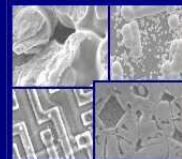




**PUCRS**

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



**PGETEMA**

## **EFEITO DE TAXA DE DOSE NA MODIFICAÇÃO DE FLUORETO DE LÍTIO POR IRRADIAÇÃO COM ÍONS PESADOS**

**DANIEL SILVA DE SOUZA**  
(LICENCIADO E BACHAREL EM FÍSICA)

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS.**

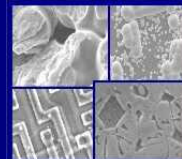
PORTO ALEGRE, MARÇO DE 2008.



**PUCRS**

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



**PGETEMA**

## **EFEITO DE TAXA DE DOSE NA MODIFICAÇÃO DE FLUORETO DE LÍTIO POR IRRADIAÇÃO COM ÍONS PESADOS**

**Daniel Silva de Souza**  
(Licenciado e Bacharel em Física)

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Meurer Papaléo

Trabalho realizado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia dos Materiais - PGETEMA, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**PORTO ALEGRE, MARÇO DE 2008.**

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho primeiramente a meu avô Astrogildo Pacheco, pois ele é a pessoa que sempre me deu apoio moral e financeiro para conquistar tal titulação. A minha avó Lucy que com suas palavras de carinho me acalentou quando precisei. A mim, ao meu orientador Ricardo Meurer Papaléo, pela sua paciência e seus puxões de orelha. A minha noiva Arícia que em todos os momentos, bons e ruins, esteve sempre a meu lado me dando força com seu amor. Enfim, a maravilhosa minha família (Danilo, Lourdes, Luana) que por todo percurso desta longa jornada nunca me deixaram desistir.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao professor Dr. Ricardo Meurer Papaléo por todo seu conhecimento a mim transmitido durante esta trajetória. Agradeço a todas as pessoas que em algum momento deste percurso me deram apoio para continuar lutando até o fim.

*“O valor das coisas não está no tempo que elas duram,  
mas sim na intensidade com que acontecem.  
Por isso existem momentos inesquecíveis,  
coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis”.*  
*(Fernando Pessoa)*

## RESUMO

No presente trabalho, estudou-se a criação de defeitos em cristais iônicos de fluoreto de lítio (LiF) irradiados com íons de ouro (Au) com energias da ordem de 3 a 15 MeV. O objetivo principal foi avaliar o efeito da taxa de dose (ou corrente iônica) na produção de centros de cores nas amostras irradiadas. Amostras de LiF monocristalino clivado no plano [100] foram irradiadas com fluências entre  $5 \times 10^{11}$  a  $2 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup> e correntes entre 1 e 210 nA/cm<sup>2</sup>. Algumas amostras foram expostas a diferentes temperaturas, observando sua influência na geração de defeitos. A partir da criação de vacâncias ou deslocamentos de íons da rede para o interstício, centros de cores são gerados, produzindo mudanças nas características ópticas e elétricas do cristal. Os centros de cores gerados nos cristais de LiF foram analisados através de espectroscopia óptica na faixa entre 190 a 1200 nm (UV – IR – VIS). Para baixas fluências, ocorre a predominância do centro – F nos espectros medidos. Com o aumento da fluência foi observado que, centros – F<sub>n</sub> e agregados dominam o espectro de absorbâncias. Para íons de 10 MeV, o raio efetivo de formação dos centros - F em torno da trilha do íon foi estimado em torno de 2,2 nm para o centro – F. Para o centros – F<sub>2</sub> e F<sub>3</sub> o raio efetivo ficou em torno de 1,2 nm e 0,2 nm respectivamente. Para uma fluência e corrente fixa, constata-se que o número de defeitos gerados aumenta

proporcionalmente com a energia dos íons incidentes devido ao aumento do  $dE/dx$  médio e da energia média dos elétrons secundários gerados. Por fim, foi observado para baixas fluências que os danos gerados são praticamente independentes do valor da taxa de dose. Contudo, a taxa de dose é significativa quando a fluência aplicada no material for alta, da ordem de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> ou maior. Observou-se que a concentração dos centros de cores é proporcional a  $(i)^{1/3}$ . O efeito da taxa de dose está relacionado à alteração da dinâmica da formação dos defeitos, quando dois ou mais impactos iônicos se sobrepõem espacialmente e temporalmente. O aquecimento transiente da amostra, devido às altas correntes, também influencia na maior eficiência na produção dos centros de cores, mas não dá conta completa do efeito da corrente que é observado mesmo quando as amostras são resfriadas durante a irradiação.

## ABSTRACT

In this work the creation of defects in lithium fluoride (LiF) induced by Au ions in the energy range of 3 to 15 MeV was investigated. The main goal is to evaluate the presence of dose rate (or ion current) effects in the production of color centers in the irradiated samples. Thin LiF crystals clived along the [100] direction were bombarded with various fluences from  $5 \times 10^{11}$  to  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> and with current densities varying from 1 to 210 nA/cm<sup>2</sup>. Some samples were exposed to the irradiation at different temperatures in order to check the influence of this parameter in the generation of the defects. The production of Frenkel pairs by the radiation induce the formation of color centers and modifies the optical and electrical characteristics of the crystals. The concentration of color centers was measured through UV-VIS spectroscopy in the spectral range of 190-1200nm. With increasing fluence, more complex defects dominate the spectra. The ion tracks overlaps, favoring the production of F<sub>n</sub> centers and metal colloids. The concentration of F, F<sub>2</sub> and lithium colloids follows an exponential law with saturation at high fluences. The F<sub>3</sub> centers, on the contrary, appears to increase linearly with increasing fluence. Creation cross-sections for the various defects were extracted from the curves of the peak absorbance associated with each defect as a function of fluence. The effective radius of formation around the point of ion penetration is around 2.2 nm for F centers. For



F2 and F3 centers this radius is  $\sim 1.2\text{nm}$  and  $\sim 0.2\text{nm}$  respectively. Finally, it was observed that at low fluence the production of color centers is practically independent of the beam current (dose rate). However, a strong effect of the beam current is observed for fluences higher than  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. The dose rate effects are related to modifications in the dynamics of the defect formation when two or more ion tracks overlap spatially and temporally. The increase in temperature of the samples bombarded at high beam currents, because of the large power dissipated on the targets, alters the mobility of the defects precursors and may also contribute to the increase in defect production at high currents and fluences.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>3</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>4</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>6</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>8</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>10</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>12</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>15</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>17</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>21</b>
<b>2.1 Estrutura e Propriedades do LiF.....</b>	<b>21</b>
<b>2.2 Interação de Íons Energéticos com a Matéria.....</b>	<b>22</b>
2.2.1 Mecanismos de Interação .....	22
2.2.2 Distribuição Radial da Energia Depositada .....	31
2.2.3 Defeitos Induzidos por Radiação em Cristais Iônicos .....	34
2.2.4 Análise por Espectroscopia Óptica do LiF Irradiado.....	38
<b>3 METODOLOGIA .....</b>	<b>41</b>
<b>3.1 Coleta de Dados .....</b>	<b>41</b>
<b>3.2 Irradiação das Amostras.....</b>	<b>42</b>
3.2.1 O Implantador de Íons e Implantação Iônica .....	42
3.2.2 Condições de Irradiação.....	44
<b>3.3 Espectrofotometria no UV – VIS .....</b>	<b>48</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>51</b>
<b>4.1 Análise dos Resultados .....</b>	<b>51</b>
4.1.1 Efeito da fluência na produção de defeitos.....	51
4.1.2 Efeito da energia na geração de defeitos em LiF .....	58
4.1.3 Efeito da corrente na produção de defeitos.....	61
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>75</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>78</b>

**6 APÊNDICE.....82**

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_{\text{sat}}$	Absorbância máxima
$R_p$	Alcance projetado
Å	Ângstrom
Band Gap	Banda Proibida
Q	Carga do íon injetado no acelerador
F	Centro – F
$F_2$	Centro – M
$F_3$	Centro – R
V	Centro – V
H	Centro – H
$V_k$	Centro - $V_k$
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda máximo
I	Corrente de íons
CFC	Cúbica de Face Centrada
$\rho$	Densidade
Elétrons $\delta$	Elétrons secundários (elétrons delta)
E	Energia
$E_{\text{el}}$	Energia de excitação eletrônica
$E_g$	Energia da banda proibida ( <i>gap</i> )
$E_e$	Energia do elétron
$E_h$	Energia do buraco
$E_{\text{ex}}$	Energia do exciton
$E_{\text{máx}}$	Energia máxima
eV	elétron – Volt

keV	Quilo elétron – volt
Q	Estado de carga do íon após o stripper
LiF	Fluoreto de Lítio
$\varphi$	Fluxo de íons
$\Phi$	Fluência
Gy	Gray
MeV	Mega elétron – Volt
m	Massa
Nm	Nanômetro
nA	nano Ampère
$n_F$	Número de centros – F gerados
Z	Número atômico
A	Número de massa
$\alpha$	Núcleos atômicos
Au	Ouro
$D_F$	Pico máximo de absorção de defeitos no espectro óptico
(dE/dx)	Perda de energia por unidade de comprimento
(dE/dx) <sub>e</sub>	Poder de freamento eletrônico
$S_e$	Poder de freamento eletrônico
(dE/dx) <sub>n</sub>	Poder de freamento nuclear
$S_n$	Poder de freamento nuclear
$S_T$	Poder de freamento total
SRIM	Programa de simulação de interações íon – alvo
$r_i$	Raio da infratrilha
$r_u$	Raio da ultratrilha
Raios $\gamma$	Raios gama
RX	Raios X
UV	Ultravioleta
V	Velocidade
$V_t$	Tensão do terminal
$v_B$	Velocidade ou taxa de remoção volumétrica
$v_T$	Velocidade de remoção nas trilhas
$v_{ion}$	Velocidade do íon

VIS	Visível
$\gamma$	Distância do ponto de penetração

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura Cristalina do Fluoreto de Lítio.....	22
Figura 2 O processo de geração de um par elétron-lacuna sob dois pontos de vista equivalentes: (A) quando o elétron (círculo negro) recebe energia, se desprende do átomo (círculo branco maior). Ao desprender-se, o elétron deixa uma posição da ligação vacante, gerando um buraco (círculo branco menor). (B) o elétron é excitado da banda de valência, menos energética, para a banda de condução, mais energética. A região entre a banda de valência e a banda de condução corresponde à banda proibida ( <i>band-gap</i> ). FONTE: Apostila Mosfet: Modelos e Tecnologia [8].	24
Figura 3 Poder de freamento eletrônico e nuclear para íons de Au com alvo de LiF. Dados de simulação do programa SRIM 2003. A energia representada varia entre 0 e 20 MeV [10].....	26
Figura 4 Energia de íons de <sup>197</sup> Au em função da profundidade na amostra. Círculos: íons de energia inicial de 10 MeV. Quadrados: íons com energia inicial de 5 MeV [10].....	28
Figura 5 Freamento eletrônico e nuclear Profundidade do íon no alvo em função do para energia inicial de 5 MeV [10].....	29
Figura 6 Profundidade do íon no alvo em função do freamento eletrônico e nuclear para energia inicial de 10 MeV [10].....	30
Figura 7 Desenho esquemático do defeito em LiF do tipo: (a) centro – F; (b) centro – F <sub>2</sub> ; (c) centro - H. ....	38
Figura 8 Acelerador Tandetron 3 MV (HVEE, Holanda). Instalado no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS. Fonte: www.if.ufrgs.br. ....	43
Figura 9 Porta amostras usado para fixar amostras de LiF durante análise no Espectrômetro: (a) porta – amostra fechado; (b) porta – amostra aberto.	48
Figura 10 Sistema Óptico do Espectrômetro Modelo HP 8453 – Agilent, utilizado para análise das amostras irradiadas de LiF. FONTE: Manual do Espectrofotômetro HP 8453 [29].....	49
Figura 11 Amostras de LiF irradiadas com íons de Au de 10 MeV, corrente de 10 nA/cm <sup>2</sup> e diferentes fluências.....	52

- Figura 12 Espectro de absorção óptica (200 – 1100 nm) de amostras de LiF irradiadas com íons de Au de energia 10 MeV em diversas fluências. A corrente de irradiação sobre a amostra foi de 200 nA/cm<sup>2</sup>. As flechas indicam os picos de absorção associados aos centros – F, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub> e F<sub>4</sub> e colóides metálicos de lítio (C). .....53
- Figura 13 Absorbância de pico das bandas associadas aos centros F, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub> e colóides em amostras de LiF irradiadas com íons <sup>197</sup>Au de energia 10 MeV, corrente de 200 nA/cm<sup>2</sup> com fluências variáveis. As linhas sólidas e tracejadas são ajustes aos dados experimentais (ver texto).....54
- Figura 14 Desenho esquemático dos raios efetivos ( $r_{ef}$ ) dos principais defeitos gerados a partir da interação dos íons de Au de 10 MeV com o material.57
- Figura 15 Espectro de absorção (UV-VIS) de amostras de LiF irradiadas com íons de diferentes energias e fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> para corrente de 100 nA/cm<sup>2</sup>. .....59
- Figura 16 Absorbância de pico das bandas associadas aos centros F, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub> e colóides em amostras de LiF irradiadas com energias entre 3 e 15 MeV para fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> e corrente de 100 nA/cm<sup>2</sup>. .....59
- Figura 17 Espectro de absorção (UV – VIS) de LiF irradiado com íons de 5 MeV: (a) fluência de  $5 \times 10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup> para correntes de 1 e 200 nA/cm<sup>2</sup>; (b) fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> para correntes entre 1 e 210 nA/cm<sup>2</sup>. .....63
- Figura 18 Espectro de absorção (200 – 1100 nm) de amostras de LiF irradiadas com energia de 15 MeV, fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> e diferentes correntes.64
- Figura 19 Absorbância de pico das bandas associadas aos centros F, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub> e colóides para LiF irradiado com íons de Au de 5 MeV, fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> e corrente iônica entre 5 e 210 nA/cm<sup>2</sup>. .....65
- Figura 20 Absorbância de pico das bandas associadas aos centros F, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub> e colóides para LiF irradiado com íons de Au de 5 MeV, fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> em relação a  $(i)^{1/3}$  .....69
- Figura 21 Espectro de absorção (200 – 1100 nm) de amostras de LiF irradiadas com energia de 15 MeV para fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> e corrente variável. Todas as amostras foram resfriadas a uma temperatura de  $\approx 16^\circ\text{C}$ . .....71
- Figura 21 Comparação do espectro de absorção (200 – 1100 nm) de amostras de LiF irradiadas com íons de Au de 15 MeV em estado normal e resfriadas, dose de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> para correntes de: (a) 62 nA/cm<sup>2</sup>; (b) 94 nA/cm<sup>2</sup>; (c) 150 nA/cm<sup>2</sup>. .....72
- Figura 22 Espectro de absorção (UV-VIS) de amostras de LiF irradiadas com energia de 10 MeV para fluência de  $2 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup> e corrente de 200 nA/cm<sup>2</sup>.73



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Valores da velocidade ( $v$ ), poder de freamento eletrônico ( $S_e$ ) e nuclear ( $S_n$ ) iniciais e do alcance projetado ( $R_p$ ) de íons de Au em amostras de LiF ( $\rho=2,635 \text{ g/cm}^3$ ). Dados obtidos utilizando o programa de simulação SRIM 2003 [11].	27
Tabela 2 Fração de diferentes energias depositadas sobre o alvo segundo freamento eletrônico ( $S_e$ ) e freamento nuclear ( $S_n$ ).	31
Tabela 3 Valores dos raios da infratrilha ( $r_i$ ) e da ultratrilha ( $r_u$ ) para íons de Au em alvo de LiF.	34
Tabela 4: Bandas de absorção de centros de cores para altas doses de irradiação. Os parâmetros $\lambda_{\text{máx}}$ e $E_{\text{máx}}$ representam respectivamente o comprimento de onda e a energia correspondente no pico da banda. Alguns dos centros de defeitos apresentam duas bandas de absorção devido a posições estruturais específicas [1].	39
Tabela 5: Parâmetros de irradiação ( $E$ , $\Phi$ e $i$ ) do LiF para os estudos do efeito da corrente.	46
Tabela 6: Parâmetros de irradiação ( $E$ , $\Phi$ e $i$ ) do LiF para os estudos do efeito da fluência.	47
Tabela 7: Parâmetros de irradiação ( $E$ , $\Phi$ e $i$ ) do LiF para os estudos do efeito da energia.	47
Tabela 8: Parâmetros de irradiação ( $E$ , $\Phi$ , $i$ e $T$ ) do LiF para os estudos do efeito da temperatura.	47
Tabela 9: Valores da secção de choque e do raio efetivo de modificação $r_{ef} = \sqrt{\sigma/\pi}$ , obtidos por ajuste exponencial para defeitos gerados em LiF por íons de Au de 10 MeV.	56

## 1 INTRODUÇÃO

*“A mente que se abre a uma nova idéia  
jamais voltará ao seu tamanho original”.*  
*(Albert Einstein)*

Desde um longo tempo, o fluoreto de lítio (LiF) tem sido usado como dosímetro de radiação de alta sensibilidade, que pode ser exposto a doses muito elevadas, próximas a 100 MGy [1]. Devido a elevada transmissão de radiação eletromagnética pelo LiF no regime de comprimento de ondas entre 100 nm e alguns micrometros, esses cristais encontram um vasto campo de aplicação, também como janelas ópticas especiais [1]. Além disso, a modificação do LiF pela radiação é tecnologicamente atrativa em função da possível criação de centros de cores sintonizáveis para lasers [2]. Devido a grande utilização do LiF como dosímetro pessoal para radiações do tipo raios  $\gamma$ , elétrons e nêutrons térmicos, os efeitos da radiação nesse tipo de material foram amplamente investigados e os principais defeitos produzidos identificados [3,4].

O processo básico de criação de defeitos consiste na produção de pares de Frenkel (um átomo é transferido da rede para uma posição intersticial do material) criando um par vacância/interstício. Defeitos mais complicados como agregados de defeitos pontuais e colóides metálicos também podem ser formados

[5]. No caso de irradiação com íons pesados, demonstrou-se que a concentração de defeitos é diretamente proporcional a energia (E) depositada pelos íons por unidade de comprimento [5].

Este trabalho tem por objetivo principal investigar sistematicamente o efeito da corrente iônica (taxa de dose) nos defeitos (centros de cores) criados no fluoreto de lítio por bombardeamento de íons pesados de energia da ordem de alguns MeV. A criação de defeitos e centros de cores nessa faixa de energia intermediárias, na qual a perda de energia eletrônica e nuclear são de magnitude similares, ainda não foi investigada de forma sistemática. Para tanto, monocristais de LiF foram irradiados com íons de  $^{197}\text{Au}$  entre 3 e 15 MeV em diferentes fluências com correntes variando entre  $1 \text{ nA/cm}^2$  e  $210 \text{ nA/cm}^2$ . Buscou-se identificar a validade da Lei da Reciprocidade neste regime de energia (3 a 15 MeV) e identificar eventuais defeitos específicos produzidos em condições extremas de radiação (alta fluência e alto fluxo de íons). Foi observado um forte efeito da taxa de dose para íons de Au de 5, 10 e 15 MeV na criação dos centros - F e agregados. Outros defeitos como colóides metálicos também são influenciados pela taxa de dose.

Essa dissertação está dividida em cinco capítulos. No capítulo um, é apresentado uma introdução geral dos temas discutidos na dissertação. No capítulo dois, é apresentada a fundamentação teórica necessária para entender os processos de interação íon – matéria em geral, e em particular, no caso do LiF. No capítulo três, a metodologia utilizada para a coleta e análise dos dados é descrita. O capítulo quatro foi reservado para os resultados e discussões sobre as amostras irradiadas, levando em conta as comparações entre as variáveis energias (E), fluência ( $\Phi$ ) e corrente de íons (i) e a geração dos centros de cores sobre o LiF.

Por fim, o capítulo cinco conclui este trabalho e apresenta perspectivas para futuros estudos e aplicações para os defeitos produzidos no LiF. No apêndice A apresentamos o artigo submetido à revista internacional que aborda alguns resultados desta dissertação.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

*“A alegria que se tem em pensar e aprender. faz-nos pensar a aprender ainda mais”. (Aristóteles)*

### 2.1 Estrutura e Propriedades do LiF

O fluoreto de lítio é um haleto alcalino de densidade  $2,635 \text{ g/cm}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ ) com número atômico efetivo próximo do tecido humano e não é solúvel em água. Esse cristal apresenta termoluminescência intrínseca de aproximadamente 0,04%, fazendo com que seja muito usado em aplicações médicas como detector de radiação (raios  $\gamma$  e X) [6]. O LiF tem uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), no qual o lítio está circundado por átomos vizinhos de flúor, organizados como um arranjo cúbico (Figura 1). A energia de ‘gap’ do fluoreto de lítio é relativamente alta, da ordem de 13,6 eV, mas com a geração de defeitos induzidos por íons rápidos pode baixar para 3,0 eV [6]. O ponto de fusão deste cristal encontra-se na faixa de 1140 K ( $867^\circ\text{C}$ ) [6]. O excesso de carga positiva na rede cristalina do fluoreto de lítio, que implica na formação de armadilhas para elétrons, é conseqüência da substituição de um íon de lítio por impurezas de magnésio.

