

dados: Biblioteca Central da UFRGS

R\$ 300,00

data de recebimento: 16.04.90

ESTUDO DO ALCANCE DE IONS PESADOS ( $29 \leq Z_1 \leq 83$ ) EM ALVOS  
DE BERÍLIO, CARBONO E DIÓXIDO DE SILÍCIO\*

Pedro Luis Grande

FT 61 70 7

Tese realizada sob orientação do  
Dr. Moni Behar e apresentada ao  
Instituto de Física da UFRGS  
em preenchimento parcial dos  
requisitos para a obtenção do  
grau de Doutor em Ciências .

\* - Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de  
Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela  
Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Porto Alegre  
1989

Dedico a  
minha mulher, Angela  
e a meus pais.

## AGRADECIMENTOS

A Moni Behar pela sua orientação, pelo acompanhamento constante e pela sua amizade.

A Fernando C. Zawislak pelo seu incentivo e contribuição para a realização deste trabalho.

A Jochen P. Biersack pelas discussões e sugestões na interpretação dos resultados.

A Paulo F.P. Fichtner pela participação e apoio nas horas necessárias.

A Marco A. P. Idiart pelas discussões estimulantes e principalmente pela amizade.

A Angela Foerster pelo carinho e paciência.

Ao pessoal da biblioteca, em especial a Zuleika e a Ana, pela competência e pela dedicação.

A Cleto pelos desenhos, gráficos e figuras.

A meus pais pela confiança e pelo incentivo incondicional.

## RESUMO

Neste trabalho estudamos experimentalmente, através da técnica de retroespalhamento de Rutherford, a distribuição de vários elementos ( $29 \leq Z \leq 83$ ) implantados em filmes de Be, C e SiO<sub>2</sub>, na faixa de energia entre 10 e 400keV. Os resultados experimentais foram comparados com as predições teóricas desenvolvidas por Ziegler, Biersack e Littmark (ZBL). Nossos resultados apresentam várias características distintas: para substratos de SiO<sub>2</sub>, obtivemos um acordo muito bom entre valores teóricos e experimentais do alcance projetado  $R_p$  e alguns desvios na largura do perfil de implantação  $\Delta R_p$ . Contudo, para os alvos de C e Be, encontramos grandes discrepâncias com os cálculos de ZBL. Para Bi, Pb, Au, Yb, Er, Eu e Cu em C e para Bi, Pb e Cu em Be, os valores experimentais de alcance excedem os teóricos em mais de 40%, ficando em média entre 25 e 30%. As diferenças são praticamente independentes da energia de implantação. Além disso, as larguras longitudinais do perfil de implantação também são fortemente subestimadas pelos cálculos (chegando até a um fator 2). É mostrado que esses desacordos não podem ser atribuídos a imprecisões no potencial elástico ZBL ou ao poder de freamento eletrônico ZBL. Entretanto, se considerarmos a inclusão de colisões inelásticas no cálculo do poder de freamento nuclear, o poder de freamento total pode ser significativamente reduzido, nos casos de íons pesados incidindo em alvos leves. Como consequência deste tratamento, conseguimos obter um excelente acordo com os nossos resultados experimentais.

## ABSTRACT

We have experimentally studied by using the Rutherford backscattering technique the range profiles of a variety of elements ( $29 \leq Z_1 < 83$ ) implanted into Be, C and SiO<sub>2</sub> films at energies ranging from 10 to 400keV. The experimental results were compared with the predictions developed by Ziegler, Biersack and Littmark (ZBL). Our results show several distinct features : for SiO<sub>2</sub> substrates , we have obtained an overall good agreement between the theoretical and experimental values of the projected ranges ( $R_p$ ) and some deviations in the projected range stragglings ( $\Delta R_p$ ). Instead for C and Be targets, we have found large discrepancies with the ZBL calculations. In fact, for Pb, Bi, Au, Yb, Er, Eu and Cu into C film and for Bi, Pb and Cu into Be film, the experimental range values exceed the theoretical ones by as much as 40% and on average around 25-30% . The differences are independent of the implantation energy. In addition, the range stragglings are also strongly under-estimated by the calculations (reaching up to a factor 2). It is shown that this disagreements can not be attributed to inaccuracies of the ZBL elastic potential or to the ZBL electronic stopping power. However if we consider the inclusion of inelastic collisions in the calculation of the nuclear stopping power, the total stopping power and the scattering angles (C.M. system) can be significantly reduced, mainly in the case of heavy ions impinging into light targets. As a consequence of this treatment, we have obtained an excellent agreement with our experimental data.

# ÍNDICE

1. Introdução	1
2. Teoria do freamento de ions na matéria	
2.1 Introdução	5
2.2 Poder de freamento nuclear	8
2.2.1 Potencial Interatômico	12
2.2.2 Similaridade	16
2.2.3 Potencial Interatômico de Biersack e Ziegler	19
2.3 Poder de freamento eletrônico	24
2.3.1 Poder de freamento em um gás de elétrons	25
2.3.2 Freamento eletrônico em sólidos	27
2.3.3 Poder de freamento eletrônico ZBL	32
2.4 Processo de freamento	34
2.4.1 TRIM	35
2.2.3 Cálculo analítico (PRAL)	38
3. Procedimento experimental	
3.1 Implantação	43
3.2 Técnica de análise	46
3.3 Caracterização do perfil de implantação	49
3.4 Tratamento de dados	52
3.4.1 Perfis gaussianos	53
3.4.2 Perfis não gaussianos	54
4. Perfis de implantação em alvos de SiO <sub>2</sub>	
4.1 Introdução	56
4.2 Implantações e análise	58
4.3 Resultados	60
4.4 Discussão	66
5. Perfis de implantação em alvos de Carbono	
5.1 Introdução	70
5.2 Caracterização do alvo, implantações e análise	71
5.3 Resultados	75
5.4 Análise dos resultados	83
5.5 Teoria correlacionada	
5.5.1 Introdução	98
5.5.2 Colisões inelásticas	100
5.5.3 Cálculos em alvos de carbono	112
5.6 Discussão	119
6. Perfis de implantação em alvos de Berílio	
6.1 Introdução	123
6.2 Implantações e Análise	124

6.3 Resultados	128
6.4 Discussão	131
7. Conclusões	136
Referências	145

APÊNDICE I	- Energia do estado fundamental eletrônico	149
APÊNDICE II	- Cálculo de potencial em FEG	152
APÊNDICE III	- Cinemática de colisões inelásticas	160
APÊNDICE IV	- Cálculo correlacionado para outros alvos	164
APÊNDICE V	- Trabalhos publicados	167

## 1. INTRODUÇÃO

O problema do freamento de íons energéticos na matéria condensada é um assunto de grande importância na física. Os mecanismos pelos quais os íons perdem a sua energia cinética na matéria são de interesse, não só do ponto de vista mais fundamental (área comum da física atômica e do estado sólido), mas também da física aplicada. Em muitas das aplicações, o conhecimento desses mecanismos é fundamental, como: área da implantação iônica, estudo da composição de materiais, produção de danos, dopagens de semicondutores, construção de guias de onda em isolantes, proteção à corrosão, formação de novas fases, ligas, interação plasma-paredes em reatores termonucleares, etc [1-4].

A origem deste estudo data do começo do século 20, logo depois da descoberta da emissão de partículas energéticas por substâncias radioativas. Inicialmente, devido ao grande interesse nos fragmentos de fissão, foi dada maior ênfase para o entendimento das interações de íons de altas energias com a matéria. Com o surgimento da implantação iônica e das técnicas de análise de materiais através de feixe de partículas energéticas, ocorrida nas últimas décadas, o estudo das interações de íons com baixas energias tornou-se um tema de relevância atual [1,2].

Durante os últimos anos, considerável esforço tem sido feito na área de íons energéticos incidentes em sólidos, tanto no estudo teórico quanto em novos aspectos experimentais [5-7]. Os mais recentes cálculos teóricos de perfil de implantação foram desenvolvidos por Ziegler, Biersack e Littmark ZBL [5]. Eles utilizaram um novo potencial interatômico (ao invés dos tradicionais obtidos por métodos tipo Thomas-Fermi [5,20]) para descrever a energia transferida ao átomo alvo dentro da aproximação de colisões elásticas, e um modelo semi-empírico para o poder de freamento eletrônico baseado no conceito de carga efetiva de Brandt e Kitagawa. Nesse modelo, a distribuição final dos íons implantados é obtida por simulação Monte-Carlo, seguindo, colisão por colisão, um certo número significativo de íons (programa TRIM secção 2.4.1). Uma comparação da teoria desenvolvida por ZBL, com a grande maioria dos dados experimentais existentes em uma vasta combinação de íons-alvo e energias de implantação, mostra que existe uma boa concordância teórico - experimental ( $\pm 10\%$ ). Contudo, para alguns íons implantados com baixas energias ( $E \leq 70\text{keV}$ ) em alvos de Si, foram observados desacordos significativos entre os valores preditos do primeiro momento da distribuição de íons implantados e os determinados experimentalmente [8-10]. Estas discrepâncias foram sistematicamente estudadas no Laboratório de Implantação do nosso Instituto, sendo caracterizadas e explicadas semi-fenomenologicamente por alterações nas regiões de baixas energias do potencial interatômico [10].

Grande parte dos dados experimentais sobre a distribuição de íons energéticos na matéria é proveniente, ou da indústria nuclear, (especialmente alcances de fragmentos de fissão em metais), ou da indústria de semicondutores, (especialmente em alvos de Si), não existindo nenhum estudo sistemático sobre alcance de íons energéticos em alvos mais leves que o silício.

Dando continuidade ao plano de pesquisa sobre alcance de íons energéticos na matéria, este trabalho tem por objetivo estudar as distribuições de íons implantados em alvos com  $Z_z < 14$ , testando assim, as predições teóricas de ZBL para outros alvos. Para isso, realizamos diversas medidas da distribuição de vários íons  $29 \leq Z_1 \leq 83$  (onde  $Z_1$  é o número atômico do íon), implantados em alvos de  $\text{SiO}_2$ , carbono e berílio. A determinação do perfil de implantação foi feita através da técnica de retroespalhamento de partículas alfas. Os íons foram implantados com diversas energias entre 10 e 400keV. Para os íons em questão, neste intervalo de energia, o poder de freamento nuclear é predominante.

Os resultados experimentais foram comparados com as predições ZBL, via o programa de simulação Monte-Carlo TRIM, e pelo cálculo analítico PRAL, encontrados na secção 2.4.1 e 2.4.2 respectivamente.

Devemos salientar que o intervalo de energia acima corresponde, para os íons estudados, a uma velocidade  $v$  de aproximadamente  $v \approx 0.1 v_0$  (onde  $v_0$  é a velocidade de Bohr). Com

esta velocidade o estado de carga dos íons incidentes é basicamente nulo e as colisões atômicas envolvidas dão-se entre átomos neutros. Porém neste trabalho continuaremos chamando o projétil incidente de íon, apenas para distingui-lo do átomo alvo.

Os aspectos fundamentais da teoria ZBL estão descritos no capítulo 2. O procedimento experimental, a técnica de implantação iônica e a de retroespalhamento de partículas  $\alpha$  utilizada para a análise do perfil implantado estão mostrados no capítulo 3. No capítulo 4 apresentamos os resultados do perfil de implantação em substrato de  $\text{SiO}_2$ , comparando-os com as previsões ZBL. No capítulo 5 e 6, mostramos nossos resultados experimentais em alvos de carbono e berílio, respectivamente. Em particular, na secção 5.5, está desenvolvido um modelo em que se utilizam colisões inelásticas para o cálculo do poder de freamento nuclear. Este tratamento foi necessário para a explicação das fortes discrepâncias teórico-experimentais observadas nos sistemas de carbono e berílio. Nas conclusões, estão resumidos os principais aspectos e resultados deste trabalho. Além disso, nos apêndices I, II, III e IV estão descritos alguns complementos do capítulo 2 e 5 e no apêndice V encontram-se as publicações relacionadas com o presente trabalho.

## 2. TEORIA DO FREAMENTO DE IONS NA MATERIA

### 2.1 INTRODUÇÃO

Os processos de perda de energia de um íon durante o freamento na matéria têm sido estudados há vários anos por E. Rutherford, N. Bohr, H. Bethe, F. Bloch, E. Fermi, J. Thomson, e J. Lindhard entre outros [5,11-13,29]. Em geral, o freamento de um íon em sólidos é descrito pela interação deste com os elétrons do meio e por colisões elásticas com os núcleos do alvo, as quais são regidas por um potencial interatômico do tipo Coulomb blindado. Dentro desta descrição, a energia média perdida por unidade de caminho percorrido pelo íon para excitar ou ionizar elétrons do alvo (ou do próprio íon) é chamada de poder de freamento eletrônico ou inelástico  $\frac{dE}{dx}|_e$ , e a energia média perdida por unidade de distância na transferência de energia cinética para os átomos do alvo é chamada de poder de freamento nuclear ou elástico  $\frac{dE}{dx}|_n$ . Estes dois processos de perda de energia têm sido considerados independentes ou descorrelacionados, pois as regiões de energia onde cada um atua são bem distintas.

A figura 2.1 mostra a dependência com a energia dos poderes de freamento eletrônico e nuclear. Podemos dividir esta dependência em 3 regiões.

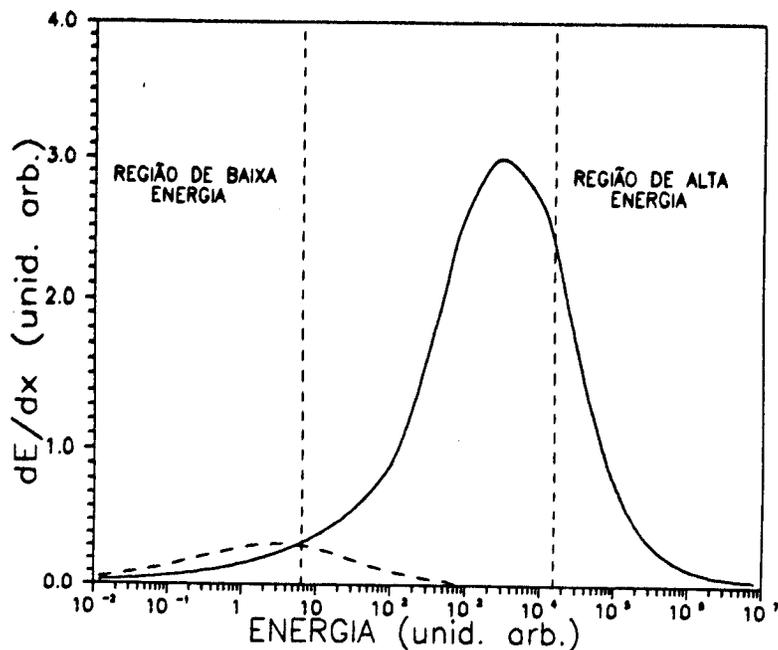


Figura 2.1 - Descrição qualitativa dos poderes de freamento nuclear e eletrônico em diferentes regiões de energia.

Na região de alta energia ( $E \gg 25 \text{keV/uma}$ ) [5], o mecanismo de freamento via colisão com os elétrons é muito mais efetivo do que com os núcleos. Isto é facilmente visto, uma vez que nesta região de energia o íon está completamente ionizado e os espalhamentos do íon tanto com os elétrons quanto com os núcleos são do tipo de Rutherford. Como veremos na secção seguinte, a energia média perdida por unidade de comprimento em um dado processo específico está relacionada com :

$$\begin{aligned}
 dE/dx &\sim N && (2.1) \\
 &\sim T \sim \frac{m_1 m_2}{(m_1+m_2)^2} E \\
 &\sim \sigma \sim Z_1^2 Z_2^2 (m_1+m_2)^2 / (m_2 E)^2
 \end{aligned}$$

onde o índice 1 corresponde ao íon, 2 ao alvo, que pode ser um elétron ou um núcleo, E é a energia do íon incidente, N a densidade de elétrons ou núcleos, T a energia transferida em uma

colisão com um elétron ou núcleo e  $\sigma$  é a secção de choque diferencial de Rutherford. Assim :

$$\frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_n}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_e} \sim \frac{Z_{alvo} m_e}{m_{alvo}} \sim \frac{1}{2000} \quad (2.2)$$

onde foi usado que  $N_{elétrons} = Z_{alvo} N_{núcleos}$

A perda de energia através de colisões com os núcleos é muito menor ( $\sim 0.05\%$ ) frente a perda por colisões com os elétrons. Além do mais, pela expressão (2.1) temos que  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_e \sim 1/E$ .

Na região de baixas energias ( $E \ll 25 \text{keV/uma}$ ), o íon captura todos os seus elétrons e tende a ficar neutralizado, fazendo com que o poder de freamento nuclear fique predominante. Nesta região, o potencial que rege a interação entre os núcleos está fortemente blindado, fazendo com que a secção de choque fique aproximadamente independente da energia (tipo esfera rígida). Assim, em uma análise qualitativa temos :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n \sim N T \sigma \sim E \quad (\text{baixas energias}) \quad (2.3)$$

Já na região de energias intermediárias, o íon encontra-se parcialmente ionizado com um estado de carga não bem definido. Além do mais, esta região é de transição entre dois tipos de comportamento, pois para baixas energias os elétrons respondem

adiabaticamente ao campo de interação do íon incidente, enquanto que para altas energias os elétrons se comportam como se estivessem livres.

Na secção seguinte (2.2) estaremos interessados na região de energia onde predomina o poder de freamento nuclear (baixas energias) e na secção (2.3) examinaremos o poder de freamento eletrónico.

## 2.2 PODER DE FREAMENTO NUCLEAR

O poder de freamento nuclear está relacionado com a energia cedida pelo íon incidente para processos que não modificam os graus internos de liberdade dos átomos participantes da colisão. Tal processo de perda de energia será discutido dentro da aproximação de colisões binárias. Nesta aproximação, o freamento do íon é descrito como uma sucessão de colisões binárias com os átomos do alvo. Além disso, supõe-se que em cada colisão os átomos (os núcleos) seguem uma trajetória clássica, determinada essencialmente pelas massas envolvidas, pela energia, pelo parâmetro de impacto da colisão e, principalmente, pela lei de força (potencial interatômico) que decreve a interação.

A validade da aplicação da mecânica clássica é mostrada nas ref [11-14,29]. Basicamente, o espalhamento é clássico, pois o comprimento de onda associado ao sistema é da ordem de  $10^{-4} \text{ \AA}$ , que

é muito menor do que qualquer variação típica do potencial interatômico, sendo fácil assim a formação de um pacote de onda suficientemente estreito para que as equações de movimento do centro do pacote sejam as de Hamilton.

Todo o cálculo do poder de freamento nuclear tem sido feito para colisões elásticas. Dentro desta hipótese, a energia transferida  $T$  para o átomo alvo é facilmente calculada via conservação de energia e momentum .

$$T = \gamma E \sin^2 \theta / 2 \quad (2.4)$$

onde  $\gamma \equiv \frac{4 m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}$

$m_1$  = massa do íon  
 $m_2$  = massa do alvo  
 $E$  = energia do íon incidente  
 $\theta$  = ângulo de espalhamento no C.M.

Os ângulos de espalhamento do íon  $\psi$  e do alvo  $\phi$  no laboratório estão relacionados com o ângulo de espalhamento  $\theta$  no referencial centro de massa (C.M.) por :

$$\tan \psi = \frac{\sin \theta}{\frac{m_1}{m_2} + \cos \theta} \quad e \quad \phi = (\pi - \theta) / 2 \quad (2.5)$$

Especificando-se o potencial  $V(r)$  que rege a colisão, o ângulo  $\theta$  , para  $V(r)$  central , fica dado em termos do parâmetro de impacto da colisão  $p$  e da energia  $E$  como :

$$\theta(p, E) = \pi - 2 \int_{r_0}^{\infty} \frac{p \, dr}{r^2 \sqrt{1 - V(r)/E_{cm} - p^2 / r^2}} \quad (2.6)$$

onde  $E_{cm} = \frac{m_2}{(m_1 + m_2)} E$  (energia no referencial C.M.), e  $r_0$  é a distância de aproximação máxima da colisão.

A secção de choque diferencial fica dada por :

$$\sigma(\theta) d\Omega = \frac{p}{\sin \theta} \left| \frac{d\theta}{dp} \right|^{-1} d\Omega \quad (2.7)$$

a qual especifica completamente a colisão binária.

No caso em que os átomos do alvo estão aleatoriamente distribuídos com uma densidade  $N$  (átomos/cm<sup>3</sup>), o número de colisões ( $dn$ ) especificadas pela secção de choque diferencial  $\sigma d\Omega$  ( $2\pi p dp$ , para espalhamento central) sofrido pelo íon ao atravessar uma certa espessura  $\Delta x$  do material é dado por :

$$dn = N \Delta x \sigma d\Omega \quad (2.8)$$

Então a energia total média perdida pelo íon ao atravessar  $\Delta x$  é:

$$\langle \Delta E \rangle = N \Delta x \int T \sigma d\Omega \quad (2.9)$$

para  $\Delta x \rightarrow 0$  temos :

$$\left( \frac{dE}{dx} \right)_n = N S_n(E) \quad (\text{poder de freamento nuclear}) \quad (2.10)$$

$$S_n(E) = \int T \sigma \, d\Omega \quad (\text{secção transversal do freem. nucl.})$$

$S_n(E)$  não depende da densidade do material  $N$ , sendo apenas característico dos parâmetros de uma colisão binária .

$$S_n(E) = \gamma E \int_0^\infty \sin^2 \theta/2 \, 2\pi p \, dp \quad (2.11)$$

e  $\theta$  depende de  $p$  via a eq (2.6) .

A dispersão em torno do valor total médio (2.9) é devida a flutuação do número de colisões ocorridas em  $\Delta x$ . Bohr considerou [12] que, para alvos amorfos, esta flutuação segue uma distribuição de Poisson . Então :

$$\Delta^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = N \Delta x \int T^2 \, 2\pi p \, dp \quad (\text{"stragglings"}) \quad (2.12)$$

As equações (2.12) e (2.10) dependem da escolha do potencial interatômico empregado para descrever a colisão. Este desempenha um papel fundamental no cálculo do poder de freamento nuclear. Apenas com exemplo podemos citar três situações :

- a) Potencial tipo esf. rígida  $\rightarrow \sigma \sim 1 \rightarrow$  (eq (2.10))  $S_n \sim E$
- b) Potencial tipo  $1/r^2 \rightarrow \sigma \sim 1/E \rightarrow$  (eq (2.10))  $S_n \sim 1$
- c) Potencial tipo  $1/r \rightarrow \sigma \sim 1/E^2 \rightarrow$  (eq (2.10))  $S_n \sim 1/E$

A seguir examinaremos os aspectos mais relevantes do cálculo de potenciais interatômicos. Neste contexto iremos supor que não existam processos inelásticos ou pelo menos que estes não alteram

a dinâmica do processo elástico (teoria não correlacionada).

## 2.2.1 POTENCIAL INTERATÔMICO

A colisão entre dois átomos é um problema de muitos corpos. Na verdade, em uma colisão binária, existem  $N_1+N_2+2$  corpos, onde  $N_i$  é o número de elétrons do átomo  $i$  ( $= 1,2$ ), que estão interagindo entre si, basicamente, por forças de Coulomb.

O conceito de potencial que rege o movimento dos átomos emerge da possibilidade da separação deste grau de liberdade com os dos elétrons. Esta separação será válida se existir uma taxa de aproximação entre os núcleos suficientemente lenta, tal que os elétrons se rearranjam a cada instante. Nesta aproximação chamada de adiabática ou de Born-Oppenheimer [15], o potencial efetivo de interação entre os dois núcleos contém, além do termo eletrostático ( $Z_1 Z_2 e^2/R$ ), a energia  $E(R)$  do sistema de  $N_1+N_2$  elétrons no campo coulombiano dos dois núcleos fixos a uma distância  $R$ .

$$V(R) = Z_1 Z_2 e^2 / R + E(R) - E(\infty) \quad (2.13)$$

O termo constante  $E(R=\infty)$  serve simplesmente para colocar o zero da energia potencial no infinito.  $E(R)-E(\infty)$  é negativo, diminuindo assim a energia potencial eletrostática devido aos dois

núcleos. Este efeito se constitui como sendo a ação da blindagem do sistema de elétrons.

O valor de  $E(R)$  utilizado para o cálculo do potencial  $V(R)$  acima é considerado como sendo o valor da energia do estado fundamental, uma vez que essa aproximação não considera a presença de processos inelásticos. Assim, ao longo da trajetória de ida e de volta da colisão os elétrons devem seguir adiabaticamente o estado fundamental da quase-molécula. Desta forma o problema do cálculo do potencial elástico entre dois átomos envolvidos em uma colisão passa para o cálculo da energia do estado fundamental do sistema eletrônico  $E_0(R)$ .

Existem vários métodos, os quais são utilizados para o cálculo de  $E_0(R)$ . Um dos mais precisos é o cálculo tipo Hartree-Fock ou de campo autoconsistente, o qual produz excelentes valores para  $E_0(R)$ . Porém tais cálculos demandam muito tempo de processamento de computador, mesmo para sistemas com poucos elétrons [16] ( ~ 30 elétrons ).<sup>4</sup>

Um outro tipo de cálculo de  $E_0(R)$  utiliza o modelo estatístico de átomos ou moléculas. Esta abordagem trata os elétrons somente através da densidade de elétrons  $\rho(r)$ , não se preocupando com cada elétron individualmente, como nos modelos autoconsistentes. Este é o modelo funcional de muitos corpos [18]

<sup>4</sup>Além do mais, a medida que o número de elétrons aumenta, torna-se necessário um tratamento relativístico (Dirac-Hartree-Fock) [17].

e será visto no Apêndice I. Os modelos de Thomas-Fermi (TF) e de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) [19] são alguns exemplos desse tipo de tratamento. Podemos citar a aproximação de TFD, onde a energia do estado fundamental de um sistema de N elétrons em um campo externo  $u(\vec{r})$  pode ser escrito com função de  $\rho(r)$  como :

$$E_0 [ \rho | R ] = \int d^3r \left[ c_k \rho^{5/3} + \rho(\vec{r}) \left( u(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) - c_a \rho^{4/3} \right] \quad (2.14)$$

onde  $c_k = 21.88 \text{ eV } \text{Å}^2$  e  $c_a = 10.64 \text{ eV } \text{Å}$

O primeiro termo da equação acima corresponde a energia cinética do sistema de elétrons, o segundo termo corresponde a energia eletrostática dos elétrons em um campo externo  $u(\vec{r})$  mais a interação elétron-elétron direta e o último termo representa a energia de troca . Considerando-se  $c_a=0$  (sem o termo de "exchange"), teremos o modelo de TF, o qual foi o primeiro utilizado para cálculo de potencial interatômico por Firsov em 1957 [20].

Neste tipo de tratamento a densidade de elétrons no estado fundamental  $\rho$  é geralmente obtida minimizando-se  $E_0 [ \rho | R ]$  para uma dada distância internuclear R. Porém quando já se usa uma expressão aproximada para  $E_0 [ \rho ]$  (expressão (2.14) ), os resultados para  $\rho(r)$  e  $E_0$  não são muito realistas [21]. Para cálculo de potenciais interatômicos, Wedepohl e outros [22-26] utilizaram a aproximação que a densidade eletrônica da

quase-molécula durante a colisão poderia ser obtida como a soma das densidades eletrônicas atômicas calculadas em Hartree-Fock :

$$\rho(\vec{r}) = \underset{\text{átomo1}}{\rho(|\vec{r} - \vec{r}_1|)} + \underset{\text{átomo2}}{\rho(|\vec{r} - \vec{r}_2|)} \quad (2.15)$$

com  $\vec{R} \equiv \vec{r}_1 - \vec{r}_2$

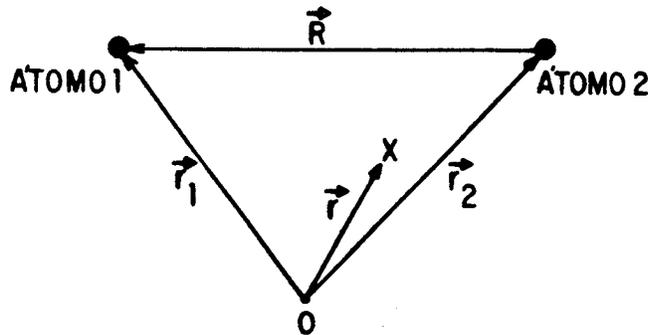


Figura 2.2 - Relação entre os vetores  $r$ ,  $r_1$ ,  $r_2$  e  $R$ .

Os primeiros cálculos de potenciais utilizando (2.15), (2.14) em (2.13), baseados em teoria de gás de elétrons livres FEG ("Free Electron Gas"), foram realizados por [22-26] e  $V(R)$  pode ser escrito como :

$$\begin{aligned} V(R) = & \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} + c_k \int d^3r \left[ (\rho_1 + \rho_2)^{5/3} - (\rho_1^{5/3} + \rho_2^{5/3}) \right] \\ & - c_a \int d^3r \left[ (\rho_1 + \rho_2)^{4/3} - (\rho_1^{4/3} + \rho_2^{4/3}) \right] \\ & - e^2 \int d^3r \left[ \frac{Z_1 \rho_2}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} + \frac{Z_2 \rho_1}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} \right] \\ & + e^2 \iint d^3r d^3r' \frac{\rho_1 \rho_2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \end{aligned} \quad (2.16)$$

onde os índices 1 e 2 se referem ao íon e ao alvo.

Apesar de diversas aproximações, tais como  $U$  (2.16) não considera a deformação da nuvem eletrônica durante a colisão;  $U$  (2.16) é baseado em teoria de gás de elétrons localmente livres (FEG). A expressão acima nos fornece um excelente acordo com os potenciais calculados por métodos mais rigorosos [5,16].

Através da expressão (2.16), qualquer combinação de potenciais íon-alvo poder ser calculada, desde que se tenha as densidades atômicas do tipo Hartree-Fock, as quais são facilmente encontradas na literatura [5]. No Apêndice II está descrito um algoritmo numérico onde calculamos o potencial  $V(R)$  pelo método descrito acima.

## 2.2.2 SIMILARIDADE

Historicamente o potencial interatômico tem sido expresso em termos da função de ligação [5,21].

$$\phi(R) \equiv \frac{V(R)}{\frac{Z_1 Z_2 e^2}{R}} \quad (2.17)$$

Desta maneira, retira-se a dependência mais forte de  $V(R)$  com  $Z_1$  e  $Z_2$  e espera-se que  $\phi$  dependa apenas fracamente do alvo e do íon.

Em analogia a teoria atômica de Thomas-Fermi (TF) [19],

foram propostos na literatura [5,11,12,20] várias formas de se colocar a função de blindagem internuclear (2.17) na forma  $\phi(R/a(Z_1, Z_2))$  com a dependência íon-alvo  $(Z_1, Z_2)$  somente presente na função  $a(Z_1, Z_2)$ .

Firsov [20] e Lindhard [11] propuseram que a função de blindagem internuclear (2.17) fosse dada pela função de blindagem atômica de TF  $\phi_{at}^{TF}(R/a)$ , porém sugeriram diferentes comprimentos de blindagem  $a(Z_1, Z_2)$  :

$$\begin{aligned} a_{\text{Firsov}} &= 0.8854 a_0 / (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{2/3} & (2.18) \\ a_{\text{Linh.}} &= 0.8854 a_0 / (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2} \end{aligned}$$

os quais para os casos limites  $Z_1 \gg Z_2$  ou  $Z_1 \ll Z_2$  recobram o valor atômico de TF  $a_{TF} = 0.8854 a_0 Z^{-1/3}$  onde  $a_0 = 0.529$  (raio de Bohr)

O potencial descrito pela expressão (2.17), onde a função de blindagem  $\phi(R/a)$  só depende de  $Z_1$  e  $Z_2$  através do comprimento de blindagem  $a(Z_1, Z_2)$ , simplifica a teoria já que possibilita formação de quantidades universais que descrevem a colisão. Com essa forma de potencial as eq (2.6) e (2.11) podem ser escritas em termos de quantidades adimensionais  $b$  e  $\epsilon$  [5,11] como :

$$\theta(b, \epsilon) = \pi - 2 \int_{x_0}^{\infty} \frac{b \, dx}{x^2 \sqrt{1 - \phi(x)/\epsilon - b^2/x^2}} \quad (2.19)$$

$$S_n(E) = \frac{\pi \alpha^2 \gamma E}{\epsilon} \mathcal{Y}_n(\epsilon) \quad (2.20)$$

com  $\mathcal{Y}_n(\epsilon) \equiv \epsilon \int_0^\infty \sin^2 \theta / 2 \, d(b^2)$  (poder de freamento nucl. reduzido)

e

$$b = p / a \quad \text{e} \quad \epsilon = \frac{E_{cm}}{\left[ Z_1 Z_2 e^2 / a \right]} \quad (2.21)$$

onde  $x_0 = r_0 / a$ ,  $x = R/a$ .  $\epsilon$  e  $b$  são denominados de energia reduzida e parâmetro de impacto reduzido [5].

Grandezas adimensionais permitem uma simplificação na teoria, pois situações físicas diferentes entre si podem ser facilmente comparadas. Por exemplo a colisão de Pb em Si à 100keV com parâmetro de impacto 0.3 Å é similar a colisão de He em Rb à 600keV com  $p = 0.4$  Å pois ambos os sistemas possuem as mesmas variáveis adimensionais<sup>2</sup>  $\epsilon = 0.07$  e  $b = 3$  e portanto terão o mesmo ângulo de espalhamento no C.M.  $\theta$  eq (2.19) e o mesmo poder de freamento nuclear reduzido  $\mathcal{Y}_n(\epsilon)$ , a partir do qual  $S_n(E)$  é facilmente calculado via eq (2.20).

Para a situação onde podemos desprezar o poder de freamento eletrônico, o caminho total percorrido pelo íon R, inicialmente com energia  $E_0$ , é dado por:

$$R = \int_0^{E_0} \frac{dE}{N S_n(E)} \quad (2.22)$$

que também pode ser colocada em forma adimensional como :

<sup>2</sup>utilizando a <sub>Firssov</sub>

$$\rho = \pi a^2 \gamma N R = \int_0^{E_0} \frac{d\varepsilon}{\mathcal{P}_n(\varepsilon)} \quad (2.23)$$

o qual é uma função apenas de  $\varepsilon$ , não dependendo da combinação específica íon-alvo. Esta função, dita de "universal", dependerá apenas da funcionalidade da  $\phi(x)$  adotada.

Assim, medidas de R em função da energia de implantação  $E_0$  para várias combinações íon-alvo devem cair sobre uma curva universal quando convertidas para as variáveis adimensionais  $\rho$  e  $\varepsilon$  (na região de energia onde não há poder de freamento eletrônico). Nas referências [7,27] os autores realizaram medidas de  $\rho \times \varepsilon$  a fim de obter experimentalmente a função interatômica de caráter universal. Estas experiências mostraram a plausibilidade da suposição (2.17) e da teoria da similaridade.

No próximo item veremos que tais potenciais (2.17) podem ser obtidos a partir da definição de potencial interatômico (2.13), mantendo-se assim, toda a teoria de similaridade existente.

## 2.23 POTENCIAL INTERATÔMICO DE BIRSACK E ZIEGLER

O modelo (2.13) de potencial foi primeiramente utilizado para cálculo de poderes de freamento e de perfis de implantação por Wilson, Haggmark e Biersack (WHB) [28]. Eles verificaram que as funções de blindagem interatômica calculadas por (2.17), quando graficadas como função de  $r/a_{\text{Firsov}}$ , se apresentavam razoavelmente

aglutinadas em torno de uma certa curva média.

Mais tarde, Biersack e Ziegler fizeram vários cálculos de potenciais também segundo o modelo (2.17). Eles escolheram aleatoriamente 261 pares de elementos na tabela periódica (6% da combinação total) e determinaram um comprimento de blindagem  $a_u(Z_1, Z_2)$  tal que o gráfico das funções de blindagem calculadas versus  $x=r/a_u$  tivesse a menor dispersão possível [5]. O comprimento de blindagem obtido foi:

$$a_u = 0.8854 a_0 / (Z_1^{0.29} + Z_2^{0.29}) \quad (2.24)$$

o qual é denominado de comprimento universal de blindagem, pois é a base do tratamento universal do poder de freamento nuclear visto no item 2.2.2.

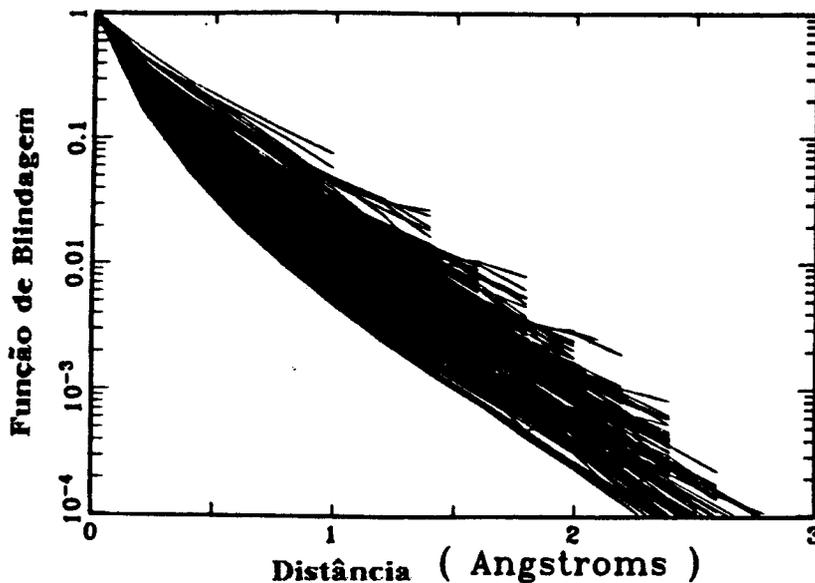


Figura 2.3 - Funções de blindagens calculadas pelo modelo (2.16) versus a distância interatômica.

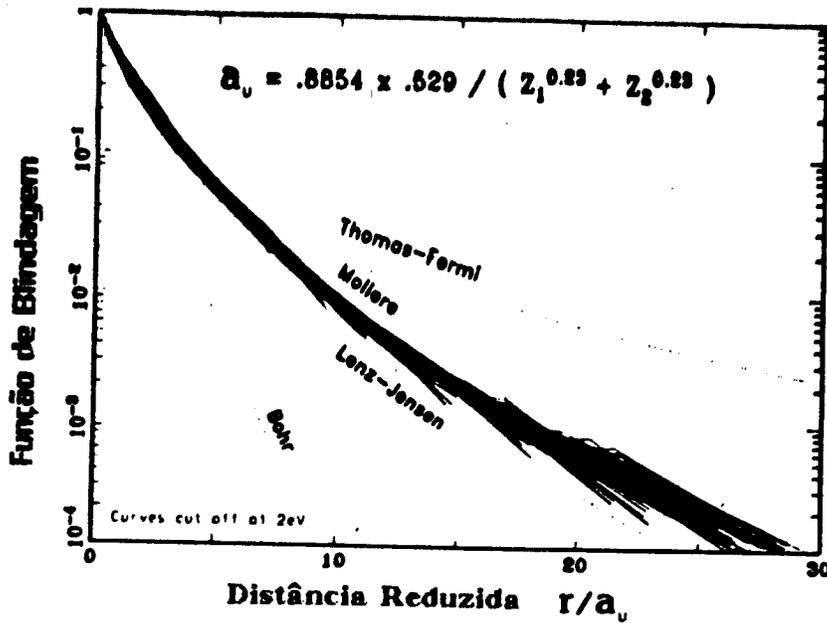


Figura 2.4 - Gráfico das funções de blindagem versus a distância interatômica reduzida  $x = R / a_u$ . Outros modelos de funções de blindagem interatômica também estão mostrados.

As figuras 2.3 e 2.4 mostram o resultado da introdução do comprimento de blindagem  $a_u$ . A dispersão foi avaliada em  $\sigma=18\%$ . Na escala expressa em termos de  $a_u$ , todas as funções de blindagem calculadas se condensam em torno da função média dada por :

$$\begin{aligned}
 \phi_u(x) = & 0.1818 e^{-3.2x} + 0.50990 e^{-0.9423x} \quad (2.25) \\
 & + 0.2802 e^{-0.4029x} + 0.02817 e^{-0.2016x}
 \end{aligned}$$

a qual é chamada de função Universal de blindagem. O potencial interatômico que rege qualquer combinação específica em uma colisão binária é então :

$$V_u(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \phi_u(R/a_u) \quad (2.26)$$

Uma comparação do potencial descrito acima, denominado de potencial Universal ZBL, com os potenciais existentes na literatura mostram um excelente acordo [5]. Em particular, comparações feitas com potenciais determinados experimentalmente mostram um erro médio de 5%, enquanto que os outros potenciais usualmente utilizados como o de TF, Moliere e Lenz-Jensen apresentam um erro médio não menor que 100%.

Com o potencial universal (2.26), podemos obter uma fórmula única para o poder de freamento nuclear e a para o ângulo de espalhamento no C.M. para qualquer colisão. Segundo a secção 2.2.2 temos:

$$S_n(E) = \frac{8.462 \times 10^{-15} Z_1 Z_2 \mathcal{J}_n(\epsilon)}{(m_1 + m_2) (Z_1^{0.29} + Z_2^{0.29})} \quad \text{eV/(at/cm}^2\text{)} \quad (2.27)$$

$$\epsilon = \frac{32.53 m_2 E_0}{Z_1 Z_2 (m_1 + m_2) (Z_1^{0.29} + Z_2^{0.29})}$$

onde o poder de freamento nuclear reduzido  $\mathcal{J}_n(\epsilon)$  está mostrado na figura 2.5 e pode ser avaliada pela expressão, obtida via procedimento de ajuste, como [5]:

$$\mathcal{J}_n(\epsilon) = \frac{\ln(1 + 1.1383 \epsilon)}{2 \left[ \epsilon + 0.01321 \epsilon^{0.21226} + 0.19593 \epsilon^{0.5} \right]} \quad \epsilon \leq 30$$

$$\mathcal{J}_n(\epsilon) = \frac{\ln(\epsilon)}{2 \epsilon} \quad \epsilon > 30$$

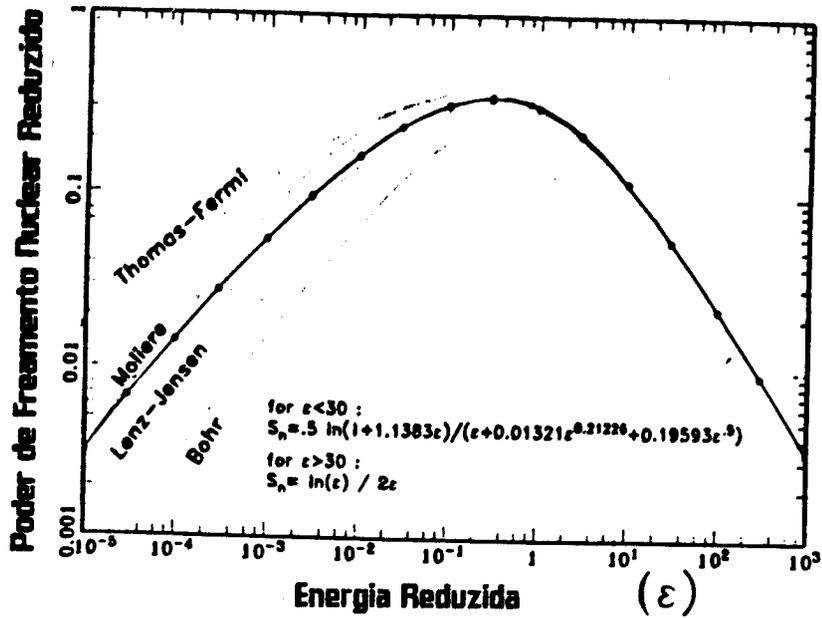


Figura 2.5 - A curva cheia representa o poder de freamento nuclear reduzido para o potencial (2.26). As curvas pontilhadas são calculadas com os outros potenciais da figura 2.4.

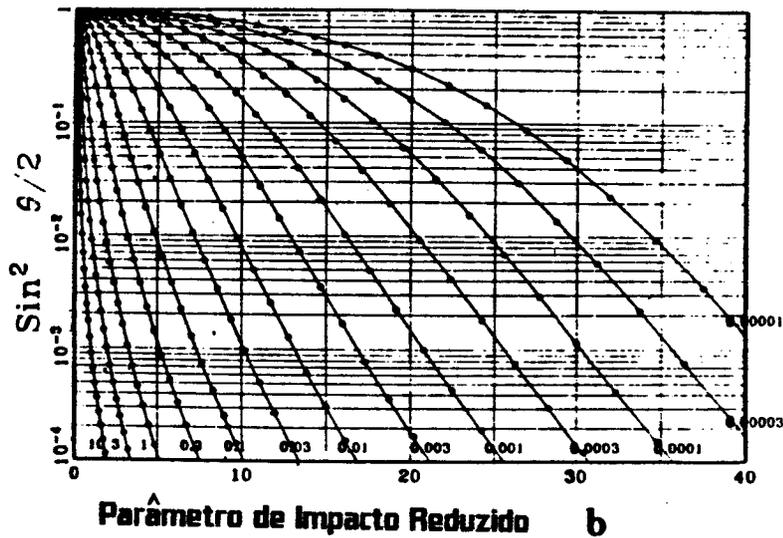


Figura 2.6 - Relação entre o ângulo de espalhamento no C.M. e o parâmetro de impacto reduzido (2.21) para diferentes energias reduzidas.

O ângulo de espalhamento no C.M. está mostrado na figura 2.6 como função de  $\epsilon$  e  $b$ . A fórmula analítica, também obtida via procedimento de ajuste, está descrita na secção (2.4.1), juntamente com o programa de simulação TRIM.

## 2.3 PODER DE FREAMENTO ELETRÔNICO

No processo de freamento, uma parcela da energia do íon incidente é entregue para a excitação e ionização dos elétrons do meio, modificando assim os graus de liberdade internos dos átomos participantes da colisão. No caso em que o íon não tenha elétrons (íon com alta velocidade) o poder de freamento eletrônico pode ser calculada a partir de primeiros princípios (Teoria de Bethe-Bloch [29]). Porém, a medida que o íon vai perdendo energia, este captura elétrons e os processos de excitação e ionização tornam-se bem mais complicados. Além do mais, aproximações do tipo primeira aproximação de Born ou (PWBA) utilizadas para calcular a seção de choque diferencial para um dado espalhamento específico só são válidas em altas energias onde o espalhamento é suficientemente fraco.

Para baixas energias, o íon está completamente neutralizado e os elétrons respondem adiabaticamente aos campos presentes devido ao íon incidente. Embora não exista teoria realmente confiável neste regime de energia, algumas tentativas foram realizadas, com um razoável acordo experimental [5,21,29].

Nos próximos itens trataremos os aspectos mais relevantes do poder de freamento eletrônico de um íon em sólidos, contudo, por simplicidade, abordaremos primeiro o problema da perda de energia de uma partícula carregada através de um gás de elétrons (plasma eletrônico), para o qual existe solução para qualquer regime de energia (em teoria da resposta linear) e representa a situação onde a principal fonte de perda de energia é devida aos elétrons de valência do sólido.

### 2.3.1 PODER DE FREAMENTO EM UM GÁS DE ELÉTRONS

O cálculo da perda de energia de uma partícula carregada através de um gás de elétrons (neutralizado por um fundo positivo) pode ser efetuado usando-se teoria de resposta linear (ou da constante dielétrica). Nesta aproximação o campo elétrico externo devido ao íon incidente perturba o gás de elétrons e provoca o aparecimento de um campo elétrico induzido devido a formação de cargas induzidas no meio que tentam blindar o campo externo. Em teoria linear de sistemas homogêneos temos [30,31] :

$$\vec{E}^{ind}(\vec{k}, \omega) = \left[ \frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \omega)} - 1 \right] \vec{E}^{ext}(\vec{k}, \omega) \quad (2.29)$$

onde  $\vec{E}^{ind}(\vec{k}, \omega)$  e  $\vec{E}^{ext}(\vec{k}, \omega)$  são as componentes de Fourier do campo elétrico induzido e externo respectivamente e  $\epsilon(\vec{k}, \omega)$  é a constante dielétrica longitudinal do plasma eletrônico.

A taxa de energia perdida pela partícula incidente é dada por [31-33] :

$$\frac{dW}{dt} = \vec{F} \cdot \vec{v} = \vec{v} \cdot \int \rho_{ion}(\vec{r}, t) \vec{E}^{ind}(\vec{r}, t) d^3r \quad (2.30)$$

onde  $\vec{v}$  é a velocidade do projétil,  $\rho_{ion}(\vec{r}, t)$  é a densidade de carga que representa o íon incidente o qual é descrito por uma carga nuclear  $Z_1$  se movimentando com  $N$  elétrons ligados.

$$\rho_{ion}(\vec{r}, t) = Z_1 \delta(\vec{r} - \vec{v} t) - \rho_{ion}^e(\vec{r} - \vec{v} t) \quad (2.31)$$

$$\text{com } \int \rho_{ion}^e(\vec{r}) d^3r = N$$

O poder de freamento eletrônico fica escrito como [33] :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{1}{v} \frac{dW}{dt} = \frac{2}{\pi} Z_1^2 e^2 / v^2 \int \frac{dk}{k} |\rho_{ion}^e(k)|^2 \int d\omega \omega \text{Im} \left[ \frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \omega)} \right] \quad (2.32)$$

onde  $\rho_{ion}^e(k)$  é a transformada de Fourier da densidade de elétrons do íon incidente em (2.31).

A expressão (2.32) não considera a possibilidade de excitação dos elétrons do íon. A distribuição de carga (2.31) é considerada rígida e só são levados em conta as excitações do gás de elétrons que estão representados através da constante dielétrica  $\epsilon(\vec{k}, \omega)$ .

No caso de um íon incidente de carga  $Z_1$ , representado apenas pelo primeiro termo do lado direito da eq (2.31), a expressão para  $dE/dx$  fica dado como [30,32] :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right) = \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m v^2} n \mathcal{L}(n, v)$$

com

$$v \ll v_f \quad \left(\frac{dE}{dx}\right) \sim f(n) v/v_f \tag{2.33}$$

$$v \gg v_f \quad \left(\frac{dE}{dx}\right) \sim Z_1^2 n / v^2 \ln \left[ 2 v^2 / \omega_p \right]$$

$$\text{com } v_f = \hbar/m (3 \pi^2 n)^{1/3} \text{ e } \omega_p^2 = 4 \pi e^2 n / m$$

onde  $v_f$  é a velocidade de Fermi do gás de elétrons,  $n$  é a densidade do gás de elétrons e  $\omega_p$  é a frequência de excitação de plasmons.  $\mathcal{L}(n, v)$  e  $f(n)$  depende do tipo de aproximação usada para o cálculo da constante dielétrica [31]

### 2.3.2 FREAMENTO ELETRÔNICO EM SÓLIDOS

Em uma situação real, o processo de freamento ocorre em sólidos onde a densidade eletrônica não é uniforme. Como foi mencionado anteriormente, não existem cálculos realistas para o poder de freamento eletrônico, exceto para a região de altas energias. Por esta razão, várias aproximações têm sido propostas [29,33,34] e muitas delas se baseiam nos conceitos de gás de

elétrons vistos na secção anterior.

Lindhard e Scharff, Lindhard e Winther e Bonderup [29] consideraram que o poder de freamento de um íon de carga  $Z_1$  em um plasma eletrônico obtido na expressão (2.33) pode ser aplicado em um sólido, porém localmente em termos da densidade de elétrons  $n(\vec{r})$  como :

$$\frac{dE}{dx}(\vec{r}) = \frac{4 \pi Z_1^2 e^4}{m v^2} n(\vec{r}) \mathcal{L}(n(\vec{r}), v) \quad (2.34)$$

onde  $\mathcal{L}(n, v)$  é chamado de "função de interação de freamento" [5] e foi calculada por Lindhard via a eq (2.32) em RPA ("Random Phase Approximation") para um íon de carga  $Z_1$  completamente ionizado.

Dentro dessa aproximação, chamada de "aproximação local de densidade", o poder de freamento transversal  $S_e \equiv \frac{1}{N} \left( \frac{dE}{dx} \right)_e$  (N atm/cm<sup>3</sup>) é obtido mediando-se a expressão (2.34) sobre a densidade de elétrons do alvo :

$$S_e = \frac{4 \pi Z_1^2 e^4}{m v^2} \int d^3r n_a(\vec{r}) \mathcal{L}(n_a(\vec{r}), v) \quad (2.35)$$

onde  $n_a(\vec{r})$  é a densidade de elétrons por átomo do alvo

$$\int d^3r n_a(\vec{r}) = Z_2$$

O efeito dos elétrons do íon é obtido substituindo-se a carga  $Z_1$  do íon por uma carga  $Z_1^*$  efetiva [29].

Para velocidades suficientemente baixas ( $v \ll v_0 Z_1^{2/3}$ )<sup>3</sup> o projétil é quase neutro ( $Z_1^* \approx 0$ ), de tal modo que a aplicação da expressão (2.35) não é trivial. Contudo Lindhard e Scharf afirmam que esse tratamento ainda pode ser usado para baixas velocidades e obtiveram (sem publicar a demonstração) :

$$S_e = 8\pi e^2 a_0 \xi \frac{Z_1 Z_2}{Z} v/v_0 \quad (2.36)$$

onde  $a_0$  e  $v_0$  são respectivamente o raio e a velocidade de Bohr e  $\xi \cong Z^{1/6}$  e  $Z = (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}$ . A expressão acima mostra uma dependência linear com a velocidade. Firsov também obteve uma expressão semelhante (mesma dependência com a velocidade) a partir de um modelo extremamente simplificado [34]. Este tipo de dependência, ("fricção"  $S_e \sim v$ ), foi verificado por vários grupos experimentais [5,29], no entanto, também foram observados outras dependências como  $S_e \sim v^{0.75}$ , para alvos de silício, carbono e germânio [5].

Para altas velocidades ( $v \gg v_0 Z_1^{2/3}$ ), a expressão (2.35) coincide com a obtida por Bethe e Bloch [5], que tem a forma :

$$S_e = \frac{Z_1^2}{v^2} \times f(\text{alvo}, v) \quad (2.37)$$

onde  $f$  é uma função que só depende do alvo ( $Z_2$ , energias de ionizações, etc) e da velocidade  $v$  do íon incidente.

<sup>3</sup> velocidade média dos elétrons em um átomo (TF)

A equação acima sugere que a razão dos poderes de freamento de dois íons diferentes, mas incidentes no mesmo alvo e com a mesma velocidade tem a forma, no caso em que um dos íons for um próton :

$$\frac{S_e(Z_1, v)}{S_e(1, v)} = Z_1^2 \quad (2.38)$$

A regra de escalonamento acima, válida para alta energia, é muito conveniente, pois basta saber o poder de freamento eletrônico do próton em um dado material, que por simples relação de escala podemos obter o poder de freamento para qualquer íon .

Para energias intermediárias, próximas do máximo do poder de freamento eletrônico, o projétil está parcialmente ionizado e certa fração dos elétrons também podem estar excitados . Muitos modelos generalizam teoricamente ou empiricamente a regra de escalonamento (2.38) através do conceito da carga efetiva  $Z_1^*$  .

A vantagem do conceito de carga efetiva é que ela tem permitido uma grande condensação dos dados experimentais existentes. A carga efetiva  $Z_1^*$  tem sido obtida através de procedimentos semi-fenomenológicos [5,21,29,36] ou via a abstragem de gás de elétrons devido a Brandt e seus colaboradores [5,32,33].

