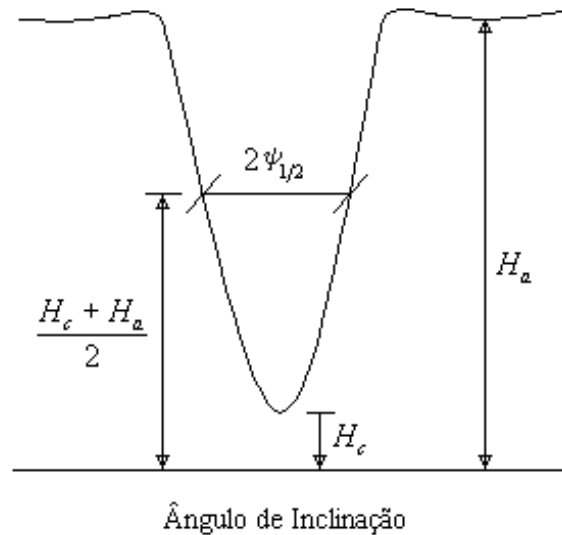
**Fig. 3.10:** Espectros de RBS para um feixe de íons incidente ao longo de um eixo principal de um cristal e ao longo de uma direção aleatória.

A razão entre as alturas  $H_c$  e  $H_a$  dos dois espectros, tomados na região próxima à superfície para as orientações alinhada e aleatória, respectivamente, é referida como a razão mínima de contagens  $c_{min} = H_c / H_a$ . A variação do número de contagens  $H_c$  com o ângulo de inclinação do feixe, em relação ao eixo de um cristal, é mostrada na figura 3.11.

As alturas do espectro são medidas numa região de energia estreita, logo abaixo do limite do sinal de mais alta energia do espectro de RBS da amostra. O  $c_{min}$  aumenta com a profundidade do retroespalhamento, uma vez que o feixe ao penetrar no cristal, as partículas canalizadas vão progressivamente *decanalizando*, isto é, saem do canal.



Além da razão mínima de contagens, outro parâmetro importante é o semi-ângulo  $\psi_{1/2}$ . Para determinarmos o valor de  $\psi_{1/2}$ , pode-se medir as contagens de partículas retroespalhadas para uma determinada energia em função do ângulo de inclinação com relação a uma direção axial. Sob essa configuração geométrica, as partículas incidentes podem sofrer um número maior de interações que resultam em grandes ângulos de espalhamento do que sob condições de incidência aleatória. O semi-ângulo  $\psi_{1/2}$ , é a meia largura angular do perfil de contagens à meia profundidade do poço, como indicado na figura 3.11.



**Fig. 3.11:** Número de partículas retroespalhadas em função do ângulo de inclinação.

Para íons de  ${}^4\text{He}$  com energias na ordem de MeV,  $\psi_{1/2}$  assume valores entre  $0,4^\circ$  à  $1,2^\circ$ , dependendo do valor de energia, do canal e fracamente da temperatura.

Os valores do semi-ângulo  $\psi_{1/2}$  podem ser calculados aproximadamente usando o modelo contínuo de Lindhard [52]. O conceito básico envolvido é que quando o ângulo de incidência de uma partícula com um canal excede um certo ângulo crítico  $\psi_c$ , a partícula é refletida por uma seqüência de colisões suaves, mas ela não sente os átomos da rede como um

centro espalhadores individuais. Lindhard introduz o ângulo característico  $\mathbf{y}_1$  para descrever casos em que há distância mínima de aproximação de uma partícula de energia  $E$  ao centro de um canal, onde

$$\mathbf{y}_1 = \sqrt{\frac{2Z_1Z_2e^2}{Ed}} = 0,307\sqrt{\frac{Z_1Z_2}{Ed}}, \quad (3.32)$$

sendo  $E$  é a energia da partícula incidente em MeV,  $d$  o espaçamento atômico ao longo da direção axial, e  $Z_1$  e  $Z_2$  o número atômico do projétil e do alvo, respectivamente.

O ângulo crítico  $\mathbf{y}_c$  é o ângulo máximo para o qual vale a aproximação contínua, ou seja, até onde o movimento do íon é guiado por sucessivas colisões suaves correlacionadas com a cadeia de átomos. Mas  $\mathbf{y}_c$  também representa o ângulo limite em que a canalização de partículas toma lugar. O que se mede em uma experiência de canalização é o semi-ângulo axial  $\mathbf{y}_{1/2}$ , pois  $\mathbf{y}_c$  é difícil de ser determinado. A relação entre  $\mathbf{y}_{1/2}$  e o ângulo característico  $\mathbf{y}_1$  de Lindhard se dá através da proporcionalidade

$$\mathbf{y}_{1/2} = \alpha \mathbf{y}_1, \quad (3.33)$$

onde valores de  $\alpha$  variam entre 0,8 e 1,2, dependendo da amplitude vibracional da rede atômica.

## CAPÍTULO IV

# Procedimentos Experimentais e Resultados

### 4.1 Preparação das Amostras

As amostras implantadas foram policristais de  $\alpha$ -Ti de 99,9% de grau de pureza. A composição e a concentração de impurezas presentes nestas amostras, é mostrada na tabela 4.1.

As amostras, discos cilíndricos de 9 mm de diâmetro por 3 mm de espessura, foram polidas mecanicamente e submetidas a três ciclos de recozimento de 1 hora a 1473 K seguido de 10 dias a 1133 K. Tal procedimento deixa as amostras com poucas e grandes texturas de grãos (~3 mm de diâmetro), fato importante, pois a difusão por efeito de borda de grão pode ser desprezada uma vez que os comprimentos típicos de difusão são da ordem de dezenas de nanômetros. Subseqüentemente, as amostras foram novamente polidas mecânica e quimicamente, a fim de se obter uma superfície extremamente plana (maiores detalhes sobre o processo de polimento, ver o apêndice B).

Elemento	Concentração (ppm)
Al	< 50
Cu	< 30
Fe	< 150
Ni	< 50
Pb	< 20
Si	< 50
O	< 800
N	< 35

*Tab. 4.1: Composição e concentração de impurezas nas amostras de  $\alpha$ -Ti. Impurezas com uma concentração inferior a 1 ppm não constam na tabela.*

Após o término do polimento químico, um novo recozimento é realizado por 24 horas a 1123 K a fim de remover possíveis tensões originadas por estes dois últimos processos de polimento. Após, as amostras preparadas foram submetidas às respectivas implantações de In ou Pd.

## 4.2 Implantações e Recozimentos

O processo de implantação, bem como as análises de RBS, foram realizadas a temperatura ambiente em vácuo melhor que  $10^{-6}$  torr. Todas as amostras foram implantadas com correntes da ordem de  $100 \text{ nA/cm}^2$ , não havendo portanto nenhum aquecimento ( $T \leq 40^\circ \text{C}$ ).

A energia de implantação de In em  $\alpha$ -Ti foi de 40 keV, a uma fluência  $\Phi = 5,0 \times 10^{15} \text{ at./cm}^2$ , chegando-se a uma concentração de pico da ordem de 5,0 at.%, estando abaixo do limite de solubilidade sólida em  $\alpha$ -Ti, que é de 10 at.% [5]. Para o Pd a energia de implantação foi de 50 keV com fluências entre  $0,7$  e  $3,0 \times 10^{15} \text{ at./cm}^2$ , levando a uma concentração de pico entre 0,3 e 1,3 at.%. Neste último caso, o limite de solubilidade em  $\alpha$ -Ti, segundo Murray [5], varia de 0,3 at.% a 1,5 at.% dependendo da temperatura. Na tabela 4.2 é mostrado um resumo das condições de implantação utilizadas, bem como as concentrações de pico obtidas após cada implantação.

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

Elemento	Energia (keV)	Alcance $R_p$ (Å)	F (at./cm <sup>2</sup> )	C <sub>p</sub> (at.%)
In	40	168	$5,0 \times 10^{15}$	5,0
Pd	50	200	$0,7 - 3,0 \times 10^{15}$	0,3 - 1,3

**Tab. 4.2:** Parâmetros da implantação de In em  $\alpha$ -Ti, e Pd em  $\alpha$ -Ti.

Os recozimentos após a implantação foram realizados em vácuo melhor que  $10^{-7}$  Torr utilizando-se um forno convencional. A amostra é envolta em uma folha de Ta, que basicamente absorve o oxigênio evitando a formação de óxido de titânio. O conjunto é então colocado no interior de um tubo de quartzo, no qual se faz vácuo, sendo finalmente introduzido no forno. A temperatura do forno é controlada automaticamente com base em medidas de temperaturas realizadas por um sistema de termopares instalado no forno. O tempo para que a amostra chegue a temperatura do forno e atinja seu equilíbrio termodinâmico, é tipicamente da ordem de 200 segundos, sendo a estabilidade do mesmo mais ou menos um Kelvin.

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

### **4.3 Análise de Retroespalhamento Rutherford (RBS)**

As análises de RBS das amostras implantadas foram realizadas com feixes monoenergéticos de partículas ( $\text{He}^+$  e  $\text{He}^{++}$ ) com energias entre 0,8 e 7,0 MeV. Tais análises foram realizadas no Implantador de Íons de 500 kV e no acelerador tipo Tandem de 3 MV, citados anteriormente. Os íons de He retroespalhados foram detectados por um sistema de dois detetores de Si de barreira de superfície, localizados a  $165^\circ$  com respeito à direção de incidência do feixe. A resolução do sistema foi melhor que 13 keV que nos leva a uma resolução em profundidade em torno de 10 nm.

Quanto às correntes de feixe usadas nas análises, foram tipicamente de 20 nA a fim de se evitar possíveis efeitos de empilhamento (*pile up*), decorrentes da chegada de mais de um pulso simultaneamente no detector, durante um intervalo de tempo da ordem do processamento eletrônico de um pulso.

A conversão de energia em profundidade foi feita utilizando-se a aproximação de superfície (eq. (3.28), capítulo III), devido à região de análise ser menor que 200 nm, já que os átomos implantados, difundem-se numa região próxima à superfície. O cálculo do fator de perda de energia  $dE/dx$ , foi determinado usando a subrotina RSTOP do programa Monte Carlo TRIM95 [43].

A forma do pico dos elementos implantados, no espectro RBS, mostra uma forma tipicamente gaussiana (figura 4.1 In-Ti, e figura 4.7 Pd-Ti). Do espectro já convertido para contagens em função da profundidade, o correspondente perfil em profundidade do elemento implantado pode ser ajustado por uma função gaussiana do tipo (eq. (1.9), capítulo I):

$$c(x,t) = \frac{c_0}{\sqrt{pDt_0}} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt_0}\right], \quad (4.1)$$

onde  $t_0$  é um parâmetro livre escolhido para ajustar o espectro como implantado,  $x_0$  é a profundidade onde o pico de implantação esta localizado e  $c_0$  é a concentração inicial de material implantado.

A partir da expressão (4.1), pode-se observar que ao representar  $\ln c(x)$  em função de  $x^2$ , se obtém uma linha reta, denominada de perfil de penetração (figura 4.2b In-Ti, e figuras 4.8b, 4.9b e 4.10b Pd-Ti), onde podemos relacionar

$$p_0 = -\frac{1}{4Dt_0}, \quad (4.2)$$

onde  $p_0$  corresponde a inclinação do perfil de penetração da amostra como implantada. Desde que a concentração do pico implantado esteja abaixo da solubilidade sólida em  $\alpha$ -Ti, então, o íon implantado comporta-se como uma fonte finita para o processo de difusão, portanto, depois de um recozimento, o perfil continua sendo de forma gaussiana. Por isso a solução da equação de Fick, para este perfil de difusão, é uma função gaussiana [6]. Com isso, cada perfil recozido pode ser ajustado por uma nova expressão do tipo

$$c(x,t) = \frac{c_0}{\sqrt{pD(t+t_0)}} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4D(t+t_0)}\right], \quad (4.3)$$

onde  $t$  é o tempo de recozimento.

Assim, se obtém um novo perfil de penetração ( $\ln c(x)$  em função de  $x^2$ ) caracterizado por uma inclinação  $p$ . A partir deste perfil de penetração pode-se determinar o coeficiente de difusão

$$D = -\frac{p - p_0}{4pp_0t}. \quad (4.4)$$

É possível determinar o valor médio de  $D$  a partir da expressão (4.4), para  $n$  subsequentes recozimentos isotérmicos, pela seguinte expressão:

$$\bar{D} = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n \sum_{j<i} \frac{p_i - p_j}{4p_i p_j (t_i - t_j)}. \quad (4.5)$$

onde aqui,  $p$  é substituído por  $p_i$ ,  $p_0$  por  $p_j$  e  $t$  por  $(t_i - t_j)$  para  $j < i$ .

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

#### 4.4 Resultados da Difusão de In em $\alpha$ -Ti

Para o sistema In implantado em  $\alpha$ -Ti, estudamos a difusão em diversos recozimentos isotérmicos em um intervalo de 823 a 1073 K, com tempos de recozimento variando entre 1800 e  $206,6 \times 10^4$  segundos.

Na maioria dos casos, os resultados obtidos após o primeiro tempo de recozimento, foram desconsiderados por duas razões: a) o tempo é muito curto para que se possa obter um valor confiável para o coeficiente de difusão; b) em geral há uma acomodação do material implantado. Este fenômeno é visível por um ligeiro deslocamento do pico de concentração (menor que 2 nm com respeito à superfície) e uma pequena evaporação de In (menor que 15% para as altas temperaturas).

Espera-se que, após o primeiro tratamento térmico, seja suficiente para que os danos causados por implantação sejam recuperados. De fato, em experimentos anteriores [35], foi

mostrado que o dano causado por implantação se recozem a temperaturas menores que 823 K quando as amostras são recozidas por  $1,8 \times 10^4$  segundos. Esta característica está em acordo com os dados reportados por Hasegawa et al. [54], que demonstram que o Ti irradiado se recupera por completo a 673 K.

As temperaturas e tempos de recozimentos, usados no sistema In em  $\alpha$ -Ti, são apresentados na tabela 4.3. Vemos também, na figura 4.1, um espectro típico de RBS de In como implantado. Quanto aos perfis em profundidade, antes e após os recozimentos a 973 K, são mostrados na figura 4.2a e os correspondentes perfis de penetração ( $\ln c(x)$  em função de  $x^2$ ) na figura 4.2b. Na figura 4.3, se mostram os perfis de penetração para cada temperatura de recozimento. Deve-se observar que em todos os casos obteve-se uma linha reta para cada perfil de penetração, determinando-se assim os correspondentes coeficientes de difusão utilizando as equações apresentadas na seção 4.3.

No.	Temperatura (K)	Tempo de recozimento ( $10^4$ s)	$D_i$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$\bar{D}$ ( $m^2 s^{-1}$ ) <sup>*</sup>
1	823	4,32 206,60	N $5,1 \times 10^{-23}$	$5,1 \times 10^{-23}$
2	873	1,44 5,76 40,32	N $4,7 \times 10^{-22}$ $5,0 \times 10^{-22}$ $5,4 \times 10^{-22}$	$5,0 \times 10^{-22}$
3	923	0,36 1,44 5,76	N $3,7 \times 10^{-21}$ $3,6 \times 10^{-21}$ $3,6 \times 10^{-21}$	$3,6 \times 10^{-21}$
4	973	0,36 1,08 2,34	N $1,8 \times 10^{-20}$ $2,2 \times 10^{-20}$ $1,8 \times 10^{-20}$ $2,0 \times 10^{-20}$ $2,0 \times 10^{-20}$	$2,0 \times 10^{-20}$
5	1023	0,36 1,08	$9,5 \times 10^{-20}$ $1,2 \times 10^{-19}$ $1,3 \times 10^{-19}$	$1,2 \times 10^{-19}$
6	1073	0,18	$4,0 \times 10^{-19}$	$4,0 \times 10^{-19}$

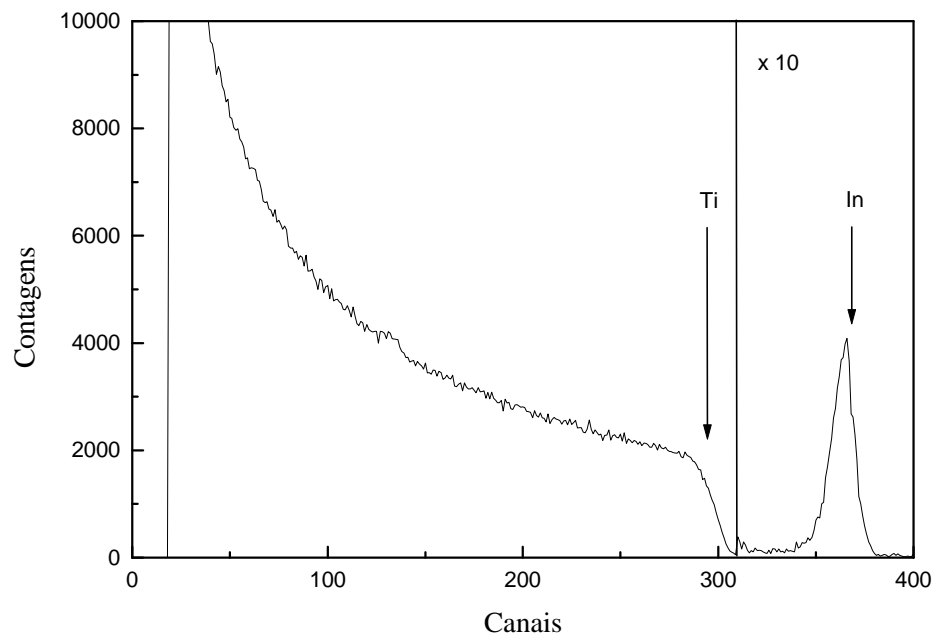
**Tab. 4.3: Difusividades de In em  $\alpha$ -Ti. Os erros típicos são da ordem de 25% para cada valor de D.**



Na tabela 4.3, são listadas as difusividades  $D$  para cada temperatura e tempo de recozimento. Fez-se também, a média do coeficiente de difusão  $\bar{D}$  para cada temperatura de recozimento. A representação de Arrhenius é mostrada na figura 4.4, onde se pode observar, que os parâmetros experimentais seguem uma lei de Arrhenius

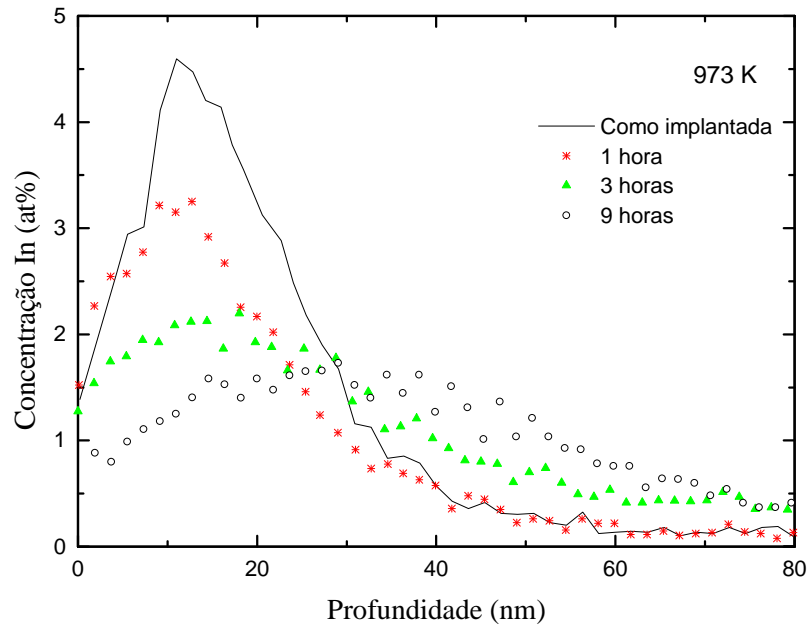
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (4.6)$$

com parâmetros de difusão  $Q = (260 \pm 10) \text{ kJ/mol}$  e  $D_0 = (2,0 \pm 1,3) \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

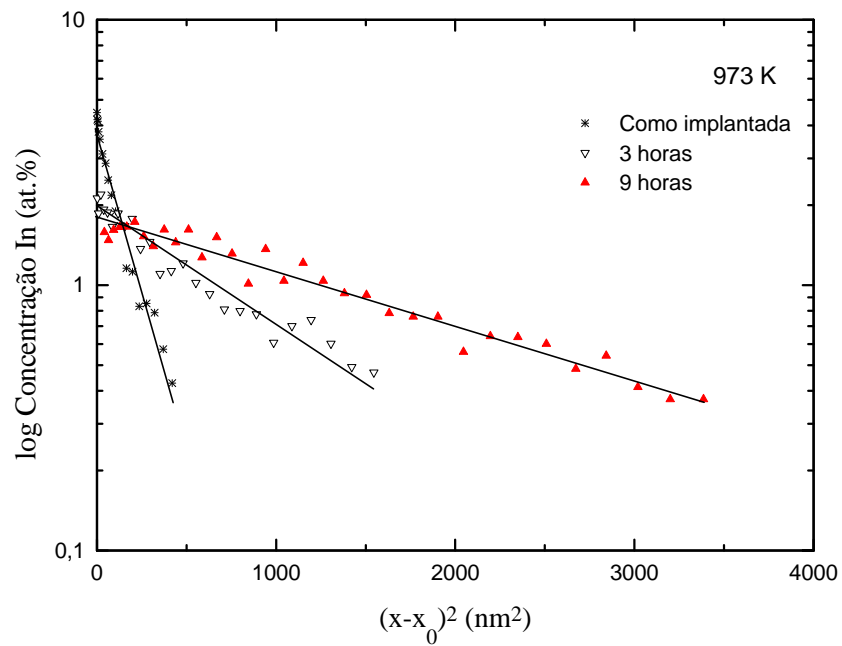


**Fig. 4.1:** Espectro RBS de In em  $\alpha$ -Ti, como implantado.

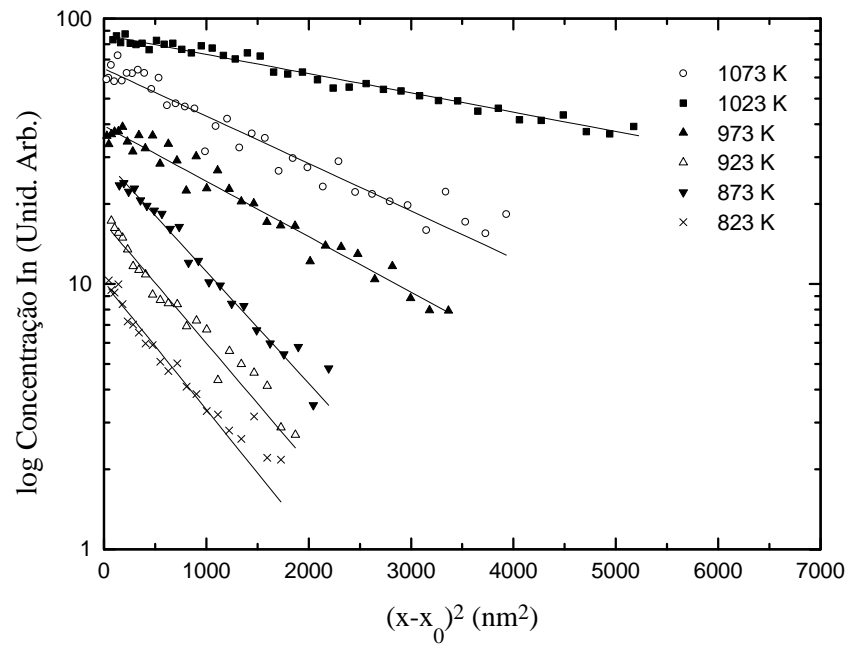
a)



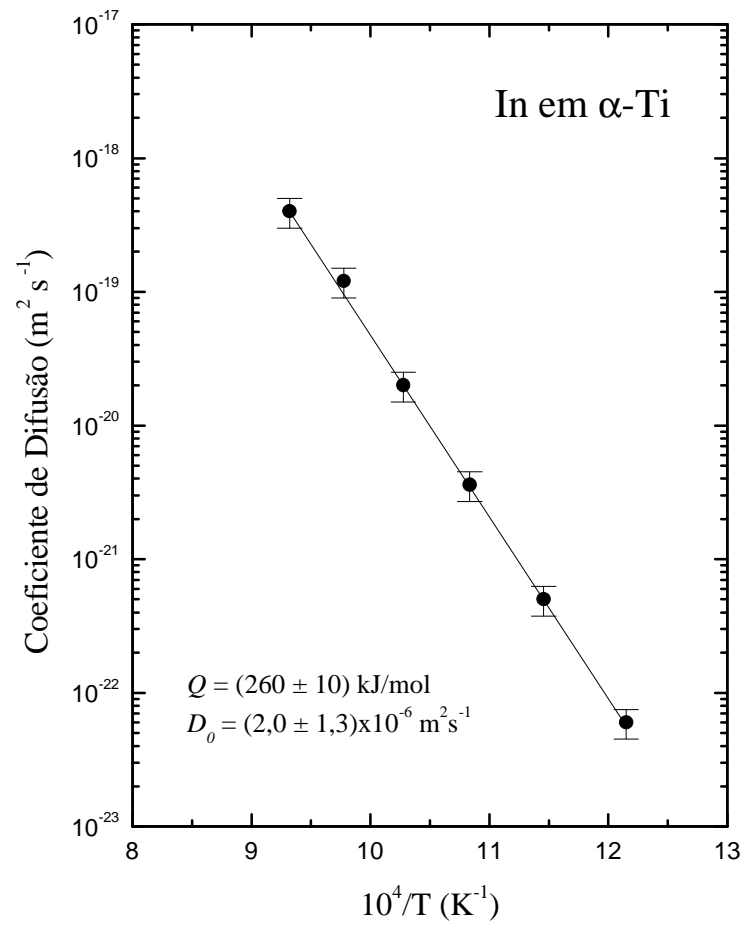
b)



**Fig. 4.2:** a) Espectros RBS de In em  $\alpha$ -Ti convertido em profundidade, para uma amostra recozida a 973 K em diferentes tempos. b) Perfis de Penetração correspondentes aos espectros RBS de a).