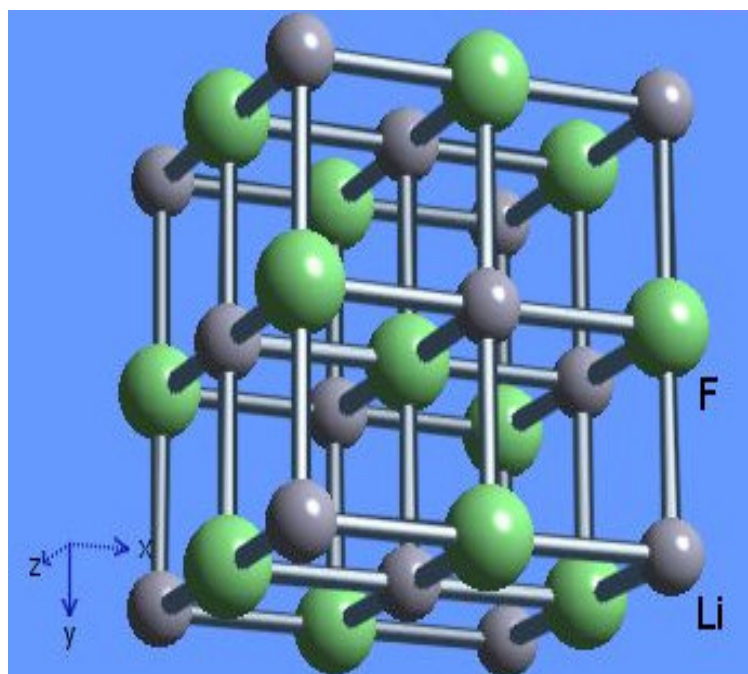


Figura 1 Estrutura Cristalina do Fluoreto de Lítio.

## 2.2 Interação de Íons Energéticos com a Matéria

### 2.2.1 Mecanismos de Interação

Sempre que um íon de alta energia incide sobre um material, sua velocidade gradualmente diminui através de colisões com os átomos do alvo, até atingir o estado de repouso. A magnitude da energia transferida pelo íon depende de quatro fatores preponderantes: a velocidade e o número atômico do íon, e a composição e estrutura do alvo [7]. A variável que quantifica a energia depositada

pelos íons por unidade de caminho é chamada de poder de freamento, ou perda de energia, sendo dada por:

$$S(E) \equiv \frac{dE}{dx}(E) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \quad (1)$$

A transferência de energia que ocorre entre o íon incidente e os átomos do alvo pode ser dividida em dois processos básicos: o freamento eletrônico e o freamento nuclear. O poder de freamento total do íon  $S(E)$  é dado pela soma destes dois freamentos.

$$S(E) = S_e(E) + S_n(E) \quad (2)$$

onde  $S_e(E)$  é o poder de freamento eletrônico e  $S_n(E)$  é o poder de freamento nuclear.

O poder de freamento eletrônico ( $S_e$ ) é a transferência de energia média por unidade de comprimento ocorrida entre o íon e o alvo através de sucessivas colisões entre a partícula incidente e os elétrons do alvo. Neste processo, os elétrons são promovidos para estados de maior energia ou são removidos dos átomos produzindo um par elétron-lacuna (Figura 4).

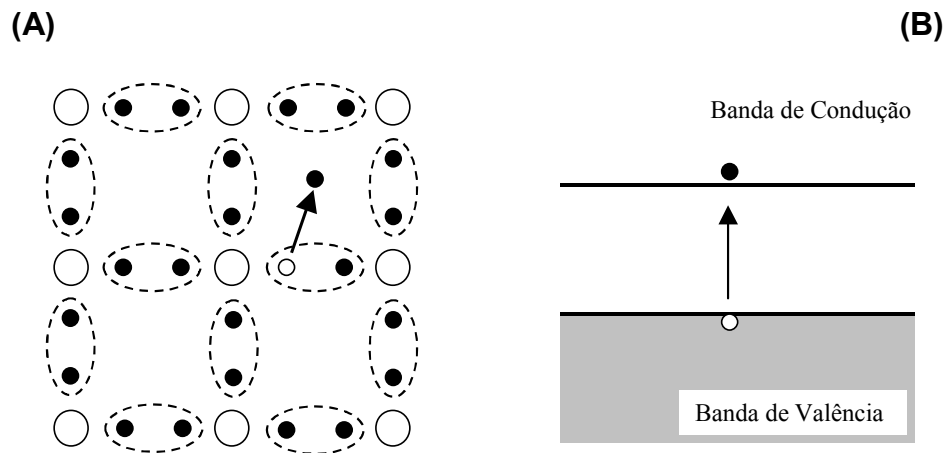


Figura 2 O processo de geração de um par elétron-lacuna sob dois pontos de vista equivalentes: (A) quando o elétron (círculo negro) recebe energia, se desprende do átomo (círculo branco maior). Ao desprender-se, o elétron deixa uma posição da ligação vacante, gerando um buraco (círculo branco menor). (B) o elétron é excitado da banda de valência, menos energética, para a banda de condução, mais energética. A região entre a banda de valência e a banda de condução corresponde à banda proibida (*band-gap*). FONTE: Apostila Mosfet: Modelos e Tecnologia [8].

Desse modo, a energia transferida através do freamento eletrônico é depositada no alvo sob a forma de excitação e/ou ionização eletrônica, podendo originar defeitos atômicos apenas de forma indireta. O freamento nuclear tem como característica a transferência direta de momentum entre íons e núcleos do alvo, resultando no deslocamento direto dos átomos de suas posições originais de equilíbrio [9]. Os íons da rede ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{F}^-$ ) deslocados por irradiação de íons de  $^{197}\text{Au}$  com energias de 5 e 10 MeV tem uma energia cinética da ordem de algumas centenas de keV. Estes íons de recuo, através de choques inelásticos com os demais átomos da rede, podem gerar elétrons  $\delta$ , que estão aptos a criar excitons



que resultam na formação dos centros de cores, similarmente ao mecanismo descrito anteriormente.

As equações (1) e (2) usadas para determinar o poder de freamento eletrônico e nuclear referem-se a apenas um elemento químico. Para o caso de compostos com mais elementos químicos, usa-se a Regra de Bragg para determinar o poder de freamento do sistema em questão [9]. Para um composto do tipo  $A_m B_n$ , o poder de freamento é a soma ponderada do freamento devido a cada átomo presente no composto:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)^{A_m B_n} = \frac{m}{m+n} \left(\frac{dE}{dx}\right)^A + \frac{n}{m+n} \left(\frac{dE}{dx}\right)^B \quad (3)$$

O poder de freamento ( $dE/dx$ ) é dependente da interação eletrônica ou nuclear do par íon – alvo e da energia cinética do íon incidente, sendo este último de maior importância para o aparecimento dos defeitos no alvo. Fatores como número atômico ( $Z$ ), número de massa ( $A$ ), espessura da amostra e configuração eletrônica da mesma são importantes para definir qual tipo de freamento será preponderante na interação íon-alvo. O gráfico da Figura 3 mostra a dependência dos poderes de freamento eletrônico ( $S_e$ ) e nuclear ( $S_n$ ) com a energia de íons de Au, na região entre 10 keV a 20 MeV. Verifica-se que, para o caso da interação íon/LiF a baixas energias, o poder de freamento nuclear ( $S_n$  - representado pela curva azul) é dominante, e em altas energias é o poder de freamento eletrônico ( $S_e$ ) que predomina (curva vermelha). Na região estudada neste trabalho (íons pesados de 3 a 15 MeV), o freamento eletrônico e o nuclear tem magnitudes similares (Figura 3) e efeitos de sinergismo entre os dois processos podem ocorrer.

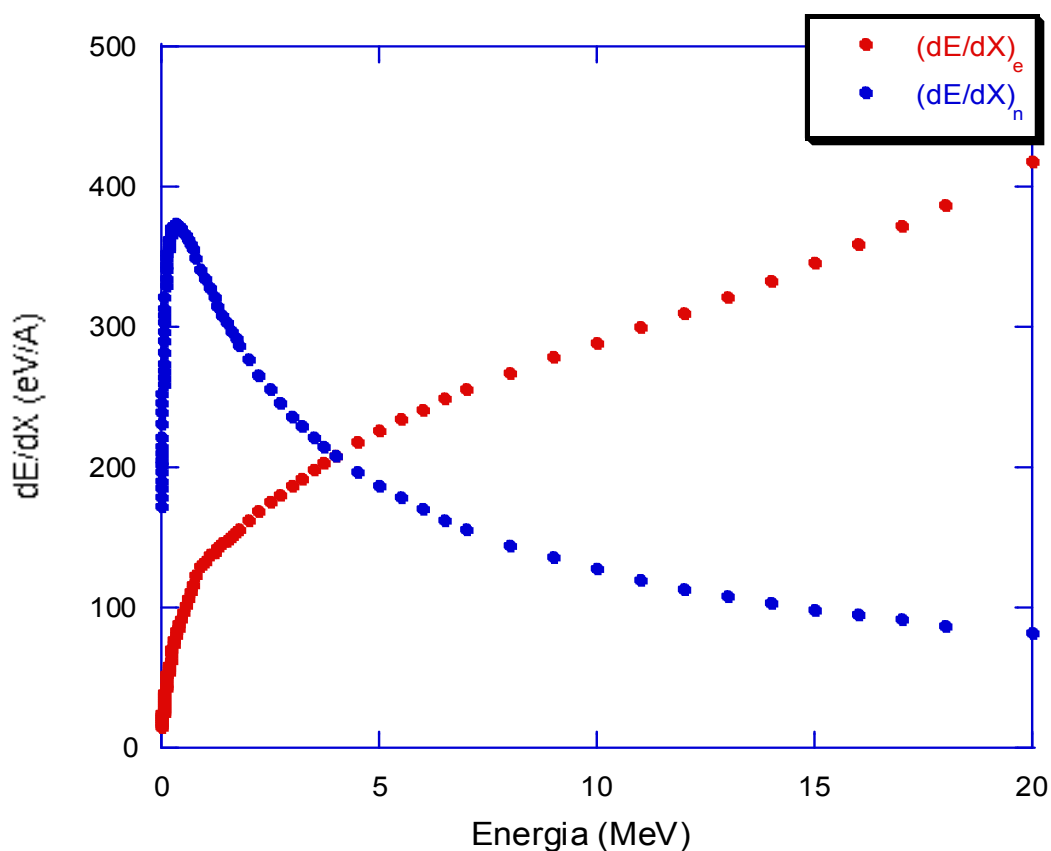


Figura 3 Poder de freamento eletrônico e nuclear para íons de Au com alvo de LiF. Dados de simulação do programa SRIM 2003. A energia representada varia entre 0 e 20 MeV [10].

Pode-se considerar que para energias utilizadas neste trabalho ( $E \geq 3$  MeV) o projétil no início da sua trajetória no material transfere energia predominantemente através do poder de freamento nuclear. À medida que o íon penetra no alvo e a energia diminui, como observado na Figura 3, o freamento eletrônico aumenta. Portanto, no fim da trajetória do íon, o freamento eletrônico é o dominante.

O  $dE/dx$  eletrônico e o  $dE/dx$  nuclear mostrados na Figura 3 foram obtidos através de um programa de simulação conhecido como SRIM - “*Stopping and Range of Ions in Matter*” [11]. O SRIM é capaz de simular a penetração e o

freamento de diferentes íons num alvo arbitrário usando informações referentes à estrutura atômica do alvo, a energia do feixe e o número atômico do íon incidente. O programa utiliza o método de Monte Carlo com potenciais binários realistas para o cálculo do  $dE/dx$  nuclear e ajustes de dados empíricos para estimar o  $dE/dx$  eletrônico. Nesse trabalho, utilizou-se a versão SRIM 2003 para os cálculos de  $dE/dx$  tomando a densidade de  $2,635 \text{ g/cm}^3$  para o LiF.

Valores do poder de freamento eletrônico ( $S_e$ ), do freamento nuclear ( $S_n$ ) e do alcance projetado ( $R_p$ ) dos íons de Au usados para bombardear as amostras de LiF, obtidos das simulações do SRIM 2003 são apresentados na Tabela 1. Os valores de  $S_e$  e  $S_n$  mostrados na Tabela 1 são obtidos na entrada do íon, nas primeiras camadas do material. À medida que o íon penetra no sólido, sua energia diminui e conseqüentemente os valores de  $S_e$  e  $S_n$  se alteram. A figura 4 apresenta a relação entre a energia de íons de  $^{197}\text{Au}$  de energia inicial 5 e 10 MeV e a penetração dos mesmos na amostra de LiF

Tabela 1 Valores da velocidade ( $v$ ), poder de freamento eletrônico ( $S_e$ ) e nuclear ( $S_n$ ) iniciais e do alcance projetado ( $R_p$ ) de íons de Au em amostras de LiF ( $\rho=2,635 \text{ g/cm}^3$ ). Dados obtidos utilizando o programa de simulação SRIM 2003 [11].

$E$ (MeV)	$V$ (cm/ns)	$S_e$ (eV/Å)	$S_n$ (eV/Å)	$R_p$ ( $\mu\text{m}$ )
3	0,17	186,9	236,9	0,67
5	0,22	226,3	187,0	1,14
7	0,26	255,2	156,4	1,62
8	0,28	267,1	145,1	1,86
9	0,30	278,1	135,5	2,10
10	0,31	288,7	127,3	2,34
12	0,35	310,1	113,8	2,81
15	0,39	345,5	98,8	3,49

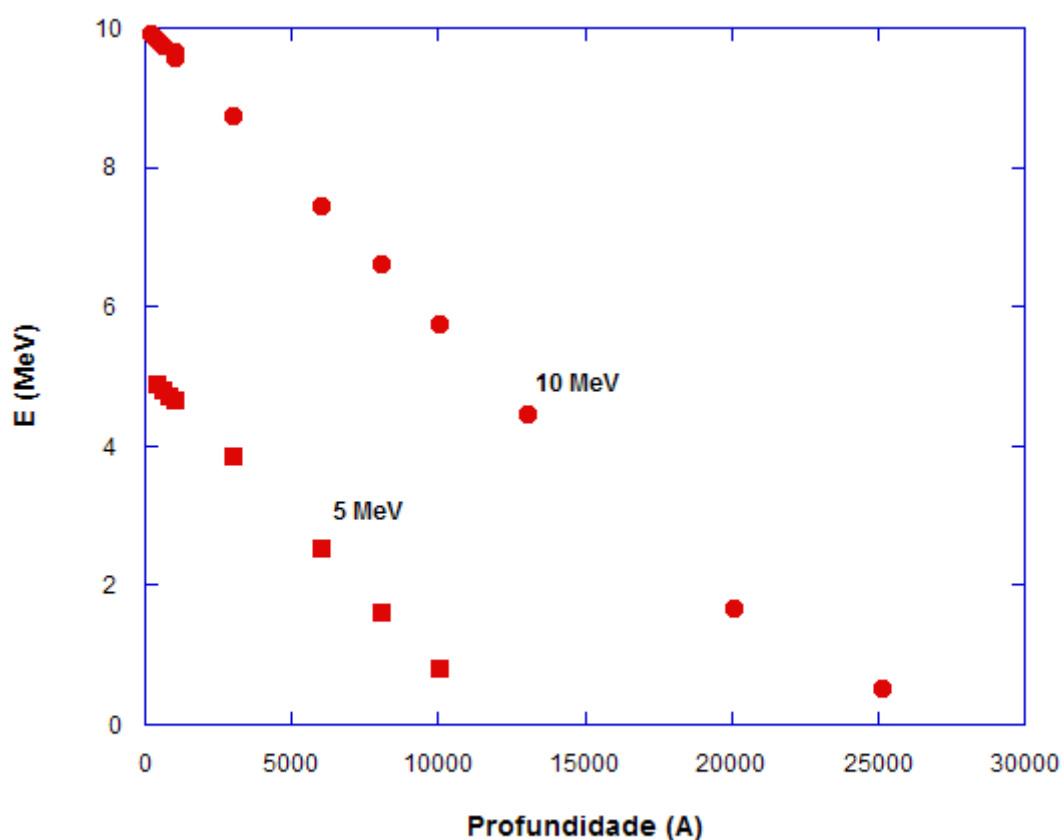


Figura 4 Energia de íons de  $^{197}\text{Au}$  em função da profundidade na amostra. Círculos: íons de energia inicial de 10 MeV. Quadrados: íons com energia inicial de 5 MeV [10].

Nota-se que conforme o projétil penetra no material sua energia diminui. Por exemplo, para o íon que tinha inicialmente uma energia de 10 MeV, em uma profundidade de 1,2  $\mu\text{m}$  (Figura 4) ele terá 4,5 MeV, ou seja, uma perda de 55% de sua energia inicial durante sua trajetória.

A Figura 5 mostra a relação entre os freamentos eletrônico e nuclear para íons de 5 MeV quando penetram um alvo de LiF. O freamento nuclear é preponderante em praticamente toda a sua passagem pelo alvo. A integral de cada curva nos dá a energia total depositada em excitações e ionizações e a energia total

depositada diretamente em colisões atômicas. No caso de íons de 5 MeV 60 % da energia é depositada via colisões nucleares.

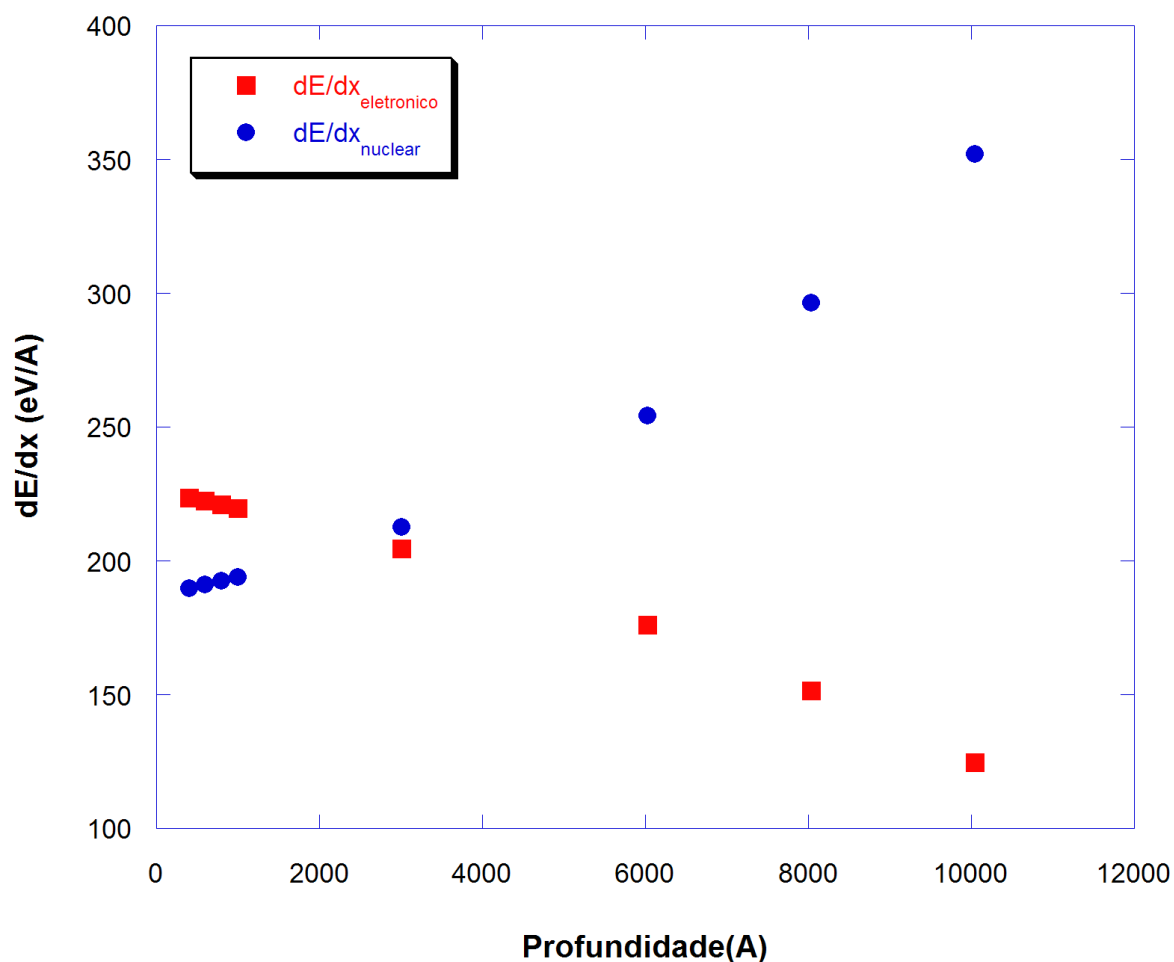


Figura 5 Freamento eletrônico e nuclear em função da profundidade do íon de energia inicial de 5 MeV no alvo [10].

A Figura 5 apresenta íons de energia inicial de 5 MeV ao penetrar no alvo. Durante praticamente toda a trajetória, o freamento nuclear predomina gerando defeitos por choques elásticos entre o íon incidente e a rede original. Para energias superiores a 5 MeV a predominância de freamento tende a mudar.