Na abordagem de Brandt é considerado que a perda de energia deve-se principalmente aos elétrons de valência do sólido, pois os

elétrons que formam o "caroço atômico" em geral são bem mais velozes que o íon incidente e a interação torna-se adiabática. Além do mais, a secção de choque ( $2\pi p dp$ ) para a colisão com os elétrons externos é maior que para os elétrons internos.

Brandt considerou o freamento de um íon de carga  $Z_1$  se movendo acompanhado de uma nuvem eletrônica consistindo de  $N_1$  ( $v_r$ ) elétrons distribuídos sobre uma distância  $\Lambda$  ( $v_r$ ), segundo a forma:

$$\rho_{ion}^e(r) = \frac{N_1}{4\pi \Lambda^3} \frac{\Lambda}{r} \exp(-r/\Lambda) \quad (2.39)$$

$N_1$  e  $\Lambda$  dependem da velocidade relativa  $v_r$  do íon no meio. Os elétrons do meio que possuírem parâmetro de impacto maior que  $\Lambda$  encontrarão o íon como se fosse uma carga pontual  $Q_1 = Z_1 - N_1$ . Para pequenos parâmetros de impacto, a carga efetiva vista por um elétron do meio será maior que  $Q_1(v_r)$ . Uma média sobre todos os parâmetros de impacto nos fornece a carga efetiva  $Z_1^*$  para uma dada fração de ionização  $q = N_1/Z_1$  do íon.

Brandt e Kitagawa utilizaram a densidade  $\rho_{ion}^e$  de (2.39) na expressão (2.32) para calcular :

$$\frac{Z_1^*}{Z_1} = q + C(v_f/v_0) (1-q) \ln(1 + (2 v_f \Lambda / v_0)^2) \quad (2.40)$$

onde  $v_f$  é a velocidade de Fermi que caracteriza o mar de Fermi formado pelos elétrons de valência .

A distância  $\Lambda$  é função da fração de ionização  $q$  do íon e foi

obtido por Brandt e Kitagawa [33], via minimização da energia interna do íon (tipo modelo Lenz-Jensen atômico).

$$\Lambda = \frac{0.48 (1 - q)^{2/3}}{Z_1^{1/3} (1 - 1/7 (1-q))} a_0 \quad (2.41)$$

A quantidade  $C(v_f/v_0)$  em (2.40) foi estimada como sendo aproximadamente igual a 0.5 e a fração de ionização  $q$  é dado pela relação semi-empírica [5] :

$$q = 1 - \exp(-0.92 y_r) \quad (2.42)$$

com

$$y_r = v_r / (v_0 Z_1^{2/3}) \quad (2.43)$$

$$v_r = v (1 + 1/5 (v_f/v)^2) \quad v > v_f$$

$$v_r = 3/4 v_f (1 + 2/3 (v/v_f)^2 - 1/15 (v/v_f)^4) \quad v \leq v_f$$

o poder de freamento eletrônico de prótons para o procedimento de escalonamento pode ser obtido a partir das tabelas de Anderson e Ziegler [5,37].

### 2.3.3 PODER DE FREAMENTO ELETRÔNICO ZBL

Ziegler realizou uma vasta compilação de dados experimentais de freamento eletrônico e conseguiu condensá-los em uma forma compacta utilizando-se do modelo de carga efetiva de Brandt-Kitagawa (BK) .

Essencialmente para energias intermediárias e altas , onde existe a grande maioria dos dados experimentais, Ziegler utilizou uma expressão similar a (2.40) para a carga efetiva com  $C(v_f/v_0) = (v_0/v_f)^2 / 2$  e ao invés da eq (2.41), eles obtiveram uma função empírica de  $Z_1^{1/3} \Lambda$  versus  $q$  , que é próxima da (2.41).

$$Z_1^{1/3} \Lambda = F(q) \quad (2.44)$$

A fração de ionização  $q$  utilizada foi :

$$q = 1 - \exp (0.803 \text{ yr}^{0.9} - 1.3167 \text{ yr}^{0.6} - 0.3815 \text{ yr} - 0.00898 \text{ yr}^2) \quad (2.45)$$

As diferenças entre o procedimento ZBL e a teoria BK deve-se apenas aos diferentes procedimentos de escalonamento, uma vez que ambos utilizam o mesmo poder de freamento de prótons.

Para energias abaixo de  $v_f Z_1^{2/3}$ , Ziegler argumenta que as expressões (2.44) e (2.45) ficam pouco precisas devido a falta de dados experimentais, principalmente para ions pesados onde seria necessário a construção de alvos extremamente finos para as medições do  $(dE/dx)_e$ . Então para esta faixa de velocidades, eles extrapolam o poder de freamento eletrônico, admitindo que  $S_e \sim v^p$ , com  $p=1$ , exceto para  $Z_2 = 6,14$  e  $32$  onde  $p = 0.75$

O poder de freamento eletrônico ZBL, por construção, é o que mais se aproxima dos dados experimentais existentes , e é o mais divulgado através de rotinas de computador (RSTOP [5]) e tabelas [37].

## 2.4 PROCESSO DE FREAMENTO

Nas secções anteriores foram abordados os mecanismos de perda de energia de um íon incidente na matéria para um dado "instante" da história do freamento do projétil. No decorrer da trajetória de cada íon ocorrerão vários fenômenos: formação de cascatas de colisão com os átomos da matriz e a relocação destes "Ion Beam Mixing", desbastamento da superfície "sputtering", produção de danos no caso de alvos cristalinos, raio X, elétrons Auger, etc.

No presente trabalho, em particular, não estaremos interessados nas possíveis modificações da matriz devido ao feixe de íons. Apenas focalizaremos nossa atenção para o íon, até a termalização deste no interior da matriz.

A distribuição final dos íons dentro da matriz (perfil de implantação) pode ser calculada via simulação Monte-Carlo [5,38], ie, seguindo colisão por colisão a história de cada íon incidente, ou através de cálculos analíticos via procedimento estatístico do tipo da equação de Boltzmann [5,11].

O método analítico possui algumas desvantagens frente ao de simulação. Condições de contorno tais como camadas de diferentes composições, espessura finita do substrato, estrutura cristalina do alvo e até mesmo a existência da superfície da amostra não

podem ser facilmente colocadas em um cálculo analítico. Porém estas são naturalmente incluídas em uma simulação. No entanto as simulações demandam muito tempo de processamento e a escolha do melhor método irá depender de cada caso.

No próximo item será examinado o procedimento de simulação, em particular o programa de simulação Monte-Carlo TRIM ("Transport of Ions in Matter") e na secção 2.4.2 será tratado o cálculo analítico de perfil de implantação, em especial o algoritmo PRAL ("Projected Range Algorithm").

## 2.4.2 TRIM

O programa de simulação TRIM [5,38] baseia-se em colisões binárias. Muitas partículas são seguidas, colisão por colisão. A história de cada partícula começa com uma dada energia, posição e direção e termina quando esta sai da amostra ou quando sua energia cai abaixo de um valor pré-determinado  $E_f$ .

No programa TRIM, em sua versão padrão, o alvo é considerado sem estrutura (amorfo), onde os átomos estão aleatoriamente distribuídos com uma densidade média  $N$ . Entre cada colisão, o íon segue uma trajetória retilínea, denominada de caminho de vôo livre  $L$ , a qual depende da densidade  $N$  como:

$$L = N^{-1/3} \quad (2.46)$$

Condições iniciais de cada colisão, tais como parâmetro de impacto  $\rho$  e ângulo azimutal  $\varphi$ , são sorteadas como:

$$\rho = \rho_{\max} \sqrt{r_1} \quad (2.47)$$

$$\varphi = 2\pi r_2$$

onde  $r_1$  e  $r_2$  são dois números aleatórios uniformemente distribuídos entre 0 e 1 e  $\rho_{\max}$  é o máximo parâmetro de impacto da colisão e é determinado tal que durante o caminho de vôo livre  $L$  tenhamos apenas uma colisão :

$$\pi \rho_{\max}^2 L N = 1 \quad (2.48)$$

$$\rho_{\max} = \frac{L}{\sqrt{\pi}}$$

Se o alvo for composto, um terceiro número randômico é gerado, de acordo com a estequiometria, para selecionar o átomo alvo.

Com o parâmetro de impacto  $\rho$  e a energia  $E$  da colisão, o ângulo de espalhamento no sistema centro de massa  $\theta$  é calculado para atualizar a energia, a posição e a direção do ion. Uma vez que ions energéticos sofrem muitas colisões no processo de freamento, o método usado para computar a integral de espalhamento  $\theta$  (2.6), é de importância crítica em termos de eficiência computacional. Este é o ponto onde o programa TRIM difere dos demais. Ele usa uma fórmula analítica, proveniente de uma ajuste de 2 variáveis, extremamente preciso [38] que possibilita o cálculo de  $\theta(\rho, E)$  de uma maneira rápida em comparação com qualquer outro método que calcula a integral  $\theta$  numericamente. No programa TRIM  $\theta$  é dado como:

$$\cos \theta/2 = \frac{b + r_c + \Delta}{r_o + r_c} \quad (2.49)$$

onde  $b = \rho / a$ ,  $r_o = R_o / a$ ,  $R_o$  é a distância de aproximação máxima da colisão e

$$r_c = \frac{2 ( E_{cm} - V(R_o) )}{- V'(R_o) \alpha} \quad (2.50)$$

$$\Delta = A \frac{r_o - b}{1 + G}$$

onde  $V(R)$  é o potencial universal ZBL (2.26) e

$$A = 2\alpha \varepsilon b^\beta \quad e \quad G = \gamma \left[ (1 + A^2)^{1/2} - A \right]^{-1}$$

onde  $\alpha = 1 + C_1 \varepsilon^{-1/2}$

$$\beta = \frac{C_2 + \varepsilon^{1/2}}{C_3 + \varepsilon^{1/2}} \quad (2.51)$$

$$\gamma = \frac{C_4 + \varepsilon}{C_5 + \varepsilon}$$

$C_1$ - $C_5$ , são parâmetros de ajuste . Para o potencial universal tem-se que :  $C_1 = 0.9929$ ,  $C_2 = 0.011615$ ,  $C_3 = 0.007122$ ,  $C_4 = 14.813$  e  $C_5 = 9.3066$  .

A equação (2.49), chamada de fórmula Mágica, possui um erro médio de apenas 2 % sobre uma faixa de  $\varepsilon$ , energia reduzida (2.21), de 7 ordens de magnitude (ver figura 2.6) [5].

Com o ângulo  $\theta$ , a energia  $T$  transferida ao átomo alvo, os ângulos de espalhamento  $\psi$  e  $\phi$  são obtidos através das equações (2.4) e (2.5) respectivamente.

A perda de energia para processos inelásticos é calculada como :

$$\Delta E_e = L \left( \frac{dE}{dx} \right)^{ZBL} \quad (2.52)$$

A energia acima e a energia T cedida ao átomo alvo são tratadas independentes (sem correlação).

Após a simulação com vários ions, tipicamente 1000, a distribuição final dos ions é obtida.

O programa TRIM fornece ainda outras informações, tais como: distribuição angular dos ions quando estes são retroespalhados do alvo ou transmitidos, distribuição de vacâncias criadas durante o freamento dos ions, perfil de ionização, taxas de desabastamento na versão cascata, etc.

Maiores detalhes, tais como algumas extensões para melhorar a eficiência computacional podem ser encontrados nas referências [5,38].

## 2.4.2 CÁLCULO ANALÍTICO (PRAL)

A base física dos cálculos analíticos é a equação de transporte de Boltzmann [11].

$$P(E, \hat{e}, x) = N \Delta x / \cos\theta \int \sigma d\Omega P(E - \Delta E, \hat{e} - \Delta \hat{e}, x - \Delta x) + \left[ 1 - N \Delta x / \cos\theta \int \sigma d\Omega \right] P(E, \hat{e}, x - \Delta x)$$

com  $\cos\theta = \hat{e} \cdot \hat{n}$

(2.53)

$P(E, \hat{e}, x)$  é a probabilidade que o ion, inicialmente com energia E e direção  $\hat{e}$ , pare a uma distância x da superfície, em relação a normal  $\hat{n}$ . O primeiro termo da equação acima representa a

probabilidade do íon colidir ao atravessar a espessura  $\Delta x$  do material, perder  $\Delta E$  de energia e de ainda parar na distância  $x$  e o segundo termo é a probabilidade do íon não colidir em  $\Delta x$  e de parar em  $x$ .

No limite  $\Delta x \rightarrow 0$  tem-se a equação de transporte [11] :

$$-\cos\theta \frac{\partial}{\partial x} P(E, \hat{e}, x) = N \int \sigma d\Omega \left[ P(E, \hat{e}, x) - P(E-\Delta E, \hat{e}-\Delta \vec{e}, x) \right] \quad (2.54)$$

Existem vários métodos, os quais têm sido usados para resolver a equação acima. Todos estes calculam os momentos da distribuição  $P(E, \hat{e}, x)$  :

$$\langle x^\nu \rangle = \int x^\nu P(E, \hat{e}, x) \quad \nu = 1, 2, \dots \quad (2.55)$$

para  $\nu = 1$ , temos o alcance médio do íon projetado na direção  $\hat{n}$ , o qual é usualmente denominado de  $R_p$ . A dispersão em torno deste valor médio é chamado de largura longitudinal do perfil de implantação ou simplesmente  $\Delta R_p$ .

O método mais simples de se obter  $R_p$  e  $\Delta R_p$  foi realizado por Biersack [5]. Neste método somente é necessário o conhecimento dos poderes de freamento eletrônico e nuclear e das dispersões em torno destes valores ("stragglings"), evitando qualquer incerteza na prescrição da secção de choque diferencial em (2.7). O princípio deste cálculo é que o poder de freamento nuclear está relacionado com as dispersões angulares do íon durante o seu freamento e o poder de freamento total está associado com a

distância total percorrida pelo íon. Originalmente, este método chamado de PRAL, foi calculado baseado no modelo em que a distribuição de direção angular do íon em função da energia deste pode ser obtido através de uma equação de difusão [5]. Posteriormente provou-se que tal método também pode ser obtido da equação de transporte (2.54) [39].

As equações do PRAL, alternativamente podem ser obtidas, considerando-se a figura abaixo [40] :

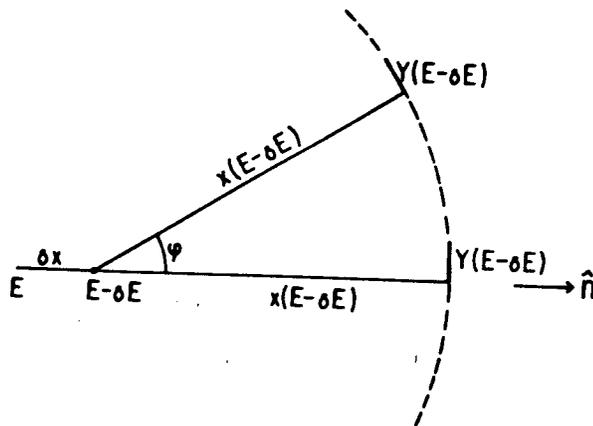


Figura 2.7- Representação pictórica da relação entre as distâncias longitudinais e transversais  $x$  e  $y$  para duas energias de implantação.

A profundidade de um íon com energia  $E$  está relacionada com a profundidade deste com energia  $E - \delta E$  como :

$$x(E) = \delta x + x(E - \delta E) \cos \varphi - y(E - \delta E) \sin \varphi \quad (2.56)$$

$$y(E) = x(E - \delta E) \sin \varphi + y(E - \delta E) \cos \varphi$$

Após o íon atravessar  $\delta x$ , este inicialmente com direção  $\hat{n}$ ,

apresenta uma dispersão angular  $\varphi$  devido às colisões com os núcleos em  $\delta x$ .  $y(E)$  é a posição transversal final do íon , projetado no plano.

O valor médio da profundidade é escrito como :

$$R_p(E) = \delta x + R_p(E - N S_T \delta x) \left[ 1 - \overline{\varphi^2}/2 + \dots \right] \quad (2.57)$$

e a dispersão média  $\overline{\varphi^2}$  é dada em termos do poder de freamento nuclear como [5]:

$$\overline{\varphi^2} \approx \frac{m_2}{m_1} \sum_{i=1}^n T_i / E = \frac{m_2}{m_1} S_n / S_T \delta E / E \quad (2.58)$$

onde  $n$  é o número de colisões ocorridas em  $\delta x$ ,  $m_1, m_2$  são as massas do projétil e do alvo,  $T_i$  é a energia transferida ao átomo alvo na  $i$ -ésima colisão. A fórmula acima foi derivada na aproximação de pequenos ângulos . Com (2.58) em (2.57) ,temos :

$$\frac{dR_p}{dE}(E) = \frac{1}{N S_T} - \frac{m_2}{m_1} \frac{S_n}{S_T} \frac{R_p}{2 E} \quad (2.59)$$

que pode ser facilmente resolvida com a condição inicial  $R_p(0)=0$ . Refinamentos na eq. (2.59) são obtidos quando se considera mais termos nas expressões (2.58) e (2.59), e são encontrados em [5].

O segundo momento da distribuição também é obtido, através de (2.56) e são escritas como (na mesma ordem de aproximação que a eq (2.59) ):

$$\Delta R_p^2 = \overline{x^2} - \overline{x}^2 \quad (2.60)$$

$$\frac{d\overline{x^2}}{dE} = (\overline{y^2} - \overline{x^2})/E \frac{m_2}{m_1} \frac{S_n}{S_T} + 2 R_p/S_T$$

$$\frac{d\overline{y^2}}{dE} = (\overline{x^2} - \overline{y^2})/E \frac{m_2}{m_1} \frac{S_n}{S_T}$$

Para a determinação do perfil de implantação de íons pesados em substratos leves, onde as aproximações (2.57,2.58) são pertinentes, os valores do primeiro e do segundo momento  $R_p$  e  $\Delta R_p$  obtidos pelo PRAL e pelo TRIM são muito parecidos.

Todos os resultados experimentais deste trabalho foram comparados com os parâmetros do perfil de implantação fornecidos pelo TRIM, pois este nos fornece a distribuição completa de íons implantados. Comparações entre os valores preditos do PRAL e do TRIM são realizadas no capítulo 4.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

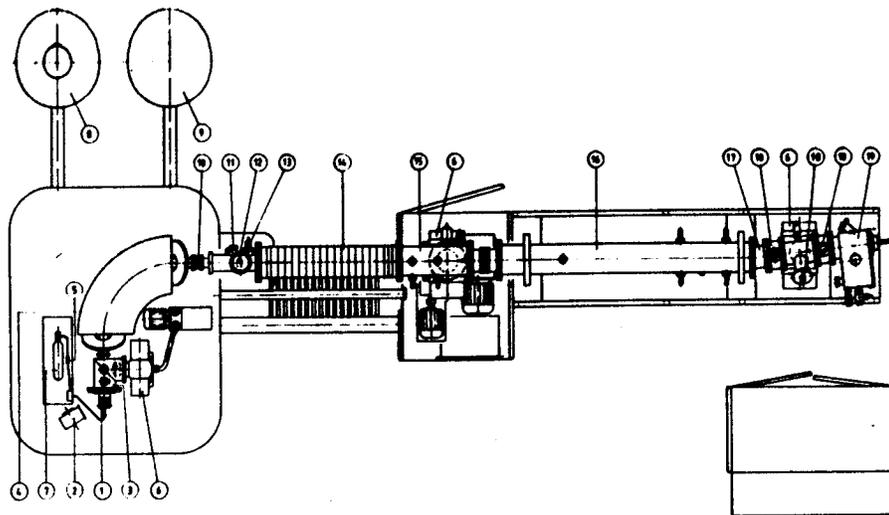
#### 3.1 IMPLANTAÇÕES

A implantação iônica é um método de introduzir, controladamente, qualquer tipo de elemento em um sólido, mediante a formação de um feixe de íons correspondente ao átomo que se deseja implantar. As implantações são caracterizadas pela energia  $E$  do íon incidente e pela fluência  $\phi$ , que é o número de íons implantados por unidade de área.

Os experimentos foram realizados utilizando-se o implantador de íons de 400kV HVEE 400 (High Voltage Engineering Europa 400) do Instituto de Física da UFRGS de Porto Alegre tanto para bombardeamento dos íons quanto para a análise da distribuição dos íons implantados (item 3.2). Um esquema deste acelerador está mostrado na figura 3.1 .

O implantador de íons consiste basicamente de uma fonte de íons, de um sistema eletrostático de extração , um separador de massas para a seleção do isótopo a ser implantado e um tubo acelerador. A tensão de aceleração ,de 400 kV , pode ser variada de 0 a 370 kV no tubo principal e de 10 a 30 kV na secção de extração dos íons da fonte. A fonte de íons possibilita a produção de uma vasta variedade de íons em grande abundância tanto para materiais gasosos quanto para líquidos ou sólidos.

A focalização final do feixe é feita por lentes eletrostáticas. Após a aceleração e focalização, encontra-se um conjunto de placas defletoras eletrostática que possibilita a varredura do feixe sobre uma área de 100 x 100 mm sobre o alvo e com uma frequência da ordem de 1000Hz.



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

Figura 3.1 - Esquema do implantador de íons do IF-UFROS

Atualmente existem 2 linhas de feixe, uma inclinada em 30° em relação ao tubo de aceleração terminando na camara de implantações e outra que segue diretamente à outra camara de alvos. Esta última linha não contém o sistema de placas para a varredura e é usada exclusivamente para a análise de

retroespalhamento de partículas  $\alpha$  RBS (secção 3.2).

A tabela abaixo mostra as características principais do implantador HVEE 400 .

Seleção de massas .....	1-250 amu
Energia do feixe .....	10-400 kV
Correntes típicas .....	10nA - 50 $\mu$ A B <sup>11</sup>
	10nA - 75 $\mu$ A P <sup>31</sup>
	10nA -100 $\mu$ A Be <sup>9</sup> , Ar <sup>40</sup>
Diâmetro do feixe .....	5-10mm
Varredura .....	até 100x100mm

Durante as irradiações, realizadas à temperatura ambiente, a pressão na camara de alvos era tipicamente da ordem de  $10^{-6}$  Torr e as intensidades de feixe eram sempre inferiores a 1  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, para evitar o aquecimento excessivo das amostras.

As fluências foram determinadas mediante um compromisso entre um boa taxa de contagens de partículas retroespalhadas e uma baixa concentração local de íons implantados, a fim de não modificar as propriedades do substrato (densidade, estrutura, poderes de freamento, etc). A concentração máxima de íons implantados pode ser avaliada como :

$$C_{max} = 0.4 \phi / \Delta R_p$$

onde  $\phi$  é a fluência utilizada. Na expressão acima foi calculada considerando-se um perfil de íons gaussiano com meia largura  $\Delta R_p$ ,

a qual pode ser estimada pelo PRAL (2.4.2). Para todos os casos, as concentrações máximas foram sempre inferiores a 1 at%.

É importante utilizarmos baixas fluências e correntes de feixe a fim de evitarmos possíveis distorções no perfil de implantação causadas principalmente por uma taxa de desbastamento excessiva ("sputtering") da amostra.

### 3.2 TÉCNICA DE ANÁLISE (RBS)

Para a medição da distribuição dos íons implantados, utilizamos a técnica de retroespalhamento Rutherford de partículas alfas RBS. Tal técnica, além de não ser destrutiva, possui uma grande sensibilidade para a medição de concentração e detecção de impurezas em camadas superficiais da matriz. Tipicamente as impurezas (no caso os íons implantados) podem ser facilmente detectados em concentrações da ordem de 0.01 at %.

A técnica de retroespalhamento de Rutherford RBS ("Rutherford Backscattering Spectroscopy") consiste basicamente na medição da energia e do número de partículas retroespalhadas de um feixe monoenergético  $E_0$  incidente. Em geral usa-se partículas leves, tipicamente partículas alfas (a fim de não destruir o substrato e o detector) e com energias da ordem de centenas de keV até alguns MeV. O número de partículas retroespalhadas está associado com a concentração de impurezas no alvo e a energia dessas está relacionado com a profundidade da impureza no

substrato. Sabendo-se o poder de freamento da partícula incidente no substrato  $(dE/dx)_e$ , o qual é puramente eletrônico dentro da faixa de energia usual da técnica, a posição  $x$  da impureza é relacionado com a energia detectada  $E_d$  da partícula retroespalhada como:

$$x/\cos\theta_1 = \int_E^{E_0} dE/(dE/dx)_e, \quad x/\cos\theta_2 = \int_{E_d}^{K_M E} dE/(dE/dx)_e \quad (3.1)$$

onde  $E$  é a energia da partícula incidente imediatamente antes da colisão com a impureza. Os ângulos  $\theta_1$  e  $\theta_2$ , mostrados na figura 3.2, são medidos em relação à normal da amostra. O fator cinemático  $K_M$  que aparece na equação acima é a fração da energia cinética da partícula incidente mantida após a colisão com a impureza a um certo ângulo especificado (ver figura 3.2).

A expressão (3.1) pode ser facilmente calculada na aproximação em que o poder de freamento eletrônico no caminho de ida e de volta da partícula não dependa sensivelmente da energia desta [6]. Então  $E$  poder ser eliminado de (3.1) e  $x$  fica dado:

$$x = (K_M E_0 - E_d) / S \quad (3.2)$$

$$S = \frac{K_M(dE/dx)_{ida}}{\cos \theta_1} + \frac{(dE/dx)_{volta}}{\cos \theta_2}$$

onde  $(dE/dx)_{ida}$  e  $(dE/dx)_{volta}$  podem ser considerados como sendo  $(dE/dx)(E_0)$  e  $(dE/dx)(K_M E_0)$  respectivamente (aproximação de superfície [6]).

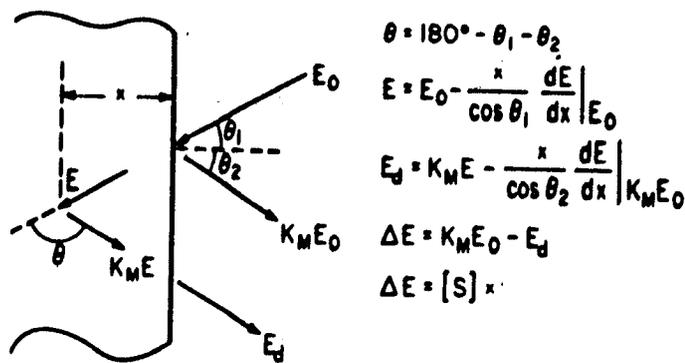


Figura 9.2 - Esquema da geometria utilizada na análise de RBS.  
 O feixe incidente, a direção de detecção e a normal da amostra são coplanares

A concentração  $N(x)$  de impurezas em uma profundidade  $x$  é obtida através do número de partículas detectadas com energia entre  $E_d \pm \Delta E$  via:

$$\Delta n = \alpha(\Omega) \Delta\Omega N(x) \Delta X \quad (3.3)$$

onde  $\Delta n$  é o número de partículas retroespalhadas provenientes de colisões com impurezas localizadas entre  $x \pm \Delta X$  no substrato.  $\alpha(\Omega)$  é a seção eficaz diferencial de colisão da partícula a um ângulo sólido  $\Omega$ .  $\Delta X$  é determinado experimentalmente e depende da largura do canal  $\Delta E$  utilizado no experimento. Para pequenas profundidades  $\Delta X = \Delta E / S$ .

As medidas foram feitas empregando-se um feixe de partículas  $\alpha$  ( $\text{He}^{++}$ ) com energia de 800 keV (para alguns casos foi utilizado 760keV) no implantador HVEE-400 de Porto Alegre. A análise

energética das partículas retroespalhadas foi realizado por um detector de barreira de superfície de silício, localizado a um ângulo de  $180^\circ$  ( $\theta$  na figura 3.2) em relação ao feixe e à 6 cm da amostra. A resolução do sistema de detecção, detector e eletrônica, é de tipicamente 14keV.

Os experimentos foram realizados em duas geometrias distintas, uma com a normal da amostra paralela ao feixe de íons,  $\theta_i=0$ , e outra com a normal inclinada em relação ao feixe. Para esta última, obtem-se um aumento na resolução em profundidade das medidas. Por exemplo, para íons pesados em alvos de carbono, cada keV de energia perdida pela partícula alfa corresponde à 11 Å de profundidade na geometria normal e à 5 Å na geometria inclinada, o que corresponde a uma resolução de 154Å e 70Å, respectivamente.

Para mais detalhes com relação a técnica de retroespalhamento de Rutherford, esta está amplamente descrita na ref [6].

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO PERFIL DE IMPLANTAÇÃO

A figura abaixo mostra a distribuição longitudinal de íons implantados  $N(x)$ , que é a concentração de íons em função da profundidade em relação a normal da amostra. Para baixas fluências, tais que o alvo praticamente não é modificado pelo

feixe de íons,  $f(x)$ , a menos de uma constante de normalização, é a probabilidade do projétil parar a uma distância  $x$  da superfície. A dispersão das partículas mostra claramente a natureza estatística dos eventos que ocasionam o freamento dos íons.

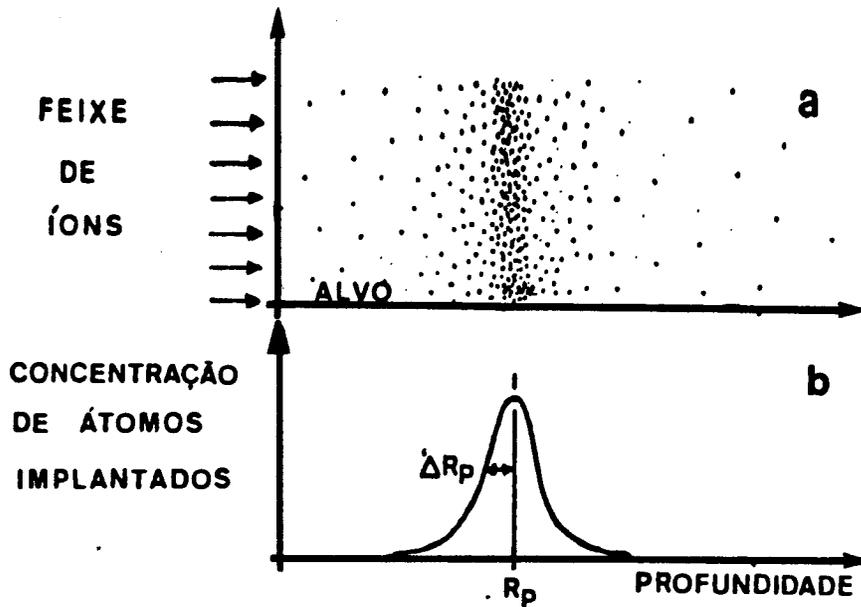


Figura 9.9 - a) Corte longitudinal mostrando a concentração dos íons implantados; b) Perfil de implantação  $f(x)$ .

Como qualquer distribuição,  $f(x)$  pode ser caracterizada pelo seus momentos [41]. O primeiro momento da distribuição de íons implantados é chamado de alcance projetado  $R_p$  e corresponde a distância média que um íon se encontra da superfície em relação a normal da amostra.

$$R_p = \langle x \rangle = \frac{\int dx \cdot x \cdot f(x)}{\int dx \cdot f(x)} \quad (3.4)$$

O segundo momento da distribuição é a dispersão em torno deste valor médio  $R_p$  e é chamado de largura longitudinal do perfil

de implantação  $\Delta R_p$ .

$$\Delta R_p = \sigma = \sqrt{\langle (x - R_p)^2 \rangle} \quad (3.5)$$

Geralmente os perfis de implantação em substratos amorfos são aproximadamente gaussianos, bastando assim apenas dois momentos para caracterizá-lo totalmente. No caso em que a distribuição de íons não for gaussiana, usualmente se especifica mais dois momentos (totalizando quatro), o momento de assimetria  $\gamma$  ("skewness") e o curtose  $\beta$  ("kurtosis").

O momento de assimetria determina o grau de desvio, ou afastamento da simetria de uma distribuição. Se o perfil tem uma "cauda" mais longa à direita, diz-se que a distribuição tem assimetria positiva ( $\gamma > 0$ ). Se o inverso ocorre, diz-se que ela tem assimetria negativa ( $\gamma < 0$ ). O coeficiente de assimetria  $\gamma$  é dado através do terceiro momento da distribuição  $f(x)$ .

$$\gamma = \frac{\langle (x - R_p)^3 \rangle}{\sigma^3} \quad (3.6)$$

O quarto momento da distribuição determina a curtose  $\beta$ , que é uma medida do grau de achatamento de uma distribuição em relação a um perfil gaussiano.

$$\beta = \frac{\langle (x - R_p)^4 \rangle}{\sigma^4} \quad (3.7)$$

Para a distribuição normal (gaussiana)  $\beta=3$ . Se o perfil for mais pontiagudo então teremos  $\beta > 3$ . Se  $\beta < 3$  tem-se uma distribuição mais achatada.

As distribuições não simétricas também podem ser caracterizadas pelo valor mais provável da distribuição  $R_{max}$  e pela largura à metade da altura FWHM (" Full Width at Half Maximum").

### 3.4 TRATAMENTO DE DADOS

Os perfis de implantação foram obtidos via a técnica de RBS descrita na secção 3.2 . A partir do espectro experimental de concentração versus profundidade em relação a normal da amostra, foram determinados os momentos da distribuição de acordo com a secção anterior.

Para a obtenção do perfil de implantação deve-se levar em conta que a técnica de análise possui uma resolução finita ou no sistema de detecção da partícula ou devido a flutuação no poder de freamento ("straggling") utilizado para a conversão de energia para profundidade. Tais efeitos têm sido tratados como um processo de convolução do espectro real esperado (espectro objeto) por um núcleo, chamado de resposta instrumental, para produzir o espectro observado (espectro imagem) [6].

$$\text{Espectro}(E) = \int \text{Espectroreal}(E') \text{ núcleo} [(E-E')] dE' \quad (3.8)$$

### 3.4.1 PERFIS GAUSSIANOS

Para todos os íons implantados em filmes de carbono amorfo e SiO<sub>2</sub>, obtivemos perfis de implantação gaussianos ( $\gamma \approx 0$ ,  $\beta \approx 3$ ). Para estes casos foram também determinados o primeiro ( $R_p$ ) e o segundo momento ( $\Delta R_p$ ) da distribuição através do ajuste de uma função gaussiana diretamente no espectro de RBS :

$$y(E) = A + B \exp \left[ - \frac{1}{2} (E - \xi)^2 / D^2 \right] \quad (3.9)$$

onde  $A, B, \xi$  e  $D$  são os parâmetros do ajuste e estão relacionados com o "background", a altura, a centróide e a largura do sinal respectivamente. Os valores ótimos destes foram obtidos via a minimização do Chi-Quadrado  $\chi^2$  [42]. A centróide  $\xi$  e a dispersão  $D$  foram convertidos para  $R_p$  e  $\Delta R_p$  respectivamente através da equação (3.2). Tais valores estão em bom acordo com os calculados diretamente sobre o espectro experimental.

O valor assim obtido do  $\Delta R_p$  é maior que o real devido a resolução do sistema de detecção e da existencia do "straggling" no poder de freamento utilizado. Para perfis gaussianos, podemos facilmente determinar o valor correto do  $\Delta R_p$  :

$$(\Delta R_p)_{\text{real}}^2 = (\Delta R_p)_{\text{medido}}^2 - \Sigma_T^2 \quad (3.10)$$

$$\text{e } \Sigma_T^2 = \Sigma_D^2 + \Sigma_s^2$$

onde  $\Sigma_D$  e  $\Sigma_s$  são as variâncias convertidas em profundidades devido a resolução finita do sistema de detecção e a flutuação do poder de freamento respectivamente e podem ser escritas como :

$$\Sigma_D = \sigma_D / S \quad , \quad \Sigma_s = \sigma_s / S \quad (3.11)$$

com S dado por (3.2) .  $\sigma_D = 6\text{keV}$  é a resolução em energia do total do sistema de detecção (14 keV de largura à metade da altura, FWHM).  $\sigma_s$  foi estimado pela teoria de Bohr ("straggling de Bohr" [12]), o qual superestima o valor correto [6]. Mesmo assim o valor obtido é muito pequeno quando comparado com  $\sigma_D$ .

### 3.3.2 PERFIS NÃO GAUSSIANOS

Obtivemos distribuições assimétricas para todos os íons implantados em filmes de Be. Além da análise dos quatro momentos, que mostrou  $\gamma \neq 0$  e  $\beta \neq 3$ , foram determinados para estes sistemas o valor do FWHM ( largura à metade da altura ) e a posição do máximo da distribuição.

A comparação dos resultados experimentais foi realizada convoluindo-se os cálculos teóricos obtidos por simulação Monte-Carlo TRIM . Este procedimento tem sido muito utilizado [43-46], uma vez que o processo de convolução é estável e muito simples enquanto que o de deconvolução é passível de fortes instabilidades numéricas devido a flutuação estatística dos espectros experimentais .

As convoluções dos histogramas do TRIM foram realizadas considerando-se uma resposta instrumental (núcleo da convolução) gaussiana com variância  $\Sigma$ . Com isso, o espectro convoluido foi obtido a partir do espectro calculado iterando a equação [47]:

$$C_{i,j+1} = C_{i,j} + q \left[ C_{i+1,j} + C_{i-1,j} - 2 C_{i,j} \right] \quad (3.12)$$

com  $q = 0.2$

e  $\left\{ C_{i,0} \right\}$  = espectro calculado  $\left\{ C_{i,N} \right\}$  = espectro convoluido

$$\text{até } N = \frac{\Sigma^2}{2 q (\Delta x)^2}$$

onde  $\Delta x$  é a largura de cada canal do histograma. No caso de um núcleo de convolução gaussiano, o processo de convolução (3.8) é idêntico, matematicamente, ao de difusão simples com coeficiente de difusão  $D = 2 \Sigma^2 / t$  ( $t$  = tempo). Por esta razão, se usou a expressão (3.12), que é a equação de difusão em diferenças finitas,  $q = D \Delta t / (\Delta x)^2$ , para a convolução dos histogramas calculados pelo TRIM.

## 4. PERFIS DE IMPLANTAÇÃO EM ALVOS DE $\text{SiO}_2$

### 4.1 INTRODUÇÃO

Como foi mencionado na Introdução, a maioria dos perfis de implantação medidos experimentalmente está em bom acordo com os obtidos via o programa de simulação Monte-Carlo TRIM, o qual usa os poderes de freamento nuclear e eletrônico ZBL vistos no capítulo 2.

Contudo, medidas realizadas em substrato de silício amorfo [8-10] mostraram discrepâncias significativas entre a teoria e os dados experimentais. Em particular para Au, Yb e Eu implantados com energias menores que de 70keV, as medidas de alcance projetado  $R_p$  excedem as predições do TRIM por mais de 50%, enquanto que para outros íons, tais como Bi, Cs e Ga, tem-se um bom acordo. Tal efeito, denominado de "Efeito Zi para Oscilações em Alcance de íons" tem sido atribuído à deformação da densidade eletrônica durante a colisão binária [10], que não é levada em conta no cálculo de potencias utilizado por ZBL. O efeito da aproximação (2.15) (inexistência de polarização) torna-se drástico para distâncias internucleares maiores que 1 Å, onde sabe-se que o rearranjo dos elétrons desempenha um papel fundamental no cálculo da parte atrativa do potencial de interação. A expressão (2.16) somente é válida para a parte repulsiva do potencial interatômico.

Fichtner et al [10] simularam esta diminuição da energia de interação cortando o potencial ZBL em uma distância internuclear correspondente a soma dos raios iônicos do íon e do alvo. Isto é justificável pois para muitos compostos esta é justamente a distância de equilíbrio, próxima do mínimo do potencial. Com esse critério, foi obtido um excelente acordo com a grande maioria dos dados de alcance de baixas energias em alvos de silício existentes na literatura [10], reproduzindo assim, as oscilações no valor do  $R_p$  encontradas em Si.

É interessante testar se tal comportamento também acontece para outros sistemas que contenham silício. Em particular, medidas dos parâmetros dos perfis de implantação  $R_p$  e  $\Delta R_p$  em  $SiO_2$  são importantes não só para corroborar as idéias acima, mas também devido ao grande uso deste material na tecnologia de semicondutores.

Até o presente momento existem poucas medidas sistemáticas realizadas em  $SiO_2$  e a maioria delas é para íons de B [48] e As [49-51]. No primeiro caso há uma boa concordância com a predição ZBL, mas para As tem sido encontrado alguns desacordos entre os dados previamente publicados [49-51]. Para íons pesados implantados em  $SiO_2$ , só existem medidas para Hg [52], com razoável acordo teórico-experimental.

Com o objetivo de obter uma sistemática de medidas precisas do perfil de implantação de íons pesados em substrato de  $SiO_2$  e de

verificar se as discrepâncias observadas no Si também aparecem no SiO<sub>2</sub>, foram implantados diversos tipos de íons ( $33 \leq Z \leq 83$ ) em substrato de dióxido de silício em uma ampla faixa de energias [53,54].

## 4.2 IMPLANTAÇÕES E ANÁLISE

Os alvos de óxido de silício SiO<sub>2</sub> foram feitos no Instituto de Física de Porto Alegre por oxidação térmica de matrizes de silício. Os íons foram implantados, à temperatura ambiente, usando o implantador HVEE 400 de Porto Alegre. Na tabela abaixo estão expostos, para cada íon implantado, as respectivas energias e fluências utilizadas.

Íon	Energia (keV)	Fluência (at/cm <sup>2</sup> )
<sup>209</sup> Bi	10 - 400	$5.0 \times 10^{14} - 2.0 \times 10^{15}$
<sup>197</sup> Au	15 - 400	$5.0 \times 10^{14} - 2.0 \times 10^{15}$
<sup>174</sup> Yb	15 - 200	$5.0 \times 10^{14} - 1.0 \times 10^{15}$
<sup>153</sup> Eu	10 - 100	$8.0 \times 10^{14} - 2.0 \times 10^{15}$
<sup>133</sup> Cs	15 - 300	$8.0 \times 10^{14} - 3.0 \times 10^{15}$
<sup>132</sup> Xe	15 - 300	$8.0 \times 10^{14} - 2.5 \times 10^{15}$
<sup>75</sup> As	10 - 150	$7.5 \times 10^{14} - 3.0 \times 10^{15}$

As medidas do perfil de íons implantados foram feitas via a técnica de RBS com partículas  $\alpha$  de 800 keV. A conversão de energia para profundidade (eq(3.2)) foi realizada usando-se o poder de freamento de  $\alpha$  em SiO<sub>2</sub> medido por Santry e Werner [55]. Estes valores estão em excelente acordo com os obtidos da rotina RSTOP ( $S_e^{ZBL}$ ) [5] através da regra de Bragg <sup>1</sup>. A densidade das amostras de SiO<sub>2</sub> foram consideradas como sendo  $\rho = 2.3 \text{ g/cm}^3$ . A diferença relativa entre os resultados experimentais e teóricos (TRIM) não dependem da densidade adotada, uma vez que foi usada a mesma densidade tanto para a análise dos dados quando para a simulação teórica.

Um espectro de RBS típico está apresentado na figura 4.1. A espessura do filme de SiO<sub>2</sub> é estimada como sendo de 2000Å. O pico situado à direita corresponde ao perfil de íons de Xe implantados à 50 keV.

Os parâmetros que caracterizam a distribuição de íons implantados foram obtidos, segundo a secção (3.3), diretamente sobre o espectro experimental e por ajuste de gaussiana.

Para energias abaixo de 30 keV, os erros são estimados como sendo de  $\pm 15 \text{ \AA}$  (calibração, ajuste de gaussiana, poder de freamento eletrônico, etc). Para energias maiores, a principal fonte de erro (4%) é proveniente da incerteza do valor do poder de freamento eletrônico da partícula  $\alpha$  utilizado na conversão de

<sup>1</sup> A regra de Bragg relaciona a secção transversal de freamento de uma partícula em um alvo composto como a média das secções transversais de freamento desta em cada constituinte do alvo ponderada pela estequiometria do composto.

energia para profundidade.

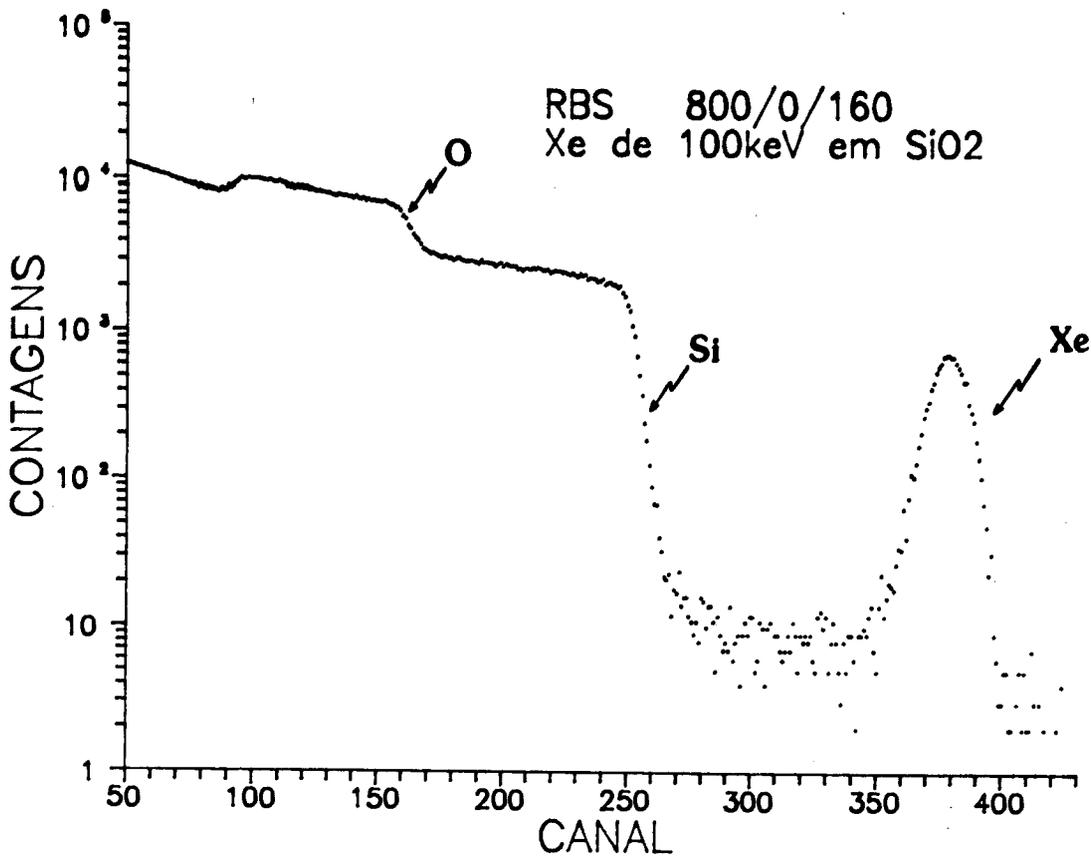


Figura 4.1- Espectro RBS obtido com feixe de 800keV de  $\alpha$  incidindo sobre uma amostra de SiO<sub>2</sub> implantada com Xe a 100keV. A geometria de análise é a de incidência normal.

### 4.3 RESULTADOS

No presente trabalho realizamos medidas da distribuição de vários íons Bi, Au, Yb, Eu, Cs, Xe e As implantados em dióxido de silício com energia entre 10 e 300keV [53,54]. Todos os espectros experimentais obtidos são gaussianos ( $\gamma \approx 0$ ,  $\beta \approx 3$ ). Os valores do primeiro momento  $R_p$  e do segundo momento  $\Delta R_p$  (deconvoluído) estão mostrados na tabela 4.1 para todos os íons e energias. Os resultados do programa de simulação Monte-Carlo TRIM também estão

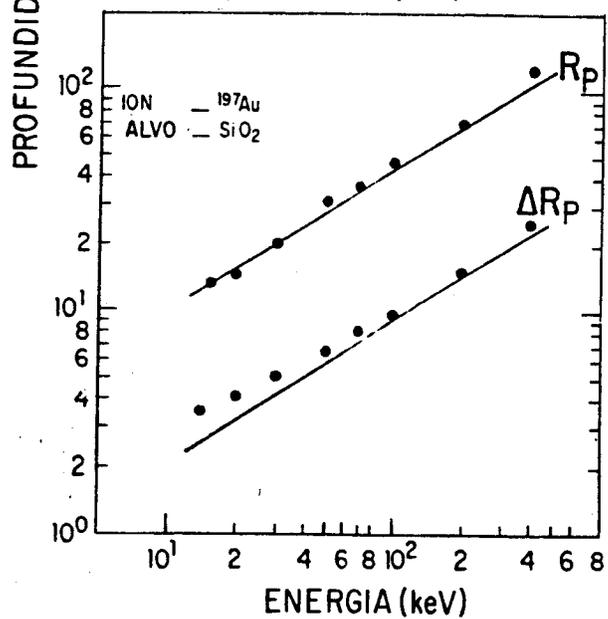
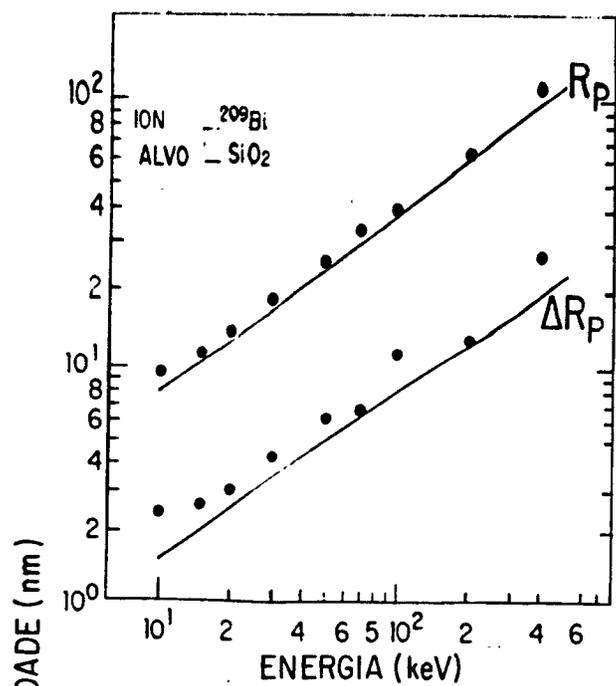
mostrados.

As figuras (4.2-4.6) mostram os resultados experimentais de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  para Bi, Au, Yb, Eu, e As em comparação com os cálculos do TRIM, representado por uma linha cheia. Também, para comparação está mostrado as previsões teóricas obtidas via cálculo analítico PRAL. Ambos os cálculos fornecem os mesmos resultados de  $R_p$ . Contudo eles diferem na previsão do  $\Delta R_p$ , mostrando diferentes tendências com o aumento da energia.

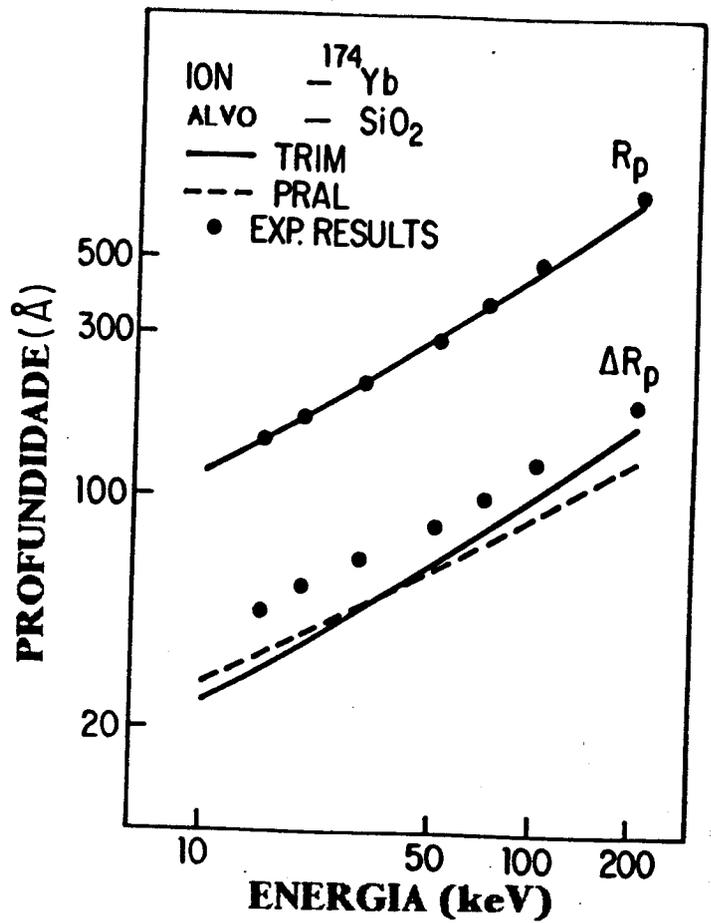
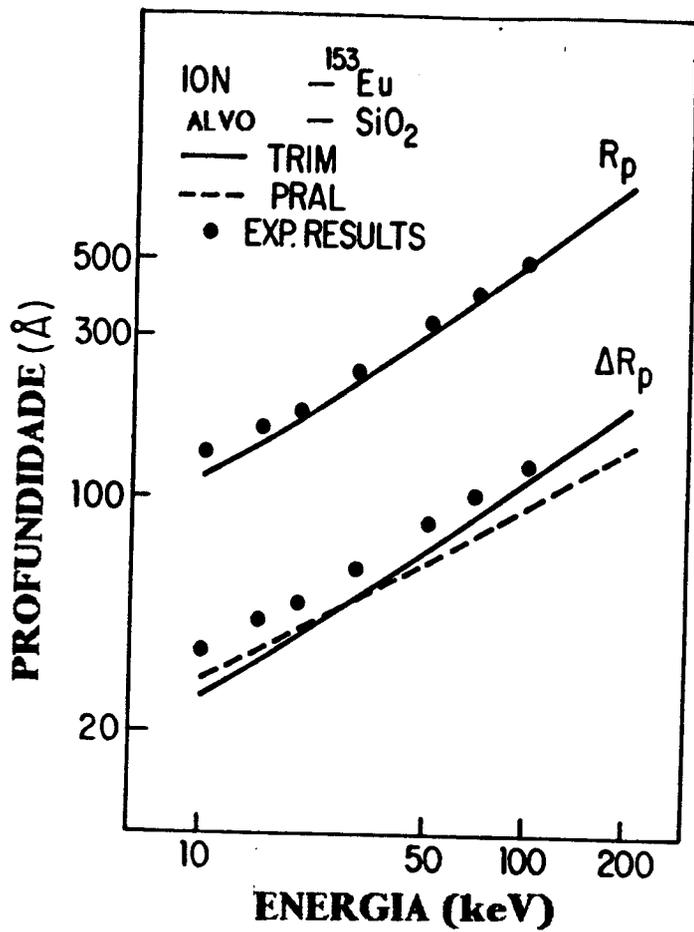
Uma inspeção na tabela 4.1 e nas figuras (4.2-4.6) mostra que os resultados experimentais do primeiro momento da distribuição de íons implantados ( $R_p$ ) estão em bom acordo com os valores calculados. Não há desvios sistemáticos e a maior diferença entre os valores medidos e preditos é da ordem de 10%. Já em relação ao  $\Delta R_p$ , para alguns casos os valores experimentais excedem as previsões do TRIM em aproximadamente 50% para baixas energias, diminuindo com o aumento da energia até 20%. No caso do As, a diferença é quase independente da energia e da ordem de 20%. Também é visto nas figuras 4.4 e 4.5, que os valores de  $\Delta R_p$  fornecidos pelo PRAL, subestimam ainda mais os resultados experimentais, para energias maiores do que 40keV. Porém, para energias mais baixas, existe uma inversão, o segundo momento  $\Delta R_p$  previsto pelo PRAL mostra uma discordância menor que o obtido pelo TRIM.