*Fig. 4.3: Perfis de penetração correspondentes aos últimos tempos de recozimento para cada temperatura estudada.*



*Fig. 4.4: Representação de Arrhenius para a difusão de In em  $\alpha$ -Ti.*

## 4.5 Resultados da Difusão de Pd em $\alpha$ -Ti

### 4.5.1 Experimentos de Difusão

A difusão de Pd em  $\alpha$ -Ti, foi estudada em um intervalo de temperatura de 673 a 1073 K, com tempos de recozimento variando entre 900 e 72000 segundos. Um espectro típico de Pd como implantado em  $\alpha$ -Ti é mostrado na figura 4.7, enquanto que espectros típicos obtidos a temperaturas de 823, 973 e 1073 K são mostrados nas figuras 4.8a, 4.9a e 4.10a, respectivamente, enquanto nas figuras 4.8b, 4.9b e 4.10b estão representadas os respectivos perfis de penetração para as temperaturas acima mencionadas.

Quanto as temperaturas e tempos de recozimento usados no sistema Pd em  $\alpha$ -Ti, são apresentados na tabela 4.4 juntamente com os correspondentes valores de coeficiente de difusão  $D$  e  $\bar{D}$ . Como já mencionado aqui, também os erros nos valores de  $D$  são da ordem de 25%. Conseqüentemente, de acordo com os dados da tabela 4.4, podemos construir uma representação de Arrhenius de acordo com a expressão (4.6), a qual é mostrada na figura 4.11. Dela, se pode extrair os parâmetros de difusão  $Q = (264 \pm 9) \text{ kJ/mol}$  e  $D_0 = (2,8 \pm 1,3) \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

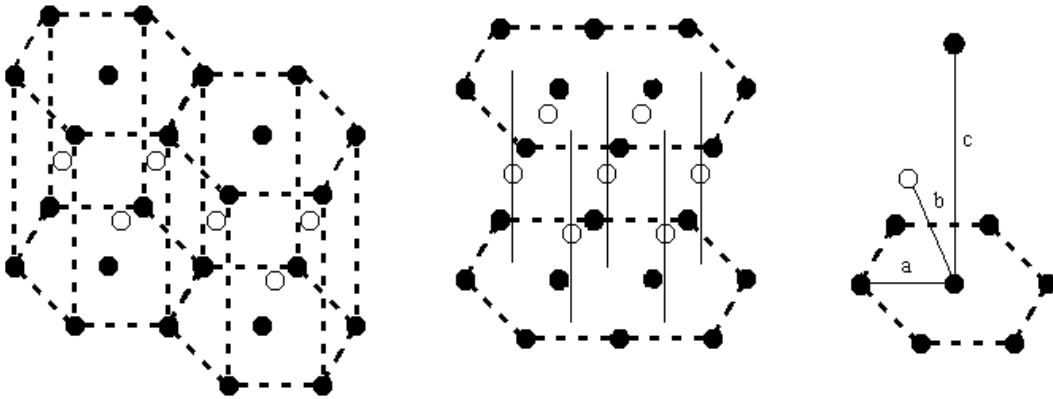
No.	Temperatura (K)	Tempo de recozimento ( $10^4$ s)	$D_i$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$\bar{D}$ ( $m^2 s^{-1}$ )
1	673	2,88	$2,5 \times 10^{-23}$	$2,8 \times 10^{-23}$
		7,2	$3,1 \times 10^{-23}$	
2	723	1,8	$2,9 \times 10^{-22}$	$2,5 \times 10^{-22}$
		5,4	$2,5 \times 10^{-22}$	
		5,4	$2,1 \times 10^{-22}$	
3	773	1,08	$4,3 \times 10^{-21}$	$3,5 \times 10^{-21}$
		3,6	$3,5 \times 10^{-21}$	
		3,6	$3,1 \times 10^{-21}$	
		7,2	$3,5 \times 10^{-21}$	
		7,2	$2,8 \times 10^{-21}$	
4	823	0,36	$6,2 \times 10^{-20}$	$5,3 \times 10^{-20}$
		1,8	$6,1 \times 10^{-20}$	
		1,8	$5,2 \times 10^{-20}$	
		4,68	$4,6 \times 10^{-20}$	
		4,68	$4,8 \times 10^{-20}$	
5	873	0,12	$5,9 \times 10^{-19}$	$4,2 \times 10^{-19}$
		0,24	$4,0 \times 10^{-19}$	
		0,28	$2,8 \times 10^{-19}$	
6	923	0,12	$4,5 \times 10^{-18}$	$3,3 \times 10^{-18}$
		0,24	$4,2 \times 10^{-18}$	
		0,24	$2,5 \times 10^{-18}$	
		0,36	$2,6 \times 10^{-18}$	
		0,9	$3,5 \times 10^{-18}$	
		1,8	$2,2 \times 10^{-18}$	
7	973	0,09	$2,8 \times 10^{-17}$	$2,5 \times 10^{-17}$
		0,18	$2,2 \times 10^{-17}$	
		0,27	$2,4 \times 10^{-17}$	
8	1023	0,09	$9,0 \times 10^{-17}$	$8,8 \times 10^{-17}$
		0,18	$8,6 \times 10^{-17}$	
9	1073	0,09	$4,1 \times 10^{-16}$	$4,1 \times 10^{-16}$

**Tab. 4.4:** Difusividades de Pd em  $\alpha$ -Ti.

#### 4.5.2 Experimentos de Canalização

Os experimentos de canalização foram realizados usando duas amostras cristalinas de Ti em um intervalo de temperatura entre 673 K e 973 K. A primeira, um policristal com três

grãos da ordem de 3 mm de diâmetro, a partir do qual, se obtém um bom espectro de canalização. A segunda, um monocristal crescido na Comissão Nacional de Energia Atômica (C.N.E.A - Argentina), a partir de amostras cilíndricas de Ti puro de 6 mm de diâmetro, possuindo como característica particular de que a normal a sua superfície é paralela ao eixo “c” do cristal. Na figura 4.5, mostramos uma representação da estrutura cristalina *hcp*.

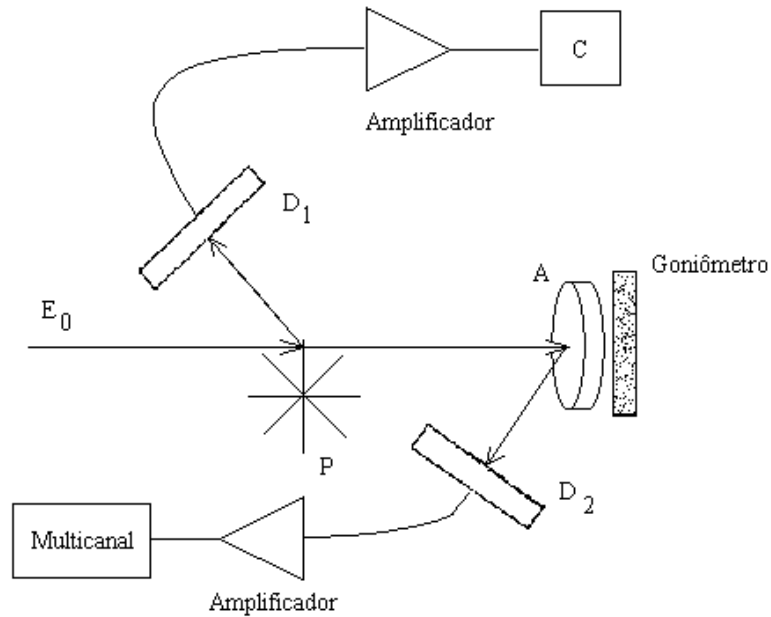


**Fig 4.5: Esquema da estrutura *hcp*.**

Estes experimentos de canalização foram realizados nas mesmas condições de máquina que as do RBS. A amostra é posicionada em um goniômetro de três eixos, de precisão em  $0,01^\circ$ , na câmara de RBS, usando um feixe de íons com uma divergência menor que  $0,03^\circ$ .

Uma normalização dos espectros de canalização é necessária para posterior comparação e análise. Para que isso seja possível, usou-se um sistema de normalização de acordo com a figura 4.6 a seguir.

Uma pequena hélice, mantida a uma rotação constante com pás folhadas em ouro designado por *P*, é posicionada entre a amostra *A* e o feixe incidente de energia  $E_0$ . As partículas incidentes sofrerão espalhamentos periódicos em *P* sendo coletadas por um detector  $D_1$ , cujo sinal é amplificado e registrado em um contador *C*. O número total de contagens é proporcional à intensidade absoluta do feixe incidente na amostra durante a medida. O sistema de detecção  $D_2$  está representado no Capítulo III.



**Fig 4.6: Sistema de normalização utilizado em nosso laboratório. O sistema  $D_1 - C$ , é utilizado para normalizar os espectros.**

O uso da técnica de canalização, para o sistema Pd-Ti, é justificada pela a solubilidade calculada por Murray et al. [5] apontar um comportamento difusional tanto intersticial como substitucional para o Pd.

Na figura 4.12a são mostrados os espectros, aleatório e canalizado, correspondentes a uma amostra como implantada. Pode-se observar que o valor de  $c_{min}$  do Ti é de 40% ( $c_{min}(Ti) = 40\%$ ) e o de Pd de 85% ( $c_{min}(Pd) = 85\%$ ), indicando que: a) a amostra está danificada pela implantação e; b) que a maioria dos átomos de Pd estão em posições intersticiais na rede do Ti.

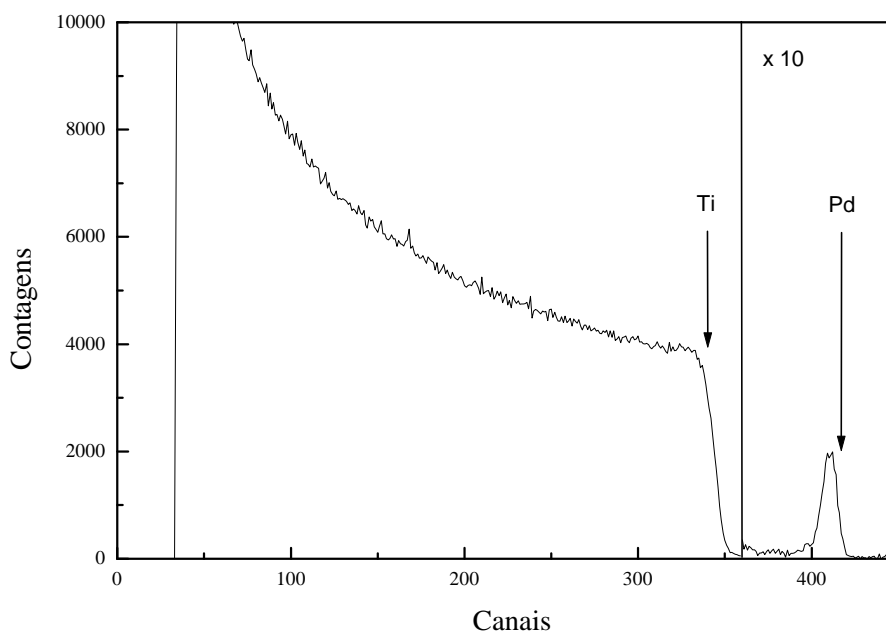
O recozimento posterior realizado a 673 K por 8 horas, mostra os seguintes efeitos - ver figura 4.12b. a) A recuperação é quase que total do Ti  $c_{min}(Ti) = 10\%$  e b) a maior parte dos átomos de Pd ficaram em posição substitucional  $c_{min}(Pd) = 35\%$ . Os espectros de canalização obtidos a partir dos recozidos efetuados entre 723 e 973 K, apresentam características semelhantes às observadas para os espectros mostrados na figura 4.12b. Isto é, o  $c_{min}(Ti)$  oscila em torno de um valor de  $10 \pm 3\%$ , e o  $c_{min}(Pd)$  em torno de  $30 \pm 10\%$ . Os resultados estão representados na tabela 4.5 a seguir.



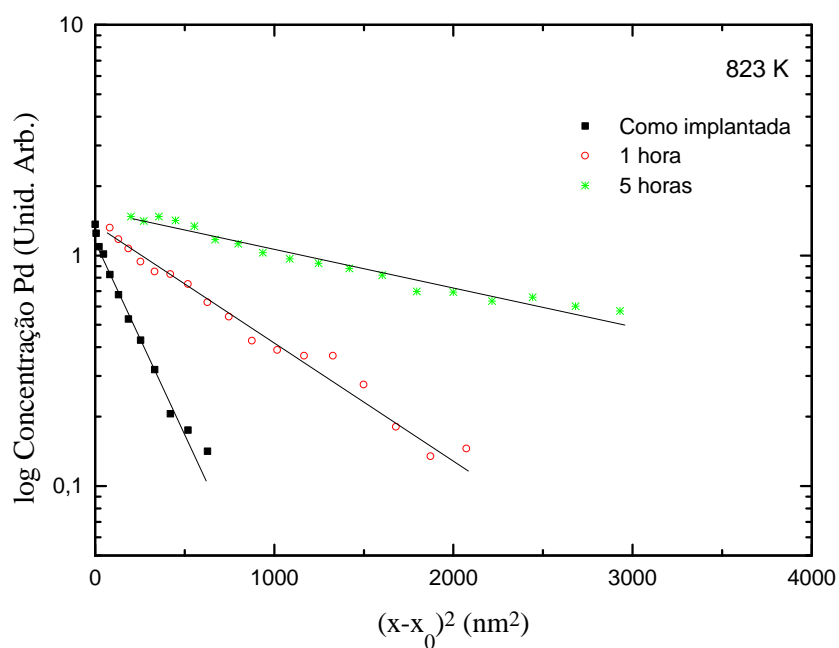
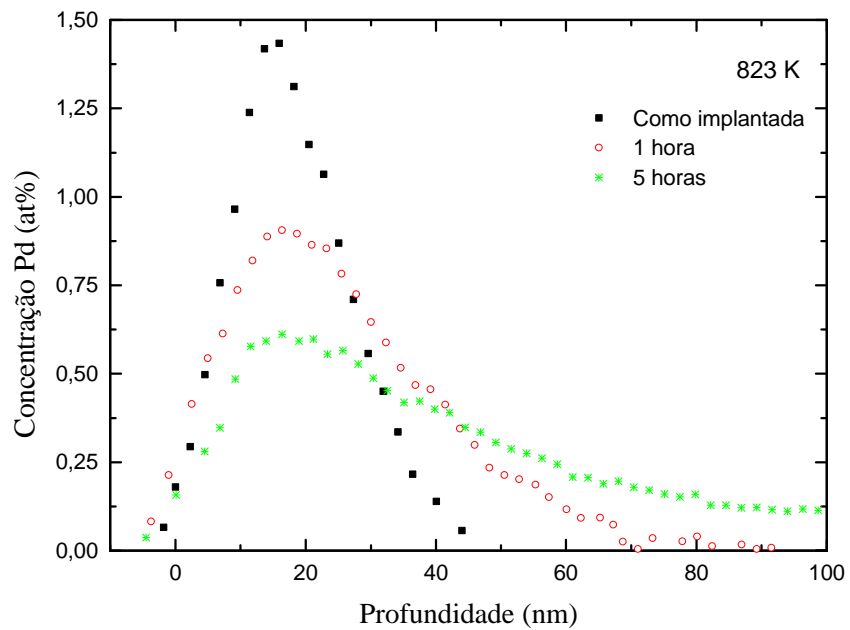
Temperatura K	C <sub>min</sub> Ti	C <sub>min</sub> Pd
AMB	40%	85%
673	10%	35%
723	12%	30%
798	8%	30%
873	10%	35%
923	6%	20%
973	10%	25%

**Tab. 4.5:** Resultados de canalização de Pd em  $\alpha$ -Ti, a diferentes temperaturas e tempos de recozimento.

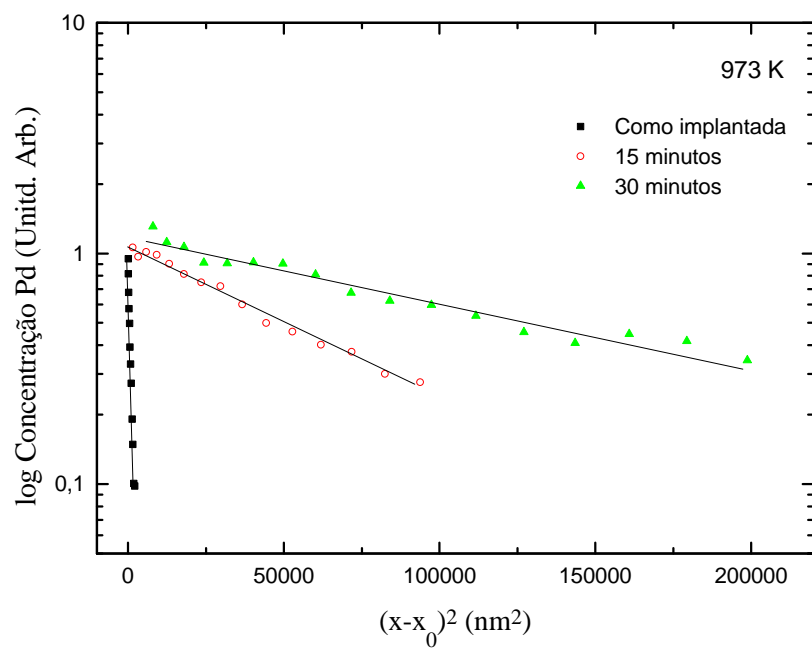
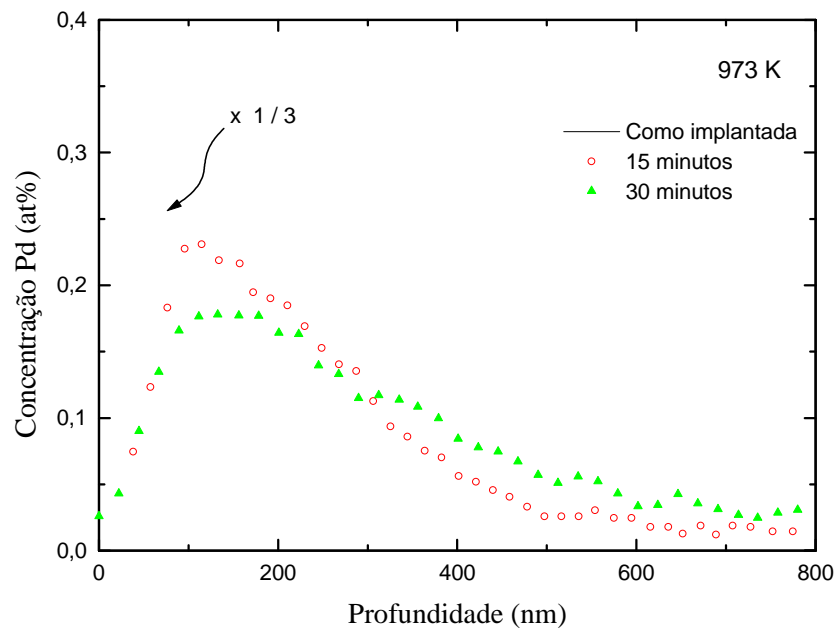
Estes resultados indicam que depois do primeiro recozimento a 673 a maior parte dos átomos de Pd fica em posição substitucional da rede. Porém 30% deles ficam em posições intersticiais. Este fenômeno é praticamente independente da temperatura de recozimento da amostra.



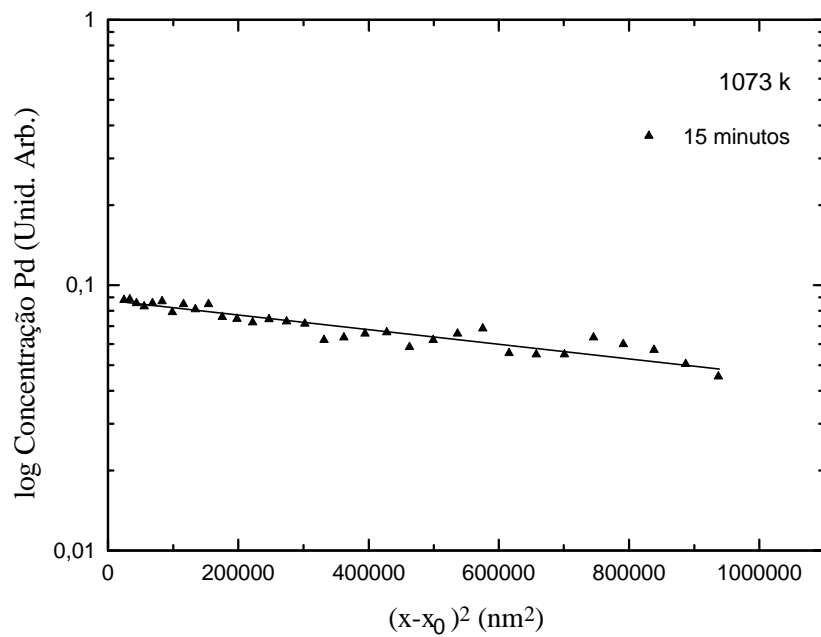
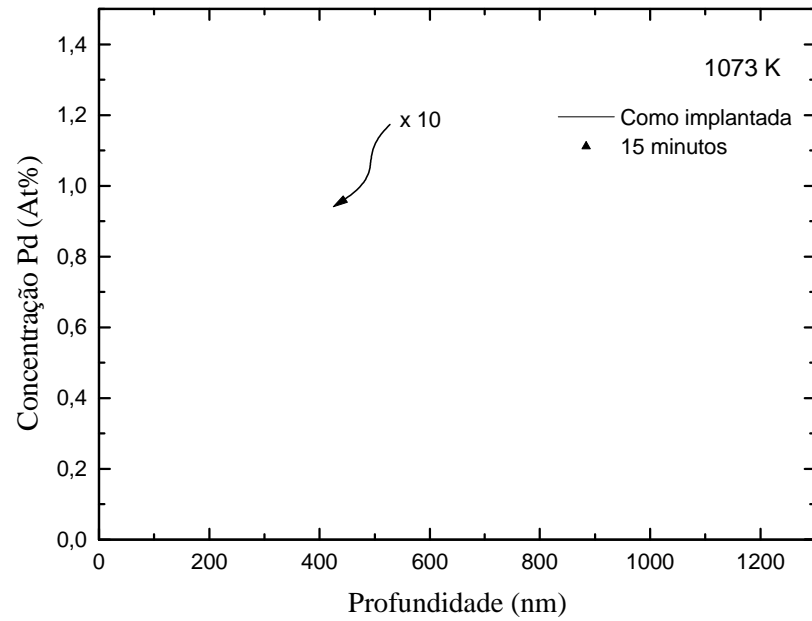
**Fig. 4.7:** Espectro RBS de Pd em  $\alpha$ -Ti, como-implantado.



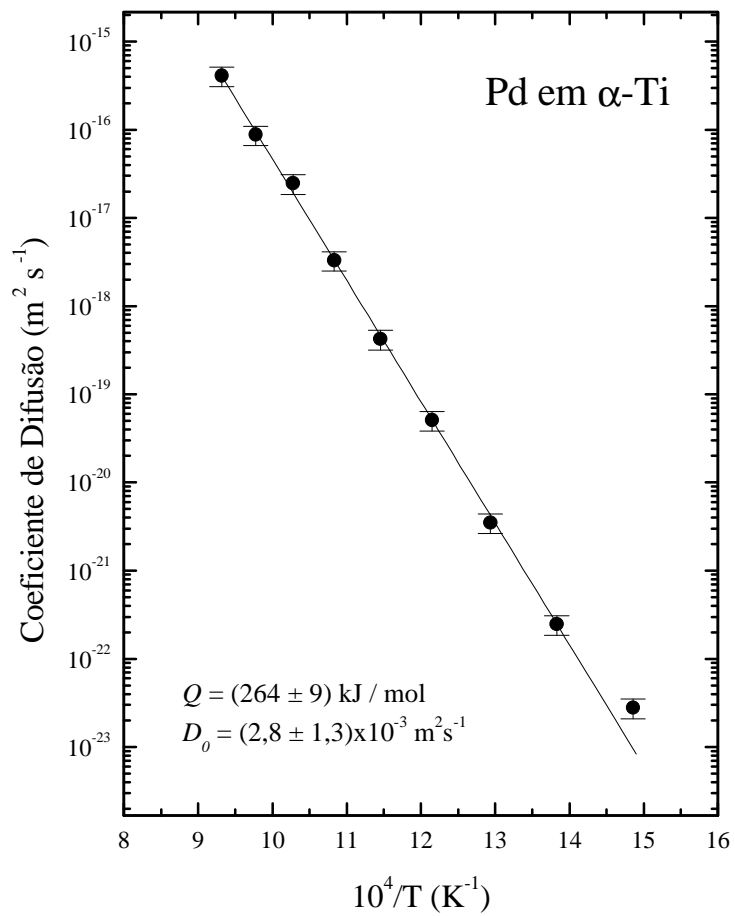
**Fig. 4.8:** a) Espectros RBS, para uma amostra recozida a 823 K em diferentes tempos. b) Perfis de Penetração correspondentes aos espectros RBS de a).