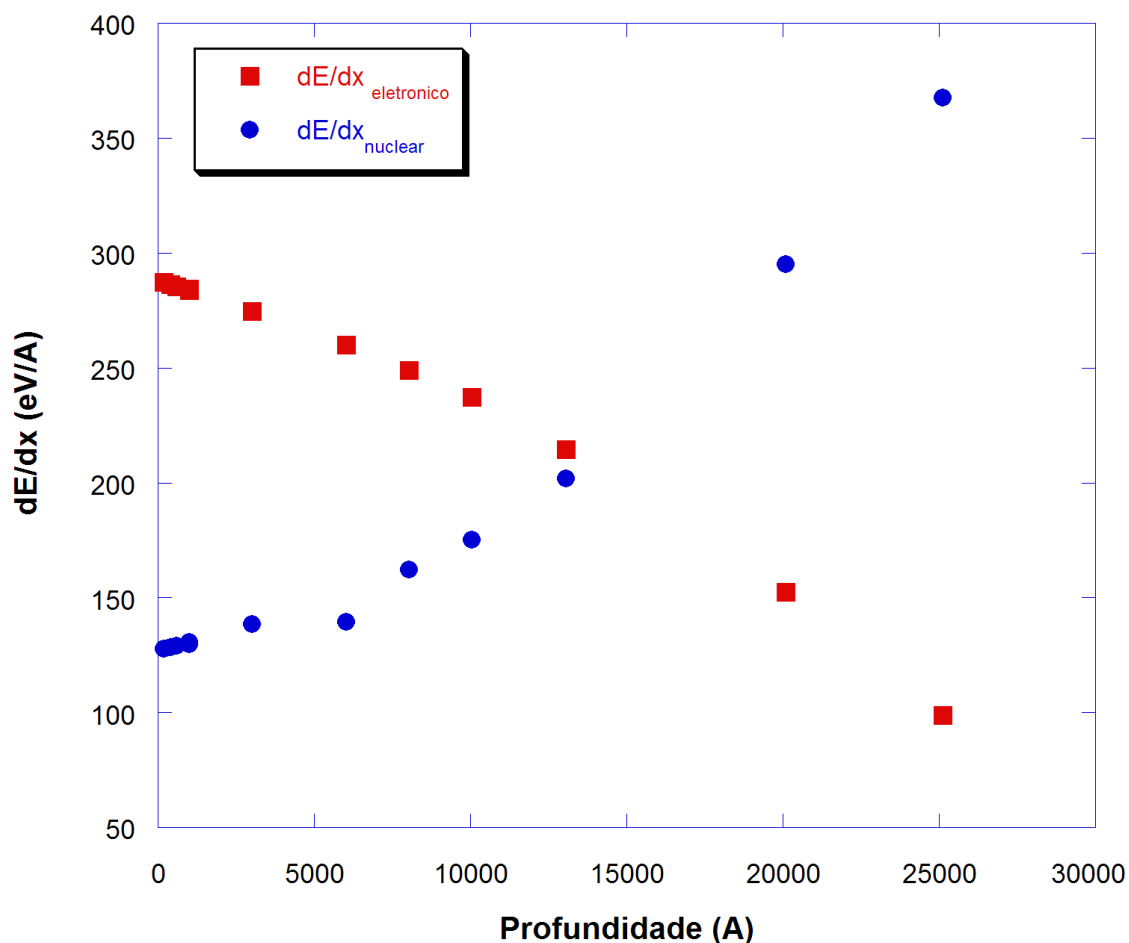


Figura 6 Profundidade do íon no alvo em função do freamento eletrônico e nuclear para energia inicial de 10 MeV [10].

A Figura 6 mostra a relação da perda de energia em função da profundidade para íons de 10 MeV. Nesse caso, o freamento predominante é o eletrônico até aproximadamente 12.000  $\text{Å}$ . A partir daí, o nuclear domina. Para íons de Au de 10 MeV, a proporção da energia depositada em excitação eletrônica é igual a depositada em colisões nucleares. A Tabela 2 mostra a fração de energia depositada segundo os dois mecanismos de deposição para diversas energias de íons de Au.

Tabela 2 Fração de diferentes energias depositadas sobre o alvo segundo freamento eletrônico ( $S_e$ ) e freamento nuclear ( $S_n$ ).

<b><math>E</math> (MeV)</b>	<b><math>S_e</math> (%)</b>	<b><math>S_n</math> (%)</b>
3	31	69
5	40	60
7	44	56
9	50	50
10	50	50
12	54	46
15	58	42

### 2.2.2 Distribuição Radial da Energia Depositada

A energia linear transferida é um parâmetro fundamental para descrever os efeitos gerados por íons em diferentes alvos. No entanto, para uma análise quantitativa dos processos de danos, deve-se também levar em consideração a distribuição de energia radialmente em torno da trajetória do íon [12]. Os eventos de ionização ao longo da trajetória dos íons criam elétrons secundários com um amplo espectro de energias cinéticas, chamados de elétrons -  $\delta$ . Esses elétrons -  $\delta$  podem causar novas ionizações e excitações em regiões distantes do ponto de penetração do íon. A extensão lateral do efeito cascata dos elétrons, e conseqüentemente a distribuição radial da dose, depende essencialmente do espectro de energia dos elétrons e dos seus alcances no material. A distribuição da dose radial final devido à influência dos elétrons secundários segue aproximadamente a lei de  $1/r^2$ , onde  $r$  é a distância do ponto de penetração [13].

Para íons pesados, a densidade de excitação próxima à trajetória do íon pode alcançar valores extremamente elevados, da ordem de diversos keV/nm<sup>3</sup>.

Um aspecto característico da irradiação iônica comparada a irradiações convencionais é, portanto, a localização dos danos formados em torno do caminho do íon, nas chamadas trilhas iônicas [13,14]. As trilhas iônicas são zonas de geometria cilíndrica com raio de alguns nanômetros, onde a energia dos íons é depositada (tanto por processos primários quanto secundários). Suas dimensões laterais são definidas pelo alcance máximo dos elétrons -  $\delta$  (da ordem de alguns nanômetros para as energias de interesse) e em profundidade, pelo alcance dos íons no material (da ordem de vários micrometros dependendo da velocidade do íon incidente).

As trilhas iônicas podem ser divididas em duas regiões: as chamadas infratrilha (*"track core"*) e ultratrilha (*"track halo"*). A infratrilha corresponde à zona onde as ionizações produzidas ocorrem diretamente pelo íon incidente. Seu raio,  $r_i$ , é usualmente pequeno, não mais que alguns ângstroms, e pode ser aproximado pela relação abaixo [15]:

$$r_i \cong 6,7 \sqrt{\frac{E}{m}} \quad (4)$$

Como resultado das ionizações primárias, são ejetados elétrons secundários que podem ter energia de até vários keV, dependendo da velocidade dos íons. Esses elétrons, por sua vez, poderão ionizar mais átomos do alvo em distâncias maiores que  $r_i$ . O alcance máximo dos elétrons secundários (os mais energéticos) é usado para estimar o raio da ultratrilha,



$$r_u \cong 840 \frac{E}{\rho m} \quad (5)$$

Na equação (5),  $E$  é a energia do íon incidente em [MeV];  $m$  corresponde a massa do íon em [u] e  $\rho$  é a densidade do alvo em [g/cm<sup>3</sup>]. Os valores dos raios da infratrilha, da ultratrilha e da energia máxima dos elétrons secundários ( $E_{\sigma}^{Max}$ ) para as energias usadas no presente trabalho são apresentadas na Tabela 3. Observa-se que o raio da infratrilha depende somente da velocidade do íon, enquanto que o raio da ultratrilha depende da velocidade ao quadrado e da densidade do alvo. O número de defeitos gerados é, portanto muito maior na infratrilha do que na ultratrilha.

Tipicamente a densidade de energia depositada na ultratrilha decresce com  $\frac{1}{r^2}$  [13,14] onde  $r$  é a distância radial ao centro da trilha. A densidade de energia eletrônica  $\varepsilon_{el}$  na infratrilha pode ser representada pela seguinte expressão [15,16]:

$$\varepsilon_{el} = \frac{S_e}{2\pi r_i^2} \left( 1 + \frac{1}{1 + 2 \ln(r_u / r_i)} \right) \quad (6)$$

Para altas velocidades,  $r_u \gg r_i$  e  $\varepsilon_{el} = \frac{1}{2} \frac{S_e}{\pi r_i^2}$ , ou seja, aproximadamente 50% da energia depositada concentra-se na infratrilha [14]. Para íons em baixas velocidades, em torno de 90% do poder de freamento total é depositado na infratrilha.

Tabela 3 Valores dos raios da infratrilha ( $r_i$ ) e da ultratrilha ( $r_u$ ) para íons de Au em alvo de LiF.

<i>Energia (MeV)</i>	$r_i$ (Å)	$r_u$ (Å)	$E_\delta^{Max}$ (eV)
3	0,64	4,85	33
5	1,07	8,09	55
7	1,26	11,33	77
9	1,43	14,56	100
10	1,51	16,18	111
12	1,65	19,42	133
15	1,85	24,28	166

### 2.2.3 Defeitos Induzidos por Radiação em Cristais Iônicos

A radiação iônica pode gerar defeitos em materiais tanto diretamente através da colisão íons-átomo, como indiretamente através de interação dos íons com os elétrons do alvo que, após processos de relaxação, podem causar deslocamentos atômicos. A energia transferida de um projétil iônico para elétrons de um sólido é dissipada dentro de  $10^{-17} - 10^{-15}$  s. A criação de defeitos ou luminescência ocorre em um estágio muito mais lento, entre  $10^{-13}$  e  $10^{-3}$  s [17,18]. Ainda hoje, existe a falta de conhecimento a respeito dos mecanismos exatos de transferência da energia dissipada no sistema eletrônico e processos relevantes para a criação de defeitos na rede.

Uma única partícula iônica incidente pode desencadear a produção de um grande número de defeitos [19,20]. Uma das mais importantes classes de processos de danos por irradiação em cristais iônicos é o induzido pela excitação eletrônica. Em alguns cristais iônicos a desexcitação dos estados eletronicamente excitados é associada não apenas com a emissão de fótons ou fônons, mas

também com o surgimento de pares interstício-vacância. Para o surgimento de defeitos através de excitação eletrônica nestes materiais deve-se levar em conta o processo que antecede a formação destas estruturas, com o aparecimento e auto-aprisionamento de excitons [20,21].

Na década de 30, Frenkel propôs um novo conceito de excitações eletrônicas para isolantes sólidos chamados de estados exciton [22]. O éxciton é um estado eletrônico excitado de uma rede determinado por um acoplamento de um par elétron-lacuna, cuja estrutura é similar ao átomo de hidrogênio. Excitons são na verdade excitações coletivas da rede, onde o par elétron-lacuna interage com inúmeros átomos ao seu redor. Caso um ânion seja deslocado da rede original gerando um interstício – vacância e excitons fiquem aprisionadas neste espaço tem-se um exciton aniônico. Para um cátion que é deslocado da rede original e excitons ocupem esta posição ocorre à geração de excitons catiônicos. Os excitons podem migrar dentro do cristal e através de interação com os átomos regulares da rede originam um polaron<sup>1</sup>. O mecanismo de formação do polaron é baseado no auto-aprisionamento de excitons e a subsequente recombinação de defeitos de Frenkel (pela relaxação ou recombinação de elétrons-lacunas) [21-23]. A principal interação destas estruturas com a rede que os cercam é através dos estados auto-aprisionados (self-trapped excitons). Os excitons auto-aprisionados podem relaxar através da emissão de um fóton (luminescência), transições não radioativas (conversão de excitação eletrônica da rede em vibrações) ou criação de defeitos.

---

<sup>1</sup> Polaron: interação entre um exciton e átomos da rede cristalina.

A relaxação em excitações eletrônicas da rede é um processo complicado onde as excitações para íons de alta energia são convertidas em pequenas vibrações gerando centros de cores e seus agregados. A multiplicação das excitações eletrônicas é acompanhada por uma forte interação fônon – elétron no cristal, onde um terço desta interação é transformado em excitons, elétrons e buracos. A equação 7 representa a transferência da energia eletrônica ( $E_{el}$ ) para o material gerando mudanças intrínsecas na rede original. A variável  $E$  representa a energia do elétron necessária para vencer a banda proibida (*band gap*) representada por  $E_g$ . Quando  $E$  for maior que  $E_g$  originam-se os pares elétrons – buracos que formarão mais tarde os excitons responsáveis pelos centros – F e H.

$$E_{el}(E > E_g) \rightarrow E_{ex}^s + E_e + E_h \quad (7)$$

Onde  $E_{ex}^s$  é a energia do exciton auto – aprisionado,  $E_e$  e  $E_h$  são as energias de criação do elétron e buraco, respectivamente [22].

A criação de defeitos Frenkel através de excitons auto-aprisionados origina-se da relaxação da rede onde o elétron e o buraco são convertidos em defeitos espaciais separados. Como a relaxação pode ser descrita como uma colisão não-elástica leva-se em conta que a interação do elétron e buraco com a rede ao redor é mais forte do que a interação intrínseca no estado exciton. Os defeitos primários de Frenkel dominantes em cristais iônicos são os centros – F e centros – H. Estes defeitos são gerados através de interações primárias (colisão íon/alvo) ou secundárias (ionização e/ou excitação eletrônica) dos íons incidentes com a rede, como descrito acima [23-25].

Defeitos por radiação em sólidos também são formados através de colisões elásticas ou excitação nuclear. Esse mecanismo de impacto é relacionado com o deslocamento de ânions ou cátions de regiões da rede regular. Além disso, existe a formação de vacâncias (v) e interstícios (i) gerando os pares (i) – (v) ou defeitos de Frenkel que serão responsáveis pelos centros de cores [24].

Os centros de cores são defeitos em cristais iônicos (e em haletos alcalinos) que são gerados a partir da criação de vacâncias e/ou deslocamento de íons da rede para os interstícios [1]. Estes defeitos podem gerar mudanças nas características ópticas e elétricas do material irradiado. No caso dos sólidos iônicos, a implantação iônica gera mudanças ópticas ativas no alvo com baixas fluências ( $\Phi$ ). A produção de centros de cores é acompanhada por um aumento local do índice de refração, tornando o material com coloração diferente da original (no caso do Li amarelo ou marrom para altas fluências). Os defeitos mais comuns resultantes da interação íon/matéria são [4]:

- a) Centro – F (F): elétron aprisionado na vacância de um íon negativo (a).
- b) Centro – M ( $F_2$ ): duas vacâncias de íons negativos são geradas com dois elétrons circundando-as (b).
- c) Centro – R ( $F_3$ ): três vacâncias de íons negativos com três elétrons aprisionados.
- d) Centro – V (V): molécula neutra ocupa a posição de um íon negativo.
- e) Centro – H (H): molécula negativa ocupa a posição de um íon negativo na rede (c).
- f) Centro –  $V_k$  ( $V_k$ ): aprisionamento de excitons pela vacância deixada por íon positivo.

g) Colóides: agregados de íons metálicos (lítio ou impurezas de magnésio ou tálio) através do deslocamento dos mesmos para os interstícios da rede.

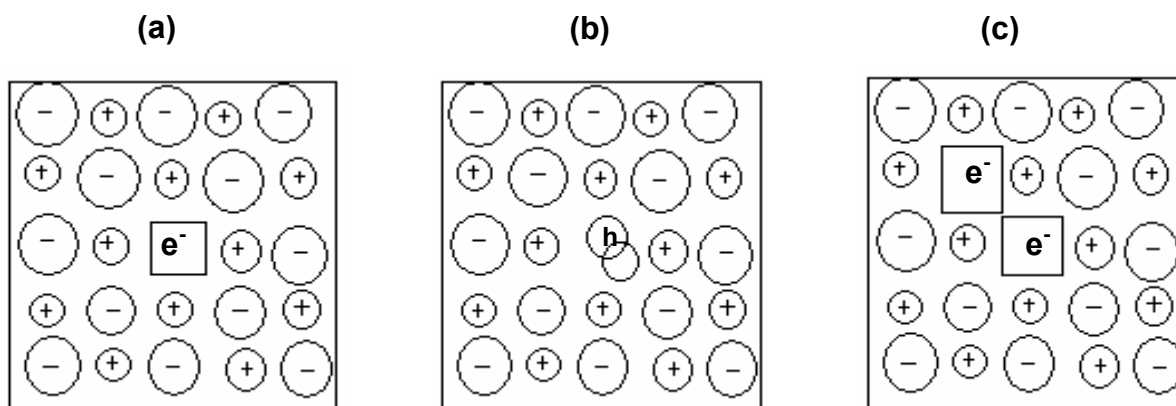


Figura 7 Desenho esquemático do defeito em LiF do tipo: (a) centro – F; (b) centro – H; (c) centro – M.

Centros de dispersão como centros - F são parte de um fenômeno geral de aprisionamento de elétrons e vacâncias nos cristais. Muitas outras combinações de elétrons, buracos e grupos de vacâncias na rede foram apresentadas para explicar as várias bandas de absorção observadas em cristais iônicos. Impurezas também podem ser uma importante fonte para o aparecimento de centros de cores em cristais iônicos, produzindo bandas de cores características de íons exteriores, interagindo com outros defeitos já existentes no sólido [26].

#### 2.2.4 Análise por Espectroscopia Óptica do LiF Irradiado

Os cristais iônicos não irradiados são transparentes a luz visível. A absorção é baixa desde o infravermelho próximo até a região de absorção característica do UV distante (~ 200 nm) [27]. Quando irradiados com íons

energéticos, devido a criação dos centros de cores, os cristais de LiF exibem uma forte coloração entre o amarelo e o marrom escuro, dependendo da energia, da fluência ( $\phi$ ) e da penetração dos íons. Através de certas técnicas como espectroscopia óptica, espalhamento e luminescência Raman, dicroísmo circular magnético, ressonância magnética e eletro modulação, pode-se observar a formação dos centros de cores nesses cristais [28].

Muitas bandas proeminentes no espectro UV - VIS aparecem como resultado da irradiação em cristais iônicos. O espectro óptico do LiF irradiado é dominado por duas bandas características, com picos em aproximadamente 250 nm, representando defeitos do tipo F, e em 445 nm para defeitos do tipo  $F_2$  [28,1]. A Tabela 4 resume a localização das principais bandas de absorção dos centros – F.

Tabela 4: Bandas de absorção de centros de cores para altas doses de irradiação. Os parâmetros  $\lambda_{\text{máx}}$  e  $E_{\text{máx}}$  representam respectivamente o comprimento de onda e a energia correspondente no pico da banda. Alguns dos centros de defeitos apresentam duas bandas de absorção devido a posições estruturais específicas [1].

<b>Centro</b>	<b>F</b>	<b>F<sup>-</sup></b>	<b>F<sub>2</sub></b>	<b>F<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	<b>F<sub>3</sub></b>		<b>F<sub>3</sub><sup>+</sup></b>	
$\lambda_{\text{máx}}(\text{nm})$	250	950	445	625	317	377	660	790
$E_{\text{máx}}(\text{eV})$	4.96	1.31	2.79	1.98	3.91	3.29	1.88	1.57

Existem outros defeitos que são observados em comprimentos de onda inferiores a 250 nm, como a banda V encontrada abaixo de 120 nm. Bandas de cores como F e V são observadas devido a absorção da luz nos defeitos gerados através de substituição de íons na rede. Esta absorção é causada pelas transições eletrônicas nos centros de cores. Por outro lado, partículas coloidais consistindo de

muitos átomos, dispersos dentro de um meio óptico também produzem bandas de cores [28].

A intensidade de absorção dos centros de cores é claramente dependente da energia e da fluência iônica aplicada sobre a amostra. Em baixas fluências ( $\Phi$ ), a concentração dos centros - F aumenta aproximadamente linearmente com a  $\Phi$ , enquanto que com altas fluências a intensidade satura. Além disso, a evolução das bandas F e F<sub>2</sub> para altas fluências são bastante diferentes: para banda de absorção de F ocorre o decréscimo do pico em altas fluências, enquanto que a banda do F<sub>2</sub>, apenas satura o pico [26,27].

Outros tipos de radiação, naturalmente também podem gerar centros de cores em cristais iônicos. Por exemplo, feixe de elétrons de alta energia, nêutrons ou núcleos atômicos ( $\alpha$ ) podem criar defeitos por processos simples de colisão. Um feixe de fótons também pode criar defeitos dentro de uma variedade de processos. Se a energia do fóton é igual ou excede a banda proibida (gap), a ionização poderá ocorrer; com isso, elétrons podem ser excitados das bandas de valência ou do núcleo para dentro da banda de condução com os fótons sendo absorvidos. Fótons muito energéticos ( $\gamma$ ) podem ser absorvidos ou espalhados, gerando elétrons rápidos, que por sua vez são ejetados de átomos em processos de colisão, como ocorrido com partículas pesadas. Fótons de baixa energia (RX, UV, VIS) têm energia insuficiente para criar defeitos pelo mesmo processo. Em poucos casos, ionizações simples resultam na criação de defeitos.



## **3 METODOLOGIA**

### **3.1 Coleta de Dados**

Os dados foram coletados no período de abril a junho de 2005 e de novembro de 2006 a dezembro de 2007, na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS) e no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), envolvendo o Núcleo de Superfícies e Interfaces de Nanoestruturas da PUCRS e o Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

Durante o período de coleta de dados, foram produzidas em torno de 60 amostras. Para todas elas, aplicou-se o mesmo procedimento: irradiação com íons de Au de energia entre 3 e 15 MeV com fluência e fluxo de íons variáveis. As amostras de LiF tinham áreas aproximadas de 10x5 mm<sup>2</sup> com espessuras de 5 mm, clivadas de um bloco cristalino ao longo da direção [100].

## 3.2 Irradiação das Amostras

### 3.2.1 O Implantador de Íons e Implantação Iônica

O processo de irradiação ou implantação iônica caracteriza-se pela aceleração e envio de íons de alta energia em direção à superfície de um material alvo com o uso de máquinas chamadas implantadores iônicos ou aceleradores de íons. A seguir são apresentadas as partes principais do acelerador de íons, Figura 8, do Instituto de Física da UFRGS de Porto Alegre e uma breve explicação de cada uma delas, mostrando o que ocorre com o íon até chegar na superfície da amostra. Pode-se subdividir o equipamento de implantação iônica em 5 partes principais :

**a. Sistema de geração de íons:** responsável pela obtenção do material que formará o feixe de íons (no presente trabalho, íons de  $^{197}\text{Au}$ ). Nesse segmento do acelerador, íons são gerados por “*sputtering*” de um alvo sólido, por bombardeio com íons de Césio de 4 keV. Os íons arrancados do material são extraídos e pré-focalizados por campos elétricos em direção ao analisador de massas, entrando no tubo acelerador com carga  $Q = -e$  e com energia de aproximadamente 30 keV.