Tabela 4.1 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE  $R_p$  E  $\Delta R_p$  PARA DIVERSOS ÍONS IMPLANTADOS EM  $SiO_2$  EM COMPARAÇÃO COM OS OBTIDOS PELO TRIM.

Ion	Energia (keV)	Experimento		TRIM	
		$R_p$	$\Delta R_p$	$R_p$	$\Delta R_p$
		Å	Å	Å	Å
Bi	10	94	24	90	15
	15	112	26	100	20
	20	140	30	127	26
	30	185	42	167	34
	50	260	62	240	50
	70	345	89	349	60
	100	393	115	383	81
	200	655	125	606	129
	400	1150	272	1050	310
Au	15	135	35	137	27
	20	142	42	162	32
	30	200	50	205	41
	50	315	66	279	56
	70	365	80	342	73
	100	469	96	440	93
	200	700	150	713	143
	400	1230	250	1100	220
Yb	15	137	44	138	30
	20	165	52	163	36
	30	205	64	205	47
	50	290	81	295	64
	70	360	99	355	80
	100	495	125	459	105
	200	783	165	739	165
Eu	10	124	35	110	25
	15	160	43	140	30
	20	176	47	162	36
	30	230	62	211	48
	50	325	82	293	68
	70	391	99	360	85
	100	490	124	472	108
Cs	15	125	50	141	33
	20	145	59	167	39
	30	200	65	218	52
	50	285	106	300	72
	100	479	150	502	127
	200	790	262	889	214
	200	1160	340	1226	301
Xe	15	130	50	131	31
	20	152	60	154	36
	30	200	77	202	48
	50	267	95	278	67
	100	465	142	454	103
	200	723	214	787	172
	300	1100	311	1100	236
As	10	105	34	114	36
	20	170	70	184	60
	30	235	90	246	80
	50	375	140	369	113
	70	480	180	479	151
	100	650	240	663	200
	150	975	340	964	290



Figuras 4.2 e 4.3 - Comparação dos resultados experimentais de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  para Au e Bi implantados em  $\text{SiO}_2$ . As linhas correspondem as predições teóricas do TRIM.



Figuras 4.4 e 4.5 - Resultados experimentais de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  de Yb e Eu respectivamente em alvos de SiO<sub>2</sub> comparados com as predições teóricas do TRIM e do PRAL. Ambos os cálculos fornecem praticamente os mesmos valores de alcance projetado  $R_p$ .

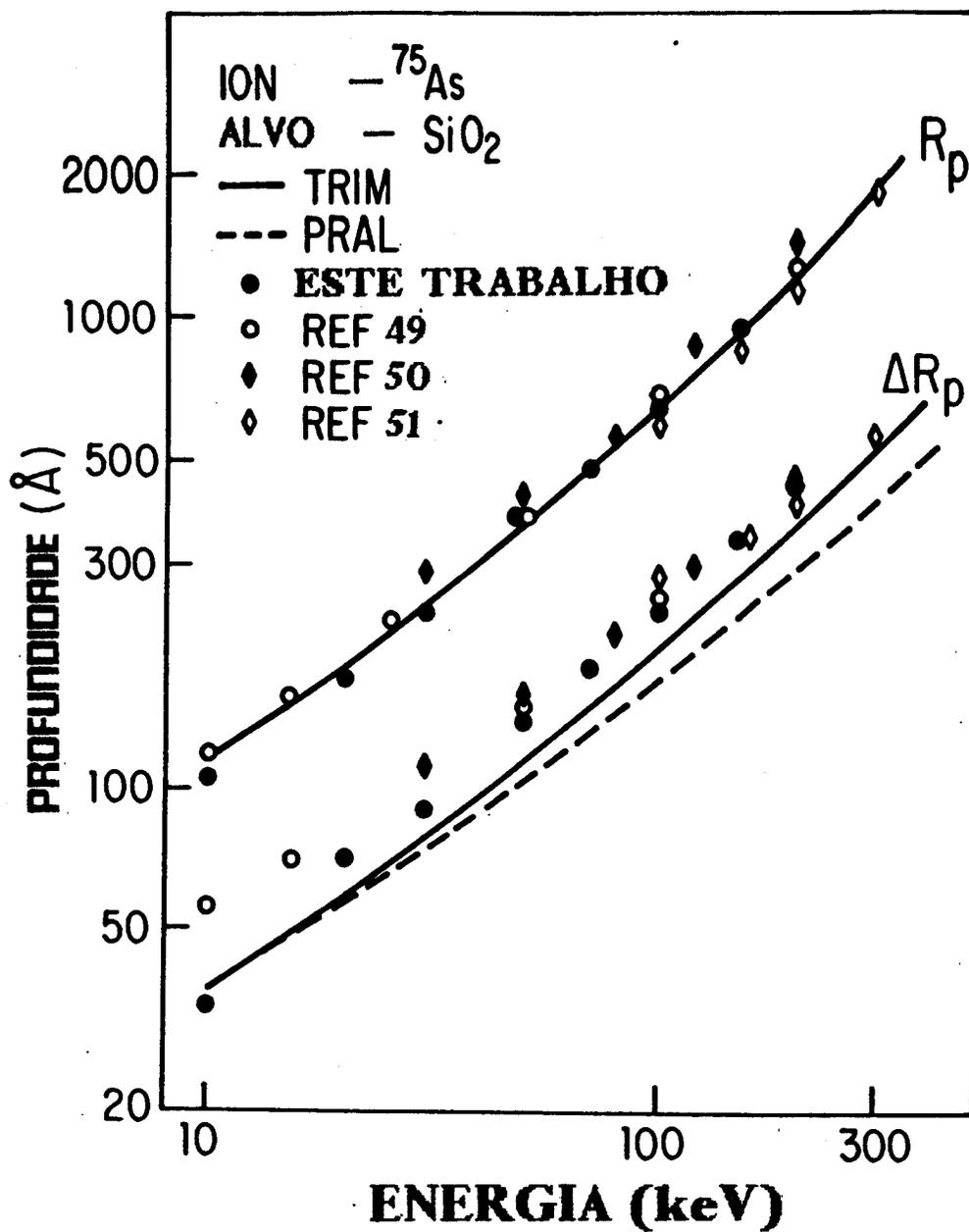


Figura 4.6 - Valores experimentais do alcance projetado e da largura longitudinal do perfil de implantação de As implantado em  $\text{SiO}_2$  obtidos no presente trabalho em comparação com os previamente publicados utilizando outras técnicas de análise (49-51). As linhas cheias e tracejadas representam as predições teóricas do TRIM e do PRAL respectivamente.

Na figura 4.6, nossos resultados experimentais de As em SiO<sub>2</sub> estão mostrados em conjunto com os existentes na literatura [49-51]. Aqui novamente a concordância dos valores de R<sub>p</sub> calculados por ZBL com o experimento é notável. Os dados experimentais de vários autores estão agrupados em torno da predição do TRIM. Similarmente como no caso de outros projéteis medidos neste trabalho, os valores de ΔR<sub>p</sub> medidos pelos diferentes grupos excedem os calculados.

#### 4.4 DISCUSSÃO

As discrepâncias entre os valores medidos e calculados do alcance projetado R<sub>p</sub> observadas em baixas energias (E < 70 keV) no substrato de silício amorfo (efeito Z<sub>1</sub>) não foram encontradas na matriz de SiO<sub>2</sub>. Nossos dados experimentais de Au, Yb e Eu implantados em SiO<sub>2</sub> estão em excelente acordo com os previstos, enquanto que os mesmos íons acima em substrato de Si apresentam um grande descordo.

Tais resultados aparentemente mostram que no substrato de dióxido de silício não existe o efeito Z<sub>1</sub> detectado em Si puro, sendo assim não necessário o procedimento de corte no potencial ZBL.

Na realidade os resultados encontrados em SiO<sub>2</sub> estão em

acordo com a sistemática em que as colisões atômicas de baixas energias são melhor~~as~~ descritas pelo potencial ZBL cortado na soma dos raios iônicos do íon e do alvo. Isto pode ser visto, uma vez que o raio iônico do  $O^{-2}$  é muito maior que o  $Si^{+4}$ . Portanto, o potencial correspondente à colisão com os átomos de oxigênio, segundo o procedimento de corte, deverá ser cortado em distâncias as quais o efeito do corte torna-se desprezível [10]. Assim, o efeito que acontece nas colisões do íon com o silício é mascarado pelas colisões com o oxigênio, que acontecem em maior número, 2 colisões para cada uma com o átomo de silício (2:1).

A figura 4.7 mostra um exemplo do que foi dito acima. Para várias energias de implantação, foi determinado o alcance projetado de Au em Si e em SiO<sub>2</sub> pelo procedimento de corte de potencial [10]. Para isso calculamos o poder de freamento nuclear eq(2.20) de Au em Si utilizando em (2.19) o potencial ZBL truncado em  $0.85 (Au^{+3}) + 0.42 (Si^{+4}) = 1.27 \text{ \AA}$  [56]. O poder de freamento de Au em O foi obtido da mesma forma, utilizando o potencial cortado em  $0.85 (Au^{+3}) + 1.40 (O^{-2}) = 2.25 \text{ \AA}$ . O poder de freamento do composto SiO<sub>2</sub> foi calculado de acordo com a regra de Bragg [6].

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{Au \rightarrow SiO_2} = N S_{Au \rightarrow SiO_2}$$

$$S_{Au \rightarrow SiO_2} = \left[ S_{Au \rightarrow Si} + 2 S_{Au \rightarrow O} \right] / 3$$

onde  $S$  é a secção transversal de freamento e  $N$  é o número de Si ou O por unidade de volume. As integrações (2.19) e (2.20) foram

realizadas numericamente pelo método de Simpson. O polo em  $r=r_0$  no limite inferior da integral (2.19) foi removida pela transformação  $r = r_0/(1-u^2)$ .

O cálculo do alcance projetado  $R_p$  foi realizado utilizando-se o algoritmo PRAL descrito na secção (2.4.2). Na figura acima estão mostrados os resultados derivados dos potenciais  $V_{ZBL}$  e  $V_{ZBL}^{cut}$  cortado. Para Si à 10 keV a diferença entre os cálculos é da ordem de 30 %, enquanto que para a mesma energia ,a diferença é atenuada para 6% na matriz de  $SiO_2$  .

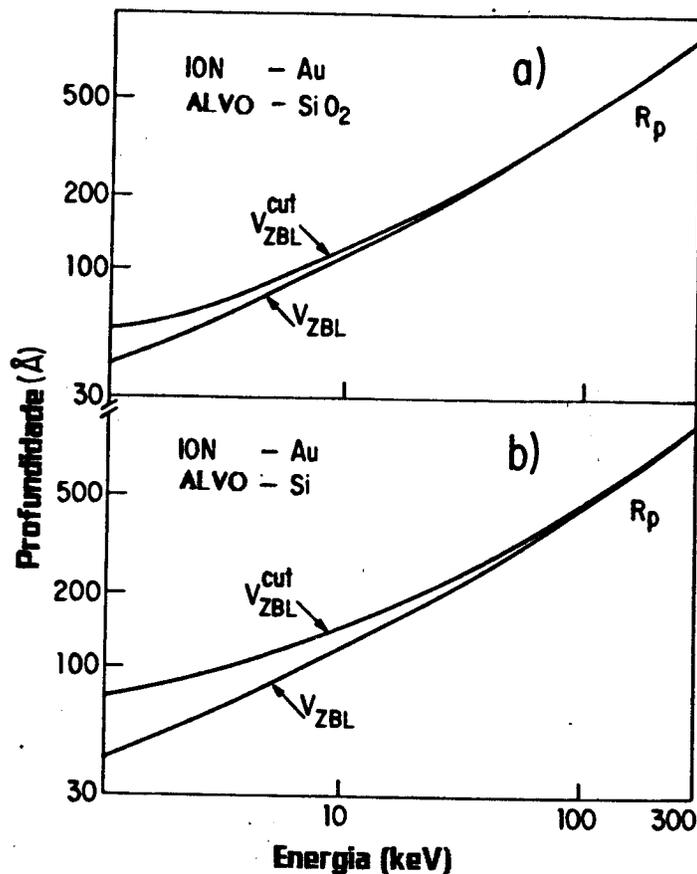


Figura 4.7 - a) Predições teóricas para Au implantado em  $SiO_2$ .  $V_{ZBL}$  corresponde aos cálculos em em que foram empregados o potencial Universal ZBL.  $V_{ZBL}^{cut}$  corresponde a aproximação utilizada em (10). b) O mesmo que em a) para Au implantado em Si.

Esses resultados mostram que o procedimento de corte do potencial (10), o qual produz mudanças consideráveis no valor de  $R_p$  para íons pesados de baixa energia em Si, tem o seu efeito atenuado na matriz de SiO<sub>2</sub> devido a presença dos átomos de oxigênio. O grande raio iônico do O<sup>-2</sup> traz como consequência que as colisões descritas pelo potencial VzBL cortado são similares as descritas pelo VzBL.

## 5. PERFIS DE IMPLANTAÇÃO EM ALVOS DE CARBONO

### 5.1 INTRODUÇÃO

A grande maioria das medidas sistemáticas de perfil de implantação foi feita somente para poucos alvos, principalmente para silício devido ao seu uso em microeletrônica. O estudo em outros alvos é importante para testar o procedimento de Ziegler, Biersack e Littmark, o qual sabe-se que, dentro de  $\pm 10\%$ , reproduz os dados experimentais existentes [5] (exceto na região do "Efeito  $Z_1$ ", visto na secção 4.1 ).

Medidas precisas do perfil de implantação de diferentes íons em substrato de carbono são muito importantes do ponto de vista básico-aplicado. Uma grande variedade dos compostos orgânicos é muito rica em carbono (polímeros, tecidos, plásticos, etc) e o uso destes materiais tem se tornado muito importante na tecnologia moderna. Além do mais, materiais de carbono são usados como moderadores em reatores nucleares ou são utilizados na tecnologia termonuclear, onde são constantemente expostos a ação de partículas energéticas. Em relação ao ponto de vista mais fundamental, medidas da distribuição de íons implantados nos fornecem informações dos processos básicos de colisões atômicas, sobre as quais se tem ainda pouco conhecimento para íons pesados em baixas energias.

Com esse objetivo foi implantado uma série de íons,  $29 \leq Z \leq 83$ , em filmes de carbono amorfo na faixa de energia entre 10 e 300keV. Para esta situação, íons pesados de baixa energia, o poder de freamento nuclear é predominante frente ao eletrônico.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ALVO, IMPLANTAÇÕES E ANÁLISE

Os filmes de carbono, de espessura média de 3000Å, foram preparados por evaporação sobre substrato de silício na pressão entre  $10^{-6}$  e  $10^{-7}$  Torr no Instituto Max Planck de Heidelberg.

A figura abaixo mostra o espectro de RBS de um dos filmes de carbono. O sinal do carbono está sobreposto ao do silício, utilizado como suporte. Também está mostrado o sinal do elemento implantado, no caso rubídio. A distribuição gaussiana do elemento implantado é uma evidência de que o filme é amorfo. Em materiais que possuem uma estrutura cristalina bem definida, o perfil de implantação apresenta uma "cauda" para dentro do sólido, indicando efeito de canalização parcial dos íons implantados.

A estrutura do filme foi analisada por difração de raios-X, usando o método de reflexão de von Laue. A comparação entre os espectros do filme mais o substrato (Si) e o silício puro (filme removido) não mostra qualquer mancha (pico) adicional proveniente do filme, o que comprova a sua estrutura amorfa.

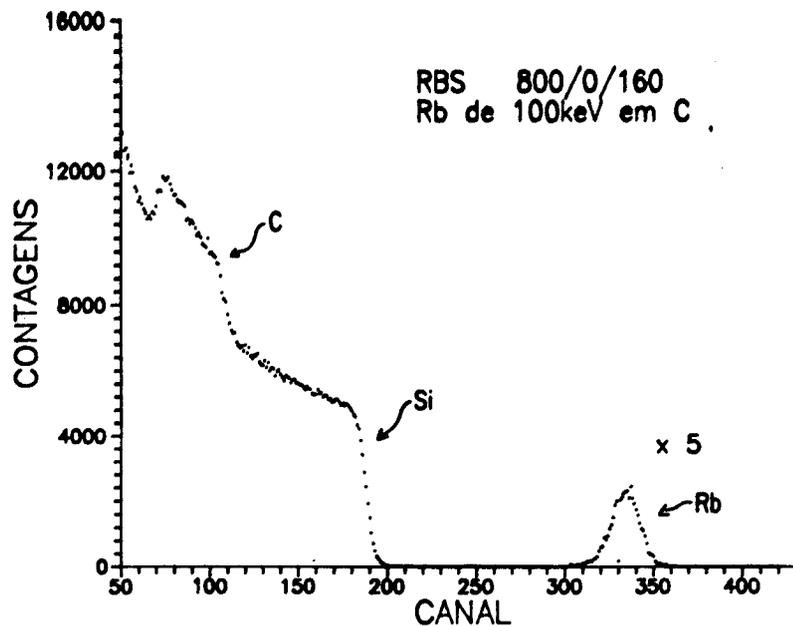


Figura 5.1 - Espectro de RBS, em geometria normal, utilizando partículas  $\alpha$  de 800keV. O filme de carbono e o substrato de Si estão indicados. O sinal proveniente do Rb implantado foi multiplicado por 5 para uma melhor visualização.

Filmes de carbono feitos por evaporação possuem sempre alguma contaminação de hidrogênio. Para verificar qual é a concentração de H nos filmes foi realizada no Max-Planck-Institut a medida da concentração deste através da reação nuclear  $^{15}\text{N}(p,\alpha,\gamma)^{12}\text{C}$ . Foi encontrado até 20 at% de hidrogênio uniformemente distribuído por todo o filme (ver figura 5.2). Do ponto de vista da análise (RBS), esta concentração influencia 4% os parâmetros da distribuição de íons implantados. Na simulação Monte Carlo TRIM, o efeito da presença do H é pequena e é da ordem de 2%. O efeito relativo total é de apenas 1.9% (1.04 / 1.02).

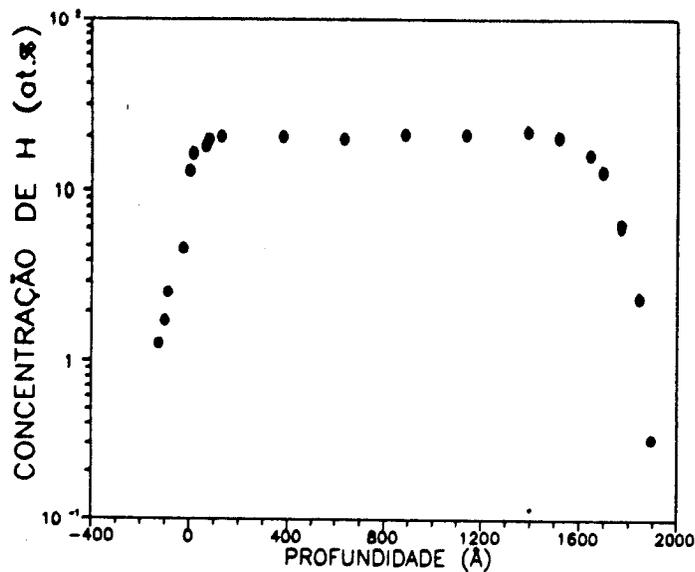


Figura 5.2

Concentração de H versus a profundidade.

As implantações foram feitas usando-se o implantador de íons de Porto Alegre. Na tabela abaixo estão mostrados, para cada íon implantado, as energias e as fluências utilizadas.

Íon	Energia (keV)	Fluência (at/cm <sup>2</sup> )
<sup>209</sup> Bi	15 - 150	8.0x10 <sup>14</sup> - 2.0x10 <sup>15</sup>
<sup>208</sup> Pb	10 - 200	5.0x10 <sup>14</sup> - 2.0x10 <sup>15</sup>
<sup>197</sup> Au	15 - 150	8.0x10 <sup>14</sup> - 2.0x10 <sup>15</sup>
<sup>174</sup> Yb	15 - 200	5.0x10 <sup>14</sup> - 3.0x10 <sup>15</sup>
<sup>168</sup> Er	10 - 100	5.0x10 <sup>14</sup> - 1.0x10 <sup>15</sup>
<sup>153</sup> Eu	10 - 200	5.0x10 <sup>14</sup> - 2.0x10 <sup>15</sup>
<sup>133</sup> Cs	15 - 200	5.0x10 <sup>14</sup> - 2.0x10 <sup>15</sup>
<sup>132</sup> Xe	20 - 300	8.0x10 <sup>14</sup> - 4.0x10 <sup>15</sup>
<sup>120</sup> Sn	20 - 300	8.0x10 <sup>14</sup> - 3.0x10 <sup>15</sup>
<sup>85</sup> Rb	10 - 200	8.0x10 <sup>14</sup> - 3.0x10 <sup>15</sup>
<sup>84</sup> Kr	15 - 150	6.0x10 <sup>14</sup> - 2.0x10 <sup>15</sup>
<sup>70</sup> Ga	20 - 300	8.0x10 <sup>14</sup> - 2.0x10 <sup>15</sup>
<sup>63</sup> Cu	30 - 200	8.0x10 <sup>14</sup> - 2.0x10 <sup>15</sup>

Para as fluências utilizadas, o desbastamento da superfície ("sputtering") é muito pequeno. Segundo a ref [56], as taxas medidas de desbastamento de íons pesados variam, dependendo da energia, de 2 a 5 átomos arrancados de C por cada íon incidente. Isto significa uma erosão de apenas 5 a 9 Å.

A técnica utilizada para a medição dos perfis de implantação foi a de retroespalhamento de partículas (RBS) alfa de 800keV descrita na secção (3.2). Para cada amostra implantada dois espectros de RBS foram obtidos, um com a normal da amostra paralela ao feixe e outra inclinada a  $60^\circ$ . Em alguns casos (Cs, Eu, Yb, Au, Pb e Bi), medimos ainda a  $-60^\circ$ . As medidas inclinadas aumentam a resolução em profundidade das medidas ( $\sim 10\text{Å}/\text{canal}$ ). A conversão de energia para profundidade foi feita utilizando-se os poderes de freamento eletrônico medidos nas ref [58], que concordam muito bem com os obtidos das tabelas de Ziegler (RSTOP [5]).

Os cálculos teóricos (TRIM), bem como a análise experimental, foram feitos considerando-se a densidade do filme de carbono como sendo  $\rho = 2.266 \text{ g/cm}^3$  [5]. A diferença relativa entre os parâmetros medidos e simulados do perfil de implantação não dependem da densidade considerada.

A principal fonte de erro nos valores dos parâmetros do perfil de implantação ( $R_p$  e  $\Delta R_p$ ) é a incerteza no valor do poder de freamento das partículas  $\alpha$ , estimada em 4% [58]. Para energias

mais baixas ( $E < 30\text{keV}$ ), os erros são estimados em  $\pm 15\%$ , podendo representar até 50% nos valores de  $\Delta R_p$  medidos.

### 5.3 RESULTADOS

No presente trabalho, realizamos medidas da distribuição dos íons Cu, Ga, Kr, Rb, Sn, Xe, Cs, Eu, Er, Yb, Au, Pb e Bi implantados em substrato de carbono amorfo na faixa de energia entre 10 e 300keV [53,59,70]. Para todos os casos obtivemos, pela análise dos momentos da distribuição de íons implantados,  $\gamma \approx 0$  e  $\beta \approx 3$ . Os valores experimentais do primeiro momento  $R_p$  e do segundo momento  $\Delta R_p$ , já deconvoluído (secção 3.4), obtidos por ajuste de gaussiana estão mostrados nas tabelas 5.1 e 5.2 em comparação com os obtidos via TRIM, para cada íon e energia.

As figuras (5.3 - 5.5) apresentam a comparação dos nossos resultados experimentais com os preditos pelo TRIM (representado por linhas cheias). A figura 5.3 mostra os casos de Pb, Yb, Er e Eu implantados em C. Os valores teóricos do alcance projetado  $R_p$  são sistematicamente e significativamente menores do que os valores experimentais. As diferenças variam de 25% para Eu e chegam a 45-50%, em média, para Pb, sendo aproximadamente independentes da energia de implantação. O mesmo comportamento é observado para o segundo momento  $\Delta R_p$ , porém as discrepâncias são bem maiores. Por exemplo, para Pb o desacordo é mais do que 100%.

TABELA 5.1 - VALORES EXPERIMENTAIS DO ALCANCE PROJETADO  $R_p$  E DA LARGURA LONGITUDINAL  $\Delta R_p$  PARA Bi, Pb, Au, Yb, Er e Eu IMPLANTADOS EM SUBSTRATO DE CARBONO AMORFO NA FAIXA DE ENERGIA ENTRE 10 E 300keV. PARA COMPARAÇÃO TAMBÉM ESTÃO MOSTRADOS OS VALORES DE  $R_p$  E  $\Delta R_p$  OBTIDOS PELO TRIM.

Íon	Energia (keV)	Experimento		TRIM	
		$R_p$	$\Delta R_p$	$R_p$	$\Delta R_p$
		Å	Å	Å	Å
Bi	15	140	27	110	14
	40	245	37	190	27
	80	390	60	292	44
	150	615	115	445	66
Pb	10	138	32	82	11
	20	205	44	123	16
	30	230	48	155	21
	40	250	54	187	24
	50	315	60	214	28
	80	390	83	287	38
	100	495	91	333	43
	150	660	120	440	60
Au	15	170	20	110	15
	20	197	25	130	19
	30	220	34	165	26
	50	315	47	222	37
	70	395	58	275	45
	100	480	80	350	57
	150	640	121	460	75
	Yb	15	140	27	110
20		176	35	130	20
30		207	41	168	26
50		295	59	230	37
70		370	75	285	47
100		490	95	370	59
200		800	150	605	94
Er	10	135	48	84	13
	50	310	90	224	34
	75	421	95	297	45
	100	500	105	357	58
Eu	10	120	33	93	13
	30	220	45	177	29
	50	302	64	240	40
	70	350	71	307	50
	100	458	90	393	66
	200	729	140	661	110

TABELA 3.2 - VALORES EXPERIMENTAIS DO ALCANCE PROJETADO  $R_p$  E DA LARGURA LONGITUDINAL  $\Delta R_p$  PARA Cs, Xe, Sn, Rb, Kr, Ga, e Cu IMPLANTADOS EM SUBSTRATO DE CARBONO AMORFO NA FAIXA DE ENERGIA ENTRE 10 E 300keV. PARA COMPARAÇÃO TAMBÉM ESTÃO MOSTRADOS OS VALORES DE  $R_p$  E  $\Delta R_p$  OBTIDOS PELO TRIM.

Íon	Energia (keV)	Experimento		TRIM	
		$R_p$	$\Delta R_p$	$R_p$	$\Delta R_p$
		Å	Å	Å	Å
Cs	15	150	39	121	22
	20	170	43	144	25
	30	205	54	185	32
	50	290	69	261	42
	100	490	105	428	65
	200	820	152	739	103
Xe	20	150	30	117	19
	50	290	60	215	36
	100	480	100	347	59
	300	1200	230	825	128
Sn	30	235	45	187	37
	50	310	65	265	51
	70	390	80	342	66
	100	515	100	447	88
	300	1300	260	1123	220
Rb	10	104	40	92	21
	30	210	70	197	47
	50	330	90	289	69
	80	500	145	425	93
	100	590	160	524	113
	150	850	215	733	153
	200	1077	270	944	194
Kr	15	125	40	122	28
	30	206	60	198	44
	50	320	90	291	68
	70	440	125	381	88
	100	610	155	526	115
	150	870	220	741	152
Ga	20	215	52	158	39
	50	415	110	322	83
	100	730	200	586	142
	200	1500	340	1102	258
	300	2000	500	1641	355
Cu	30	280	90	216	55
	50	430	130	330	88
	70	570	160	440	113
	100	785	215	600	152
	150	1180	320	876	212
	200	1547	400	1172	276

Uma inspeção nas tabelas 5.1 e 5.2 mostra que o mesmo se aplica para Bi, Au, Xe, Sn, Ga e Cu (figuras 5.4 e 5.6). Os valores previstos de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  subestimam os medidos em 55-20% no  $R_p$  e 100-30% para o  $\Delta R_p$ . Os desvios são aproximadamente independentes da energia do íon incidente.

Por outro lado, para Cs, Rb e Kr, mostrados na figura 5.5, a situação é diferente. Uma inspeção na tabela 5.2 mostra que os desacordos entre os valores experimentais de  $R_p$  e os obtidos pelo TRIM são bem menores que os observados para os outros íons implantados em C. A concordância pode ser considerada como razoável, dentro de 10%. Porém, também para estes íons, os valores calculados do  $\Delta R_p$  subestimam em 40-50% os experimentais.

Os resultados de Bi, juntamente com outros existentes na literatura [60] estão mostrados na figura 5.6. Os nossos dados experimentais estão mostrados com as respectivas barras de erro.

Também na ref [61] foi encontrado o mesmo tipo de discrepâncias para Ar implantado em carbono com energias entre 10 e 200keV.

Os resultados descritos acima são completamente distintos dos observados na matriz de Si puro, onde os desvios entre os resultados experimentais e os preditos por ZBL só são significantes para energias abaixo de 50keV (ou  $\epsilon < 6 \times 10^{-2}$ ) (Efeito  $Z_1$ ). Com o aumento da energia as discrepâncias diminuem

progressivamente e a concordância torna-se muito boa. Nos casos em questão, os desvios, quando existentes, são observados para todas as energias de implantação, na faixa de energia reduzida  $8.4 \times 10^{-3} \leq \epsilon \leq 1.6 \times 10^0$ .

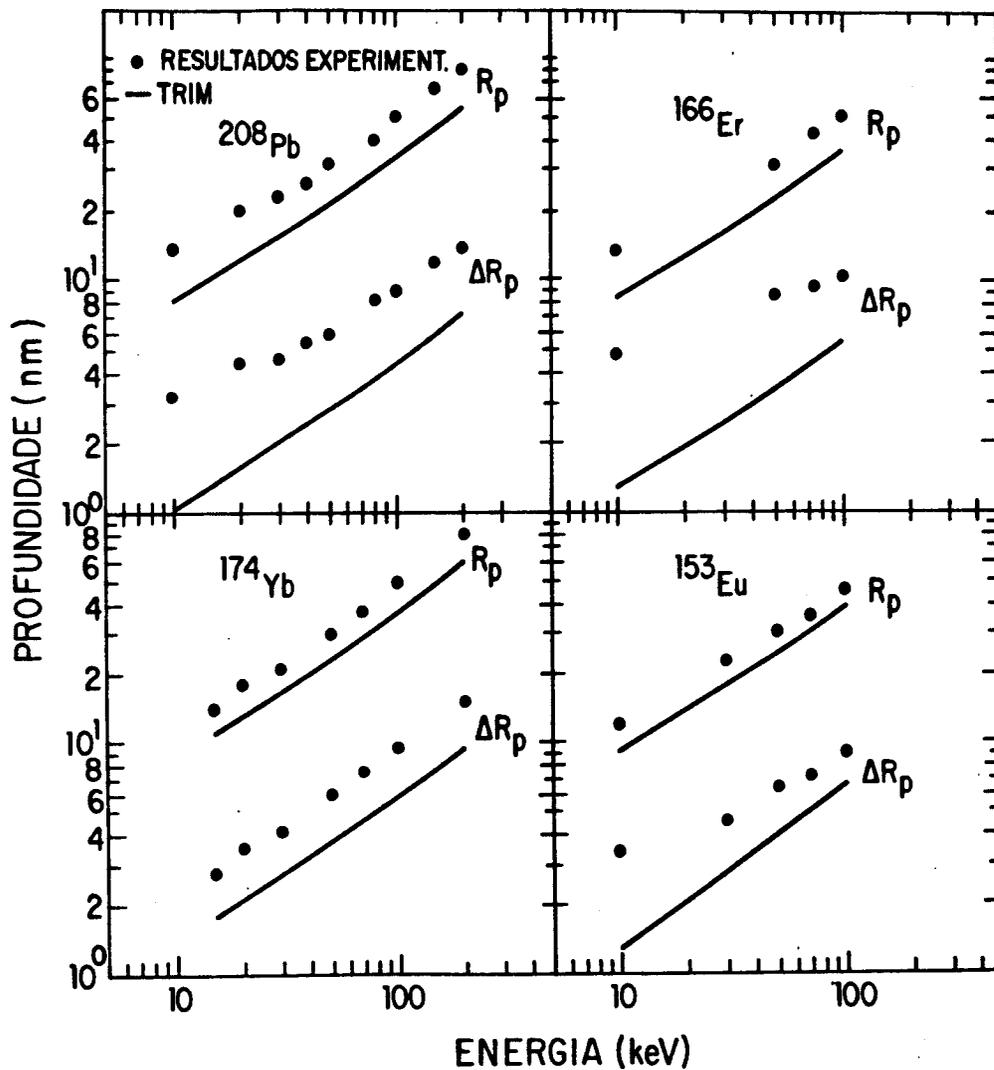


Figura 5.3 - Comparação entre os resultados experimentais e o valores teóricos de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  para Pb, Er, Yb, e Eu implantados em carbono a diversas energias entre 10 e 200keV.

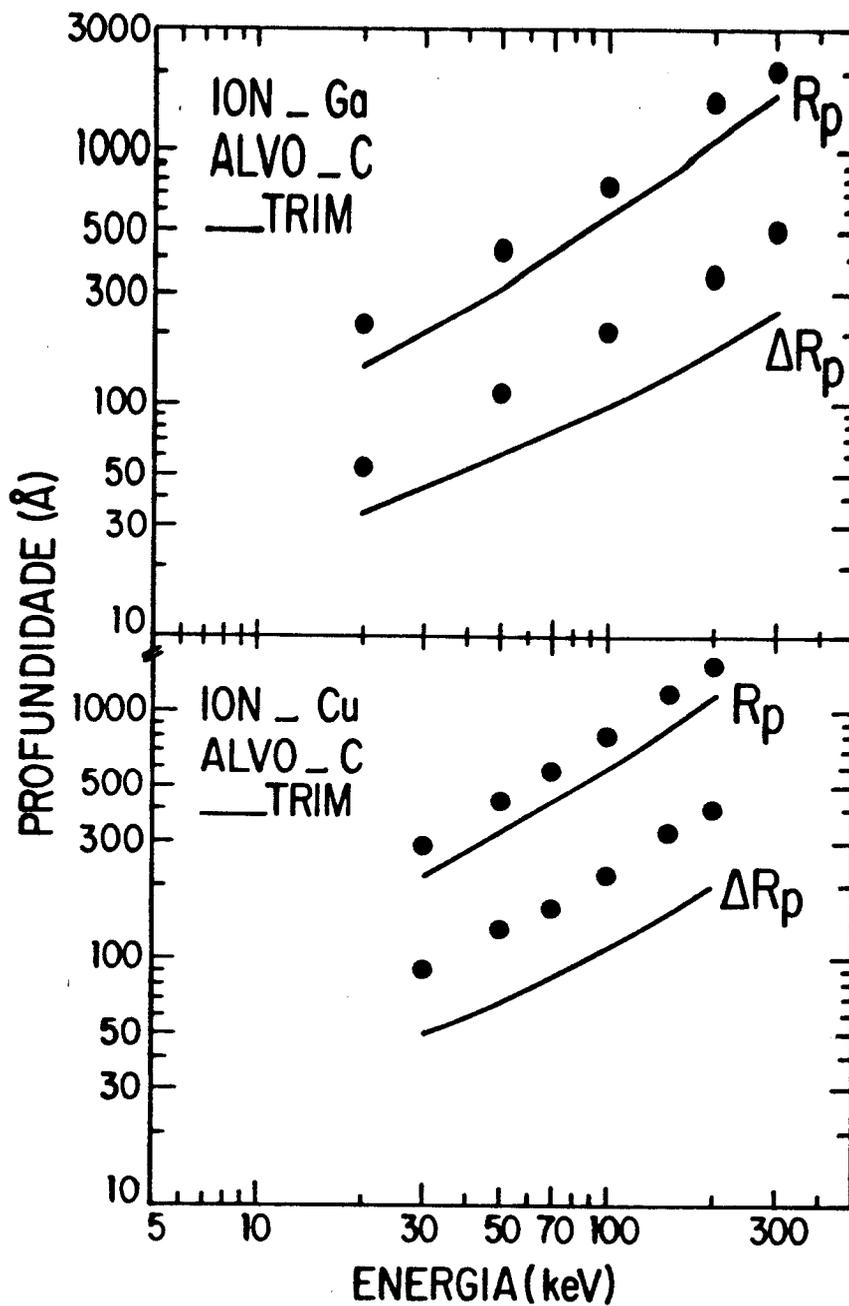


Figura 5.4 - Comparação entre os resultados experimentais e o valores teóricos de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  para Ga e Cu implantados em carbono a diversas energias entre 10 e 300keV.

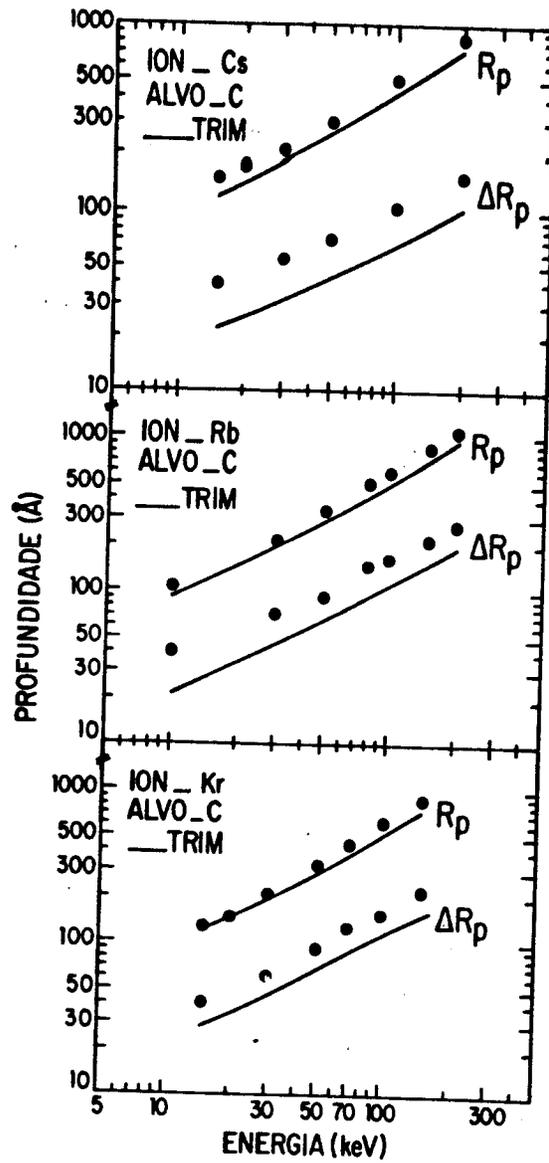


Figura 5.5 - Resultados experimentais de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  para Cs, Rb e Kr, em comparação com os obtidos pelo programa de simulação TRIM.

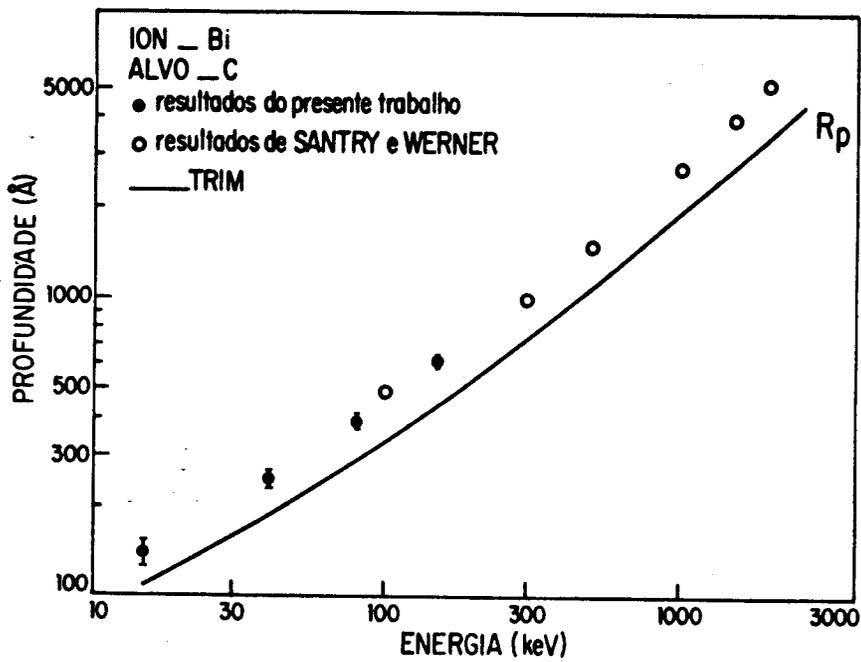


Figura 5.6 - Comparação entre os nossos resultados experimentais de  $R_p$  e os da ref [60] para íons de Bi com energia entre 100keV e 2MeV.

## 5.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Para entendermos as possíveis causas dos desacordos encontrados entre os valores medidos e preditos de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  em alvos de carbono, antes é necessário sabermos a ordem de magnitude dos processos de perda de energia nos casos presentes. A figura abaixo mostra a dependência com a energia dos poderes de freamento eletrônico e nuclear, segundo ZBL, para Cu e Pb em C entre 10 e 1000keV.

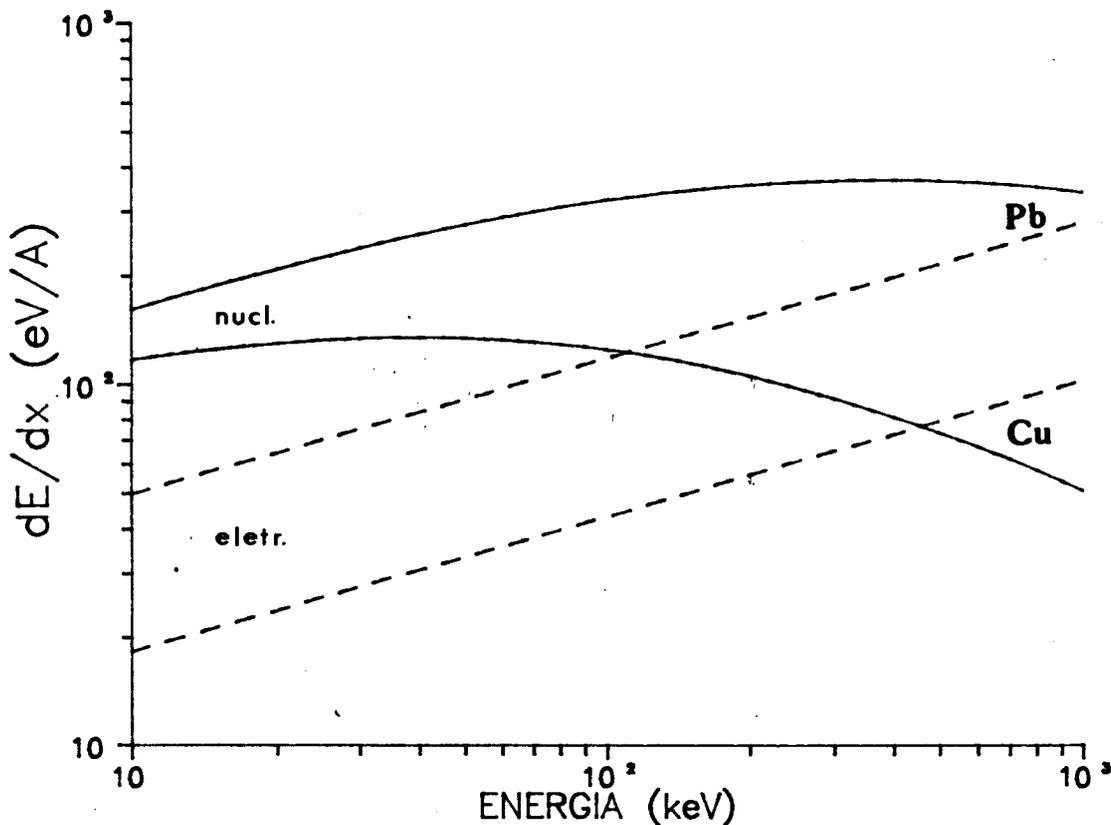


Figura 5.7 - Poder de freamento nuclear (linha cheia) e poder de freamento eletrônico (linha tracejada) para os íons de Pb e Cu em alvos de carbono no intervalo de energia entre 10keV e 1MeV.

Na faixa de energia analisada ( $10 \leq E \leq 300\text{keV}$ ), o poder de freamento nuclear é predominante. O poder de freamento eletrônico representa em média, dependendo do íon e da energia, 10-25% do poder de freamento total. A única exceção é o caso do Xe, onde  $S_e$ , estimado por ZBL, é anormalmente alto, mais do que 30% do total.

Uma vez que na faixa de energia analisada o poder de freamento eletrônico é pequeno, podemos obter mais informação expressando os resultados experimentais em termos das coordenadas adimensionais  $\rho \times \epsilon$ , introduzidas na secção (2.2.2). A figura abaixo mostra os resultados experimentais do alcance projetado  $R_p$  do grupo de íons mais pesados ( $63 \leq Z_1 \leq 83$ , tabela 5.1), convertido para  $\rho$  versus a energia reduzida  $\epsilon$ . As linhas cheias representam os cálculos ZBL para dois casos extremos deste grupo, Eu e Bi. A dispersão entre as curvas teóricas de  $\rho$  é basicamente devida ao poder de freamento eletrônico dos íons que não segue as mesmas propriedades de escala do poder de freamento nuclear. Para este grupo de íons, o fator de projeção, ou seja a razão entre o alcance projetado e o total ( $R_p/R$ ) é constante e da ordem de 0.95..

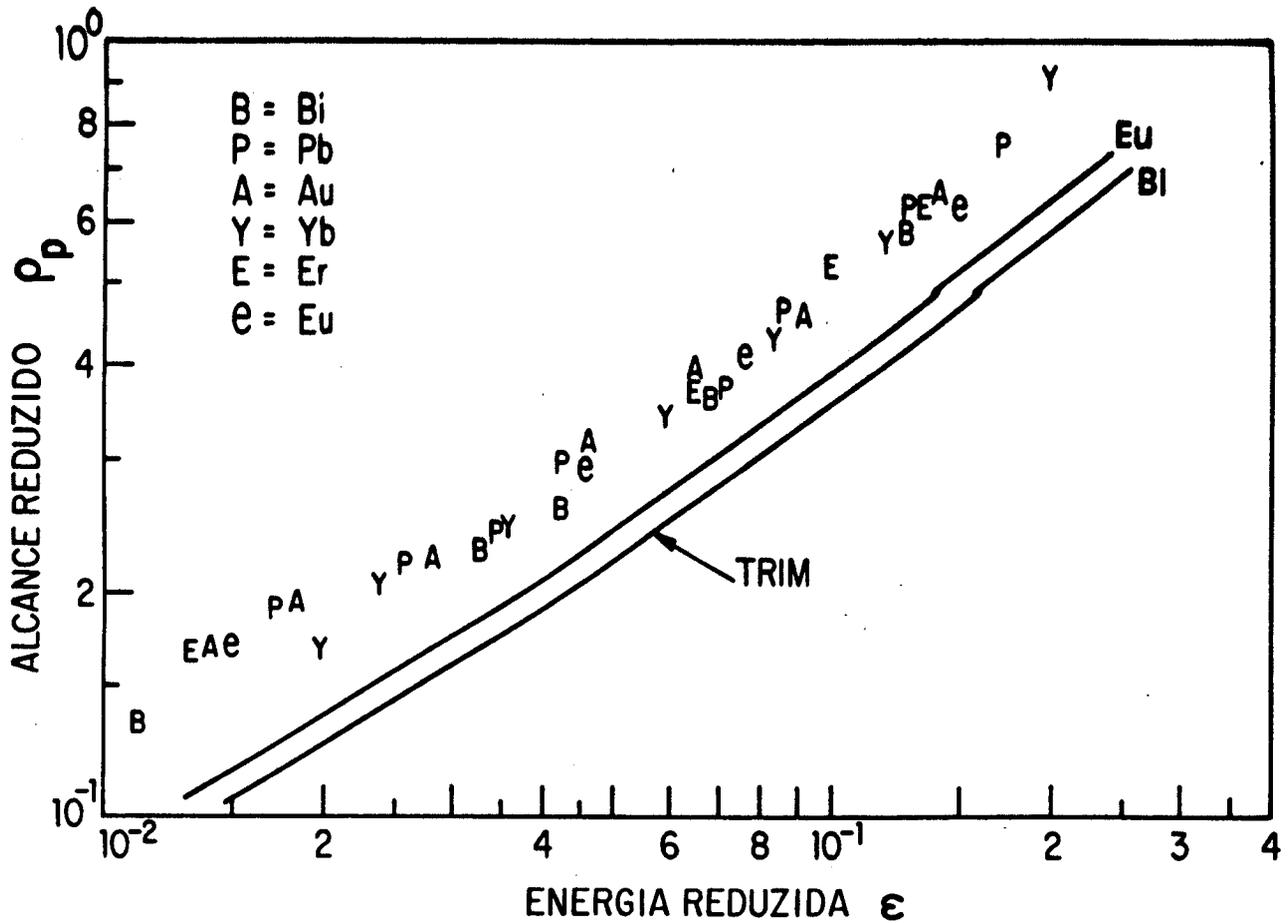


Figura 5.8 - Resultados experimentais do alcance projetado  $R_p$  para os elementos apresentados na tabela 5.1, convertidos para o conjunto de coordenadas adimensionais vistas na secção 2.2.2. As curvas cheias representam as predições do TRIM neste conjunto de coordenadas. A dispersão é basicamente devida ao fato que o poder de freamento eletrônico não segue as mesmas propriedades de escala.

Uma inspeção na figura acima mostra que os pontos experimentais tendem a se agrupar, seguindo um comportamento universal. Além do mais, as curvas experimental e teórica são quase paralelas (em escala logarítima), deslocadas sobre o eixo  $\epsilon$  em aproximadamente 60%. Isto nos fornece informação de quanto o potencial ZBL deveria ser modificado a fim de reproduzir os resultados experimentais. Tal informação pode ser obtida através da eq (2.19), que relaciona o ângulo de espalhamento no C.M com  $\epsilon$  e  $b$  :

$$\theta(\varepsilon, b) = \pi - 2 \int_{x_0}^{\infty} \frac{b \, dx}{x^2 \left[ 1 - \phi(x)/x\varepsilon - (b/x)^2 \right]^{1/2}} \quad (5.1)$$

$\phi(x)$  é a função de blindagem interatômica, relacionada com o potencial via (2.17). Se  $\phi(x)$ , na equação acima, for substituída por :

$$\phi(x) = \phi^{\text{ZBL}}(x) / C \quad (5.2)$$

onde  $\phi^{\text{ZBL}}$  é a função universal de blindagem ZBL e  $C$  é uma constante, então temos :

$$\theta(\varepsilon, b) = \theta^{\text{ZBL}}(C\varepsilon, b) \quad (5.3)$$

e o poder de freamento nuclear reduzido pode ser escrito como :

$$\begin{aligned} \rho_n(\varepsilon) &= \varepsilon \int_0^{\infty} \sin^2 \frac{\theta(\varepsilon, b)}{2} d(b^2) = \frac{1}{C} (C\varepsilon) \int_0^{\infty} \sin^2 \frac{\theta^{\text{ZBL}}(C\varepsilon, b)}{2} d(b^2) = \\ &= \frac{1}{C} \rho_n^{\text{ZBL}}(C\varepsilon) \end{aligned} \quad (5.4)$$

e a coordenada adimensional  $\rho$ , fica dada como :

$$\rho(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} \frac{d\varepsilon'}{\rho_n(\varepsilon')} = \int_0^{\varepsilon} \frac{d\varepsilon'}{\frac{1}{C} \rho_n^{\text{ZBL}}(C\varepsilon')} = \rho^{\text{ZBL}}(C\varepsilon) \quad (5.5)$$

onde  $\theta^{ZBL}$ ,  $\gamma_n^{ZBL}$  e  $\rho^{ZBL}$  são respectivamente o ângulo de espalhamento no C.M., o poder de freamento reduzido e o alcance reduzido, quando o potencial ZBL é utilizado.

A equação acima nos mostra que um desvio de 60%  $C=1.6$ , o potencial deveria ser reduzido a ~62% do potencial ZBL para que tivéssemos um bom acordo entre teoria e experiência.

Convém salientar que na presente situação, somente estamos testando uma limitada região do potencial ZBL,  $2 \lesssim x \lesssim 7$  ( $x = r/a_u$ ,  $a_u$  definida em (2.24)), a qual corresponde a faixa de energia reduzida de implantação  $8 \times 10^{-3} \leq \epsilon \leq 3 \times 10^{-1}$  (para o grupo de íons pesados da tabela 5.1). Isto pode ser visto na figura abaixo, onde está graficado a densidade de energia transferida (integrando da eq (2.11)) versus a distância de aproximação máxima  $r_0$ , para cada energia reduzida  $\epsilon$ . Por exemplo, para  $\epsilon = 10^{-1}$ , a maior contribuição para o poder de freamento nuclear é dada pela colisão com  $r_0 = 2.5a_u$ . A função interatômica de blindagem ZBL também está mostrada na figura (5.9). Devido as características da eq.(5.1) (singularidade em  $x_0=r_0/a_u$ ), apenas a vizinhança do potencial próxima de  $r_0$  é significativa no cálculo da integral (5.1).

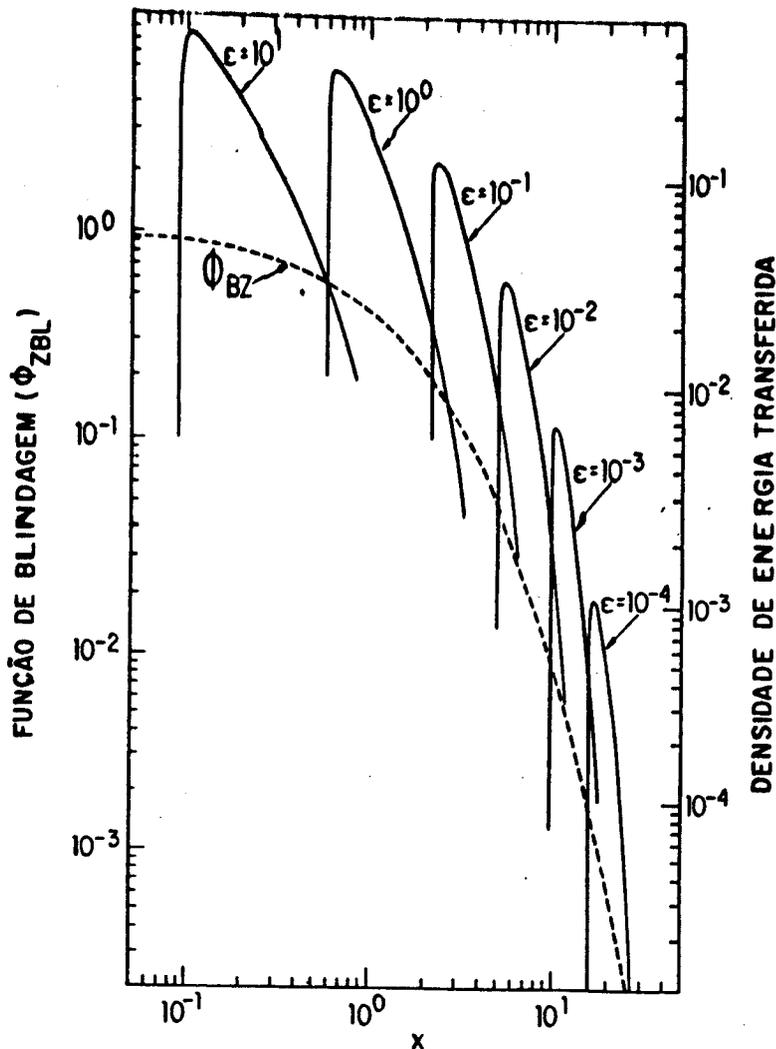


Figura 5.9 - Densidade de energia transferida (integrando da eq (2.11)) como função da distância de aproximação máxima reduzida  $x_0$ . Também está plotado a função de blindagem interatômica ZBL.

