

PMT3540 - Aula 2 - O deslocamento dos átomos

Cláudio Geraldo Schön

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

15 de agosto de 2018

Colisão primária

Primeiro evento de colisão de uma partícula e um átomo em repouso no material (em ordem cronológica):

- Interação da partícula incidente com o átomo-alvo
- Transferência de energia cinética para o átomo, gerando o primeiro átomo deslocado (PKA, *primary knock-on atom*)
- Deslocamento do PKA no reticulado
- Trajeto do PKA no reticulado, gerando átomos adicionais deslocados
- Criação da cascata de dano (coleção de defeitos puntiformes criados pelo PKA)
- Repouso do PKA criando um auto-intersticial (SIA, *self-interstitial atom*)

Equação de taxa de dano

$$R_d = N \int_{E_{min}}^{E_{max}} \phi(E_i) \Sigma_D(E_i) dE_i$$

- $\phi(E_i)$: fluxo de partículas com energia E_i
- $\Sigma(E_i)$: seção de choque de deslocamento para a energia E_i

Seção de choque de deslocamento

$$\Sigma_D(E_i) = \int_{T_{min}}^{T_{max}} \bar{\sigma}(E_i, T) \nu(T) dT$$

- $\bar{\sigma}(E_i, T)$: probabilidade de que o átomo, atingido por uma partícula de energia E_i , irá adquirir energia cinética T (deduzida na aula 1)
- $\nu(T)$: número de átomos deslocados (objeto dessa aula)

Probabilidade de deslocamento

Primeira aproximação

$$P_D = \begin{cases} 0 & T < E_D \\ 1 & T \geq E_D \end{cases}$$

- E_D : energia necessária para deslocar o átomo no reticulado

Probabilidade de deslocamento

De forma mais realista (reticulado, agitação térmica):

$$P_D = \begin{cases} 0 & T < E_{D,min} \\ f(T) & E_{D,min} \leq T < E_{D,max} \\ 1 & T \geq E_{D,max} \end{cases}$$

- $E_{D,min}, E_{D,max}$: intervalo de energias em que o deslocamento pode ocorrer
- $f(T)$: função monotônica crescente da energia cinética

Modelo de Kinchin – Pease (KP)

Hipóteses:

- 1 A cascata é resultado de colisão de dois corpos, evento por evento
- 2 A probabilidade de deslocamento é 1 para $T \geq E_D$ (modelo simplificado)
- 3 Não há dissipação de energia para o reticulado
- 4 Existe uma energia E_c que não pode ser ultrapassada (ligada à frenagem pelos elétrons)
- 5 Seção de choque é a do modelo de esferas rígidas
- 6 O arranjo dos átomos é aleatório

Modelo de KP

Dedução

O PKA de energia T colide com um átomo, transferindo energia $\varepsilon - E_D$ para o segundo átomo e permanecendo com energia residual $T - \varepsilon$. Assumindo que $\varepsilon \gg E_D$:

$$\nu(T) = \nu(T - \varepsilon) + \nu(\varepsilon)$$

Modelo de KP

Dedução

Usando o modelo de esferas rígidas:

$$\bar{\sigma}(T, \varepsilon) = \frac{\Sigma(T)}{\gamma T}$$

Como estamos tratando de um átomo colidindo com um átomo do mesmo tipo (em geral), temos $\gamma = 1$.

Modelo de KP

Dedução

A probabilidade de transferência de energia do PKA no intervalo $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$ é:

$$\frac{\bar{\sigma}(T, \varepsilon) d\varepsilon}{\Sigma(T)} = \frac{d\varepsilon}{T}$$

Modelo de KP

Dedução

Multiplicando e integrando sobre os valores permitidos de ε teremos o número médio de átomos deslocados.

$$\bar{\nu}(T) = \frac{1}{T} \int_0^T [\nu(T - \varepsilon) + \nu(\varepsilon)] d\varepsilon$$

Modelo de KP

Dedução

O integrando, entretanto é positivo, assim, definindo a mudança de variáveis $\varepsilon' = T - \varepsilon$, com $d\varepsilon' = -d\varepsilon$:

$$\bar{\nu}(T) = \frac{1}{T} \left[\int_T^0 \nu(\varepsilon') d\varepsilon' + \int_0^T \nu(\varepsilon) d\varepsilon \right] = \frac{2}{T} \int_0^T \nu(\varepsilon) d\varepsilon$$