**b. Sistema de análise e seleção de massa:** Sistema composto de eletroímãs que filtra apenas os íons que possuem a relação desejada entre velocidade, massa e carga elétrica. Isto deve ser feito porque do feixe que sai da fonte pode conter uma mistura de diferentes moléculas e átomos provenientes de impurezas no elemento a ser implantado e de impurezas oriundas da própria fonte (gás residual).

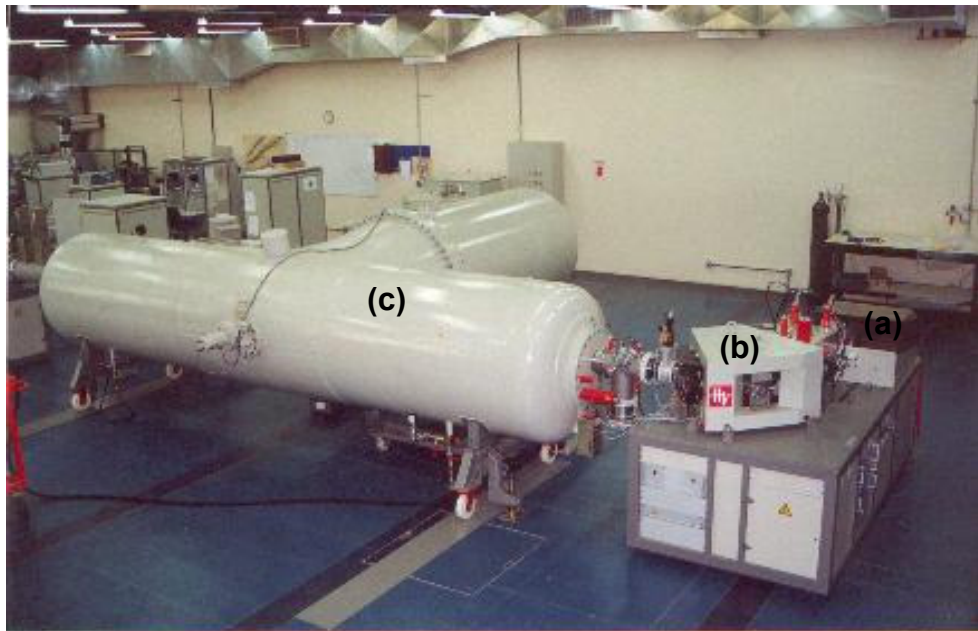


Figura 8 Acelerador Tandetron 3 MV (HVEE, Holanda). Instalado no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS. Fonte: [www.if.ufrgs.br](http://www.if.ufrgs.br).

**c. Sistema de aceleração:** Sistema composto por uma série de eletrodos cilíndricos que geram em seu interior um campo elétrico uniforme e acelera os íons até a energia desejada. O acelerador Tandem se caracteriza por possuir dupla aceleração. Inicialmente os íons são acelerados com carga negativa até o “meio do caminho” por uma tensão positiva. Nessa região existe um canal estreito, chamado de “stripper” que contém gás nitrogênio que induz a ionização dos íons por colisão. Os íons trocam de carga, e tornam-se positivos. São então repelidos pelo terminal, ganhando energia uma vez mais, conseguindo, deste modo, energias altas a partir de tensões moderadas.

A energia final do íon será:

$$E_{ion} = (Q^- \cdot V_T) + (Q^+ \cdot V_T) \quad (6)$$

onde  $Q^-$  é a carga do íon injetado no tubo acelerador,  $Q^+$  é a carga do íon depois da troca de carga e  $V_T$  é a tensão do terminal. Como,  $Q^- = 1e$

$$E_{ion} = (q^+ + 1)e V_T \quad (7)$$

onde  $q^+$  é o estado de carga após o “stripper”.

**d. Sistema de focalização:** Sistema de lentes eletrostáticas utilizada para o feixe de íons ser focalizado na câmara de alvos.

**e. Sistema de varredura:** O feixe focalizado é ampliado espacialmente e distribuído uniformemente sobre a amostra na câmara de alvos por meio de campos elétricos alternados que deflete o feixe na direção vertical e horizontal. Esses campos elétricos são aplicados sobre dois conjuntos de placas paralelas com frequência de 200 Hz. Ao final, o feixe é distribuído sobre uma área circular de aproximadamente 4 cm de diâmetro.

### 3.2.2 Condições de Irradiação

As amostras irradiadas foram colocadas em um porta - amostra e presas sem auxílio de cola, apenas por uma presilha. Todas as irradiações foram realizadas com feixe de íons de  $^{197}\text{Au}$  com energias entre 3 e 15 MeV, com incidência normal à superfície dos filmes, vácuo de  $\approx 2 \times 10^{-6}$  mBar e fluências que variaram entre  $5 \times 10^{11}$  e  $1 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>.

Ainda que os efeitos da energia dos íons e da fluência foram estudados e descritos neste trabalho, o foco foi investigar o efeito da corrente iônica ( $i$ ), ou taxa de dose nos defeitos gerados. Através do estado de carga e corrente do feixe pode-se determinar o fluxo de íons ( $\varphi$ ) que interage com a superfície do cristal, a partir da equação 8.

$$\varphi = \frac{i}{Q} \quad ; \quad Q = q \times e \quad (8)$$

ou

$$\varphi = 6,24 \times 10^9 \times i \times q^{-1} \quad (9)$$

O fluxo de íons ( $\varphi$ ) é dado em [íons/cm<sup>2</sup>s] enquanto que a corrente do feixe ( $i$ ) é determinada em [nA/cm<sup>2</sup>] e ( $q$ ) é o estado de ionização do íon. Para os íons de 5 MeV ( $q$ ) é igual a 2 e para os de 10 MeV tem-se ( $q$ ) igual a 4. As correntes usadas variaram entre 1 e 210 nA/cm<sup>2</sup>. Nas Tabelas 5 - 8, apresento os parâmetros usados para todas as amostras analisadas nesse trabalho. A Tabela 8 apresenta os parâmetros de irradiação para o estudo do efeito da temperatura. As correntes e as temperaturas aplicadas sobre o material variaram conforme interesse de análise dos defeitos gerados.

Tabela 5: Parâmetros de irradiação (E,  $\Phi$  e i) do LiF para os estudos do efeito da corrente.

<i>Energia (MeV)</i>	<i>Carga (q)</i>	$\varphi$ (íons/cm <sup>2</sup> s)	<i>Fluência (íons/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Corrente (nA/cm<sup>2</sup>)</i>
5	+2	15,6	$8 \times 10^{13}$	5
		218		70
		468		150
10	+4	7,80	$8 \times 10^{13}$	5
		109		70
		234		150
5	+2	3,12	$5 \times 10^{13}$	1
		6,24		2
		15,6		5
		31,2		10
		62,4		20
		78,0		25
		156		50
		218		70
		374		120
		468		150
655	210			
5	+2	15,6	$1 \times 10^{14}$	5
		31,2		10
		156		50
		374		120
		624		200
5	+2	3,12	$5 \times 10^{12}$	1
		15,6		5
		6,24		20
		156		50
		218		70
		374		120
		468		150
655	210			
15	+5	5,2	$5 \times 10^{13}$	6,25
		31,2		48
		78,0		62
		104		94
		156		150

Tabela 6: Parâmetros de irradiação (E,  $\Phi$  e i) do LiF para os estudos do efeito da fluência.

<b>Energia (MeV)</b>	<b>Carga (q)</b>	<b>Fluência (íons/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Corrente (nA/cm<sup>2</sup>)</b>
10	+4	$5 \times 10^{11}$	200
		$1 \times 10^{12}$	
		$5 \times 10^{12}$	
		$1 \times 10^{13}$	
		$5 \times 10^{13}$	
		$1 \times 10^{14}$	

Tabela 7: Parâmetros de irradiação (E,  $\Phi$  e i) do LiF para os estudos do efeito da energia.

<b>Energia (MeV)</b>	<b>Carga (q)</b>	<b>Fluência (íons/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Corrente (nA/cm<sup>2</sup>)</b>
3	+2	$5 \times 10^{13}$	100
4	+2		
5	+3		
7	+3		
9	+3		
10	+4		
12	+4		
15	+6		

Tabela 8: Parâmetros de irradiação (E,  $\Phi$ , i e T) do LiF para os estudos do efeito da temperatura.

<b>Energia (MeV)</b>	<b>Carga (q)</b>	<b>Fluência (íons/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Corrente (nA/cm<sup>2</sup>)</b>
10	+4	$2 \times 10^{14}$	200 (100°C)
			200 (-196°C)
			200 (16°C)
15	+5	$5 \times 10^{13}$	62 (16°C)
			94 (16°C)
			150 (16°C)

### 3.3 Espectrofotometria no UV – VIS

Um Espectrômetro Óptico, modelo HP 8453 Agilent foi utilizado para determinar os defeitos gerados após a irradiação das amostras de LiF por íons de  $^{197}\text{Au}$ . Primeiramente foi providenciado um porta-amostra (Figura 9) para prender os cristais em análise no espectrômetro. A peça é constituída por um sistema de prensa, no qual o cristal é colocado no centro, e fixado por três pequenos parafusos laterais. Através de fitas adesivas metálicas, o porta-amostra é fixado na posição vertical entre as lâmpadas de transmissão do feixe UV – VIS e o receptor do sinal. O porta-amostra apresenta um orifício de alguns milímetros para que o feixe de luz atravesse a amostra fixa, gerando o espectro.

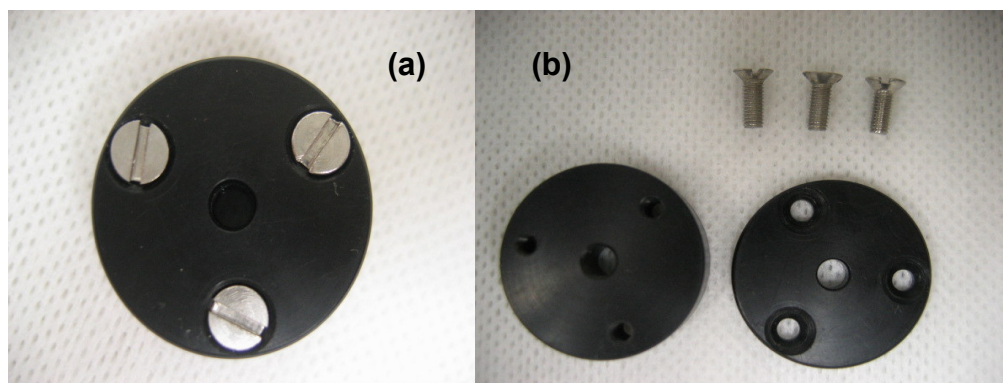


Figura 9 Porta amostras usado para fixar amostras de LiF durante análise no Espectrômetro: (a) porta – amostra fechado; (b) porta – amostra aberto.

A fonte de radiação é uma combinação de duas lâmpadas, uma de deutério e outra de tungstênio. A primeira é responsável pela parte do espectro correspondente ao ultravioleta (UV), enquanto que a segunda ao visível (VIS) e



infravermelho próximo (IFP). A lâmpada de deutério emite um comprimento de onda variável entre 190 nm e 800 nm, enquanto que a lâmpada de tungstênio esta entre 370 nm e 1100 nm. O feixe do filamento da lâmpada de tungstênio é focado para uma abertura na direção da lâmpada de deutério somando os seus comprimentos de onda. Ambos os feixes de luz podem ser opticamente combinados e direcionados para duas lentes focais. O feixe passa através de um sistema de filtros de correção, atravessando a amostra, e chegando até as lentes do espectrômetro passando por uma fenda. Ele então é incidido em um anteparo e disperso sobre um fotodiodo gerando o espectro luminoso. Na Figura 10, é apresentada a descrição do sistema óptico do espectrofotômetro modelo HP 8453, usado para análise das amostras de LiF.

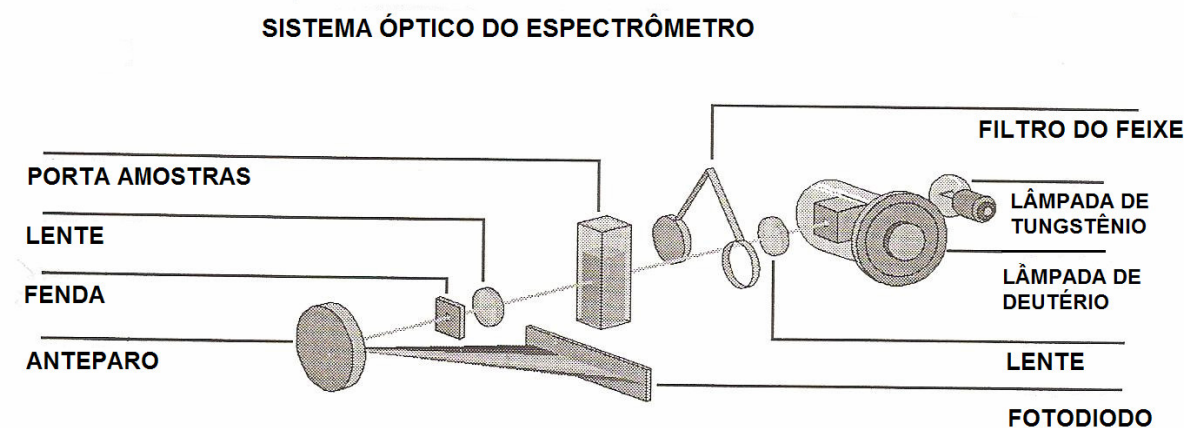


Figura 10 Sistema Óptico do Espectrômetro Modelo HP 8453 – Agilent, utilizado para análise das amostras irradiadas de LiF. FONTE: Manual do Espectrofotômetro HP 8453 [29].

Durante o presente trabalho algumas dificuldades inerentes ao equipamento de espectroscopia óptica foram enfrentadas. A flutuação da linha de base produzia inconsistência em algumas medidas realizadas. Na tentativa de

minimizar tal problema, as amostras foram analisadas repetidas vezes a fim de apresentar um resultado fidedigno.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise dos Resultados

As amostras de fluoreto de lítio (LiF) irradiadas e analisadas com espectroscopia óptica, apresentaram variações na qualidade e quantidade de defeitos formados devido a energia do íon ( $E$ ), fluência ( $\phi$ ) e corrente ( $i$ ) aplicada. Inicialmente discuti os efeitos da fluência de íons (dose) na produção de defeitos para uma energia ( $E$ ) fixa. Após, analisou-se o efeito da energia do íon sobre o LiF mantendo constante a fluência do sistema. Discutiu-se em seguida, se a corrente de irradiação surtia algum tipo de efeito na produção dos centros de cores para uma fluência fixa. Por fim, foi analisada a influência da temperatura na geração de defeitos.

#### 4.1.1 Efeito da fluência na produção de defeitos

Na literatura, já há diversos trabalhos que abordaram o efeito da dose ou fluência na geração de defeitos [30-33]. Apresento aqui, apenas por completicidade, os resultados obtidos para a irradiação com íons de Au de 10 MeV.

A Figura 11 apresenta amostras de LiF irradiadas com íons de Au de 10 MeV para diferentes fluências ( $\Phi$ ). Ela ilustra as mudanças típicas na coloração dos cristais irradiados. A cor informa a proporção de defeitos gerados sobre o material, assim como alterações nas suas características estruturais. Os pontos claros representam a região onde o material não foi exposto aos íons de Au devido a ponteira que a prende no porta-amostra.

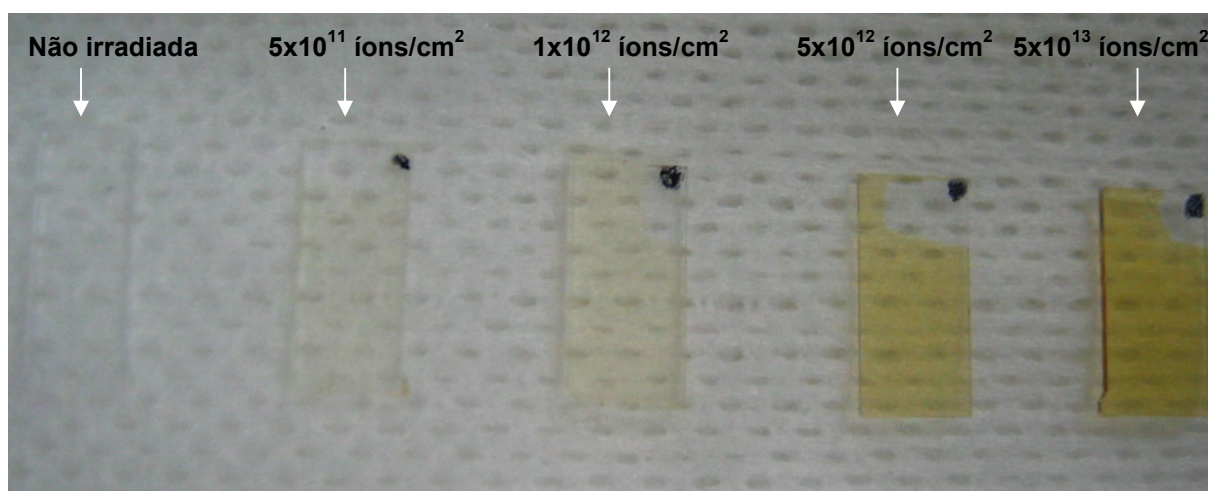


Figura 11 Amostras de LiF irradiadas com íons de Au de 10 MeV, corrente de 10 nA/cm<sup>2</sup> e diferentes fluências.

A Figura 12 apresenta o espectro de absorção na região entre 200 – 1100 nm para amostras irradiadas com íons de <sup>197</sup>Au de energia de 10 MeV. Neste caso, a corrente permaneceu constante em 200 nA/cm<sup>2</sup>, enquanto que as fluências variaram entre  $5 \times 10^{11}$  e  $1 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>. Para todas as amostras de LiF são observados os defeitos do tipo centro – F (250 nm) e centro – F<sub>2</sub> (445 nm), bem como ombros nas regiões associadas aos agregados maiores como centro – F<sub>3</sub> (317 nm e 377 nm), centro – F<sub>4</sub> (520 nm) e colóides metálicos (420 nm).

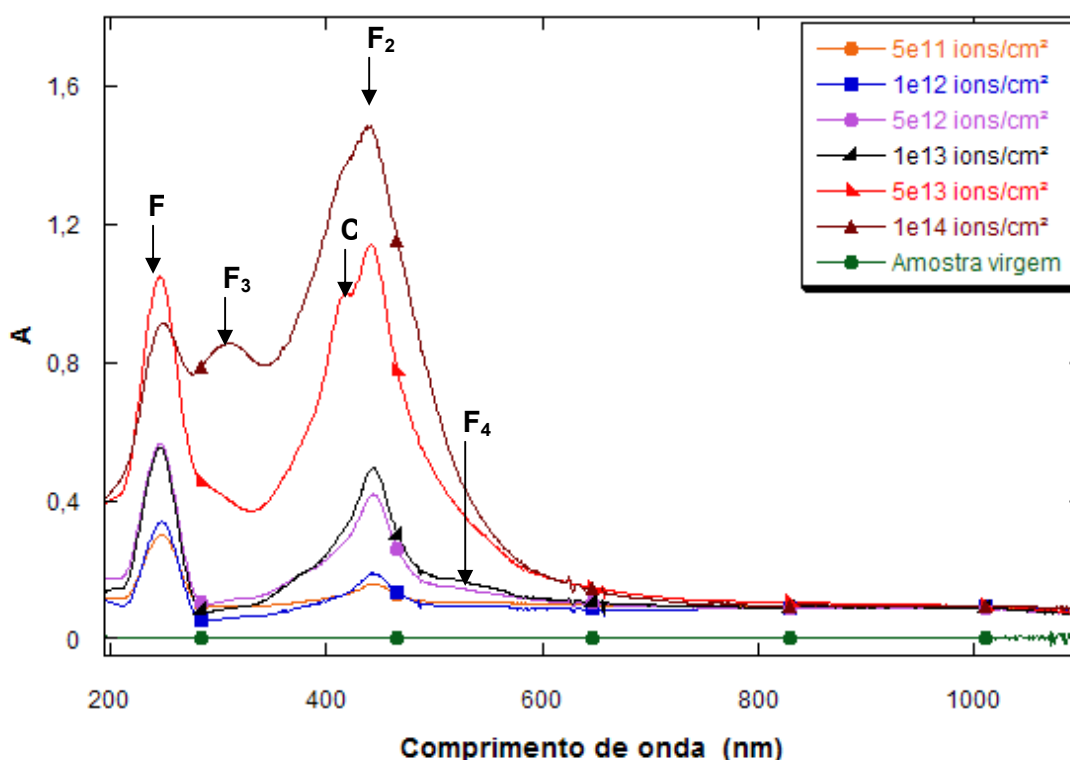


Figura 12 Espectro de absorção óptica (200 – 1100 nm) de amostras de LiF irradiadas com íons de Au de energia 10 MeV para diversas fluências. A corrente de irradiação sobre a amostra foi de 200 nA/cm<sup>2</sup>. As flechas indicam os picos de absorção associados aos centros – F, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub> e F<sub>4</sub> e colóides metálicos de lítio (C).

Para doses altas há um forte crescimento da absorção na região em torno de 300 nm, fazendo com que ocorra sobreposição significativa das diversas bandas de absorção. Até  $5 \times 10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup>, a banda F é a que apresenta a maior absorção. A partir de  $10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> a situação se inverte e os centros – F<sub>2</sub> dominam o espectro. Isto é, observa-se um aumento na produção de centros – F<sub>2</sub> em altas fluências em relação ao centro – F, que dominam em fluências baixas.

É difícil realizar com precisão uma análise quantitativa da Figura 12 devido à sobreposição significativa dos picos, mesmo utilizando métodos de deconvolução das áreas. Por isso, para fins de uma análise numérica simples, foi utilizada

apenas a leitura da absorvância na posição máxima, a partir da linha de base de referência. Estes dados estão mostrados na Figura 13.