A figura acima também mostra que o critério de corte de potencial introduzido por Fichtner et al [10] para explicar os desvios do alcance projetado encontrados em alvos de silício, não produziria nenhum resultado em alvos de carbono. Segundo o critério de corte, o potencial deve ser truncado em distâncias da ordem de 1Å ( $x \approx 10$ ) e os efeitos somente serão significativos para  $\epsilon < 3 \times 10^{-2}$ . No caso em questão, as discrepâncias estão presentes mesmo para  $\epsilon \sim 3 \times 10^{-1}$ . Como exemplo da aplicação do procedimento de corte do potencial, calculamos o alcance projetado  $R_p$  para  $Pb^{+4}$ ,  $Yb^{+3}$  e  $Cs^{+1}$  em  $C^{+4}$ , cortando o potencial na soma dos

raios iônicos  $x_c = r_c/a_u$ , com  $r_c = 1.0, 1.1$  e  $1.5$  respectivamente [56]. Com isso os valores de  $R_p$  são aumentados em 10% para 10keV de Pb e Yb e em 2% para Cs. Acima de 30keV o efeito do corte é completamente desprezível.

Neste estágio poderíamos suspeitar que os desvios encontrados em alvos de carbono poderiam estar relacionados com o fato de estarmos usando o potencial "médio" ZBL ao invés de usarmos o potencial específico ion-alvo dado por (2.16). Para esclarecer este ponto, realizamos cálculos específicos do potencial interatômico segundo o modelo FEG descrito na secção (2.2.1). Os detalhes deste cálculo bem como o procedimento numérico estão mostrados no Apêndice II .

A figura (5.10.) mostra a função de blindagem calculada de Pb em C versus a distância interatômica R em comparação com a função de blindagem universal ZBL. As diferenças são menores que 4% para  $0 < R < 1.0A$ . chegando a 16% para  $R > 2.0A$  .

Para os outros íons os resultados são similares. Isto significa que o potencial universal de Biersack e Ziegler, pelo menos para os projéteis investigados, reproduz com extrema precisão o potencial dado pela expressão (2.16). Portanto, se existir alguma falha no potencial interatômico , esta deverá estar no modelo FEG adotado por Biersack e Ziegler e não no procedimento de ajuste utilizado por eles.

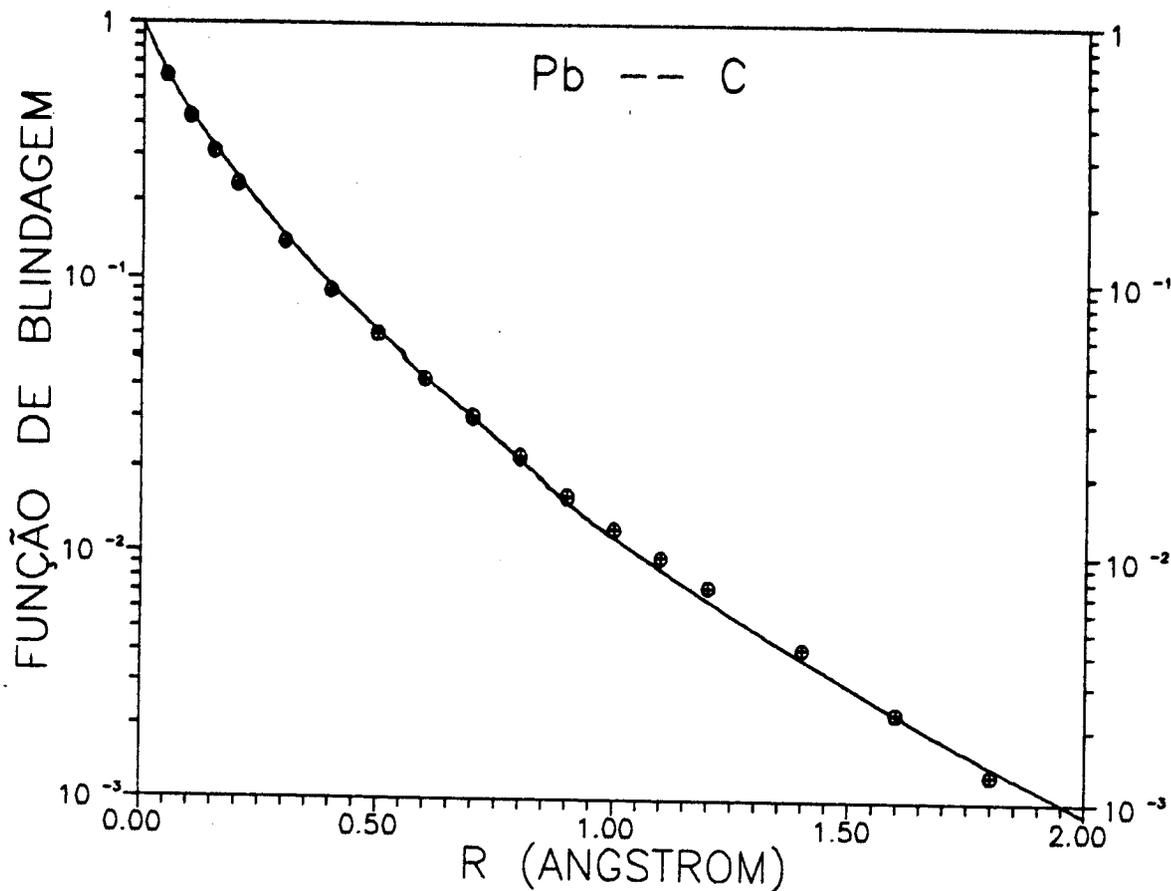


Figura 5.10 - Os círculos representam a função de blindagem interatômica para o sistema Pb - C calculada pelo modelo FEG (eq.(2.16)). A linha cheia representa a função de blindagem contruida por Biersack e Ziegler ( $\phi_{zbl}$ ).

No Apêndice II também estão mostrados algumas correções que podem ser feitas no modelo FEG. Tais correções (termo inhomogêneo de energia cinética e efeito relativístico) são muito pequenas e não conduzem ao efeito desejado.

Deve ser salientado que os poucos cálculos autoconscistentes de dois centros (moleculares) de potenciais interatômicos existentes na literatura [5] mostram que o modelo de potencial FEG é muito preciso na faixa de distâncias interatômicas  $x < 10$  (região repulsiva). Por exemplo, o cálculo tipo Hartree-Fock

realizado por Sabelli [16] no sistema Al-Al quando comparado com o potencial ZBL, tem-se uma concordância excelente (dentro de 15%) para  $x \leq 15$ .

Embora o uso do modelo FEG possa ser pertinente para os casos em questão, a densidade eletrônica utilizada no cálculo poderia não ser apropriada. Podemos determinar a sensibilidade do cálculo de potencial frente a escolha de densidades eletrônicas. A figura abaixo mostra o cálculo de potencial para a colisão de Au em C, segundo o modelo FEG (2.16), para diferentes densidades eletrônicas do átomo de carbono:  $\text{C}^0$  átomo de carbono neutro,  $\rho_1^{\text{C}}$ ;  $\text{C}^{2+}$  carbono duplamente ionizado,  $\rho_2^{\text{C}}$ ;  $\text{C}^{4+}$  carbono quatro vezes ionizado,  $\rho_3^{\text{C}}$ .

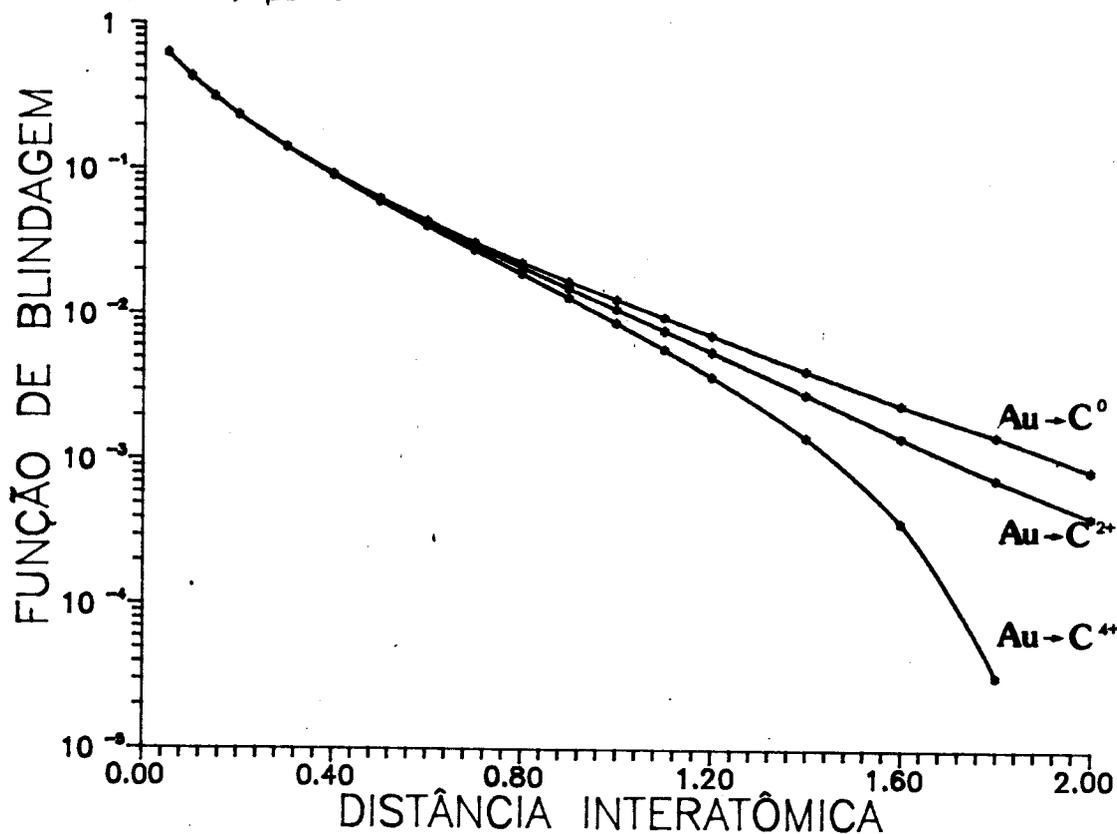


Figura 5.11 - Função de blindagem calculada para diferentes densidades eletrônicas do carbono, correspondentes a 3 estados de carga.

As densidades  $\rho_1^c$ ,  $\rho_2^c$  e  $\rho_3^c(\vec{r})$  foram obtidas através de um cálculo Hartree-Fock atômico (HF) [62]. Para o átomo de Au foi utilizada a densidade eletrônica da ref [5], obtida mediante cálculo HF na rede do Au.

O potencial interatômico é quase insensível, dentro de 10%, ao tipo de densidade eletrônica do alvo de carbono, pelo menos na faixa de distâncias internucleares  $R < 0.8\text{Å}$ . Com isso, qualquer influência de ligações químicas, que modificaria a densidade eletrônica do alvo, pode ser descartada. O mesmo acontece quando modificamos os elétrons de valência do ouro.

Para confirmar o que foi dito acima, realizamos cálculos do poder de freamento nuclear utilizando os potenciais mostrados na figura (5.11). Com cada potencial foi determinado o ângulo de espalhamento  $\theta$  em função de  $b$  e  $\epsilon$  via eq (5.1). O poder de freamento nuclear foi calculado através da eq. (2.11). Todas as integrações, em  $x$  e em  $b$ , (5.1 (ou 2.6)) e (2.11), foram feitas pelo método de Simpson. O gráfico abaixo mostra o resultado do cálculo do poder de freamento nuclear reduzido para o potencial da figura (5.11),  $\text{Au} \rightarrow \text{C}^{+4}$  (linha tracejada). Para comparação, é também mostrado o poder de freamento nuclear de  $\text{Au} \rightarrow \text{C}^0$  (linha cheia), o qual coincide com o  $\text{Sn}_{\text{ZBL}}$ . Os erros dos cálculos foram estimados calculando o poder de freamento nuclear reduzido a partir do  $v^{\text{ZBL}}$  e comparando este com as expressões fornecidas por Biersack e Ziegler [5].

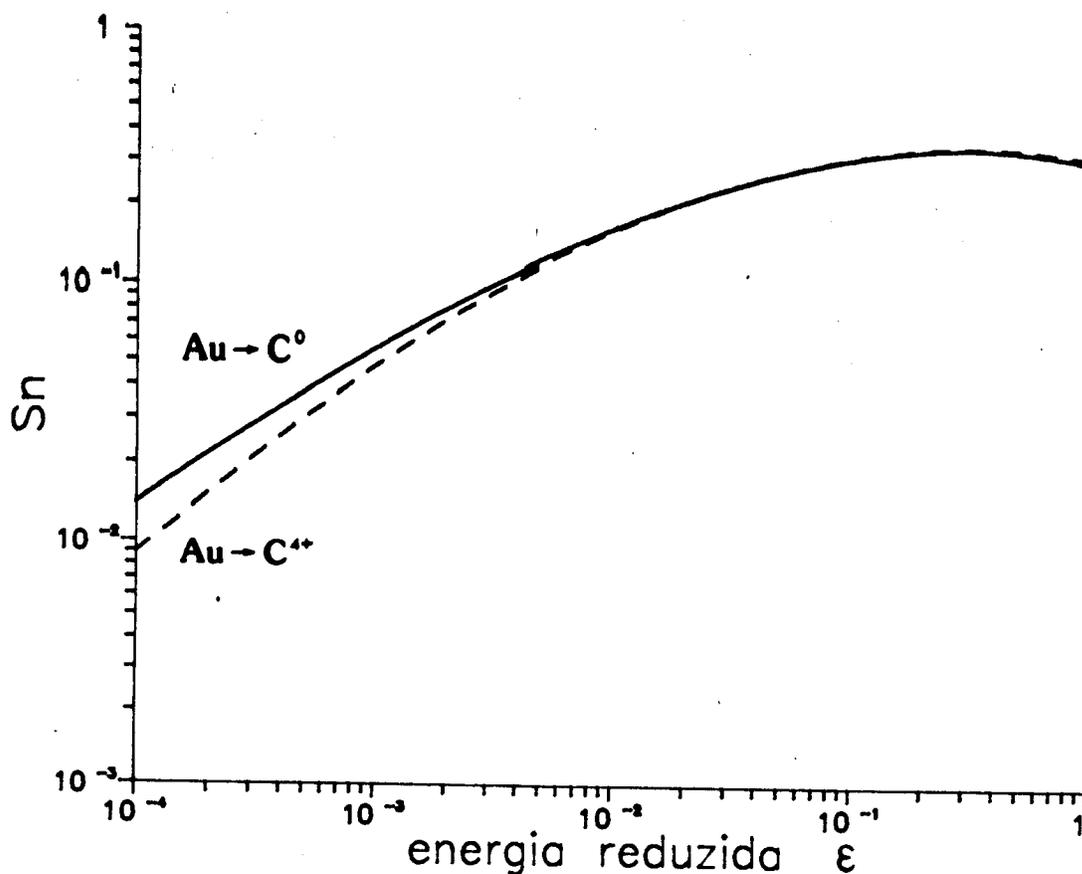


Figura 5.12 - Poder de freamento nuclear reduzido versus a energia reduzida para Au em carbono neutro (linha cheia) e em carbono quatro vezes ionizado (linha tracejada).

Na faixa de energia reduzida  $3 \times 10^{-3} \leq \epsilon \leq 1.0$ , praticamente não existe diferença entre os poderes de freamento nuclear reduzidos para diferentes estados de carga do alvo.

Todos estes fatores indicam que o potencial universal ZBL é muito razoável na descrição de colisões elásticas, pelo menos para distâncias menores que  $1 \text{ \AA}$ . Dentro deste contexto, as discrepâncias encontradas nas amostras de carbono não podem ser exclusivamente atribuídas ao cálculo tradicional do poder de freamento nuclear, pois o potencial interatômico deveria ser fortemente modificado na faixa de distâncias interatômicas onde ele é justamente mais

preciso.

Nossos resultados experimentais mostram que o poder de freamento total de vários íons em alvos de carbono deve ser menor que o previsto por ZBL. Isto significa que, se admitirmos que o poder de freamento nuclear ZBL esteja correto, o freamento eletrônico ZBL está superestimando o real. Contudo, como foi mencionado anteriormente, o poder de freamento eletrônico tem uma participação minoritária no poder de freamento total para os casos em questão, e para muito destes (Bi, Pb, Au, Yb e Er), mesmo se considerarmos uma situação extrema, onde  $(dE/dx)_e = 0$ , as discrepâncias persistem, atenuadas para 10% (ver figura abaixo).

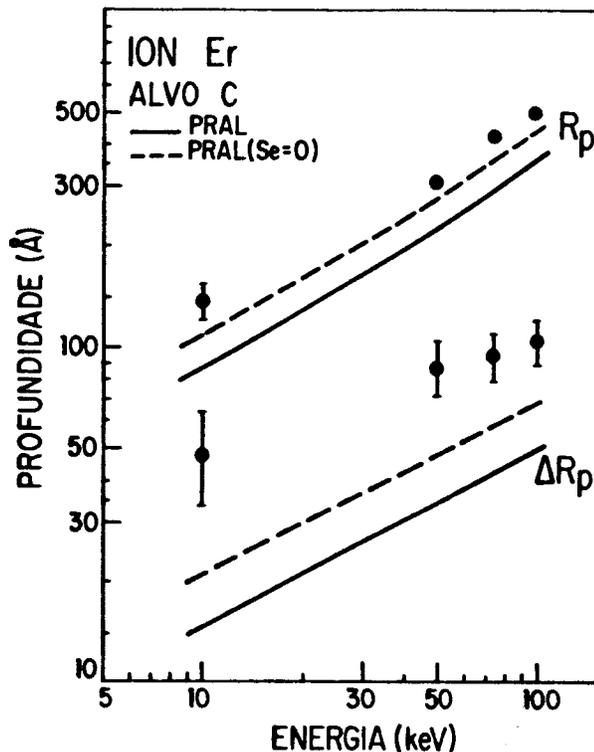


Figura 5.19 -  $R_p$  e  $\Delta R_p$  calculados para Er em carbono em um situação extrema, onde o poder de freamento eletrônico é considerado nulo (linha tracejada). Para comparação também estão mostrados nossos resultados experimentais e o previsto pelo PRAL utilizando  $S_{e,zbl}$ .

A tabela abaixo mostra alguns poderes de freamento eletrônico usualmente utilizados na literatura, para Pb, Cs e Cu em C à 50keV. Para Pb, os valores fornecidos por ZBL e Vargas-Aburto [36] são bem maiores que os provenientes dos modelos de Lindhard [11] e ZBL\*. Os valores ZBL\* foram obtidos através do procedimento ZBL (secção 2.3.3), porém utilizando-se  $(dE/dx)_e$  linear com a velocidade, para baixas energias, em contraste com  $(dE/dx)_e \sim v^{0.75}$ , usado por ZBL.

	$(dE/dx)_e$ (eV/Å)		
	Pb (50keV)	Cs (50keV)	Cu (50keV)
ZBL	87	35	35
Lindhard	22	23	26
Vargas	81	60	57
ZBL*	39	18	23

Utilizando diferentes tipos de  $(dE/dx)_e$  existentes na literatura, as discrepâncias podem ser atenuadas, mas nunca eliminadas (para Bi, Pb, Au, Yb e Er). Sempre os resultados experimentais de  $R_p$  ficam sistematicamente acima dos preditos, para diferentes valores de  $(dE/dx)_e$  empregados.

Um caso a parte, é o de Xe em carbono. O poder de freamento eletrônico ZBL de Xe em qualquer alvo é bem maior do que o do Cs ou I (ou ainda qualquer outro vizinho próximo da tabela periódica). Isto se deve porque a expressão (2.44) usada por ZBL tem uma correção especial para o íon de Xe. Porém, segundo Ziegler

[5], tal correção para o Xe pode estar errada devido a grande dispersão dos dados experimentais de poder de freamento eletrônico em Xe. Eliminando-se tal correção, os resultados previstos de  $R_p$  de Xe em C concordam razoavelmente bem dentro de 5% (ver figura 5.14) . Com isso, os alcances de Xe e Cs em carbono ficam muito similares aos de Kr e Rb, no que tange a concordância teoria-experimento.

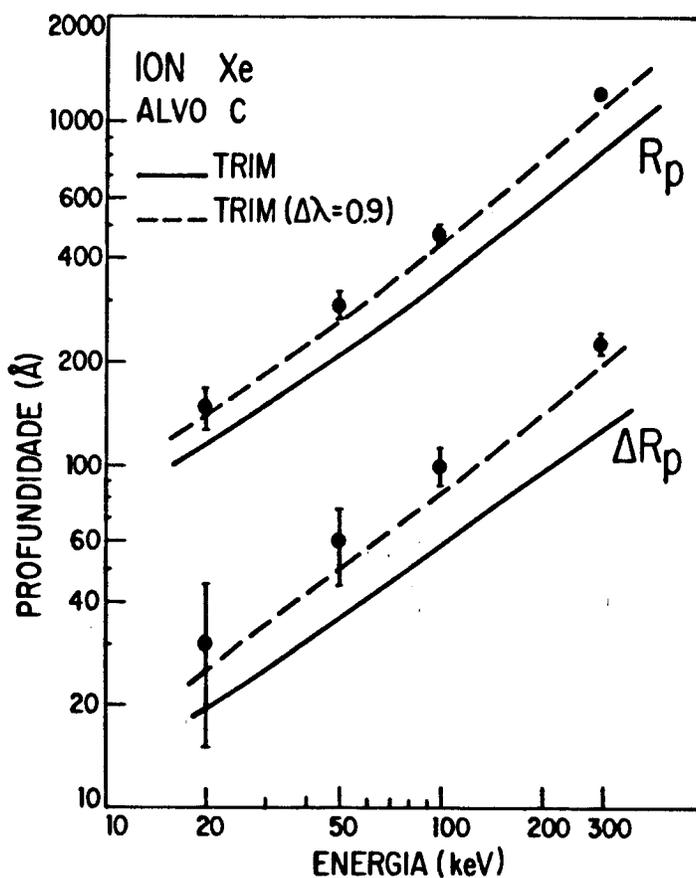


Figura 5.14 - Valores de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  calculados sem a correção especial do Ziegler (linha tracejada). As curvas cheias representam os valores fornecido pelo TRIM sem nenhuma modificação. O tamanho das barras de erro nos resultados experimentais estão explicadas secção 5.2.

Aparentemente as discrepâncias observadas em alvos de carbono não podem ser explicadas somente através de correções :  $\omega$  no poder de freamento eletrônico utilizado, pois este teria que ser negativo ;  $\omega$  no poder de freamento nuclear, pois o potencial elástico ZBL teria que ser modificado em regiões e em quantidades não realistas. Entretanto, se relaxarmos a hipótese de que os poderes de freamento eletrônico e nuclear são independentes, veremos a seguir que o poder de freamento nuclear pode ser reduzido o suficiente tal que possa explicar os desacordos encontrados.

## 5.5 TEORIA CORRELACIONADA

### 5.5.1 INTRODUÇÃO

A teoria de freamento de íons na matéria proposta por Ziegler, Biersack e Littmark (ZBL) faz uma simplificação usual [11-13] quando considera os poderes de freamento eletrônico e nuclear independentes. Mediante esta suposição, os mecanismos de ionização e excitação eletrônica não modificam a energia cinética  $T$  transferida ao átomo alvo durante uma colisão. Nesta aproximação, o poder de freamento nuclear, ou seja, a média de todas as possíveis energias transferidas  $T$  por unidade de caminho percorrido, é calculada usando-se teoria de colisões elásticas, conforme visto na secção (2.2).

Na verdade a energia cinética fornecida ao átomo alvo é influenciada pela energia gasta em outros processos, ditos dissipativos. Um exemplo típico desta influência é o caso de uma colisão frontal entre duas partículas de massas iguais, onde uma delas está em repouso. Nesta situação, se a colisão for elástica, toda a energia da partícula incidente é dada à partícula alvo, enquanto que se a colisão não for elástica, a partícula incidente continuará em movimento, transferindo assim, menos energia à partícula alvo.

Também podemos considerar o caso de massas distintas. A

energia perdida por uma partícula incidente com energia  $E$  e massa  $m_1$  em uma colisão frontal com um alvo de massa  $m_2$  é :

$$\Delta E_{\text{elást.}} = T_{\text{elást.}} = 4 m_1 m_2 / (m_1 + m_2)^2 E \quad (5.6)$$

no caso de uma colisão elástica. Podemos comparar esta energia perdida com a correspondente em uma colisão totalmente inelástica onde toda a energia do movimento relativo entre as partículas foi consumida (uma partícula "grudou" na outra) :

$$\Delta E_{\text{inelást.}} = T_{\text{inelást.}} + Q = m_2 E (2 m_1 + m_2) / (m_1 + m_2)^2 \quad (5.7)$$

onde  $Q (= E_{\text{CM}})$  é energia dissipada na colisão.  $E_{\text{CM}}$  é a energia do sistema em relação ao referencial centro de massa (C.M.).

Comparando (5.6) com (5.7) temos :

$$\frac{\Delta E_{\text{inelást.}}}{\Delta E_{\text{elást.}}} = 1 + \frac{1}{4} (m_2 - 2 m_1) / m_1 \quad (5.8)$$

Assim se  $m_1 > m_2/2$ , teremos a situação em que mesmo perdendo toda a energia do C.M. em excitações, a energia cinética transferida ao alvo será tão reduzida que a energia total perdida será menor que a correspondente em colisão elástica. No limite  $m_1 \gg m_2$  teremos  $\Delta E_{\text{elást.}} = 2 \Delta E_{\text{inelást.}}$

Ao tratar os processos de transferência de energia cinética ao átomo alvo e de energia  $Q$  para excitações dos elétrons envolvidos na colisão, as teorias usuais de poder de freamento [5,11-13] consideram que a energia total perdida em uma colisão é dada como :

$$\Delta E^* = T_{\text{elást.}} + Q \quad (5.9)$$

No exemplo acima , a diferença entre o valor usual  $\Delta E^*$  e o real  $\Delta E_{\text{inelást.}}$  é maior ainda (  $\Delta E^* > \Delta E_{\text{inelást.}}$  ) , chegando a um fator 2.5 no limite  $m_1 \gg m_2$ .

## 5.5.2 COLISÕES INELÁSTICAS

Em colisões mais realistas, o valor da perda inelástica  $Q$  é muito menor que a energia disponível no sistema C.M. (  $Q \ll E_{\text{cm}}$  ) [63]. Além do mais, devemos examinar situações mais gerais, onde o parâmetro de impacto  $\rho$  seja diferente de zero (colisões não frontais). Para isso, consideraremos a figura abaixo de uma colisão binária de parâmetro de impacto  $\rho$  e energia  $E_0$ . Após a colisão, o alvo , inicialmente em repouso no laboratório, adquire energia cinética  $T$ . Uma certa fração de energia (  $Q = E_0 - E_f - T$  ) do íon incidente também é gasta para excitar e/ou ionizar os elétrons participantes da colisão.

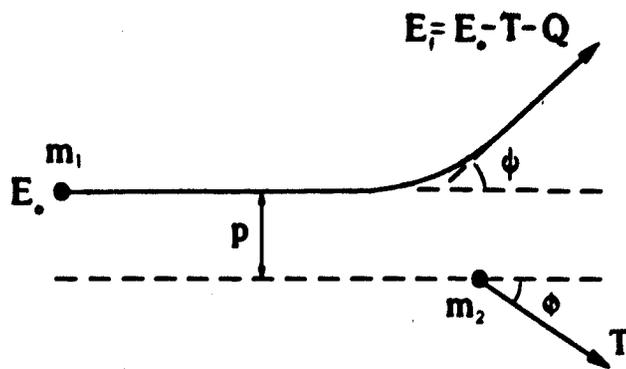


Figura 5.15 - Esquema de uma colisão inelástica

Os poderes de freamento eletrônico e nuclear são escritos como:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = N \int_0^{\infty} Q \ 2\pi\rho \ d\rho \quad (5.10)$$

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = N \int_0^{\infty} T \ 2\pi\rho \ d\rho \quad (5.11)$$

onde  $N$  é o número de átomos alvos por unidade de volume.

Para uma dada energia  $Q$  perdida para modificações das estruturas internas dos átomos participantes da colisão, a energia transferida  $T$ , como demonstrada no Apêndice III, pode ser escrita como :

$$T [ Q ] = \gamma E_0 \left[ f \ \text{sen}^2 \theta / 2 + \frac{1}{4} (1 - f)^2 \right] \quad (5.12)$$

$$\text{com } \gamma \equiv \frac{4 m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \quad \text{e} \quad f \equiv (1 - Q/E_{cm})^{1/2} \quad (5.13)$$

$$E_{cm} = m_2 / (m_1 + m_2) E_0$$

$E_{cm}$  e  $\theta$  são a energia e o ângulo de espalhamento no referencial centro de massa (C.M.).

Para o caso de uma colisão elástica,  $Q=0$ ,  $f=1$ , a expressão acima recobra o resultado usual (2.4).

$$T = \gamma E_0 \sin^2 \theta / 2$$

As relações entre os ângulos de espalhamento  $\psi$  e  $\phi$  do íon e do alvo no referencial do laboratório e o ângulo  $\theta$ , equações (2.5), são também modificadas em uma colisão inelástica (ver Apêndice III) :

$$\tan \psi = \frac{f \sin \theta}{\frac{m_1}{m_2} + f \cos \theta} \quad (5.14)$$

$$\tan \phi = \frac{f \sin \theta}{1 - f \cos \theta}$$

as quais, no caso limite  $Q = 0$ , fornecem as relações do espalhamento elástico (2.5).

A equação (5.12) pode ser simplificada se expandirmos  $f$  em potências de  $(Q/E_{cm})$ . Com isso  $T$  fica escrito como:

$$T(\rho) = \gamma E_0 \sin^2 \theta / 2 - 2 \beta Q \sin^2 \theta / 2 + \dots \quad (5.15)$$

$$\text{com } \beta \equiv \frac{m_1}{(m_1 + m_2)} \quad (5.16)$$

O segundo termo da equação acima, negligenciado nas teorias de freamento existentes, indica uma diminuição da energia transferida  $T$ . Além disso, o ângulo  $\theta$  na expressão (5.15), em princípio, depende de  $Q(\rho)$ , pois os processos de excitação e ionização eletrônico podem também modificar a lei de força da colisão.

Através de um modelo simplificado, podemos considerar a influência da energia perdida  $Q$  sobre o ângulo de espalhamento  $\theta$  no C.M.. Consideraremos que durante a colisão tenhamos a formação de uma quase-molécula. Para qualquer velocidade finita de aproximação, os níveis adiabáticos (moleculares) não são mais autoestados do sistema, e em linguagem de teoria de perturbação, transições ocorrerão entre os níveis adiabáticos. Além disto, poderão ocorrer cruzamentos ou pseudo-cruzamentos de níveis moleculares se a distância de aproximação máxima  $r_0$  for suficientemente pequena. Assim, um elétron poderá promover-se a níveis de energias mais altos ou até mesmo sair do sistema (ionização).

Com o intuito de avaliar a ordem de grandeza desses processos sobre a energia transferida  $T$  ao átomo alvo [64], consideramos que a trajetória de "aproximação" no sistema C.M. não seja modificada pelas excitações e que esta possa ser calculada usando o potencial universal ZBL (potencial tipo "ground-state"). Por outro lado, a trajetória de afastamento (caminho de "volta") deve corresponder a um potencial excitado  $V_{exc}$  como está mostrado

na figura abaixo.

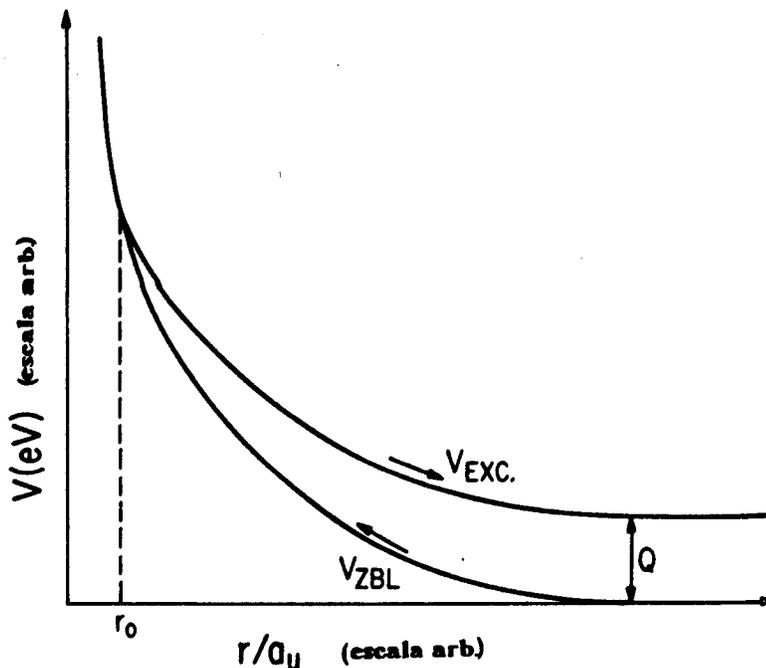


Figura 5.16 - Potencial de interação entre o íon e o alvo na trajetória de aproximação e no caminho de afastamento.  $Q$  é a energia armazenada no sistema eletrônico após a colisão.  $r_0$  é a distância de aproximação máxima.

A diferença assintótica entre os dois potenciais é  $Q(b)$ , que é a energia que fica armazenada no sistema eletrônico dos átomos interagentes após a colisão. Visto que a forma exata de  $V_{exc}(r)$  não é conhecida, supomos o seguinte modelo para  $V_{exc}(r)$  :

$$V_{exc}(r) = \lambda V_{ZBL}(r) + Q(b) \quad (5.17)$$

com

$$\lambda = 1 - Q(b)/V_{ZBL}(r_0) \quad (5.18)$$

$r_0$  é a distância de aproximação máxima dada por :

$$1 - V_{ZBL}(r_0)/E_{cm} - b^2/r_0^2 = 0 \quad (5.19)$$

Esta particular escolha satisfaz alguns requerimentos básicos :  $\omega$  continuidade do potencial em  $r_0$ ,  $V_{exc}(r_0) = V_{ZBL}(r_0)$ ;  $\omega$   $V_{exc}(r)$  é sempre maior que o potencial de "estado fundamental"  $V_{ZBL}(r)$ ;  $\omega$  para  $r \rightarrow \infty$ ,  $V_{exc}$  tende ao valor assintótico correto  $Q(b)$ ;  $\omega$  o ponto de separação entre os dois potenciais é  $r_0$ , já que neste ponto deve ocorrer muitos cruzamentos de níveis moleculares causando com que, na trajetória de "afastamento", a configuração eletrônica seja diferente da trajetória de "aproximação".

Cálculos realizados com outros tipos de potenciais  $V_{exc}$ , como por exemplo, tipo lei de potências,  $V_{exc} \sim 1/r^s$ , com  $s = 2, 3, 4$  (potenciais estes geralmente utilizados em algumas teorias de freamento [11-13]), não produzem diferenças significativas nos resultados descritos abaixo.

Devemos salientar que a escolha de  $V_{exc}$  é arbitrária. Porém, presentemente, a teoria de colisões atômicas em baixas energias não está suficientemente desenvolvida para permitir uma melhor escolha.

O ângulo de espalhamento no C.M. pode ser calculado, dentro da prescrição clássica, como:

$$\theta(\varepsilon, b) = \left\{ \pi/2 - \int_{x_0}^{\infty} \frac{b \, dx}{x^2 \left[ 1 - \phi_{ZBL}(x)/x\varepsilon - (b/x)^2 \right]^{1/2}} \right\}_{\text{aprox.}}$$

$$+ \left\{ \pi/2 - \int_{x_0}^{\infty} \frac{b \, dx}{x^2 \left[ 1 - \phi_{exc}(x)/x\varepsilon - (b/x)^2 \right]^{1/2}} \right\}_{\text{afastam.}}$$

(5.20)

com  $\phi_{exc}(x) \equiv \frac{V_{exc}}{Z_1 Z_2 e^2} \frac{1}{r}$ ,  $x = r/a_u$

onde  $\varepsilon$ ,  $b$ ,  $x_0$ ,  $\phi_{ZBL}$ ,  $a_u$  já foram definidos na secção (2.2.2).

Substituindo (5.17) em (5.20), temos, após algumas manipulações algébricas :

$$\theta(\varepsilon, b) = 0.5 \left[ \theta^{ZBL}(\varepsilon, b) + \theta^{ZBL}(\varepsilon', b') \right] \quad (5.21)$$

onde  $\varepsilon' \equiv \frac{\varepsilon}{\lambda} (1 - Q(b)/E_{cm})$  (5.22)

$$b' \equiv b (1 - Q(b)/E_{cm})^{-1/2} \quad (5.23)$$

e

$$\theta^{ZBL}(\varepsilon, b) \equiv \pi - 2 \int_{x_0}^{\infty} \frac{b \, dx}{x^2 \left[ 1 - \phi_{ZBL}(x)/x\varepsilon - (b/x)^2 \right]^{1/2}} \quad (5.24)$$

o qual é dado pela expressão (2.49), chamada de fórmula mágica por ZBL. Assim, podemos utilizar (2.49) não somente para a trajetória de aproximação mas também para o caminho de volta.

No caso em que  $Q(b)=0$ , a equação (5.21) fornece o resultado do espalhamento elástico com  $\theta = \theta^{ZBL}$ . Quando  $Q(b)$  alcança o seu valor máximo,  $Q(b) = Vz_{BL}(r_0)$ , tem-se  $\theta = \theta^{ZBL}/2$ . Esses resultados mostram que o efeito de correlação pode afetar fortemente o ângulo de espalhamento  $\theta$ .

A diminuição do ângulo de espalhamento  $\theta$  em relação ao proveniente do caso elástico, reduz ainda mais a energia cinética transferida ao átomo alvo T. Com isso, podemos escrever a secção de freamento total como :

$$\begin{aligned}
 S_T &= \int \left[ T(\rho) + Q(\rho) \right] 2\pi\rho \, d\rho & (5.25) \\
 &= \int \left[ \gamma E_0 \sin^2 \theta^{ZBL}/2 + Q(\rho) \right] 2\pi\rho \, d\rho + \Delta S \\
 &= S_T^{descorr} + \Delta S
 \end{aligned}$$

com

$$\Delta S = -\beta \int 2\pi\rho d\rho E_{cm} \left[ 4 \left( \sin^2 \theta^{ZBL}/2 - \frac{1}{2} \sin^2 \theta/2 \right) - (1-\rho^2) \right] \quad (5.26)$$

$S_T^{descorr}$  representa a secção total de freamento calculada pelas teorias usuais e  $\Delta S$  é a correção desta devido a dependência da energia cinética T fornecida ao átomo alvo pela energia Q gasta em processos eletrônicos .

Em primeira ordem em  $q = Q/Ecm$ , a correção  $\Delta S$  fica escrita como :

$$\Delta S = -2\beta \int 2\pi\rho Q \chi(\varepsilon, b) d\rho \quad (5.27)$$

$$\text{com } \chi(\varepsilon, b) = \left[ \text{sen}^2 \frac{\theta^{\text{ZBL}}(\varepsilon, b)}{2} + g(\varepsilon, b) \right] \quad (5.28)$$

$$\text{e } g(\varepsilon, b) \equiv -2 \left[ \frac{d}{dq} \text{sen}^2 \left( \frac{\theta(q, \varepsilon, b)}{2} \right) \right]_{q=0}, \quad b = \rho/a_u \quad (5.29)$$

$g(\varepsilon, b)$  representa a influência de  $Q(\rho)$  sobre o ângulo de espalhamento  $\theta$ . O gráfico de  $\chi(\varepsilon, b)$  versus o parâmetro de impacto reduzido  $b$ , para  $\varepsilon=10^{-2}$ , está mostrado na figura 5.17, juntamente com  $g(\varepsilon, b)$  e  $\text{sen}^2 \theta^{\text{ZBL}}/2$ . Para colisões frontais ( $\rho=0$ ) teremos  $\chi(\varepsilon, b)=1$  e  $g(\varepsilon, b)=0$ , pois o ângulo de espalhamento  $\theta$  é igual a  $\pi$ , independente das excitações ocorridas no sistema. Para colisões distantes  $\rho \gg 1$ , teremos  $\theta = 0$ ,  $\chi(\varepsilon, b)=0$  e  $g(\varepsilon, b) = 0$ .

O efeito de correlação  $\Delta S$  (integral 5.27) depende da forma funcional de  $Q(\rho)$ .  $\Delta S$  pode assumir qualquer valor entre :

$$-2\beta \chi_m S_0 \leq \Delta S \leq 0 \quad (5.30)$$

$$\text{com } S_0 = \int 2\pi\rho Q(\rho) d\rho$$

$$\text{e } \chi_m = \max \left\{ \chi(\varepsilon, b) \right\}, \text{ o qual vale 1,}$$

exceto para energias reduzidas muito baixas onde  $\chi_m$  é levemente maior que a unidade ( $\chi_m = 1.0055$  para  $\epsilon = 10^{-6}$ )

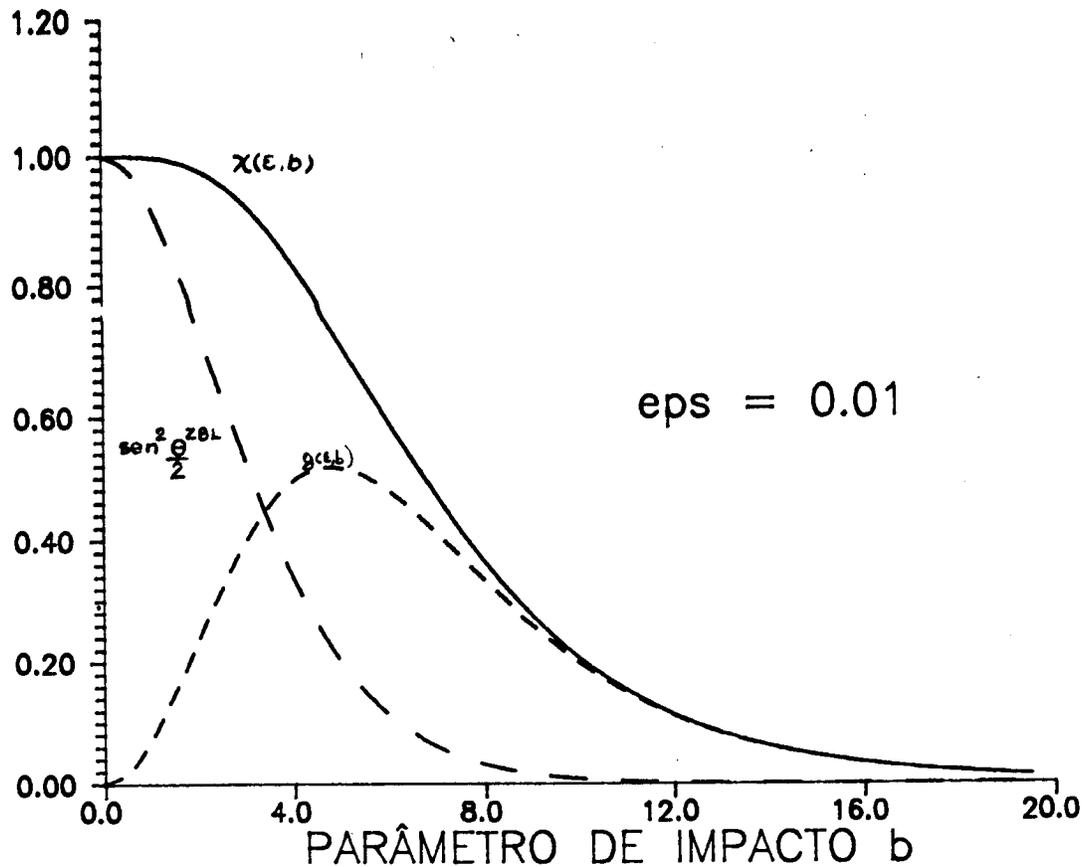
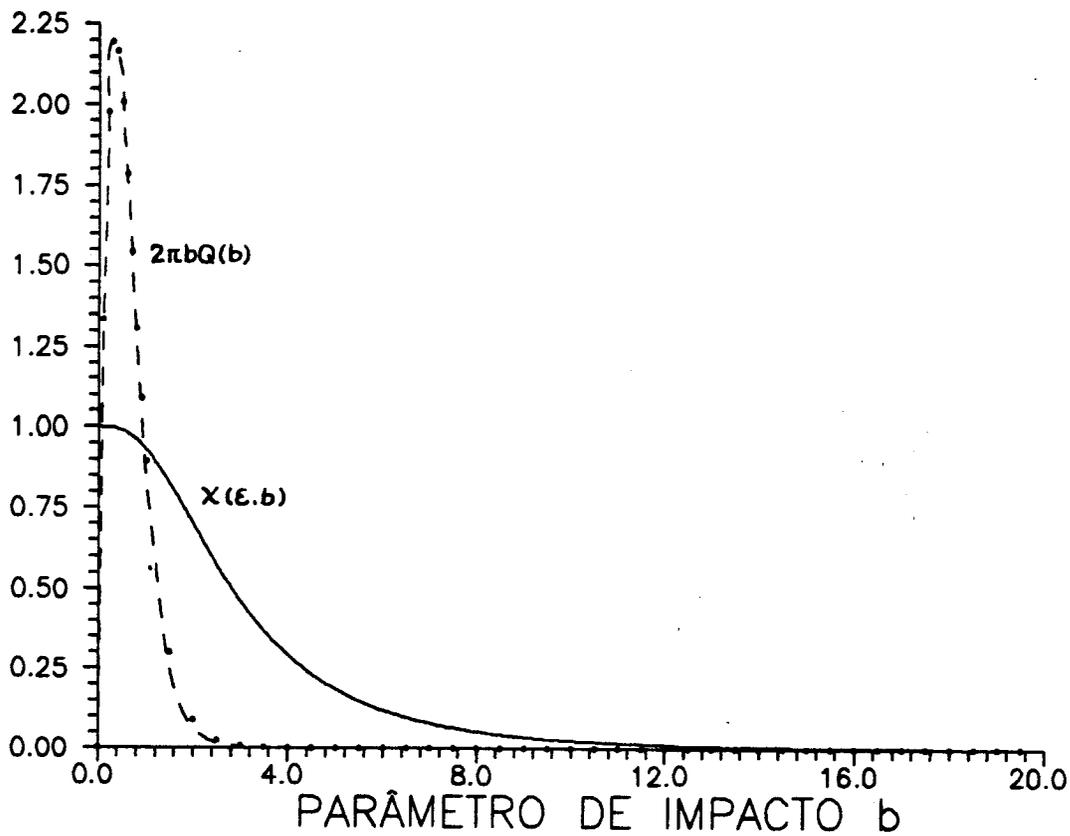
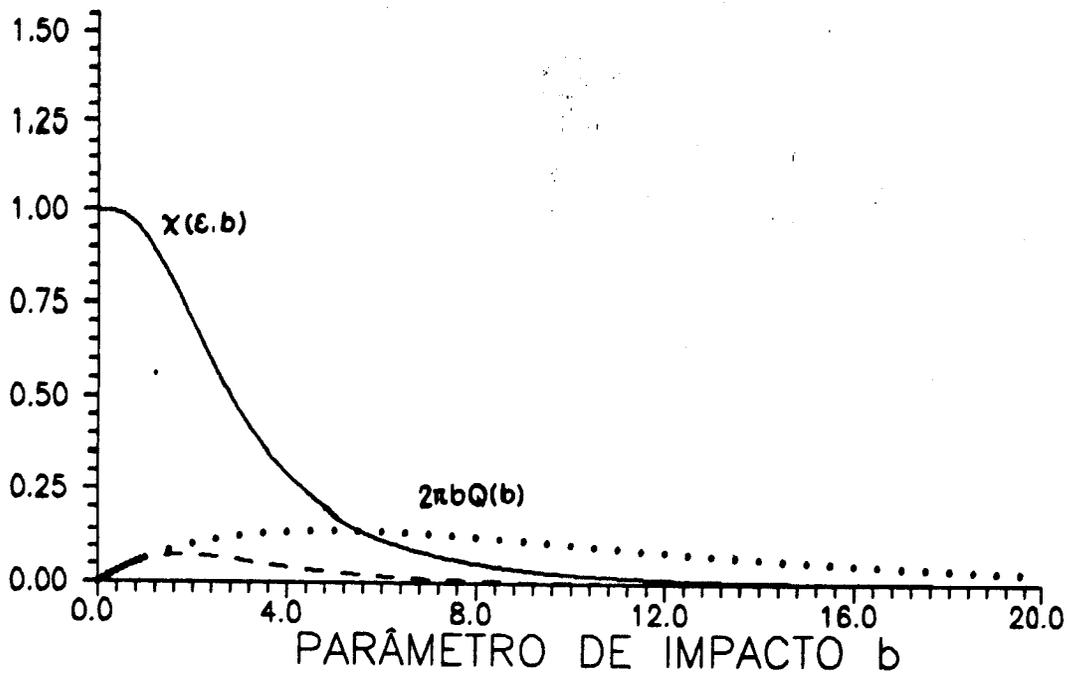


Figura 5.17 - Gráfico da "efetividade"  $\chi$  versus o parâmetro de impacto reduzido  $b$ . As funções que fazem parte de  $N$  eq.(5.28) também estão mostradas. A função  $g$  constitui o efeito de processos inelásticos no ângulo de espalhamento  $\theta$ .

As figuras 5.18 e 5.19 ilustram duas situações onde  $\Delta S \approx 0$  e  $\Delta S \approx -2\beta S_0$  dependendo da forma de  $2\pi\rho Q(\rho)$  versus  $\rho$  (curva pontilhada), com área normalizada num dado valor  $S_0$ . O integrando de 5.27, produto de  $\chi$  por  $2\pi\rho Q$ , está mostrado em linha tracejada. A área sob esta curva corresponde ao valor  $\Delta S$ .



Figuras 5.18 e 5.19 - Integrando da eq.(5.27) (curva tracejada) versus  $b$  para dois casos de  $2\pi b Q$  (curva pontilhada). Ambos os casos fornecem o mesmo valor de poder de freamento eletrônico (mesma área). A linha cheia corresponde a "efetividade"  $\chi$  para  $\epsilon=0.1$ .

A figura 5.18 apresenta uma situação onde o efeito de correlação é quase desprezível  $\Delta S \approx 0$ . Enquanto que na figura 5.19 está mostrado justamente o contrário  $\Delta S \approx -2\beta S_0$ . A curva  $\chi(\epsilon, b)$  está relacionada com a eficiência do efeito de correlação para cada parâmetro de impacto  $b$ . Se a principal contribuição para o poder de freamento eletrônico é proveniente de colisões distantes (parâmetro de impacto grande), o efeito de correlação é pequeno, entretanto se acontecer o inverso, a influência dos processos eletrônicos sobre o poder de freamento nuclear torna-se importante.

Segundo a expressão (5.30) o valor máximo de  $|\Delta S|$  é da ordem de  $2\beta S_0$ . Portanto na situação em que a massa do projétil seja muito menor que a massa do alvo,  $m_1 \ll m_2$ , teremos  $\beta \ll 1$  e  $\Delta S \ll 1$ . Neste caso o efeito de correlação é negligenciável. Assim, o efeito de correlação depende fundamentalmente da relação de massas  $\beta$  (eq.(5.16)) e da forma funcional de  $Q(\rho)$ .

Esta descrição é válida na medida que  $Q \ll E_{cm}$ . Situações onde  $Q > E_{cm}$  não são possíveis pois violam conservação de momentum da colisão.

### 5.5.3 CÁLCULO EM ALVOS DE CARBONO

Para realizar os cálculos do freamento de íons em alvos de carbono, é necessário um modelo para  $Q(b)$ . Para isso, consideramos a seguinte expressão :

$$Q(b) = Q(b)_{int.} + Q(b)_{ext.} \quad (5.31)$$

onde  $Q(b)_{int.}$  é a perda de energia devido a excitações das camadas internas dos átomos e  $Q_{ext.}$  corresponde a perda de energia para os elétrons de valência do alvo.

As colisões em que vamos considerar no presente trabalho são de íons pesados ( $Z_1 \geq 29$ ) em carbono com  $E \leq 300\text{keV}$ , as quais são com velocidades relativas da ordem de  $0.1 v_0$ , onde  $v_0 \approx c/137$  é a velocidade de Bohr, típica dos elétrons de valência. Tal regime de colisões é completamente adiabático. Assim consideraremos que as excitações das camadas internas somente são devidas a mecanismos de promoção de elétrons através de cruzamentos ou pseudo-cruzamentos de níveis moleculares [65-67].

A figura 5.20 mostra o diagrama de correlação de orbitais moleculares calculado no modelo "variable screening model" [67] para o sistema de colisão  $\text{Cu}^+ + \text{C}$  [68]. Os níveis de energia quase-moleculares mais energéticos estão graficados como função da distância interatômica  $R$ . Tanto as energias dos orbitais quanto as distâncias  $R$  estão dadas em unidades atômicas ( $e=\hbar=m_e=1$ )

correspondente à 27.2 eV e 0.529 Å, respectivamente. No lado esquerdo do gráfico estão mostrados os níveis de energia do átomo unido ( $R=0$ ,  $Z=35$ ) e no lado direito encontra-se os níveis correspondentes ao íon de Cu e carbono separados. Em torno da distância crítica  $r_c = 0.25$  u.a. o orbital  $3d\sigma$  é promovido. Os dois elétrons ocupando este nível podem ser excitados se existir lugar disponível (vacâncias) nos níveis  $3d\pi$  ou  $3d\delta$ . A promoção de elétrons também pode acontecer em  $r_c \cong 0.5$  u.a e em  $r_c \cong 1.0$  u.a. Consideraremos que existam excitações somente se a distância de aproximação máxima  $r_0$  for menor que a distância crítica  $r_c$  onde o nível é promovido e que pelo menos um elétron seja excitado. As energias de excitação e as distâncias críticas  $r_c$  estão mostrados na figura (5.21)

Para os outros íons, consideramos como candidatos para a promoção, aqueles elétrons do íon e do alvo cujos orbitais atômicos tenham energias similares. A probabilidade de excitação foi tomada como 1, se ocorrer uma sobreposição espacial significativa desses orbitais, ou seja na situação em que a distância de aproximação máxima  $r_0$  seja menor que um certo valor  $r_c$ , que corresponde a soma dos raios das camadas sobrepostas [66]. Assim, supomos que os candidatos para a promoção são os elétrons K do carbono e os elétrons N dos íons pesados. As energias de excitações e as distâncias críticas [69] para a colisão de Pb, Au e Cs em carbono estão mostradas na figura (5.21). Este é o melhor que podemos fazer, já que é difícil fazer cálculos do diagrama de correlação de orbitais moleculares para sistemas com muitos elétrons.