Modelo de KP

Solução

$$\bar{\nu}(T) = \frac{2}{T} \left[\int_0^{E_D} 0 d\varepsilon + \int_{E_D}^{2E_D} 1 d\varepsilon + \int_{2E_D}^T \nu(\varepsilon) d\varepsilon \right]$$

ou seja

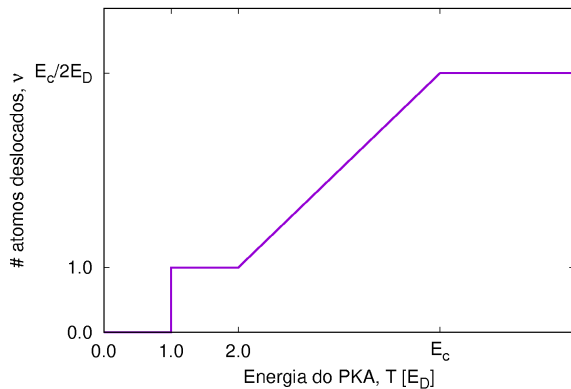
$$\bar{\nu}(T) = \frac{2E_D}{T} + \frac{2}{T} \int_{2E_D}^T \nu(\varepsilon) d\varepsilon$$

Was mostra que a solução definitiva para o intervalo $2E_D - E_c$ é:

$$\bar{\nu}(T) = \frac{T}{2E_D}$$

Modelo de KP

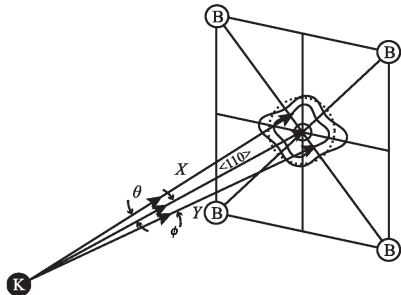
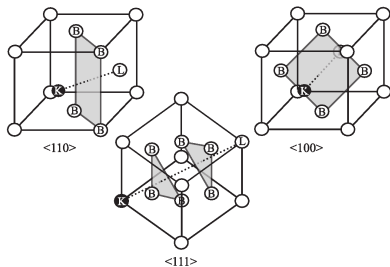
Solução



Estimativa da energia crítica de deslocamento

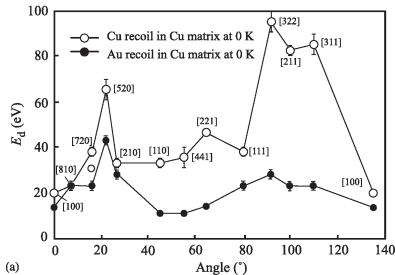
- Energias típicas de sublimação: ≈ 5 a 6 eV
- Na sublimação o átomo está na superfície, no interior do cristal há o dobro de ligações a romper: ≈ 10 - 12 eV
- Considerando que o processo acontece sem relaxação e não na direção mais ideal: $E_D \approx 20$ a 25 eV

Barreiras de potencial para o deslocamento

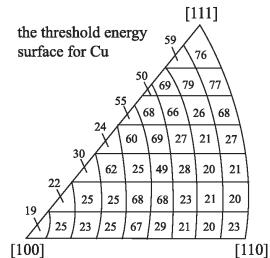


Barreiras de potencial para o deslocamento

Exemplos



(b)



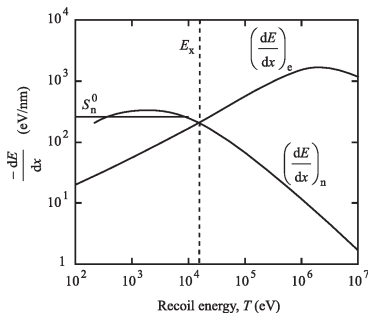
└ Limites energéticos

└ O limite de perda de energia por elétrons

Limite superior (E_c)