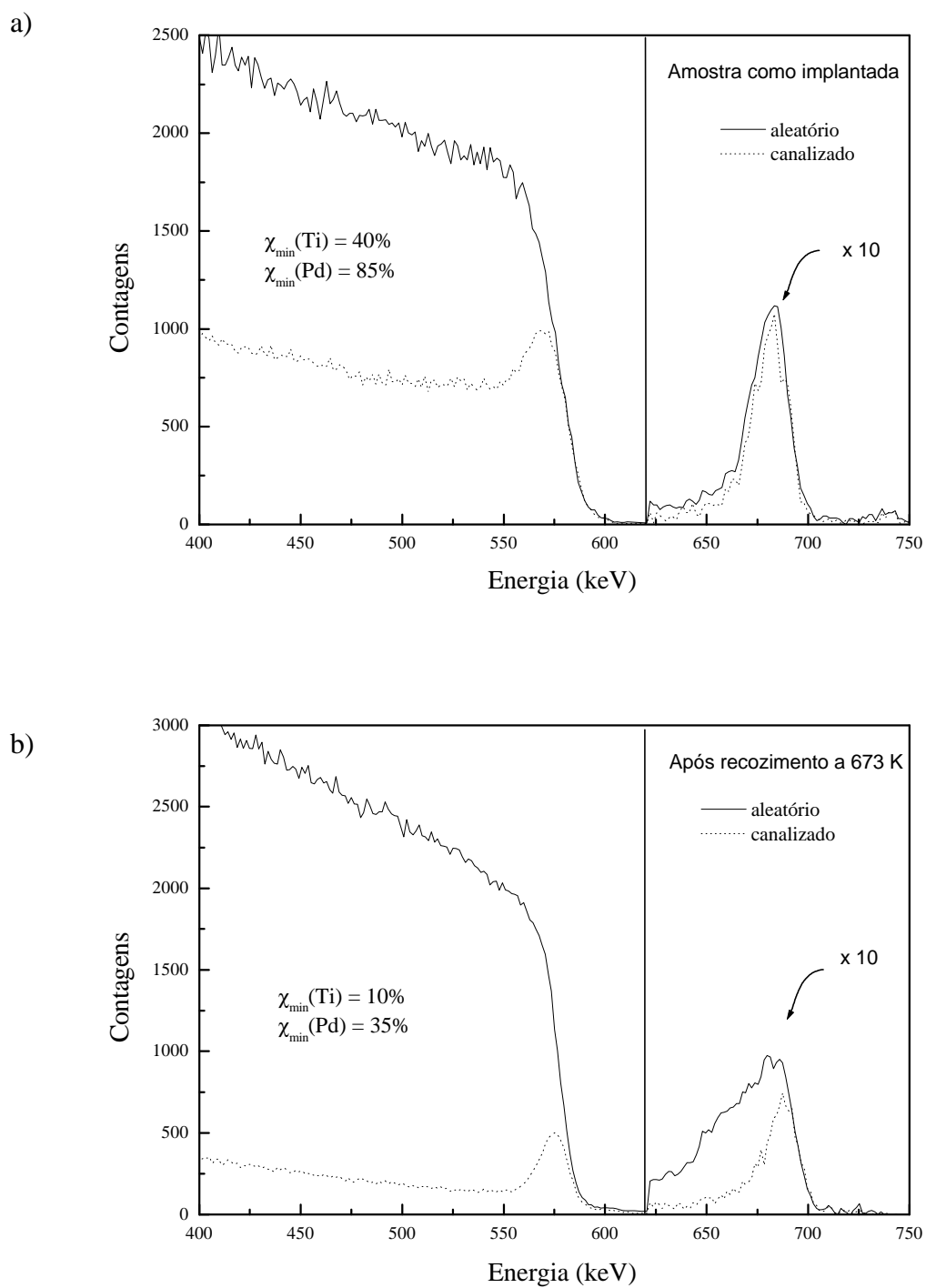
**Fig. 4.9:** a) Espectros RBS, para uma amostra recozida a 973 K em diferentes tempos. b) Perfis de Penetração correspondentes aos espectros RBS de a).



**Fig. 4.10:** a) Espectros RBS, para uma amostra como implantada e recozida a 1073 K por 15 minutos. b) Perfil de Penetração correspondente ao espectro RBS de 15 minutos de a).



*Fig. 4.11: Representação de Arrhenius para a difusão de Pd em  $\alpha$ -Ti.*



**Fig. 4.12:** a) Espectros de RBS aleatório e canalizado da amostra de Pd em  $\alpha$ -Ti como implantada; b) Espectros de RBS aleatório e canalizado da amostra de Pd em  $\alpha$ -Ti recozida a 673 K por 20 horas.

## CAPÍTULO V

### Discussão e Conclusões

#### 5.1 Discussão

O objetivo desta seção é discutir os resultados obtidos no presente trabalho e de comparar com as medidas já realizadas para a difusão em  $\alpha$ -Ti.

##### 5.1.1 Sistema In-Ti

Nossos resultados para o sistema In-Ti indicam que o In difunde em  $\alpha$ -Ti seguindo uma representação linear de Arrhenius no intervalo de 823 a 1073 K. Tal comportamento é similar ao observado para os casos já estudados de Pb [37], Au [35], Hf [33,34], Sn [38], Zr [36] e os de autodifusão realizados pelo grupo de Herzig et al. [4,9].

Um resumo dos dados já publicados, juntamente com os do presente trabalho, é apresentado na tabela 5.1, onde para cada caso são citados os fatores pré-exponencial  $D_0$  e a energia de ativação  $Q$  obtidos. Incluímos nossos, resultados do Pd e os recém publicados de Au - Taguchi et al. [55], Al, Ga, In e autodifusão obtida por Köppers et al. [9].

A análise dos resultados da tabela 5.1 mostra alguns aspectos interessantes. Com exceção do primeiro estudo sobre autodifusão de Ti [4] e o da difusão de Au em  $\alpha$ -Ti [55], todas as outras energias de ativação  $Q$  situam-se em um intervalo entre 260 a 340 kJ / mol e os fatores pré-exponenciais  $D_0$  entre  $5,0 \times 10^{-6}$  a  $2,1 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Difusor	$D_0$ ( $m^2s^{-1}$ )	Q (kJ/mol)	Ref.
Ti	$1,7 \times 10^{-8}$	193	[4]
	$5,9 \times 10^{-3}$	303	[9]
Pb	$5,0 \times 10^{-6}$	260	[37]
Au	$1,9 \times 10^{-5}$	260	[35]
	$2,5 \times 10^{-8}$	188	[55]
Hf <sup>a</sup>	$2,3 \times 10^{-5}$	270	[33,34]
Sn	$4,0 \times 10^{-3}$	338	[38]
In	$2,0 \times 10^{-6}$	260	este trabalho
	$3,1 \times 10^{-3}$	330	[9]
Zr	$4,3 \times 10^{-3}$	304	[36]
Ga	$2,1 \times 10^{-3}$	295	[9]
Al	$6,6 \times 10^{-3}$	330	[64]
Pd	$2,8 \times 10^{-3}$	264	este trabalho

**Tab. 5.1: Resumo dos trabalhos realizados em  $\alpha$ -Ti.**

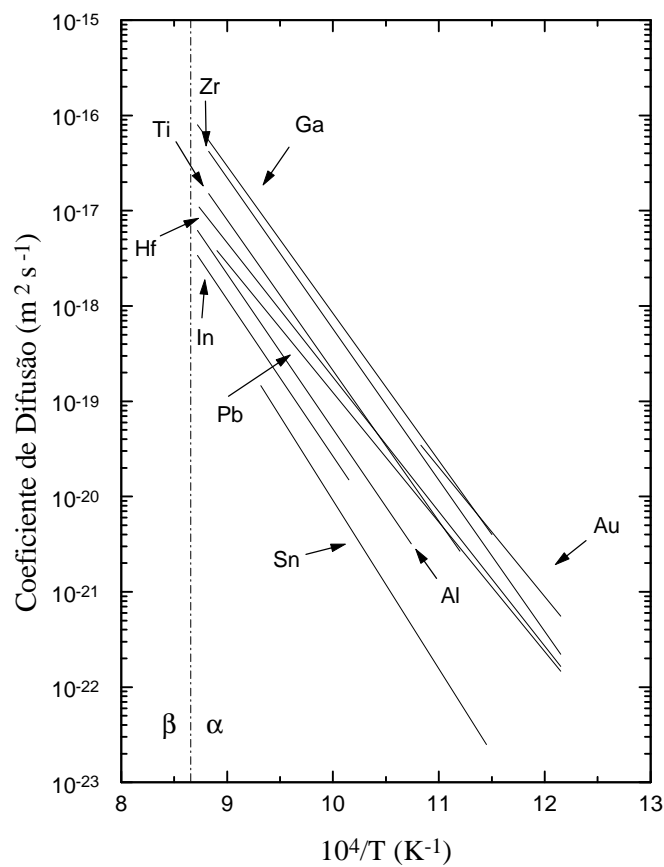
<sup>a</sup> Valor citado é resultado combinado dos dados referidos em [33,34].

Referente ao resultado obtido pelo primeiro estudo de autodifusão [4], ele pode ser desconsiderado, pois o mesmo grupo mais tarde [9], reconheceu que o processo difusivo foi influenciado por um mecanismo controlado por impurezas associadas a vacâncias (Fe-vacância). Medidas recentes realizadas em monocristais  $\alpha$ -Ti ultrapuros, tiveram como resultado, valores de  $Q = 303$  kJ/mol e  $D_0 = 5,9 \times 10^{-3} m^2s^{-1}$  [9] que estão dentro dos limites obtidos para impurezas substitucionais ( $0,75 < Q_{imp}/Q_{aut} < 1,2$  e  $0,1 \leq D_0^{imp}/D_0^{aut} \leq 10$ ).

Já para o caso do Au, deve destacar-se que nos experimentos realizados por Taguchi et al. foram usadas amostras de  $\alpha$ -Ti de baixa pureza [55]. Os parâmetros de difusão obtidos neste trabalho foram  $Q = 188$  kJ/mol e  $D_0 = 2,5 \times 10^{-8} m^2s^{-1}$ , valores sensivelmente menores que os obtidos por dos Santos et al. [35] para a difusão de Au em  $\alpha$ -Ti de alta pureza - ver tabela 5.1. A diferença entre os resultados de dos Santos et al. e Taguchi et al. pode ser devido ao diferente nível de pureza das matrizes de  $\alpha$ -Ti utilizadas em ambos os casos. Deve destacar-se, que recentemente Pérez et al. [38] constatou que os valores de  $D$ , para Sn em  $\alpha$ -Ti, depende fortemente da pureza da matriz  $\alpha$ -Ti.



Outro aspecto importante a ser destacado, é que todos os elementos estudados mostram coeficientes de difusão (para temperaturas próximas a temperatura de fusão  $T_m$  da matriz) que se situam dentro de uma estreita região, sendo que a diferença entre eles não excede mais que uma ordem de grandeza - ver figura 5.1. A exceção é o Sn, que mostra ser um difusor lento, apresentando entre todos os elementos estudados a mais alta energia de ativação ( $Q = 338$  kJ / mol).

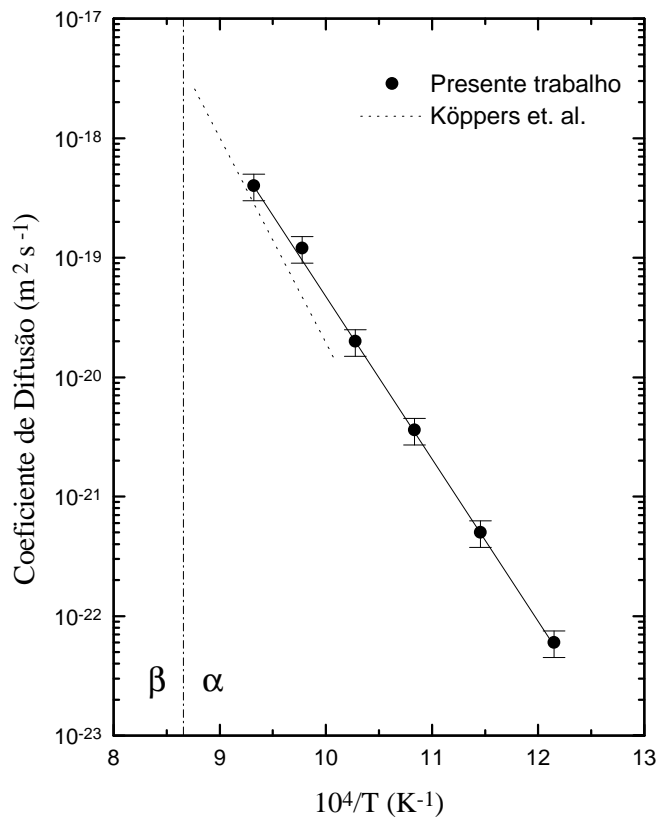


**Fig. 5.1:** Gráfico de Arrhenius para diferentes elementos difundentes em  $\alpha$ -Ti, Ti refere-se a autodifusão obtida em [9].

A figura 5.1 mostra também que o In, de massa e raio atômico similar aos do Sn, tem uma reta de Arrhenius caracterizada por coeficientes de difusão que estão dentro dos limites

estabelecidos pelos outros elementos, portanto caracterizando-se como um difusor substitucional em  $\alpha$ -Ti.

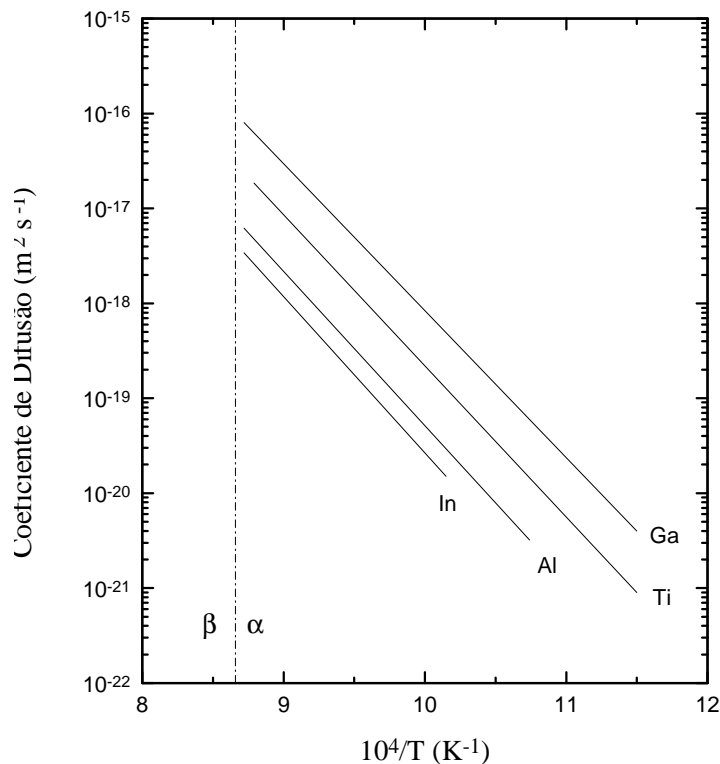
Além do estudo de autodifusão em  $\alpha$ -Ti, Köppers et al. [9], investigou a difusão de Al, Ga e In em  $\alpha$ -Ti (elementos pertencentes ao grupo IIIA da tabela periódica). Estas medidas foram realizadas em um pequeno intervalo de temperatura ( $993 < T < 1141$  K) próximo a temperatura de transição de fase ( $\beta \rightarrow \alpha$ ). Os resultados de difusão de In em  $\alpha$ -Ti, obtidos por Köppers, estão representados na figura 5.2 juntamente com os resultados obtidos no presente trabalho.



**Fig. 5.2:** Gráfico de Arrhenius para difusão de In em  $\alpha$ -Ti. Linha cheia representa os resultados do presente trabalho, linha pontilhada representa os resultados obtidos por Köppers et al. [9].

Nesta figura, observa-se que existe uma discrepância entre os resultados presentes e os de Köppers et al. Para as temperaturas maiores a diferença é pequena, mais ela aumenta para as temperaturas mais baixas, ficando na ordem de 25% para  $T = 973 \text{ K}$ . No presente trabalho, não pode definir-se se esta divergência é significativa ou não, tendo em vista que o estudo de Köppers et al. se restringe a um intervalo muito pequeno de temperaturas.

Por outro lado Köppers et al. obtiveram tanto para Al e Ga representações lineares de Arrhenius. Um resumo destes resultados é mostrado na figura 5.3. Estes autores argumentam que existe uma correlação entre os coeficientes de difusão dos diferentes elementos e os correspondentes raios atômicos ( $D^{Ga} > D^{Al} > D^{In}$  onde  $r^{Ga} > r^{Al} > r^{In}$ ). Entretanto, esta correlação só é válida para os elementos Al, Ga e In, pois ao considerar a autodifusão, esta por sua vez, fica fora de seqüência ( $D^{Ga} > D^{Ti} > D^{Al} > D^{In}$  onde  $r^{Ga} > r^{Al} > r^{Ti} > r^{In}$ ).



**Fig. 5.3:** Gráfico de Arrhenius para o grupo IIIA (Al, Ga, In) difundentes em  $\alpha$ -Ti, em comparação com a autodifusão.

Finalmente é de se destacar que, no entanto Köppers mostra uma correlação entre  $D$  e  $r$ , que envolve só três elementos (Al, Ga e In), enquanto que a figura 5.1 que representa o resumo de todos os dados já publicados, não mostra a existência de uma correlação entre o coeficiente de difusão, a massa e o raio atômico de cada elemento, ficando portanto este ponto uma questão em aberto.

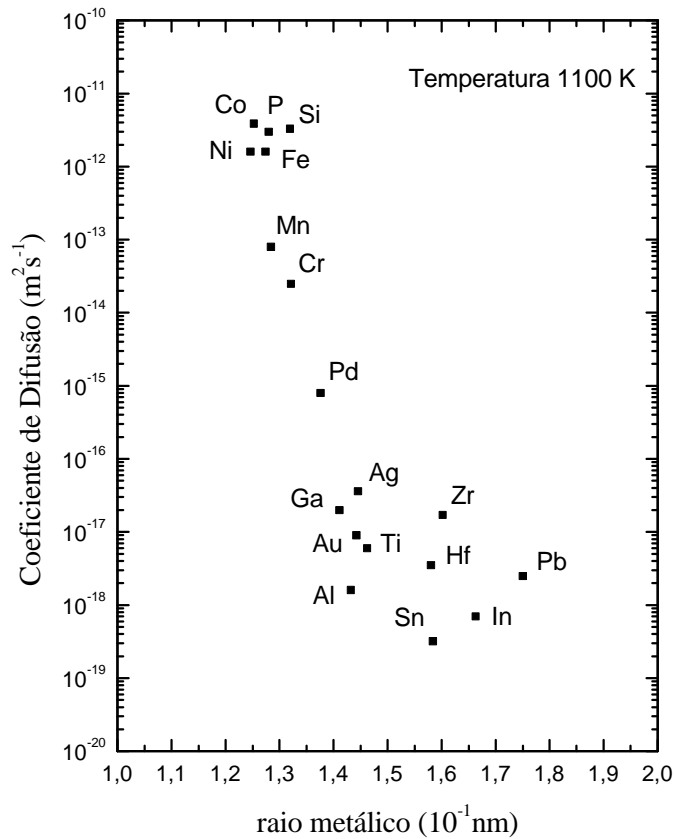
### 5.1.2 Sistema Pd-Ti

O presente estudo de difusão do Pd em  $\alpha$ -Ti indica que o Pd difunde seguindo um comportamento linear de Arrhenius em um intervalo de temperatura de 673 a 1073 K. Os coeficientes de difusão seguem um comportamento normal de Arrhenius, com valores de  $Q = (264 \pm 9) \text{ kJ/mol}$  e  $D_0 = (2,8 \pm 1,3) \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Uma comparação dos presentes dados com aqueles previamente publicados na literatura mostra dois fatores interessantes: Primeiro o Pd difunde-se mais rapidamente que os elementos substitucionais Pb, Au, Zr, Sn e Ti como ilustrado na figura 5.1. Segundo, o Pd é um difusor lento comparado com intersticiais, tais como Fe, Cu, Co, Mn - ver figura 5.5.

Este comportamento pode ser entendido se levarmos em conta os resultados de canalização, mostrados na seção 4.5.2 do capítulo IV. De fato, os experimentos de canalização mostram que após os recozimentos realizados no intervalo de temperatura entre 673 e 923 K, 70% dos átomos de Pd ficam em posições substitucionais, mas os outros 30% ficam em posições intersticiais. Portanto é altamente provável que o mecanismo de difusão se realize devido a um processo de dissolução mista, no qual participam simultaneamente processos de difusão substitucional e intersticial [16]. Desta maneira a difusão se realiza de uma forma mais rápida que em um mecanismo substitucional puro.

Considerações relacionadas com o tamanho do Pd também apontam para uma difusividade mais rápida que a substitucional, porém mais lenta que a intersticial. Como se ilustra na figura 5.4, o raio atômico do Pd é menor que daqueles elementos tipicamente substitucionais (Au, Sn, In e Pb), por outro lado é maior que os tipicamente intersticiais (Fe, Co, Cu, Mn). Segundo a sistemática proposta por Nakajima et al. [56,57], no qual relacionaram a difusividade de impurezas em  $\alpha$ -Ti e  $\alpha$ -Zr à temperatura de 1100 K em função

de seus raios atômicos (raio calculado assumindo o modelo de esfera rígida, em função do espaçamento da rede de cada respectivo metal, ref. [3]), pode-se observar no presente caso que o coeficiente de difusão do Pd em  $\alpha$ -Ti extrapolado a 1100 K, está entre os típicos substitucionais e aqueles intersticiais característicos. Este fato aponta também na direção de que o Pd difunda via um mecanismo de difusão misto, fato este, também revelado pelos experimentos de canalização.



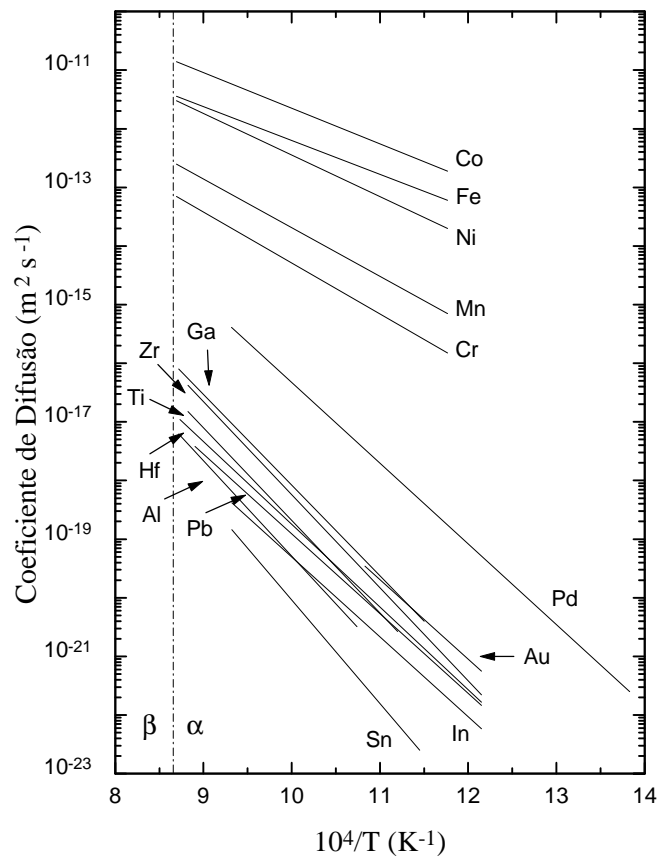
**Fig. 5.4** Difusividade a 1100 K em  $\alpha$ -Ti em função do raio atômico, segundo a sistemática proposta por Nakajima et al. [56, 57].