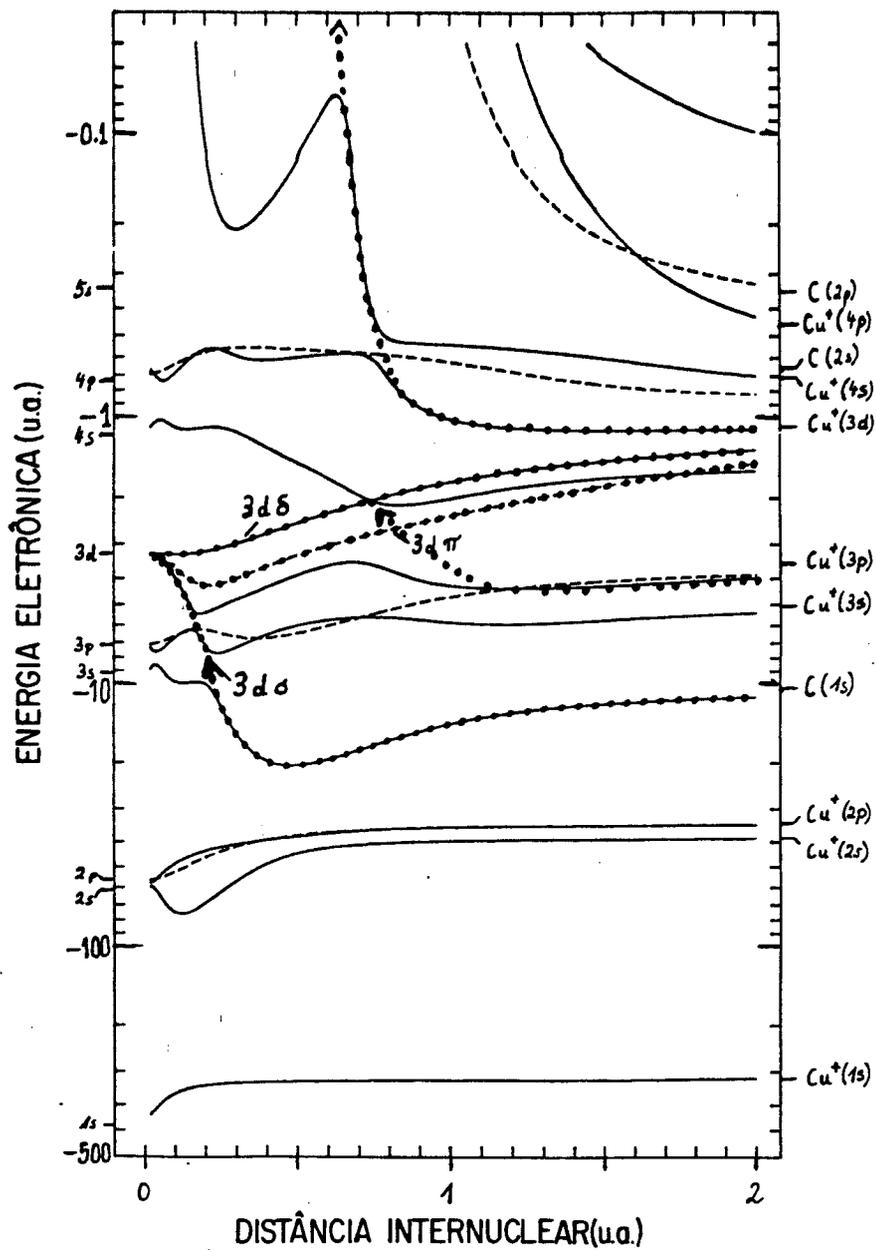


Figura 5.20 - Diagrama de correlação de orbitais moleculares para o sistema  $\text{Cu}^+ - \text{C}$ . As flechas indicam pseudo-cruzamentos dos níveis adiabáticos onde é possível ocorrer a promoção de elétrons.

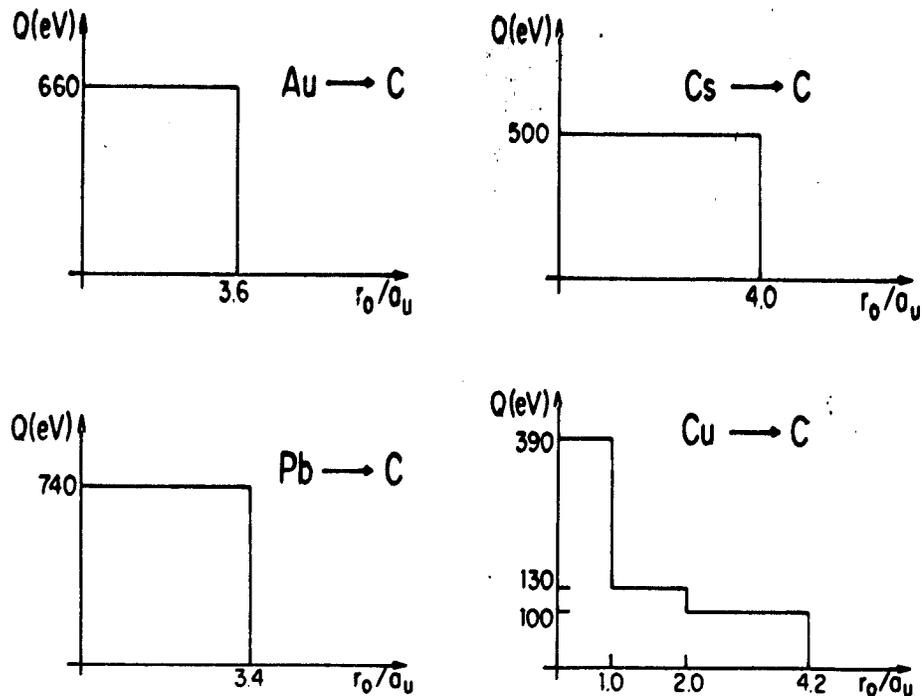


Figura 5.21 - Perdas de energia devido a excitação das camadas internas do íon e do alvo durante a colisão entre Au, Pb, Cs e Cu em C. A distância crítica de excitação está em unidades de  $a_u$  (eq. (2.24)).

A perda de energia para os elétrons mais externos foi calculada utilizando-se a expressão sugerida por Oen e Robinson [35] :

$$Q(b)_{\text{ext.}} = S_{\text{ext}} (2\pi)^{-1} a^2/a_u^2 \exp(-\alpha r_0/a_u) \quad (5.32)$$

onde  $S_{\text{ext}}$  é a secção transversal de freamento eletrônico, que consideramos como sendo  $S_{\text{ext}}^{\text{ZBL}}$ . O parâmetro  $\alpha$  é geralmente escolhido como 0.3. Como foi mencionado na secção (2.3), não existe teoria confiável do poder de freamento eletrônico  $S_{\text{ext}} = \int Q(b) 2\pi\rho db$  para a região de baixas energias. A expressão acima é somente uma espécie de "Ansatz" proposto por Oen e Robinson.

Com  $Q_{int}$  da figura (5.21) e  $Q_{ext}$  de (5.32) podemos calcular a secção de freamento total  $S_r = S_o + S_n$ , com  $S_o$  dado por (5.31) em (5.10) e  $S_n$  calculado por (5.21), (5.12) em (5.11) .

Para a obtenção dos perfis de implantação, modificamos o programa de simulação Monte-Carlo TRIM , usando a expressão de  $T$  (5.12),  $\theta$  (5.21),  $\psi$ ,  $\phi$  (5.14) e  $Q$  (5.31) ao invés das expressões (2.4), (2.49), (2.5) e (2.52) respectivamente. O valor de  $S_{o_{ext}}$  foi considerado como sendo  $S_o^{ZBL}$  e o parâmetro  $\alpha$  foi tomado, dependendo do caso, entre 0.3-0.6. Os valores do alcance projetado  $R_p$  assim obtido (linha tracejada) e os nossos resultados experimentais estão mostrados na figura abaixo. Para comparação, também estão apresentados os valores de  $R_p$  obtidos pelo TRIM (linha cheia).

A concordância mostrada na figura abaixo é excelente tanto para os casos onde tínhamos grandes desacordos Pb, Au e Cu, quanto para o Cs, onde acordo prévio já era razoável.

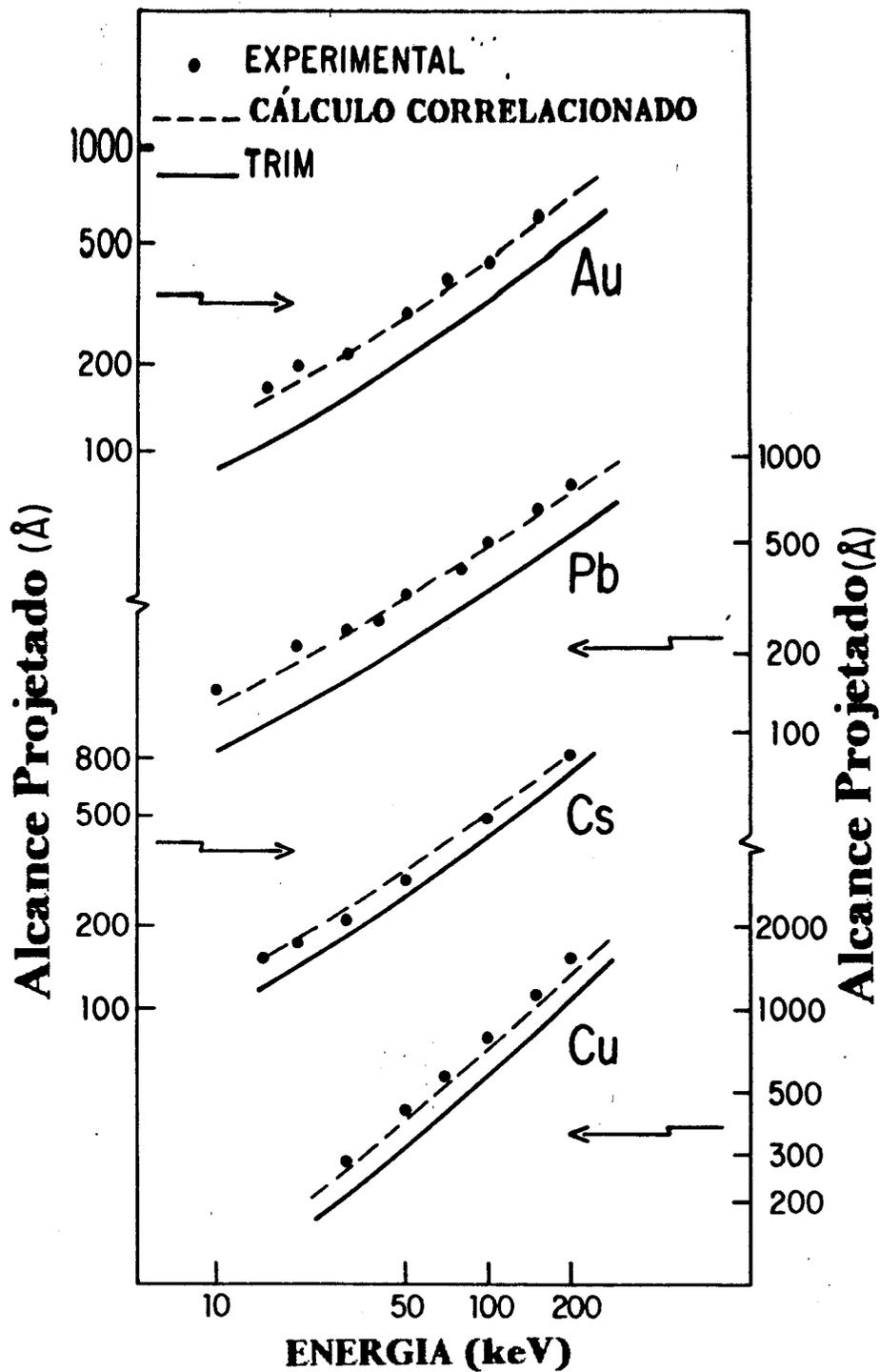


Figura 5.22 - Resultados do Rp para Au, Pb, Cs e Cu, obtidos via cálculo correlacionado (linha tracejada) para várias energias de implantação. Estes estão em excelente acordo com os resultados experimentais expresso pelos círculos cheios. As linhas cheias correspondem aos cálculos originais do TRIM.

A contribuição de  $S_{e_{int}} = \int Q_{int} \rho d\Omega$  em (5.10) é de somente 30% frente a  $S_{e_{ext}}$ . Portanto a escolha exata das distâncias críticas  $r_c$  e das energias de excitação em (5.31) não afeta significativamente os nossos resultados.

Como foi mencionado na secção 5.5.2, o efeito depende essencialmente da forma de  $Q(b)$ , sobre o qual a informação existente na literatura é muita escassa. Para os valores adotados de  $\alpha$  obtivemos que o valor do poder de freamento total, segundo cálculo correlacionado, é quase independente do valor de  $S_{e_{ext}}$  utilizado. Isto acontece porque a correção do poder de freamento nuclear,  $\Delta S_n \approx S_n - S_n(Q=0)$ , é da mesma ordem de grandeza que o poder de freamento eletrônico.

O total desconhecimento no poder de freamento eletrônico  $Q(b)$  para baixas energias ( $E \ll 25 \text{keV/amu}$ ) tem mascarado o efeito de correlação entre os poderes de freamento, pois na maioria dos casos este é escolhido para que se tenha uma boa concordância entre a teoria descorrelacionada e o experimento. No entanto, na situação de íons pesados implantados em carbono, para continuar usando a teoria usual, necessitaríamos de um poder de freamento eletrônico negativo. Esta situação especial, mostra realmente a necessidade de um tratamento um pouco mais rigoroso das colisões que sofre o íon incidente, em particular a inclusão do efeito de correlação. Com os poderes de freamento eletrônico e nuclear correlacionados, temos um situação muito interessante onde é possível diminuir-se o poder de freamento total com o aumento do

poder de freamento eletrônico, dependendo da distribuição de energias perdidas  $Q(b)$  e da efetividade  $\chi(x,b)$  (5.27).

## 5.6 DISCUSSÃO

Os parâmetros medidos do perfil de implantação ( $R_p$  e  $\Delta R_p$ ) de diversos íons em substrato de carbono, em geral, estão em desacordo com os obtidos pelo programa de simulação TRIM, o qual usa o potencial elástico Universal de Biersack e Ziegler e o poder de freamento eletrônico ZBL. Em particular para Bi, Pb, Au, Yb, Er, Eu, Sn, Ga e Cu os desvios médios entre os valores de medidos e calculados de  $R_p$  são da ordem de 30% (40-50% para o Pb, 15-20 para Sn e Eu). As discrepâncias existentes são praticamente independentes da energia de implantação, sendo os valores calculados sempre inferiores aos medidos. Porém, para Cs, Kr e Rb é encontrado um razoável acordo, dentro de 10%. Também podemos obter um acordo semelhante para Xe em carbono se não utilizarmos a correção especial no poder de freamento eletrônico ZBL. Os desvios na largura longitudinal do perfil de implantação  $\Delta R_p$  são maiores que os encontrados no valores de  $R_p$ , chegando até a um fator 2.

Dentro da aproximação em que os poderes de freamento nuclear e eletrônico são tratados como independentes, não foi possível justificar os resultados encontrados em substrato de carbono através de alterações plausíveis no potencial interatômico ou no

poder de freamento eletrônico utilizado. Cálculos específicos do potencial interatômico segundo o modelo FEG mostraram-se em excelente acordo com o potencial "médio" de Biersack e Ziegler. Também modificações nas densidades de cargas utilizadas, considerando outros possíveis estados de carga do alvo e do íon, não fornecem nenhum resultado significativo.

Ao correlacionar os poderes de freamento nuclear e eletrônico, obtivemos um excelente acordo com os valores medidos do alcance projetado  $R_p$ . As figuras (5.22-5.25) mostram que, embora o modelo sugerido seja muito simples, a concordância é notável. Os valores de  $Q(b)$  utilizados para os elementos das figuras 5.24 e 5.25 estão no apêndice IV.

A figura 5.23-5.25 mostram os resultados preditos do  $\Delta R_p$  pelo cálculo correlacionado. Uma melhora significativa é conseguida frente aos valores preditos pelo TRIM, porém a concordância não é tão boa quanto a conseguida nos valores do  $R_p$ . Contudo, visto que a precisão nas medidas de  $\Delta R_p$  é menor que as do  $R_p$  (ver barras de erro), o acordo até que é razoável.

Possíveis aprimoramentos no cálculo correlacionado, principalmente no "ansatz" (5.17) e no  $Q(b)$  adotado, podem, em princípio, diminuir ainda mais os desvios ainda existentes no valor do  $\Delta R_p$ .

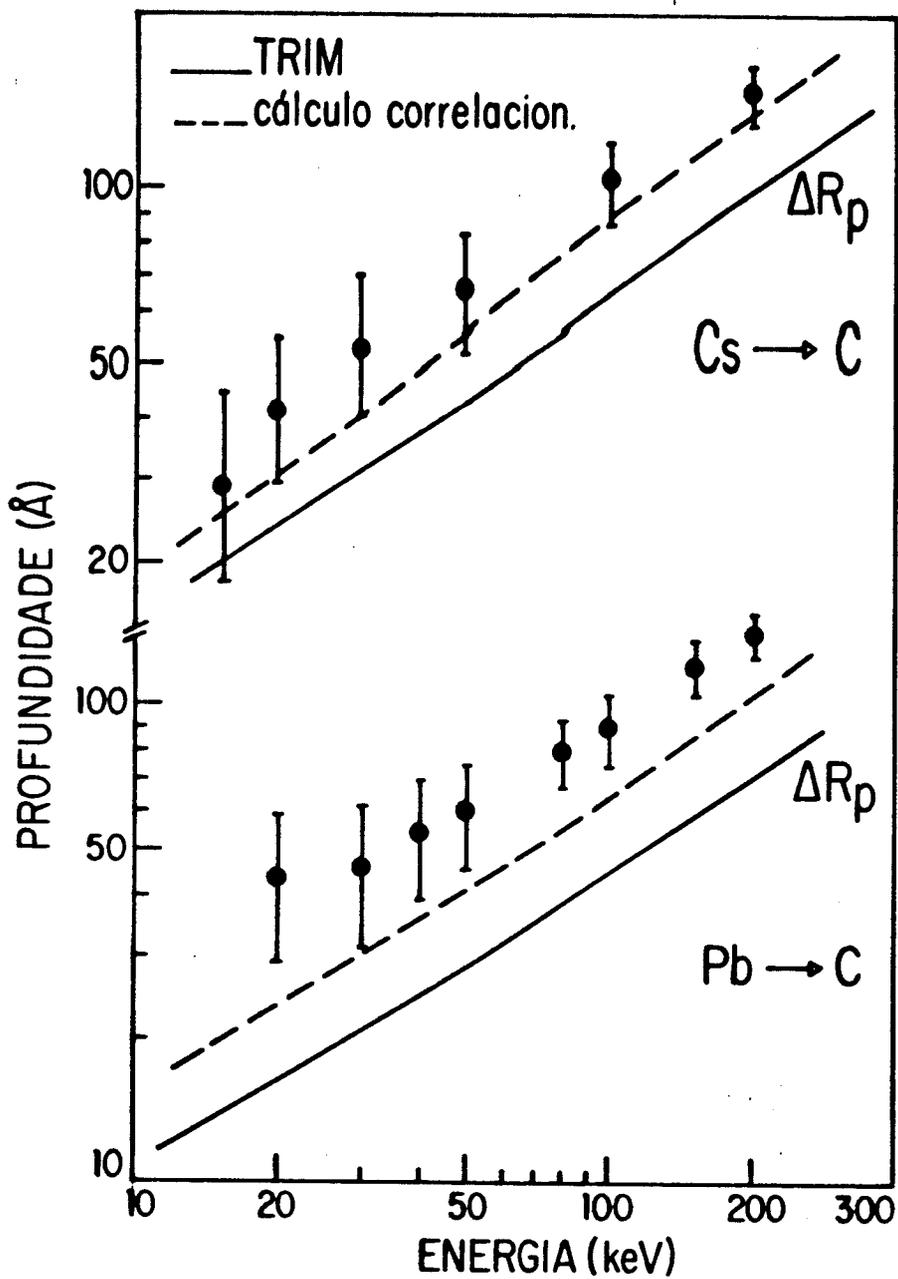
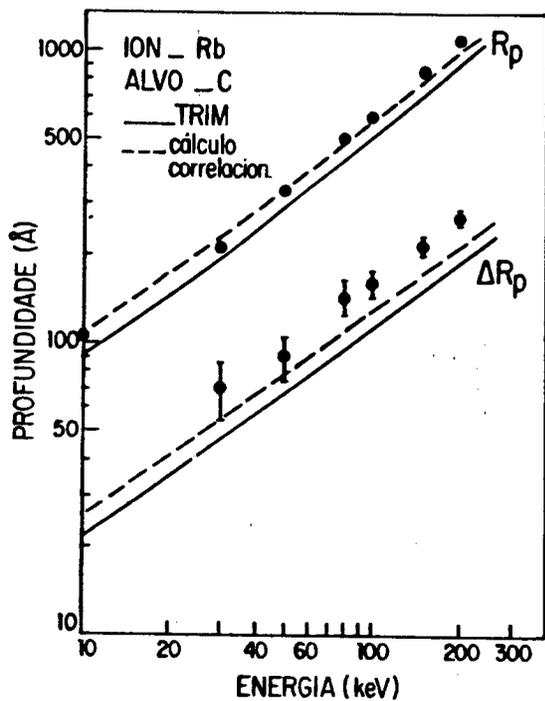
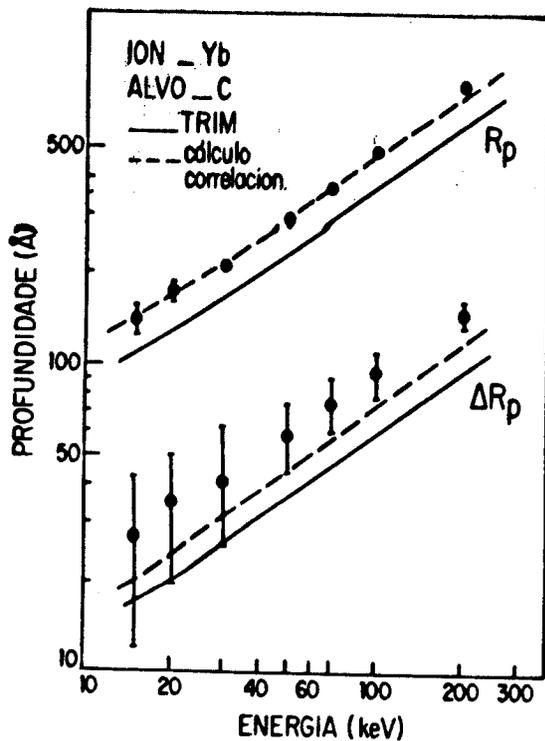


Figura 5.29 - Valores da largura longitudinal  $\Delta R_p$  calculados, via tratamento correlacionado (linha tracejada) como função da energia de implantação para Cs e Pb implantados em carbono. Os valores do  $R_p$  destes elementos estão mostrados na fig. 5.22. As barras de erro nos valores experimentais são de  $\pm 15$  Å.



Figuras 5.24 - Resultados do  $R_p$  e do  $\Delta R_p$  para Yb e Rb obtidos via cálculo correlacionado (linha tracejada) para várias energias de implantação. Estes estão em excelente acordo com os resultados experimentais expresso pelos círculos cheios. As linhas cheias correspondem aos cálculos originais do TRIM. As barras de erro nos resultados experimentais são estimadas em  $\pm 15\text{Å}$ .

## 6. PERFIS DE IMPLANTAÇÃO EM ALVOS DE BERÍLIO

### 6.1 INTRODUÇÃO

As medidas de alcances de diferentes íons em carbono mostraram que os perfis de implantação fornecidos pelo modelo proposto por ZBL em geral não reproduzem os resultados experimentais. As discrepâncias encontradas somente são removidas através de um tratamento mais rigoroso dos poderes de freamento nuclear e eletrônico. Tal tratamento, inclusão de correlação entre os poderes de freamento, torna-se necessário na situação de íons pesados implantados em substratos leves (secção 5.5). Como foi demonstrado, para estes casos o poder de freamento nuclear e os ângulos de espalhamentos podem ser fortemente afetados pelos processos inelásticos existentes.

Em particular, medidas da distribuição de íons pesados implantados em filmes de berílio são importantes na verificação dos efeitos encontrados em carbono, uma vez que o berílio é um elemento ainda mais leve que o C. Com esse objetivo, implantamos uma série de íons pesados em alvos de Be, em especial Bi, Pb, Eu e Cu, os quais produziram fortes discrepâncias em alvos de carbono e Cs e Rb, que concordaram razoavelmente bem em C. A região de energia, de 20 a 300 keV, é similar a das medidas em carbono.

Convém salientar que existem poucos estudos sistemáticos na

literatura de alcances de ions energéticos em substrato de Be. As medidas existentes foram feitas para Ne, Ar, Kr e Xe, na faixa de energia entre 30keV a 2MeV [71,72]. A concordância com a teoria ZBL é boa, dentro de 10%, e é semelhante aos casos de Kr e Xe em alvos de carbono.

## 6.2 IMPLANTAÇÕES E ANÁLISE

Os alvos de berílio foram preparados por evaporação de Be sobre lâminas de silício, quimicamente limpas, na pressão entre  $10^{-6}$  a  $10^{-7}$  torr. Os filmes de berílio, de espessura média de 3000 Å, foram implantados com  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{85}\text{Rb}$  e  $^{63}\text{Cu}$  na faixa de energia entre 20 e 300keV. A tabela abaixo mostra as fluências e as energias de implantação para cada elemento estudado em Be.

Ion	Energia (keV)	Fluência (at/cm <sup>2</sup> )
$^{209}\text{Bi}$	20 - 300	$6.5 \times 10^{14} - 2.0 \times 10^{15}$
$^{208}\text{Pb}$	20 - 300	$8.0 \times 10^{14} - 2.0 \times 10^{15}$
$^{153}\text{Eu}$	20 - 300	$7.0 \times 10^{14} - 2.0 \times 10^{15}$
$^{133}\text{Cs}$	20 - 300	$8.0 \times 10^{14} - 3.0 \times 10^{15}$
$^{85}\text{Rb}$	20 - 300	$8.0 \times 10^{14} - 2.5 \times 10^{15}$
$^{63}\text{Cu}$	20 - 100	$8.0 \times 10^{14} - 2.5 \times 10^{15}$

Segundo a ref [57], a taxa de desbastamento da superfície ("sputtering") para ions pesados em Be é da ordem de 2 átomos arrancados de Be por ion incidente. Com as fluências acima, temos uma erosão da superfície inferior a 10 Å.

Os perfis de implantação foram obtidos através da técnica RBS, utilizando um feixe de partículas  $\alpha$  de 760 keV no próprio implantador de Porto Alegre. Também neste caso dois espectros foram extraídos para cada ion e energia. Um espectro de RBS típico está mostrado na figura abaixo.

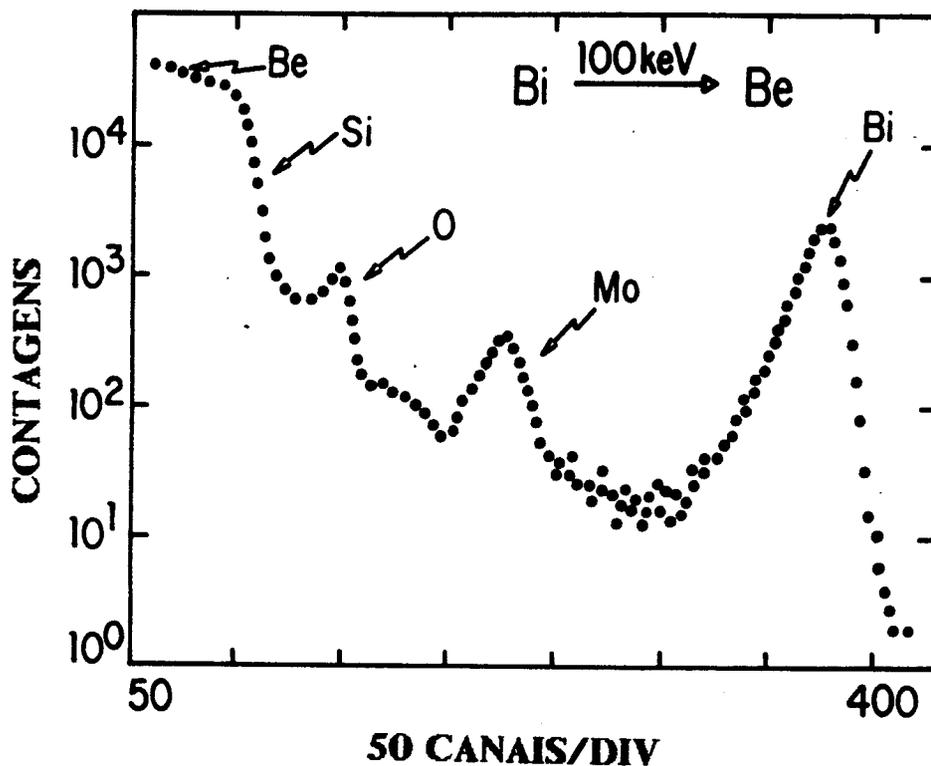


Figura 6.1 - Espectro de RBS obtido com feixe de 760keV de partículas  $\alpha$  incidindo sobre uma amostra de Be implantada com Bi de 100keV. A amostra contém 0.1% de Mo e 7% de O.

O espectro de RBS acima mostra que o filme de Be contém, além do pico de Bi implantado, também 7% de oxigênio e 0.1% de Mo, os quais foram introduzidos durante a evaporação do filme. Estas impurezas foram levadas em consideração tanto nas previsões teóricas quanto no cálculo do poder de freamento da partícula  $\alpha$ . Estas modificam os resultados originais em menos de 3%.

A conversão de energia para profundidade foi realizada usando-se o poder de freamento de  $\alpha$  em Be fornecido por Ziegler [5]. Os cálculos teóricos bem como a análise dos resultados foram feitos considerando-se a densidade do Be como sendo  $1.8\text{g/cm}^3$ .

A figura 6.2 mostra alguns perfis de implantação em alvos de berílio. A distribuição dos íons não é simétrica, mostrando uma "cauda" na direção oposta da superfície. Esta característica é devida a natureza policristalina do filme, a qual permite que os projéteis canalizem dentro de cada grão cristalino. Esta canalização, ou seja, a possibilidade de alguns íons percorrerem longas distâncias dentro do material sem sofrerem qualquer colisão apreciável, é mais notável para energias maiores do que 50 keV.

O efeito da estrutura do substrato sobre o perfil de íons implantados, foi estudado por Hautala et al [73-75] através do programa Monte Carlo COSIPO ("Computer Simulation in Polycrystals"), onde é possível colocar vários tipos de estruturas cristalinas e tamanhos de grãos. Foi observado que os valores do alcance projetado dos íons implantados  $R_p$  e do  $\Delta R_p$  podem ser

fortemente influenciados pela estrutura do material devido ao surgimento de longas "caudas" no perfil. Entretanto, o valor da posição do máximo da distribuição  $R_{max}$  permanece praticamente inalterado [75].

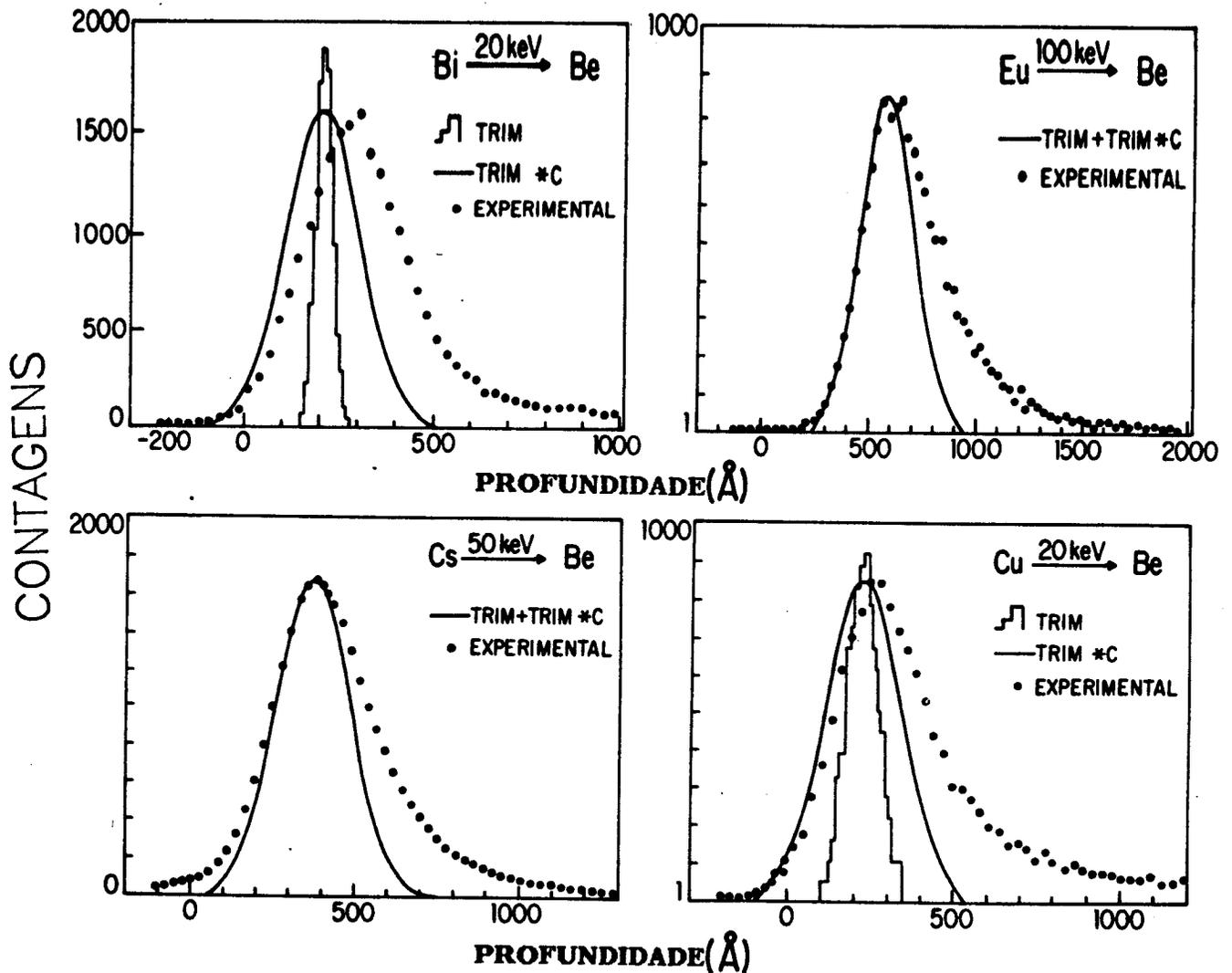


Figura 6.2 - Distribuição em profundidade de Bi, Eu, Cs e Cu implantados em filmes de Be. Os círculos cheios representam nossos resultados experimentais. Os histogramas correspondem ao perfil de implantação simulado pelo TRIM e as linhas cheias representam os resultados do TRIM convoluídos pela resolução do sistema de detecção e pela flutuação do poder de feixe eletrônico das  $\alpha$ .

Assim, os perfis de implantação medidos em alvos de Be foram caracterizados pelo alcance mais provável  $R_{max}$  e pela largura  $\Delta$  metade da altura FWHM, ao invés do  $R_p$  e  $\Delta R_p$ . Com isso podemos comparar o  $R_{max}$  obtido experimentalmente com os valores de  $R_{max}$  ( $= R_p$ ) simulados pelo TRIM, o qual considera a estrutura do alvo como amorfa.

Na figura 6.2, também está apresentada a simulação teórica TRIM. Além dos histogramas, estão mostrados as previsões do TRIM convoluídas pela resolução do sistema de detecção e pela flutuação do poder de freamento eletrônico das partículas alfas (secção (3.4))

A principal fonte de erro nos valores de  $R_{max}$  e FWHM é proveniente do poder de freamento eletrônico das partículas  $\alpha$  usado no RBS, a qual é avaliada em 4% [58]. Outras contribuições, tais como instabilidade da eletrônica ou estatística foram considerados menos importantes.

### 6.3 RESULTADOS

No presente trabalho realizamos medidas da distribuição de diversos íons  $29 \leq Z_i \leq 83$  implantados em filmes de berílio. Os valores medidos de  $R_{max}$  e FWHM estão sumarizados na tabela abaixo juntamente com os valores calculados pelo TRIM.

TABELA 6.1 - ALCANCE MAIS PROVÁVEL ( $R_{max}$ ) E LARGURA À METADE DA ALTURA DO PERFIL DE IMPLANTAÇÃO (FWHM) PARA BI, Pb, Eu, Cs, Rb E CU EM FILMES DE Be. OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS ABAIXO ESTÃO COMPARADOS COM OS OBTIDOS PELO TRIM E PELO TRIM CONVOLUÍDO.

Ion	Energia (keV)	Experiência		TRIM		TRIM convoluído	
		$R_{max}$ Å	FWHM Å	$R_{max}$ Å	FWHM Å	$R_{max}$ Å	FWHM Å
Bi	20	280	300	200	52	200	231
	50	450	370	335	96	335	240
	100	650	440	530	160	530	270
	300	1420	900	1160	342	1160	400
Pb	20	280	290	204	54	204	232
	50	450	360	330	96	330	240
	100	630	380	520	154	520	270
	300	1450	870	1160	335	1160	400
Eu	20	220	236	200	65	200	240
	50	365	370	350	125	350	250
	100	600	400	570	200	570	270
	300	1500	1030	1390	375	1390	430
Cs	20	200	300	200	68	200	240
	50	360	370	370	140	370	260
	100	600	490	610	210	610	300
	300	1520	1000	1520	440	1520	500
Rb	20	240	300	210	100	210	252
	50	400	470	400	200	400	300
	100	720	560	740	290	740	361
	300	2350	1600	2035	850	2035	950
Cu	20	260	350	220	111	220	260
	50	570	520	460	240	460	428
	100	1050	900	850	370	850	440

Uma inspeção na tabela acima e na figura 6.3, mostra que para Pb, Bi e Cu existe uma diferença marcante entre os valores experimentais e calculados de  $R_{max}$ , sendo os valores medidos sempre superiores aos preditos pelo TRIM. A diferença é quase independente da energia de implantação e é em média de 32% para o Pb, 28% para Bi e 20% para Cu. Em contraposição, os resultados experimentais de  $R_{max}$  para Eu, Cs e Rb estão em bom acordo, dentro dos erros experimentais, com as previsões do TRIM.

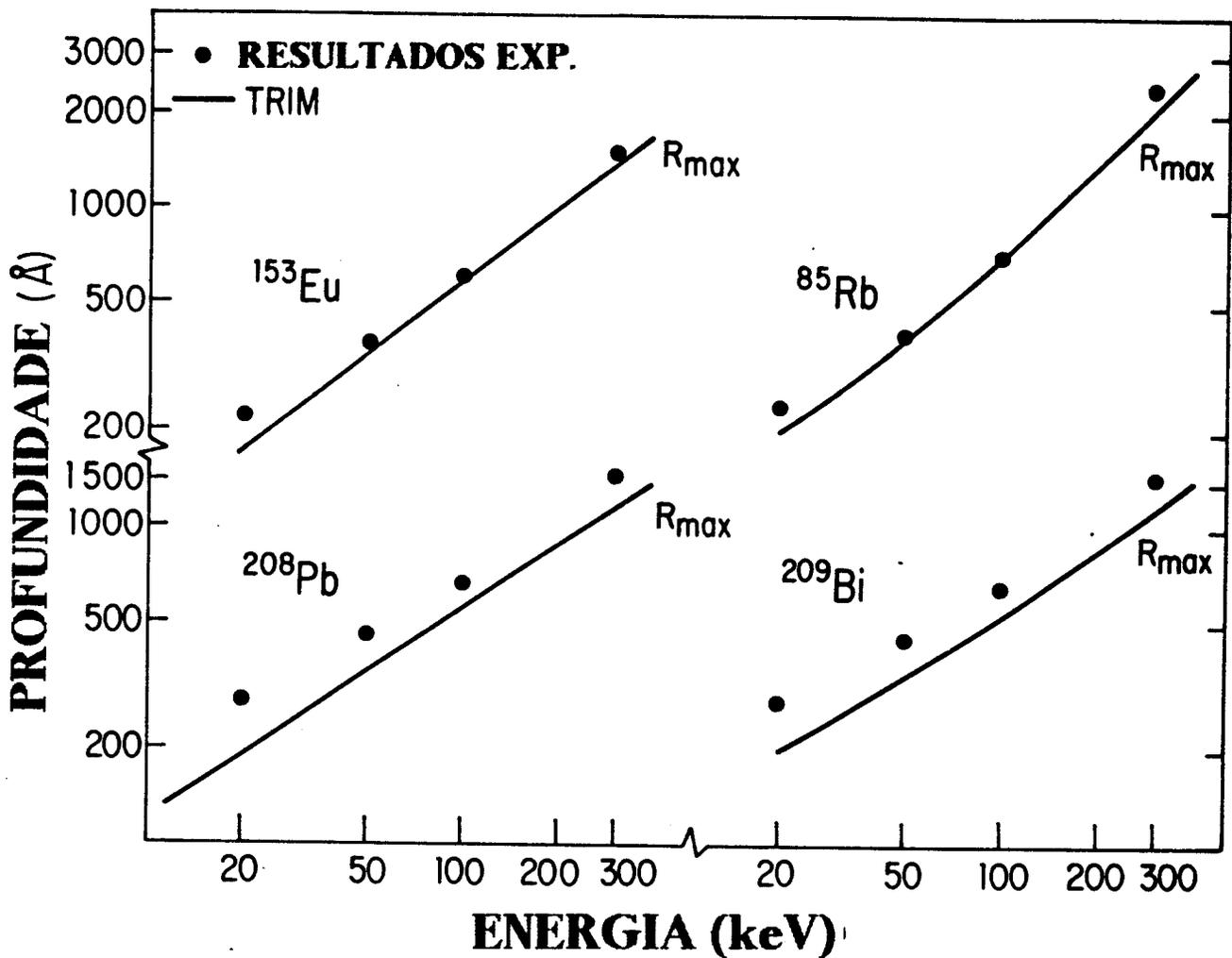


Figura 6.3 - Comparação dos resultados medidos do alcance mais provável  $R_{max}$  e os obtidos pela convolução dos histogramas do TRIM para Eu, Pb, Rb, e Bi implantados em Be.

Em relação ao FWHM, em todos os casos os valores experimentais excedem os calculados. As diferenças vão de 20-30% nas energias mais baixas, para 80% em 100 e 300keV. Como foi mencionado anteriormente, todos os espectros apresentam uma "cauda" para dentro do material, sendo esta devida ao efeito da estrutura do filme. O efeito de canalização é quase negligenciável para 20 e 50keV de energia e torna-se notável para energias mais altas. Portanto, a dependência com a energia das discrepâncias entre os valores medidos e preditos de FWHM poderia ser atribuída a estes efeitos da estrutura do material. Por esta razão, não analisaremos adiante as laguras à metade da altura FWHM da distribuição ions medidos.

## 6.4 DISCUSSÃO

Os resultados do experimento presente mostram discrepâncias significantes entre os dados experimentais de  $R_{max}$  em comparação com os obtidos via TRIM, para os casos de Bi, Pb e Cu. Estes desvios são independentes da energia de implantação na faixa de energia entre 20 e 300keV. Por outro lado, para Eu, Cs e Rb, os valores observados de  $R_{max}$  praticamente coincidem com os calculados pelo TRIM.

Convém salientar que, segundo Hautala [75], a posição do máximo da distribuição de ions implantados pode se deslocar em relação a posição do máximo em alvos amorfos, na situação em que a

massa do projétil seja muito maior que a do alvo ( $m_1 \gg m_2$ ), dependendo do grau de cristalinidade e tamanho de grãos do substrato. Para o caso onde  $m_1 \gg m_2$ , uma fração de ions que sofre colisões com parâmetro de impacto muito pequeno, perderá muita energia. Para estes casos os ângulos de espalhamento no laboratório são muito pequenos e muito provavelmente estes continuarão a colidir com os átomos alvo com parâmetro de impacto igualmente pequeno, devido ao ordenamento do substrato. Segundo o programa de simulação COSIPO, este efeito pode chegar a uns 15%, deslocando o máximo da distribuição na direção da superfície. Por esta razão, as discrepâncias encontradas no presente trabalho onde  $m_1 \gg m_2$ , podem ser ainda maiores. Os desvios encontrados são somente uma estimativa inferior do desvio real.

Os resultados encontrados são similares aos observados em filmes de carbono amorfo. Porém, em alvos de C, as diferenças entre os valores experimentais de  $R_{max}$  e os simulados pelo TRIM para Bi, Pb e Cu são bem mais acentuadas. O resultados de Eu aparentemente são uma exceção, pois no carbono os desvios médios são da ordem de 20% enquanto que no caso presente os desvio são inferiores a 10%. Contudo como já foi salientado, o valor de  $R_{max}$  obtido pelo TRIM é um limite superior do valor de  $R_{max}$  em alvos policristalinos para o caso  $m_1 \gg m_2$ . Em relação Cs e Rb, tanto para o alvo de carbono, quanto para o alvo de Be, obtivemos uma boa concordância com a teoria ZBL via TRIM.

Como no caso do carbono, o potencial Universal ZBL

representa muito bem o proveniente do cálculo específico ion-Be. A figura 6.4 mostra a comparação entre  $\phi_{ZBL}$  e a função de blindagem calculada pelo modelo descrito no capítulo 2.

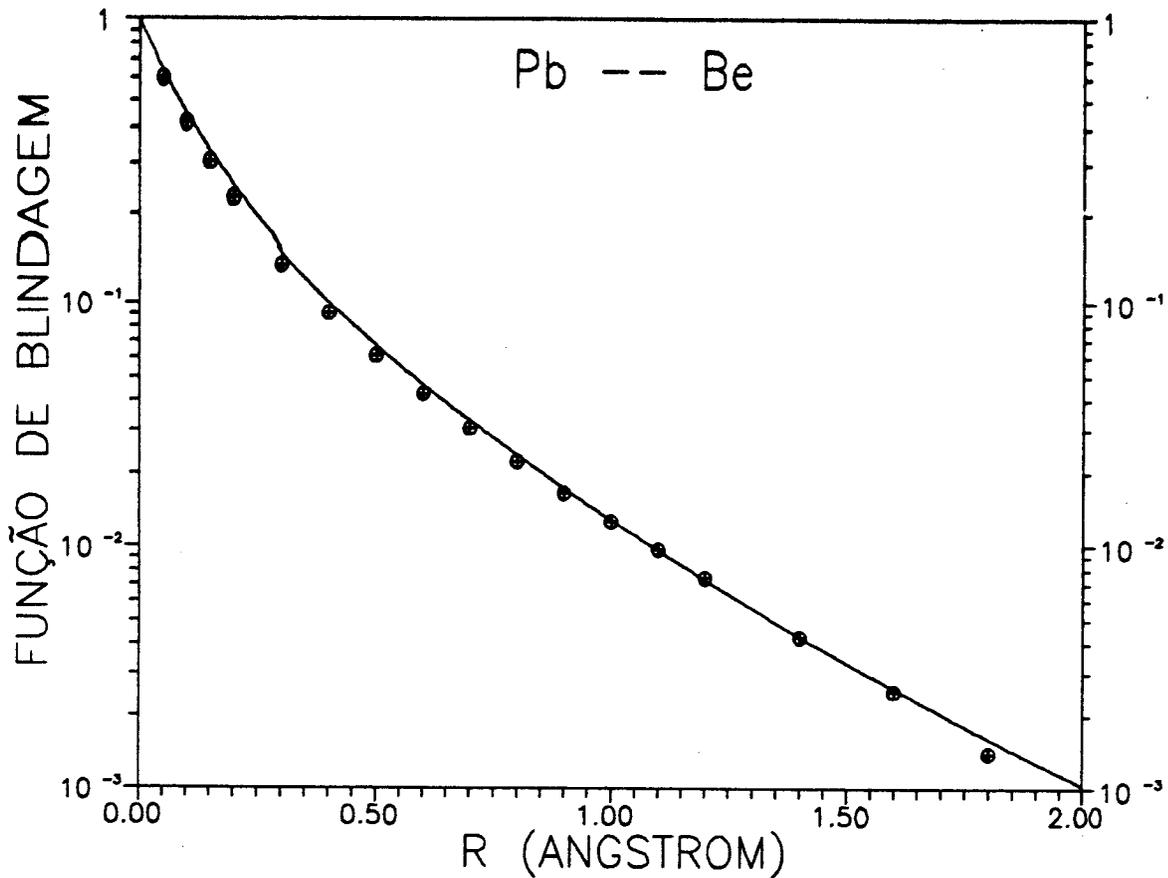


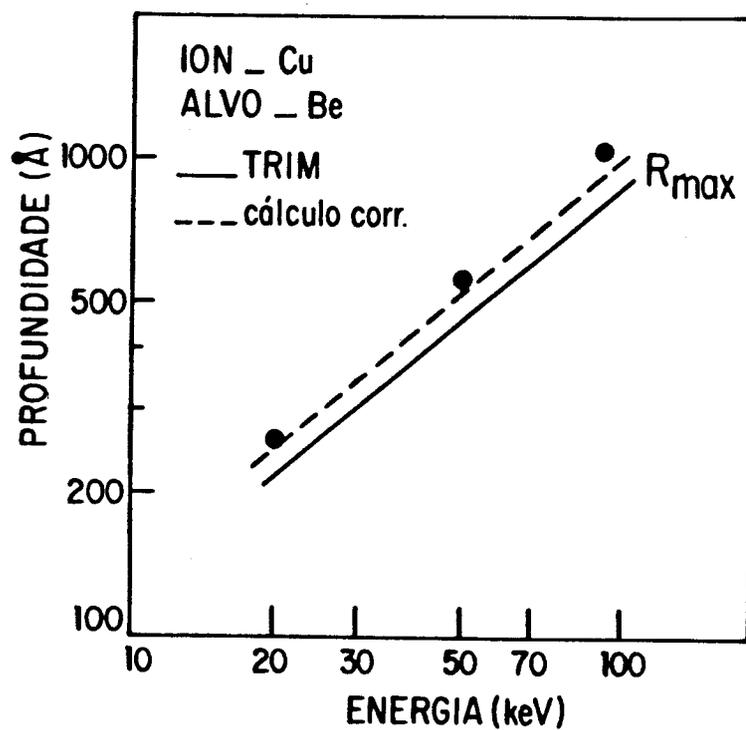
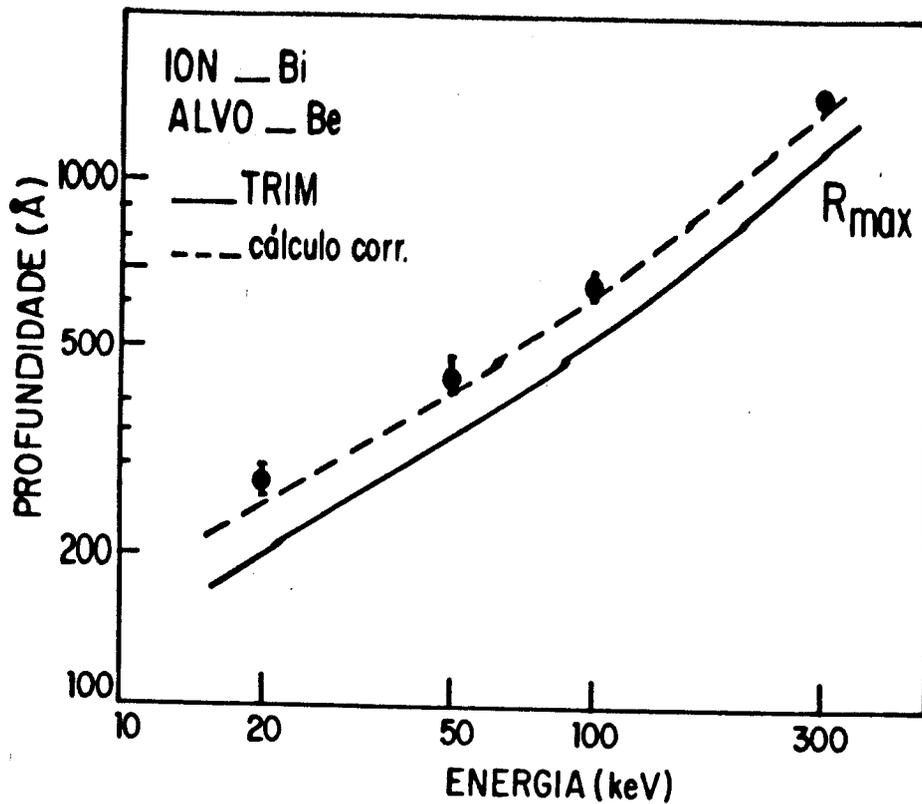
Figura 6.4 - Os círculos representam a função de blindagem interatômica para o sistema Pb - Be calculada pelo modelo FEG (eq. (2.16)). A curva cheia corresponde a função de blindagem ZBL.

A contribuição do poder de freamento eletrônico, como no caso do carbono, também é pequena. Para todas as combinações, exceto para Rb e Cu, o poder de freamento eletrônico ZBL é da ordem de 12% do total. Para Rb e Cu em Be, os valores de  $(dE/dx)_e$  podem chegar até 17 e 25% do poder de freamento total. Esses números sugerem fortemente que as discrepâncias observadas em Be

não devem estar somente relacionadas com a perda de energia do íon incidente por processos eletrônicos. Pelo menos nos casos de Bi e Pb em Be.

O mesmo tipo de tratamento feito em alvos de carbono, pode ser realizado no caso do substrato de Be, ou seja podemos incluir o efeito do poder de freamento eletrônico sobre o nuclear através do modelo proposto na secção 5.5. As figuras 6.5 e 6.6 apresentam o resultado da inclusão de correlação entre os processos de perda de energia em uma colisão. A curva tracejada representa o cálculo descrito na secção (5.5). As energias de excitações bem como as distâncias críticas para excitação de camadas internas estão mostradas no Apêndice IV. Tais parâmetros foram extraídos da ref [69], com os mesmo critérios utilizados no item (5.5.3). Os valores de  $S_{e, ext}$  e  $\alpha$  usados no cálculo da energia perdida para os elétrons externos foram considerado como sendo  $S_e^{ZBL}$  e 0.4-0.7 respectivamente.

O acordo obtido entre os nossos resultados experimentais de  $R_{max}$  com o cálculo correlacionado é muito bom, mesmo para os íons onde já tínhamos um razoável acordo prévio. Estes resultados corroboram com as idéias introduzidas na secção (5.5), que no limite onde a massa do íon é muito maior que a do alvo, o efeito da influência de processos inelásticos sobre a energia transferida ao átomo alvo deve ser levada em consideração para uma descrição mais fidedigna dos poderes de freamento e dos parâmetros que caracterizam o perfil de implantação.



Figuras 6.5 e 6.6 - Comparação dos nossos resultados experimentais de  $R_{max}$  para Bi e Cu em Be com os obtidos pelo programa TRIM utilizando tratamento correlacionado (linha tracejada) e não correlacionado (linha cheia).

## 7. CONCLUSÕES

Medidas precisas e originais do perfil de implantação foram realizadas com o objetivo de testar as predições teóricas de Ziegler, Biersack e Littmark (ZBL), as quais se baseiam no potencial interatômico Universal (elástico) (2.26) e no poder de freamento eletrônico semi-empírico construído a partir do conceito de carga efetiva de Brandt e Kitagawa (secção 2.3.3). Os perfis de implantação obtidos por simulação Monte-Carlo TRIM, utilizando o potencial e o poder de freamento eletrônico ZBL estão em acordo com a grande maioria dos resultados experimentais existentes [5], exceto para o caso de alvos de Si, onde se observou fortes discrepâncias entre os valores medidos e preditos do alcance projetado  $R_p$  para diferentes íons em baixas energias ( $e \leq 6 \times 10^{-2}$ ).