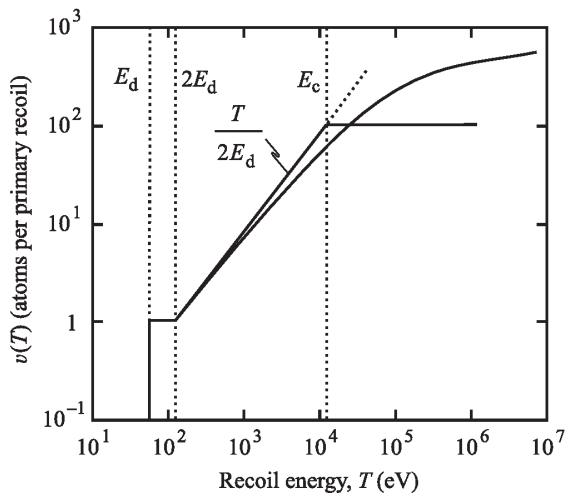
Exemplo: Grafite

$$E_c = \int_0^{T_{min}} \frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_e}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_e + \left(\frac{dE}{dx}\right)_n} dE$$



Limite superior (E_c)

Exemplo: Grafite



Considerando E_D no balanço energético

$$T = T' + \varepsilon + E_D$$

Se permite que os átomos se movam após a colisão, independente da sua energia.

$$\bar{\nu}(T) = 0.56 \left(1 + \frac{T}{E_D} \right)$$

para $T > 4E_D$.

Usando uma seção de choque realista

Para o potencial

$$U \propto r^{-s}$$

$$\bar{\nu}(T) = s \left(2^{\frac{1}{s+1}} - 1 \right) \frac{T}{2E_D}$$

Efeitos da cristalografia

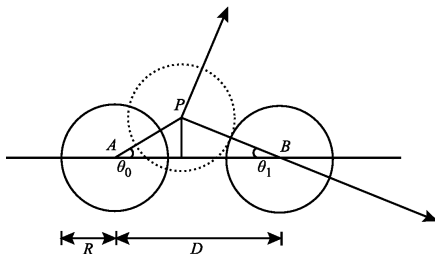
- Focalização (*Focusing*)
- Canalização (*Channeling*)

Possibilitam o transporte a longas distâncias do átomo deslocado e reduzem $\bar{\nu}(T)$ em comparação com o modelo KP.

Focalização

Modelo de colisão de esferas rígidas

Concentração de energia por colisões quase de frente envolvendo uma fileira de átomos.

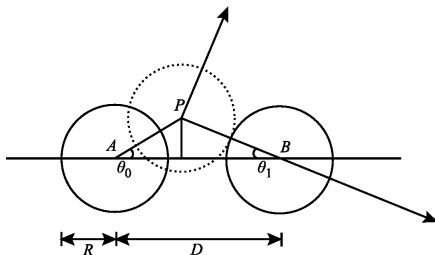


$$\overline{AP} \sin \theta_0 = \overline{PB} \sin \theta_1$$

Focalização

Modelo de colisão de esferas rígidas

Concentração de energia por colisões quase de frente envolvendo uma fileira de átomos.



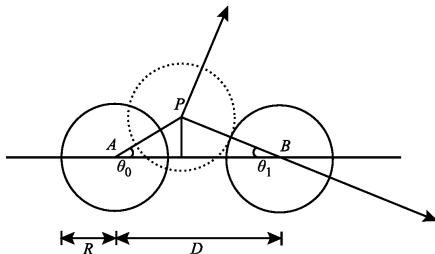
$$\overline{AP}\theta_0 \approx \overline{BP}\theta_1$$

para $\theta_0, \theta_1 \approx 0$.

Focalização

Modelo de colisão de esferas rígidas

Concentração de energia por colisões quase de frente envolvendo uma fileira de átomos.



Ainda:

$$\overline{AP} \approx \overline{AB} - \overline{PB} = D - 2R$$

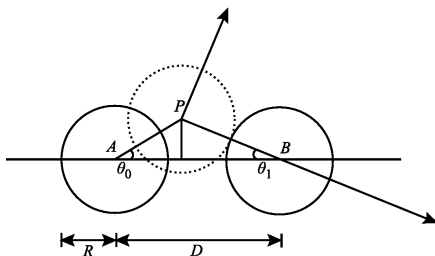
e

$$\overline{PB} = 2R$$

Focalização

Modelo de colisão de esferas rígidas

Concentração de energia por colisões quase de frente envolvendo uma fileira de átomos.