Em relação à solubilidade do Pd em  $\alpha$ -Ti, pode-se destacar os seguintes fatos. Para os estudos de solubilidade a baixas temperaturas, as amostras de Ti sempre foram implantadas com  $3 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>3</sup> de Pd, o que dá lugar a uma concentração de pico da ordem de 1,3 at.%. Este valor foi calculado e verificado experimentalmente, com incerteza de no máximo 20%, o que significa que a concentração de pico é  $C_p = 1,3 \pm 0,2$  at.%. As análises de RBS mostram

que para temperaturas entre 673 e 873 K, a partir de um perfil gaussiano se obtém outro perfil gaussiano, sem apresentar mudanças de inclinação na curva de concentração. Isto indica que a solubilidade do Pd em  $\alpha$ -Ti foi sempre maior ou igual que 1,3 at.% no intervalo de temperatura estudado, o que está em contradição com a solubilidade descrita na literatura por Murray et al [5], que reporta para este intervalo de temperaturas valores de solubilidade menores que 1,0 at.%.

Já no intervalo de temperatura entre 873 e 973 K, os valores de solubilidade encontrados no presente trabalho ( $< 1,3$  at.%), concordam com os preditos por Murray et al. ( $< 1,5$  at.%). No entanto, a 1023 e 1073 K, a previsão teórica é que a solubilidade é menor que 0,3 at.%. Foi implantado 1,3 at.% de Pd e os tempos de recozimento a 1023 K foram de 15 e 30 minutos e para 1073 K foram 15 minutos e em ambos os casos, depois de recozidos, a concentração de pico ficou menor que 0,2 at. %, não observando descontinuidade na curva de concentração. Medidas realizadas com concentrações menores ( $C_p = 0,5$  e 0,3 at.%), levou-nos aos mesmos resultados de coeficiente de difusão para estas temperaturas. Este fato dá uma forte indicação que o mecanismo de difusão em todos os casos foi o mesmo, e que provavelmente o limite de solubilidade de Pd em  $\alpha$ -Ti, para essas temperaturas, seja maior do que 0,3 at.%. É de destacar, que os valores de solubilidade de Murray são calculados, enquanto os nossos resultados são os primeiros a serem verificados experimentalmente.

Em resumo, na figura 5.5, representamos em um único gráfico, as curvas de Arrhenius obtidas para cada sistema estudado, no presente trabalho, juntamente com dados encontrados na literatura. Portanto, pode-se verificar que o Pd é um difusor intermediário entre os intersticiais puros e os substitucionais. Este caráter pode ser atribuído ao fato do Pd difundir via um mecanismo misto como mostrado pelos experimentos de canalização.



*Fig. 5.5: Representação de Arrhenius para as difusões estudadas de  $\alpha$ -Ti.*

## 5.2 Conclusão

O presente trabalho teve por objetivo a análise experimental da difusão de dois sistemas, In e Pd em  $\alpha$ -Ti. Medidas sistemáticas foram realizadas nos intervalos de temperatura de 823 a 1073 K e 673 a 1073 K, respectivamente – para In e Pd, utilizando-se a técnica de Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS), adequada para o estudo de baixas difusividades (inferiores a  $10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

Para o sistema In-Ti, nossos resultados indicam que o In difunde em  $\alpha$ -Ti seguindo uma representação linear de Arrhenius no intervalo de temperatura de 823 a 1073 K. As medidas realizadas nos conduzem a uma energia de ativação  $Q = (260 \pm 40) \text{ kJ / mol}$  e a um fator pré-exponencial  $D_0 = (2,0 \pm 1,3) \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , parâmetros típicos esperados para um comportamento difusional substitucional normal, resultado coerente com as regras empíricas sobre dissolução e difusão de um soluto em um dado solvente.

Com respeito ao sistema Pd-Ti, devemos salientar os seguintes resultados: Em relação à difusividade, os resultados indicam que o Pd difunde-se regularmente em  $\alpha$ -Ti, em um intervalo de temperatura de 673 a 1073 K. Os coeficientes de difusão seguem um comportamento normal de Arrhenius, com valores de energia de ativação  $Q = (264 \pm 9) \text{ kJ / mol}$  e fator pré-exponencial  $D_0 = (2,8 \pm 1,3) \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Quanto à solubilidade de Pd em  $\alpha$ -Ti, os resultados do presente trabalho mostram que a mesma é maior ou igual que os valores propostos por Murray et al. Para temperaturas baixas e intermediárias, a solubilidade medida é da ordem de 1,0 at.%, enquanto que para altas temperaturas nossas medidas indicam que a solubilidade poderia ser maior que o valor de 0,3 at.% calculado por Murray.

O Pd resulta ser um difusor rápido quando comparado com os substitucionais típicos, tais com Ti, Zr, Pb, Au, etc, e mais lento com respeito aos intersticiais puros como Co, Mn, Fe, etc. Os resultados de canalização apontam para um comportamento difusional misto, coerente com considerações de tamanho atômico, que também indicam que a difusividade do Pd em  $\alpha$ -Ti deveria ser intermediária entre os substitucionais e os intersticiais.



Deve-se salientar, finalmente, que uma comparação do presente trabalho com dados anteriormente publicados, não mostra evidências de uma possível correlação entre o coeficiente de difusão e o tamanho dos elementos substitucionais em  $\alpha$ -Ti.

## APÊNDICE A

# Poder de Freamento Nuclear e Eletrônico e o Potencial ZBL

### i) Poder de Freamento Nuclear

Este processo de transferência de energia entre íons incidentes e átomos do alvo, baseado em colisões elásticas não correlacionadas, é denominado poder de freamento nuclear.

Sem explicar a forma do potencial de interação e aplicando as leis de conservação de energia e momento, é possível estabelecer uma relação entre o ângulo de espalhamento ( $\mathbf{q}_{CM}$ ) no sistema de coordenadas de centro de massa e a energia transferida do projétil para o alvo ( $T$ ), dada por [39]:

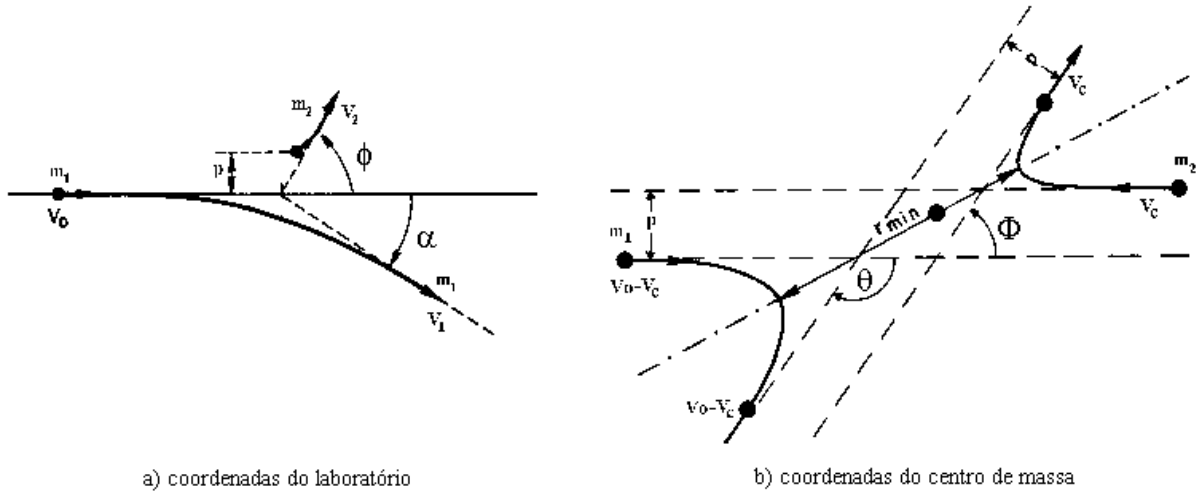
$$T = \frac{4M_p M_A}{(M_p + M_A)^2} E_0 \sin^2\left(\frac{\mathbf{q}_m}{2}\right). \quad (\text{A.1})$$

onde  $M_A$  é a massa do alvo,  $M_p$  a massa do projétil e  $E_0$  a energia cinética inicial do projétil.

Estas colisões podem ser descritas pelas coordenadas de centro de massa e de laboratório. O primeiro passo é transformar o problema do sistema de coordenadas de laboratório para um sistema de coordenadas no qual a origem está localizada no centro de massa das duas partículas colidindo. - ver figura A.1

A transformação é dada por:

$$\text{tg}\mathbf{n} = \frac{M_A \text{sen}\mathbf{q}_{cm}}{M_p + M_A \text{cos}\mathbf{q}_{cm}}, \quad (\text{A.2})$$



**Fig. A.1: Processos de colisão de dois corpos observados segundo os referenciais: a) do laboratório e b) do centro de massa**

O sistema de coordenadas de centro de massa transforma o problema de dois para o de um corpo. Então, pode-se representar o sistema como uma partícula num campo de força central centrado na origem no sistema do centro de massa (*CM*).

Assim, o ângulo de espalhamento  $q_{CM}$  é relacionado com o parâmetro de impacto  $b$  por [21]:

$$q_{CM} = p - 2 \int_{r_{min}}^{\infty} \frac{bdr}{r^2 \left( 1 - \frac{V(r)}{E_c} - \frac{p^2}{r^2} \right)^{1/2}} \cdot \quad (A.3)$$

onde  $V(r)$  é o potencial interatômico e  $E_c$  é a energia inicial no sistema *CM* dada por:

$$E_c = \frac{E_0 M_A}{M_p + M_A} \cdot \quad (A.4)$$

Por meio da seção de choque diferencial de um dado evento de espalhamento, pode-se escrever o poder de freamento nuclear como

$$\left. \frac{dE}{dR} \right|_n = N \left( \int_0^{\infty} T ds \right)_{E=E_v}, \quad (A.5)$$

onde  $N$  é a densidade de átomos do alvo e  $d\mathbf{s}$  a seção de choque diferencial. Conforme a figura 3.2, o ângulo  $\mathbf{q}_{CM}$  de espalhamento será determinado pelo parâmetro de impacto  $b$ . Deste modo, as partículas incidentes, que ocorrem no intervalo angular dado por  $\mathbf{q}_{CM} + d\mathbf{q}_{CM}$ , vão se chocar com as partículas do alvo, desde que as mesmas estejam dentro do parâmetro de impacto  $b$  e  $b + db$ . Então

$$d\mathbf{s} = b d\mathbf{j} db. \quad (\text{A.6})$$

O poder de freamento está relacionado com a seção de choque de espalhamento nuclear,  $\mathbf{e}_n(E)$ , pela seguinte relação:

$$\left. \frac{dE}{dR} \right|_n = N \mathbf{e}_n(E), \quad (\text{A.7})$$

onde

$$\mathbf{e}_n(E) = 2\mathbf{p} \int_0^{\infty} T(b) b db, \quad (\text{A.8})$$

## ii) Potencial Interatômico:

Como a energia transferida pelo projétil incidente  $T$  e a seção de choque diferencial  $d\mathbf{s}$  dependem da forma particular adotada para o potencial de interação, entre o projétil e os átomos do alvo, o cálculo de  $\mathbf{e}_n(E)$  é determinado por este potencial que, de uma forma geral, pode ser escrito como

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \mathbf{f}(r), \quad (\text{A.9})$$

onde  $Z_1$  e  $Z_2$  são os números atômicos do projétil e do alvo,  $e$  é a carga do elétron,  $r$  é a distância interatômica e  $\mathbf{f}(r)$  é a função blindagem.

É importante salientar que um potencial puramente Coulombiano pode ser usado se a velocidade do íon exceder muito a velocidade dos elétrons no átomo alvo. Caso contrário, a blindagem do núcleo deve ser considerada.

Cada sistema alvo-projétil tem uma função particular  $f(r)$ , pois os núcleos possuem uma densidade eletrônica que blindam as cargas nucleares positivas, e esta pode ser descrita em termos da variável reduzida  $x = r/a$ , onde  $a$  é uma constante para um dado par atômico chamado de parâmetro de blindagem ou comprimento de blindagem. Por exemplo, pode-se citar os comprimentos de blindagem  $a_B$  determinado por Bohr,  $a_F$  por Firsov e  $a_L$  por Lindhard.

$$a_B = \frac{a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})} \quad a_F = \frac{0,8854a_0}{(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{2/3}} \quad a_L = \frac{0,8854a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}$$

Abaixo estão representadas algumas funções de blindagem propostas por Bohr, Moliere, Lenz-Jensen e Thomas-Fermi, respectivamente:

$$\begin{aligned} f_B(r) &= \exp(-x); \\ f_M(r) &= 0,35 \exp(-0,3x) + 0,55 \exp(-1,2x) + 0,1 \exp(-6x); \\ f_{LJ}(r) &= 0,746 \exp(-1,038x) + 0,2433 \exp(-0,3876x) + 0,01018 \exp(-0,206x) \\ f_{LJ}(r) &= \left[1 + (x^3/144)^{1/3}\right]^{-3/I}, \text{ com } I = 0,8034 \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

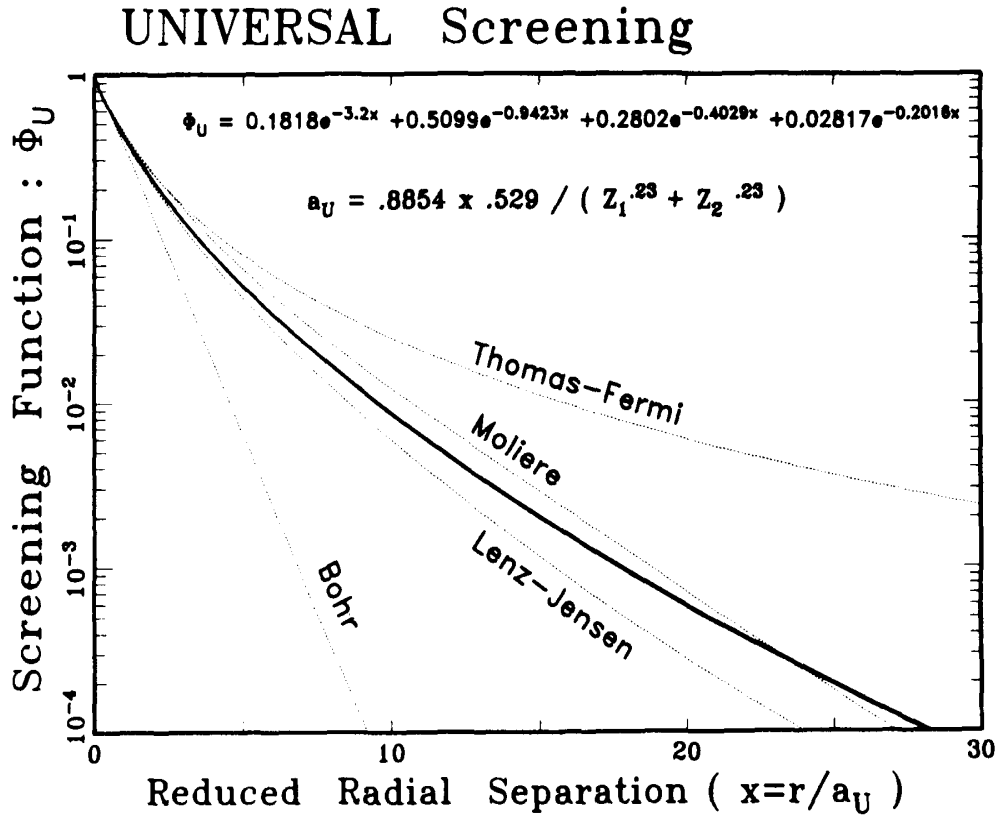
Atualmente a função de blindagem mais usada é a proposta por Ziegler, Biersack e Littmark (ZBL) [39], pois é a que possibilita um melhor acordo com valores experimentais em toda gama de combinações projétil-alvo e energias. ZBL propuseram uma função analítica que melhor representa o potencial interatômico entre átomos. Para tanto, foram considerados aleatoriamente 261 pares de elementos das 8100 combinações íon-alvo possíveis. A partir disto foi usado um modelo teórico para o cálculo das funções de blindagem, baseado na avaliação de integrais que envolvem distribuições eletrônicas de cargas atômicas. Definiu-se então uma função que melhor se ajustava em todas as situações, denominada função de blindagem *universal*:

$$\begin{aligned} f_U(r) &= 0,1818 \exp(-3,2x) + 0,5099 \exp(-0,9423x) \\ &+ 0,2802 \exp(-0,4028x) + 0,2817 \exp(-0,2016x), \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

onde a distância universal reduzida  $x$  é definida como  $r/a_U$  com:

$$a_U = \frac{0,8854a_0}{(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})}, \quad \text{e } a_0 = 0,529 \text{ \AA}(\text{raio de Bohr}). \quad (\text{A.12})$$

A figura A.2 mostra a função de blindagem universal definida por (A.11) comparada com as funções de blindagem sugeridas historicamente e definidas por (A.10).



*Fig. A.2: Função blindagem universal (linha contínua) e funções blindagem históricas (linhas tracejadas)[39].*

A função de blindagem universal foi comparada a 106 potenciais determinados experimentalmente, obtendo um desvio padrão de 5% enquanto que o potencial de Lenz-Jensen alcançou 142%, e o de Moliere 237% [39].

A expressão final obtida por ZBL, para o potencial de interação, é muito usada tanto para o cálculo do poder de freamento nuclear quanto para a determinação do ângulo de deflexão do projétil, conforme na seção i).

### iii) Poder de Freamento Eletrônico

O processo de freamento eletrônico consiste na perda de energia pelo projétil devido à interação deste, com os elétrons do alvo ao longo de sua trajetória no material. Estando os elétrons ligados aos átomos-alvo, a transferência de energia pode se dar por processos de perda de carga, geração de fônons, ionização e excitação atômica [39,40,58].

A primeira abordagem para o problema baseia-se em um tratamento clássico, considerando uma interação puramente Coulombiana entre o projétil e um elétron livre [58]. Neste mesmo contexto clássico, Bohr<sup>1</sup> e [39] adicionalmente propõe que os elétrons estejam harmonicamente ligados aos núcleos:

$$\mathbf{e}_e = \left( \frac{4pZ_p^2 e^4}{m_e v_p^2} \right) B \quad ; \quad B = Z_A \ln \left( \frac{m_e v_p^3}{Z_p e^2 \mathbf{w}} \right), \quad (\text{A.13})$$

onde  $\mathbf{e}_e$  é o poder de freamento eletrônico dado,  $v_p$  é a velocidade do projétil de massa  $m_p$ , calculada por:

$$v_p = \sqrt{\frac{2E_0}{m_p}}, \quad (\text{A.14})$$

$m_e$  é a massa do elétron,  $Z_p$  e  $Z_A$  são os números atômicos do projétil e alvo, e  $\mathbf{w}$  é uma frequência média, definida com base nas frequências características das cargas harmonicamente ligadas aos núcleos atômicos, e  $B$  é uma função do alvo e da velocidade do projétil.

Posteriormente Bethe<sup>2</sup> desenvolveu uma teoria quântica para o processo de freamento eletrônico, baseando-se na aproximação de Born. A teoria de Bethe aplica-se em colisões de

<sup>1</sup> BOHR, N. Decrease of speed of electricfield particles on passing trough matter. *Philos. Mag.*, London, v. 25, p. 10-31, Jan. 1913.

<sup>2</sup> BETHE, H. A. *Ann. Phys. (Germany)*, Leipzig, v. 5, p. 325, 1913.

alta energia onde a ionização dos átomos do alvo é a principal fonte de perda de energia não-relativística e sua equação para o poder de freamento eletrônico é dada por:

$$\mathbf{e}_e = \left( \frac{4pZ_p^2 e^2}{m_e v_p^2} \right) B \quad ; \quad B = Z_A \ln \frac{(2m_e v_p^2)}{\langle I \rangle}, \quad (\text{A.15})$$

onde  $\langle I \rangle$  é a energia média de ionização que caracteriza o alvo. Portanto, a fórmula de Bethe fica restrita aos casos onde a velocidade do projétil é muito maior que a dos elétrons do alvo e nos demais casos existem outras teorias [59, 60, 61], sendo que muitas delas estão baseadas na aproximação de Born, que leva em consideração termos de ordem superior. Entretanto, grande parte dos tratamentos teóricos propostos falham, na descrição do processo de freamento eletrônico, nas regiões de energia intermediária e baixa.

Somente teorias que vão além destes métodos aproximativos possuem sucesso, sendo restritas entretanto a alguns casos particulares [59, 60, 61]. Portanto, com base na existência de uma vasta quantidade de dados experimentais, mostra-se mais prático usar procedimentos semi-empíricos do que realizar cálculos a partir dos primeiros princípios.

Neste contexto, segundo o procedimento proposto por ZBL, usa-se a seção eficaz de freamento eletrônico de prótons como [62]:

$$\mathbf{e}_p(E) = \frac{\mathbf{e}_{Lo} \mathbf{e}_{Hi}(E)}{\mathbf{e}_{Lo}(E) + \mathbf{e}_{Hi}(E)} \quad (\text{A.16})$$

onde  $\mathbf{e}_{Lo}(E)$  e  $\mathbf{e}_{Hi}(E)$  são calculados a partir de:

$$\mathbf{e}_{Lo}(E) = C_1 E^{C_2} + C_3 E^{C_4} \quad (\text{A.17})$$

$$\mathbf{e}_{Hi}(E) = C_5 E^{-C_6} \ln(C_7/E + C_8 E). \quad (\text{A.18})$$

Os coeficientes de ajuste numérico,  $C_i$  ( $i=1,2,3,..8$ ), dependem entre outros fatores do número atômico  $Z_A$  do alvo, estando seus valores tabelados na literatura corrente [39,62]. Estes valores são periodicamente revisados para que sejam levados em consideração resultados experimentais mais recentes.



Para prótons de baixa energia ( $E_0 \leq 25 \text{ keV}$ ), os resultados experimentais mostram que o poder de freamento eletrônico é crescente com a velocidade do projétil, sendo a respectiva seção de freamento dada por:

$$\mathbf{e}_p(E) = \mathbf{e}_p(E = 25 \text{ keV}) \cdot \left( \frac{E}{25 \text{ keV}} \right)^g \quad (\text{A.19})$$

onde  $g = 0,45$  para alvos com  $Z_A > 6$  e  $g = 0,25$  para  $Z_A < 6$ .

No caso de projéteis mais pesados, o tratamento proposto consiste na obtenção da seção eficaz de freamento eletrônico a partir de um reescalonamento da respectiva seção eficaz de freamento para prótons, de uma forma consistente com os dados experimentais disponíveis.

Este reescalonamento baseia-se no tratamento proposto por Brandt e Kitagawa [63], e consiste basicamente, na determinação da chamada carga efetiva,  $Z_{ef}$ , do projétil. A correspondente seção eficaz é então obtida a partir da expressão:

$$\mathbf{e}_e(V_p) = Z_{ef}^2 \mathbf{e}_p(V_p) \quad (\text{A.20})$$

O cálculo desta carga efetiva leva em consideração a blindagem ao núcleo do projétil causada pelos seus elétrons, e também possíveis alterações do seu estado de carga, não devendo, contudo, ser confundida com o grau de ionização. Estas alterações são devidas a captura e/ou perda de elétrons que podem ocorrer durante o percurso do projétil no interior do alvo.

Portanto, a partir da compilação sistemática de dados experimentais [62,63] obtemos finalmente um algoritmo capaz de fornecer o valor de  $\mathbf{e}_e = \mathbf{e}_e(E)$  para qualquer combinação projétil-alvo desejada. Este algoritmo consta nas referências [39,62,63].

## **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.

Usaram-se lixas 800 e 1000 colocadas sobre o prato de uma politiz com rotações ajustáveis de 0 a 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 a 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.



ELSEVIER

Journal of Nuclear Materials 249 (1997) 52–57

**Journal of  
Nuclear  
Materials**

## Indium diffusion study in $\alpha$ -titanium

R.A. Pérez<sup>a,2</sup>, M.R.F. Soares<sup>a</sup>, M. Behar<sup>a,\*</sup>, F. Dyment<sup>b,3</sup><sup>a</sup> Instituto de Física-UFRGS, Caixa Postal 15051, 91501-970 Porto Alegre, Brazil<sup>b</sup> Departamento de Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. del Libertador 8250, 1429 Buenos Aires, Argentina

Received 22 November 1996; accepted 30 May 1997

### Abstract

The diffusion of implanted In in  $\alpha$ -Ti has been studied in the 823–1073 K temperature range by using the Rutherford backscattering spectrometry (RBS) technique. The measurements show that the diffusion coefficients follow a linear Arrhenius plot:  $D(T) = (2.0 \pm 1.3) \times 10^{-6} \exp[-(260 \pm 40) \text{ kJ/mol}/RT] \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . The diffusion parameters  $D_0$  and  $Q$  are typical of a normal substitutional behavior. Comparison of the present and previous published results of impurity diffusion in  $\alpha$ -Ti does not show evidence for mass or size effects in the diffusion mechanism. © 1997 Elsevier Science B.V.