No presente trabalho realizamos uma sistemática de medidas da distribuição de íons implantados em alvos com  $\overline{Z_2} \leq 10$ , onde praticamente não existem dados experimentais na literatura. Em particular, utilizamos alvos de  $\text{SiO}_2$ , carbono e berílio. Para cada um destes substratos implantamos uma série de íons  $29 \leq Z_1 \leq 83$  no intervalo de energia entre 10 a 400keV, tipicamente 6 energias por íon implantado, e para cada uma destas fizemos duas (ou três) medidas independentes da concentração de íons implantados através da técnica de retroespalhamento de partículas  $\alpha$  (RBS).

Os perfis de implantação obtidos experimentalmente são praticamente gaussianos para qualquer íon implantado em SiO<sub>2</sub> e C e são assimétricos no caso de alvos de Be.

Em relação aos parâmetros que caracterizam o perfil de implantação nossos resultados mostram que :

a) Alvos de SiO<sub>2</sub>

Os valores do primeiro momento  $R_p$  da distribuição de íons implantados medidos em substrato de SiO<sub>2</sub> estão <sup>em</sup> bom acordo com os calculados pelo TRIM para qualquer íon e energias. Também, dentro da faixa de nosso erro experimental, os valores da meia largura longitudinal do perfil de implantação  $\Delta R_p$  estão em razoável acordo com os obtidos pelo programa de simulação TRIM .

As oscilações no valor do alcance projetado  $R_p$  observadas para uma série de íons em matrizes de silício [8-10], não foram encontradas no presente trabalho em alvos de SiO<sub>2</sub>, apesar de termos usado os mesmos íons e energias do caso do Si. Este resultado mostra que a presença dos átomos de oxigênio no SiO<sub>2</sub> modifica o "Efeito Z<sub>1</sub>" observado em Si puro. De fato quando aplicamos o procedimento semi-empírico proposto por Fichtner et al [10] em SiO<sub>2</sub>, verificamos que o mesmo não modifica apreciavelmente os resultados de  $R_p$  preditos por ZBL, pois o efeito existente nas colisões do íon com o átomo de Si, o qual é detectado em Si puro, é fortemente atenuado pelas colisões com os átomos de oxigênio,

que acontecem em maior número (2:1).

#### b) Alvos de carbono e berílio

Em alvos de carbono observamos grandes desvios, independentes da energia de implantação, entre os valores experimentais e teóricos do alcance projetado  $R_p$ , os quais são bem maiores que a nossa faixa de erro experimental. Para o substrato de Be, o mesmo se procede, comparando-se os máximos da distribuição de íons implantados medidos e calculados. As larguras medidas do perfil de implantação, já levado em conta as resoluções experimentais, são bem maiores que as obtidas pelo programa de simulação TRIM tanto em alvos de carbono quanto em berílio. Tais desacordos com a teoria ZBL são muito significativos e nunca foram observados anteriormente.

As discrepâncias observadas em alvos de carbono e berílio são diferentes das encontradas em silício puro e não podem ser removidas pelo procedimento fenomenológico de corte de potencial [10], uma vez que as estas acontecem para todas as energias analisadas, inclusive em energias suficientemente altas, onde o procedimento de corte é completamente ineficaz. Além do mais, mesmo para baixas energias, o procedimento [10] nos fornece amplitudes de desvio  $(R_p^{\text{corte}}/R_p^{\text{TRIM}})$  muito menor que as encontradas experimentalmente (68% para Pb, 55% para Au, etc).

Também constatamos que os desvios somente seriam removidos se o potencial interatômico fosse alterado em distâncias muito mais curtas que as do critério de corte . Verificamos que as modificações nestas distâncias interatômicas não são possíveis de serem atingidas através do cálculo específico de potencial( que concorda extremamente bem com o potencial Universal "médio"), utilizando outras densidades eletrônicas plausíveis ou ainda incluindo outros efeitos no cálculo de potenciais via FEG, como correções no termo de energia cinética de VCR) ou ainda correções devido ao efeito relativístico .

Consideramos outros tipos de poderes de freamento eletrônico geralmente utilizados na literatura, porém não foi possível atingir uma concordância razoável com valores de  $R_p$  (ou  $R_{max}$ ) medidos. Mesmo na situação extrema,  $S_e=0$ , as curvas teóricas de  $R_p$  ficam sistematicamente abaixo das obtidas experimentalmente. Isto mostra que o problema pelo menos reside no poder de freamento nuclear utilizado por ZBL.

Um caso particular foi o de Xe em carbono onde observamos grandes diferenças entre os valores de  $R_p$  medidos e calculados pelo TRIM. Nesta situação as discrepâncias podem ser atribuídas ao fato que o poder de freamento eletrônico ZBL de Xe em qualquer alvo possui uma correção especial ("screening length factor correction") que faz com que este fique muito maior que o correspondente para qualquer vizinho próximo do Xe da tabela periódica. Ziegler alega que isto se deve a grande dispersão dos

resultados experimentais de Xe na literatura. Entretanto se retirarmos tal correção, os valores então preditos de  $R_p$ , concordam razoavelmente bem com os nossos resultados. Com isso, os casos de Cs, Xe, Rb e Kr ficam muito semelhantes em relação ao aspecto concordância teoria/experimento.

Não obstante, as discrepâncias observadas para Bi, Pb, Au, Yb, Er, Eu, Sn, Ga e Cu em C e Bi, Pb em Be não podem ser justificadas nem por modificações plausíveis no potencial interatômico elástico ZBL e nem pela utilização de outros poderes de freamento eletrônico. Isto significa que outros efeitos, geralmente não considerados pelas teorias usuais de poderes de freamento devem ser importantes no presente caso explorado.

Em especial estudamos o efeito de colisões inelástica sobre o poder de freamento nuclear. Verificamos que na situação de projéteis pesados incidindo em substratos leves, a energia transferida  $T$  ao átomo alvo pode depender significativamente da energia perdida  $Q$  em processos de excitação e ionização eletrônica dos átomos participantes da colisão. Encontramos que a energia perdida  $T$  em uma colisão inelástica é menor que a correspondente na situação em que a energia mecânica é conservada. Além do próprio uso de uma expressão diferente para a energia transferida  $T$  em uma colisão inelástica, a lei de força também, em geral, não é a mesma. Para calcular a redução da energia fornecida ao átomo alvo na presença de processos dissipativos  $Q$ , construímos um modelo de potencial não conservativo onde a energia  $Q$  é levada em

conta no cálculo da trajetória do íon e do alvo no sistema C.M. para cada parâmetro de impacto  $\rho$ . Tal potencial, por causa da energia  $Q$  armazenada no sistema eletrônico, é mais "flat" quando comparado com o potencial elástico, causando com que os ângulos de espalhamento no C.M. do íon incidente fiquem menores.

Constatamos que o efeito de correlação ie, a influência da energia transferida  $T$  devido a presença de processos inelásticos  $Q$ , é mais forte para pequenos parâmetros de impacto (colisões quase frontais) e diminui para parâmetros de impacto maiores (ver  $\chi(\epsilon, b)$  na fig.5.17). Assim, o efeito depende basicamente da distribuição de energias perdidas  $Q(\rho)$  em função do parâmetro de impacto  $\rho$  da colisão, pois a medida que a principal contribuição no poder de freamento eletrônico for proveniente de perdas de energia  $Q$  ocorridas para menores parâmetros de impacto, teremos um efeito de correlação cada vez mais pronunciado, podendo diminuir o poder de freamento nuclear em até o dobro do valor do poder de freamento eletrônico (no caso em que  $m_1 \gg m_2$ ).

Dentro deste contexto obtivemos um ótimo acordo entre os valores do  $R_p$  e  $\Delta R_p$  medidos e calculados de maneira correlacionada para todos os íons implantados em carbono. Este tipo de tratamento nos fornece ótimos resultados inclusive para os casos onde já tínhamos um razoável acordo experimento/TRIM entre os valores do alcance projetado  $R_p$ . A predição do segundo momento da distribuição de íons implantados  $\Delta R_p$  é significativamente melhorada em relação a obtida do cálculo ZBL. Contudo, a

concordância obtida não é tão boa quanto a encontrada nos valores do primeiro momento  $R_p$ . Isto pode ser devido a escolha do potencial excitado utilizado para calcular a dependência do ângulo de espalhamento  $\theta$  com  $Q(\rho)$ . Aprimoramentos em  $V_{exc}$  podem em princípio melhorar ainda mais os valores preditos de  $\Delta R_p$ , principalmente porque esta quantidade depende muito da funcionalidade do potencial  $V(R)$  [7,11].

Também em alvos de Be obtivemos uma ótima concordância com o uso do cálculo correlacionado, apesar do efeito de estrutura dos filmes de Be, o qual faz com que os perfis de implantação sejam assimétricos, apresentando uma cauda para dentro do filme. Entretanto não foi possível fazer comparações com o  $\Delta R_p$  ou com a FWHM, pois estas dependem fortemente da estrutura do filme.

Em alvos de  $SiO_2$ , como está mostrado no Apêndice IV, o tratamento correlacionado fornece os mesmos valores que os do TRIM, pois o poder de freamento eletrônico, segundo ZBL, é menos de um décimo do poder de freamento nuclear, produzindo assim pouco efeito de correlação. Embora nossos resultados experimentais em  $SiO_2$  não mostrem a necessidade do cálculo correlacionado, estes também são bem descritos pelo tratamento da secção 5.5. Assim concluímos que para uma predição mais fidedigna no perfil de implantação devemos levar em consideração efeitos não incluídos na teoria ZBL. O corte de potencial introduzido por [10] e o efeito de correlação estudado neste trabalho mostram que são necessários em certas circunstâncias. Todos nossos resultados mostram a

necessidade e corroboram os efeitos acima.

No cálculo correlacionado apresentado na secção 5.5 existem muitas limitações, principalmente na forma do potencial  $V_{exc}$  escolhido. No entanto, apesar disso, o modelo nos fornece bons resultados para o cálculo do perfil de implantação predizendo comportamentos diferentes da teoria ZBL no limite  $m_1 \gg m_2$ . Como exemplo podemos ressaltar que medidas recentes do alcance de Bi e Au em polímeros ( $C_6H_8O$ ), os quais são ricos em carbono, também mostram a mesma estrutura de discrepâncias observadas em carbono puro [77]. Também neste caso, um bom acordo entre a teoria e a experiência é conseguido quando se inclui na teoria ZBL o efeito de colisões inelásticas no poder de freamento nuclear.

Como já salientamos, o nosso estudo está concentrado no íon incidente e não nas modificações do alvo devido ao feixe iônico. Porém também seria interessante o estudo de como os efeitos detectados neste trabalho influenciam outros processos tais como o desbastamento iônico ("sputtering"), mistura e difusão nas cascatas de colisão ("Ion Beam Mixing"), dinâmica de amorfização, etc, os quais são de grande interesse tecnológico.

Concluimos que o procedimento ZBL para cálculo de poderes de freamento e perfis de implantação nem sempre representa a realidade para qualquer combinação íon-alvo na região de energia onde predomina o poder de freamento nuclear. Além do mais, mesmo em altas energias onde o poder de freamento eletrônico é

predominante encontramos [45,46] que ZBL também não descreve razoavelmente bem os perfis de implantação medidos em alvos de Si para Li e B. Isto significa que embora muito utilizados os poderes de freamento de ZBL, estes não representam a descrição mais realista existente.

Esperamos que os presentes resultados venham estimular novos estudos teóricos e experimentais. Do ponto de vista teórico é necessário uma descrição mais adequada a priori do efeito de correlação e da distribuição de energias  $Q(\rho)$  e do lado experimental seria interessante a obtenção de uma sistemática mais completa explorando íons pesados em outros substratos leves (boro e lítio).

## REFERÊNCIAS

1. BIERSACK, J.P ; ZIEGLER, J.F In: RYSSEL, H. ed. Ion Implantation Techniques, Berlin, 1982 (Springer Series in Electrophysics)
2. ZIEGLER, J.F In: ZIEGLER, J.F. ed. Ion implantation science and technology, New York, Academic Press, 1984.
3. THOMPSON, M.W. Defects and radiation damage in metals, Cambridge, Cambridge University Press, 1969.
4. HARRISON D.E, Rad. Eff. 70 : 1, 1983.
5. ZIEGLER, J.F. ; BIERSACK, J.P. ; LITTMARK, U. The Stopping and Ranges of Ions in Solids New York , Pergamon Press, 1985.
6. CHU, W.K. ; MAYER, J.M. ; NICOLET, M.A. Backscattering Spectroscopy New York, Academic Press, 1978.
7. BERTHOLD, J. ; KALBITZER, S. Nucl. Instr. and Meth. 209/210 : 13, 1983
8. BESEMBACHER, F. ; BOTTIGER, J. ; LAUREN, T. ; LOFTAGER, P. ; MOLLER, W. Nucl. Instr. and Meth. 170:183, 1980.
9. O'CONNOR, D.F. ; FARMERY, B.W. ; CHIVERS, D. ; THOMPSON, M.W. Nucl Instr. and Meth. 178:517, 1980.
10. FICHTNER, P.F.P. Alcance de Ions Energeticos (10 a 390keV) Implantados em Silicio Amorfo Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, 1987. Tese de dout. Física.
11. LINDHARD, J. ; SCHARFF, M. ; SCHIOTT, H.E. Mat.-Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk 33:1, 1963.  
LINDHARD, J. ; NIELSEN, V. ; SCHARFF, M. Mat.-Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk 36:1, 1968.
12. BOHR, N. Mat.-Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk 18:8, 1948.
13. SIGMUND, P. Rev. Roum. Phys. 7:823, 1972
14. DELOS, J. ; THORSAN, W. ; KNUDSON S. Phys. Rev. 6:709 (1972)
15. SLATER, J.C. Quantum Theory of Molecules and Solids MacGraw-Hill Book Company , vol 1, 1963.
16. SABELLI, N.H. ; BENEDEK, R. ; GILLBERT, T.L. Phys. Rev A20:677, 1979
17. SEPP, W. ; KOLB, D. ; SENGLER, W. ; HARTUNG, H. ; FRICKE, B. Phys. Rev. A33: 3679, 1986.

18. HOHENBERG, P. ; KOHN, W. Phys. Rev. B130: 804, 1964.
19. GOMBAS, P. Statistische Behandlung des Atoms In: FLÜGGE, S. ed. Handbuch der Physik , Berlin, 1956, vol 36 (Springer-Verlag).
20. FIRSOV, O. B. Sov. Phys. JETP 5:1192, 1957.
21. KUMAKHOV, M. A. ; KOMAROV, F. F. Energy Loss and Ion Ranges in Solids , trad. 1979, New York ,1981 (Gordon and Breach, Science Publishers, Inc.
22. WEDEPOHL, P. T. Proc. Phys. Soc. 92:79, 1967.
23. NIKULIN, V. K. Sov. Phys- Tech. Phys. 16: 28, 1971.
24. WILSON, W. D. ; BISSON, C. L. Phys. Rev. B3:3984, 1971.
25. GORDON, R. G. ; KIM, Y. S. J. Chem. Phys. 56:3122, 1972.
26. BIERSACK, J. P. ; ZIEGLER, J. F. Nucl. Instr. and Meth. 194:93, 1982.
27. KALBITZER, S. ; OETZMANN, H. Rad. Eff. 47:57, 1980.
28. WILSON, W. P. ; HAGGMARK, L. G. ; BIERSACK, J. P. Phys. Rev. 15B:2458, 1977
29. CRUZ, S. A. Rad. Eff. 88:159, 1986. (e referências dentro)
30. RITCHIE, R. H. Phys. Rev. 114:644, 1959.
31. CALKIN, M. G. ; NICHOLSON, P. J. Rev. of Modern. Phys. 39: 361, 1967.
32. MANN, A. ; BRANDT, W. Phys Rev. B24: 4999, 1981.
33. BRANDT, W. ; KITAGAWA Phys. Rev. B25:5631, 1982.
34. FIRSOV, O. B. Sov. Phys. JETP 36:1073, 1959.
35. OEN, O. ; ROBINSON, M. Nucl. Instr. and Meth. 132:647, 1976.
36. VARGAS-ABURTO, C. ; CRUZ, S. A. ; MONTENEGRO, E. C. Rad. Eff. 80:29, 1984.
37. ANDERSEN, H. H. ; ZIEGLER, J. F. ; Hydrogen Stopping Powers and Ranges of Ions in Matter, New York, Pergamon, vol 3 , 1977.
38. BIERSACK, J. P. ; HAGGMARK, L. G. Nucl. Instr. and Meth. 174: 257, 1980.
39. BIERSACK, J. P. Z. Physik A95:305, 1982.
40. BIERSACK, J. P. comunicação privada
41. SPIEGEL, M. R. Estatística , São Paulo, MacGraw-Hill do Brasil, 1977.
42. BEVINGTON, P. R. Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, New York, MacGraw-Hill Book Company, 1969.

43. OBERSCHACHTSIEK, P. Reichweiteparameter tiefer Implantate. Heidelberg, Universität Heidelberg, 1989, PHD Tesis.
44. WEISER, M.; BEHAR, M.; KALBITZER, S.; OBERSACHACHTSIEK, P.; FINK, D.; FRECH, G. Nucl. Instr. and Meth. B29: 587, 1987.
45. BEHAR, M.; WEISER, M.; KALBITZER, S.; FINK, D.; GRANDE, P.L. Nucl. Instr. and Meth. B34: 316, 1988.
46. BEHAR, M.; WEISER, M.; KALBITZER, S.; FINK, D.; GRANDE, P.L. Nucl. Instr. and Meth. B39: 22, 1989.
47. OLIVIERI, C. A.; BEHAR, M.; GRANDE, P.L.; FICHTNER, P.F.P.; ZAWISLAK, F.C.; BIRSACK, J.P.; FINK, D. Journal of Appl. Physics 63: 4436, 1988.
48. RYBKA, V.; HNATOWICZ, V.; KVITEK, J.; VACIK, J.; SCHMIDT, B. Phys. Stat. Sol. A83: 165, 1984 e referências dentro.
49. TSUKAMOTO, K.; AKASAKA, Y.; HORIE, K.; Jap. Journal Appl. Phys. 16: 663, 1977.
50. JAHNEL, F.; RYSSEL, H.; PRINKE, G.; HOFFMANN, K.; MÜLLER, K.; BIRSACK, J.P.; HENKELMANN, R. Nucl. Instr. and Meth. 182/183: 223, 1981.
51. NAKATA, J.; KAJIYAMA, K., Jap. Journal Appl. Phys. 21: 1363, 1982.
52. WANG, K.L.; LIU, X.J.; WANG, Y., H.; LIU, J.T.; GUO, H.Y.; RONG, B.; Phys. Lett. A 125: 399, 1987.
53. GRANDE, P., L.; FICHTNER, P.F.P.; BEHAR, M.; LIVI, R.P.; ZAWISLAK, F.C.; BIRSACK, J.P.; FINK, D.; MERTENS, P. Nucl. Instr. and Meth. B19/20: 25, 1987.
54. GRANDE, P., L.; FICHTNER, P.F.P.; BEHAR, M.; ZAWISLAK, F.C. Nucl. Instr. and Meth. B35: 17, 1988.
55. SANTRY, D.C.; WERNER, R.D. Nucl. Instr. and Meth. B14: 169, 1986.
56. WEAST, R.C. (ed.) Handbook of Chemistry and Phys. 56th, Cleveland, CRC Press, 1975.
57. ANDERSEN, H.H.; BAY, H.L. Sputtering Yield Measurements In : BEHRISCH, R. ed. Sputtering by Particle Bombardment I, Berlin-Heidelberg, 1981 (Springer-Verlag).
58. SANTRY, D.C.; WERNER, R.D. Nucl. Instr. and Meth. 178: 523, 1980.  
SANTRY, D.C.; WERNER, R.D. Nucl. Instr. and Meth. 185: 517, 1981.
59. GRANDE, P., L.; FICHTNER, P.F.P.; BEHAR, M.; ZAWISLAK, F.C. Nucl. Instr. and Meth. B33: 122, 1988.

60. SANTRY, D. C. ; WERNER, R. D. Nucl. Instr. and Meth. 139:135, 1976.  
SANTRY, D. C. ; WERNER, R. D. ; WESCOTT, O. M. IEEE Trans. Nucl. Sci.  
NS26:1331, 1979.
61. ABEL, F. ; BEHAR, M. ; COHEN, C. Nucl. Instr. and Meth. B30:13, 1988.
62. KOONIN, S. E. Computational Physics, The Benjamin/Cummings Publishing  
Company, Inc, 1988 , (Chapter 3).
63. FASTRUP, B. ; HERMANN, G. ; SMITH, K. J. Phys. Rev. A3:1501, 1971.
64. GRANDE, P. L. ; BEHAR, M. ; BIRSACK, J. P. ; SCHIWIETZ, G. Phys. Lett. A  
a ser publicado.
65. FANO, U. ; LICHTEN, W. Phys. Rev. Lett. 14:627, 1966.
66. BARAT, M. ; LICHTEN, W. Phys. Rev. 6:211, 1972.
67. WILLE, U. ; HIPPLER, R. ; Phys. Report 132:129, 1986.
68. SCHIWIETZ, G. comunicação privada .
69. DESCLAUX, J. P Atomic Data and Nucl. Data Tables 12:311, 1973.
70. GRANDE, P. L. ; BEHAR, M. ; BIRSACK, J. P. ; SCHIWIETZ, G. ; ZAWISLAK, F.  
a ser enviado para a publicação.
71. POWERS, D. ; WHALING, W. Phys. Rev. 126: 61, 1962.
72. POWERS, D. ; CHU, W. K. ; BOURLAND, P. D. Phys. Rev. 165:376, 1968.
73. HAUTALA, M. Nucl. Instr. and Meth. 218:799, 1983.
74. HAUTALA, M. ; LAPPALAINEN, R. Nucl. Instr. and Meth. B28:519, 1987.
75. KOPONEN, I. ; HAUTALA, M. Nucl. Instr. and Meth. B33:112, 1988.
76. GRANDE, P. L. ; BEHAR, M. ; ZAWISLAK, F. C. ; BIRSACK, J. P. Nucl. Instr.  
and Meth. a ser publicado.
77. BEHAR, M. ; GUIMARAES, R. B. ; GRANDE, P. L. ; AMARAL, L. ; BIRSACK, J. P. ;  
FINK, D. ; KASCHNY, J. R. ; ZAWISLAK, F. C. submetido aos Phys. Rev.
78. KOZLOWSKI, P. M. ; MARCH, N. H. Phys. Rev. A39:4270, 1989.
79. WEITAO, Y. Phys. Rev. Lett. 59:1569, 1987.
80. PYPER, N. C. ; GRANT, I. P. ; GERBER, R. B. Chem. Phys. Lett. 49:479, 1977.
81. SALVAT, F. ; MARTINEZ, J. D. ; MAYOL, R. ; PARRELLADA, J. Phys. Rev.  
A36:467, 1987.

## APÊNDICE I - ENERGIA DO ESTADO FUNDAMENTAL ELETRÔNICO

Em muitos problemas da física, em especial o cálculo do potencial elástico de uma colisão binária, é de interesse determinar as energias do estado fundamental e as densidades de partículas de sistemas com muitos corpos, sem entrar em detalhe do número de partículas envolvidas. Em particular, Hohenberg e Kohn [18] mostraram que a energia do estado fundamental de um sistema de  $N$  elétrons em um campo externo  $v(\vec{r})$  depende apenas da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  como :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{\text{ex}}[\rho] \quad (\text{I.1})$$

onde  $T[\rho]$  é a energia cinética do sistema eletrônico, o segundo e o terceiro termos da equação acima representam a energia potencial dos elétrons devido ao campo externo  $v(\vec{r})$  e a energia da interação elétron-elétron direta. As energias de troca "exchange" e a de correlação estão incluídas no termo  $E_{\text{ex}}[\rho]$ .

A minimização de  $E[\rho]$ , sujeita a condição  $\int \rho(\vec{r}) d^3r = N$ , nos conduz a energia  $E_0$  e a densidade  $\rho$  do estado fundamental do sistema de  $N$  elétrons.

As funcionais  $T[\rho]$  e  $E_{\text{ex}}[\rho]$  são de caráter universal, ou seja, não dependem nem do campo externo  $v(\vec{r})$  e nem do número de elétrons  $N$  [18]. Entretanto a forma exata destas funcionais não são conhecidas e por causa disto várias aproximações têm sido

sugeridas na literatura [19,78,79]. A maioria destas aproximações usam os resultados conhecidos de um gás de elétrons livres ( $\nu(\vec{r}) = \text{const.}$ ), não interagentes. Neste caso sabe-se que a energia do gás, o qual é puramente cinética, pode ser escrita como :

$$E = \frac{3}{5} N \mathcal{E}_F = ck \rho^{5/3} \mathcal{V} \quad (\text{I.2})$$

$$ck = 21.88 \text{ eV } \text{Å}^2$$

onde  $\mathcal{V}$  é o volume do gás de elétrons e  $\mathcal{E}_F$  é a energia de Fermi.

No caso em que  $\nu(\vec{r}) \neq \text{const.}$  ( $\rho(\vec{r}) \neq \text{const.}$ ), considera-se o sistema de elétrons subdividido em volumes elementares  $\Delta\mathcal{V}_i$  de tamanho tal que  $\nu(\vec{r})$  não varie apreciavelmente. Assim a energia cinética do sistema total poderia ser obtido com a soma das energias cinéticas do gás de elétrons em cada volume elementar.

$$T_0[\rho] = \sum_i ck \rho_i^{5/3} \Delta\mathcal{V}_i = ck \int \rho(\vec{r})^{5/3} d^3r \quad (\text{I.3})$$

Os modelos que consideram a energia cinética acima são usualmente chamados de modelos estatístico, pois a expressão acima só teria sentido se em cada volume elementar  $\Delta\mathcal{V}_i$  existissem um número suficientemente grande de elétrons tal que pudéssemos aplicar as propriedades usuais de gás de elétrons.

A energia cinética acima, baseada em gás de elétrons localmente livres (FEG "Free Electron Gas"), juntamente com os outros termos da equação (I.1), com  $E_{\text{ex}} = 0$ , constituem a teoria de Thomas-Fermi de um sistema multi-eletrônico.

Correções ao termo  $T_0$  de energia cinética foram calculadas,

por Kirzhnits , Hodges e outros [18,79]. Tais correções são expansões em  $\nabla\rho$ , que deve convergir para sistemas onde  $\rho(\vec{r})$  seja uma função suficientemente suave de  $\vec{r}$ .

$$T[\rho] = T_0[\rho] + T_2[\rho] + \dots \quad (I.4)$$

$$\text{com } T_2[\rho] = c_2 \int (\nabla\rho)^2 / \rho d^3r \quad (I.5)$$

$$c_2 = 0.1058 \text{ eV } \text{\AA}^2$$

Ao considerarmos a interação elétron-elétron, teremos o surgimento do terceiro termo na equação (I.1). Porém este termo deve superestimar o valor real desta interação pois, devido ao princípio de Pauli, a probabilidade de dois elétrons de mesmo spin estarem próximos é quase nula. Como consequência deste fato, efeito de "exchange", uma parcela de energia deve ser descontada da energia de interação total. Em um gás de elétrons interagentes, mas livre de um campo externo, temos [19] :

$$E_{\text{ex}} = -c_a \rho^{4/3} \psi \quad (I.6)$$

$$\text{com } c_a = 10.635 \text{ eV } \text{\AA}$$

Assim na aproximação de elétrons localmente livres teremos :

$$E_{\text{ex}}[\rho] = -c_a \int \rho(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad (I.7)$$

Ainda seria possível considerar correções em gradientes de  $\rho(\vec{r})$  na expressão acima e efeitos de correlação. Para mais detalhes, estas estão nas referências [18,19,78,79]

## APÊNDICE II - CÁLCULO DE POTENCIAIS VIA FEG

Como foi mencionado na secção (2.2.3), o potencial elástico ZBL se baseia na aproximação adiabática eq.(2.13), onde a energia do estado fundamental do sistema eletrônico  $E(R)$  da quase-molécula formada a uma distância  $R$  é dada, em ordem zero, pela expressão (I.1) do Apêndice I. Também é considerado que não exista rearranjo ou distorção das densidades eletrônicas correspondentes aos átomos separados quando estes se aproximam. A densidade eletrônica total da quase-molécula formada é considerada como sendo a simples soma das densidades eletrônicas de cada átomo envolvido (2.15)

Na primeira parte (II.1) deste Apêndice será visto um algoritmo numérico que calcula o potencial interatômico, segundo o modelo FEG, para qualquer combinação específica átomo A-B, uma vez dado as densidades atômicas  $\rho_A(\vec{r})$  e  $\rho_B(\vec{r})$ . Na segunda parte (II.2) será abordado os efeitos de algumas correções na energia (2.14) no cálculo do potencial interatômico  $V(R)$ .

### II.1 ALGORITMO

Consideraremos as densidades eletrônicas de cada átomo participante da colisão como sendo esfericamente simétricas ao redor de cada átomo respectivo, e que essas se anulem para distâncias maiores do que um certo valor finito  $R_i$ .

$$\begin{aligned} \rho_i(\vec{r}) &\neq 0 & \text{para } |\vec{r}| \leq R_i \\ \rho_i(\vec{r}) &= 0 & \text{para } |\vec{r}| > R_i \end{aligned} \quad (\text{II.1})$$

onde  $i = A, B$  corresponde as densidades do átomo A e B respectivamente.

A equação (2.16), para o cálculo de potenciais em FEG, pode ser rescrita como :

$$V(R) = V_k(R) + V_a(R) + V_c(R) \quad (\text{II.2})$$

onde :

$$V_k(R) = c_k \int d^3r \left\{ \left[ \rho_A(x_A) + \rho_B(x_B) \right]^{5/3} - \left[ \rho_A(x_A)^{5/3} + \rho_B(x_B)^{5/3} \right] \right\} \quad (\text{II.3})$$

$$V_a(R) = c_a \int d^3r \left\{ \left[ \rho_A(x_A) + \rho_B(x_B) \right]^{4/3} - \left[ \rho_A(x_A)^{4/3} + \rho_B(x_B)^{4/3} \right] \right\} \quad (\text{II.4})$$

$$\begin{aligned} V_c(R) &= Z_A Z_B e^2 / R + e^2 \iint d^3r d^3r' \rho_A(x_A) \rho_B(x_B') |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} + \\ &\quad - e^2 \int d^3r \rho_A(x_A) Z_B / x_B \\ &\quad - e^2 \int d^3r \rho_B(x_B) Z_A / x_A \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

onde  $x_A \equiv |\vec{r} - \vec{r}_A|$

$x_B \equiv |\vec{r} - \vec{r}_B|$

$\vec{r}_A$  e  $\vec{r}_B$  é a posição do átomo A e B respectivamente e  $V_k$ ,  $V_a$  e  $V_c$  são as parcelas de energia cinética, "exchange" e de Coulomb do

potencial interatômico  $V(R)$ .

A contribuição ao potencial devido ao aumento de energia cinética  $V_k(R)$  provocada pela superposição das densidades eletrônicas, bem como a parcela  $V_0$ , somente são diferentes de zero dentro do volume de "overlap" mostrado na figura abaixo.

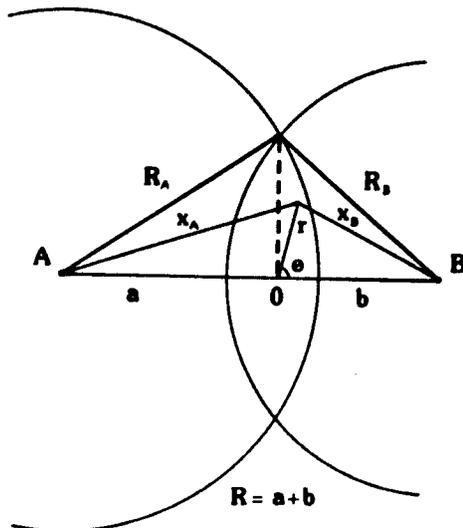


Figura II.1

As integrações dentro deste volume foram feitas em coordenadas esféricas  $r, \theta$  e  $\varphi$ :

$$\int_{\text{sobreposição}} d^3r f(x_A, x_B) = 2\pi \int_0^\pi \int_0^{r(\theta)} r^2 \sin\theta \, d\theta \, dr f(x_A, x_B) \quad (\text{II.6})$$

onde  $f(x_A, x_B)$  é dado pelas equações (II.2) e (II.3) e  $x_i$  é a distância de um dado volume elementar em relação ao átomo  $i$  e pode ser obtido, de acordo com a figura acima como:

$$x_A = \sqrt{r^2 + a^2 + 2ra \cos\theta} \quad (\text{II.7})$$

$$x_B = \sqrt{r^2 + b^2 - 2rb \cos\theta}$$

onde  $a$  e  $b$  são as distâncias dos centros de A e de B em relação a origem  $O$ , e são determinados a partir da distância interatômica  $R$  e dos raios atômicos  $R_A$  e  $R_B$ :

$$a = \frac{R^2 + R_A^2 + R_B^2}{2R}, \quad b = \frac{R^2 + R_B^2 - R_A^2}{2R} \quad (\text{II.8})$$

O valor máximo de  $r$ ,  $r(\theta)$  na equação (II.8), o qual delimita a região de integração é dado por:

$$r(\theta) = \begin{cases} -a \cos \theta + \sqrt{r_A^2 - a^2 \sin^2 \theta} & 0 \leq \theta \leq \pi/2 \\ b \cos \theta + \sqrt{r_B^2 - b^2 \sin^2 \theta} & \pi/2 \leq \theta \leq \pi \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

o qual é somente válido se a esfera menor (ver figura (II.1)), não estiver completamente dentro da esfera maior. Sem perda de generalidade, podemos supor que  $R_A \geq R_B$ . Então na situação em que  $R + R_B$  for menor que  $R_A$ , ou seja que o volume de "overlap" seja a própria esfera de raio  $R_B$ , o domínio de integração fica trivialmente descrito em relação ao centro B ao invés da origem  $O$ . Neste caso teremos  $\theta$  entre 0 e  $\pi$ ,  $r$  entre 0 e  $R_B$  e  $x_A$  e  $x_B$  dados por (II.7) com  $a = R$  e  $b = 0$ .

A interação eletrostática (II.5) envolve integrais sextuplas na interação elétrons-elétron. Contudo é possível reduzi-las a quadraturas duplas. Segundo o procedimento de Gordon e Kim [25], isto pode ser feito integrando-se sobre as variáveis angulares  $\theta$ ,  $\varphi$  em coordenadas esféricas. Então  $V_c(R)$  pode ser escrito como:

$$V_c(R) = e^2 \int_0^{R_A} 4\pi r_A^2 dr_A \int_0^{R_B} 4\pi r_B^2 dr_B \rho_A(r_A) \rho_B(r_B) I(r_A, r_B) + (Z_A - N_A)(Z_B - N_B)e^2/R \quad (\text{II.10})$$

$$\text{onde } N_A = \int d^3r \rho_A(\vec{r}), \quad N_B = \int d^3r \rho_B(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

e

$$I(r_A, r_B) \equiv \frac{Z_A Z_B - (Z_A - N_A)(Z_B - N_B)}{N_A N_B R} + \mathcal{F}(r_A, r_B) +$$

$$- 2 Z_B/N_B (R + r_A + |R - r_A|)^{-1} +$$

$$- 2 Z_A/N_A (R + r_B + |R - r_B|)^{-1} \quad (\text{II.12})$$

com

$$\mathcal{F}(r_A, r_B) = 2 / (R + r_A + |R - r_A|) \quad p/ r_B < |R - r_A|$$

$$\frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \right) - \frac{R}{4 r_A r_B} - \frac{(r_A - r_B)^2}{4 R r_A r_B} \quad p/ |R - r_A| < r_B < R + r_A$$

$$r_B^{-1} \quad p/ r_B > R + r_A \quad (\text{II.13})$$

Os quatro termos da expressão (II.5) foram agrupados a fim de reduzir o erro númerico da soma e subtracao de números grandes.

Todas as integrações duplas (II.6) e (II.10) foram executadas numericamente por Simpson. O ajuste do programa bem como a estimativa do erro foram feitos comparando os resultados obtidos com os existentes na literatura.

## II.2 CORREÇÕES

Neste trabalho consideramos 2 diferentes tipos de correções no cálculo de potencial (2.16) : o primeiro termo da expansão em  $\nabla\rho$  na funcional de energia cinética (I.5) [23] e as correções relativísticas tanto na funcional de energia cinética  $T_0$  em (I.3) quanto nas densidades de cargas utilizadas [80].

O termo inhomogêneo de energia cinética  $T_2[\rho]$  (I.1) foi incluído no cálculo de potencial em (2.16) como :

$$V_{IK} = c_{IK} \int d^3r \left\{ \left[ \frac{\nabla(\rho_A(x_A) + \rho_B(x_B))}{\rho_A(x_A) + \rho_B(x_B)} \right] + \right. \\ \left. - \left[ \frac{\nabla\rho_A(x_A)}{\rho_B(x_A)} + \frac{\nabla\rho_B(x_B)}{\rho_B(x_B)} \right] \right\} \quad (II.14)$$

$$c_{IK} = 0.1058 \text{ eV } \text{Å}^2$$

O gráfico abaixo mostra o cálculo da função de blindagem para o sistema Pb-C. Os círculos representam a função de blindagem interatômica calculada com  $V_{IK}(R)$  e a curva cheia representa  $\phi_{ZBL}$ . A diferença entre as duas curvas é inferior a 10% para  $R < 1.2\text{Å}$ .

Correções relativísticas tornam-se importantes a medida que a densidade de elétrons aumenta. Em um gás de elétrons, quando a energia de Fermi,  $\epsilon_F \sim \rho^{1/3}$ , fica comparável com a energia de repouso  $mc^2$  do elétron, o tratamento relativístico do gás de elétrons torna-se necessário. A funcional de energia cinética  $T$  é modificada em ordem zero como [80].

$$T_0(\rho) = c_k \int d^3r \rho(r)^{5/3} \mathcal{A}(\rho) \quad (\text{II.15})$$

onde

$$\mathcal{A}(\rho) \equiv 10x^{-5} \left\{ \frac{1}{8} \left[ x(1+2x^2)(1+x^2)^{1/2} - \ln(x + (1+x^2)^{1/2}) \right] - \frac{x^3}{3} \right\}$$

$$\text{com } x \equiv (3\pi^2)^{1/3} \alpha \rho^{1/3}$$

$$\alpha = 1/137 \text{ ua} = 0.00386 \text{ \AA}$$

O potencial interatômico foi calculado utilizando a expressão acima e as densidades atômicas obtidas por Dirac-Fock-Slater [81]. A tabela II.1 mostra uma comparação entre a função de blindagem de Pb-C calculada com II.15 e a  $\phi_{ZBL}$ . Novamente as diferenças são bem pequenas (menos de 5%).

Outras correções tais como , inclusão do termo de correlação [25], correção devido a spins não pareados [19], expansão em gradiente de  $\rho$  do termo de troca e autointeração eletrostática [19] são desprezíveis , pelo menos, na faixa de distâncias interatômicas exploradas ( $r < 2\text{\AA}$ ).

TABELA II.1 Comparação entre  $\phi$  relat. e  $\phi_{ZBL}$

R(A)	$\phi$ Calculada	$\phi_{ZBL}$
0.2	0.2300	0.2500
0.4	0.0880	0.0950
0.6	0.0400	0.0430
0.8	0.0210	0.0220
1.0	0.0120	0.0120
1.2	0.0067	0.0066
1.8	0.0013	0.0014
2.0	0.0008	0.0009

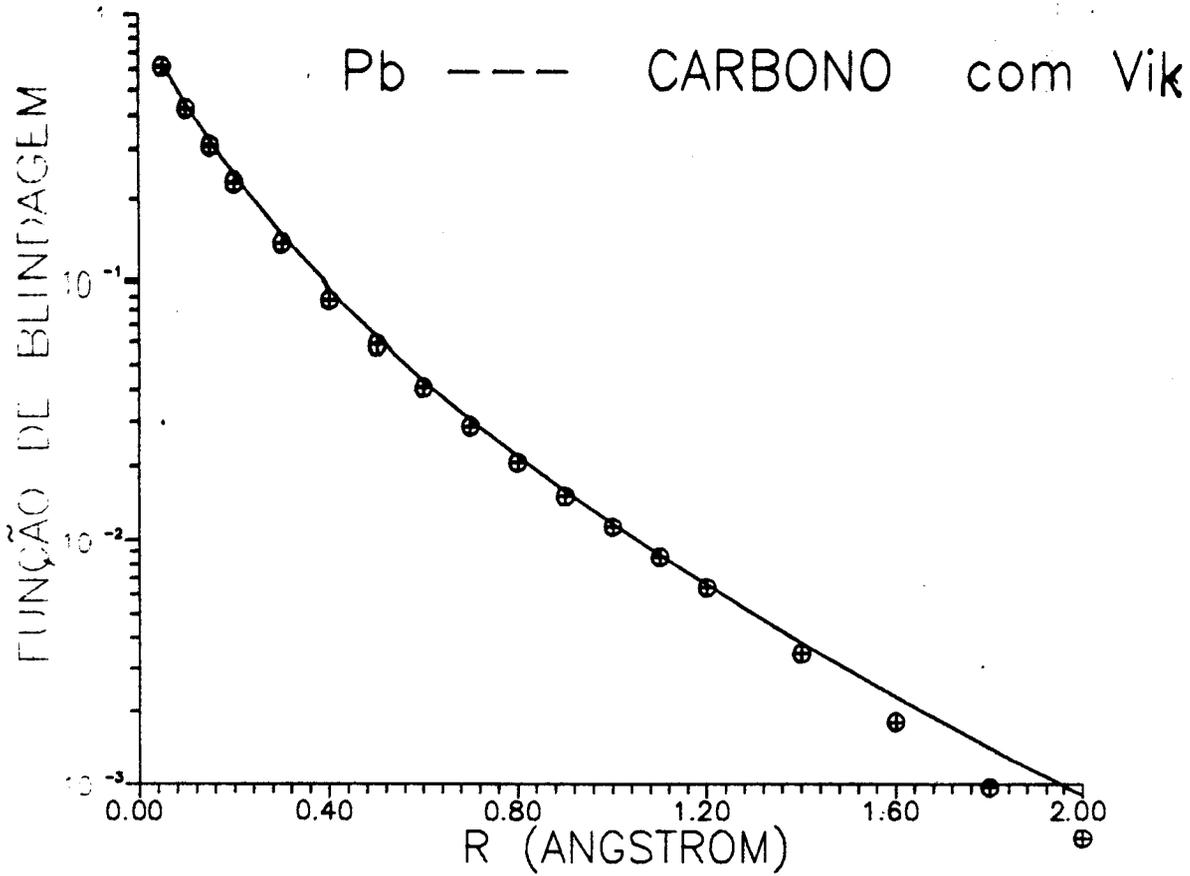


Figura II.2 - Os círculos representam a função de blindagem interatômica para o sistema Pb - C calculada pelo eq. (2.16) mais a correção II.14. A curva cheia representa  $\phi_{ZBL}$ .

## APENDICE III - CINEMÁTICA DE COLISÕES INELÁSTICAS

Consideraremos a colisão de uma partícula 1 de massa  $m_1$  e energia  $E_0$  com uma partícula 2 de massa  $m_2$ , inicialmente em repouso no sistema do laboratório. Na ausência de forças externas atuando sobre este sistema de duas partículas, o centro de massa delas move-se uniformemente com velocidade :

$$\vec{V}_{cm} = m_1 / (m_1 + m_2) \vec{u}_1 \quad (\text{III.1})$$

onde  $\vec{u}_1$  é a velocidade inicial da partícula 1 .

Após a colisão, a partícula 1 passará a ter velocidade  $\vec{v}_1$  e a partícula 2 terá  $\vec{v}_2$ . A análise da colisão fica simplificada no referencial onde o centro de massa (C.M.) está em repouso. Neste sistema o momentum total do sistema é nulo. Então por conservação de momentum, o movimento das partículas neste referencial é simétrico <sup>1</sup> :

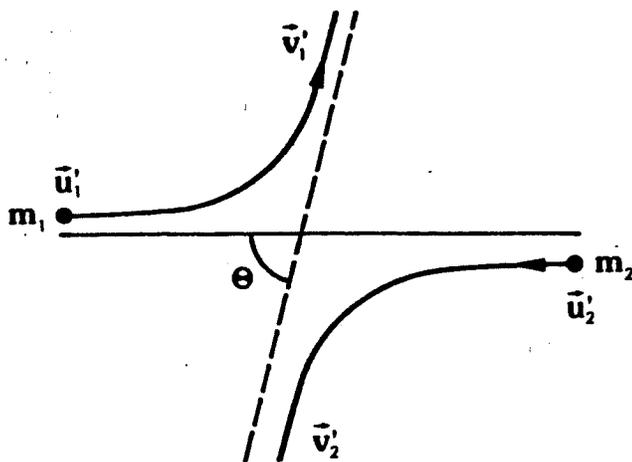


Figura III.1

<sup>1</sup>As variáveis em relação ao C.M. são denotadas por "linha". As velocidades iniciais são designadas pela letra u e as finais pela letra v, tanto no referencial do laboratório quanto no C.M..

$$\text{com } m_1 v_1' = m_2 v_2' \quad (\text{III.2})$$

As velocidades iniciais no sistema C.M.,  $\vec{u}_1'$  e  $\vec{u}_2'$ , são expressas em termos da velocidade inicial  $\vec{u}_1$  como:

$$\vec{u}_1' = \vec{u}_1 - \vec{v}_{cm} = \frac{m_2}{(m_1+m_2)} \vec{u}_1 \quad (\text{III.3})$$

$$\vec{u}_2' = -\vec{v}_{cm} = -\frac{m_1}{(m_1+m_2)} \vec{u}_1$$

A energia inicial no C.M. pode ser escrita como :

$$E_{cm} = \frac{1}{2} m_1 u_1'^2 + \frac{1}{2} m_2 u_2'^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} \right) u_1^2 \quad (\text{III.4})$$

Em uma colisão inelástica as velocidades  $v_1'$  e  $v_2'$  são determinadas especificando-se a energia  $Q$  perdida para modificação dos graus internos de liberdade das partículas participantes da colisão .

$$E_{cm} = \frac{1}{2} m_1 v_1'^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2'^2 + Q \quad (\text{III.5})$$

Substituindo (III.2), (III.3) e (III.4) na equação acima temos :

$$v_1' = f u_1' \quad (\text{III.6})$$

$$v_2' = f u_2' \quad (\text{III.7})$$

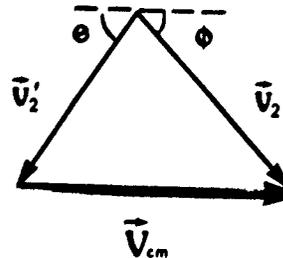
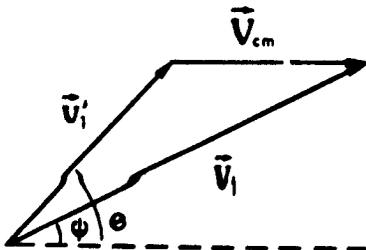
$$\text{onde } f \equiv \sqrt{1 - Q/E_{cm}} \quad (\text{III.8})$$

Para voltar ao sistema do laboratório temos que adicionar a velocidade  $\vec{v}_{cm}$  nas velocidades  $\vec{v}_1'$  e  $\vec{v}_2'$  (ver figura abaixo ).

$$\vec{v}_1 = \vec{v}_{cm} + \vec{v}_1'$$

$$\vec{v}_2 = \vec{v}_{cm} + \vec{v}_2'$$

(III. 9)



Os ângulos  $\psi$  e  $\phi$  mostrados na figura acima são os ângulos de espalhamento da partícula 1 e 2 no sistema de laboratório e o ângulo  $\theta$  (figura III.1) é o ângulo de espalhamento no sistema do C.M. .

A energia T transferida ao átomo alvo fica dada como :

$$T = \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} \left[ v_{cm}^2 + v_2'^2 + 2 v_{cm} \cdot v_2' \right] \quad \text{(III.10)}$$

$$= \gamma E_0 \left[ f \sin^2 \theta / 2 + \frac{1}{4} (1 - f)^2 \right]$$

com  $\gamma \equiv \frac{4 m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}$

E a energia perdida pela partícula 1 será :

$$\Delta E = E_0 - \frac{1}{2} m_1 v_1^2 = E_0 - \frac{1}{2} m_1 \left[ v_{cm}^2 + v_1'^2 + 2 v_{cm} \cdot v_1' \right]$$

$$= Q + \gamma E_0 \left[ f \sin^2 \theta / 2 + \frac{1}{4} (1 - f)^2 \right] \quad \text{(III.11)}$$

$$= Q + T$$

Utilizando a figura acima podemos obter os ângulos de espalhamento  $\psi$  e  $\varphi$  em termos do ângulo de espalhamento  $\theta$  no C.M. :

$$\tan \psi = \frac{\sin \theta}{\cos \theta + V_{cm}/v_1'} = \frac{f \sin \theta}{f \cos \theta + m_1/m_2} \quad (\text{III.12})$$

e

$$\tan \varphi = \frac{\sin \theta}{V_{cm}/v_2' - \cos \theta} = \frac{f \sin \theta}{1 - f \cos \theta} \quad (\text{III.13})$$

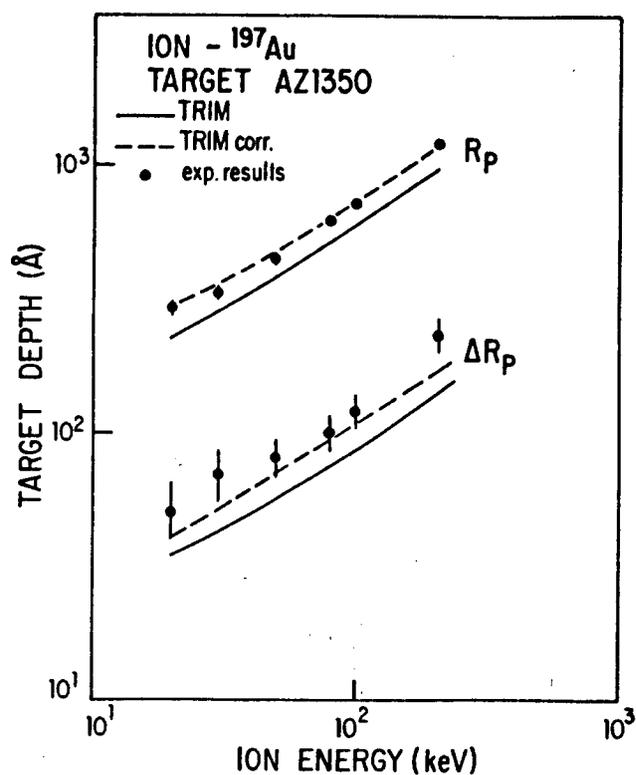
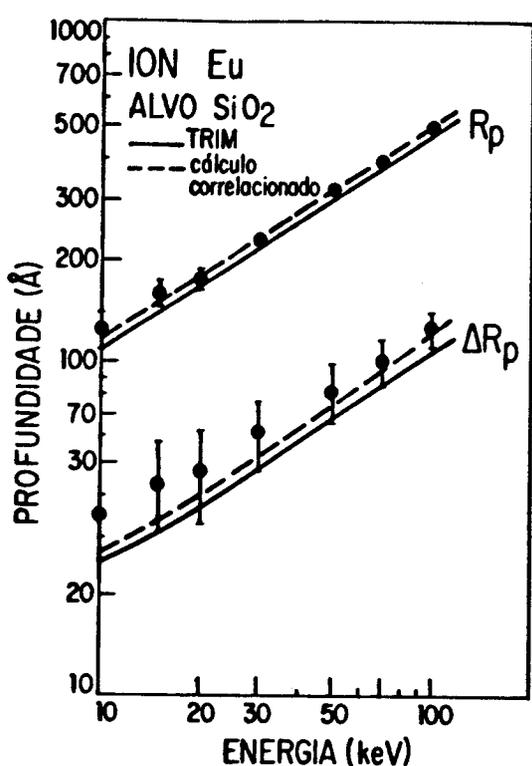
## APENDICE IV - CALCULO CORRELACIONADO PARA OUTROS ALVOS

O cálculo do perfil de implantação via tratamento correlacionado foi realizado também para os alvos de SiO<sub>2</sub> e para o polímero AZ1350 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O). Os resultados para Eu implantado em SiO<sub>2</sub> e Au implantado em AZ1350 estão mostrados na figuras IV.1 e IV.2 juntamente como os resultados experimentais do presente trabalho e da ref [77]. A tabela abaixo mostra as energias de excitações de camada interna  $Q_{int}$  e distâncias críticas  $r_c$  para estes dois casos, obtidas segundo a secção (5.5.3). Também estão presentes nesta tabela os valores de  $Q_{int}$  e  $r_c$  para Yb e Rb em carbono e , Bi e Cu em berílio.

Íon-Átomo	Alvo	$Q_{int}$ (eV)	$r_c/a_u$
Eu - Si	SiO <sub>2</sub>	300	4.8
Eu - O		780	2.8
Au - C	AZ1350	660	3.6
Au - O		800	3.0
Yb - C	C	650	3.7
Rb - C	C	600	3.4
Bi - Be	Be	240	4.5
Cu - Be	Be	220	4.0

Os valores de  $S_{e_{ext}}$ , na eq.(5.32), também foram escolhidos como  $S_{e_{ZBl}}$  e  $\alpha$  foi tomado como 0.5. É importante salientar que os valores da tabela acima podem apresentar erros significativos pois o modelo de  $Q_{int}$  adotado em (5.5.3) é muito grosseiro. No entanto,

como já mencionamos, a principal contribuição no poder de freamento eletrônico é devido a  $S_{e,ext}$ , fazendo com que os valores calculados não sejam muito sensíveis aos possíveis erros nos valores de  $Q_{nt}$  e  $r_c$ .



Figuras IV.1 e IV.2 - Resultados do  $R_p$  e do  $\Delta R_p$  para Eu implantado em SiO<sub>2</sub> e Au em AZ1350 obtidos via cálculo correlacionado. As linhas cheias correspondem aos cálculos originais do TRIM e o valores experimentais são provenientes deste trabalho e da ref [77].

## APENDICE V - TRABALHOS PUBLICADOS

Em anexo estão as publicações relacionadas com este trabalho. Elas também podem ser encontradas nas ref [45, 46, 47, 53, 54, 59, 64, 70, 76 e 77]. Exceto as ref [70, 77] todas já estão publicadas ou já foram aceitas para a publicação.

# The Effect of Inelastic Collisions on the Stopping and Range of Ions

P.L. Grande<sup>1,2</sup>, M. Behar<sup>2</sup>, G. Schiwietz<sup>3</sup> and J.P. Biersack<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup>Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91500 Porto Alegre, Brasil

<sup>3</sup>Hahn-Meitner-Institut Glienicker Str. 100, D 1000, Berlin 39, West Germany

## ABSTRACT

It is shown that the inclusion of inelastic collisions have a pronounced effect in decreasing, the nuclear stopping power and scattering angles (C.M. system). As a consequence in the case of heavy ions impinging on Carbon a significant increase in projected ranges is achieved, and an excellent agreement with the experimental data is obtained.

The proper choice of interatomic potentials and stopping powers is a fundamental question for charged particle interactions with the matter. Ziegler Biersack and Littmark (Z.B.L.) have proposed an universal potential which together with an improved semiempirical electronic stopping power [1] has been used to predict range profile parameters of implanted ions.

Projected ranges ( $R_p$ ) and range stragglings ( $\Delta R_p$ ) as predicted by Z.B.L. are in overall good agreement with most of the published data for a wide range of implantation energies and for a large set of ion/target combinations [1]. However very recent range measurements on carbon films [2] have shown significant discrepancies with the Z.B.L. predictions. In fact it was found that the experimental  $R_p$  values exceed the theoretical ones by as much as 40% and on average 30% .