Resultando em

$$\theta_0 (D - 2R) = \theta_1 (2R)$$

Focalização

Modelo de colisão de esferas rígidas

Definindo:

$$f \equiv \frac{\theta_1}{\theta_0} = \frac{D}{2R} - 1$$

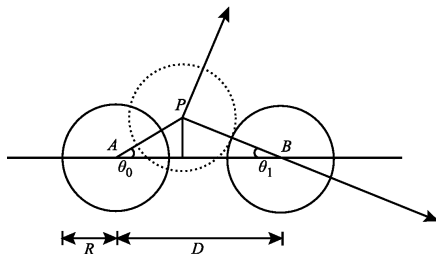
Para:

$$f < 1 \Rightarrow D < 4R \Rightarrow \theta_0 > \theta_1$$

Para n colisões:

$$\theta_n = f^n \theta_0 = \left(\frac{D}{2R} - 1 \right)^n \theta_0$$

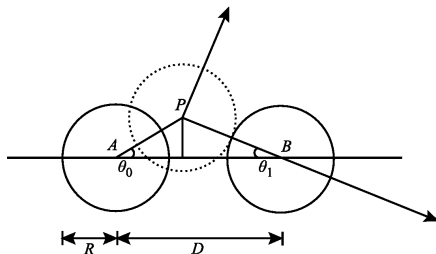
Focalização crítica



Procuramos $\theta_c \Rightarrow \theta_0 = \theta_1 = \dots$

$$\frac{\sin(\pi - \theta_0 - \theta_1)}{\sin(\theta_0)} = \frac{D}{2R}$$

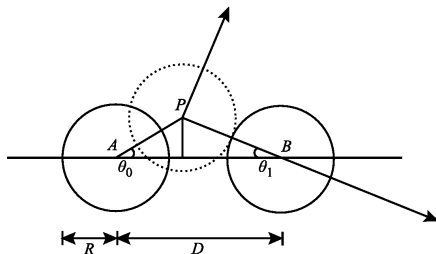
Focalização crítica



Procuramos $\theta_c \Rightarrow \theta_0 = \theta_1 = \dots$

$$\frac{\sin(\theta_0 + \theta_1)}{\sin(\theta_0)} = \frac{D}{2R}$$

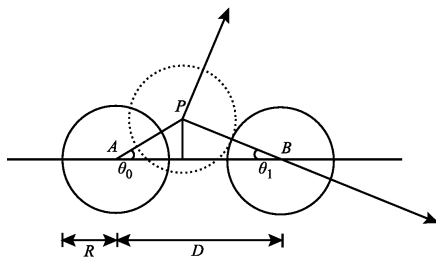
Focalização crítica



Procuramos $\theta_c \Rightarrow \theta_0 = \theta_1 = \dots$

$$\frac{\sin(2\theta_0)}{\sin(\theta_0)} = \frac{D}{2R}$$

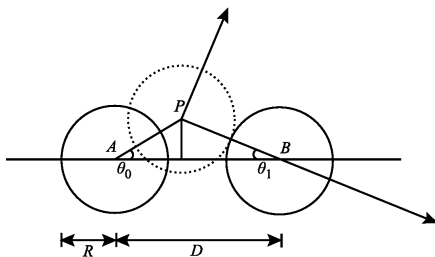
Focalização crítica



Procuramos $\theta_c \Rightarrow \theta_0 = \theta_1 = \dots$

$$2 \cos \theta_0 = \frac{D}{2R}$$

Focalização crítica



Procuramos $\theta_c \Rightarrow \theta_0 = \theta_1 = \dots$

$$\cos \theta_c = \frac{D}{4R}$$

Probabilidade de focalização

Focalização só é possível se o átomo for espalhado dentro de um cone definido por θ_c da direção cristalina correspondente, a probabilidade disso ocorrer, para um espalhamento aleatório, é:

$$P_f = \frac{(\theta_c)^2}{4}$$

mas, como vimos

$$\cos \theta_c = \frac{D}{4R}$$

Como θ_c em geral é pequeno, podemos expandir em serie de potências, retendo somente o termo quadrático:

$$1 - \frac{1}{2} (\theta_c)^2 \approx \frac{D}{4R}$$

resultando em:

$$P_f = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{D}{4R} \right)$$

Focalização

A dependência da energia

É possível mostrar que há uma energia máxima em que a focalização é possível. Para tanto consideramos que o potencial de interação entre os átomos é dada pelo potencial de Born-Meyer:

$$V(r) = A \exp\left(-\frac{r}{B}\right)$$

A energia de interação entre átomos para uma colisão direta é:

$$\frac{1}{2}E = V(2R) \Rightarrow E = 2A \exp\left(-\frac{2R}{B}\right)$$

Para uma colisão direta temos $\theta_c = 0 \Rightarrow \cos(\theta_c) = 1 = \frac{D}{4R}$, portanto:

$$E_{fc} = 2A \exp\left(-\frac{D}{2B}\right)$$

E_{fc} marca a energia em que apenas colisões diretas podem ser focalizadas, portanto para energias cinéticas maiores que essas, focalização não ocorre.