### 1. Introduction

Close relationships exist between Hf, Zr and Ti. They belong to the group IVB of the periodic table, are highly reactive, transform from bcc ( $\beta$ -phase) to hcp ( $\alpha$ -phase) structures and, with the exception of Hf in which the  $\beta$ -phase occurs in a very narrow temperature range, they show a pronounced positive curvature in their Arrhenius plots for diffusion in the bcc phase.

While the self-diffusion and substitutional diffusion behavior in the  $\beta$ -phase was intensively studied [1], the same did not occur for the  $\alpha$ -phase. The paucity of the experimental data is basically due to two factors: (a) the rather narrow and low temperature interval studied (due to the limited stability range of the  $\alpha$ -phase) and (b) the small expected diffusion coefficients ( $D < 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), features which have strongly reduced the number of possible analyzing techniques. Self-diffusion in  $\alpha$ -Zr [2] and Hf diffusion in  $\alpha$ -Zr [3] resulted in downward curved Arrhenius plots. However, this anomalous behavior was attributed to extrinsic effects, basically due to an enhancement of the diffusion by fast-diffusing impurities (such as

Fe) forming rapidly diffusing and impurity–vacancy pairs. These impurities have a low solubility and tend to precipitate at lower temperatures, thus explaining the observed downward Arrhenius curvature [4].

The situation is more promising for  $\alpha$ -Ti. The solubility of the fast diffusing impurities is roughly one to two orders of magnitude larger than in  $\alpha$ -Zr. Then, extrinsic effects as the ones observed for  $\alpha$ -Zr are less likely to occur. First self-diffusion measurements have rendered a linear Arrhenius plot [5]. However, the activation energy  $Q = 193 \text{ kJ/mol}$  and the pre-exponential factor  $D_0 = 1.7 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  found in this work were rather low as compared to other hexagonal metals and with the values predicted by the semiempirical rules [6].

More recently, the use of the Rutherford backscattering (RBS) and heavy ions Rutherford backscattering (HIRBS) techniques have allowed to measure the diffusivity of several substitutional elements in  $\alpha$ -Ti. Since these techniques have rather good depth resolution, they are quite suitable for measuring shallow penetration profiles as should be the case for  $\alpha$ -Ti. It was shown that for all the studied cases the data follow a linear Arrhenius behavior being the  $Q$  and  $D_0$  values of the diffusion of Hf [7,8], Au [9], Zr [10], Pb [11] and Sn [12] in  $\alpha$ -Ti very close to those expected for substitutional impurity diffusion. More recent self-diffusion data in ultra pure  $\alpha$ -Ti single crystals [13] yielded as a result,  $D_0 = 1.35 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  and  $Q = 303 \text{ kJ/mol}$ , parameters that are quite consistent with those

\* Corresponding author.

<sup>1</sup> Fellowship of FAPERGS, RS, Brazil.

<sup>2</sup> On leave from Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina.

<sup>3</sup> Also at: Carrera del Investigador CONICET, Argentina.

obtained for the above mentioned substitutional diffusers and with those predicted by the semiempirical rules.

Despite this overall agreement there are still several open questions. Among them are the following: the diffusion coefficients corresponding to Pb, Au, Hf, Zr and self-diffusion in  $\alpha$ -Ti [7–11,13] lay in a very narrow interval, the maximum difference, for a given temperature, being less than one order of magnitude. The exception is Sn [12] which was shown to be a much slower diffuser as compared to the other elements. Therefore, it is interesting to investigate if this is an exceptional case or if there is a possible systematic behind this behavior.

From the above arguments it can be deduced that it is interesting to perform more experiments with other impurities. Among the possible candidates In seems to be a good one. It has a large solubility in  $\alpha$ -Ti [14], an atomic radius very similar to the host (In,  $r = 0.1663$  nm; Ti,  $r = 0.1462$  nm) [15] and a small difference of valences (In, 3; Ti, 4). Then, following the Hume–Rothery rules [16], In is a candidate to diffuse substitutionally in a  $\alpha$ -Ti matrix by a vacancy mechanism.

Therefore, in the present work we have studied the In diffusion behavior in the  $\alpha$ -Ti matrix by using the Rutherford backscattering technique. This technique with its fine depth resolution, is particularly suited for studies such as the present one, where due to the expected small  $D$  values, the diffusion depths are going to be restricted for reasonable annealing times to some tens of nm.

## 2. Experimental procedure and data analysis

Six samples of polycrystalline  $\alpha$ -Ti were used in the present work. The 99.9% pure Ti impurity contents is described in Table 1. The samples were discs of about 9 mm diameter, and 3 mm thickness prepared as described in Ref. [10]. In this way, few and large textured grains free of residual stresses were obtained.

Further, the specimens were In implanted using the 400 kV ion implanter of the Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF-UFRGS). The implanta-

Table 1  
Impurity content of the  $\alpha$ -Ti samples<sup>a</sup>

Element	Content ( $\mu\text{g/g}$ )
Al	< 50
Cu	< 30
Fe	< 150
Ni	< 50
Pb	< 20
Si	< 50
O	< 800
N	< 35

<sup>a</sup> Impurities at a level lower than 10  $\mu\text{g/g}$  are not quoted in the present table.

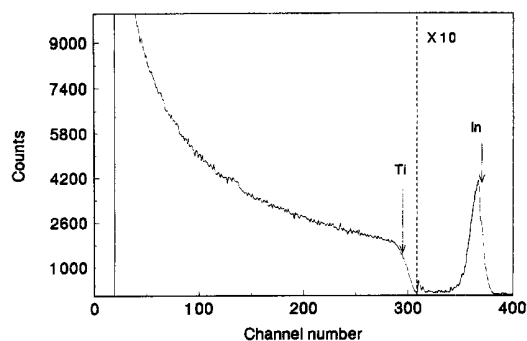


Fig. 1. Typical RBS spectrum for In as implanted in an  $\alpha$ -Ti matrix.

tion energy was 40 keV and the implanted fluence  $\Phi = 5 \times 10^5$  at/cm<sup>2</sup>. In this way we have obtained an In peak concentration  $C_p \cong 5$  at.%, well below the maximum solid solubility of In in  $\alpha$ -Ti which is about 10 at.% [14]. All the implantations were performed in a vacuum better than  $10^{-10}$  bar.

Each sample was submitted to several isothermal annealings (within  $\pm 1$  K) for different periods of time. In order to avoid possible contaminations during the annealings, the samples were wrapped with tantalum foils and annealed in a dynamic vacuum better than  $10^{-10}$  bar. Corrections for heat-up and cooling times were made whenever the total annealing time was  $< 7200$  s.

The In depth profiles were determined using the RBS technique through a 800 keV  $\text{He}^{2+}$  beam from the IF-UFRGS ion implanter. The backscattered  $\alpha$  particles were detected by a Si surface-barrier detector at a scattering angle of  $165^\circ$ . The electronic resolution of the system was better than 13 keV which implies a depth resolution of around 10 nm. The energy-to-depth conversion was done using the  $\text{He}^{2+}$  electronic stopping power as given by the subroutine RSTOP of the Monte Carlo TRIM program (version 1995) [17]. A typical RBS spectrum from a non-annealed sample is shown in Fig. 1.

In order to minimize possible effects of  $\alpha$  radiation damage a fresh area was used after each annealing. However, previous experiments [9,12] and our present observations have shown that the  $\alpha$ -beam does not produce any noticeable effect on the diffusion process.

The In part of the RBS spectrum shows, after the implantation process, a Gaussian shape (see full line in Fig. 2a). Then, we have performed the same data analysis as described in Ref. [12]. As a consequence we have obtained the following expression for the diffusion coefficient  $D$ :

$$D = \frac{p - p_0}{4pp_0t}, \quad (1)$$

where  $p$  is the slope of the penetration profile [ $\log C(x)$  vs.  $(x^2)$ ] corresponding to the annealing time,  $t$ , and  $p_0$  is a parametric slope defined in Ref. [12].

It can be shown [12] that if  $n$  isothermal annealings are performed, then the mean  $\bar{D}$  value of the diffusion coefficient for a given temperature is represented by the expression

$$\bar{D} = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n \sum_{j < i} \frac{p_i - p_j}{4p_i p_j (t_i - t_j)}, \quad (2)$$

where  $p$  has been replaced by  $p_i$ ,  $p_0$  by  $p_j$  and  $t$  by  $(t_i - t_j)$ , with  $j < i$ .

The main error in the estimation of the diffusion coefficients basically arises from the reported uncertainties in the He stopping power which are estimated to be of the order of 5%. Then the uncertainties attributed to the diffusion coefficients are of the order of 20%.

### 3. Results

In the present work we have used six different samples. Each of these samples was submitted to several isothermal annealings in the 823–1073 K temperature range. The corresponding annealing times were varied between 1800 and  $206.6 \times 10^4$  s. In most of the cases, the results obtained after the first annealing time were disregarded for two main reasons: (a) the time was too short to obtain a reliable diffusion coefficient, (b) usually a rearrangement

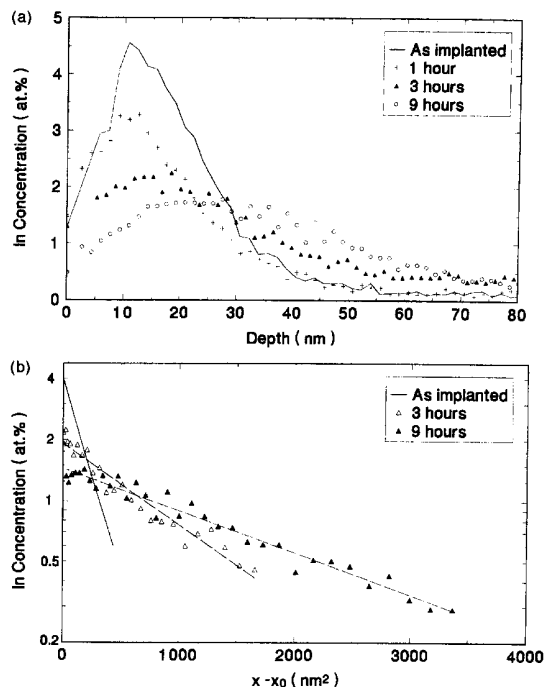


Fig. 2. (a) In part of the RBS spectra of sample 4 for several diffusion annealing times at 973 K. (b) Penetration profiles corresponding to the RBS spectra of (a).

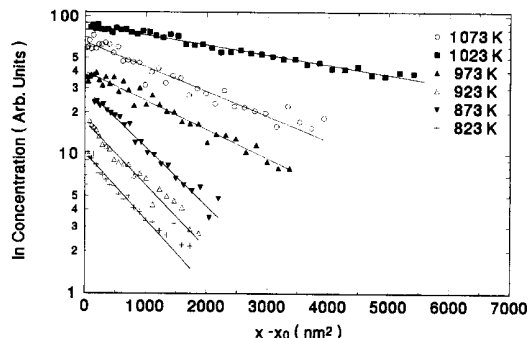


Fig. 3. Penetration profiles corresponding to the last annealing for all the samples.

of the implanted material occurs. This phenomena is noticeable by a slight displacement of the maximum concentration peak (less than 2 nm toward the surface) and a small amount of In evaporation (less than 15% for the higher temperatures). In addition, when a similar behavior was observed in the Pb diffusion studies, the obtained diffusivity values after the first annealing were one order of magnitude higher than the ones obtained after the equilibrium was reached.

It should be stressed that this first annealing was enough to recover the damage produced by the ion implantation process. In fact, in a previous experiment [9] it was shown that the implantation damage is recovered at temperatures as low as 823 K when the sample is annealed for  $1.8 \times 10^4$  s. This feature is in agreement with the data reported by Hasegawa et al. [18] which demonstrated that irradiated Ti completely recovers at 400°C. Moreover some present exploratory channeling experiments (not shown here) have confirmed that in all cases, the damage induced by the implantation process has recovered after the first short annealing time.

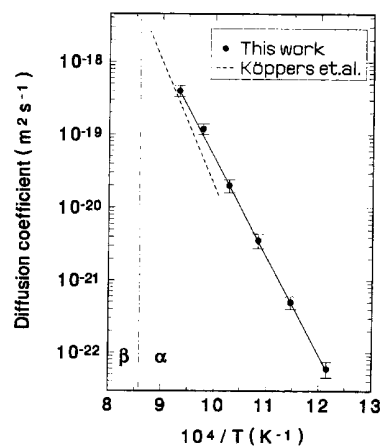


Fig. 4. Arrhenius plot of In diffusion in  $\alpha$ -Ti. The full line is a least square fit of the measured data. The dashed line corresponds to the data of Ref. [13] (see text).

Table 2  
Summary of the results of the present experiment

No.	Temperature (K)	Annealing time ( $10^4$ s)	$D_i$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$\bar{D}$ ( $m^2 s^{-1}$ )
1	823	4.32	NO	$(5.1 \pm 1.5) 10^{-23}$
		206.6	$5.1 \times 10^{-23}$	
2	873	1.44	NO	$(5.0 \pm 1.0) 10^{-22}$
		5.76	$4.7 \times 10^{-22}$	
		40.32	$5.0 \times 10^{-22}$	
			$5.4 \times 10^{-22}$	
3	923	0.36	NO	$(3.6 \pm 0.8) 10^{-21}$
		1.44	$3.7 \times 10^{-21}$	
			$3.6 \times 10^{-21}$	
		5.76	$3.6 \times 10^{-21}$	
4	973	0.36	NO	$(2.0 \pm 0.4) 10^{-20}$
			$1.8 \times 10^{-20}$	
		1.08	$2.2 \times 10^{-20}$	
			$1.8 \times 10^{-20}$	
		2.34	$2.0 \times 10^{-20}$	
	$2.0 \times 10^{-20}$			
5	1023	0.36	$9.5 \times 10^{-20}$	$(1.2 \pm 0.2) 10^{-19}$
		1.08	$1.2 \times 10^{-19}$	
6	1073	0.18	$4.0 \times 10^{-19}$	$(4.0 \pm 0.7) 10^{-19}$

$D_i$  are the diffusion coefficients.  $\bar{D}$  are the mean diffusion values (see text), obtained for each annealing time.

NO: Annealing time was too short in order to get the available  $D$  value.

The temperatures and the corresponding annealing times used in the present study are quoted in Table 2. Representative In depth profiles before and after the annealings are shown in Fig. 2a and the corresponding penetration profiles  $[\ln C(x)]$  vs.  $(x - x_0)$  are displayed in Fig. 2b. In addition, in Fig. 3 we show the penetration profiles corresponding to each annealing temperature. As can be observed in all the cases we have obtained straight penetration profiles, so, the corresponding diffusion coefficients were deduced according to the equations derived in Section 2.

In Table 2 are listed the diffusivities  $D$  obtained for each temperature and for each individual annealing time. In addition we quote the mean diffusion value  $\bar{D}$  obtained for each annealing temperature. The corresponding Arrhenius plot is shown in Fig. 4. As can be observed, the experimental points follows an Arrhenius law

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

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

$$D_0 = (2.0 \pm 1.3) \times 10^6 m^2 s^{-1} \text{ and}$$

$$Q = (260 \pm 40) \text{ kJ/mol.}$$

These parameters are (as will be discussed in the next section) consistent with a substitutional diffusion mechanism.

#### 4. Discussion

It is generally believed that the vacancy mechanism is operative for self-diffusion and also for substitutional impurity-diffusion. At  $T_m$  the diffusion coefficients of impurity atoms are expected to differ in not more than about one order of magnitude from those of the self-diffusion. More precisely, the diffusion parameters have values which suggest that the same mechanism operates for both solute and self-diffusion:

$$0.1 \leq D_0^{\text{imp}}/D_0^{\text{self}} \leq 10 \text{ and } 0.75 \leq Q_{\text{imp}}/Q_{\text{self}} \leq 1.2. \quad (3)$$

The present study indicates that the diffusion of In in  $\alpha$ -Ti follows a linear Arrhenius plot. This behavior is similar to those observed for Pb [11], Au [9], Hf [7,8], Sn [12], Zr [10], and the self-diffusion studies performed by Herzig et al. [5,13]. A summary of the present and previously published data is presented in Table 3 where the pre-exponential factors  $D_0$  and the corresponding activation energies  $Q$  obtained for each case are quoted. In addition, we have included recently published Au [19], Al, Ga and In [13] in  $\alpha$ -Ti diffusion data reported by Taguchi and Iijima [19] and Köppers et al. [13], respectively.

Table 3  
Summary of the present and previous published results concerning substitutional data in  $\alpha$ -Ti

Diffuser	Technique <sup>a</sup>	$D_0$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$Q$ (kJ/mol)	Ref.
SD	IBSy	$1.7 \times 10^{-8}$	193	[5]
	IBS	$5.9 \times 10^{-3}$	303	[13]
Pb	RBS + HIRBS	$5.0 \times 10^{-6}$	260	[11]
Au	RBS	$1.9 \times 10^{-5}$	260	[9]
	E.M.	$2.5 \times 10^{-8}$	188	[20]
Hf <sup>b</sup>	RBS + HIRBS	$2.3 \times 10^{-5}$	270	[7,8]
Sn	RBS	$4.0 \times 10^{-3}$	338	[12]
In	RBS	$2.0 \times 10^{-6}$	260	this work
	SIMS	$3.1 \times 10^{-3}$	330	[13]
Zr	RBS + HIRBS	$4.3 \times 10^{-3}$	304	[10]
Ga	SIMS	$2.1 \times 10^{-3}$	295	[13]
Al	SIMS	$6.6 \times 10^{-3}$	330	[13]

<sup>a</sup> IBS: ion beam sputtering, RBS: Rutherford backscattering spectrometry. HIRBS: heavy ions RBS, E.M.: electron microprobe.

<sup>b</sup> The quoted values are results of the combined [7,8] reported diffusion data.

An inspection of Table 3 shows several interesting features. Firstly, with exception of Au data reported in Ref. [19], and the first self-diffusion study [5], all the other activation energies lie in the 260–340 kJ/mol energy range and the  $D_0$  pre-factors in the  $5 \times 10^{-6}$ – $2.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  interval. We can disregard the first self-diffusional result, since as later recognized by the same group [20], the reported  $Q$  value was eventually influenced by a Fe-vacancy controlled process. In fact a very recent measurement performed in ultrapure  $\alpha$ -Ti single crystals have given as a result  $Q = 303 \text{ kJ/mol}$  and  $D_0 = 5.9 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [13] confirming in this way the previous assumptions.

The experiments performed by Taguchi and Iijima [19] were done using non-high purity  $\alpha$ -Ti samples. They extrapolated the Au diffusion coefficients at infinite dilution from the concentration dependence of the interdiffusion coefficients, measured in the binary solid-solution system. Their diffusion parameters  $D_0 = 2.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  and  $Q = 188 \text{ kJ/mol}$  are lower than the ones obtained by dos Santos et al. [9] for Au diffusion in  $\alpha$ -Ti samples of higher purity, see Table 2. We attribute this difference to the impurity content of the  $\alpha$ -Ti samples used in the experiment of Ref. [19]. In fact it was observed in a previous work [12] that the measured  $D$  values of Sn in commercial  $\alpha$ -Ti were considerably larger than the corresponding ones obtained in  $\alpha$ -Ti samples of higher purity. This effect could be responsible for the rather high  $D$  values obtained by Taguchi et al. [19] as compared with those obtained by dos Santos et al. [9]. Secondly, it can be observed that for all the studied elements the corresponding diffusion coefficients (at the same temperature) are inside a narrow region of less than one order of magnitude (see Fig. 5). The exception is Sn which has shown to be a much slower diffusor, consequently it has (up to the present) the highest observed activation energy ( $Q = 338 \text{ kJ/mol}$ ). On the other side, In which has a similar mass

and atomic radius as compared with Sn is characterized by diffusion coefficients which are inside the same narrow region as the ones corresponding to the other substitutional diffusers. Moreover, an inspection of Fig. 5 does not show indications of mass or size effects on the diffusional behavior of the substitutional elements in  $\alpha$ -Ti.

In the recent DIMAT-96 conference, in addition to the self-diffusion parameters Al, Ga and In solute diffusion in  $\alpha$ -Ti data [13] (IIIA group) were reported. The measurements were performed in a short temperature interval ( $993 < T < 1141 \text{ K}$ ) near the  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  transition temperature. Linear Arrhenius plots were observed in all the cases. In addition it was shown that there is a fair correlation between the diffusion coefficients of the different elements and the corresponding atomic size sequence. However, it should be stated that this correlation is strictly followed by In, Ga and Al, being the self-diffusion data out of place in this sequence (see fig. 9 and table 1 in Ref. [13]). As can be observed the results of Köppers et al. [13] are at variance with our observations. This shows that, in the best case, simple relations between radius size and diffusion coefficients are limited to some elements, in this case, to those that belong to the IIIA group. On the other hand, that relation is not obeyed by the IVB group elements Ti, Zr and Hf as shown by our data.

In Fig. 5 are represented the Arrhenius plots corresponding to the present and Ref. [13] works. As can be observed the agreement between both sets of data is fairly good. For the highest common temperature the difference between both diffusion coefficients is less than 20%, increasing this difference for lower temperatures (being a factor of 2 for the lowest common one). At present we do not have an explanation for this behavior. The authors of Ref. [13] have used ultrapure  $\alpha$ -Ti samples. Therefore it could be possible that the amount of impurities present in the samples can influence the In diffusional behavior. However, at the present it is not clear if the difference of impurity contents in pure (as in the present case) and ultrapure samples is large enough to play a significant role in the diffusional behavior in  $\alpha$ -Ti. As can be observed this question remains as an open one, and further experiments should be performed in order to clarify this point.

## 5. Conclusions

We can summarize the results of the present work as follows: The present study indicates that In diffuses in  $\alpha$ -Ti following a linear Arrhenius plot in the 873–1071 K temperature range. The measurements yield an activation energy  $Q$  and pre-exponential  $D_0$  factor that are expected for a normal substitutional diffusion behavior. In addition the present results are in good agreement with previous ones obtained from self-diffusion and impurity diffusion data. The diffusion coefficients of all of them (with exception of Sn) at the same temperatures are within a very

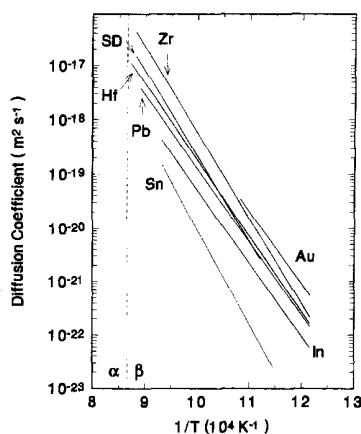


Fig. 5. Arrhenius plots for different elements diffusing in  $\alpha$ -Ti, SD represents the self-diffusion data of Ref. [13].

narrow range of less than one order of magnitude. It should be also stated that a comparison of our present and previously published data does not render any evidence for size or mass effects on the substitutional diffusion process in  $\alpha$ -Ti. Finally, we want to emphasize that it is not clear what is the influence of the impurities on the diffusional process when pure or ultrapure  $\alpha$ -Ti samples are used. We believe that more work should be done in order to further clarify this point.

### Acknowledgements

This work was partially supported by Fundacion Antorchas, CONICET and Proyecto Multinacional OEA-CNEA.

### References

- [1] Chr. Herzig, Def. Diff. Forum 95–98 (1993) 203.
- [2] J. Horvath, F. Dymont, H.J. Mehrer, J. Nucl. Mater. 126 (1984) 206.
- [3] G.M. Hood, H. Zou, R.J. Schultz, J.A. Roy, J.A. Jackman, J. Nucl. Mater. 189 (1992) 226.
- [4] G.M. Hood, Def. Diff. Forum 95–98 (1993) 755.
- [5] Chr. Herzig, R. Willecke, K. Vieregge, Philos. Mag. A63 (1991) 949.
- [6] A.D. Le Claire, in: Diffusion in Body Centered Cubic Metals (ASM, Metals Park, OH, 1956).
- [7] M. Behar, F. Dymont, R. Pérez, J.H.R. dos Santos, R.L. Maltez, E.J. Savino, Philos. Mag. A63 (1991) 967.
- [8] R. Pérez, F. Dymont, G.G. Bermudez, H. Somacal, D. Abriola, J. Nucl. Mater. 207 (1993) 221.
- [9] J.H.R. dos Santos, P.F.P. Fichtner, M. Behar, R.A. Pérez, F. Dymont, Appl. Phys. A58 (1994) 453.
- [10] R. Pérez, F. Dymont, H. Matzke, G. Linker, H. Dehers, J. Nucl. Mater. 217 (1994) 48.
- [11] M. Mirassou, R. Pérez, F. Dymont, J.H.R. dos Santos, M. Behar, Scri. Metall. Mater. 34 (1996) 1537.
- [12] R. Pérez, M. Behar, F. Dymont, Philos. Mag. A, in press.
- [13] M. Köppers, D. Derdau, M. Friesel, Chr. Herzig, Def. Diff. Forum, in press.
- [14] J.L. Murray, Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, (ASM International, Metals Park, OH, 1987).
- [15] W.B. Pearson, The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys (Wiley Interscience, New York, 1972) ch. 4.
- [16] W. Hume-Rothery, G.M. Malbott, K.M. Channel-Evans, Philos. Trans. R. Soc. A223 (1934) 1.
- [17] J.P. Biersack, L.G. Haggmark, Nucl. Instrum. Methods 174 (1980) 257.
- [18] M. Hasegawa, S. Koibe, M. Hirabayashi, Y., Higashiguchi, E. Kuramoto, K. Kitagima, in: Point Defects and Defect Interactions in Metals, eds. J.I. Takamura, M. Doyama and M. Kiritini (North-Holland, Amsterdam, 1982) p. 695.
- [19] O. Taguchi, Y. Iijima, Philos. Mag. A72 (1995) 1649.
- [20] M. Köppers, Chr. Herzig, U. Södervall, A. Lodding, Def. Diff. Forum 95–98 (1993) 203.