As already discussed in ref.[2] it is hard to attribute the observed discrepancies to the interatomic potential or to the electronic stopping power used in the ZBL theory. On the other side going through the Z.B.L. calculations, it is found that they are performed under an usual simplified assumption, that is: the excitation or ionization of the electrons only enters as a source of energy loss but does not influence the collision dynamics [3,4]. Therefore the nuclear and electronic stopping processes are taking as independent or uncorrelated. In this frame the total stopping power is given by

$$S_T^{\text{uncorr.}} = S_{\text{nuclear}} + S_e$$

where  $S_{\text{nuclear}}$  and  $S_e$  are the Z.B.L. nuclear and electronic stopping powers.

In what follows we will show that the inclusion of a correlation between the nuclear and electronic processes reduces the total stopping, in particular when heavy ions are implanted into light targets.

The energy transferred to a target atom in an elastic binary collision with impact parameter  $b$  is given by

$$T(b)^{\text{uncorr.}} = \gamma E \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad \text{with} \quad (1)$$

$$\gamma = 4 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \quad (m_1 = \text{projectile mass}; m_2 = \text{target mass}),$$

$E$  projectile energy (Lab. system) and  $\theta$ , scattering angle in the C-M system.

When inelastic effects are taken into account [5] this expression is transformed into

$$T(b) = \gamma E \left( f \sin^2 \frac{\theta}{2} + 0.25 (1-f)^2 \right) \quad (2)$$

where  $f = \sqrt{1 - Q(b)/E_{\text{cm}}}$ ,  $Q(b)$  is the energy lost by electronic excitation and  $E_{\text{cm}}$  is the energy in the C-M system.

In first order of  $Q/E_{\text{cm}}$ , expression (2) is reduced to

$$T(b) = \gamma E \sin^2 \frac{\theta}{2} - 2\beta Q(b) \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (3)$$

with 
$$\beta_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$$

In the usual stopping theories<sup>1,4,6</sup> the last term of (3) is neglected. In addition it is assumed that  $\theta$  is independent of  $Q(b)$ . This last hypothesis is not strictly correct in particular when close collisions occur.

In order to calculate the dependence of  $\theta$  with  $Q(b)$  we have applied the electron promotion model described in refs. [7] and [8]. Within the framework of this model we have assumed that during a collision the ion-target distance becomes so small that a quasimolecule is formed. Under these circumstances a level-crossing or pseudo-crossing can occur and, if the distance of closest approach ( $r_0$ ) becomes small enough, an electron may be promoted to higher levels or even ionized due to the strong couplings between highly excited states.

We have also assumed that during the collision the incoming path in the C-M system is not modified and therefore it can be calculated using the standard Z.B.L. potential<sup>1,2</sup>. On the other side, the outgoing path does not correspond to a ground state potential but to an excited one, ( $V_E$ ) as shown in fig.1. The asymptotic difference between both potentials is  $Q(b)$  which is the energy stored in the electronic system of the interacting atoms (see fig.1). Since at  $r_0$  there are many crossing levels we have

taken as one, the probability of the particle to go back through the excited state potential  $V_e(r)$ .

The exact shape of  $V_e(r)$  is not known, therefore we have chosen as an ansatz for  $V_e$  the expression

$$V_e(r) = \lambda V_{zBL} + Q(b) \quad \text{with} \quad \lambda = 1 - Q/V_{zBL}(r_0)$$

This particular choice fulfils some basic requirements: a) Makes  $V_e = V_{zBL}$  at  $r=r_0$ , b)  $V_e$  is always higher than the ground state potential and c) with  $r \rightarrow \infty$ ,  $V_e$  goes to the right asymptotic value  $Q(b)$ . Calculations performed with other type of potentials as for example the power law potential  $V(r) \sim r^s$  with  $s = 2, 3$  or  $4$  do not give significant differences in the results described below.

It should be pointed out that the choice of  $V_e$  is some kind arbitrary. However the present state of the theory is not sufficiently well developed to permit, nowadays a better choice.

We are now in condition to calculate the scattering angle  $\theta$  as

$$\theta(\epsilon, b) = \left\{ \frac{\pi}{2} - \int_{r_0}^{\infty} \frac{bdr}{r^2 \sqrt{1 - V_{zBL}/E_{cm} - (b/r)^2}} \right\} \text{incoming path} \quad (4)$$

$$+ \left\{ \frac{\pi}{2} - \int_{r_0}^{\infty} \frac{bdr}{r^2 \sqrt{1 - V_e/E_{cm} - (b/r)^2}} \right\} \text{outgoing path}$$

where  $\epsilon$ ,  $b$  and  $r_0$  have the usual meaning [1].

It can be shown that taking  $V_s(r) = V_{zbl}(r) + Q(b)$  the above expression for the scattering angle can be divided in two parts:

$$\theta(\epsilon, b) = \frac{\theta^{zbl}(\epsilon, b) + \theta^{zbl}(\epsilon', b')}{2} \quad (5)$$

$$\text{where } \epsilon' = \frac{\epsilon}{\lambda} (1 - Q/E_{cm}) \quad b' = \frac{b}{\sqrt{1 - Q/E_{cm}}}$$

$$\text{and } \theta^{zbl}(\epsilon, b) = \pi - 2 \int_{r_0}^{\infty} \frac{bdr}{r^2 \sqrt{1 - V_{zbl}/E_{cm} - (b/r)^2}}$$

This is an essential point in our treatment since it allows us to use for  $\theta$  the magic formula given by Z.B.L. [1] not only for the incoming but also for the outgoing path.

It is easily seen that when  $Q(b)$  goes to zero, then  $\theta = \theta^{zbl}$ , and when  $Q(b)$  reaches its maximum value of  $V^{zbl}(r_0)$  then  $\theta = \frac{\theta^{zbl}}{2}$ . These results clearly show that the correlation between the inelastic and elastic contributions strongly affects the scattering angle  $\theta$ .

In a next step we have calculated the total stopping power for Pb, Au, Cs and Cu implanted in C, taking into account the inelastic effects on the nuclear stopping  $S_n$ . In this calculation we have used the following expression for  $Q(b)$ .

$$D(b) = D_{inner}(b) + Q_v(b)$$

Where  $D_{inner}(b)$  is the energy loss due to inner electron excitation and  $Q_v(b)$  due to the valence electrons. For  $Q_v(b)$  we use the expression proposed by Den and Robinson [9],

$$Q_v(b) = Se^v (2\pi)^{-1} \frac{a^2}{a_u^2} \exp(-\alpha r_0/a_u) \quad (6)$$

where  $Se^v$  is the Z.B.L. electronic cross section  $a_u$  is the universal screening length [1] and  $\alpha$  was taken as 0.5 for the heavy ions and 0.7 for Cu. These  $\alpha$  values were obtained from the best fit of the experimental data and are of the order of magnitude of the value suggested by Den and Robinson [9].

In order to calculate  $D_{inner}(b)$  we have made the following assumptions: a) The electrons that can be promoted are those, which have similar atomic orbital energies. Under this criterion we have selected as candidates the carbon K shell electrons and the N shell electrons of the impinging ions. b) We have taken as  $r_c$  (critical distance of approach) the sum of the separated atomic radii corresponding to the interacting levels. The probability of excitation was taken as 1 whenever the distance of closest approach  $r_0$  was smaller than  $r_c$ . Otherwise this probability was taken as zero.

The corresponding excitation energies and critical distances deduced from ref.[10] are displayed in fig.2. This

is the simplest approach that can be done for heavy ions implanted into light targets, since for these systems is very hard to perform molecular orbital calculations. For the Cu-C collision system the molecular orbital correlation diagram was calculated in the framework of the variable screening model [7]. The excitation energies and critical distances shown in fig.2 were deduced from this diagram. With the  $Q(b)$  values obtained as described above, we were able to calculate the nuclear stopping cross-section  $S_n = \int 2\pi b T(b) db$  through expressions (5) and (2). Then the total stopping power becomes

$$S_T = S_n + S_e \quad \text{with} \quad S_e = S_{einner} + S_{eV}$$

The results of the calculations are displayed in fig.3. The full points represent the experimental data. The lines show the original TRIM [11] calculations and the dashed lines display the TRIM calculations using the present modified  $S_T$  stopping power.

Fig.3 shows that quite a good agreement is attained when the original stopping power is replaced by the one which takes into account correlation effects. This kind of agreement was also achieved for all the other ions (Er, Yb, Eu, Xe, Sn, Kr, Rb and Ga) implanted into Carbon [12].

It should be pointed out that the  $Q_{inner}(b)$  contribution to  $Q(b)$  is of only 30%. Therefore the exact choice of the critical distance and excitation energies do not affect significantly the final  $S_n$  value. In

in addition it should be mentioned that the decrease in  $S_T$  is only achieved when heavy ions are implanted into a light target ( $m_1 \gg m_2$ ) and when  $\epsilon \leq 1$ . This can be seen by transforming equation (3) into the form (in first order of  $D/E_{L_1}$ ):

$$S_T = S_T^{\text{UNCORR.}} - \beta \int 2\pi b db 2Q \left[ \sin^2 \frac{\theta^{zbl}(\epsilon, b)}{2} + g(\epsilon, b) \right]$$

where  $g(\epsilon, b)$  depends only on  $\epsilon$  and  $b$ . For  $\beta \ll 1$  ( $m_1 \ll m_2$ ) the correction vanishes and therefore the correlated stopping power becomes equal to the uncorrelated one.

In summary in the present letter we have shown that the inclusion of the correlation between the elastic and inelastic transfer energy process reduces the total stopping power. This treatment which uses very simple models yields an excellent agreement with the experimental data [2,12]. Finally it should be stressed, that this kind of agreement seems to be hard to achieve by any other physically reasonable assumption e.g. changing the kind of potential or modifying the electronic stopping power as was already tried in references 2 and 12.

#### ACKNOWLEDGMENT

We want to acknowledge, the careful reading of the present letter performed by Dr. F.C. Zawislak.

## REFERENCES

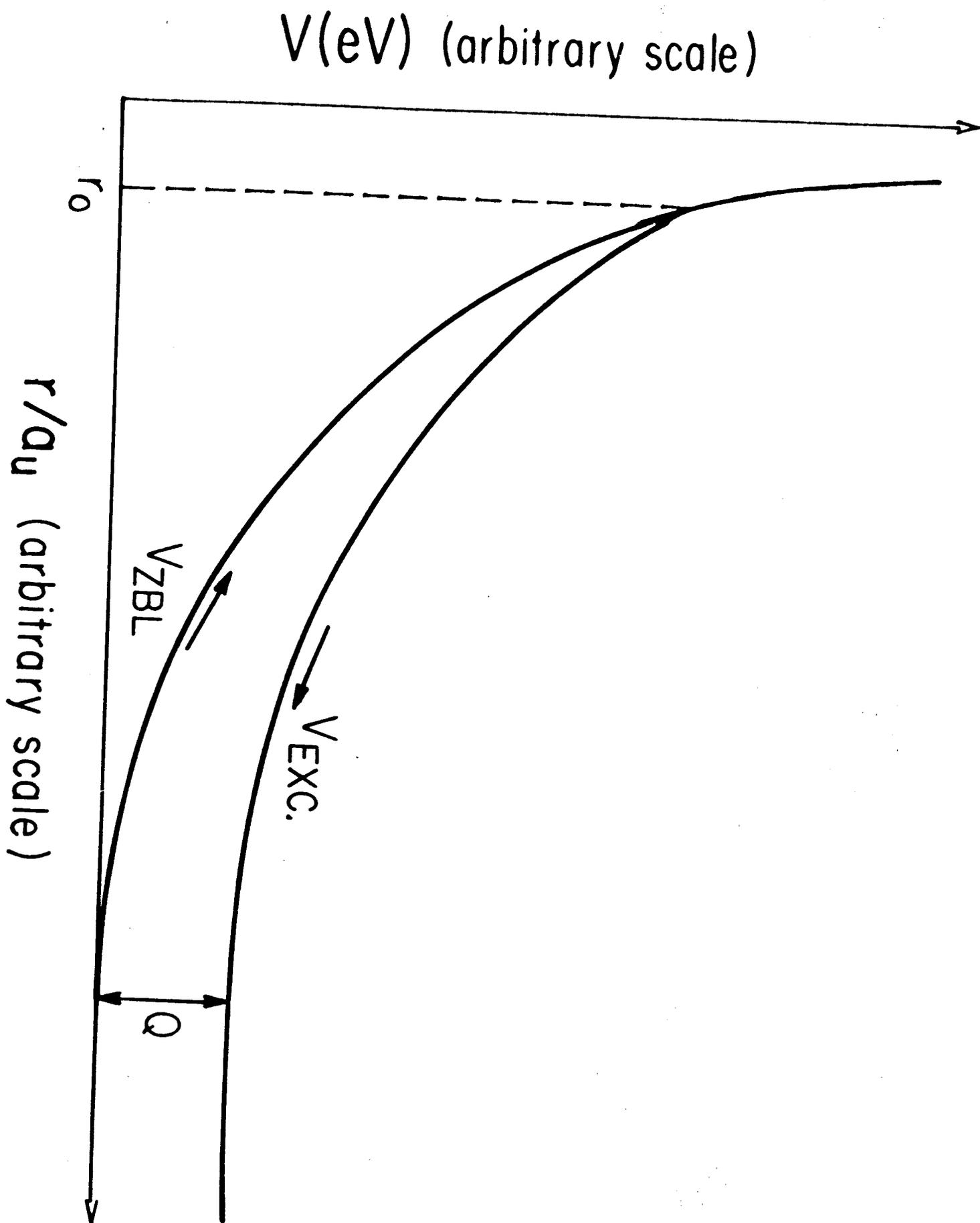
- 1) J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, in: Stopping and Ranges of Ions in Solids, vol.1, ed. J.F. Ziegler (Pergamon Press, New York 1985).
- 2) P.L. Grande, P.F.P. Fichtner, M. Behar and F.C. Zawislak, Nucl. Instr. and Meth. B33 (1988) 122.
- 3) P. Sigmund, Rev. Roum. Phys. 7 (1972) 823.
- 4) J. Lindhard, M. Scharff and H. Schiøtt, Mat. Fys. Medd. Dan Vid Selsk 33 (1963) 14.
- 5) M. Robinson and J. Torrens, Phys. Rev. 9 (1974) 5008.
- 6) J.F. Gibbons, W.S. Johnson and S.W. Mylroie, Projected Range Statistics 2nd edition (Dowden, Hutchinson and Ross Inc., Stroudsburg, P.A. USA 1985).
- 7) U. Fano and W. Lichten, Phys. Rev. Letters 14 (1966) 627. M. Barat and W. Lichten, Phys. Rev. 6 (1972) 211.
- 8) U. Wille and R. Hippler, Physics Report 132 (1986) 129.
- 9) D. Den and M. Robinson, Nucl. Instr. and Meth. 132 (1976) 647.
- 10) J.P. Desclaux, Atomic Data and Nucl. Data Tables 12 (1973) 311.
- 11) J.P. Biersack and L.G. Haggmark, Nucl. Instr. and Meth. 178 (1980) 257.
- 12) P.L. Grande, M. Behar, J.P. Biersack, G. Schiwietz and F.C. Zawislak, to be published.

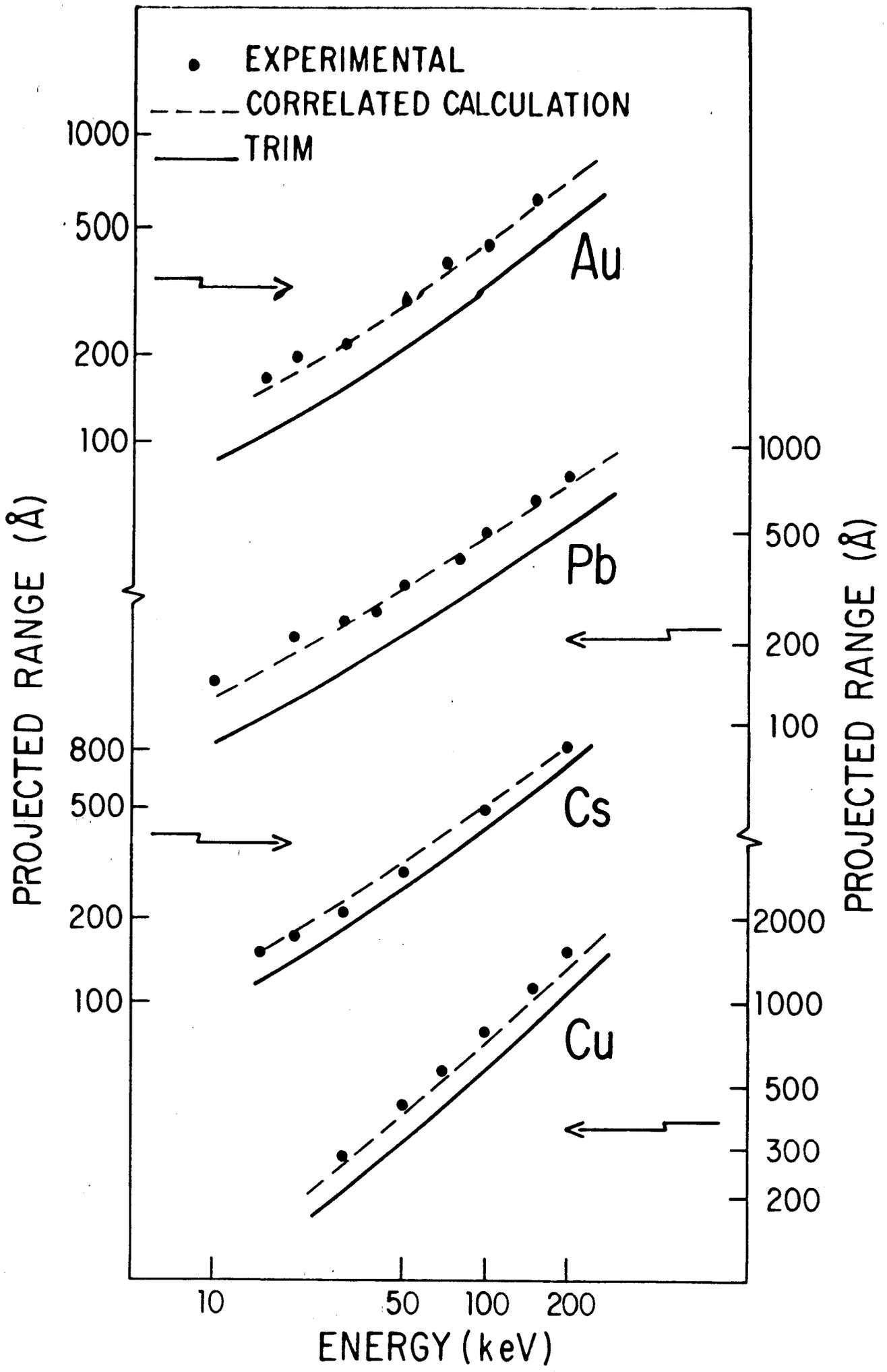
## FIGURE CAPTIONS

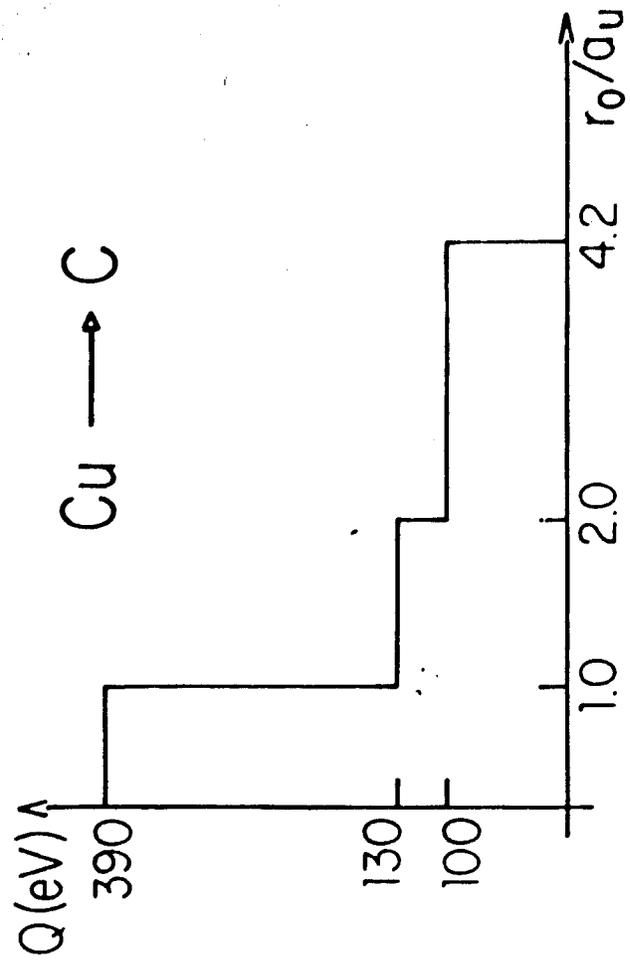
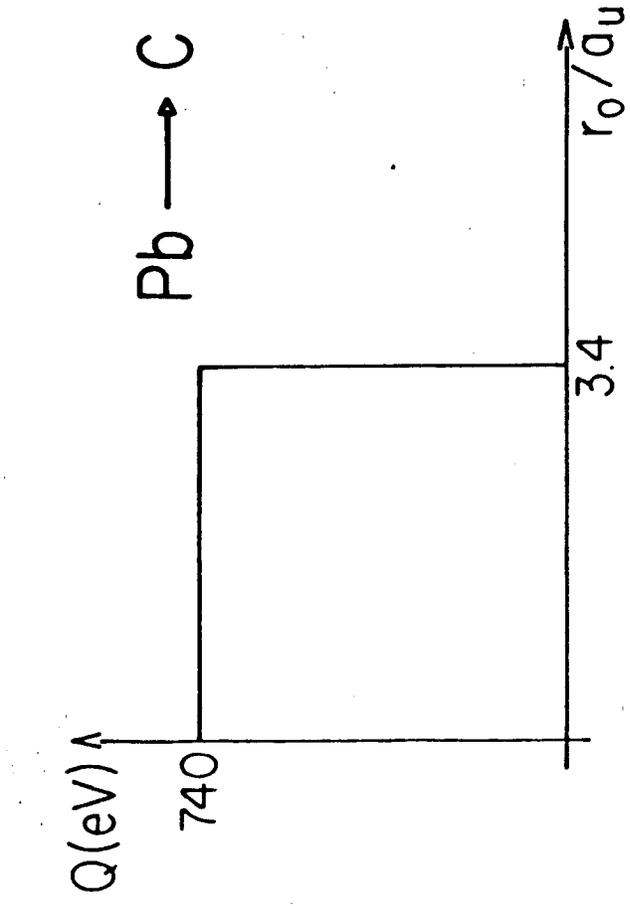
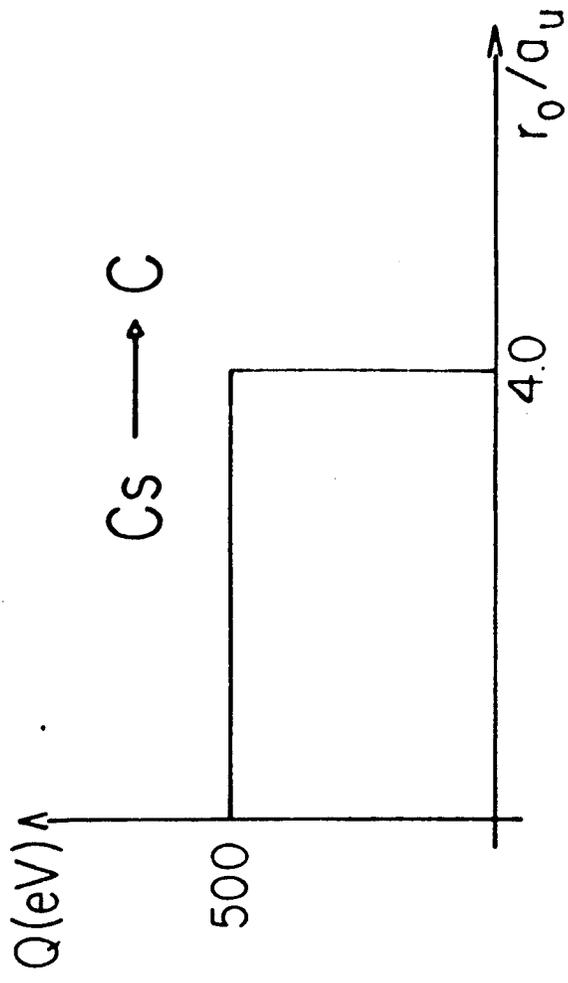
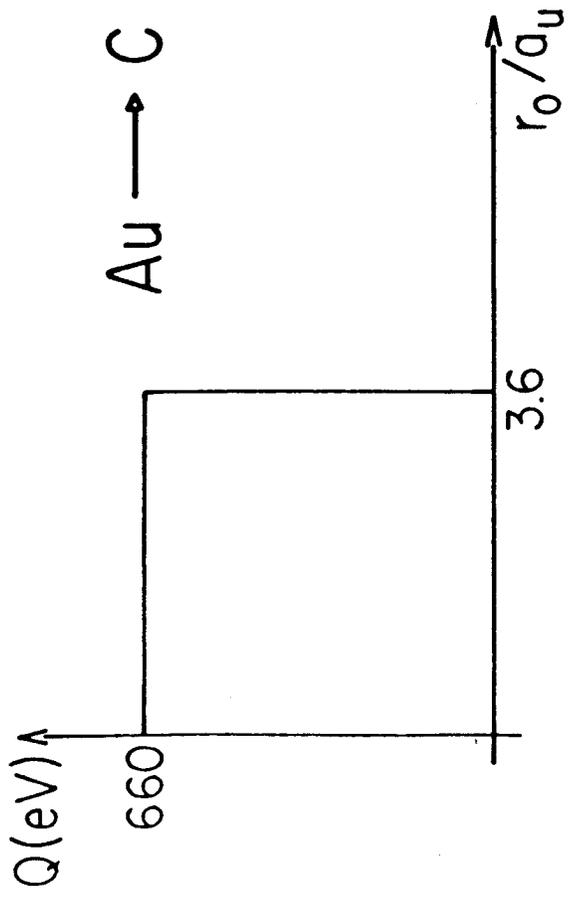
Figure 1: Incoming ground state and outgoing excited potentials for an ion-target system.  $D$  is the energy stored in the electronic system and  $r_0$  is the distance of closest approach.

Figure 2: Inelastic energy loss  $D$  and distance of closest approach  $r_0$  for each ion-carbon combination,  $r_0$  is given in units of Z.B.L. screening length.

Figure 3: The points represents the experimental data for Au, Pb, Cs and Cu implanted into carbon films. Full lines show the original TRIM calculations. The dashed lines are the corresponding results of the present calculations.







## RANGE PARAMETERS OF HEAVY IONS IMPLANTED INTO C FILMS \*

P.L. GRANDE, P.F.P. FICHTNER †, M. BEHAR and F.C. ZAWISLAK

*Institute de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 90049 Porto Alegre, RS, Brazil*

Range profiles of Pb, Yb, Er and Eu implanted into C films at energies from 10 and 200 keV have been determined using the Rutherford backscattering technique. The experimental results are compared with the prediction of Ziegler, Biersack and Littmark: in all the cases the experimental ranges are larger than the theoretical ones, the difference being independent of energy reaching 45% in the projected range  $R_p$  and 100% in the projected range straggling  $\Delta R_p$ .

Depth profile measurements in a variety of projectile-target combinations are very important in the investigation of the interaction potential between the moving ion and the surrounding target particles. During the last few years different groups have performed a systematic study of projected ranges ( $R_p$ ) and projected range stragglings ( $\Delta R_p$ ) for several ionic species implanted into amorphous silicon at energies up to 400 [1-5]. When these data are compared with recent calculations based on the Ziegler, Biersack and Littmark (ZBL) universal potential [6] an overall good agreement ( $\pm 10\%$ ) is achieved. However, for some heavy ions serious discrepancies have been observed at implantation energies lower than 70 keV.

It was suggested that this kind of behaviour should be observed for other nonmetallic targets [3]. Therefore, in order to further test the ZBL predictions, we have undertaken the present experiment, implanting Pb, Bi, Au, Yb, Er and Eu into carbon films and measuring the corresponding  $R_p$  and  $\Delta R_p$  range parameters.

Carbon films of 3000 Å thickness were prepared by evaporation of C onto chemically cleaned silicon at a pressure between  $10^{-6}$  and  $10^{-7}$  Torr. The ions were implanted using the 400 kV HVEE ion implanter of the Institute of Physics, Porto Alegre. The implantations were performed at room temperature, in an energy range from 10 to 200 keV, keeping the beam current densities lower than  $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  in order to avoid excessive heating of the target. The  $R_p$  and  $\Delta R_p$  of the implants were determined via Rutherford backscattering analysis (RBS) using the 800 keV beam of alpha particles ( $^4\text{He}^{2+}$ ) from the implanter. For each implanted target two RBS energy spectra were taken, one

at normal incidence, and the other by tilting the target  $60^\circ$  with respect to the incident beam in order to increase the depth resolution. The energy to depth conversion was done by using the stopping powers from ref. [6]. The experimental and theoretical range evaluations have been both performed using the C film density of  $\delta = 2.266 \text{ g}/\text{cm}^3$  as quoted in ref. [6]. We remark that the relative difference between the theoretical and experimental  $R_p$  and  $\Delta R_p$  results is independent of the assumed density for the C film. The experimental errors of the measured  $R_p$  and  $\Delta R_p$  values are of the order of  $\pm 1.5 \text{ nm}$ . Further details of the experimental procedure and data analysis can be found in ref. [5]. Preliminary results for Bi and Au have been published elsewhere [7].

The experimental range parameters  $R_p$  and  $\Delta R_p$  for Pb, Yb, Er and Eu are displayed in fig. 1 as a function of energy. For comparison, the ZBL theoretical predictions are also shown. The calculations are obtained via the Monte Carlo TRIM code program [8] using as inputs the ZBL universal potential, a new screening length [6], and an improved electronic stopping power derived from the Brandt-Kitagawa theory [9].

Fig. 1 shows that in all the cases the theoretical  $R_p$  values are systematically and significantly lower than the experimental ones. The differences vary from 25% for Eu to 45% for Pb and they are almost constant in all the measured energy ranges. The same behaviour is observed for the projected range stragglings  $\Delta R_p$ , but here the discrepancies are even larger. For example in the Pb case the disagreement reaches more than 100%.

The results described above are at complete variance with what was observed for the Si matrix [5], where the discrepancies between experimental results and ZBL predictions were found only for rather low reduced energy ( $\epsilon \leq 6 \times 10^{-2}$ ). For increasing energies the discrepancies progressively decrease and the agreement between measured and calculated range becomes rather good. In the present case, the deviations are observed

\* Work supported in part by FINEP, CNPq and CAPES.

† Departamento de Energia Elétrica, Escola de Engenharia, UFRGS, 90049 Porto Alegre, Brazil.

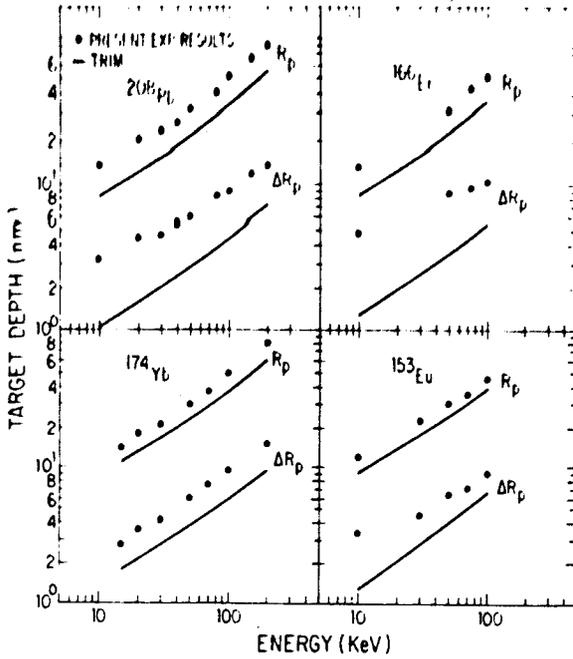


Fig. 1. Comparison of experimental and TRIM calculated projected range  $R_p$  and projected range straggling  $\Delta R_p$  for Pb, Yb, Er and Eu implanted into a carbon film.

for all the measured reduced energy range ( $10^{-2} \leq \epsilon \leq 3 \times 10^{-1}$ ), which turns out to be much higher than in Si. Therefore, the explanation advanced for the Si results [5], based on a potential cut, should not account for the present observations.

More information is gained when our results and the ZBL predictions are presented in terms of reduced

range-energy ( $\rho - \epsilon$ ) coordinates [10], using the new screening length proposed by ZBL.

$$a = \frac{0.8854 a_0}{Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}}$$

In addition to the experimental results, the full lines in fig. 2 show the ZBL calculated ranges for the two extreme cases of Pb and Eu. The scattering of the theoretical  $\rho_p$  values between the two lines is basically due to the electronic stopping power which does not follow scaling properties. Fig. 2 presents two main features. The first one is that the experimental points follow a universal curve. Moreover, this behaviour shows the consistency of our results. The second feature is that the experimental and the theoretical curves are nearly parallel but shifted on the  $\epsilon$  axis by about 60%. This last fact gives us information about how much the ZBL potential should be reduced, in order to account for the results of the present experiment.

The classical orbit equation for two-body central force scattering, in the center-of-mass coordinates is given by:

$$\theta(\epsilon, b) = \pi - 2 \int_{x_0}^{\infty} \frac{b dx}{\left[ 1 - \frac{\phi(x)}{x\epsilon} - \left(\frac{b}{x}\right)^2 \right]^{1/2}}, \quad (1)$$

where  $b$ ,  $x_0$  and  $\epsilon$  have the usual meaning and  $\phi(x)$  is the screening function of the interatomic potential. If  $\phi(x)$  in (1) is replaced by

$$\phi(x) = \frac{\phi^{ZBL}}{C}, \quad (2)$$

$\phi^{ZBL}$  being the universal screening function [6] and  $C$  a constant, then it can easily be shown that:  $\theta(\epsilon, b) =$

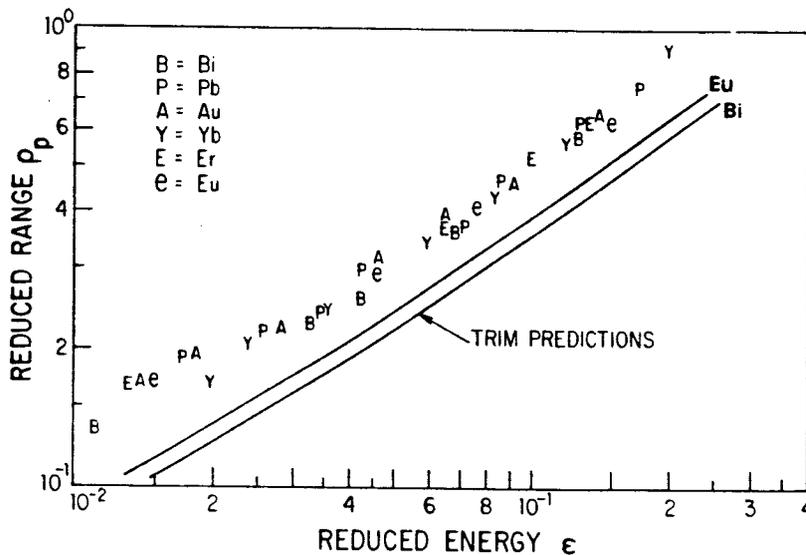


Fig. 2. Our experimental results for various ions plotted in terms of the reduced range-energy variables ( $\rho - \epsilon$ ). The two full lines give the ZBL TRIM calculated ranges for the two extreme cases of Pb (lower line) and Eu (upper line). See text.

$\theta^{ZHI}(C, h)$ , and that the nuclear stopping power  $S_n(\epsilon)$  and the reduced range  $\rho(\epsilon)$  are given by  $S_n(\epsilon) = (1/C)S_n^{ZHI}(C\epsilon)$  and

$$\rho(\epsilon) = \rho^{ZHI}(C\epsilon), \quad (3)$$

$\theta^{ZHI}$ ,  $S_n^{ZHI}$  and  $\rho^{ZHI}$  being, respectively, the scattering angle, the nuclear stopping power and the reduced range when the ZBL potential is used. Then, by comparing expressions (1), (2) and (3) we conclude that a reduction of around 60% in the ZBL potential would bring as a consequence an agreement between the theoretical and experimental results. It should be stressed, however, that in our experiment we have tested only a limited region of the ZBL potential ( $2.0 \leq x \leq 7.0$ ), which corresponds to the present implanted reduced energy range ( $10^{-2} \leq \epsilon \leq 3 \times 10^{-1}$ ). This is a striking feature since it is known that in this reduced energy range the ZBL potential reproduces quite well the experimental results for most of the ion-target combinations.

It is possible that the observed discrepancies are related to the fact that in our work we have studied the range parameters of very heavy ions implanted into a light target. It is not clear if in this condition the free electron gas (FEG) calculations used in the ZBL theory are appropriate. Alternatively, it could also be that the FEG calculations are pertinent but the electron distributions are not taken into account properly.

The present results point to further experimental work with lighter ions implanted into C, and with heavy ions implanted into other light targets, in order to get a systematic picture. Moreover, the results obtained also indicate that further theoretical work should be done.

## References

- [1] S. Kalbitzer and H. Oetzmann, *Radiat. Eff.* 47 (1980) 57.
- [2] F. Besenbacher, J. Böttiger, T. Laursen, P. Loftager and W. Möller, *Nucl. Instr. and Meth.* 170 (1980) 183.
- [3] J. Berthold and S. Kalbitzer, *Phys. Lett.* 91A (1982) 37.
- [4] P.F.P. Fichtner, M. Behar, C.A. Olivieri, R.P. Livi, J.P. de Souza, F.C. Zawislak, D. Fink and J.P. Biersack, *Radiat. Eff. Lett.* 87 (1986) 191.
- [5] P.F.P. Fichtner, M. Behar, C.A. Olivieri, R.P. Livi, J.P. de Souza, F.C. Zawislak, D. Fink and J.P. Biersack, *Nucl. Instr. and Meth.* B28 (1987) 481.
- [6] J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, in: *Stopping and Ranges of Ions in Matter*, vol. 1, ed. J.F. Ziegler (Pergamon Press, New York, 1985).
- [7] P.L. Grande, P.F.P. Fichtner, M. Behar, R.P. Livi, F.C. Zawislak, J.P. Biersack, D. Fink and P. Mertens, *Nucl. Instr. and Meth.* B19/20 (1987) 25.
- [8] J.P. Biersack and L.G. Haggmark, *Nucl. Instr. and Meth.* 174 (1980) 257.
- [9] W. Brandt and M. Kitagawa, *Phys. Rev.* B25 (1982) 5631.
- [10] O.B. Firsov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 34 (1958) 447.

## RANGE PROFILES OF MEDIUM AND HEAVY IONS IMPLANTED INTO $\text{SiO}_2$ \*

P.L. GRANDE, P.F.P. FICHTNER \*\*, M. BEHAR and F.C. ZAWISLAK

*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, C.P. 15051, 91500 Porto Alegre, RS, Brazil*

Received 6 May 1988 and in revised form 11 July 1988

As, Cs, Xe, Eu and Yb have been implanted into  $\text{SiO}_2$  in a typically 10–200 keV energy range. The implanted profiles were analysed using the Rutherford backscattering technique. The obtained projected ranges ( $R_p$ ) and projected range stragglings ( $\Delta R_p$ ) are compared with recent predictions due to Ziegler, Biersack and Littmark. While good agreement is obtained between the theoretical and experimental values of  $R_p$ , significant deviations are found for  $\Delta R_p$ .

### 1. Introduction

Accurate knowledge of ion-implanted range distribution is very important in order to improve the present understanding of atomic collision processes in solids. Recently Ziegler, Biersack and Littmark (ZBL) have calculated projected ranges ( $R_p$ ) and projected range stragglings ( $\Delta R_p$ ) using a new universal interatomic potential and screening length [1], together with an improved electronic stopping power [2]. Range data as predicted by the ZBL calculations are in overall good agreement with most published data [2] for a wide range of implantation energies and for a large set of ion/target combinations. However, there are still cases where the situation is not quite satisfactory: in particular, precise range measurements for a variety of ions ( $29 \leq Z_1 \leq 83$ ) implanted in a Si matrix [3] have shown significant discrepancies between experiment and theory. In fact for Au, Eu and Yb, implanted at energies lower than 70 keV, the measured ranges exceeded the ZBL predictions by more than 50%. The disagreement diminishes by increasing the implanted ion's energy. It seems interesting to test if the above behaviour holds for other systems. In particular silicon dioxide is a good candidate, not only because it is a silicon compound, but also for its wide use in semiconductor technology.

Up to the present there are few systematic range studies performed in  $\text{SiO}_2$  and these are mostly restricted to B [4] and As [5–7] ions. In the first case there is good agreement between experiment and theory, but for As significant disagreements have been found between the previously published data [5–7]. Concerning

heavy ions, systematic range results have been reported only for Hg [8] and show good agreement with the theory.

We have undertaken the present work with two main purposes. The first is to provide systematic and precise range and range straggling measurements for medium and heavy ions implanted into  $\text{SiO}_2$  over a wide range of energies. The second purpose is to check if the discrepancies between experimental results and the ZBL predictions observed for Si are also found in  $\text{SiO}_2$ . For this sake we have implanted Yb, Eu, Cs, Xe and As into  $\text{SiO}_2$  at energies ranging from 10 to 300 keV. Our results of profile measurements for Au and Bi implanted in  $\text{SiO}_2$ , reported in a recent conference [9], are also included in the present discussion.

### 2. Experiment

The  $\text{SiO}_2$  layer was prepared by thermal oxidation of clean silicon wafers. The ions were implanted at room temperature using a 400 kV ion implanter. The beam current densities were lower than  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  in order to avoid excessive heating of the target.

The Rutherford backscattering (RBS) depth analysis was performed with the 800 keV beam of alpha particles ( $\text{He}^{2+}$ ) from the implanter. The backscattered particles were detected by a Si-surface barrier detector, the energy resolution of the electronic system being 16 keV. The detector was kept at an angle of  $160^\circ$  with the direction of the incident analysing beam. For each implanted target two RBS energy spectra were taken, one for normal incidence and the other by tilting the target to an angle of  $+60^\circ$  with respect to the incident beam. With this arrangement the depth resolution was improved by a factor of 2.

For the evaluation of experimental and calculated range distributions we have used  $\rho = 2.3 \text{ g}/\text{cm}^3$  as the

\* Work supported by FINEP, CNPq and CAPES.

\*\* Departamento de Engenharia Elétrica, Escola de Engenharia, UFRGS, 90049 Porto Alegre, Brasil.

density value of SiO<sub>2</sub> [2]. The relative difference between the experimental and theoretical results is independent of the assumed density. The conversion from energy to range profiles was made using the stopping cross section reported by Santry and Werner [10]. These values are in excellent agreement with those extracted from ref. [2] using Bragg's rule.

Data analysis was performed calculating directly from the measured spectra the four moments [ $R_p$ ,  $\Delta R_p$ ,  $\gamma$  (skewness) and  $\beta$  (kurtosis)] of the ion distribution. In all cases the implanted profiles show Gaussian distributions ( $\gamma \approx 0$  and  $\beta \approx 3$ ). As a consequence, the measured range stragglings have been deconvoluted under the assumption that both the energy straggling of He<sup>2+</sup> ions in SiO<sub>2</sub> and the system energy resolution are Gaussian [11]. For energies lower than 30 keV the errors are estimated to be  $\pm 1.5$  nm for both  $R_p$  and  $\Delta R_p$ . At higher energies the main source of error (4%) comes from the stopping power [10]. Other contributions such as electronic stability and statistics were found to be less important.

### 3. Range predictions and results

During the last years several calculations have appeared in the literature trying to improve the nuclear and the electronic stopping power. In this paper we use the universal potential and screening length as obtained by Ziegler and Biersack [1] and the electronic stopping power based on empirical proton stopping powers and on the concept of Brandt and Kitagawa [12]. This potential and stopping power have been used in two

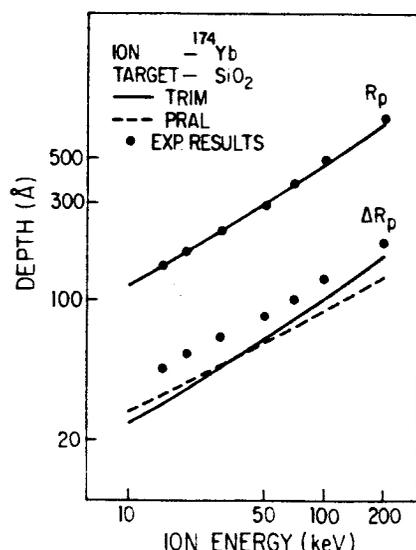


Fig. 1. Present <sup>174</sup>Yb experimental  $R_p$  and  $\Delta R_p$  as compared with the theoretical TRIM and PRAL predictions. Both calculations predict similar  $R_p$  values.

Table 1  
Range parameters determined in the present experiment and compared with the TRIM predictions

Ion	Energy [keV]	Experiment		TRIM	
		$R_p$ [nm]	$\Delta R_p$ (nm)	$R_p$ [nm]	$\Delta R_p$ [nm]
<sup>174</sup> Yb	15	13.7	4.4	13.8	3.0
	20	26.5	5.2	16.3	3.6
	30	20.5	6.4	20.5	4.7
	50	29.0	8.1	29.5	6.4
	70	38.0	9.9	35.5	8.0
	100	49.5	12.5	45.9	10.5
<sup>153</sup> Eu	200	78.3	19.5	73.9	16.5
	10	12.4	3.5	11.0	2.5
	15	16.0	4.3	14.0	3.0
	20	17.6	4.7	16.2	3.6
	30	23.0	6.2	21.1	4.8
	50	32.5	8.2	29.3	6.8
<sup>133</sup> Cs	70	39.1	9.9	36.0	8.5
	100	49.0	12.4	47.2	10.8
	15	12.5	5.0	14.1	3.3
	20	14.5	5.9	16.7	3.9
	30	20.0	8.5	21.8	5.2
	50	28.5	10.6	30.0	7.2
<sup>132</sup> Xe	100	47.9	15.0	50.2	12.7
	200	79.0	26.2	88.9	21.4
	300	116.0	34.0	122.6	30.1
	15	13.0	5.0	13.1	3.1
	20	15.2	6.0	15.4	3.6
	30	20.0	7.7	20.2	4.8
<sup>75</sup> As	50	26.7	9.5	27.8	6.7
	100	46.5	14.2	45.4	10.3
	200	72.3	21.4	78.7	17.2
	300	110.0	31.1	110.0	23.6
	10	10.5	3.4	11.4	3.6
	20	17.0	7.0	18.4	6.0
<sup>75</sup> As	30	23.5	9.0	24.6	8.0
	50	37.5	14.0	36.9	11.3
	70	48.0	18.0	47.9	15.1
	100	65.0	24.0	66.3	20.0
	150	97.5	34.0	96.4	29.0

ways to obtain the  $R_p$  and the  $\Delta R_p$  (i) through the Monte Carlo simulation method (TRIM code [13]); and (ii) using a simple analytical approach obtained from a directional diffusion model (PRAL code [14]).

Table 1 summarizes the results of the present experiment, together with the ZBL TRIM predictions. In addition, figs. 1, 2 and 3 show the experimental  $R_p$  and  $\Delta R_p$  results for Yb, Eu and As together with the TRIM (full line) and PRAL (dashed line) calculations. For  $R_p$  both calculations give nearly the same results (within 10%). However, concerning the  $\Delta R_p$  values they not only differ one from the other, but show different tendencies with increasing energy.

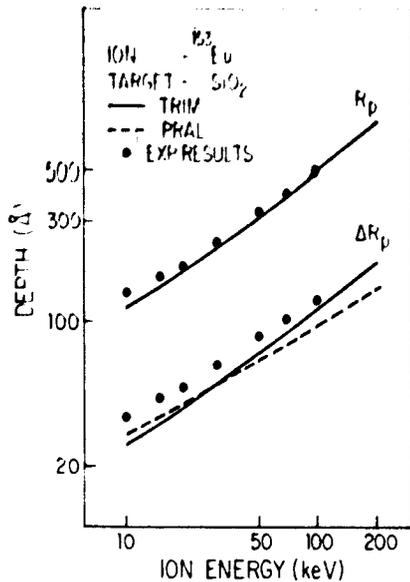


Fig. 2. Present <sup>153</sup>Eu experimental  $R_p$  and  $\Delta R_p$  as compared with the theoretical TRIM and PRAL predictions. Both calculations predict similar  $R_p$  values.

An inspection of table 1 and figs. 1, 2 and 3 shows for Yb, Eu and As that the experimental  $R_p$  values agree quite well with the TRIM ones. There are no systematic deviations and the largest difference between measured and predicted values is of the order of 10%. In particular the low energy data (< 20 keV) of Eu seem to be higher than the predicted values.

Concerning  $\Delta R_p$ , in all the cases the experimental values exceed the TRIM predictions. For Yb, Eu, Cs

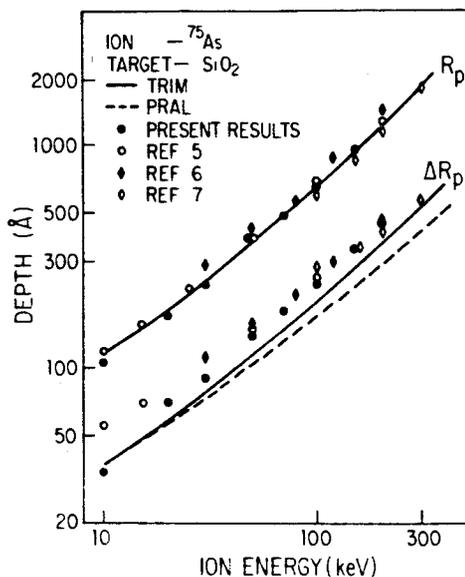


Fig. 3. Present and previous <sup>75</sup>As experimental  $R_p$  and  $\Delta R_p$  values as compared with the TRIM and PRAL theoretical predictions. Both calculations predict similar  $R_p$  values.

and Xe the difference is a function of the energy being of the order of 50% at the lowest energies and decreasing down to typically 20% at higher energies. In the As case, the difference is nearly energy-independent and of the order of 20%. It should be noted that the  $\Delta R_p$  PRAL calculations compare much worse with the experimental results; they are typically 50% lower, as is observed from figs. 1, 2 and 3.

Fig. 3 displays, in addition to our As projected range results, those corresponding to refs. [5-7]. Here again the agreement of the ZBL calculated  $R_p$  values with experiment is reasonable: the data of the various authors are scattered around the TRIM predictions. Similarly as for all the projectiles measured in the present work, the  $\Delta R_p$  data of As taken from the literature also exceed the calculations, the difference reaching up to 50% at low energy (see fig. 3).

#### 4. Discussion

The significant discrepancy between measured and calculated  $R_p$  values obtained at low energy (< 50 keV) for Au, Yb and Eu implanted into amorphous Si [3] is not seen with a SiO<sub>2</sub> matrix. Our previous data for Au implanted into SiO<sub>2</sub> [8] show very good agreement with the calculated  $R_p$ . This is also the case for Yb, while for Eu the difference is much less significant than in the Si case. Moreover we would like to stress that for all the measured projectiles an overall good agreement (less than 10%) between measured and TRIM predicted  $R_p$  values is obtained for energies as low as 20 keV.

The differences between measured and calculated  $\Delta R_p$  values found in the present work are typical of what has already been observed for other ion-target combinations [2,3].

The agreement between the  $R_p$  ZBL predictions and the present results for Au, Ub and Eu implanted in SiO<sub>2</sub> is somewhat surprising. We had expected to observe here deviations similar to those seen previously with a Si host [3]. According to the phenomenological approach used by Fichtner et al. [3] for Si, the agreement between the experimental data and the ZBL calculation is considerably improved when the interatomic Si-projectile potential is cut at the value given by the sum of the ionic radii of the colliding partners ( $V_{ZBL}^{cut}$  approach).

The present results of measured  $R_p$  for various ions implanted in SiO<sub>2</sub> are in good agreement with the TRIM ZBL predictions, showing that here the potential cut procedure is not necessary. In fact we have recalculated the ranges for the case of Au in SiO<sub>2</sub> using a  $V_{ZBL}^{cut}$  potential. The maximum calculated difference in  $R_p$  for  $V_{ZBL}$  and  $V_{ZBL}^{cut}$  is about 5% at 10 keV. This small effect, in opposition to a 30% difference between both predictions for Au in Si (see fig. 4), is due to the large oxygen

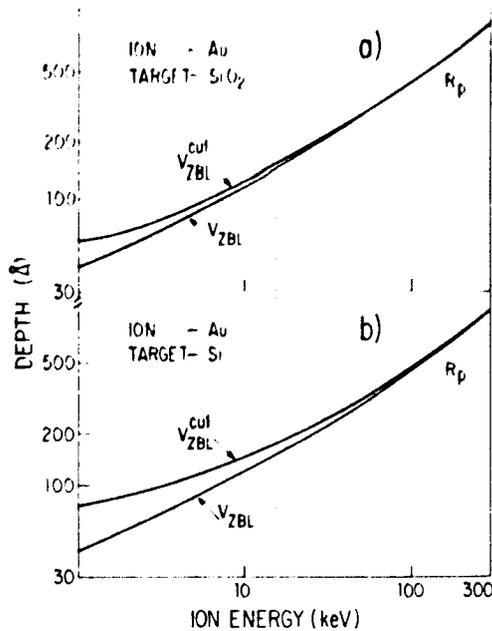


Fig. 4. (a) Theoretical range predictions for Au implanted into SiO<sub>2</sub>.  $V_{ZBL}$  corresponds to the calculations which take into account the universal potential.  $V_{ZBL}^{cut}$  corresponds to the approximation used in ref. [3]. (b) Same as in (a) for Au implanted into Si.

ionic radius [15] causing the  $V_{ZBL}$  oxygen-ion potential to be quite similar to the  $V_{ZBL}^{cut}$  one.

## 5. Conclusions

In a previous paper [9] and in the present one we report systematic range studies of medium and heavy ions implanted into SiO<sub>2</sub> at energies ranging from 10 to 300 keV. The results show that the ZBL calculation reproduces the  $R_p$  values quite well in all the cases and at all the energies without significant deviations. This is not the case for the  $\Delta R_p$  values which are systematically higher than the theoretical predictions.

Our  $R_p$  results in SiO<sub>2</sub> are at variance with what was observed for several heavy ions implanted into Si,

where significant deviations were found at low implantation energies. The different behaviour that we observe for the ranges in SiO<sub>2</sub> targets can be attributed to the presence of oxygen atoms which attenuate the effect caused by the Si-ion interatomic potential.