A absorvância esta diretamente vinculada ao número de defeitos gerados pela irradiação. Através da equação (10), pode-se determinar a quantidade de centros - F gerados por unidade de área ( $n_F$ ) [33].

$$n_F = 9,48 \times 10^{15} \times A_F \quad (10)$$

onde  $A_F$  representa o máximo do pico de absorção observado no espectro óptico. Por exemplo,  $5 \times 10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup> o total de defeitos gerados é de  $2,75 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>, enquanto que para  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> este valor sobe para  $6,82 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>.

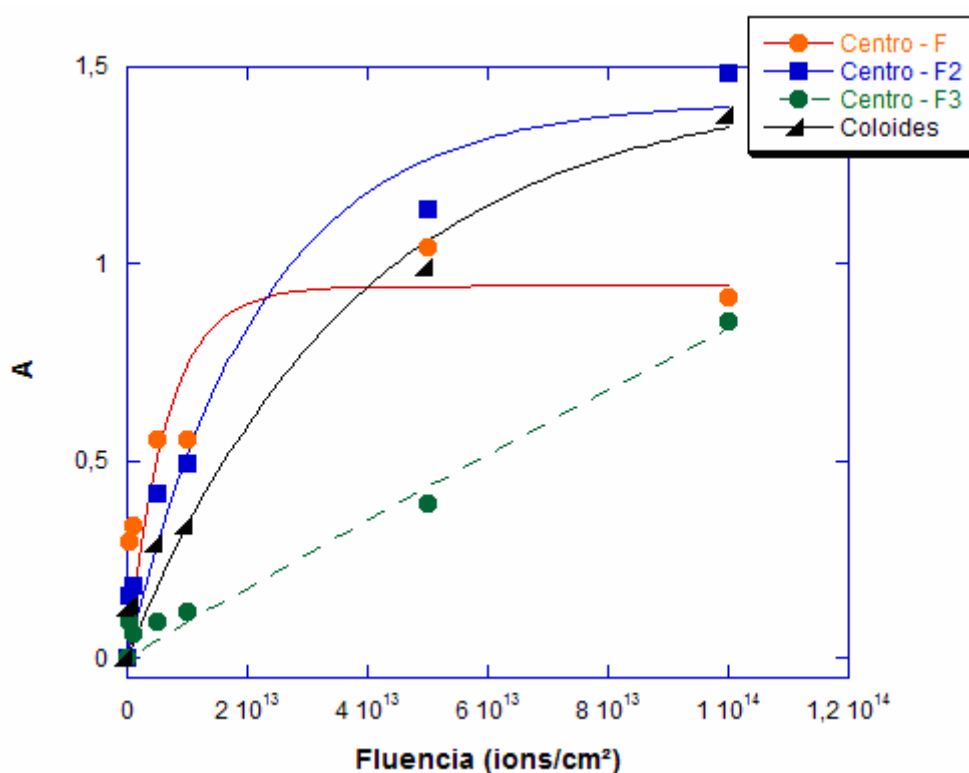


Figura 13 Absorvância de pico das bandas associadas aos centros F, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub> e colóides em amostras de LiF irradiadas com íons <sup>197</sup>Au de energia 10 MeV, corrente de 200 nA/cm<sup>2</sup> com fluências variáveis. As linhas sólidas e tracejadas são ajustes aos dados experimentais.

Pode-se ver na Figura 13 que a concentração do centro – F (250nm) apresenta um crescimento até  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>, e em seguida, aparenta reduzir. Em compensação, o centro – F<sub>2</sub> (445 nm) aumenta sempre com a dose aplicada sobre o material, ainda que para altas doses a tendência é de saturação da intensidade. O centro – F<sub>3</sub> apresenta um comportamento diferente. Há um crescimento menos acentuado entre as doses  $5 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> e  $5 \times 10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup>, mas o crescimento é contínuo até as fluências mais altas testadas. Para fluências maiores, ocorre o surgimento de uma “corcova” (~315 nm) que provavelmente esteja relacionada com outras modificações na estrutura regular do material, além do centro – F<sub>3</sub>. Os colóides de lítio (420 nm) aumentam de forma proporcional ao defeito F<sub>2</sub>, mostrando uma possível relação entre a movimentação dos excitons (responsáveis por F e seus agregados) e o seu aprisionamento pelas vacâncias deixadas pelos íons de lítio.

Assumindo que os defeitos são criados ao longo de um cilindro com raio  $r$  em torno do caminho do íon e como a posição de impacto do íon na amostra é aleatória, estatisticamente espera-se que a absorvância associada aos defeitos cresça com a fluência ( $\Phi$ ) como:

$$A = A_{sat} (1 - e^{-\pi^2 \phi}) = A_{sat} (1 - e^{-\sigma \phi}) \quad (11)$$

onde  $\sigma$  é a área efetiva de formação dos defeitos em torno da trilha do íon, ou a seção de choque de formação dos defeitos e  $A_{sat}$  é a absorvância máxima que corresponde ao número máximo de centros de cor criado em cada impacto iônico. O  $\sigma$  representa também a probabilidade de geração de um determinado tipo de defeito ou estrutura. A expressão (11) indica basicamente o efeito da sobreposição das áreas modificadas pelos íons. Em fluências altas a probabilidade de certo íon

atingir uma zona ainda não modificada da amostra diminui, fazendo com que haja sobreposição das trilhas e que o valor de  $A$  tenda assintoticamente para o valor de  $A_{sat}$ . As linhas sólidas na Figura 13 mostram ajustes da equação (11) aos dados obtidos. Observa-se que o crescimento dos centros - F,  $F_2$  e colóides são bem ajustados pela lei estatística apresentada na equação (11). Contudo, os centros -  $F_3$  apresentam um comportamento linear, por razão dos valores obtidos representarem uma aproximação “lenta” da função exponencial (o início da curva exponencial é aproximadamente uma função linear). Ou seja, para valores pequenos de  $\sigma\Phi$ , se observa que:

$$1 - e^{-\sigma\phi} \approx 1 - (1 - \sigma\phi) = \sigma\phi \quad (12)$$

Isto significa que  $\sigma$  é pequeno para os  $F_3$ . Os valores para a seção de choque ( $\sigma$ ), obtidos para os centros -  $F_n$  e colóides são visualizados na Tabela 9. Constata-se que a produção de centro - F ocorre em um raio em torno do caminho do íon maior que os dos outros defeitos.

Tabela 9: Valores da seção de choque e do raio efetivo de modificação  $r_{ef} = \sqrt{\sigma/\pi}$ , obtidos por ajuste exponencial para defeitos gerados em LiF por íons de Au de 10 MeV.

<b>Defeito</b>	<b><math>\sigma</math> (<math>\times 10^{-14}</math> íon/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>r_{ef}</math> (nm)</b>	<b><math>A_{sat}</math></b>
Centro - F	$15 \pm 6$	2,2	1,04
Centro - $F_2$	$4,5 \pm 1,3$	1,2	1,49
Centro - $F_3$	$0,15 \pm 0,55$	0,2	0,85
Colóides	$2,6 \pm 0,7$	0,9	0,99

Os ajustes indicam que a região eficaz de criação de centros - F por íons de Au de 10 MeV é de 2,2 nm em torno do ponto de penetração dos íons. Os



centros –  $F_2$  e  $F_3$ , que requerem mais concentração de defeitos são formados em média em torno de regiões menores (1,2 nm e 0,2 nm, respectivamente). Este fato é esperado, considerando que a densidade de energia depositada pelos íons decai com  $\cong 1/r^2$ . A Figura 14 apresenta uma visão geométrica do raio efetivo dos principais defeitos gerados a partir da interação dos íons de Au de 10 MeV com o material.

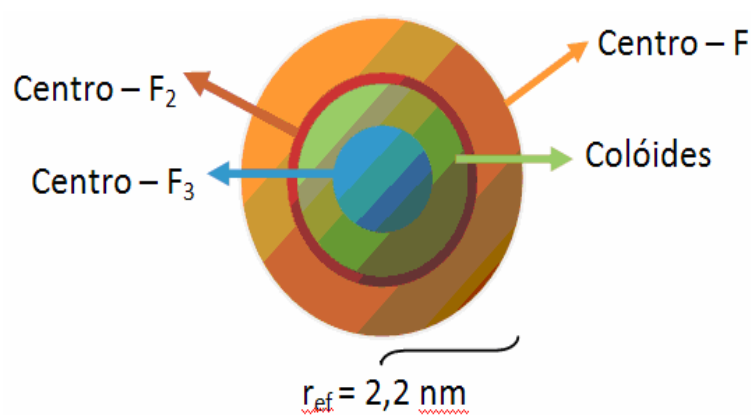


Figura 14 Desenho esquemático dos raios efetivos ( $r_{ef}$ ) dos principais defeitos gerados a partir da interação dos íons de Au de 10 MeV com o material.

Esses resultados obtidos para as energias intermediárias estão de acordo com dados obtidos experimentalmente para íons de alta energia. Para baixas fluências, segundo Schwartz et al. [31], o espectro óptico é dominado pela absorção de defeitos mais simples como centros – F e  $F_2$ , sem contribuições diretas de agregados mais complexos como centros –  $F_n$  ( $n = 3, 4$ ) e colóides metálicos. Com o aumento da fluência, as trilhas iônicas iniciam a sobreposição gerando a saturação dos centros – F e simultaneamente reduzindo este defeito. A redução na taxa de criação de centros – F a altas fluências pode ser atribuído a processos de recombinação e agregação pronunciada de outros defeitos mais

complexos na estrutura do LiF. O raio efetivo da zona de produção do centro – F, isto é a seção de choque  $\sigma_F$ , obtida do ajuste da Figura 13 é maior do que dos demais centros de cores. Quando ocorre a sobreposição destas trilhas, devido a altas doses uma fração significativa dos centros – F gerados recombina e formam centros –  $F_n$  ( $n = 2, 3, 4$ ) e agregados. Por razão dos elétrons e buracos moverem-se em pares (excitons), a concentração de defeitos gerados aumenta com o aumento da dose sobre o LiF. Para o regime de baixas fluências, a eficiência dos íons incidentes na recombinação de excitons e pares de Frenkel também são menores, reduzindo as mudanças estruturais no material irradiado.

#### 4.1.2 Efeito da energia na geração de defeitos em LiF

A Figura 15 apresenta o espectro de absorção (200 – 1100 nm) de amostras de LiF irradiadas com fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>, corrente de 100 nA/cm<sup>2</sup> e íons de energias entre 3 e 15 MeV. Como é possível observar, há um crescimento geral das bandas de absorção correspondentes aos centros F,  $F_2$ ,  $F_3$  e  $F_4$  bem como, dos colóides com o aumento da energia. Isso fica claro na Figura 16, que mostra o valor da absorbância na posição máxima das bandas em função da energia dos íons incidentes sobre o LiF. Os centros –  $F_2$ ,  $F_3$  e os colóides de lítio crescem de forma supralinear com o aumento da energia. Para centros –  $F_3$ , a absorbância varia pouco até aproximadamente 7 MeV. Acima de 9 MeV, a taxa de crescimento dos centros –  $F_3$  aumenta. O centro – F apresenta um crescimento com o aumento da energia, mas não foi possível fazer um ajuste adequado devido à dispersão de pontos.

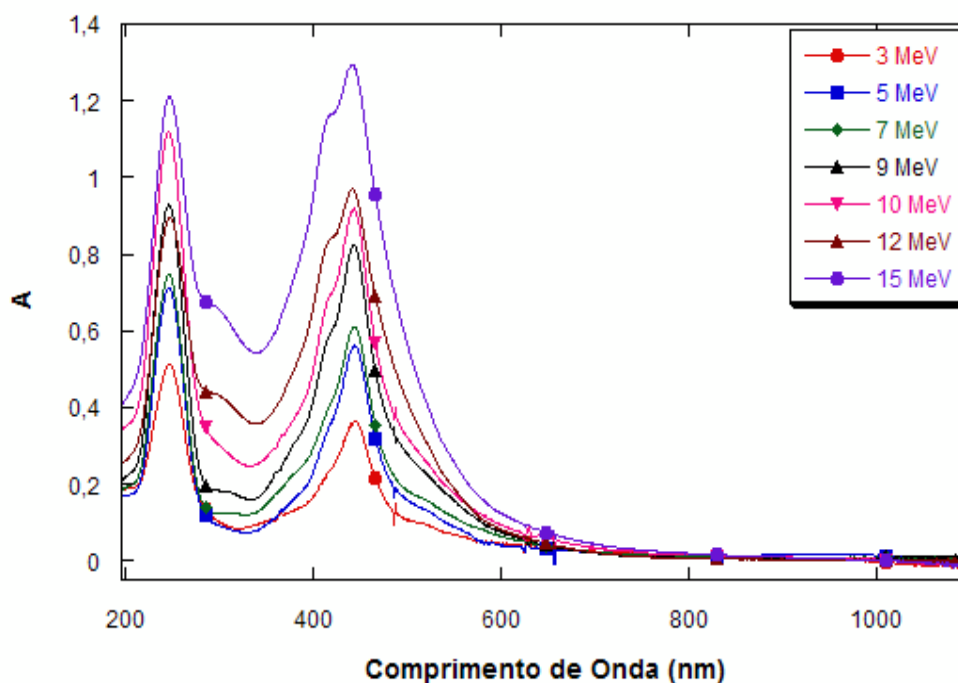


Figura 15 Espectro de absorção (UV-VIS) de amostras de LiF irradiadas com íons de diferentes energias e fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> para corrente de 100 nA/cm<sup>2</sup>.

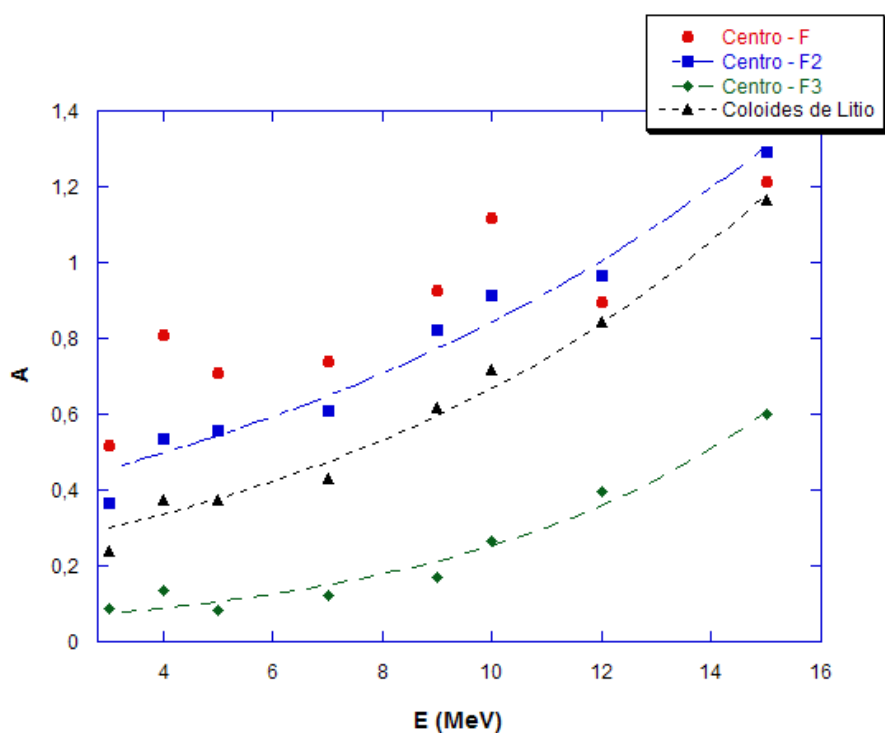


Figura 16 Absorbância de pico das bandas associadas aos centros F, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub> e colóides em amostras de LiF irradiadas com energias entre 3 e 15 MeV para fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> e corrente de 100 nA/cm<sup>2</sup>.

O comportamento observado nas Figuras 15 e 16 é esperado, pois com o aumento da energia sobre o material, aumenta o  $dE/dx$  e a influência do freamento eletrônico, bem como a energia média dos elétrons secundários. O aumento da energia dos elétrons  $\delta$  acaba aumentando a probabilidade de geração, recombinação e agregação de centros –  $F_n$  e outras estruturas mais complexas. As bandas de absorção também aumentam com o aumento da energia dos íons incidentes, devido a maior penetração dos íons, o que aumenta o comprimento da região modificada.

De acordo com Lushchik et al. [24], a energia dos elétrons  $\delta$  formados por íons de energia próximas ou maiores que 10 MeV é suficiente não apenas para a criação de pares elétrons – lacunas e excitons aniônicos, mas também para excitação de íons de lítio. Ainda, de acordo com Schwartz et al. [33], estes elétrons  $\delta$  que apresentam energia próxima de 100 eV (presentes de  $E > 10$  MeV), gerando excitons catiônicos que são capazes de gerar através do seu decaimento de três a quatro centros – F que formarão agregados.

Observa-se, para energias entre 5 e 10 MeV que as bandas associadas aos centros – F e agregados ( $F_n$ ) apresentam uma intensidade similar. Este comportamento é diferente do encontrado quando os íons têm energias da ordem de GeVs. Neste caso, há mesmos defeitos apresentam uma geração de centros – F muito superior a seus agregados. A penetração de íons de energia igual ou superior a 10 MeV em amostras de LiF, geram mudanças profundas na sua estrutura. O efeito cascata dos elétrons  $\delta$  no cristal, desencadeado por íons de alta energia, provoca além de alterações na coloração, por exemplo, variações nas propriedades elétricas do material.

#### 4.1.3 Efeito da corrente na produção de defeitos

Esta seção discute o ponto de maior interesse neste trabalho, que é a influência da taxa de dose ou corrente iônica na geração de centros –  $F_n$  e agregados em LiF. Farei a análise do efeito da corrente para baixas e altas fluências, finalizando com uma comparação destes mesmos efeitos para energias de 5 e 15 MeV.

Em geral, quando estudei os efeitos induzidos pela radiação em um material, assume-se que apenas a fluência ou dose e o poder de freamento  $dE/dx$  (que determinam a energia total depositada pelos íons) são determinantes na produção dos efeitos gerados pela radiação. A corrente altera apenas o tempo de irradiação, mas não a energia total depositada. Logo, possíveis efeitos de corrente, em primeira instância, são desconsiderados. Se efeitos de corrente são observados, isso é um claro indício de efeitos sinérgicos entre eventos induzidos por íons subsequentes que atingem o material.

A Figura 17 apresenta o espectro de absorção para amostras irradiadas com íons de 5 MeV, onde as correntes aplicadas variaram entre 1 e 200 nA/cm<sup>2</sup>. Na Figura 17 (a) todos os espectros tem a mesma fluência fixada em  $5 \times 10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup>. Na Figura 17 (b) a fluência é de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>. Analisando ambos os espectros, observa-se que para baixas fluências (Figura 17 (a)) a taxa de dose (ou corrente aplicada) praticamente não influencia na produção dos defeitos. Nesse caso, a lei da reciprocidade (o efeito depende apenas do produto da intensidade pela duração da irradiação) é válida. Para baixas fluências, nenhum efeito de sobreposição espacial das trilhas iônicas deve ocorrer, pois a distância média entre

as trilhas vizinhas é grande. Por isso, era esperada a observação de um efeito desprezível da corrente de implantação.

No entanto, para altas fluências (Figura 17 (b)), observa-se claramente um forte efeito da corrente. Para amostra irradiada com corrente de  $210 \text{ nA/cm}^2$  a absorção referente aos centros  $-F$  tem aumento próximo a 100 %, quando comparada a uma irradiação realizada sob  $5 \text{ nA/cm}^2$ . Um efeito similar é observado para centros  $-F_2$  e colóides de lítio.

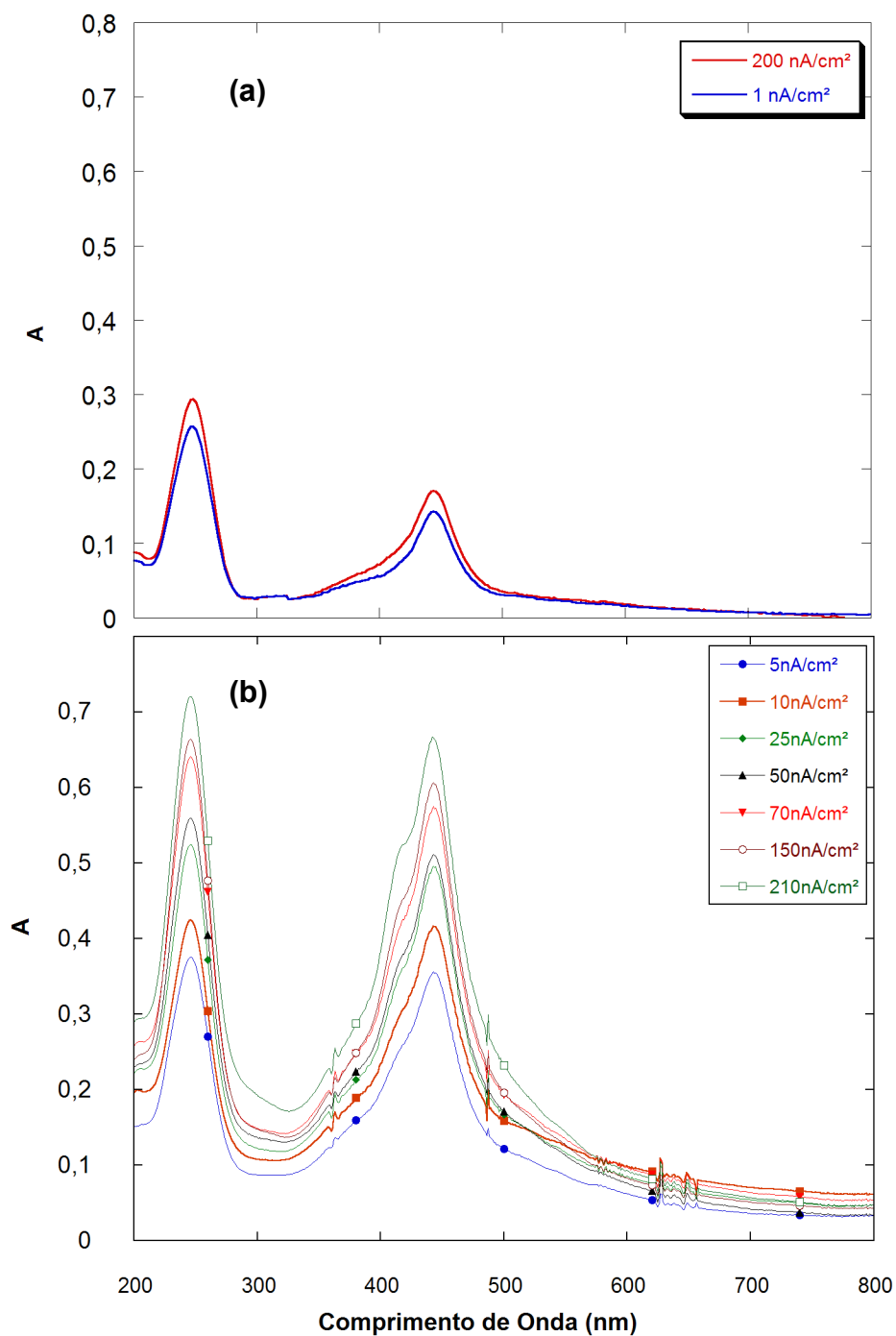


Figura 17 Espectro de absorção (UV – VIS) de LiF irradiado com íons de 5 MeV: (a) fluência de  $5 \times 10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup> para correntes de 1 e 200 nA/cm<sup>2</sup>; (b) fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> para correntes entre 1 e 210 nA/cm<sup>2</sup>.