## Diffusion of Pd in $\alpha$ -Ti studied by means of Rutherford back-scattering and channelling techniques

M. BEHAR<sup>†</sup>, M. R. F. SOARES

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

F. DYMENT<sup>‡</sup>, R. A. PÉREZ and S. BALART

Departamento de Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avenida del Libertado, 8250 (1429) Buenos Aires, Argentina

[Received 9 April 1999 and accepted 10 December 1999]

### ABSTRACT

The diffusion of implanted Pd in  $\alpha$ -Ti has been studied in the 723–1073 K temperature range by using Rutherford back-scattering and channelling techniques. The measurements show that the diffusion coefficient follows a linear Arrhenius rule  $D(T) = D_0 \exp(-Q/RT)$ , where  $D_0 = (2.0 \pm 0.5) \times 10^{-3} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  and  $Q = 264 \pm 9 \text{kJ mol}^{-1}$ . In addition, channelling experiments performed in the 673–973 K temperature interval show that, independent of the annealing temperature, at least 30% of the Pd atoms are at interstitial sites of the Ti matrix. A comparison of the present and previous published data indicates that Pd diffuses more rapidly than substitutional elements but more slowly than the interstitial elements Fe, Co and Mn do. These two features indicate that the diffusion mechanism is not purely substitutional but has a mixed character.

### §1. INTRODUCTION

Ti is a very interesting material with excellent corrosion resistance and high strength-to-weight ratio. Ti-based alloys are used in a large variety of industrial applications, from aerospace technology to medical prostheses. Knowledge of its diffusion is essential to understand the various processes that the relevant materials may undergo during manufacturing and in service, for example phase transformation, precipitation, plastic flow and fracture.

Impurity diffusion in metals usually occurs by a vacancy mechanism. The same is true for self-diffusion of the matrix metal. Depending on the interaction between the solute atom and the vacancy the impurity diffusion coefficient will be either larger or smaller than the self-diffusion coefficient. However, in the temperature range between  $\frac{2}{3}T_m$  and  $T_m$  ( $T_m$  being the melting temperature of the matrix metal) the difference between the impurity and self-diffusion coefficients will usually not exceed one to two orders of magnitude as long as the same diffusion mechanism applies for solute and solvent atoms.

---

<sup>†</sup> Email: behar@if.ufrgs.br

<sup>‡</sup> Also at the Carrera del Investigador del Consejo de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina.

In the 1960s, a number of systems were found to exhibit fast diffusion, that is the diffusion coefficient of the impurity was several orders of magnitude larger than the self-diffusion coefficient of the solvent. In particular, transition metal elements such as Fe, Co and Ni have shown to be fast diffusers in early members of the d transition metals such as Ti, Zr, Hf and Nb. The details of the mechanism of this fast diffusion are still not completely understood. However, some type of interstitial mechanism is believed to be operative for the following reasons:

- (a) the insensitivity of the diffusion coefficient to the effect of allotropic transformation (in those cases where the matrix undergoes a phase transformation);
- (b) diffusion anisotropy (in non-cubic matrices);
- (c) the atomic size effect;
- (d) the solubility effect;
- (e) the valence difference between the solute and the matrix.

Several workers have shown a correlation between atomic size and impurity diffusion; smaller atoms diffuse more rapidly. Hood (1978, 1981) and Tendler and Abriata (1987) demonstrated this for Pb and  $\alpha$ -Zr and Nakajima and Koiwa (1993) for  $\alpha$ -Ti. In particular figure 3 of the paper by Nakajima and Koiwa (1993) displays the diffusivities of various impurities in  $\alpha$ -Ti and  $\alpha$ -Zr at 1100 K as a function of atomic size (where the 'metallic radii for the coordination number 12' was adopted). An inspection of that figure clearly shows that smaller atoms diffuse more rapidly. Specifically Co, Fe and Ni are the smallest and the fastest in  $\alpha$ -Ti. Nakajima and Koiwa (1991) have also shown in their figure 5 the solubility of various elements in  $\alpha$ -Ti and  $\alpha$ -Zr at 1100 K versus the diffusivity at 1100 K, indicating that some correlation between the two quantities exists. In addition, Hood (1993) has pointed out that the difference between the valences of the solute and matrix also plays a role in the diffusivity of the atoms.

Recently the use of techniques such as Rutherford back-scattering spectrometry (RBS), heavy-ion RBS, Ion-beam sputtering (IBS) and secondary-ion mass spectrometry techniques has allowed the diffusivities of several substitutional elements in  $\alpha$ -Ti to be measured in an extended range of temperatures. Since these techniques have rather good depth resolution, they are quite suitable for measuring shallow penetration profiles, as is the case for  $\alpha$ -Ti. In previous investigations it was demonstrated that all the elements studied in  $\alpha$ -Ti show a linear Arrhenius behaviour, with  $Q$  and  $D_0$  values for the diffusion of Hf (Behar *et al.* 1991, Pérez *et al.* 1993), Au (dos Santos *et al.* 1994), Zr (Pérez *et al.* 1994), Pb (Mirassou *et al.* 1996), In (Pérez *et al.* 1997b, Köpers, *et al.* 1997), Ga, Al (Köpers *et al.* 1997) and Sn (Pérez *et al.* 1997a) close to those expected for substitutional impurity diffusion. Recent self-diffusion data in ultrapure  $\alpha$ -Ti single crystals (Köpers *et al.* 1997), measured with the IBS technique, yielded  $D_0$  and  $Q$  parameters that are quite consistent with those obtained for the above-mentioned substitutional diffusers and with those predicted by the semi-empirical rules.

The study of the diffusion of Pd in  $\alpha$ -Ti is an interesting case. Its metallic radius is smaller than those of the substitutional solutes mentioned above, but larger than those of the fast impurities measured in  $\alpha$ -Ti. On the other hand, although the empirical rules of Hume-Rothery *et al.* (1934) do not prevent the formation of extended solid substitutional solution, the phase diagram of Pd-Ti (Murray 1987) shows an estimated maximum solubility of Pd in  $\alpha$ -Ti of less than 0.5% at low

temperatures ( $T < 773$  K) and high temperatures ( $T > 973$  K). Finally it should be mentioned that the difference between the valences of the solute and matrix is 2. These features do not clearly suggest which should be the diffusional mechanism of Pd in  $\alpha$ -Ti.

Therefore we have undertaken the present work, where we studied the diffusion of Pd in  $\alpha$ -Ti using the RBS and the channelling techniques. The latter was used in order to determine a possible partial interstitial dissolution of Pd in  $\alpha$ -Ti and, as a consequence, the contribution of some interstitial diffusion mechanism.

## §2. EXPERIMENTAL PROCEDURE AND DATA ANALYSIS

Several samples of polycrystalline  $\alpha$ -Ti of 99.99% purity were used in the present work. The types and contents of impurities are described in table 1. Samples of about 9 mm diameter and 1 mm thickness from a polycrystalline rod were cycled between 1473 and 1113 K in an Ar atmosphere according to the description given by Pérez *et al.* (1997a). This procedure led to samples with at most three to four large grains. In one case a single crystal was obtained. Owing to the very narrow depth profiles to be measured, the samples were polished to a very flat surface as discussed elsewhere (Pérez *et al.* 1997b). A subsequent anneal was used to relieve the residual stresses.

The  $\alpha$ -Ti samples were Pd implanted using the 500 kV ion implanter from the Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brazil. The implantation energy was 40 keV and the implantation fluence  $\Phi$  was varied between 0.75 and  $3 \times 10^{15}$  atoms  $\text{cm}^{-2}$ . In this way a Gaussian initial profile was obtained with a peak concentration varying between 0.3 and 1.2 at.% according to the implanted fluence. The implantations were performed in a vacuum of better than  $10^{-7}$  Torr.

In most cases the samples were submitted to several isothermal anneals for different and increasing periods of time. In addition, for some temperatures, isothermal anneals were repeated on different samples. In order to avoid possible contamination during the anneal, the samples were wrapped with Ta foils and annealed in a vacuum of better than  $10^{-7}$  Torr. Corrections for heat-up and cooling times were done whenever the total annealing time was less than 1000 s.

The Pd depth profiles were determined using the RBS technique through He beams provided by the 3 MV Tandatron of the IF, UFRGS. In most measurements the He beam energy was 1.2 MeV; however, in several cases, when the Pd diffusion profiles entered deep into the  $\alpha$ -Ti bulk, the energy of the He beam was raised to 7 MeV. The channelling experiments were carried out by mounting the  $\alpha$ -Ti sample

Table 1. Impurity content of the  $\alpha$ -Ti samples.

Element	Content ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Al	<5
Cu	<3
Fe	<4
Ni	<0.2
Pb	<0.2
Si	<0.3
O	<300
N	<12

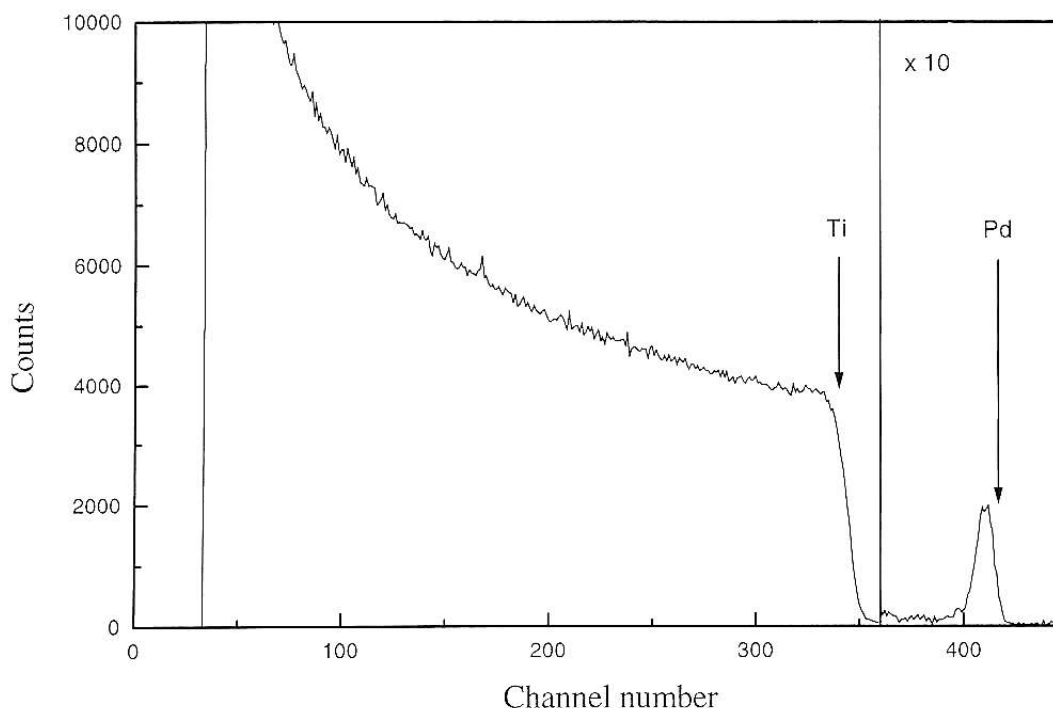


Figure 1. Typical Rutherford back-scattering spectrum for Pd implanted into  $\alpha$ -Ti.

on a three-axis goniometer of  $0.005^\circ$  precision. The He back-scattered particles were detected by two surface barrier Si(Li) detectors placed at  $170^\circ$  with respect to the incident beam. The overall resolution of the detecting system was better than 12 keV, which implies a depth resolution of better than 10 nm. In some particular cases and in order to improve the depth resolution, the samples were analysed at tilted angles ( $45^\circ$  and  $60^\circ$ ) with respect to the incident beam. The energy to depth conversion was done by using the He stopping power as given by the subroutine RSTOP of the Monte Carlo TRIM program (version 91) (Biersack and Haggmark 1980). A typical Rutherford back-scattering spectrum from an as-implanted sample is shown in figure 1.

As detailed previously (Pérez *et al.* 1997a,b) after the implantation the initial condition is a Gaussian shape (see figure 1) centred, in the present case, at approximately 20 nm depth ( $x_0$ ). As a consequence it can be shown that the expression for the diffusion coefficient as extracted from the penetration profile of  $\log[C(x)]$  versus  $(x - x_0)^2$  is

$$D = \frac{p - p_0}{4pp_0t}, \quad (1)$$

where  $p$  is the slope of the penetration profile,  $p_0$  is the slope of the as-implanted penetration profile and  $t$  is the annealing time (Pérez *et al.* 1997a,b).

### § 3. EXPERIMENTAL RESULTS

#### 3.1. Rutherford back-scattering experiments

The present study of the diffusion behaviour of Pd in  $\alpha$ -Ti was performed in the 723–1073 K temperature range. The annealing times used varied between 900 and

$7.2 \times 10^4$  s. As mentioned above, for each temperature, several anneals were performed.

The temperatures and corresponding annealing times used in the present study are quoted in table 2. Representative Pd depth profiles and the corresponding penetration profiles are shown in figures 2 and 3. In addition, figure 4 shows the penetration profiles in the form of  $\log C$  versus  $(x - x_0)^2$  corresponding for each temperature to the last annealing time. As can be observed, straight penetration profiles were obtained in all the cases; so the corresponding diffusion coefficients were calculated using equation (1). In table 2 we quote the diffusivities  $D$  corresponding to each temperature and for each annealing time. In addition we quote the mean diffusion coefficient  $\bar{D}$  corresponding to each temperature calculated from the individual  $D$  values.

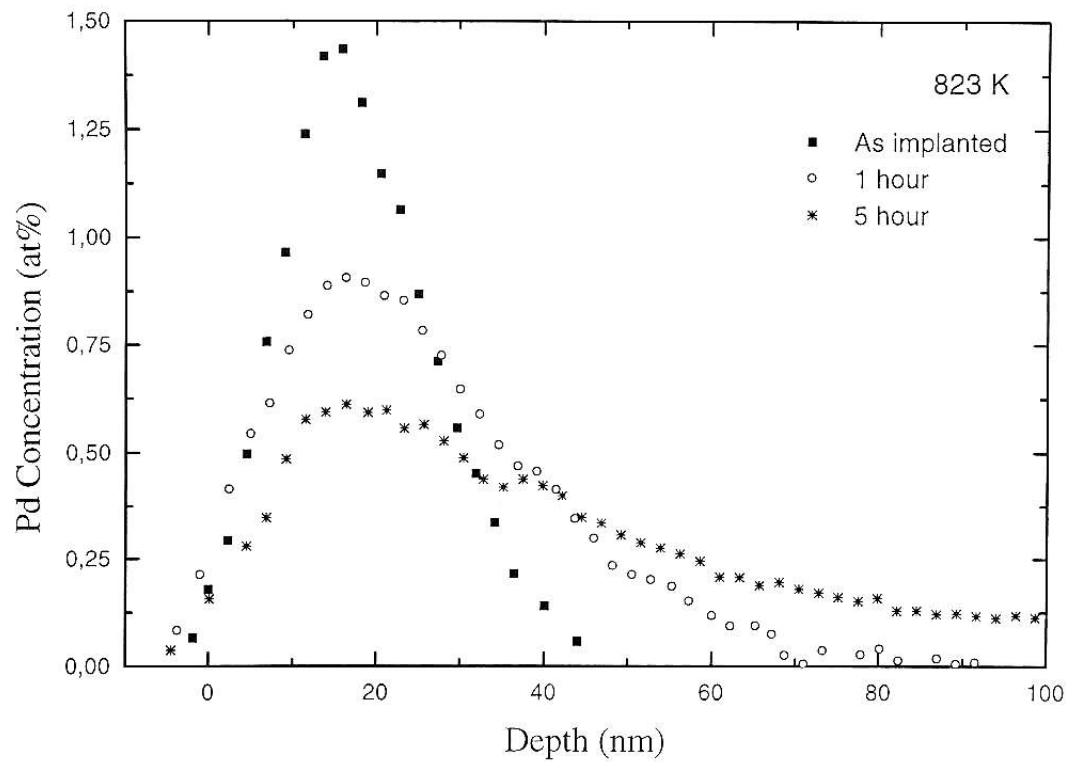
The individual  $D$  values are mainly affected by two sources of uncertainties: firstly, the statistical nature of the collected RBS data and, secondly, the reported

Table 2. The temperatures and annealing times used in the present study, together with  $D_i$  and  $\bar{D}$ .

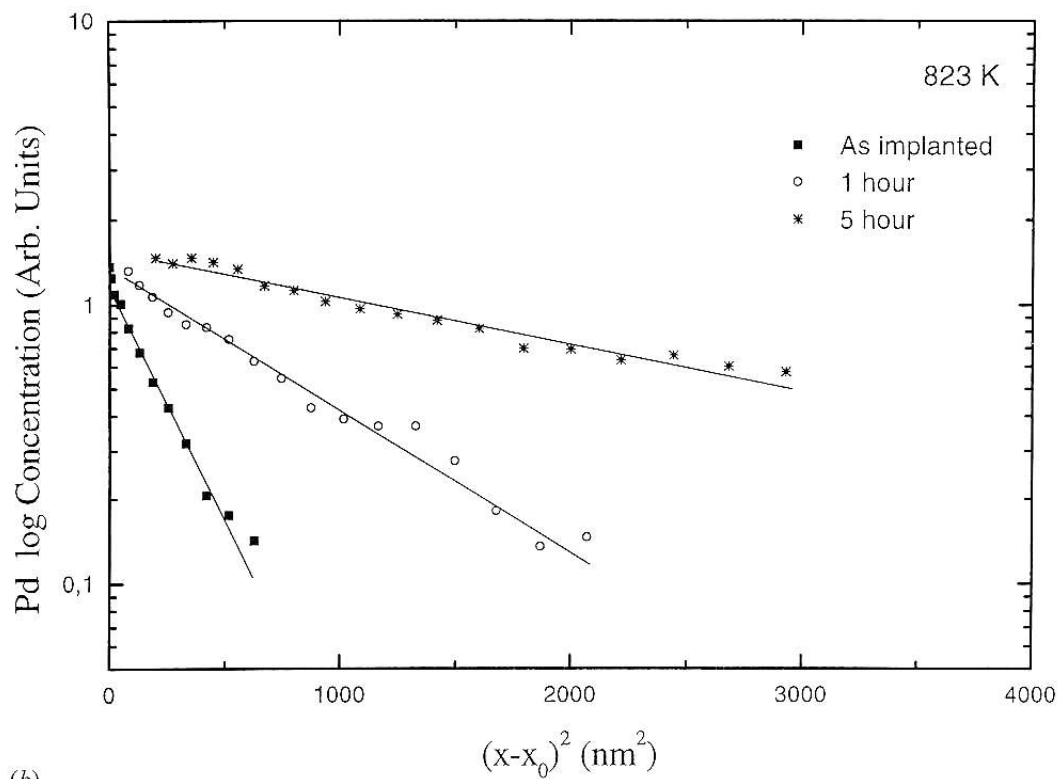
Temperature <sup>a</sup> (K)	Annealing time ( $10^4$ s)	$D_i^b$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )	$\bar{D}$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
723	1.8	$2.9 \times 10^{-22}$	$2.5 \times 10^{-22}$
	5.4	$2.5 \times 10^{-22}$	
773	5.4	$2.1 \times 10^{-22}$	
	1.08	$4.3 \times 10^{-21}$	
	3.6	$3.5 \times 10^{-21}$	
	3.6	$3.1 \times 10^{-21}$	
	7.2	$3.5 \times 10^{-21}$	
823		$2.8 \times 10^{-21}$	$3.5 \times 10^{-21}$
	0.36	$6.2 \times 10^{-20}$	
	1.8	$6.3 \times 10^{-20}$	
	1.8	$5.2 \times 10^{-20}$	
	2	$4.6 \times 10^{-20}$	
873	2	$4.8 \times 10^{-20}$	$5.4 \times 10^{-20}$
	0.12	$4.9 \times 10^{-19}$	
	0.24	$4.0 \times 10^{-19}$	
	0.26	$3.3 \times 10^{-19}$	
923		$3.3 \times 10^{-19}$	$4.2 \times 10^{-19}$
	0.12	$4.5 \times 10^{-18}$	
	0.24	$4.2 \times 10^{-18}$	
	0.30	$2.5 \times 10^{-18}$	
	0.36	$2.6 \times 10^{-18}$	
	0.9	$3.5 \times 10^{-18}$	
	1	$2.2 \times 10^{-18}$	
973		$3.3 \times 10^{-18}$	$3.3 \times 10^{-18}$
	0.09	$2.8 \times 10^{-17}$	
	0.18	$2.2 \times 10^{-17}$	
1023	0.27	$2.4 \times 10^{-17}$	$2.5 \times 10^{-17}$
	0.9	$9 \times 10^{-17}$	
1073	0.18	$7.5 \times 10^{-17}$	$8.8 \times 10^{-17}$
	0.09	$4.1 \times 10^{-16}$	
	0.09	$4.2 \times 10^{-16}$	$4.1 \times 10^{-16}$

<sup>a</sup> The error in the temperatures is typically  $\pm 3^\circ\text{C}$ .

<sup>b</sup> Typical error of  $\pm 20\%$  to  $25\%$ ; see text.

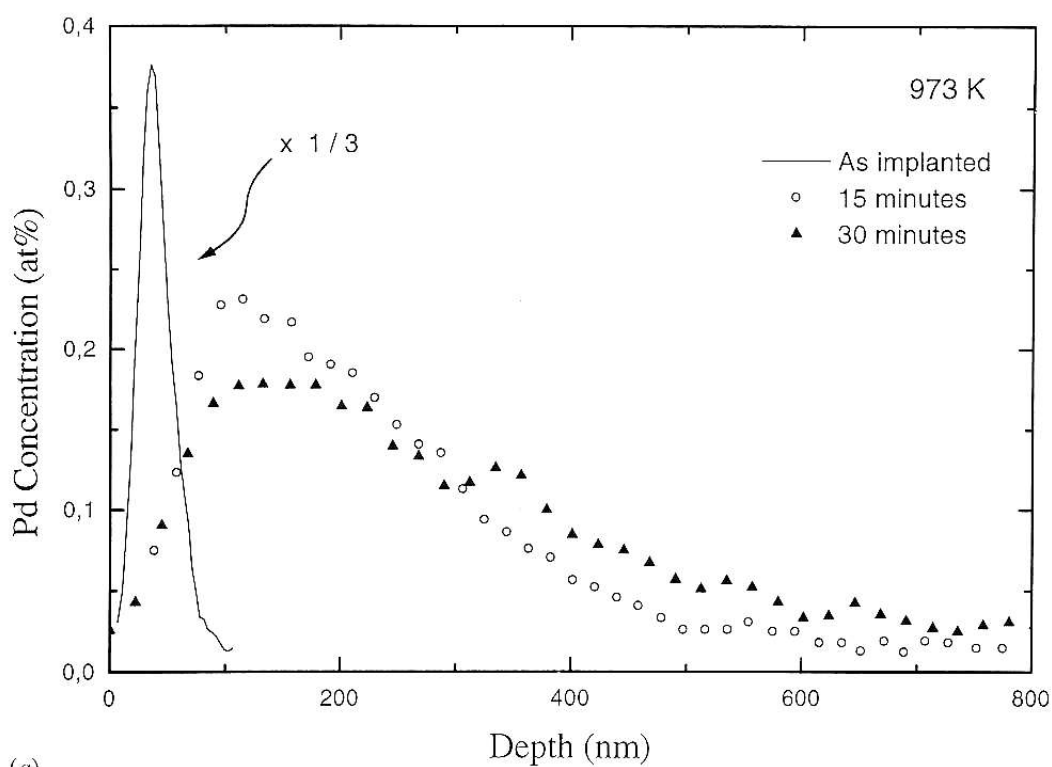


(a)

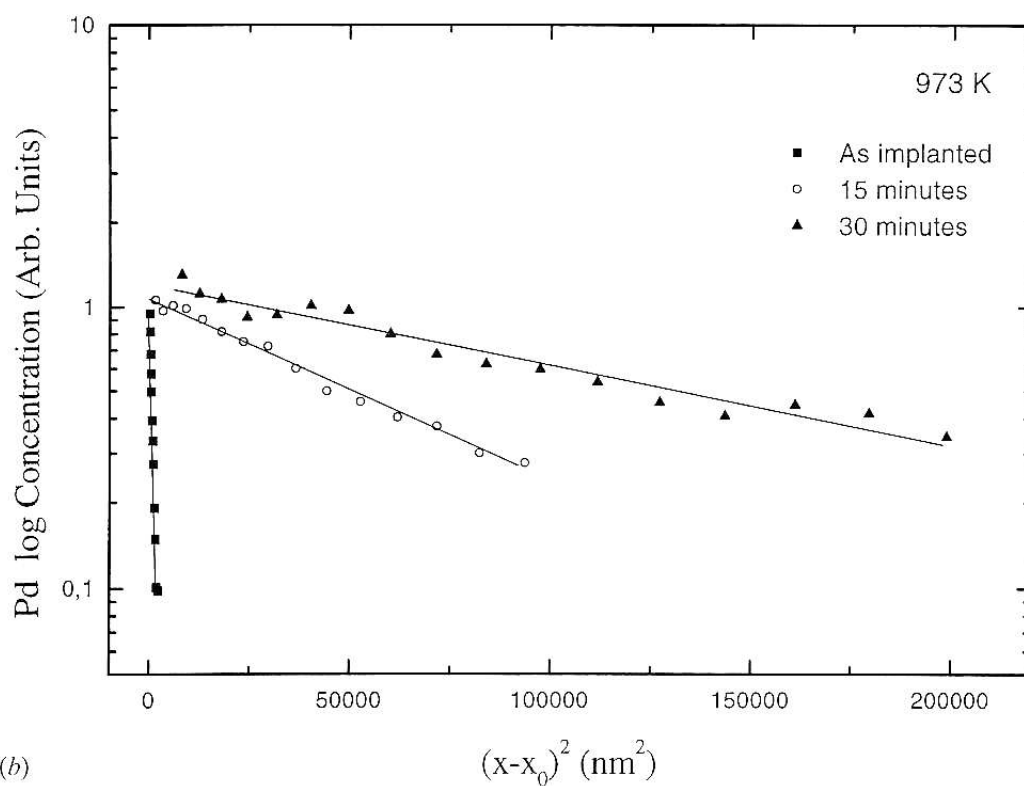


(b)

Figure 2. (a) Rutherford back-scattering spectra of Pd after annealing at 823 K at several temperatures. (b) Penetration profiles corresponding to the Rutherford back-scattering spectra of (a).