Ângulo crítico de focalização

Dependência da energia

Podemos inverter o resultado anterior, levando a:

$$D = 2B \ln \left(\frac{2A}{E_{fc}} \right)$$

Da mesma forma podemos resolver a separação interatômica que corresponde a uma dada energia cinética:

$$4R = 2B \ln \left(\frac{2A}{T} \right)$$

obtendo:

$$\cos(\theta_c) = \frac{D}{4R} = \frac{\ln \left(\frac{2A}{E_{fc}} \right)}{\ln \left(\frac{2A}{T} \right)}$$

Válido para $T \leq E_{fc}$.

Probabilidade de focalização

Dependência da energia

Usando o resultado anterior temos:

$$P_f = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\ln \left(\frac{2A}{E_{fc}} \right)}{\ln \left(\frac{2A}{T} \right)} \right] = \frac{1}{2} \left[\frac{\ln \left(\frac{2T}{E_{fc}} \right)}{\ln \left(\frac{E_{fc}}{2A} \right) + \ln \left(\frac{T}{E_{fc}} \right)} \right]$$

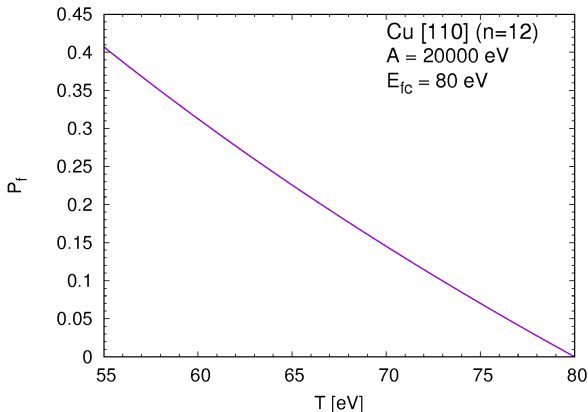
Considerando que $E_{fc} \ll A$ e $\frac{T}{E_{fc}} \approx 1$:

$$P_f = \begin{cases} \frac{n}{2} \left[\frac{\ln \left(\frac{T}{E_{fc}} \right)}{\ln \left(\frac{E_{fc}}{A} \right)} \right] & T \leq E_{fc} \\ 0 & T > 0 \end{cases}$$

onde n é o número de direções equivalentes no cristal.

Probabilidade de focalização

Dependência da energia



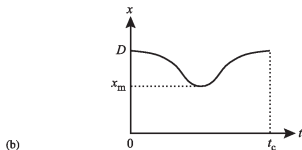
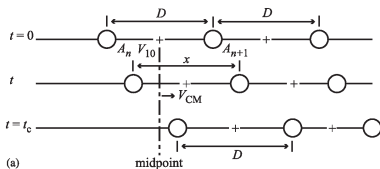
Deslocamentos de reposição

Focalização, estritamente falando, envolve a transmissão da energia do impacto do PKA a longas distâncias da origem, mas quando a energia é suficientemente alta, o PKA pode deslocar o átomo em que incide inicialmente, tomando seu lugar. A esse processo se dá o nome de deslocamento de reposição (*replacement collision*).