O efeito da corrente também foi observado para irradiações realizadas com altas energias e fluência fixa. A Figura 18 apresenta o espectro de LiF irradiado com íons de 15 MeV (Au) e fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>. As correntes aplicadas sobre as amostras variaram entre 6,25 e 150 nA/cm<sup>2</sup>. O comportamento é qualitativamente similar ao observado para energia de 5 MeV.

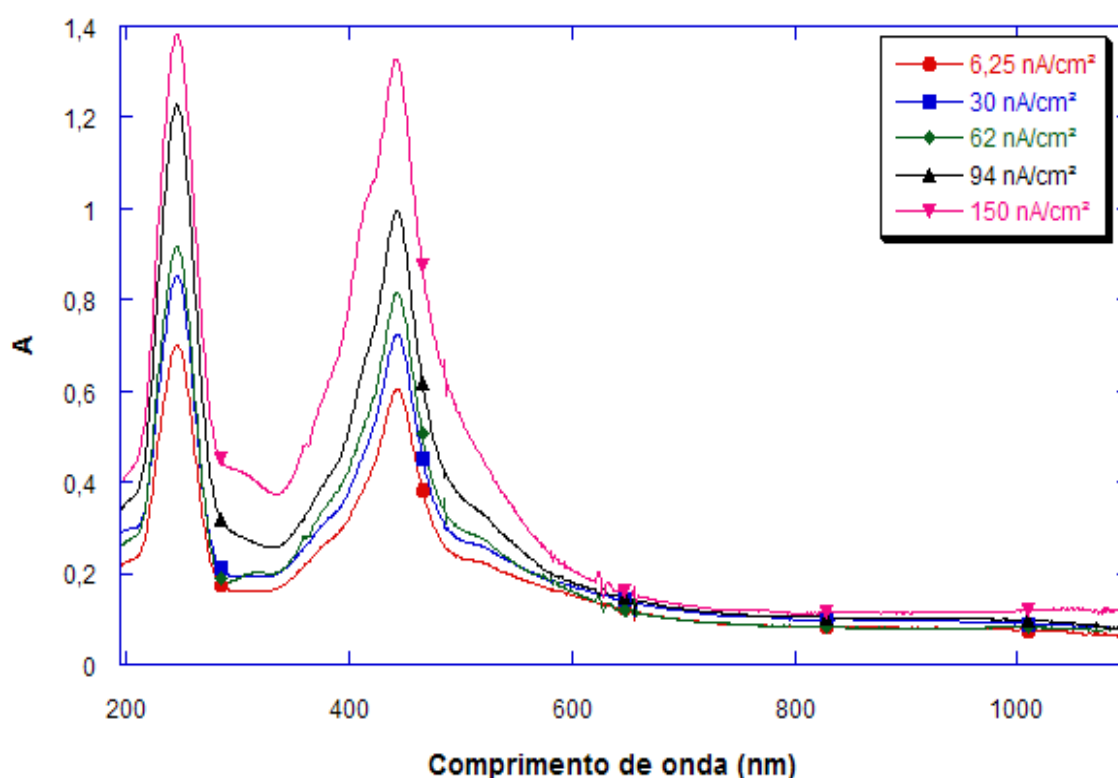


Figura 18 Espectro de absorção (200 – 1100 nm) de amostras de LiF irradiadas com energia de 15 MeV, fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> e diferentes correntes.

Na Figura 19, pode observar mais detalhadamente a dependência quantitativa da absorbância dos defeitos em LiF com a corrente. A Figura 19 mostra a absorbância de pico das bandas associadas aos principais defeitos observados na Figura 17 (b) em função da corrente iônica. Verificam-se que os



centros – F e F<sub>2</sub>, para correntes até próximo a 60 nA/cm<sup>2</sup>, apresentam um aumento significativo na formação de defeitos. Para correntes mais altas o efeito diminui e o crescimento torna-se mais lento. No caso do centro – F<sub>3</sub>, a geração de defeitos cresce de forma lenta e constante para todos os valores de corrente.

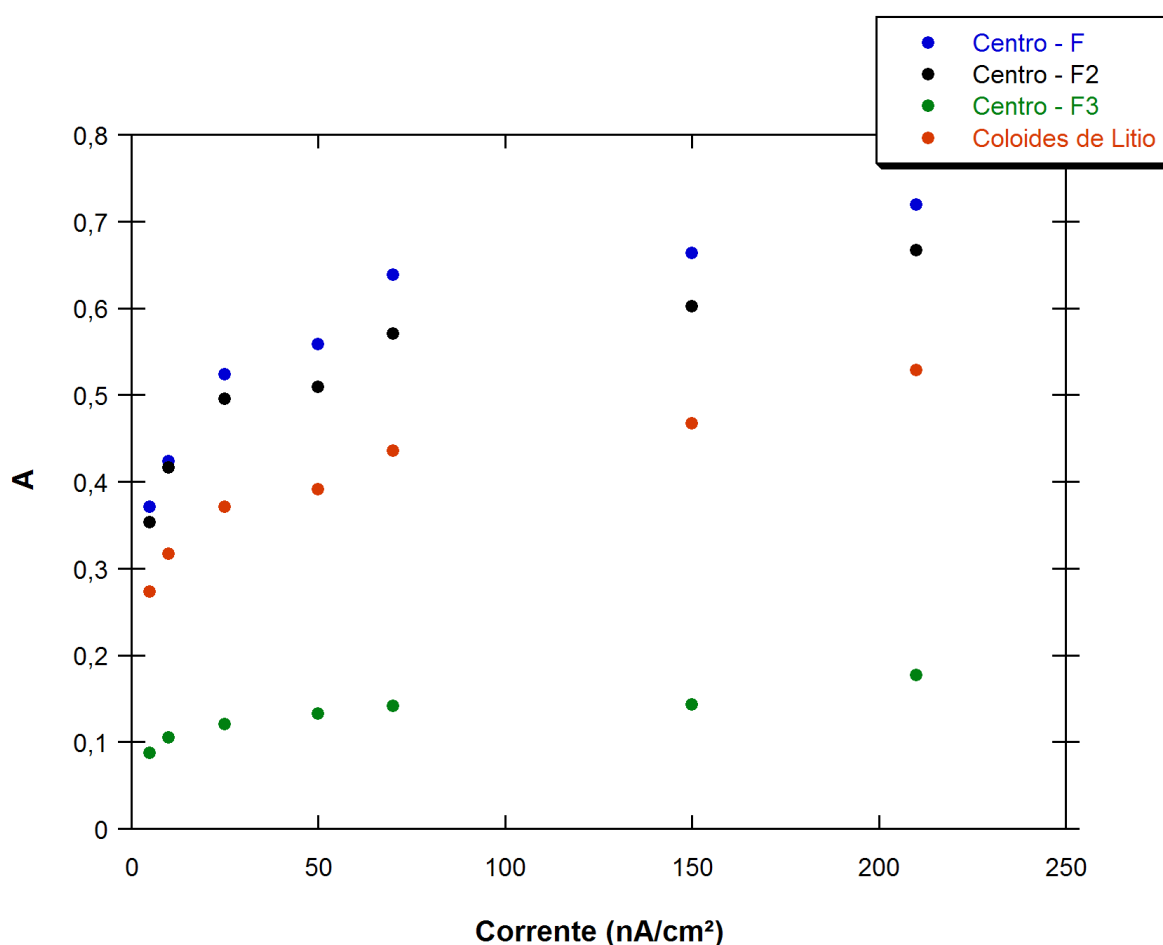


Figura 19 Absorbância de pico das bandas associadas aos centros F, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub> e colóides para LiF irradiado com íons de Au de 5 MeV, fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> e corrente iônica entre 5 e 210 nA/cm<sup>2</sup>.

Como mencionado anteriormente que para baixas fluências aplicada sobre amostras de LiF, a corrente de implantação tem pouco efeito na geração de danos.

Isto se deve fundamentalmente ao fato do número de trilhas iônicas formadas durante a irradiação ser relativamente pequeno e, portanto com distribuição espaçada. A probabilidade de geração de defeitos ou recombinação dos mesmos devido à introdução de trilhas vizinhas fica nesse caso reduzida. Já, para fluências altas, é verificada a influência da corrente nas bandas características de cada defeito. A presença de um efeito de taxa de dose indica que o tempo de irradiação é um fator importante a ser analisado. Este fato está relacionado com o “overlap” ou sobreposição espacial e temporal das trilhas iônicas. Ou seja, para fluências e correntes altas, há um grande número de íons interagindo sobre uma mesma área num curto espaço de tempo.

Por exemplo, para uma corrente de  $5 \text{ nA/cm}^2$  foi necessário um tempo aproximado de 200 minutos para alcançar a fluência final, enquanto que para  $210 \text{ nA/cm}^2$ , apenas de 5 minutos. Isto significa que o tempo médio de incidência entre dois íons consecutivos que atingem a amostra é quase 100 vezes maior nas correntes mais altas. Se os processos de geração de defeitos, em torno da trilha iônica (recombinação, difusão) estão ainda ativos quando da chegada de um outro íon numa região próxima, os defeitos primários gerados em cada trilha poderão interagir, modificando a dinâmica de recombinação dos defeitos primários e, conseqüentemente, os produtos finais gerados. Naturalmente, a probabilidade de duas ou mais trilhas interagirem é proporcional à área efetiva de criação de danos ao redor da trilha.

Vi da análise do efeito da fluência que o raio efetivo de criação de centro – F, por exemplo, para uma energia de 10 MeV é em torno de 2,2 nm. Isso nos dá uma estimativa inicial da distância típica entre duas trilhas para que as mesmas possam interagir e nos permite entender porque os efeitos de corrente são

desprezíveis em baixas fluências. Por exemplo, se cada um dos íons incidentes atingisse a amostra numa posição ordenada e regular, ponto a ponto ao longo da superfície da amostra e “pintasse” uma célula de área  $\sigma$  para cada impacto, uma fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> preencheria uma área de 1 cm<sup>2</sup> com células de

$$\sigma = \frac{1}{\phi} = 2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \quad (12)$$

Isto resultaria numa distância média entre os centros dos impactos de

$$2r \cong 2\sqrt{\sigma/\pi} = 1,6 \text{ nm} \quad (13)$$

menor que o raio efetivo de geração dos centros – F de 2,2 nm. Fica claro, portanto que para fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> a condição necessária para observar efeito da corrente (sobreposição espacial das trilhas) de fato ocorre.

O aumento da criação de centros de cores com a corrente em fluências altas pode ser explicado considerando a cinética de formação dos centros - F e H (intersticiais) [34]. Na temperatura ambiente, a recombinação de centros - F com H é determinada de forma predominante pela alta mobilidade dos centros – H [34]. Os centros – F não são móveis até temperatura próxima a 500 K tendo, portanto difusão muito baixa nas nossas condições de irradiação.

Em altas fluências e correntes, a aniquilação dos centros – H nas imperfeições da rede pode ser desprezada e a concentração de H,  $N_H$  é alta. Nessas condições, a interação entre centros – H ocorre, formando defeitos mais complexos e diminuindo o número de centros – H livres, capazes de se recombinar com os centros – F. Portanto, pode-se assumir que  $N_F \gg N_H$  em altas fluências e a cinética de formação dos centros – F e H pode ser aproximada por [34]:

$$\frac{dN_F}{dt} = k\varphi - R_{HF} N_F N_H^2 \quad (13)$$

e

$$\frac{dN_H}{dt} = k\varphi - R_{HF} N_F N_H - R_{HH} N_H^2 \quad (14)$$

Onde  $k$  é o número médio de pares de Frenkel criados por unidade de comprimento e por íon [ $\text{íons}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ], enquanto que  $\varphi$  é o fluxo de íons por unidade de área [ $\text{íons}/\text{cm}^2\text{s}$ ]. As variáveis  $R_{HF}$  e  $R_{HH}$  são, respectivamente, as taxas de recombinações entre centros – F e H e centros – H e H.

Devido à alta mobilidade dos centros – H a temperatura ambiente, a concentração de H atinge é um valor estacionário rapidamente, de modo que

$\frac{dN_H}{dt} = 0$  na equação (14). Portanto a equação para  $N_H$  é uma relação quadrática

simples cuja solução é:

$$N_H = \frac{R_{HF} N_F}{2R_{HH}} \left( \sqrt{1 + \frac{4R_{HH} k\varphi}{(R_{HF} N_F)^2}} - 1 \right) \cong \frac{k\varphi}{R_{HF} N_F} \left( 1 - \frac{R_{HH} k\varphi}{(R_{HF} N_F)^2} \right) \quad (15)$$

A aproximação em (15) é obtida tomando os três primeiros termos da expansão da raiz. Substituindo a equação (15) na (13), após a integração da equação diferencial se obtém:

$$N_F = \left( \frac{3R_{HH} k\varphi}{R_{HF}^2} (k\varphi)^2 t \right)^{1/3} \quad (15)$$

Dado que a fluência  $\phi = \varphi t$  obtém-se:

---

<sup>2</sup> Como F são praticamente imóveis nas temperaturas envolvidas, assumiu-se que  $R_{FF} \rightarrow 0$ .

$$N_F = \left( \frac{3R_{HH}k\phi}{R_{HF}^2} \phi \right)^{1/3} \quad (16)$$

Como o fluxo é proporcional a corrente iônica tem-se que o crescimento dos centros –F predito pela teoria cinética acima cresce com a raiz cúbica da corrente ou  $(i)^{1/3}$ . Este resultado esta em bom acordo com os resultados experimentais da Figura 19. Na análise em questão não se levou em conta outros defeitos mais complexos. Contudo, devido ao fato de que a formação de  $F_2$  depende da concentração de centros – F espera-se que os outros agregados também a apresentem em primeira aproximação dependência com  $(i)^{1/3}$ .

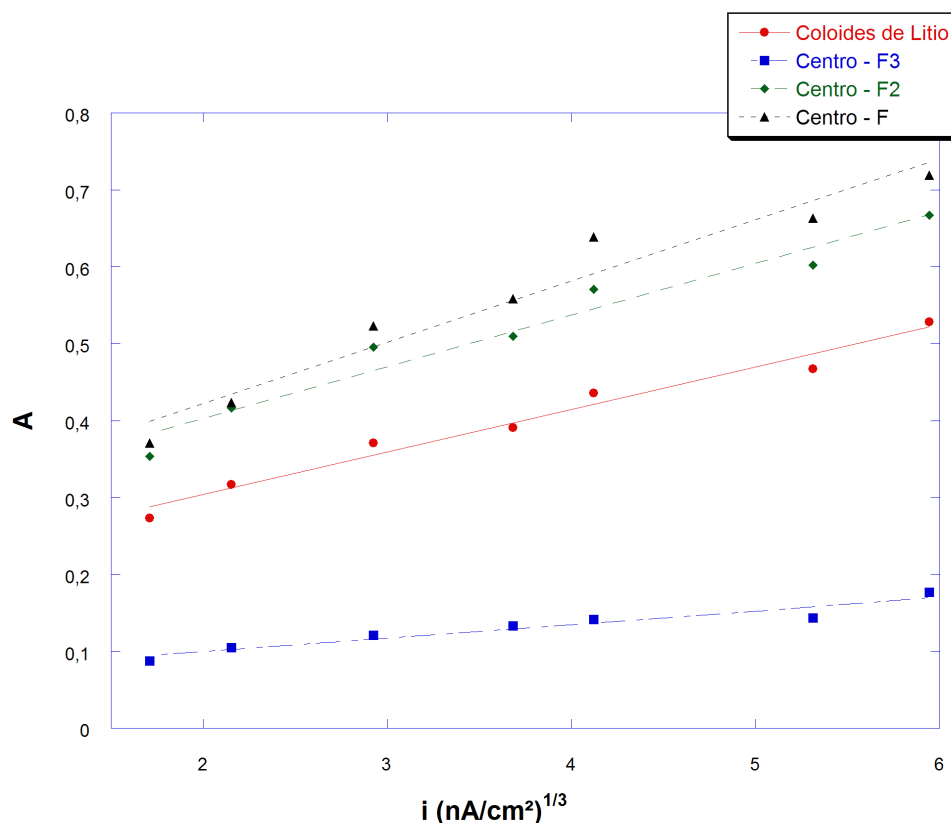


Figura 20 Absorvância de pico das bandas associadas aos centros F,  $F_2$ ,  $F_3$  e colóides para LiF irradiado com íons de Au de 5 MeV, fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> em relação a  $(i)^{1/3}$ .

As linhas sólidas na Figura 20 são curvas de ajustes que supõem uma dependência da concentração de defeitos proporcional a  $\sqrt[3]{i}$ .

Apesar do bom acordo dos dados com a teoria simples apresentada, devo, contudo, apontar uma outra causa importante que pode contribuir para o efeito de corrente observado. Os choques freqüentes dos íons com o LiF em correntes altas, além de produzir defeitos mais complexos podem produzir aquecimento local, devido a dissipação da energia depositada. Este aquecimento por sua vez, pode ser um facilitador para possíveis recombinações e aniquilações dos centros de cores que são processos ativados por difusão. Para verificar se este efeito é importante, amostras de LiF foram irradiadas com um sistema de refrigeração com fluxo de água constante, mantendo a temperatura em 16°C durante toda implantação.

A Figura 21 mostra o resultado dessas medidas realizadas em amostras irradiadas com íons de 15 MeV e fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>. As correntes aplicadas foram de 62, 94 e 150 nA/cm<sup>2</sup>. Note que na Figura 18 o mesmo é mostrado para amostras que não foram refrigeradas. É observado que mesmo nas amostras resfriadas, o efeito da taxa de dose nos defeitos criados permanece.

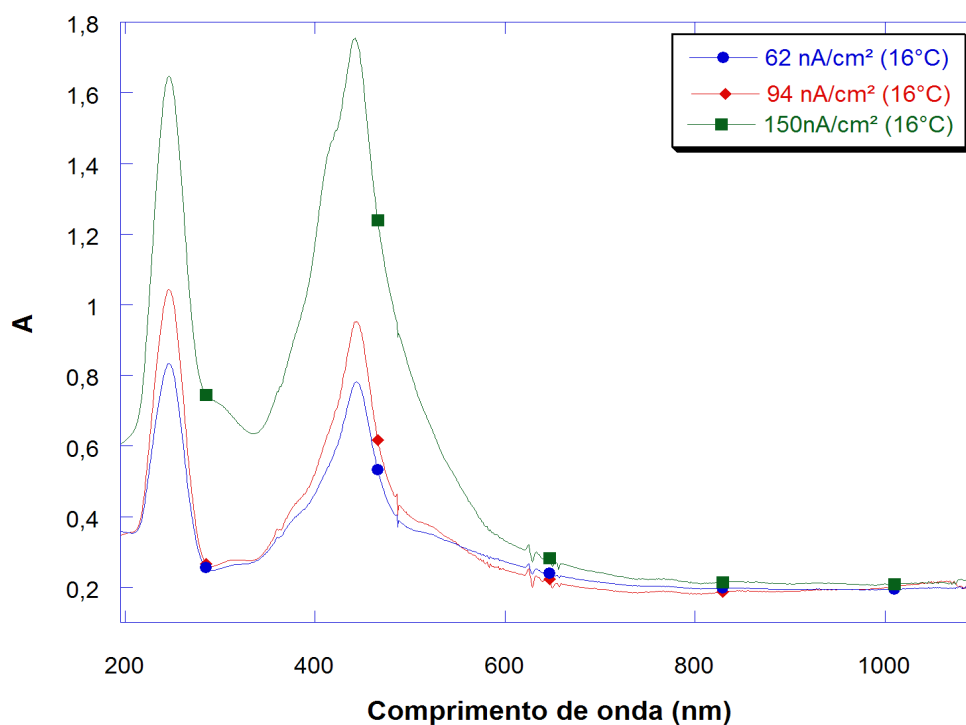


Figura 21 Espectro de absorção (200 – 1100 nm) de amostras de LiF irradiadas com energia de 15 MeV para fluência de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> e corrente variável. Todas as amostras foram resfriadas a uma temperatura de  $\approx 16^\circ\text{C}$ .