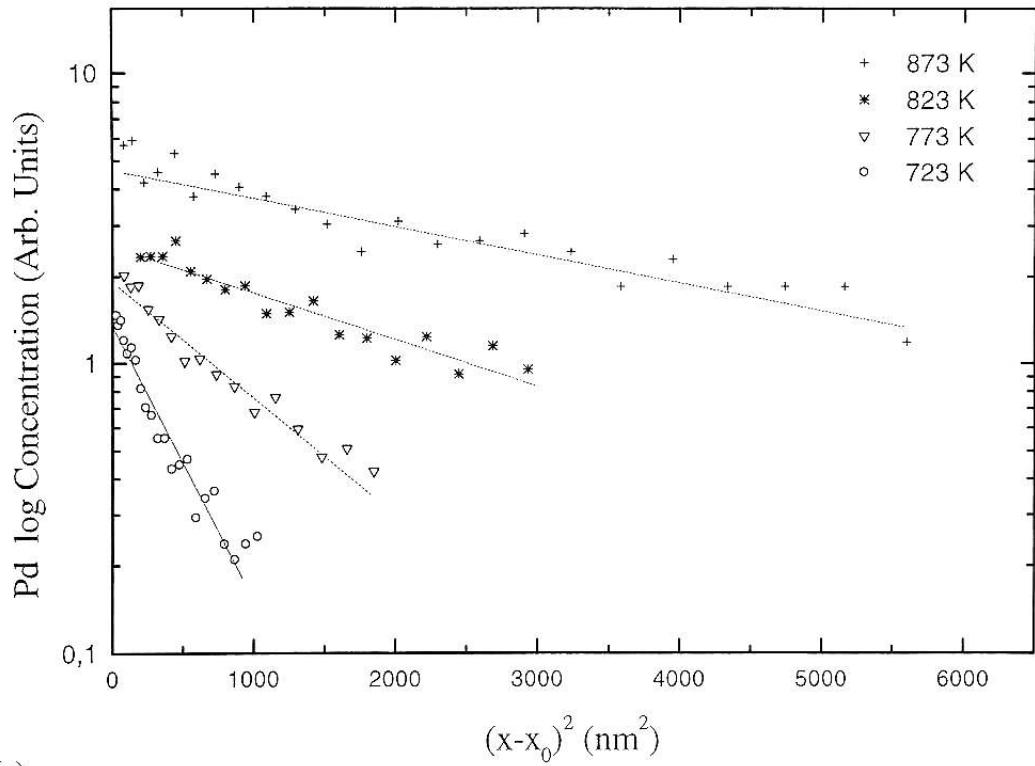


(a)

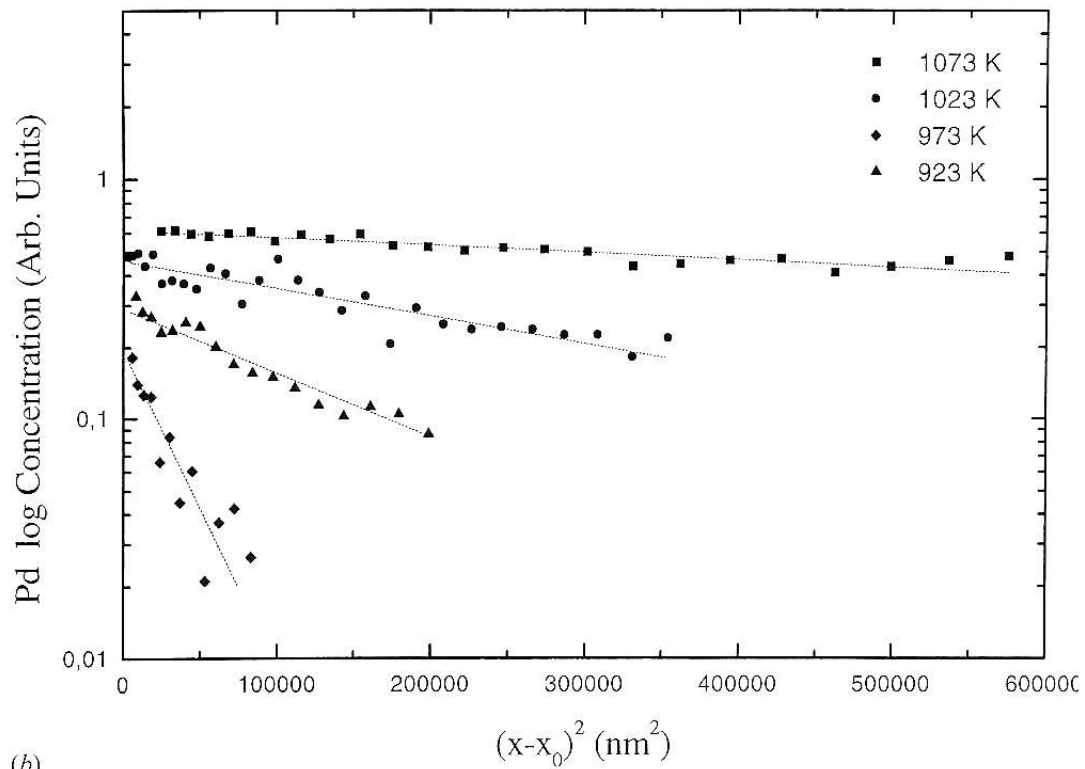


(b)

Figure 3. (a) Rutherford back-scattering spectra of Pd after annealing at 973 K at several temperatures. (b) penetration profiles corresponding to the Rutherford back-scattering spectra of (a).



(a)



(b)

Figure 4. Penetration profiles corresponding to the last anneal for all the temperatures.



uncertainties in the He stopping power in Ti (Biersack and Haggmark 1980). We estimate that both effects add to each  $D$  value an error of 20–25%.

In figure 5 we show the Arrhenius plot corresponding to the present data. As can be observed a straight line fits the experimental points quite well, indicating that they follow an Arrhenius law

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (2)$$

and the least-squares fit yields for the diffusion parameters the following values:  $D_0 = (2.0 \pm 0.5) \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $Q = 264 \pm 9 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### 3.2. Channelling experiments

The channelling experiments performed in the 673–973 K temperature interval were done with two main purposes: firstly, to establish the temperature at which the

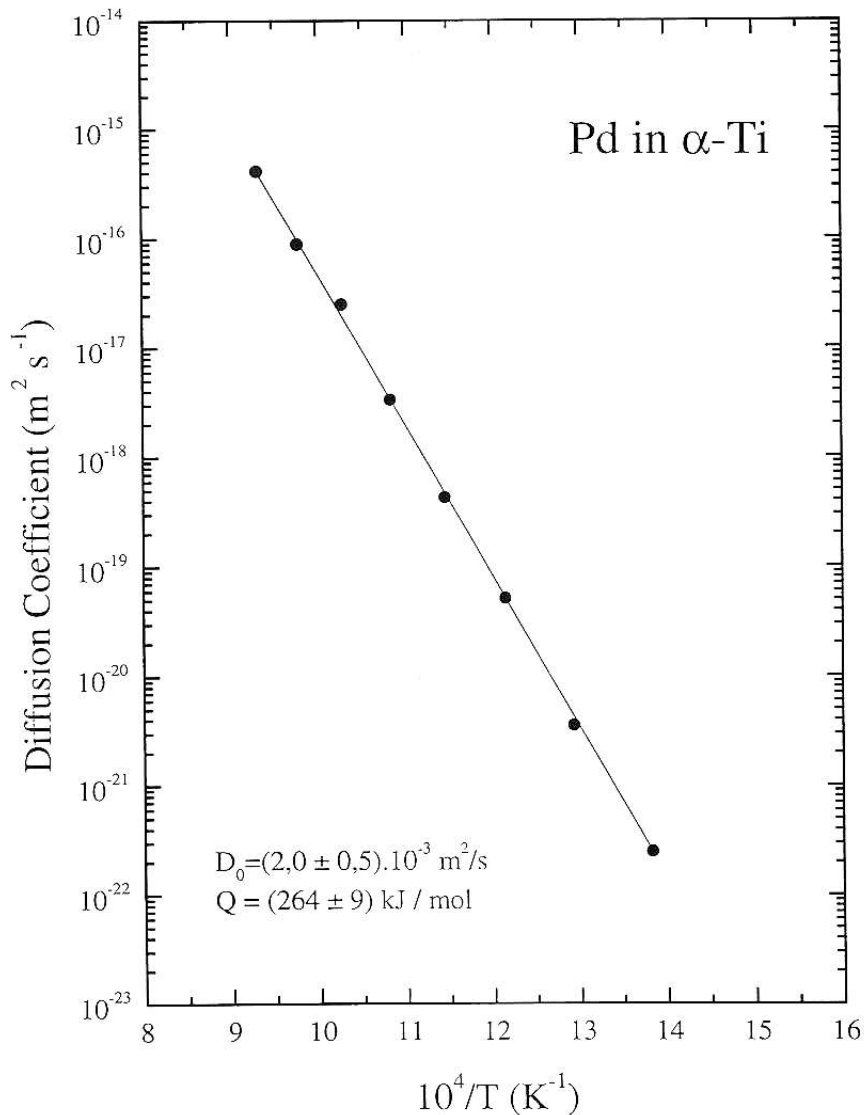


Figure 5. Arrhenius plot of Pd in  $\alpha$ -Ti: (—) linear square fit to the experimental data.

$\alpha$ -Ti matrix recovers from the damage caused by the implantation process and, secondly, to determine after each annealing process the relative amount of Pd atoms which are at interstitial sites of the  $\alpha$ -Ti matrix.

With this aim we first aligned the  $\alpha$ -Ti sample along the  $c$  axis using the He beam from the 3 MV Tandetron accelerator. Subsequently, we analysed an unimplanted sample, the divergence of the beam being less than  $0.03^\circ$ . The results (not shown here) indicate that the minimum back-scattering yield (channelling over a random ratio) was  $\chi_{\min}(\text{Ti}) \approx 8\%$  value, which indicates the good quality of the sample.

After the Pd implantation, the channelling spectrum shows the presence of the damage induced by the implantation process as illustrated by figure 6(a). Consequently the  $\chi_{\min}(\text{Ti})$  calculated for the Ti part of the spectrum became of the order of 40%. In addition the minimum back-scattering yield  $\chi_{\min}(\text{Pd})$  taken for the Pd part of the spectra was of the order of 85%, indicating that most of the as-implanted Pd ions were at non-substitutional lattice sites of the Ti matrix.

The subsequent anneal performed for 20 h at 673 K caused two main results. First, there was complete recovery of the Ti matrix as illustrated in figure 6(b). Consequently the  $\chi_{\min}(\text{Ti})$  value dropped from 40% corresponding to the as-implanted sample to around 10%, a value which basically corresponds to the virgin sample. This behaviour is similar to that observed by Hasegawa *et al.* (1982) on studying the damage recovery of  $\alpha$ -Ti. Second, the  $\chi_{\min}(\text{Pd})$  also dropped from the value corresponding to the as-implanted sample (85%) to 35%, indicating that, as a consequence of the anneal, most of the Pd atoms are at substitutional sites of the Ti crystal.

The subsequent anneals performed in the 723–973 K temperature range gave similar results to that obtained at 673 K. A summary of the obtained  $\chi_{\min}$  for Pd and Ti and the corresponding annealing times are quoted in table 3. As can be observed, the  $\chi_{\min}$  corresponding to Pd oscillates around 30% and that corresponding to Ti around 10%, independent of the annealing temperature. These results indicate that during the diffusion process of Pd in  $\alpha$ -Ti a non-negligible part of the Pd atoms are at interstitial sites.

It should be mentioned that owing to the characteristic of the  $\alpha$ -Ti single crystal it was impossible to perform channelling measurements at  $90^\circ$  with respect to the  $c$  axis in order to check the substitutional and interstitial proportions at tetrahedral sites. However, we have performed several planar channelling experiments in different directions, which have given similar 70–30 substitutional–interstitial proportions. This feature does not preclude the fact that eventually more interstitials could be situated at the tetrahedral sites of the Ti matrix.

### 3.3. Solubility of Pd in $\alpha$ -Ti

In order to study the solubility of Pd, we implanted several samples at different peak concentrations (table 4), the highest amount being  $C_p = 1.2 \pm 0.2$  at.%. After the implantation process we annealed the samples at different temperatures as quoted in table 4.

Typical Rutherford back-scattering spectra of as-implanted and annealed samples at 673 K are displayed in figure 7. As can be observed, the post-annealing profile does not show a change in the slope of the concentration curve, which indicates that the implanted concentration is below the solubility limit of Pd in  $\alpha$ -Ti. This

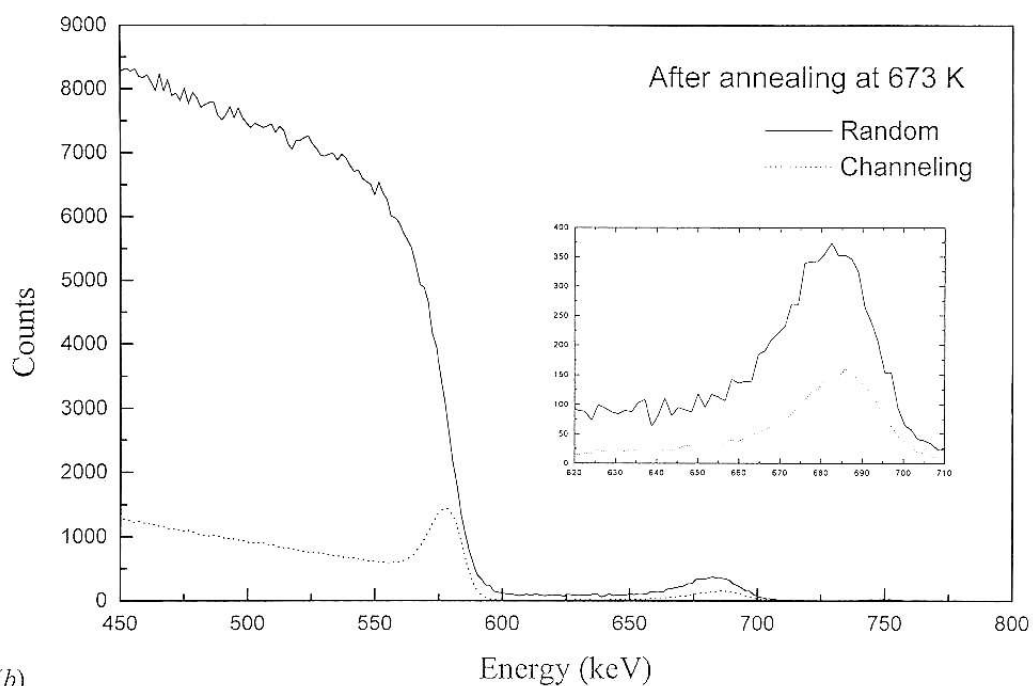
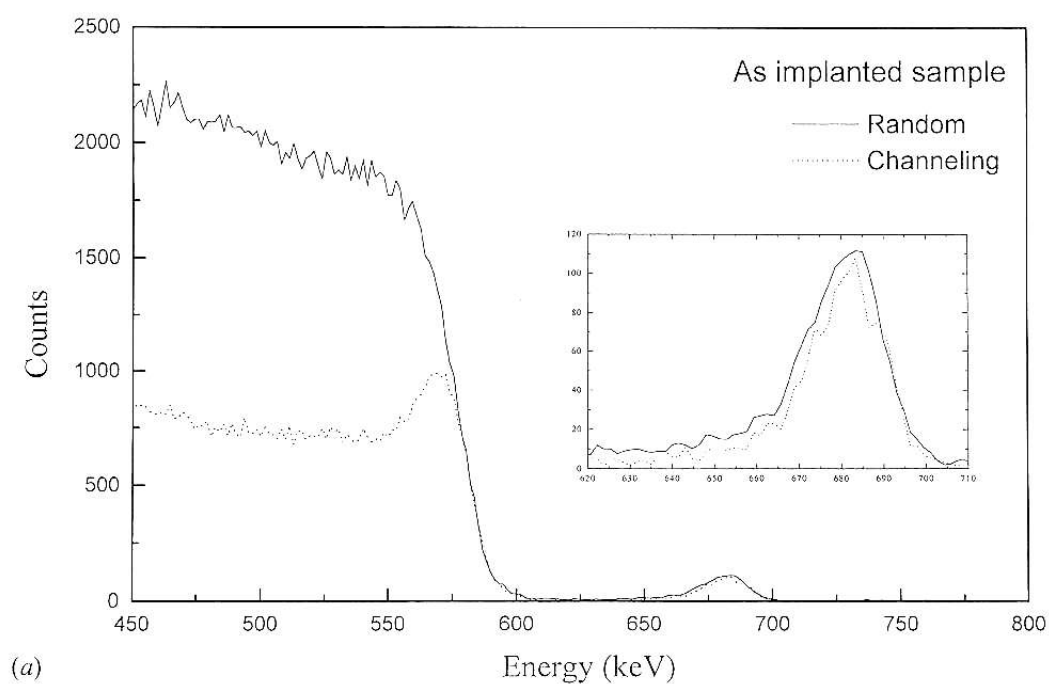


Figure 6. (a) Random (—) and channelling spectra (.....) corresponding to the sample of as-implanted Pd in  $\alpha$ -Ti. (b) Same as (a) after a 20 h anneal at 673 K.

behaviour was observed for all the annealing temperatures in the 673–823 K interval. Thus, we can consider the peak concentration of Pd measured after the first anneal, as a lower limit for the solubility in  $\alpha$ -Ti. The as-obtained limits are also listed in table 4 for all the temperatures studied.

Table 3. Minimum yields  $\chi_{\min}$  for Ti and Pd obtained after each annealing temperature.

$T$ (K)	Annealing time (min)	$\chi_{\min}$ , Ti (%)	$\chi_{\min}$ , Pd (%)
As implanted		$40 \pm 4$	$85 \pm 10$
673	1200	$10 \pm 1$	$35 \pm 5$
723	1320	$12 \pm 1$	$30 \pm 4$
798	60	$8 \pm 1$	$30 \pm 4$
923	30	$7 \pm 1$	$20 \pm 3$
973	15	$10 \pm 1$	$25 \pm 3$

Table 4. Solubility limits as obtained from the present work. Also quoted are the solubility limits as calculated by Murray (1987).

$T$ (K)	Implantation fluence (atoms $\text{cm}^{-2}$ )	Peak concentration <sup>a</sup> (at.%)	Solubility limit experiment	From Murray (1987)
673	$3 \times 10^{15}$	1.2	$> 1.1$	0.3
723	$3 \times 10^{15}$	1.2	$> 1.1$	0.5
773	$3 \times 10^{15}$	1.2	$> 1$	0.7
823	$3 \times 10^{15}$	1.2	$> 0.9$	1

<sup>a</sup> Typical peak concentration errors  $\pm 0.2$  at. %.

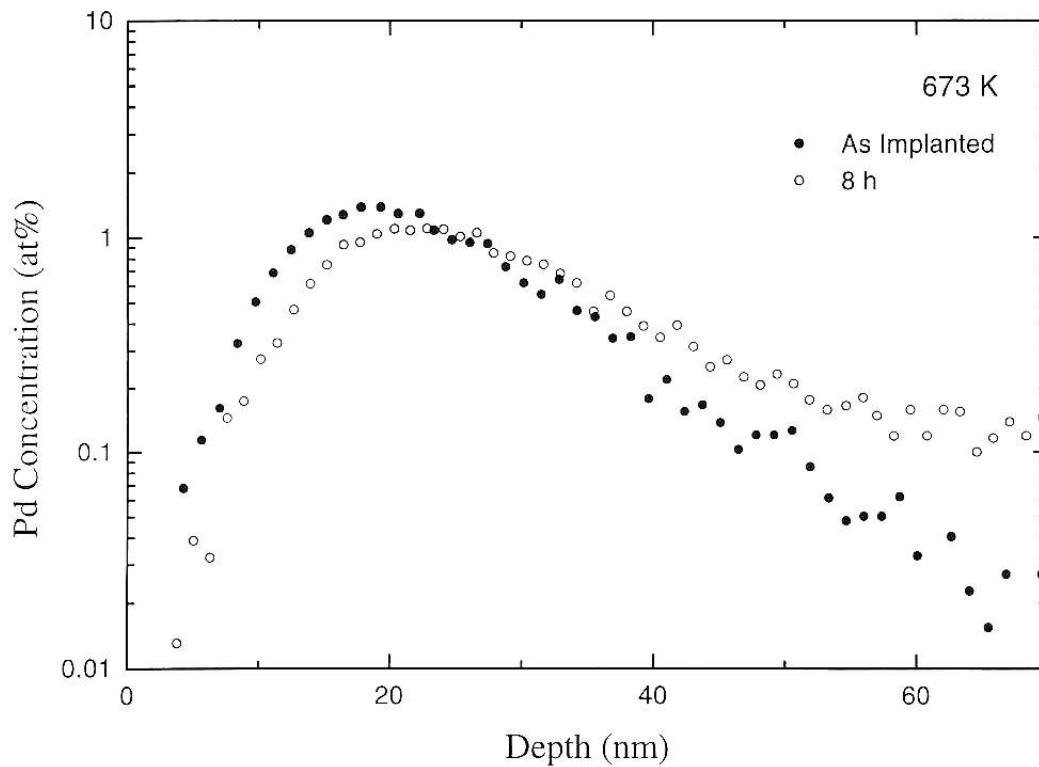


Figure 7. As-implanted Pd concentration profile (●) and after a 673 K anneal (○). As can be observed, there is no change in the slope after the thermal treatment, indicating that the solubility limit is larger than 1 at. %.

§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 to differ by no more than about one order of magnitude from the self-diffusion coefficient. More precisely, when the diffusion parameters are within the limits

$$0.1 < \frac{D_0^{\text{imp}}}{D_{\text{self}}} < 10, \quad 0.75 < \frac{Q_{\text{imp}}}{Q_{\text{self}}} < 1.25,$$

then it can be suggested that the same mechanism is operative for self-diffusion and solute diffusion.

The present work indicates that Pd diffuses in  $\alpha$ -Ti following an Arrhenius type of behaviour. A comparison with the previous data published in the literature shows that Pd diffuses more rapidly than the substitutional elements studied until now such as Pb, Au, Zr and Sn, as illustrated in figure 8, and is a slower diffuser than Co, Fe and Ni for which an interstitial mechanism was proposed. This peculiar behaviour can be understood on the basis of our channelling results.