(Pêndulo de Newton)

Deslocamentos de reposição

Cinemática



$$V_{CM} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} v_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} v_2$$

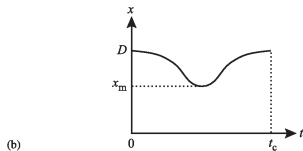
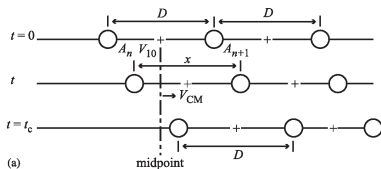
Definindo $g = v_2 - v_1$

$$v_1 = V_{CM} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} g$$

$$v_2 = V_{CM} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} g$$

Deslocamentos de reposição

Cinemática



Energia cinética:

$$K = \frac{m_1 (v_1)^2}{2} + \frac{m_2 (v_2)^2}{2}$$

Definindo a massa reduzida μ :

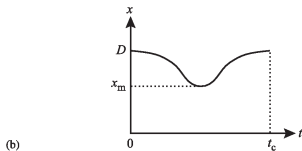
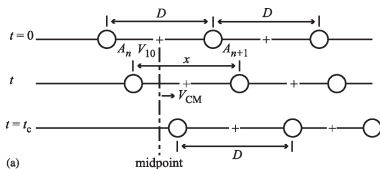
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

temos

$$K = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) V_{CM}^2 + \frac{1}{2} \mu g^2$$

Deslocamentos de reposição

Cinemática



Conservação da energia:

$$E_r + V(x) = E_{r0}$$

e

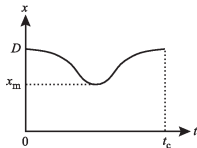
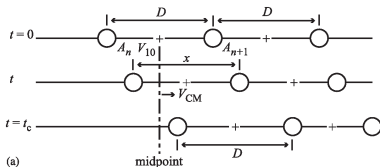
$$\frac{1}{2}\mu g^2 + V(x) = \frac{1}{2}\mu g_0^2$$

O tempo transcorrido no processo é dado por:

$$t_c = -2 \int_D^{x_m} \frac{dx}{g} = -2 \int_{V(D)}^{V(x_m)} \frac{dV}{g \frac{dV}{dx}}$$

Deslocamentos de reposição

Cinemática



Derivando o potencial de Born - Meyer, temos:

$$\frac{dV}{dx} = \frac{d}{dx} A \exp\left(-\frac{x}{B}\right) = -\frac{A}{B} \exp\left(-\frac{x}{B}\right) = -\frac{V}{B}$$

além disso, invertendo g :

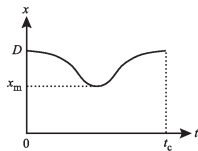
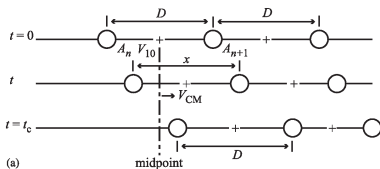
$$\begin{aligned} g &= \sqrt{\left[\frac{1}{2}\mu g_0^2 - V(x)\right] \frac{4}{m}} \\ &= \sqrt{\left[\frac{E}{2} - V(x)\right] \frac{4}{m}} \\ &= 2\sqrt{\left[\frac{E}{2m} - \frac{V(x)}{m}\right]} \end{aligned}$$

onde usamos

$$m_1 = m_2 = m \Rightarrow \mu = \frac{m}{2} \Rightarrow \frac{1}{2}\mu g_0^2 = \frac{E}{2}.$$

Deslocamentos de reposição

Cinemática



Substituindo:

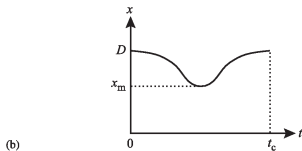
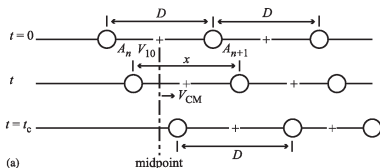
$$\begin{aligned}
 t_c &= B \sqrt{\frac{2m}{E}} \int_{V(D)}^{\frac{E}{2}} \frac{dV}{V \sqrt{1 - \frac{2V}{E}}} \\
 &= B \sqrt{\frac{2m}{E}} \tanh^{-1} \left[\sqrt{1 - \frac{2V(D)}{E}} \right]
 \end{aligned}$$

para $\frac{V}{E} \ll 1$:

$$t_c = B \sqrt{\frac{2m}{E}} \ln \frac{2E}{V(D)}$$

Deslocamentos de reposição

Cinemática



Como $V_{CM} = \frac{g_0}{2} = \sqrt{\frac{E}{2m}}$, a distância percorrida pelo átomo incidente durante a colisão será dada por:

$$x = t_c \sqrt{\frac{E}{2m}}$$

quando $x \geq \frac{D}{2}$ o átomo incidente irá substituir o átomo atingido em sua posição, relacionando com a energia:

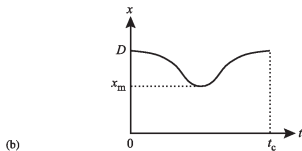
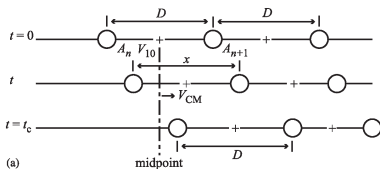
$$\frac{x}{B} = \ln \left(\frac{2E_r}{V(D)} \right)$$

e para $x = \frac{D}{2}$

$$\exp \left(\frac{D}{2B} \right) = \frac{2E_r}{A \exp \left(-\frac{D}{B} \right)} \Rightarrow E_r = \frac{A}{2} \exp \left(\frac{-D}{2B} \right)$$

Deslocamentos de reposição

Cinemática



Assim, reposição será possível para energias E :

$$E \geq E_r = \frac{A}{2} \exp\left(\frac{-D}{2B}\right) = \frac{E_{fc}}{4}$$

Canalização

Canalização se refere ao evento em que o átomo incidente viaja por longas distâncias no reticulado em direções menos densas (canais).

Canalização

Modelo

O potencial das paredes do canal é aproximadamente parabólico:

$$V_{ch} = kr$$

Usando o potencial de Born - Meyer:

$$k = \frac{A}{DB} \left(\frac{2\pi r_{ch}}{B} \right) \exp \left(\frac{r_{ch}}{B} \right)$$

r_{ch} é o raio da seção lateral do canal.

Canalização

Modelo

O átomo penetra no canal com a velocidade:

$$v_{z0} = v_0 \cos \theta_0 = \sqrt{\frac{2E}{m}} \cos \theta_0$$

O átomo percorre uma trajetória dada pelo potencial harmônico, com período:

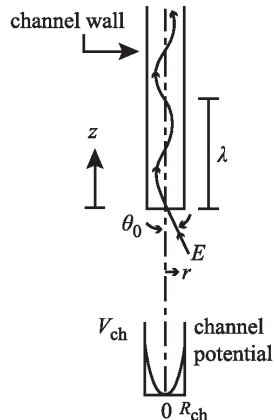
$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m}{2k}}$$

O comprimento de onda (λ) dessas oscilações é dado por:

$$\lambda = 2\pi \sqrt{\frac{E}{k}}$$

A componente radial da velocidade do átomo no interior do canal é dada por:

$$v_{r0} = \sqrt{\frac{2E}{m}} \sin \theta_0 \approx \sqrt{\frac{2E}{m}} \theta_0$$



Canalização

Modelo

A amplitude máxima das oscilações do átomo no interior do canal é dada por:

$$r_{max} = \sqrt{\frac{E}{k}} \theta_0$$

e a trajetória é

$$r = \theta_0 \sqrt{\frac{E}{k}} \sin \left[\left(\frac{E}{k} \right)^{\frac{1}{2}} z \right]$$

O ângulo crítico θ_0 além do qual canalização não pode ocorrer é dado por:

$$\theta_0 = r_{ch} \sqrt{\frac{k}{E}}$$

Não há uma energia máxima para canalização, mas o ângulo crítico fica cada vez menor, quanto maior a energia, uma energia mínima pode ser estimada a partir da condição de que $\lambda \gtrsim 2D$, Was mostra que $E_{ch} \approx 0.1kD^2$ que resulta em um valor de cerca de 300 eV para o Cu.

Efeitos da focalização e da canalização

Assumindo que P representa a probabilidade do PKA ser focalizado/canalizado após a primeira colisão, temos:

$$\bar{\nu}(T) = P(T) + [1 - P(T)] \left[\frac{2E_D}{T} + \frac{2}{T} \int_{2E_D}^T \nu(\varepsilon) d\varepsilon \right]$$

A equação diferencial a ser resolvida agora é:

$$T \frac{d\nu}{dT} = (1 - 2P) + P$$

Cuja solução é:

$$\bar{\nu}(T) = \frac{CT^{(1-2P)} - P}{1 - 2P}$$

com

$$C = \frac{1 - P}{(2E_D)^{(1-2P)}}$$

para $P \ll 1$:

$$\nu(T) = \left(\frac{T}{2E_D} \right)^{(1-2P)}$$