A Figura 22 compara individualmente os espectros para corrente, com e sem refrigeração. Nas Figuras 22 (a) e (b), as amostras não refrigeradas apresentaram uma absorbância levemente maior do que as resfriadas. Isto se deve ao fato da difusão de alguns defeitos gerados se recombinarem mais facilmente com a variação da temperatura, como é o caso dos centros – H. Desta forma, centros – F que apresentam baixa mobilidade na rede se sobressaem sendo visualizados com um pico de absorbância maior.

Para o intervalo de temperatura comparado na Figura 21, o efeito na recombinação dos danos é pequeno, mas existe. Já na Figura 22 (c), que mostra

os espectros das amostras irradiadas com altas correntes, ocorre um comportamento inverso. Para altas correntes, a temperatura influencia na mobilidade dos defeitos e aparentemente reduz os picos de absorbância (i.e. favorece recombinação).

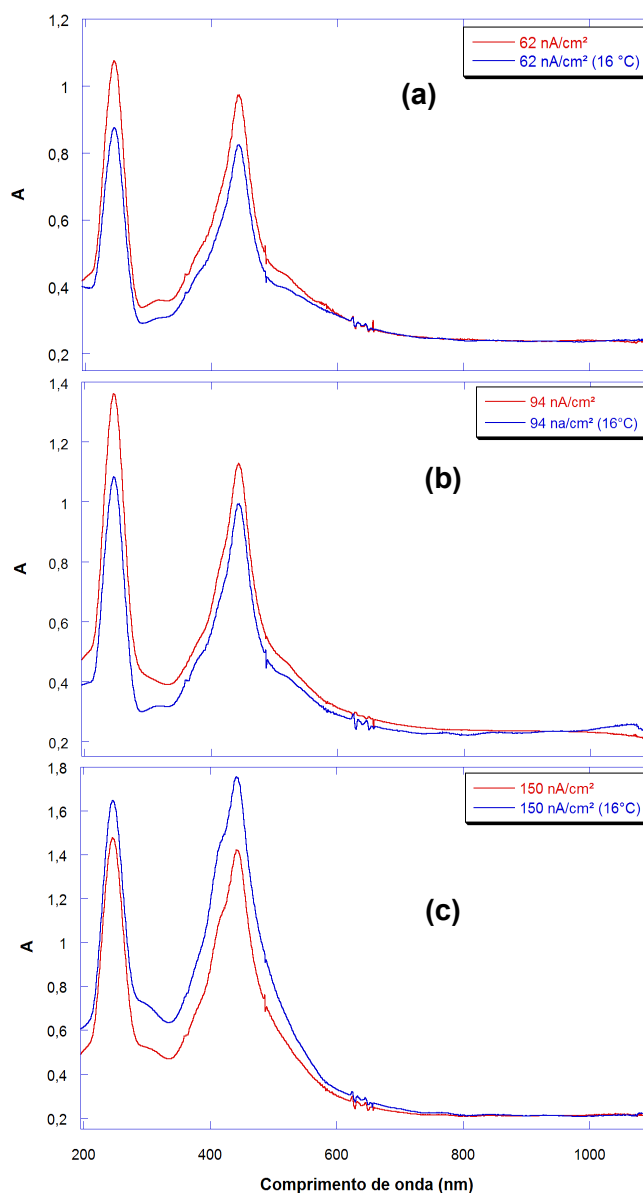


Figura 22 Comparação do espectro de absorção (200 – 1100 nm) de amostras de LiF irradiadas com íons de Au de 15 MeV em estado normal e resfriadas, dose de  $5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup> para correntes de: (a) 62 nA/cm<sup>2</sup>; (b) 94 nA/cm<sup>2</sup>; (c) 150 nA/cm<sup>2</sup>.



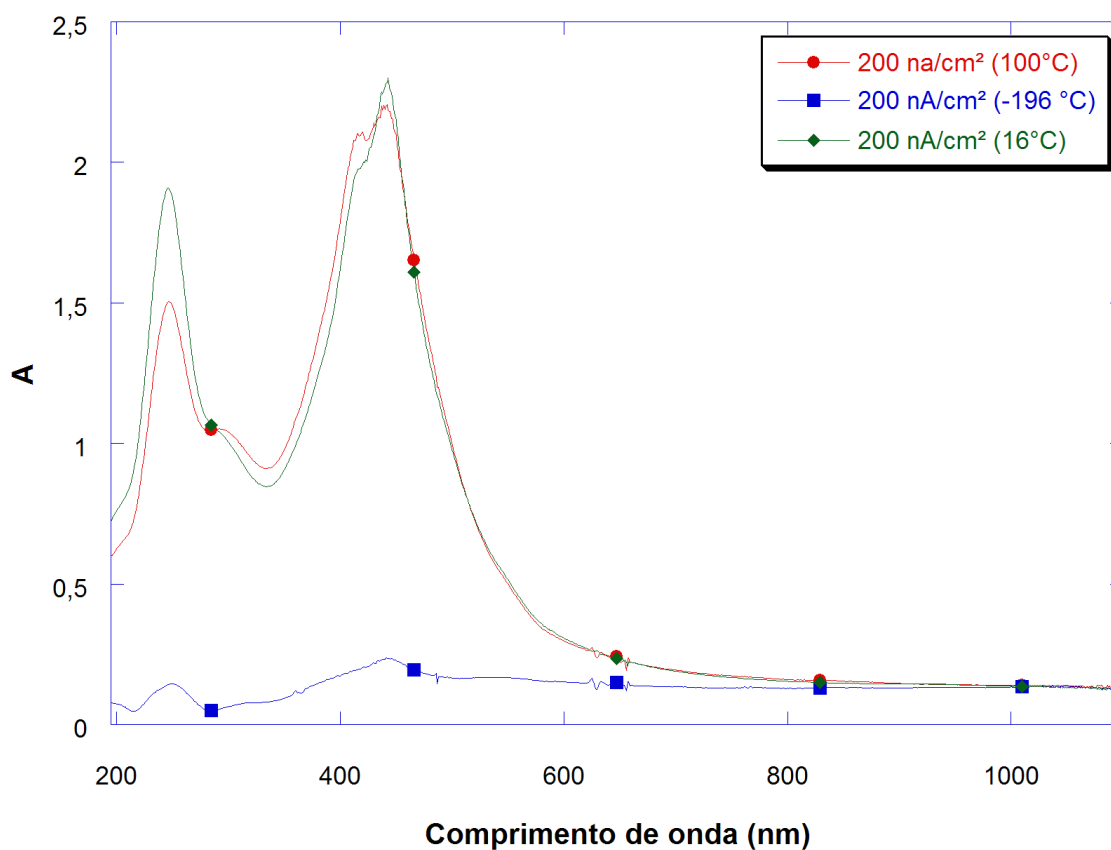


Figura 23 Espectro de absorção (UV-VIS) de amostras de LiF irradiadas com energia de 10 MeV para fluência de  $2 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup> e corrente de 200 nA/cm<sup>2</sup>.

Foi realizado um último teste para o efeito da temperatura no qual amostras tiveram as temperaturas propositalmente variadas durante a irradiação. A Figura 23 representa a análise de amostras de LiF irradiadas com energia de 10 MeV, fluência de  $2 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup> e corrente de 200 nA/cm<sup>2</sup> em três temperaturas diferentes (-196°C, 16°C e 100 °C). Para alcançar uma temperatura de -196°C, a amostra foi resfriada por um sistema com nitrogênio líquido. Nessa temperatura os precursores (excitons e pares de Frenkel) dos centros – F e agregados são

gerados, mas não apresentam mobilidade na rede cristalina. Sendo assim, a recombinação dos pares de Frenkel fica muito mais provável e devido a sua proximidade a geração de defeitos no LiF torna-se mínima.

Por outro lado, quando a amostra é aquecida a 100°C, há uma pequena redução nos centros –  $F_n$  e agregados, resultado de possíveis recombinações dos defeitos gerados devido a grande mobilidade. Com o incremento da temperatura tanto centros – F quanto H têm maior facilidade de se reorganizarem na rede. Os efeitos do aquecimento foram apenas rapidamente abordados neste trabalho e merecem um estudo mais detalhado em trabalhos futuros.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, feixe de íons de Au com energias entre 3 a 15 MeV foram utilizados para irradiar amostras de LiF. Diferentes energias, fluências de irradiação e corrente iônicas foram testadas, a fim de avaliar o efeitos de tais parâmetros na geração de defeitos em LiF como os centros – F e colóides metálicos.

Num primeiro momento estudou-se o efeito da fluência sobre o LiF analisando a geração de centros – F e agregados. Para baixas fluências, a banda F é a que apresenta a maior absorção, enquanto que para altas fluências a situação se inverte e os centros – F<sub>2</sub> dominam o espectro. Em fluências altas a probabilidade de certo íon atingir uma zona ainda não modificada da amostra diminui, fazendo com que haja sobreposição das trilhas e que o valor da absorção tenda assintoticamente para um valor de saturação. Constatou-se que a produção de centros – F ocorre num raio em torno do caminho do íon maior que os dos outros defeitos. A região eficaz de criação de centros – F por íons de Au de 10 MeV é de 2,2 nm em torno do ponto de penetração dos íons. Os centros – F<sub>2</sub> e F<sub>3</sub>, que requerem mais concentração de defeitos são formados em média em torno de regiões menores (1,2 nm e 0,2 nm, respectivamente). A redução na taxa de

criação de centros – F a altas fluências pode ser atribuído a processos de recombinação e agregação pronunciada de outros defeitos mais complexos na estrutura do LiF.

Num segundo momento foi estudado a influência da energia na produção de defeitos em cristais de LiF no intervalo de energia entre 3 e 15 MeV. Há um crescimento geral das bandas de absorção correspondentes aos centros F, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub> e F<sub>4</sub> bem como, dos colóides com o aumento da energia. O aumento da energia sobre o material, aumenta o dE/dx e a influência do freamento eletrônico, bem como a energia média dos elétrons secundários ( $\delta$ ). O aumento da energia dos elétrons  $\delta$  acaba aumentando a probabilidade de geração, recombinação e agregação de centros – F<sub>n</sub> e outras estruturas mais complexas. As bandas de absorção também aumentam com o aumento da energia dos íons incidentes, devido a maior penetração dos íons, o que aumenta o comprimento da região modificada.

Em um terceiro momento foi analisada a influência da taxa de dose ou corrente iônica na geração de centros de cores em LiF. A corrente altera apenas o tempo de irradiação, mas não a energia total depositada. Logo, quando efeitos de corrente são observados, isso é um claro indício de efeitos sinérgicos entre eventos induzidos por íons subseqüentes que atingem o material. Observa-se que para baixas fluências a taxa de dose (ou corrente aplicada) praticamente não influencia na produção dos defeitos. Neste caso nenhum efeito de sobreposição espacial das trilhas iônicas deve ocorrer, pois a distância média entre as trilhas vizinhas é grande. No entanto, para altas fluências observa-se claramente um forte efeito da corrente sobre a produção de defeitos no LiF. Este fato está relacionado com o “overlap” ou sobreposição espacial e temporal das trilhas iônicas. Se os

processos de geração de defeitos, em torno da trilha iônica (recombinação, difusão) estão ainda ativos quando da chegada de um outro íon numa região próxima, os defeitos primários gerados em cada trilha poderão interagir, modificando a dinâmica de combinação e, conseqüentemente, os produtos finais gerados. Foi mostrado que o aumento da concentração de centros –  $F_n$  é proporcional a  $(i)^{1/3}$ . Esta dependência pode ser obtida teoricamente analisando a cinética de formação e recombinação de centros F e H no LiF.

Os choques freqüentes dos íons com o LiF em correntes altas, além de produzir defeitos mais complexos e dominantes, podem produzir aquecimento local devido a dissipação de energia depositada. Este aquecimento por sua vez, pode ser um facilitador para possíveis recombinações e aniquilações dos centros de cores que são processos ativados por difusão. Contudo, foi observado que mesmo para as amostras resfriadas, o efeito da taxa de dose nos defeitos criados permanece.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] K. SCHWARTZ, C. TRAUTMANN, A.S. EL-SAID, R. NEUMANN, M. TOULEMONDE, K. KNOLLE. Color-center creation in LiF under irradiation with swift heavy ions: Dependence on energy loss and fluence. **Physical Review B** 70, 184104 (2004).

[2] K. SCHWARTZ. Electronic excitations and defect creation in LiF crystals. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 107, pp 128 – 132 (1996).

[3] A. PEREZ, E. BALANZAT, J. DURAL. Experimental study of point – defect creation in high – energy heavy – ion tracks. **Physic Review B** Vol. 41,n° 7 pp. 3943 - 3950 (1990).

[4] K. SCHWARTZ, C. TRAUTMANN, T. STECKENREITER, O. GEIB, M. KRÄMER. Damage and track morphology in LiF crystals irradiated with GeV ions. **Physic Review B** Vol. 58, n° 17 pp.11232 - 11239 (1998).

[5] C. KITTEL. **Introduction to Solid State Physics** – Sixth Edition Wiley (1986).

[6] Almaz Optics, Inc. <http://www.almazoptics.com/LiF.htmok>

[7] W. BRANT, M. KITAGAWA. Effective stopping-power charges of swift ions in condensed matter. **Physical Review B**. Vol. 25 N° 9, pp. 5631-5637 (1982).

[8] Apostila Mosfet: Modelos e Tecnologias. Disponível em [www.dsc.ufcg.edu.br/~elmar/uE/apos.doc](http://www.dsc.ufcg.edu.br/~elmar/uE/apos.doc)

[9] K. SCHWARZ. Heavy Induced Damage in LiF Crystals. **RAU Scientific Report: Computer Modeling & New Technologies**, Vol. 2 pp. 2 – 14 (1998).

[10] KALEIDAGRAPH - *Graphic Program*. Disponível em: [www.download.com/KaleidaGraph/3000-2202\\_4-10772755.html](http://www.download.com/KaleidaGraph/3000-2202_4-10772755.html)

[11] SRIM - "*Stopping and Range of Ions in Matter*". Disponível em: [www.srim.org/#SRIM](http://www.srim.org/#SRIM)

[12] A. CHATTERJEE, J.L. MAGEE. Relationship of the track structure of heavy particles to the physical distribution and chemical effects of radicals. **Sixth Symposium on Microdosimetry**, Brussels: J. Booz and H. Ebert. 1978.

[13] C. TRAUTMANN, M. TOULEMONDE, K. SCHWARTZ, J.M. COSTANTINI, A. MÜLLER. Damage structure in the ionic crystal LiF irradiated with swift heavy ions. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 164 – 165, pp. 365 – 376 (2000).

[14] R. L. FLEISCHER, P. BUFORD, P. R. M. WALKER. **Nuclear Tracks in Solids**. University of California Press London (1975).

[15] T. A. TOMBRELLO. Predicting latent track dimensions. **Nuclear Instruments Methods Phys. Res. B** Vol. 94, nº 4 pp. 424 – 428 (1994).

[16] S. KLAUMÜNZER. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 225, pp. 136 (2004).

[17] K. SCHWARTZ, C. TRAUTMANN, R. NEUMANN. Electronic excitations and heavy ion induced processes in ionic crystals. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 209, pp. 73 – 84 (2003).

[18] R. L. FLEISCHER, P. BUFORD, P. WOODS. Nuclear Particle track Identification in Inorganics Solids. **Physical Review B** 188, N° 2, pp 563 – 567 (1969).

[19] W. K. Chu. Energy loss of charged particles. In: THOMAS, J. P., CACHARD, A. (Eds.) **Material Characterization Using Ions Beams**. New York: Plenum Press (1978).

[20] N. ITOH, K. TANIMURA. Radiation Effects in Ionic Solids. **Radiation effects in Insulators** Vol. 3, pp. 435 – 453 (1985).

[21] J. FRENKEL. On the transformation of light into heat in solids II. **Physics Review** 37, 1276 - 1294 (1931).

[22] K. SCHWARTZ. Excitons and Radiation Damage in Alkali Halides. **RAU Scientific Reports & Solids State**, Vol. 1 pp 3 – 14 (2003).

[23] N. ITOH, K. TANIMURA. Formation of interstitial – vancancy pairs by electronic excitations in pure ionic crystals. **Journal of Physics – Chemistry in Solids** 51, 717 – 735 (1990).

[24] A. LUSHCHIK, et al. Creation of nanosize defects in LiF crystals under 5 – and 10 MeV Au ion irradiation at room temperature. **Physical Review B** 76, 054114 pp 1 - 10 (2007).

[25] J. S. BLAKEMORE. **Solid State Physics**. W. B. Saunders Company, Florida, 66 - 67 (1969).

[26] C. TRAUTMANN, M. TOULEMONDE, K. SCHWARTZ, J.M. COSTANTINI, A. MÜLLER. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 164-165, pp. 365-376 (2000).



[27] G. BALDACHINNI, F. BONFIGLI, F. MENCHINI, R.M. MONTEREAL. High concentrations of color centers in heavily irradiated LiF crystals. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, n° 191 pp. 216 – 220 (2002).

[28] M. KUMAR, et al.. Swift heavy ion induced structural and optical modifications in LiF thin films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, n° 38 pp. 637 – 641 (2005).

[29] Manual do Espectrofotômetro Modelo Agilent HP 8453. Disponível em: [www.chem.agilent.com/script/generic.asp?IPage=3008indcol=N&prodcod=Y](http://www.chem.agilent.com/script/generic.asp?IPage=3008indcol=N&prodcod=Y)

[30] C.TRAUTMANN, K.SCHWARTZ, J.M.CONSTANTINI, T.STECKENREITER,M. TOULEMONDE. Radiation defects in Lithium Fluorine induced by heavy ions. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, n° 146 367 – 378 (1998).

[31] C. TRAUTMANN, M. TOULEMONDE, M. CONSTANTINI, J. J. GROB, K.SCHWARTZ. Swelling effects in Lithium Fluorine induced by swift heavy ions. **Physical Review B**, n°

[32] K.SCHWARTZ. Excitons and radiation damage in Alkali Halides. **Scientific Reports & Solid State Electronics and Technologies**, Vol. 1, pp. 3 – 13 (1996).

[33] K. SCHWARTZ. Heavy ion induced damage in LiF crystals. **Computer Modeling & Technologies**, Vol. 02, pp. 5 – 14 (1998).

[34] K. Schwartz, M. V. Sorokin, A. Luschik, Ch. Lushchik, E. Vasil'chenko, R. Papaléo, D. de Souza, A. E. Volko, K. O. Voss, R. Neumann, C. Trautmann. Color center creation in LiF crystals irradiated with 5 and 10 MeV Au ions. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B – in print** (2008).

## 6 APÊNDICE

- **Artigo em fase de impressão – Nuclear Instruments in Physics Research B (NIMB)**

### **Color center creation in LiF crystals irradiated with 5-and 10-MeV Au ions**

K. Schwartz<sup>\*(1)</sup>, M. V. Sorokin<sup>(2)</sup>, A. Lushchik<sup>(3)</sup>, Ch. Lushchik<sup>(3)</sup>,  
E. Vasil'chenko<sup>(3)</sup>, R. Papaleo<sup>(4)</sup>, D. de Souza<sup>(4)</sup>, A. E. Volkov<sup>(2)</sup>,  
K.-O. Voss<sup>(1)</sup>, R. Neumann<sup>(1)</sup>, C. Trautmann<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> *GSI Darmstadt, Germany*

<sup>(2)</sup> *Russian Research Centre 'Kurchatov Institute', Moscow, Russia*

<sup>(3)</sup> *Institute of Physics, University of Tartu, Estonia*

<sup>(4)</sup> *Faculty of Physics – PUCRS, Av Ipiranga 6681 Porto Alegre – RS, Brasil*

#### **Abstract**

The peculiarities of defect creation in LiF crystals by irradiation with 5- and 10-MeV Au ions have been studied using optical spectroscopy. The crystals were irradiated at room temperature with fluences from  $1 \times 10^{12}$  to  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> at various beam current densities (1 to 200 nA/cm<sup>2</sup>). The short ion range in LiF allowed measurements for higher absorbed energy densities and high defect volume concentration. The efficiency of single F center and F<sub>n</sub> and larger aggregate creation depends drastically both on ion fluence and flux (beam current). Color center creation is less effective for 5-MeV Au ions than for 10-MeV Au ions, which produce  $\delta$  electrons with energies sufficient for creation of cation excitons (~62 eV). The peculiarities of color center accumulation in LiF crystals under MeV Au ion irradiation are considered taking into account the nonlinear kinetics of interstitials (H centers).

*PACS:* 61.82.Ms; 61.80.Jh; 61.80.Az

*Keywords:* Ionic crystals, Radiation damage, Color centers, Ion tracks,  $\delta$  electrons, Electronic excitations of the lattice

## 1. Introduction

In alkali halides and some other ionic crystals, the exciton mechanism of defect creation is much more efficient than elastic collisions [1 - 4]. This was also demonstrated for the irradiation with fast heavy ions of the energy between several hundreds MeV and GeV [5 – 7]. In this study we used Au ions with a lower energy of 5- and 10-MeV. The irradiation parameters at much lower energy in comparison with GeV ions are presented in Table 1. The maximum energy of the  $\delta$  electrons is only 55-110 eV and thus much lower than for GeV Au ions. Moreover, the energy of  $\delta$  electrons is close to the energy of the anion (13.5 eV) and cation ( $\sim 62$  eV) excitons responsible for defect creation by the exciton mechanism [9, 10]. The mean nuclear energy loss (elastic collisions,  $S_n$ ) for 5-MeV Au ions is larger than the mean electronic energy loss ( $S_e$ ) and for 10-MeV ions  $S_n \approx S_e$  (Table 1). Therefore, elastic collisions can influence the defect creation. However, at present it is not clear how to distinguish the defect creation by elastic collisions from the efficient exciton mechanism.