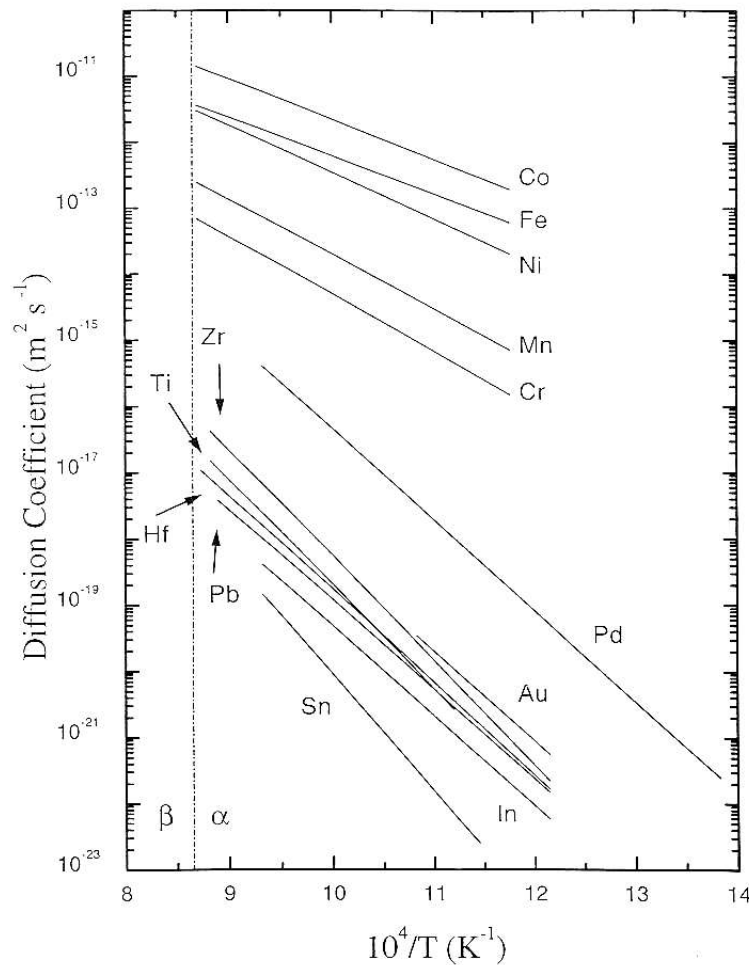


Figure 8. Arrhenius plots for different substitutional and interstitial elements, diffusing in  $\alpha$ -Ti. Note that Pd is between the substitutional and interstitial diffusers.

As reported in §3.2, because of the annealing process, approximately 70% of the Pd atoms are placed at substitutional sites while the other 30% are at interstitial sites. Thus, a dissociative equilibrium between substitutional and interstitial positions for the solute atoms in the host lattice and an interstitial related mechanism responsible for fast diffusion is very likely to operate (Warburton and Turnbull 1975). Pd atoms spend part of the time moving rapidly through interstitial positions and the other part of the time moving slowly through substitutional positions. In this case, the diffusion profile obtained from a random spectrum (interstitial plus substitutional Pd atoms) must have the same shape as that obtained from the channeling spectrum (only interstitial Pd atoms); therefore the 70–30 relationship must be observed for all the analysed concentration depths at the given annealing temperatures.

Direct comparison between the random and channeling Pd depth profiles is not possible since the He stopping power in Ti channelling directions is not known. However, based on some general considerations, it is possible to speculate about our results. It is known that the  $\alpha$  ratio of the channelling to the random stopping powers is a function of the energy. In particular for He in Si  $\langle 100 \rangle$ , it drops from  $\alpha = 0.8$  for  $E_\alpha = 200$  keV down to  $\alpha = 0.5$  for  $E_\alpha \approx 4$  MeV (dos Santos *et al.* 1995). If we use these  $\alpha$  values as indicative for the present Pd channelling and random spectra we obtain quite similar channelling and random depth profiles for the  $c$  direction of the crystal and for some planar directions. It was not possible to check the substitutional-to-interstitial ratio for the tetrahedral interstitial sites of the sample. However, in view of the overall information obtained with the axial and planar channelling experiments and the uncertainties introduced by the analysis (e.g. the comparison of the random and channel stopping powers) we feel that we have a semiquantitative argument in favour of the mixed diffusional mechanism.

Following the scheme of Nakayima and Koiwa (1991), figure 9 illustrates the diffusivity of all the elements studied in  $\alpha$ -Ti at 1100 K as a function of the metallic radius. It can be observed that the Pd diffusion coefficient extrapolated at this temperature lies between those corresponding to a substitutional diffusion mechanism (Au, In, Ti, Pb, etc.) and those suggested to operate by an interstitial mechanism (Fe, Co and Ni).

Concerning the solubility of Pd in  $\alpha$ -Ti, an inspection of table 4 shows the following features. In the 673–973 K temperature range, after the first anneal, the Pd peak concentration became of the order of 1 at.%. In addition, the corresponding concentration curves have regular Gaussian shapes, without changes in their slopes. Thus, we can assign this value (around 1 at.%) as a lower limit for the solubility for Pd in  $\alpha$ -Ti for this temperature range.

For the higher temperatures, the as-implanted peak concentration profile falls from 1.2 to 0.3 at.% after the 1023 and 1073 K thermal treatments (performed in our furnace for the shortest possible annealing time). This result should not be taken as an indication that the solubility drops at such temperatures. Basically this feature is due to the strong increase in the Pd diffusivity and eventually to some material evaporation. Thus, we can only give lower limits for the solubility of Pd in Ti. Nevertheless we think that this is an important contribution since Murray (1987) just gave an estimation of the solubility of Pd in  $\alpha$ -Ti (from about 0.3% for  $T \approx 673$  K up to 1.5% at  $T \approx 873$  K and then dropping to about 0.3% for  $T \approx 1073$  K) based on the experimental results obtained by Eremenko and Shtepa (1972) performed on alloys with more than 2 at.% at the eutectic temperature.

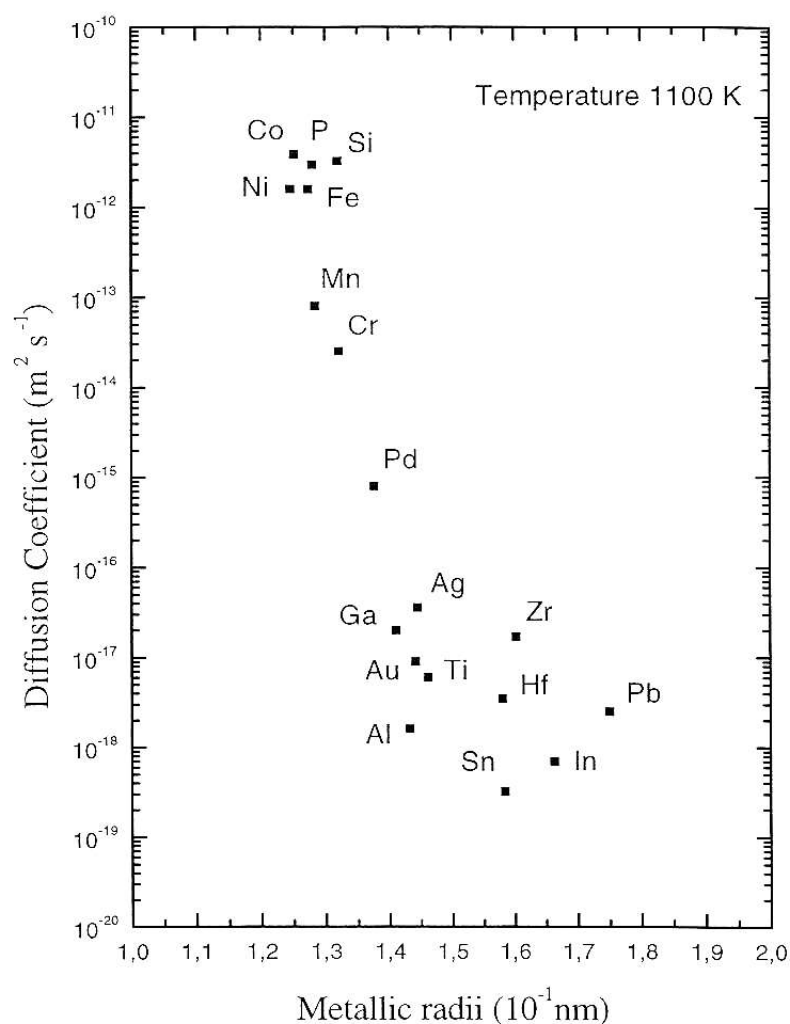


Figure 9. Diffusivity of all the elements studied in  $\alpha$ -Ti at 1100 K as a function of the metallic radius.

### §5. CONCLUSIONS

The diffusion of implanted Pd in  $\alpha$ -Ti has been studied in the 723–1073 K temperature range for the first time. The diffusion coefficients obey an Arrhenius law and are two order of magnitude faster than the self-diffusion coefficients but considerably smaller than those corresponding to pure interstitial diffusers (such as Fe, Co and Ni). The channelling measurements performed in the present work show that partial interstitial dissolution of Pd in the  $\alpha$ -Ti matrix exists. Thus, it is possible to accept the existence of some interstitial contribution to the total diffusion process of Pd in  $\alpha$ -Ti. In addition, the channelling experiments have shown in a conclusive way that the damage introduced by the implantation process recovers after annealing for 20 h at 673 K.

Concerning the solubility of Pd in  $\alpha$ -Ti it should be stated that for the 673–823 K temperature interval a lower limit of 1 at.% was established. This value is at variance with the predictions of Murray (1987) who reported a value that is at least three times smaller.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was partially supported by Fundación Antorchas, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (PIP 4071) and Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT'97) from Argentina, and Coordenação de Pessoal de Nível Superior and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico from Brazil.

## REFERENCES

- BEHAR, M., DYMENT, F., PÉREZ, R., DOS SANTOS, J. H. R., MALTEZ, R. L., and SAVINO, E. J., 1991, *Phil. Mag. A*, **63**, 967.
- BIERSACK, J. P., and HAGGMARK, L. G., 1980, *Nucl. Instrum. Meth.* **174**, 257.
- DOS SANTOS, J. H. R., FICHTNER, P. F. P., BEHAR, M., PEREZ, R., and DYMENT, F., 1994, *Appl. Phys. A*, **58**, 453.
- DOS SANTOS, J. H. R., GRANDE, P. L., BOUDINOV, H., BEHAR, M., KLATT, CHR., and KALBITZER, S., 1995, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **106**, 51.
- EREMENKO, V. N., and SHTEPA, T. D., 1972, *Powder Metall.*, **3**, 228.
- HASEGAWA, M., KOIBE, S., HIRABAYASHI, M., HIGASHIGACHI, Y., KURAMOTO, E., and KITAGIMA, K., 1982, *Point Defects and Defect Interactions in Metals*, edited by J. I. Takamura, M. Doyama and M. Kiritini (Amsterdam: North-Holland), p. 695.
- HOOD, G. M., 1978, *J. Phys. F*, **8**, 1677; 1981, *Phys. Rev. B*, **23**, 4253; 1993, *Defects Diffusion Forum*, **95-98**, 775.
- HUME-ROTHERY, W., MALBOTT, G. M., and CHANNEL-EVANS, K. M., 1934, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **223**, 1.
- KÖPERS, M., DERDOU, D., FRIESEL, M., and HERZIG, CH., 1997, *Defects Diffusion Forum*, **143-147**, 43.
- MIRASSOU, M., PÉREZ, R., DYMENT, F., DOS SANTOS, J. H. R., and BEHAR, M., 1996, *Scripta metall. mater.*, **34**, 1537.
- MURRAY, J. L., 1987, *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys* (Metals Park, Ohio: American Society for Metals).
- NAKAJIMA, H., and KOIWA, M., 1991, *Iron Steel Inst. Japan*, **31**, 775.
- PÉREZ, R. A., BEHAR, M., and DYMENT, F., 1997a, *Phil. Mag. A*, **75**, 993.
- PÉREZ, R. A., DYMENT, F., GARCIA BERMUDEZ, G., SOMACAL, H., and ABRIOLA, D., 1993, *J. nucl. Mater.*, **207**, 221.
- PÉREZ, R. A., DYMENT, F., MATZKE, HJ., LINKER, G., and DHERS, H., 1994, *J. nucl. Mater.*, **217**, 48.
- PÉREZ, R. A., SOARES, M. R. F., BEHAR, M., and DYMENT, F., 1997b, *J. nucl. Mater.*, **249**, 52.
- TENDLER, R., and ABRIATA, J. P., 1987, *J. nucl. Mater.*, **150**, 251.
- WARBURTON, W. K., and TURNBULL, D., 1975, *Diffusion in Solid Recent Developments*, edited by A. S. Nowick and J. J. Burton (New York: Academic Press), p. 171.



## REFERÊNCIAS

- [1] HERZIG, C.; KOHLER, U. On the anomalous self-diffusion in bcc titanium. *Phys. Status Solidi B*, Berlin, v. 144, n. 1, p. 243-251, Nov. 1993.
- [2] HÔRVATH, J.; DYMENT, F.; MEHRER, H. Anomalous self-diffusion in a single crystal of  $\alpha$ -zirconium. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 126, n. 3, p. 206-214, Nov. 1984.
- [3] PEARSON, W. B. *The crystal chemistry and physics of metals and alloys*. New York: John Wiley, 1972.
- [4] HERZIG, C., WILLECKE, R., VIEREGGE, K., Self-diffusion and fast cobalt impurity diffusion in the bulk and in grain boundaries of hexagonal titanium. *Philos. Mag. A*, London, v. 63, n. 5, p. 949-958, May 1991.
- [5] MURRAY, J. L. *Phase diagrams of binary titanium alloys*. Metals Park: A.S.M. International, 1987.
- [6] CRANK, J. *The mathematics of diffusion*. Oxford: Clarendon Press, 1975.
- [7] SHEWMON, P. G. *Diffusion in solids*. New York: McGraw-Hill, 1963.
- [8] PHILIBERT, J. *Atom movements: diffusion and mass transport in solids*. Les Ulis: Editions de Physique, 1957.
- [9] KÖPPERS, M.; DERDAU, D.; FRIESEL, M.; HERZIG, Chr. Self-diffusion and group III (Al, Ga, In) solute diffusion in hcp titanium. *Defect Diffus. Forum*, Zurich, v. 143, p. 43-48, 1997.
- [10] RÄISÄNEN, J.; KEINONEN, J. Diffusion of Al in ion-implanted  $\alpha$ -Zr and  $\alpha$ -Hf. *Appl. Phys. A*, Berlin, v. 36, n. 4, p. 175-178, Apr. 1985.
- [11] DYMENT, F.; BEHAR, M.; DHERS, H.; GRANDE, P. L.; SAVINO, E.; ZAWISLAK, F. C. Diffusion of Hf in  $\alpha$ -Zr. *Appl. Phys. A*, Berlin, v. 51, n. 1, p. 29-33, July 1990.
- [12] HAHN, H.; AVERBACK, R. S.; ROTHMAN, S. J. Diffusivities of Ni, Zr, Au, and Cu in amorphous Ni-Zr alloys. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 33, n. 12, p. 8825-8828, June 1986.
- [13] BOKSTHEIN, B. S. *Difusion en metales*. Moscú: Mir, 1978.
- [14] ANTHONY, T. R.; TURNBULL, D. Interstitial diffusion of gold and silver in indium. *Phys. Rev.*, New York, v. 151, n. 2, p. 495-498, Nov. 1966.
- [15] MILLER, J. W. Diffusion of interstitial solute-vacancy pairs in a dilute alloy. *Phys. Rev.*, New York, v. 188, n. 3, p. 1074-1080, Dec. 1969.

- [16] FRANK, F. C.; TURNBULL, D. Mechanism of diffusion of copper in germanium. *Phys. Rev.*, New York, v. 104, n. 3, p. 617-618, Nov. 1956.
- [17] HUME-ROTHERY, A.; RAYNOR, G. V. *The structure of metals and alloys*. London: Ed. Richard Clay, 1954.
- [18] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976.
- [19] GLASSTONE, S.; LAIDLER, K. J.; EYRING, H. *The theory of rate processes: the kinetic of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena*. New York: McGraw-Hill, 1941.
- [20] COMPAAN, K.; HAVEN, Y. Correlation factors for diffusion in solids 2: indirect interstitial mechanism. *Trans. Faraday Soc.*, London, v. 54, n. 10, p. 1498-1508, 1958.
- [21] BORG, R. J.; DIENES, G. J. *An introduction to solid state diffusion*. San Diego: Academic Press, 1988.
- [22] KIDSON, G. V. On the anomalous self-diffusion in body-centered cubic zirconium. *Can. J. Phys.*, Ottawa, v. 41, n. 10, p.1563-1570, Oct. 1963.
- [23] SANCHEZ, J. M.; FONTAINE, D. de. Model for anomalous self-diffusion in group-IVB transition metals. *Phys. Rev. Lett.*, New York, v. 35, n. 4, p. 227-230, July 1975.
- [24] HERZIG, Chr. Diffusion and soft phonons in bcc metals. In: LASKAR, A. L. et al. (Eds.). *Diffusion in materials*. Dordrecht: Kluwer Academic, 1990.
- [25] DYMENT, F.; FAINSTEIN, D.; LIBANATI, C.M. Comments on self-diffusion in alpha zirconium. *Scripta Metallurgica*, Long Island City, v. 2, n. 4, p. 201-203, Apr. 1968.
- [26] HOOD, G. M.; SCHULTZ, R. J. Tracer diffusion in  $\alpha$ -Zr. *Acta Metall.*, Elmsford, v. 22, n. 4, p. 459-464, Apr. 1974.
- [27] HOOD, G. M. Diffusion and vacancy properties of  $\alpha$ -Zr. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 139, n. 3, p. 179-184, July 1986.
- [28] HOOD, G. M. Point defect diffusion in  $\alpha$ -Zr. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 159, p. 149-175, Oct. 1988.
- [29] MILLER, J. W. Enhancement of lead self-diffusivity by gold and silver additions. *Phys. Rev. B*, New York, v. 2, n. 6, p. 1624-1630, Sept. 1970.
- [30] HOOD, G. M. The anomalous self-diffusion in alpha-Zr. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 135, n. 2/3, p. 292-295, 1985.

- [31] FRANK, W. Rapid-pair-enhanced diffusion in  $\alpha$ -Zr and its integration into the point-defect scenario in h.c.p. metals. *Philos. Mag. A*, London, v. 63, n. 5, p. 897-913, May 1991.
- [32] HOOD, G. M. Diffusion in alpha-Zr, hcp and open metals. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIFFUSION MATERIALS, Kyoto, 1992. *Proceedings of the ... Aedermannsdorf*: Trans Tech, 1993. p. 755-774.
- [33] BEHAR, M.; DYMENT, F.; PÉREZ, R. A.; SANTOS, J. H. R. dos; MALTEZ, R. L.; SAVINO, E. J. Hafnium diffusion in  $\alpha$ -Ti. *Philos. Mag. A*, London, v. 63, n. 5, p. 967-972, May 1991.
- [34] PÉREZ, R. A.; DYMENT, F.; BERMUDEZ, G. G.; SOMACAL, S.; ABRIOLA, D. Measurements of Hf diffusion in  $\alpha$ -Ti by HIRBS. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 207, p. 221-227, Dec. 1993.
- [35] SANTOS, J. H. R. dos; FICHTNER, P. F. P.; BEHAR, M.; PÉREZ, R.; DYMENT, F. Au diffusion in  $\alpha$ -Ti. *Appl. Phys. A*, Berlin, v. 58, n. 5, p. 453-456, May 1994.
- [36] PÉREZ, R. A.; DYMENT, F.; MATZKE, H. J.; LINKER, G.; DEHERS, H. Zr diffusion in  $\alpha$ -Ti measured by RBS and HIRBS. *J. Nucl. Mater.*, Amsterdam, v. 217, n. 1/2, p. 48-53, Nov. 1994.
- [37] MIRASSOU, M.; PÉREZ, R. A.; DYMENT, F.; SANTOS, J. H. R. dos; BEHAR, M. RBS study of diffusion of implanted lead in  $\alpha$ -titanium. *Scri. Mater.*, Tarrytown, v. 34, n. 10, p. 1537-1542, 1996.
- [38] PÉREZ, R. A.; BEHAR, M.; DYMENT, F. Diffusion study of Sn implanted in  $\alpha$ -Ti. *Philos. Mag. A*, London, v. 75, n. 4, p. 993-1004, Apr. 1997.
- [39] ZIEGLER, J. F.; BIERSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon Press, 1985. v. 1.
- [40] KUMAKHOV, M. A.; KUMAROV, F. F. *Energy loss and ion ranges in solids*. New York: Gordon and Breach, 1981.
- [41] BIERSACK, J. P.; ZIEGLER, J. F. The stopping and range of ions in solids. In: RYSSEL, H. (Ed.) *Ion implantation techniques*. Berlin: Springer-Verlag, 1982. cap. 10.
- [42] HIRVONEN, J. K. *Treatise on materials science and technology*. New York: Academic Press, 1980. v. 18.
- [43] BIERSACK, J. P.; HAGGMARK, L. G. A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 174, n. 1/2, p. 257-269, Aug. 1980.

- [44] LINHARD, J.; SHARFF, M.; SHIØTT, H. E. Range concepts and heavy ion ranges. *Mat. Fys. Medd.*, København, v. 33, n. 14, p.1-42, Okt. 1963.
- [45] THOMPSON, M. W. *Defects and radiation damage in metals*. Cambridge: Cambridge University Press, 1969.
- [46] NASTASI, M.; MAYER, J. W. Ion beam mixing in metallic and semiconductor materials. *Mater. Sci. Eng. R.*, Lausanne, v. 12, n. 1, p. 1-52, May 1994.
- [47] CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. *Backscattering spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [48] LEAVITT, J. A.; McINTYRE Jr., L. C.; WELLER, M. R. Backscattering spectrometry. In: TESMER, J. R.; NASTASI, M. (Eds.). *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995. p. 37-81.
- [49] MARION, J. B. *Classical dynamics of particles and systems*. New York: Academic Press, 1970.
- [50] ZIEGLER, J. F.; CHU, J. W. Stopping cross sections and backscattering factors for  $^4\text{He}$  ions in matter  $Z = 1-92$ ,  $E(^4\text{He}) = 400-4000$  keV. *At. Data Nucl. Data Tables*, New York, v. 13, n. 5, p. 463-489, May 1974.
- [51] ZIEGLER, J. F. *The stopping power of ions in matter*. New York: Pergamon Press, 1977. v. 4.
- [52] LINDHARD, J., Influence of crystal lattice on motion of energetic charged particles. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, København, v. 34, n. 14, p. 1-64, 1965.
- [53] MORGAN, D. V. ed., *Channeling: theory, observations and applications*. London: John Wiley, 1973.
- [54] HASEGAWA, M.; KOIBE, S.; HIRABAYASHI, M.; HIGASHIGACHI, Y.; KURAMOTO, E.; KITAGIMA, K. Recovery of defects in titanium. In: TAKAMARA, J. L.; DOYAMA, M.; KIRITANI, M. (Eds.) *Point defects and defect interactions in metals*. Amsterdam: North Holland, 1982. p. 695.
- [55] TAGUCHI, O.; IJIMA, Y. Diffusion of copper, silver and gold in  $\alpha$ -titanium. *Philos. Mag. A*, London, v. 72, n. 6, p. 1649-1655, Dec. 1995.
- [56] NAKAJIMA, H.; KOIWA, M.; MINONISHI Y.; ONO, S. Diffusion of Co in single crystal of  $\alpha$ -Ti. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, Sendai, v. 24, n. 10, p. 655-660, 1983.
- [57] NAKAJIMA, H., NAKAZAWA, J-I., MINONISHI Y., KOIWA, M. Diffusion of phosphorus in  $\alpha$ -titanium. *Philos. Mag. A.*, London, v. 53, n. 3, p. 427-437, Mar. 1986.

- [58] ZIEGLER, J. F. *Helium stopping powers and ranges in all elements*. New York: Pergamon, 1978.
- [59] SCHIWIEZ, G. Coupled-channel calculation of stopping powers for intermediate-energy light ions penetrating atomic H and He targets. *Phys. Rev. A*, Woodbury, v. 42, n. 1, p. 296-306, July 1990.
- [60] GRANDE, P. L.; SCHIWIEZ, G. Nonperturbative stopping-power calculation for neutral hydrogen incident on He. *Phys. Rev. A*, Woodbury, v. 47, n. 2, p. 1119-1122, Feb. 1993.
- [61] GRANDE, P. L.; SCHIWIEZ, G. Energy loss of slow ions: one-band calculation for alkaline metals. *Phys. Lett. A*, Amsterdam, v. 163, n. 5/6, p. 439-446, Mar. 1992.
- [62] ANDERSEN, H. H.; ZIEGLER, J. F. *Hydrogen stopping powers and ranges in all elements*. New York: Pergamon, 1977.
- [63] BRANDT, W.; KITAGAWA, M. Effective stopping-power charges of swift ions in condensed matter. *Phys. Rev. B*, New York, v. 25, n. 9, p. 5631-5637, May 1982.
- [64] RÄISÄNEN, J.; ANTTILA, A.; KEINONEN, J. Diffusion of aluminium in ion-implanted  $\alpha$ -Ti. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 57, n. 2, p. 613-614, Jan. 1985.