**Table 1** Irradiation parameters of Au in LiF crystals according to SRIM 2006 [6, 8]

Ion energy, $E_{\text{ion}}$ , MeV	Range $R$ , $\mu\text{m}$	Mean energy loss, $S$ , keV/nm		Maximal energy of $\delta$ electrons, eV
		Electronic, $S_{\text{elec}}$	Nuclear, $S_{\text{nuc}}$	
5	1.14	1.7	2.6	55
10	2.34	2.1	2.0	110
2187	92.0	23.8	0.02	$24 \times 10^3$

The defect creation peculiarities in LiF crystals under irradiation with 5- and 10- MeV Au ions are investigated as a function of fluence and flux using optical spectroscopy. The

fluence was varied from  $10^{12}$  to  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> with different beam current density (ion flux) in a wide range from 1 to 200 nA/cm<sup>2</sup>. Due to their small range (Table 1) rather high defect concentration can be investigated without reaching the optical density limit.

## 2. Experimental

All experiments were performed on pure LiF single crystals grown from the melt in an inert atmosphere (Korth Kristalle, Germany). Thin platelets were cleaved from a crystal block along the (100) plane. The crystals were irradiated at room temperature (RT) perpendicular to the (100) plane with 5-MeV Au<sup>+2</sup> and 10-MeV Au<sup>+4</sup> ions at the Tandetron 3MV accelerator of the Federal University of Rio Grande de Sul in Porto Alegre. The ion fluences ( $\Phi$ ) ranged from  $1 \times 10^{12}$  to  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>, and the beam current density was varied from 1 to 200 nA/cm<sup>2</sup>. Taking into account the charge state of the ions ( $k$ ), the flux  $\varphi$  amounted to:

$$\varphi [\text{ions cm}^{-2} \text{s}^{-1}] = 6.24 \times 10^9 \times i [\text{nA/cm}^2] \times k^{-1} \quad (1)$$

where  $i$  is the ion beam current density (measured with an accuracy  $\pm 0.1$  nA/cm<sup>2</sup>). To compare MeV and GeV ion irradiation, LiF samples were also irradiated at the UNILAC linear accelerator of GSI Darmstadt with 2187-MeV Au ions at a fluence of  $\Phi = 4 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup> with a flux  $\varphi \sim 10^8$  ions cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> (the accuracy of  $\Phi$  was about  $\pm 20\%$ ; more details see in [6]). The range  $R$  of all ions was smaller than the thickness of the samples .

Optical absorption spectroscopy was performed at RT in a spectral region of 6.5-1.5 eV (190-850 nm) using a double-beam spectrometer ATI Unicam UV4. The most significant electron color centers are F and F<sub>2</sub> centers with absorption maxima at 4.95 eV (250 nm) and 2.79 eV (445 nm), respectively [6]. The complementary trihalide X<sub>3</sub><sup>-</sup> hole centers (V<sub>3</sub>), being stable at RT and having the absorption band in the VUV spectral region (maximum at 10.8 eV (114 nm)), were not investigated in this study [11].

The number of created F centers ( $n_F$  in  $\text{cm}^{-2}$ ) in LiF was determined by the Smakula-Dexter formula [6, 7]:

$$n_F = 9.48 \times 10^{15} \times D_F \quad (2)$$

where  $D_F$  is the optical density at the absorption maximum of the F centers. The average volume concentration of the color centers  $N_F$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] can be estimated as  $N_F = n_F/R$ , where  $R$  is the ion range (Table 1).

### 3. Results

In Fig. 1, the absorption spectra of LiF irradiated with 5-MeV Au ions are compared with those of LiF irradiated with 2187-MeV Au ions. The optical density and the corresponding number of F centers for LiF irradiated at the low energy are several times lower than that for the high energy irradiation. In contrary, the absorbed energy density ( $E_{abs}$  [ $\text{eV}/\text{cm}^3$ ] =  $E_{ion} \times \Phi / R$ ) for 5-MeV ions is about two orders of magnitude higher than that for 2187-MeV Au ions. Note that for 5-MeV Au ions the concentration of aggregate centers in comparison with single F centers is much higher than for GeV Au ions. The reason is the difference in volume concentration of F centers, which is amounting to  $N_F \approx 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  for 5-MeV and  $N_F \approx 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  for 2187-MeV Au ions.

The color center creation under 5- and 10-MeV Au ion irradiation strongly depends both on the fluence  $\Phi$  and flux  $\varphi$  (i.e., the beam current density  $i$ ). Figure 2 shows absorption spectra measured for LiF crystals irradiated with 5-MeV Au ions at low ( $5 \times 10^{12} \text{ ions}/\text{cm}^2$ ) and high ( $10^{14} \text{ ions}/\text{cm}^2$ ) fluence and ion beam current density variation from 1 to 200  $\text{nA}/\text{cm}^2$  and 5 to 200  $\text{nA}/\text{cm}^2$ , respectively. A strong enhancement of the color center creation (both F and aggregate centers) with beam current density was observed only for the high fluence irradiation (Fig. 2b).

The absorption spectra of LiF irradiated with 5- and 10-MeV Au ions at equal fluence and equal absorbed energy density are presented in Fig. 3. The area of the absorption spectrum for LiF irradiated with 10-MeV ions is more than two times higher than that for 5-MeV Au ions. Since the number of ion induced defects is proportional to the optical density, the efficiency of color center creation (both F and aggregate centers) is visibly higher for 10- MeV ions. The difference spectrum  $\Delta D = D(10 \text{ MeV}) - D(5 \text{ MeV})$  demonstrates, that the enhancement is stronger in the energy region below 4.5 eV corresponding to aggregate centers.

#### 4. Accumulation of F centers at high fluence and high flux

The enhancement of color center accumulation with flux increase at high fluences (Fig. 2b) can be explained by taking into account the kinetic of F and H center evolution (see [13 - 17]). At room temperature irradiation the recombination of F-H centers is predominantly determined by the high mobility of H centers [2 - 4]. At high flux and fluence the disappearance of H centers at lattice imperfections is neglected and the concentration of H centers  $N_H$  is high. Under such conditions interaction between H centers takes place [1]. The interaction of H centers leads to formation of hole centers  $V_3$  ( $X^0 X^- X^0 = X_3^-$ ) either  $V_F$  centers ( $v_c^+ X_3^-$ ) or di-halide molecules ( $X_2$ ). The di-halide molecules play a crucial role at high fluence (dose) irradiation and can further form gaseous fluorine filled bubbles ( $nX_2$ ) which are complementary hole center products to intrinsic colloids [18]. In our consideration it is important, that certain stable at room temperature complex hole defects are formed by interaction of H centers, and therefore the number of free H centers, which are able to recombine with F centers, decreases.

Assuming that after prolonged irradiation  $N_F \gg N_H$  we can estimate the measured concentration of  $N_F$  by a simple model of F-H center kinetics:

$$\frac{dN_F}{dt} = K\varphi - R_{HF}N_FN_H \quad (3)$$

$$\frac{dN_H}{dt} = K\varphi - R_{HF}N_FN_H - R_{HH}N_H^2 \quad (4)$$

Here  $K$  [ions<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>] is the average number of primary Frenkel pairs created per length unit of the track for each ion so that  $K\varphi$  [s<sup>-1</sup> cm<sup>-3</sup>] is their number created in a volume unit per second and  $R_{HF}$  and  $R_{HH}$  are the rates of recombination and interaction of H centers, respectively. We did not take into account mutual interaction of F centers because this process is relatively slow (F centers are not mobile up to ~ 500 K).

Due to the very high mobility of H centers at room temperature [1, 2] we can assume that the concentration of single H centers reaches a steady state value [17]. Therefore,  $dN_H/dt = 0$  in equation (4) and  $N_H$  is given as a solution of quadratic equation:

$$N_H = \frac{R_{HF}N_F}{2R_{HH}} \left( \sqrt{1 + \frac{4R_{HH}K\varphi}{(R_{HF}N_F)^2}} - 1 \right) \cong \frac{K\varphi}{R_{HF}N_F} \left( 1 - \frac{R_{HH}K\varphi}{(R_{HF}N_F)^2} \right) \quad (5)$$

The square root here is expanded in series with three terms. Substituting (5) into (3) and integrating, we obtain:

$$N_F = \left( \frac{3R_{HH}}{R_{HF}^2} (K\varphi)^2 t \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

Equation (6) clearly shows the deviation of the reciprocity law between the intensity and duration of irradiation ( $N_F = f(\Phi = \varphi t)$ ) [17, 18], because flux and time appear as dissimilar functions. At a given fluence  $\Phi = \varphi t$ , the F center concentration follows a  $N_F \sim \varphi^{1/3}$  dependence. This is in a good agreement with our experimental data (Fig. 4). For a

more detailed analysis, the process of F centers aggregation should be taken into account in equation (3). And actually we observed that higher generation of F centers (high fluence and flux) leads also to an increase of the concentration of aggregates (Fig. 2b).

## 5. Discussion

The irradiation of LiF with 5-10 MeV Au ions sheds light on the peculiarities of color center creation which are not accessible in experiments with GeV ions. The small ion range forms a thin colored layer allowing absorption measurements at high F center volume concentration up to  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  acquired with fluence of  $\Phi \sim 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ . Track overlapping at such high fluence leads to the deviation from the reciprocity law (equation (6)). Let us note, that in the case of X-ray irradiation the accumulation of F centers follows  $N_F \sim \sqrt{\phi t}$ , i.e. no flux dependence was observed [17].

The color center creation efficiency (especially for the aggregate centers) in LiF crystals irradiated with ions of 10-MeV is larger than that for 5-MeV (Fig. 3). We ascribe this effect to the energy of the  $\delta$  electrons, which is sufficiently high (up to 110 eV, Table 1) to produce cation excitons ( $\sim 62 \text{ eV}$ ). Decay of such cation excitons produces 3-4 spatially localized F centers, whereas the highly mobile H interstitials escape from this region [4, 18].

## 6. Conclusions

The processes of defect creation in LiF irradiated with 5- and 10-MeV Au ions significantly differs from these by irradiation with GeV ions. One of the reasons is the low energy of  $\delta$  electrons which is close to the energy of anion and cation excitons. The peculiarities of irradiation with low energy Au ions are especially expressed at high fluences and high flux where the interaction of neighbor tracks leads to an enhancement of the



efficiency of color center creation.

The dependence of the volume concentration of F centers on the flux ( $N_F \sim \varphi^{1/3}$ ) demonstrates the strong interaction of primary H centers and particularly explain the enhancement of electron color center creation.

The efficiency of color center creation in LiF irradiated with 10-MeV Au ions is remarkable higher than for 5-MeV Au ions. This can be explained by the higher energy of  $\delta$  electrons for 10-MeV Au ions which can produce cation excitons.

### Acknowledgments

Financial support from the Russian Fund for Basic Research (grants 05-02-16994 and 06-08-81030) and INTAS (05-111-5118) is gratefully acknowledged.

### References

- [1] K. S. Song and R. T. Williams, *Self-Trapped Excitons*, Second Edition (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- [2] A.Lushchik, M.Kirm, Ch.Lushchik, and E.Vasil'chenko, Nucl. Instr. and Meth. B **166-167**, 529 (2000).
- [3] S. Nakonechnyi, T. Kärner, A. Lushchik, Ch. Lushchik, V. Babin, E. Feldbach, I. Kudryavtseva, P. Liblik, L. Pung, and E. Vasil'chenko, J. Phys: Condens. Matter **18**, 379 (2006).
- [4] A. Lushchik, Ch. Lushchik, M. Kirm, V. Nagirnyi, F. Savikhin, and E. Vasil'chenko, Nucl. Instr. and Meth. B **250**, 330 (2006).
- [5] E. Balanzat, S. Bouffard, A. Cassimi, E. Dooryhee, J. P. Grandin, J. L. Doualan, and J. Margerie, Nucl. Instr. Meth. B **91**, 134 (1994).
- [6] K. Schwartz, C. Trautmann, A. S. El-Said, R. Neumann, M. Toulemonde, and W.Knolle,

- Phys. Rev. B **70**, 184104 (2004).
- [7] A. Perez, E. Balanzat, and J. Dural, Phys. Rev. B **41**, 3943 (1990).
- [8] SRIM 2006.02 (c) 1984 – 2006 by J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, and J.P. Biersack.
- [9] M. Creuzburg, Z. Phys. **196**, 433 (1966).
- [10] J. R. Fields, P. C. Gibbons, S. E. Schmatterly, Phys. Rev. Lett. **38**, 430 (1977).
- [11] A.T. Davidson, K. Schwartz, J.D. Comins, A.G. Kozakiewicz, M. Toulemonde, and C. Trautmann, Phys. Rev. B **66**, 214102 (2002).
- [12] Yu.M. Aleksandrov, Ch.B. Lushchik, V.N. Makhov, T.I. Syreishchikova, and M.N. Jakimenko, Sov. Phys. Solid State **24**, 968 (1982).
- [13] E. A. Kotomin, A. I. Popov, *Radiation effects in Solids*, Ed. K. E. Sickafus, E. A. Kotomin, and B. P. Uberuga, Springer, Amsterdam, 2007, pp. 153 – 192.
- [14] P. Thevenard, G. Guirand, C. H. S. Dupuy, B. Delaunay, Radiat. Eff. **32**, 83 (1977).
- [15] F. Agullo-Lopez, C. Sánchez, J. Phys. C: Solid St. Phys. **4**, 1660 (1971).
- [16] J. N. Marat, J. D. Cominns, J. Phys. C: Solid St. Phys. **10**, 4425 (1977).
- [17] P. Durand, Y. Farge, M. Lambert, J. Phys. Chem. Solids **30**, 1353 (1969)
- [18] A. Lushchik, Ch. Lushchik, K. Schwartz, E. Vasil'chenko, R. Papaleo, M. V. Sorokin, A. E. Volkov, R. Neumann, C. Trautmann, Phys. Rev B **76**, 054114 (2007).

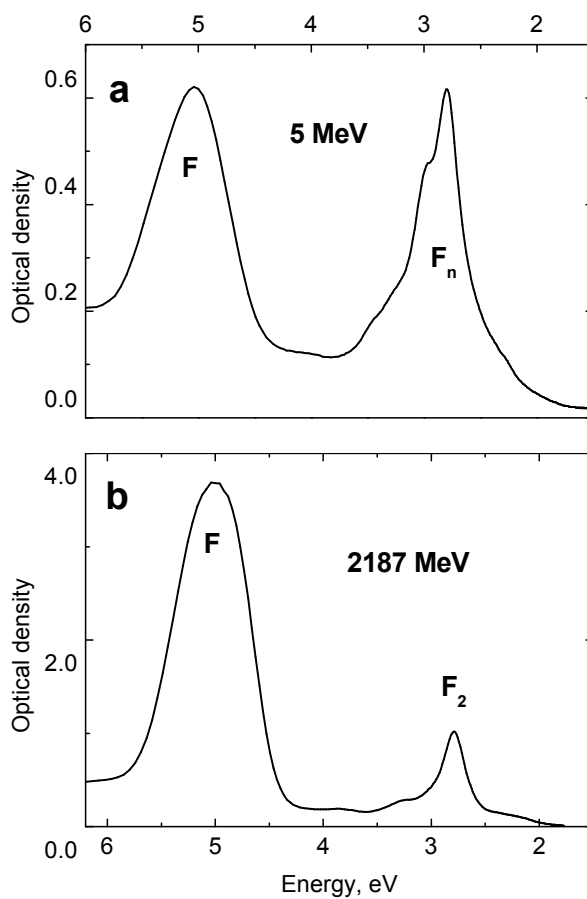


Fig.1. Absorption spectra of LiF crystals irradiated with Au ions (1 – F center absorption peak, 2 – absorption bands of F<sub>n</sub> and aggregate centers):

a – 5-MeV at  $\Phi = 5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> ( $E_{\text{abs}} = 2.2 \times 10^{24}$  eV/cm<sup>3</sup>);  $n_{\text{F}} = 4.36 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>;

b – 2187-MeV at  $\Phi = 4 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup> ( $E_{\text{abs}} = 9.5 \times 10^{21}$  eV/cm<sup>3</sup>);  $n_{\text{F}} = 3.17 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>.

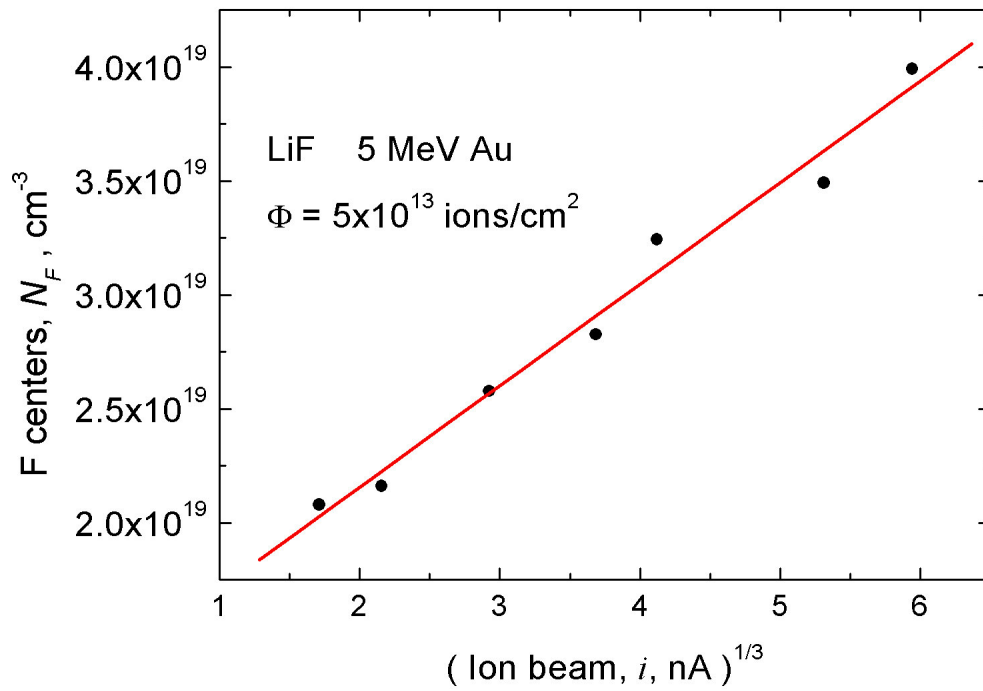


Fig.2. The absorption spectra for LiF crystals irradiated with 5 MeV Au ions at fluences  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> (a) and  $10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> (b) at different ion beam current ( $i$ ): 1 nA (curve 1a) and 200 nA (2a); 5 nA (1b), 10 nA (2b), 50 nA (3b), 120 nA (4b) and 200 nA (5b).

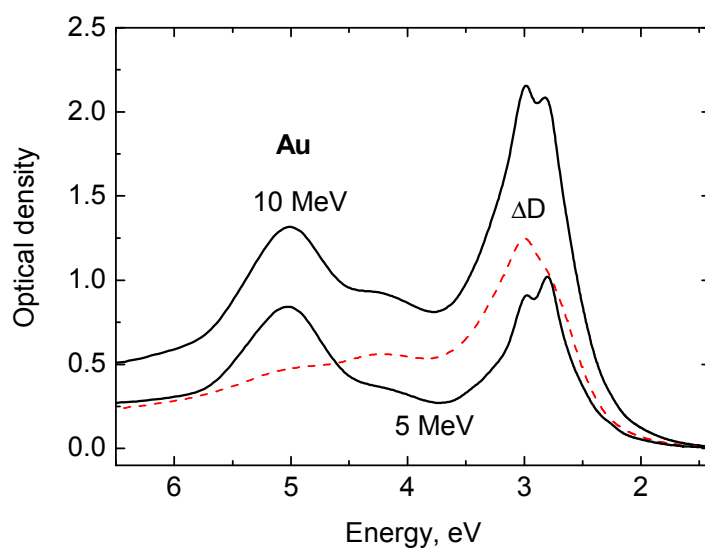


Fig.3. The absorption spectra for LiF crystals irradiated with 5- and 10-MeV Au ions with the fluence of  $2 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> at the beam current of 120 nA (the absorbed energy density  $E_{\text{abs}}$  for both cases is equal to about  $8.5 \times 10^{24}$  eV/cm<sup>3</sup>).

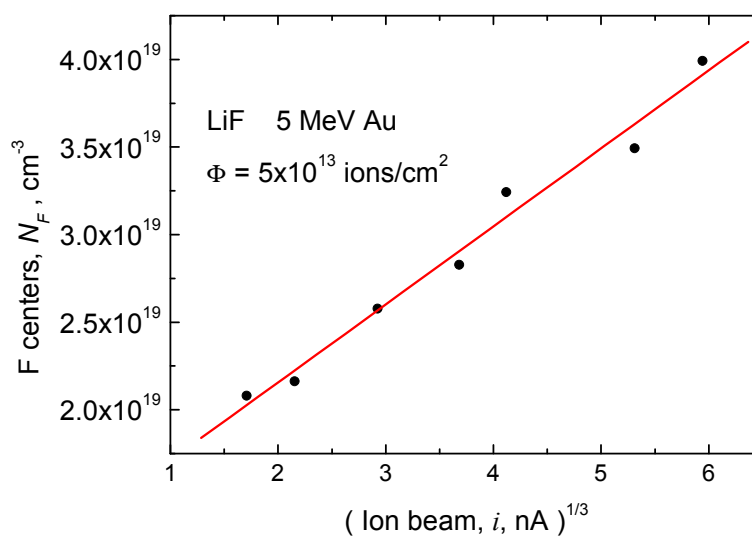


Fig.4. Dependence of F center concentration on the flux  $\phi$  at given fluence  $\Phi = 5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. Straight line demonstrates an agreement with equation (6)