## References

- [1] J.P. Biersack and J.F. Ziegler, in: Springer Series in Electrophysics, vol. 10, Ion Implantation Techniques, eds. H. Ryssel and H. Glawischnig (Springer, Berlin 1982) pp. 122-156.
- [2] J.F. Ziegler, J.P. Biersack and J. Littmark, in: Stopping and Ranges of Ions in Solids, vol. 1, ed. J.F. Ziegler (Pergamon, New York 1985).
- [3] P.F.P. Fichtner, M. Behar, C.A. Olivieri, R.P. Livi, J.P. de Souza, F.C. Zawislak, J.P. Biersack and D. Fink, Nucl. Instr. and Meth. B28 (1987) 481.
- [4] V. Rybka, V. Hnatowicz, J. Kvitek, J. Vacik and B. Schmidt, Phys. Status Solidi A83 (1984) 165, and refs. therein.
- [5] K. Tsukamoto, Y. Akasaka and K. Horie, Jpn. J. Appl. Phys. 16 (1977) 663.
- [6] F. Jahnel, H. Ryssel, G. Prinke, K. Hoffmann, K. Müller, J. Biersack and R. Henkelmann, Nucl. Instr. and Meth. 182/183 (1981) 223.
- [7] J. Nakata and K. Kajiyama, Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1952) 1363.
- [8] Ke-Ming Wang, Xi-Ju Liu, Yi-Hua Wang, Ji-Tian Liu, Hai-Yan Guo and Bo-Rong, Phys. Lett. A125 (1987) 399.
- [9] P.L. Grande, P.F.P. Fichtner, M. Behar, R.P. Livi, F.C. Zawislak, J.P. Biersack, D. Fink and P. Mertens, Nucl. Instr. and Meth. B19/20 (1987) 25.
- [10] D.C. Santry and R.D. Werner, Nucl. Instr. and Meth. B14 (1986) 169.
- [11] W. Chu, J.W. Mayer and M.A. Nicolet (eds.), Backscattering Spectrometry (Academic Press, New York, 1988).
- [12] W. Brandt and M. Kitagawa, Phys. Rev. B25 (1982) 5631.
- [13] J.P. Biersack and L.G. Haggmark, Nucl. Instr. and Meth. 174 (1980) 257.
- [14] J.P. Biersack, Z. Phys. A305 (1982) 95.
- [15] R.C. Weast (ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 56th ed. (CRC Press, Cleveland, 1975).

## PROJECTED RANGES AND RANGE STRAGGLINGS OF Au AND Bi IMPLANTED INTO CARBON FILMS AND INTO SiO<sub>2</sub>\*

P.L. GRANDE, P.F.P. FICHTNER, M. BEHAR, R.P. LIVI and F.C. ZAWISLAK

*Instituto de Física, UFRGS, 90049 Porto Alegre, Brazil*

J.P. BIRSACK, D. FINK and P. MERTENS

*Hahn-Meitner-Institut, D-1000 Berlin, FRG*

Range profiles of <sup>197</sup>Au and <sup>209</sup>Bi implanted in C and in SiO<sub>2</sub> at energies from 10 to 400 keV, have been determined using the Rutherford backscattering analysis. Recent Monte Carlo TRIM code profile calculations are compared with the experimental results: i) the Bi ranges in both C and SiO<sub>2</sub> substrates are reproduced, within 10%, by the calculation, ii) for Au the experimental ranges are longer than the predictions, the discrepancy reaching 70% at 15 keV in the C substrate.

### 1. Introduction

During the last few years we have performed precise range ( $R_p$ ) and range straggling ( $\Delta R_p$ ) measurements for several ionic species implanted into amorphous silicon at energies from 10 to 400 keV. The major aim of this work was to test the theoretical prediction developed by Biersack and Ziegler. In their approach they have used a new universal potential and screening length and an improved electronic stopping power [1]. The profile calculations have been done via the Monte Carlo simulation using the TRIM code [2]. The comparison between theory and our experimental results shows that there is an overall good agreement within  $\pm 10\%$  for the <sup>69</sup>Ga, <sup>79</sup>Br, <sup>85</sup>Rb, <sup>106</sup>Pd, <sup>120</sup>Sn, <sup>133</sup>Cs and <sup>209</sup>Bi ranges. However, for <sup>153</sup>Eu, <sup>174</sup>Yb and <sup>197</sup>Au ions implanted at low energies, the measured ranges exceed the calculated values by as much as 60% for Au and around 30% for Yb and Eu ions [3,4]. It was also observed that the disagreement between experiment and theory decreases at increasing energy vanishing at about 70 keV for all the three cases.

The present contribution is an extension of our work investigating other nonmetallic targets. Here we report range studies of <sup>209</sup>Bi and <sup>197</sup>Au implanted in C and SiO<sub>2</sub> films at energies from 10 to 400 keV. The obtained experimental  $R_p$  and  $\Delta R_p$  are also compared with the predictions of ref. [1].

\* Work supported in part by FINEP, CNPq and CAPES (Brazil).

### 2. Experimental results

The carbon films were made at the HMI-Berlin by evaporating C onto chemically cleaned quartz at a pressure of  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  Torr. The SiO<sub>2</sub> layers were prepared at the Institute of Physics, Porto Alegre by thermal oxidation of clean silicon wafers. The Bi and Au ions were implanted using a 400 keV HVEE ion implanter, at room temperature. The energy range of the implantations was between 10 and 400 keV for Bi and 15 and 400 keV for Au, keeping the beam current densities lower than  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

The Rutherford backscattering depth analysis was performed with an 800 keV beam of alpha particles ( $\text{He}^{2+}$ ) from the implanter. The backscattered alpha particles were detected by a Si-surface barrier detector, and the energy resolution of the electronic system was 15 keV. For each implanted sample, two RBS energy spectra were collected. One for normal incidence, a second by tilting the target to an angle of  $70^\circ$  with respect to the incident beam (tilted geometry). In this way, the depth resolution was considerably improved, being of the order of 8 nm for C films. Up to 50 keV the quoted  $\Delta R_p$  values (see table 1) were the ones measured only at the tilted geometry being nevertheless affected by somewhat large errors ( $\approx 50\%$ ).

In our experimental range evaluation as well as for the theoretical TRIM code calculations, we have used the density of the C film to be  $\delta = 2.266 \text{ g}/\text{cm}^3$  as quoted in ref. [6]. It is important to mention that the relative difference between the theoretical and experi-

Table 1  
Experimental range parameters for  $^{209}\text{Bi}$  and  $^{197}\text{Au}$  implanted into C and  $\text{SiO}_2$ . Typical range errors are  $\pm 1.5$  nm.

Ion	Energy (keV)	C		$\text{SiO}_2$	
		$R_p$ (nm)	$\Delta R_p$ (nm)	$R_p$ (nm)	$\Delta R_p$ (nm)
$^{209}\text{Bi}$	10	10.2	1.6	9.4	2.4
	15	12.5	2.4	11.2	2.6
	20	-	-	14.0	3.0
	30	18.9	3.0	18.5	4.2
	50	27.0	4.0	26.0	6.2
	70	30.7	4.5	34.5	6.5
	100	37.0	6.5	39.5	11.5
	150	51.0	9.5	-	-
	200	-	-	65.5	12.5
250	65.0	12.0	-	-	
400	-	-	115.0	27.2	
$^{197}\text{Au}$	15	18.0	2.0	13.5	3.5
	20	19.7	2.5	14.2	4.2
	30	22.0	3.4	20.0	5.0
	50	31.5	4.2	31.5	6.6
	70	35.0	5.0	36.5	8.0
	100	39.0	6.8	46.9	9.6
	150	50.0	9.5	-	-
	200	-	-	70.0	15.0
	250	72.0	13.0	-	-
400	-	-	123.0	25.0	

mental  $R_p$  and  $\Delta R_p$  values is independent of the assumed density for the carbon film.

The profile for the ions implanted into the  $\text{SiO}_2$  film was evaluated assuming the validity of the Bragg's rule of stopping power additivity. The stopping cross sections for O and Si are from ref. [6] (page 228) and the obtained values for  $\text{SiO}_2$  are in excellent agreement (2%) with experimental results reported recently [7].

The results of the present experiment are shown in table 1. Typical errors for the  $R_p$  values are estimated to be  $\pm 1.5$  nm. Figs. 1 and 2 show the comparison of the experimental results with the Monte Carlo TRIM code theoretical predictions [1]. Alternatively for the C substrate we also show in figs. 1 and 2 the obtained ranges via an analytical calculation using the same universal potential (program PRAL [8]). Both calculations give practically the same range values showing a small difference of about 10% for Bi at low energy, between 10 and 30 keV.

### 3. Discussion

An inspection of fig. 1 shows that for  $^{209}\text{Bi}$  implanted into  $\text{SiO}_2$  and C, the agreement between the

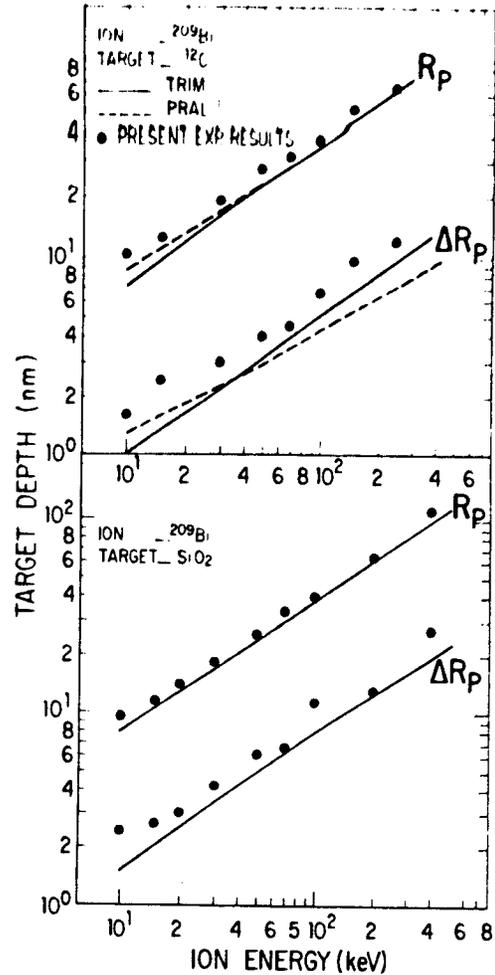


Fig. 1. Comparison of experimental and calculated range and range straggling for  $^{209}\text{Bi}$  implanted in  $^{12}\text{C}$  and  $\text{SiO}_2$ . The lines represent theoretical predictions (see text).

predicted and measured  $R_p$  values is reasonable; nevertheless the tendency of the experimental data is to give larger ranges, especially in the case of C substrate. Concerning the  $\Delta R_p$  values the experimental results give systematically larger range stragglings in both substrates.

As is displayed in fig. 2, the low energy data for Au in C substrate show a very large disagreement with the predictions. At 15 and 20 keV the measured ranges of Au in C are about 70% longer than the theoretical predictions. With increasing energy the difference diminishes, vanishing at around 100 keV, and for higher energies the agreement is quite good. Similarly as for Bi, the experimental results for range stragglings are also higher than the predicted ones.

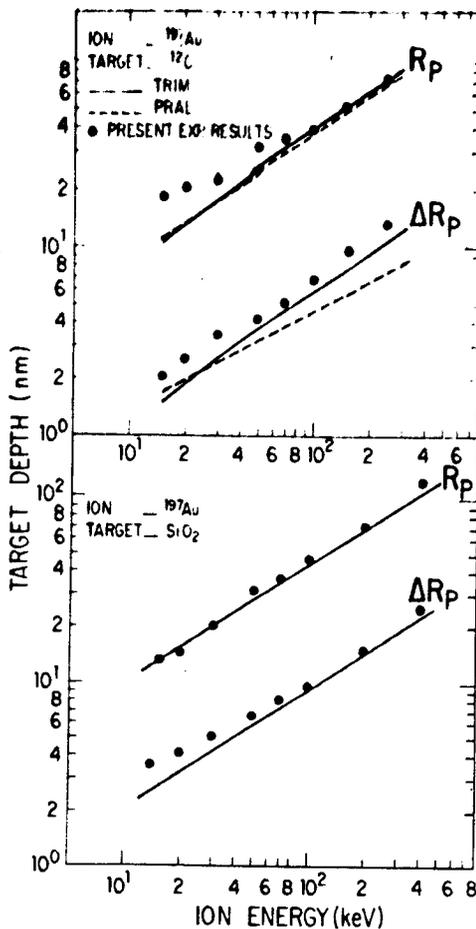


Fig. 2. Comparison of experimental and calculated range and range straggling for  $^{197}\text{Au}$  implanted in  $^{12}\text{C}$  and  $\text{SiO}_2$ . The lines represent theoretical predictions (see text).

In summary, our measured  $R_p$  values for Bi implanted into C and  $\text{SiO}_2$  films, and Au into  $\text{SiO}_2$ , are in agreement with the theoretical predictions for all the implanted energy range. On the other hand the results of Au implanted into C are not reproduced by the calculations showing large disagreement in ranges at low energy.

Previous measurements of ranges of  $^{10}\text{B}$  and  $^{75}\text{As}$  implanted in  $\text{SiO}_2$  [9] have been also compared with the theoretical predictions of ref. [1]. The  $R_p$  and  $\Delta R_p$  of  $^{10}\text{B}$  for energies between 30 and 210 keV agree very well with the calculations. On the other hand, the  $^{75}\text{As}$  data give both  $R_p$  and  $\Delta R_p$  20 to 30% larger than the predictions. The profiles of 120 keV Bi and Au in C

were also measured previously [10] and are in agreement with our data and calculations shown in figs. 1 and 2.

It is interesting to point out that for Bi and Au implanted into amorphous Si, a similar kind of behaviour as the one reported here was previously observed. That is, while the Bi experimental projected ranges agree quite well with the theory, for Au implanted at low energies large discrepancies were observed [5]. By measuring range profiles of other ionic species implanted into Si, a systematic behaviour was observed. This behaviour was quite well reproduced when in the theoretical calculations the atomic radius of the implanted ions was replaced by the ionic one [11].

The results of the present experiment does not allow us to give a tentative explanation. The observed disagreement between the experimental results and the theoretical predictions show different behaviour for each ion-target combination. Therefore, in order to trace out a systematic trend, additional experiments carried with ions of lower Z implanted into C and  $\text{SiO}_2$  films are presently under progress.

## References

- [1] J.P. Biersack and J.F. Ziegler, in: Springer Series in Electrophysics, vol. 10: Ion Implantation Techniques, eds., H. Ryssel and H. Glawischnig (Springer, Berlin, 1982) pp 122-156.
- [2] J.P. Biersack and L.G. Haggmark, Nucl. Instr. and Meth. 174 (1980) 257.
- [3] P.F.P. Fichtner, M. Behar, C.A. Olivieri, R.P. Livi, J.P. de Souza, F.C. Zawislak, D. Fink and J.P. Biersack, Radiat. Eff. Lett. 87 (1986) 191.
- [4] P.F.P. Fichtner, M. Behar, C.A. Olivieri, R.P. Livi, J.P. de Souza, F.C. Zawislak, D. Fink and J.P. Biersack, Nucl. Instr. and Meth. B15 (1986) 58.
- [5] M. Behar, P.F.P. Fichtner, C.A. Olivieri, J.P. de Souza, F.C. Zawislak and J.P. Biersack, Nucl. Instr. and Meth. B6 (1985) 453.
- [6] J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, in: The Stopping and Range of Ions in Solids, vol. 1, ed., J.F. Ziegler, (Pergamon, New York, 1985).
- [7] D.C. Santry and R.D. Werner, Nucl. Instr. and Meth. B14 (1986) 172.
- [8] U. Littmark and J.P. Ziegler, Phys. Rev. A23 (1981) 64.
- [9] F. Jahnel, H. Ryssel, G. Prinke, K. Hoffmann, K. Müller, J.P. Biersack and R. Henkelmann, Nucl. Instr. and Meth. 182/183 (1981) 223.
- [10] D.C. Santry, R.D. Werner and O.M. Westcott, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-26 (1979) 1331.
- [11] P.F.P. Fichtner et al. to be published.

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 00 (1990) NIB0929K  
North-Holland, Amsterdam

## RANGE PARAMETERS OF HEAVY IONS IMPLANTED INTO Be FILMS \*

P.L. GRANDE, M. BEHAR, J.P. BIRSACK \*\* and F.C. ZAWISLAK

Instituto de Física, UFRGS, 91500 Porto Alegre, RS, Brasil

Range profiles of Bi, Pb, Eu, Cs and Cu implanted into Be films at energies from 20 to 300 keV, have been determined using Rutherford backscattering analysis. Comparison of the experimental results with the Monte Carlo TRIM calculations shows: (1) the Bi, Pb and Cu ranges in Be are larger than the predicted ones, the discrepancies being about 25%, (2) the Eu, Cs and Rb ranges are reproduced quite well by the calculations.

### 1. Introduction

The experimental ion range distribution data are of current interest both for testing theoretical models as well as for many important applications in metallurgy, semiconductor technology, etc. With this aim, during the last years, different groups have performed systematic studies of range parameters in implanted systems [1-4]. On the other hand, Ziegler and Biersack [5] proposed a universal potential which, together with an improved semiempirical electronic stopping power [6], is used to predict range profile parameters of implanted ions. The projected ranges ( $R_p$ ) and range stragglings ( $\Delta R_p$ ) as predicted by Ziegler, Biersack and Littmark (ZBL) are in overall good agreement with most of the published data, for a wide range of implantation energies and for a large set of ion-target combinations [6].

However, very recent range measurements performed in C films have shown large discrepancies with the ZBL predictions. In fact, for Pb, Bi, Au, Yb, Er, Eu and Cu [7,8] implanted into C films, it was found that the experimental  $R_p$  values exceed the theoretical ones by as much as 40% (for the Pb case) and, on average, around 30% for the other ions. The differences are independent of the implantation energy, which typically covers the 10-300 keV energy range. This last feature is very striking, because it is known that, above 50 keV, the ZBL calculations reproduce quite well the experimental range results for the most of the ion-target combinations.

It was suggested [7] that the observed discrepancies are typical of a situation where heavy ions are implanted into a light target. In this case, the nuclear stopping power and the scattering angles would be

strongly affected by inelastic collisions [9] giving as a result a significant increase in the projected ranges.

We have undertaken the present experiment in order to test if the above discrepancies are a general characteristic of heavy ion-light substrate combinations or if this is a particular case. With this purpose we have chosen Be film targets on which  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{85}\text{Rb}$  and  $^{63}\text{Cu}$  have been implanted in an energy range which spans 20-300 keV the range. The depth profile analysis and the subsequent range parameter determination have been obtained via Rutherford backscattering spectroscopy.

### 2. Experimental procedure and data analysis

Be films, 3000 Å thick, were prepared by evaporation of Be onto chemically cleaned silicon wafers at a pressure between  $10^{-6}$  and  $10^{-7}$  Torr. The Be films were implanted with Pb, Bi, Eu Cs and Rb ions in the 20-300 keV energy range. The implantations were done using the 400 kV Ion Implanter of the Institute of Physics, Porto Alegre. The implantations were performed at room temperature keeping the beam current densities lower than  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  in order to avoid excessive heating of the target.

The implanted profiles were obtained via the Rutherford backscattering technique (RBS) using the 760 keV beam of  $\alpha$ -particles from the implanter. The  $\alpha$ -particles were detected with a Si detector placed at  $160^\circ$  with respect to the incident beam. The energy resolution of the electronic system was 14 keV. Two RBS energy spectra were taken for each implanted target, one at normal incidence angle and the other by tilting the target  $60^\circ$  with respect to the incident beam in order to increase the depth resolution. Further details of the experimental procedure and data analysis can be found in ref. [1]. A typical RBS spectrum taken at the normal incidence geometry is shown in fig. 1. In ad-

\* Work supported in part by FINEP, CNPq and Capes.

\*\* On leave from Hahn-Meitner-Institut, D-1000 Berlin, FRG.

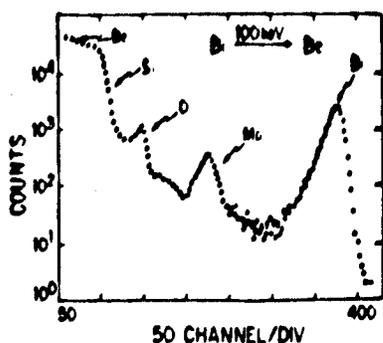


Fig. 1. 760 keV  $\alpha$ -particle RBS spectrum of 100 keV Bi implanted into Be film. The Mo and O impurities are 0.1% and 7%, respectively.

dition to the Bi implanted peak, the film also contains O (~7%) and about 0.1% of Mo both introduced during the film evaporation. These impurities were taken into account in the theoretical predictions as well as in the calculation of the  $\alpha$ -particle stopping power. These contributions modify the original results by less than 3%.

The energy spectra were converted into depth profiles using the alpha stopping power in Be as given by ZBL [6]. The theoretical and experimental range evaluations have both been performed using the Be density of  $\rho = 1.8 \text{ g/cm}^3$  [6]. It should be stressed that the relative difference between the theoretical and experimental range parameters is independent of the assumed density for the Be film.

The Bi, Pb, Eu and Cu implanted profiles of fig. 3 clearly show a pronounced tail toward the bulk. This feature should be attributed to the polycrystalline nature of the target which led the implanted ions to perform channeling through the grains. This channeling is almost negligible for the 20–50 keV implantations but noticeable for higher energies. Therefore, the usual two-moments treatment, i.e. projected range and range straggling, is meaningless when comparing the experimental results with the predicted ones. Instead, we have determined directly the position of the most probable range  $R_m$  (i.e. the maximum of the distribution), which is, according to Hautala et al. [13], rather insensitive to polycrystalline target structures. In addition, we have chosen the full width half-maximum (FWHM) to further characterize the ion distribution.

The main source of error turned out to be the uncertainty in the used stopping power, which is of the order of 4% [10]. Other contributions such as electronic instability and statistics were found less important. This means that the uncertainties in the measured  $R_m$  and FWHM are of the order of 1.5 nm for lower-energy implantations and typically of 5% for energies higher than 50 keV.

### 3. Range predictions and results

During the past years several calculations of implanted profiles have appeared in the literature. In this paper we use the universal potential and screening length as obtained by Ziegler and Biersack [6] and the electronic stopping power based on the concept of effective charge of Brandt and Kitagawa [11]. The potential and stopping power have been used as an input into a Monte Carlo simulation code TRIM [12] (version 1987) in order to obtain the range parameters. The TRIM results have been convoluted with the detector resolution and the straggling of the  $\alpha$ -particles under the assumption that both are Gaussian [14]. Then, for each implanted energy, we have obtained directly the  $R_m$  and the FWHM.

In fig. 2 are shown typical experimental depth profiles, the corresponding TRIM histograms and TRIM convoluted results. Fig. 3 shows a comparison between the experimental and TRIM-convoluted results for Pb, Bi, Eu and Rb. The experimental  $R_m$  and FWHM, together with the respective TRIM-calculated values, are summarized in table 1.

An inspection of table 1 and fig. 3 shows that for Pb, Bi, Cu there is a marked difference between the experimental and the calculated  $R_m$  values, the measured values always being larger than the theoretical ones. The difference is almost energy-independent and on average is 32% for Pb, 28% for Bi and 20% for Cu. However, for Eu, Cs and Rb there is agreement, within the experimental errors, between the measured values and the TRIM predictions.

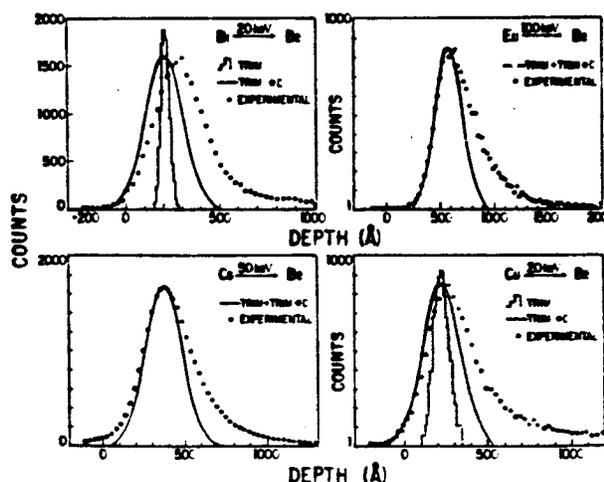


Fig. 2. Depth profiles of Bi, Eu, Cs and Cu implanted into Be film. Full points represent the experimental data, histogram the TRIM calculated profile, full lines the TRIM result convoluted with the detector resolution and straggling of the  $\alpha$ -particles.

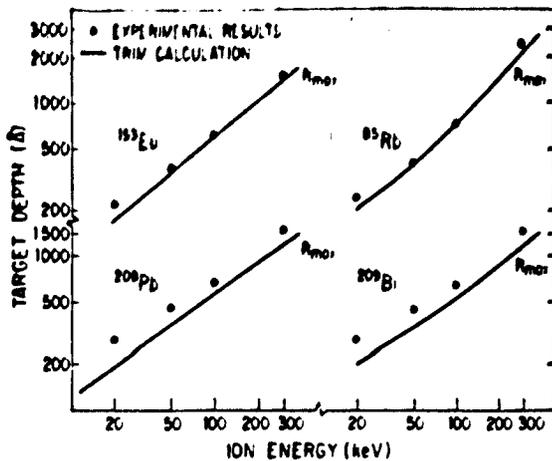


Fig. 3. Comparison of experimental and TRIM-calculated most probable ranges  $R_{max}$  ( $R_m$  in text) for Eu, Pb, Rb and Bi implanted into Be.

Concerning the FWHM, in all the cases the experimental values exceed the TRIM predictions. The differences range from 20-30% for the lowest energies, up to 60% for the highest. As was mentioned before, all the experimental spectra show a tail toward the bulk. This

tail is due to channeling through the polycrystalline structure of the target. The channeling is almost negligible for the lowest-energy implantations and becomes noticeable with increasing energy. Therefore, the energy dependence of the FWHM theoretical-experimental disagreement can be attributed in principle to channeling effects. For this reason, we are not going to further analyze this subject.

4. Discussion and conclusion

It is known that the range data as predicted by the ZBL calculations are in overall good agreement with most published experimental results [6] for a wide range of implantation energies and for a large set of ion-target combinations.

The results of the present experiment show that for Pb, Bi and Cu there are significant discrepancies between experimental  $R_m$  values and TRIM predictions. These deviations are energy-independent in the 20-300 keV implantation energy range. On the other hand, for Eu, Cs and Rb, the measured  $R_m$  values agree (within experimental error) with the theoretical ones. These

Table 1  
Range parameters of the ions implanted into Be films determined in the present experiment and compared with TRIM predictions

Ion	Energy [keV]	Experiment		TRIM		TRIM convoluted	
		$R_m$ [Å]	FWHM [Å]	$R_m$ [Å]	FWHM [Å]	$R_m$ [Å]	FWHM [Å]
Bi	20	280	300	200	52	200	231
	50	450	370	335	96	335	240
	100	650	440	530	160	530	270
	300	1420	900	1160	342	1160	400
Pb	20	280	290	204	54	204	232
	50	450	360	330	96	330	240
	100	630	380	520	154	520	270
	300	1450	870	1160	335	1160	400
Eu	20	220	236	200	65	200	240
	50	365	370	350	125	350	250
	100	600	400	570	200	570	270
	300	1500	1030	1390	375	1390	430
Cs	20	200	300	200	68	200	240
	50	360	370	370	140	370	260
	100	600	490	610	210	610	300
	300	1520	1000	1520	440	1520	500
Rb	20	240	300	210	100	210	252
	50	400	470	400	200	400	300
	100	720	560	740	290	740	361
	300	2350	1600	2035	850	2035	950
Cu	20	260	350	220	111	220	260
	50	570	520	460	240	460	428
	100	1050	900	850	370	850	440

features have already been observed when the same ions were implanted into carbon film. In this case, large deviations were found for Pb, Bi and Cu and good agreement for Cs and Rb [7,8]. The Eu results seem to be an exception to this picture, since for a C target we have observed 20% of disagreement, while in the present case this is reduced to less than 10%.

It should be mentioned that for all the ion-Be combinations, the contribution of the electronic stopping ( $S_e$ ) is about 12%. Exceptions are Rb and Cu, where  $S_e$  is 17% and 25% of the total stopping power. These numbers strongly suggest that the experimental-theoretical discrepancies are not only related to the electronic energy process, but to other effects not properly taken into account by the theory.

In summary, our measured range profiles for a variety of ions in Be films show, for some ions (Bi, Pb and Cu), large disagreements with the ones predicted by ZBL. These results, together with the carbon data, indicate that the ZBL calculations are not sufficiently accurate for very light targets implanted with heavy ions in the energy range of 10–300 keV.

It is interesting to point out that the discrepancies observed in carbon films were removed by including correlation effects between the inelastic and elastic processes. Therefore we have calculated the transferred energy to the target atom during a binary collision in a general way, i.e. the transferred energy to the target atom is modified in the presence of electronic and ionization processes. These modifications reduce the elastic energy loss during the ion's slowing down and increase the projected range of the ion. As a consequence of this treatment, for C film [9] good agreement has been attained between the measured and calculated

values [9]. Following this procedure, calculations are in progress in order to check if this approach can account for the observed discrepancies between the original ZBL calculations and the present results in Be substrates.

#### References

- [1] P.F.P. Fichtner, M. Behar, C.A. Olivieri, R.P. Livi, J.P. de Souza, F.C. Zawislak, D. Fink and J.P. Biersack, Nucl. Instr. and Meth. B28 (1987) 481.
- [2] S. Kalbitzer and H. Oetzmann, Radiat. Eff. 47 (1980) 57.
- [3] F. Besenbacher, J. Böttiger, T. Laursen, P. Loftager and W. Möller, Nucl. Instr. and Meth. 170 (1980) 183.
- [4] J. Jahnel, H. Ryssel, G. Prinke, K. Hoffmann, K. Müller, J.P. Biersack and R. Henkelmann, Nucl. Instr. and Meth. 182/183 (1981) 223.
- [5] J.P. Biersack and J.F. Ziegler, in: Springer Series in Electrophysics, vol. 10: Ion Implantation Techniques, eds. H. Ryssel and H. Glawischnig (Springer, Berlin, 1982) pp. 122–156.
- [6] J.F. Ziegler and J.P. Biersack and U. Litmark, in: Stopping and Ranges of Ions in Solids, vol. 1, ed. J.F. Ziegler (Pergamon, New York, 1985).
- [7] P.L. Grande, P.F.P. Fichtner, M. Behar and F.C. Zawislak, Nucl. Instr. and Meth. B33 (1988) 17.
- [8] P.L. Grande, private communication.
- [9] J.P. Biersack, P.L. Grande, M. Behar and G. Schiwietz, to be published.
- [10] D. Santry and R. Werner, Nucl. Instr. and Meth. 178 (1980) 523.
- [11] W. Brandt and M. Kitagawa, Phys. Rev. B25 (1982) 5631.
- [12] J.P. Biersack and L.G. Haggmark, Nucl. Instr. and Meth. 174 (1980) 257.
- [13] M. Hautala, Nucl. Instr. and Meth. 218 (1983) 799.
- [14] W. Chu, J.W. Mayer and M.-A. Nicolet, Backscattering Spectrometry (Academic Press, New York, 1978).

RANGE AND THERMAL BEHAVIOUR STUDIES OF AU AND BI IMPLANTED  
IN THE AZ1350 PHOTORESIST

M. Behar<sup>1</sup>, R.B. Guimarães<sup>2</sup>, P.L. Grande<sup>3</sup>, L. Amaral<sup>1</sup>, J.P.  
Biersack<sup>3</sup>, D. Fink<sup>3</sup>, J.R. Kaschny and F.C. Zawislak<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91500 Porto Alegre, RS, Brasil

<sup>2</sup> Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, 24001 Niterói, RJ, Brasil

<sup>3</sup> Hahn-Meitner-Institut, D 1000, Berlin, West Germany

ABSTRACT

The Rutherford Backscattering Technique has been used to determine range parameters of Au and Bi ions implanted into AZ1350 photoresist films at energies from 20 to 300 keV. The experimental results are 20 to 25% higher than the theoretical predictions by Ziegler, Biersack and Littmark. A good agreement is achieved only when inelastic effects are included in the nuclear stopping power regime. In addition we find that a shallow implantation of Bi ions increases the temperature at which the photoresist starts to decompose. This feature is not observed when Au is implanted in the same conditions. Finally we have studied the thermal behaviour of implanted Bi and Au ions. While Bi diffuses regularly, Au does not follow an Arrhenius kind of behaviour. In addition it is shown that the implantation process modifies, via the non annealed damage, the characteristics of the Bi diffusional behaviour.

## 1. INTRODUCTION

In recent years there has been a growing interest in ion implantation of polymers, essentially due to the actual and potential applications in advanced microelectronic technology. Projected ranges ( $R_p$ ) and range stragglings ( $\Delta R_p$ ) must be known in order to determine precisely the thickness of the photoresist mask. Moreover the knowledge of the experimental range parameters which characterize the implanted profiles are important in order to test the current range-energy theoretical predictions. Recently Ziegler, Biersack and Littmark (ZBL) have proposed an universal potential<sup>1,2</sup> and an improved semiempirical electronic stopping power based on the ideas of Brandt and Kitagawa<sup>3</sup>. They are used as input in a Monte-Carlo TRIM program<sup>4</sup> in order to predict range profile parameters.

To check the ZBL predictions for complex targets, like polymers, we have recently performed a systematic range study of Lithium<sup>5</sup> and Boron<sup>6</sup> implanted into the AZ111 photoresist. Our results have shown good agreement (better than 7%) between the experimental data and the theoretical predictions. An extension of this work is to further test the ZBL calculations for heavy ions implanted into polymers, systems where there is a general lack of experimental data.

A second aspect of ion-polymer interaction that we like to investigate in this paper is related to the effect of ion implantation on the thermal stability of the polymers.

It is known that most of the photoresists remain stable up to 200 °C. At higher temperature they start to decompose losing molecular components like  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $COH$  etc. In an earlier work Okayama et al.<sup>27</sup> have shown that high energy heavily ion bombarded polymers become more resistant to heat treatment. More recently Guimarães et al.<sup>28</sup> have shown that a shallow Bi implantation ( $E = 50$  keV;  $\phi = 10^{14}$  Bi/cm<sup>2</sup>) resulted in the increase of the temperature at which the polymer starts to decompose. It was suggested, very tentatively, that the radiation damage produced by the implantation process was responsible for this behaviour. However chemical effects due to bonds between Bi and the atoms and molecules of the photoresist cannot be disregarded and their effects should be further explored.

A third interesting aspect investigated in this work is connected with the thermal behaviour of implanted ions into polymers. To our knowledge, no related systematic studies of the diffusion of implanted species have been yet performed. Therefore questions like: regularity of the diffusional process, influence of the radiation damage are open questions that should be investigated.

The thermal stability and diffusion processes are studied for Bi and Au implanted into AZ1350 photoresist films. Both ions have a similar mass (and therefore introduce similar radiation damage) but they possess different chemical properties. Then it should be possible to observe the influence of chemical effects on the thermal

the thermal behaviour of the ion implanted samples. Finally concerning range studies, we have implanted both ions in an 20-300 keV energy range and compared the experimental results with the ZBL predictions<sup>2)</sup>.

The Rutherford Backscattering Technique (RBS) was used to determine the implanted depth profiles, to observe stoichiometric changes and the diffusional behaviour of the implanted species as a consequence of the thermal treatments of the photoresist.

## II. EXPERIMENTAL PROCEDURE AND DATA ANALYSIS

Clean silicon wafers were spin coated with a 1,5  $\mu\text{m}$  thick AZ1350 photoresist and then baked for 1 h at 90 °C. Small pieces of wafers ( $\approx 2 \text{ cm}^2$ ) were subsequently implanted with Au and Bi in the following conditions: a) for range measurements with fluences of  $5 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2$  at 20 keV up to  $2 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$  at 300 keV; b) at a fixed energy of 50 keV the implantation fluence was changed from  $10^{14}$  to  $10^{15} \text{ at/cm}^2$  in order to investigate the effect of fluence on the range parameters; c) for the thermal behaviour studies we have implanted Bi and Au at 50 keV at two different fluences  $\phi = 10^{14}$  and  $3 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2$ . In all the cases the implantations were done at room temperature using the 400 kV HVEE ion implanter of the Institute of Physics, Porto Alegre. The

beam current densities were  $50 \text{ nA/cm}^2$  in order to avoid excessive heating of the implanted samples.

Depth profiles were obtained via RBS analysis using 760 keV alpha particles from the same implanter. The samples were measured at two geometries: one with the beam impinging perpendicularly to the sample, the second under  $60^\circ$  with the sample's normal. The backscattered alpha particles were detected by a Si (Li) surface barrier detector placed at  $160^\circ$  with respect to the beam direction. The overall resolution of the system was better than 14 keV. The beam spot on the sample was changed whenever the alpha dose reached  $2 \times 10^{13} \text{ at/cm}^2$ . This procedure was followed to avoid compactation effects and formation of carbon rich regions as consequences of large alpha irradiation fluence.

Data analysis was performed calculating directly from the measured spectra the four moments [ $R_p$ ,  $\Delta R_p$ ,  $\gamma$  (skewness) and  $\beta$  (kurtosis)] of the ion distributions. In all the cases the implanted profiles have shown to be Gaussian with  $\gamma \approx 0$  and  $\beta \approx 3$ . The energy to range transformation was done using the  $\alpha$  stopping powers as reported in reference [2]. Range stragglings have been obtained after deconvolution of the measured profiles assuming that the alpha straggling and system resolution are both Gaussian [9]. The main error in the evaluation of the implanted profiles is basically due to the reported uncertainty in the stopping powers which are estimated to be around 5% [see ref. 10]. Other source of errors like instability of the electronic system are much

less important. The uncertainty introduced by the application of the Bragg's rule for the stopping power of the light and heavy ions is an open question and will be discussed in section IVa.

The thermal stability of the implanted and non implanted samples have been investigated performing isothermal annealings of the samples at 100, 200, 300, 350 and 400 °C for 20 minutes each in a vacuum better than  $10^{-4}$  Torr.

### III. RESULTS

#### a) FLUENCE EFFECTS

In order to observe if the range parameters are fluence dependent, we have Bi implanted four AZ1350 samples with fluences between  $10^{14}$  and  $10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> all at the same energy (50 keV). The obtained profiles are all Gaussians and their range parameters are similar, within the experimental errors, as shown in table 1. At the lowest implantation fluence, no significant modification in the chemical composition of the photoresist film has been detected - see Fig. 1a. On the contrary for  $\phi = 8 \times 10^{14}$  Bi/cm<sup>2</sup> we have detected a 35% of oxygen loss from the surface up to  $\approx 700$  Å as is displayed by fig. 1b. As shown by table I the oxygen loss is proportional to the implantation dose.

Nevertheless we obtain the important result that the range parameters are rather insensitive to the material loss as consequence of the irradiation.

b) RANGE MEASUREMENTS

The  $R_p$  and  $\Delta R_p$  range parameters have been calculated using the Monte-Carlo simulation TRIM code<sup>4)</sup> (1987 version). As mentioned before, it uses as inputs the universal potential proposed by Ziegler and Biersack<sup>1)</sup> and an improved electronic stopping power based on the work of Brandt and Kitagawa<sup>2)</sup>. Table II and III show the Au and Bi experimental  $R_p$  and  $\Delta R_p$  values together with the TRIM predictions. The results are also displayed in figure 2 and 3 where the continuous lines represent the TRIM theoretical predictions and the points correspond to the experimental results. Both figures clearly show that the experimental  $R_p$  and  $\Delta R_p$  values are always larger than the theoretical ones being the difference almost energy independent. For Bi the experimental  $R_p$  values typically exceed the theoretical ones by 25% while for Au the difference is somewhat lower. Concerning the projected range stragglings  $\Delta R_p$  the same kind of behaviour is observed, with the experimental results exceeding the theoretical ones for as much as 75%.

In our experimental range evaluation as well as for the theoretical TRIM code calculation we have used for the

density of the AZ1350 film as given by the supplier  $\rho = 1.3 \text{ g/cm}^3$ . In addition for the evaluation of the  $\alpha$  stopping power and range calculations we have taken the composition of the AZ1350 photoresist as  $\text{C}_{4.2}\text{H}_{4.0}\text{N}_{0.12}\text{O}_{1.0}\text{S}_{0.04}$ . It is important to mention that the relative difference between the theoretical and experimental  $R_p$  and  $\Delta R_p$  values are independent of the assumed photoresist density.

c) THERMAL STABILITY

The RBS spectra of the non-implanted samples show that up to 200 °C there is no significant change in the chemical composition of the polymer film. However for higher temperatures the situation changes drastically as illustrated by fig. 4, showing the RBS spectra corresponding to the non annealed, annealed at 250 and 350 °C AZ1350 samples. At 250 °C there is a considerable loss of oxygen (around 20%) for all the observed depth (from the surface up to  $\approx 2000 \text{ \AA}$ ). The corresponding C loss was of the order of 10%. With increasing temperature a larger loss of material is observed and finally at 400 °C the photoresist is almost completely decomposed being the C and O losses of the order of 28% and 50% respectively.

The Au implantations with  $\phi = 10^{14} \text{ at/cm}^2$  and  $3 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2$  and of Bi one with  $\phi = 10^{14} \text{ at/cm}^2$  do not bring any significant changes in the thermal behaviour of the

implanted AZ1350 samples. However the situation changes when the AZ1350 films is Bi implanted with  $\phi = 3 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>. Annealings up to 250 °C do not produce any major change in the photoresist neither in the Bi implanted profile. Annealing at 300 °C results in small losses of Oxygen (10%) and Carbon (5%) (see fig. 4) and a marked diffusion of the Bi implanted profile. At 350 °C the O and C losses are 20 and 10% respectively followed by a drastic diffusion of the Bi profile. Finally, at 400 °C the photoresist partially decompose with further O and C loss of the order of 25 and 15% respectively.

The C and O losses as function of the temperature, for the non-implanted and the Bi and Au implanted AZ1350 samples are summarized in table IV.

#### d) DIFFUSIONAL BEHAVIOUR

In addition to the thermal stability of the polymer we have also studied the diffusional behaviour of both Au and Bi implanted into the AZ1350 photoresist.

The analysis of the thermal diffusion experiments in organic polymer implanted systems cannot be performed in a straightforward way by analytical techniques. This is because here the implantation leads to irreversible damage which do not anneal out as in metals or semiconductors. To overcome this situation we have used a numerical approach of

the so called "finite difference method"<sup>12</sup> in order to analyze our data. In this approach the whole depth profile of a given distribution is divided into single channels. The diffusion of each channel is treated subsequently and the product of all diffused contributions of each channel is summed up in order to construct a new profile. Due to the channel by channel treatment any input profile can be "diffused" independently of its shape by using a depth dependent diffusion parameter  $D(x)$ . For convenience we separate  $D(x)$  into a depth independent value  $D^*$  and a normalized dimensionless depth-dependent function  $f(x) = D(x)/D^*$ .

Fig 5 shows the result obtained after the application of the above procedure. The full points represent the  $\phi = 10^{14}$  Bi/cm<sup>2</sup> depth profile of the 200 °C annealed sample. The open points show the ion distribution after annealing at 300 °C. The insert in Fig. 5 displays the depth dependent  $f(x)$  function used as input by the computer program to reproduce the final ion distribution profile. The depth dependence of  $f(x)$  was chosen following the Monte-Carlo TRIM code calculations<sup>13</sup> which predict, for the present case, a damaged region going from the surface to around 400 Å depth.

Starting from the initial range profile and applying the  $f(x)$  parameter, the program, after several interactions, provides the profile shown in Fig. 5 as a full line. The agreement between the calculated and experimental results is

quite satisfactory, in particular for the near surface and bulk regions. The extracted diffusion coefficients for Bi in the damaged and bulk regions are respectively  $D_d = 1.7 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/seg and  $D_b = 1.7 \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/seg.

This calculation has been repeated for Bi and Au for all the studied temperatures and implanted fluences. The annealing temperatures and corresponding  $D_d$  and  $D_b$  diffusion coefficients are displayed in Table V. It should be noted that the bulk diffusion coefficients are independent of the Bi or Au implantation dose.

#### IV. DISCUSSION

##### a) RANGE DATA

It is well known that energetic ions damage and modify organic materials in a chemically irreversible fashion. However the present work have shown that the range parameters are rather insensitive to local stoichiometric modifications produced by the implantation process.

The experimental Au and Bi range parameters deduced in the present work are always larger than the ZBL predictions. The differences are beyond the experimental errors and cannot be attributed to the lack of precise knowledge of the polymer density. As was pointed out before, the relative

difference between the experimental and theoretical values is independent of the assumed density.

A source for the observed disagreement could be related to the composition of the polymer which was taken as  $C_{4.2}H_{6.0}D_1N_{0.12}S_{0.04}$ . If this is not the real stoichiometry, changes in both, the theoretical and experimental range parameters should be expected. However reasonable modifications of the nominal composition (around 10% for each component) gives only 2 to 5% of variation in the theoretical-experimental discrepancies.

A second source of disagreement could be associated with the validity of the Bragg's rule for organic and related materials. A recent survey<sup>13</sup> have shown a general failure of the simple additivity rule for light ions like H, He and Li. Differences of the order of 5-10% and some times up to 25% have been observed at the stopping power peak energy. Concerning heavy ions the information is scarce and nothing definitive can be said. In our experiment we have applied twice the Bragg's rule. First when we calculated the stopping power of the analysing  $\alpha$  beam in the AZ1350 film. Second when the TRIM was used in order to simulate the implanted profiles and extract the corresponding range

parameters. Therefore, in both cases we are adding uncertainties which at least partially can account for the observed differences.

There is a third possibility that we want to discuss in detail. Recently Grande et al.<sup>14</sup> have reported profile measurements for heavy ions implanted into C films. The extracted range parameters have shown to be always significantly larger (typically 30%) than the ZBL predictions, the difference being independent of the implantation energy. Grande et al.<sup>15</sup> have tried different approaches e. g, the type of potential was changed and the electronic stopping power was modified but no one has improved the agreement between the theoretical and experimental data. However good agreement was achieved when a correlation between the nuclear and electronic stopping powers was included in the ZBL calculations.

The present case is very similar to the C one. We have implanted heavy ions into a substrate composed by light elements (basically C, O and H) and we observed once more that the experimental values are significantly larger than the ZBL calculation. These facts seem to confirm the prediction of Grande et al.<sup>15</sup> stating that this feature appears whenever heavy ions are implanted into light substrates. Then it is interesting to check if the theoretical procedure developed in ref. 15 is suitable for

the present case. In what follows we are going to summarize this procedure and apply it to the present case.

In the ZBL original calculation a common simplification is done by taking the elastic ( $S_n$ ) and inelastic ( $S_e$ ) transfer energy process as uncorrelated. Then

$$S_t = S_{n\text{uncorr}} + S_e$$

consequently the energy transferred to a target atom in an elastic binary collision with impact parameter  $b$  is given by

$$T_{b\text{uncorr}} = T_m \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (1)$$

where  $T_m$  is the maximum transferred energy and  $\theta$  is the C-M scattering angle. When inelastic effects are taken into account, (1) is transformed into

$$T(b)\text{corr} = T_m \left[ f \sin^2 \frac{\theta}{2} + 0.25(1-f)^2 \right] \quad (2)$$

with  $f = \sqrt{1 - Q(b)/E_{cm}}$ , being  $Q(b)$  the inelastic energy loss and  $E_{cm}$  the C-M energy.

In first order of  $Q/E_{cm}$ , the expression (2) is reduced to

$$T(b)\text{corr} = \gamma E \sin^2 \frac{\theta}{2} - 2\beta Q(b) \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

and the total energy loss of the ion becomes.

$$\Delta E(b) = \gamma E \sin^2 \frac{\theta}{2} + Q(b) - 2\beta Q(b) \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (3)$$

$$\text{with } \gamma = 4 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \quad \text{and } \beta = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$$

In the usual stopping theories the last term of (3) is neglected and in addition it is assumed that  $\theta$  is independent of  $Q(b)$ . This last hypothesis is not strictly correct in particular when close collisions occur.

The dependence of  $\theta$  with  $Q(b)$  is calculated by using the electron promotion model described in references 16 and 17. As a result it can be shown that.

$$\begin{aligned} \theta(\epsilon, b) = & \left[ \frac{\pi}{2} - \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr b}{r^2 \sqrt{1 - V_{ZBL}/E_{CM} - (b/r)^2}} \right] \text{incoming path} + \\ & + \left[ \frac{\pi}{2} - \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr b}{r^2 \sqrt{1 - V_{exc}/E_{CM} - (b/r)^2}} \right] \text{outgoing path} \end{aligned} \quad (4)$$

with  $\epsilon$ ,  $b$  and  $r_0$  defined as usual [4]. The incoming path in the C-M system is not modified and can be calculated using the ZBL potential [2]. After the collision the outgoing path corresponds to an excited  $V_{exc}$  state potential. As discussed in ref. [15] that by taking  $V_{exc}(r) = \lambda V_{ZBL}(r) + Q(b)$  with

$$\lambda = 1 - \frac{Q(b)}{V_{ZBL}(r_0)}$$

(4) is transformed into

$$\theta(\epsilon, b) = \left[ \frac{\theta^{ZBL}(\epsilon, b) + \theta^{ZBL}(\epsilon', b')}{2} \right] \quad (5)$$

$$\text{with } \epsilon' = \epsilon \frac{(1-Q/E_{CM})}{\lambda}; \quad b' = \frac{b}{\sqrt{(1-Q/E_{CM})}}$$

$$\text{and } \theta^{ZBL}(\epsilon, b) = \pi - 2 \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr b}{r^2 \sqrt{1 - V_{ZBL}/E_{CM} - (b/r)^2}}$$

This is an essential point in the treatment since it allows the use of the ZBL magic formula<sup>23</sup> for (5) not only for the incoming but also for the outgoing path.

In a next step we can calculate the total stopping power for Bi and Au implanted into AZ1350 film by taking into account the inelastic effects on the nuclear stopping power  $S_n$ . In this calculation we use for  $Q(b)$  the following expression:

$$Q(b) = Q_{inner}(b) + Q_v(b) \quad (6)$$

where  $Q_{inner}$  is the energy loss due to inner electron and  $Q_v$  due to the valence electrons. For  $Q_v(b)$  the expression proposed by Den and Robinson [18] can be used.

$$Q(b)_v = S_e v (2\pi)^{-1} \alpha^2 \exp\left(-\alpha \frac{r_0}{a_u}\right) \quad (7)$$

where  $S_e v$  is the ZBL electronic cross section  $\alpha$  an empirical parameter taken as 0.5 and  $a_u$  the universal screening length<sup>23</sup>.

Concerning  $Q_{inner}(b)$  it can be assumed that the candidates for electron promotion are the Carbon and Oxygen K shell electrons and for the heavy impinging atoms the N shell electrons. The corresponding excitation energies and critical distances deduced from ref. [19] are displayed in table VI. For Bi and Au - light system substrates this is the best that can be done since it is very hard for this systems to perform molecular orbital calculations. With the above excitation energies  $Q(b)$  and critical distances  $r_c$  it is possible to calculate the correlated nuclear stopping cross section  $S_{ncorr} = \int 2\pi b T(b)_{corr} db$  through expressions (5) and (2). Then the total correlated stopping power becomes.

$$S_{Tcorr} = S_{ncorr} + S_e \text{ with } S_e = S_{einner} + S_{eV}$$

The results of the calculations are displayed as dashed lines in figs. 2 and 3, showing that a good agreement is achieved when the original ZBL calculations are modified by inclusion of inelastic effects in the nuclear stopping power.

#### b) THERMAL STABILITY

The results of the present experiment show (see table IV) that the Au implantations do not produce any significant

improvement in the thermal stability of the AZ1350 film. The amount of Carbon and Oxygen losses by the  $10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup> implanted sample is similar if not a little bit larger than that of the non implanted one. These results are observed in table IV and in figure 6 where the O and C losses are displayed for each implanted Au or Bi fluence as function of the annealing temperature. For  $\phi = 3 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup> the O and C losses decrease but still are comparable with those corresponding to the non implanted sample. The Bi implanted sample with  $\phi = 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> seems to be stable up to 250 °C, but for higher temperatures losses even more material (C and O) than the non implanted one. However for  $\phi = 3 \times 10^{14}$  there is a drastic reduction in the material loss as shown by fig. 7 and table IV and a significative decomposition of the photoresist starts only around 350 °C.

Guimarães et al<sup>2</sup> have suggested that the damage created by the implantation could be responsible for the raising of the temperature at which the photoresist starts to decompose. The results of the present experiment clearly show that the damage is not the only mechanism responsible for the above effect. Bi and Au produce the same damage. However at  $\phi = 3 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> only Bi is really efficient in preventing the dissolution of the photoresist. This means that in addition to radiation damage, chemical effects, very likely due to bonding of Bi with molecules of the photoresist, play an important role in its thermal behaviour.

Our results also show that there is a threshold implantation fluence  $\phi_{th}$  needed to inhibit the decomposition of the photoresist. Implantation fluences lower than  $\phi_{th}$  seem to accelerate the decomposition as shown by fig. 6. For Au this statement is valid for the 200-400 °C thermal range, while for Bi the effect starts at 300 °C. The  $\phi_{th}$  depends on the characteristic of the photoresist. In the case of the AZ111 this threshold fluence  $\phi_{th}$  was reported to be  $\phi = 10^{14}$  Bi/cm<sup>2</sup> while in the present case is higher and around  $\phi = 3 \times 10^{14}$  Bi/cm<sup>2</sup>. Both photoresists have the same stoichiometric composition, however their structure, density and viscosity are different. These could be a reason for the differences in the observed  $\phi_{th}$  needed to stabilize the polymer at higher temperatures.

### c) DIFFUSIONAL BEHAVIOUR

The results displayed in table V indicate that Bi diffuses regularly in the undamaged as well as in the damaged region during the annealing of the AZ1350 photoresist.

In figure 7 the ln of the Bi diffusion coefficients  $D_a$  and  $D_b$  are displayed as function of  $T^{-1}$ . For both fluences the experimental  $D_a$  points follow straight lines, indicating an Arrhenius type behaviour. The extracted activation energies are  $E_b = 310$  meV and 420 meV for the  $10^{14}$  and

$3 \times 10^{14}$  fluences respectively. The same kind of behaviour is followed by the bulk diffusion coefficients  $D_b$  - see fig. 7. In this case, as expected, the extracted coefficients are independent of the implantation fluence, being the corresponding activation energy value  $E_b = 220$  meV. The differences in the activation energy values are related with the damage produced by the implantation process. Higher the fluence, larger the damage and therefore one expect that the activation energy of the Bi ions would be higher in agreement with what is observed in the experiment. Moreover the lowest  $E_b = 220$  meV value corresponds to the diffusion in the undamaged region.

On the other side, table V shows that the Au data do not follow a regular diffusional process for none of the implanted fluences. The differences in the thermal behaviour of Au and Bi can be, in principle, attributed to the different Au and Bi chemical bonds with the elements of the photoresist.

## V. CONCLUSIONS

Our range profile results have shown that the ZBL predictions are significantly lower than experimental values. Between the various hypothesis raised in this paper, we cannot disregard the one related to the validity of the Bragg's rule. As mentioned above a recent survey have shown

that for light ions implanted into organic materials, the average uncertainty in the Bragg's rule is of the order of 5-10%. On the other side for heavy ions there is not enough available data. Therefore it is very difficult to assess this effect and it should be left as an open question.

The hypothesis related to the inclusion of inelastic effects in the theoretical nuclear stopping power, seems to be more reliable. In fact, this hypothesis fits with an emerging picture which shows that whenever heavy ions are implanted into light substrates the experimental range parameters exceed significantly the ones proposed by the ZBL theory. Moreover, the inclusion of the correlation between the inelastic and elastic transfer energy processes in the ZBL calculations bring as a consequence good agreement with the experimental data. Nevertheless further work is needed in order to confirm the above hypothesis.

Concerning the thermal behaviour of the implanted polymer it was shown that not only radiation damage but also chemical effects are important in raising the decomposition temperature of the photoresist. Present and previous experiments have shown that a threshold fluence of Bi is necessary in order to achieve the stabilization effect. This threshold fluence seems to be function of the polymer used in the experiment. Finally, our work have shown that the diffusional behaviour of the implanted ions is strongly dependent on the characteristic of the ion and on the implantation process itself. While Bi diffuses regularly,

Independent of the implantation dose, Au does not follow an Arrhenius behaviour. In addition it was shown that the implantation process modifies, via the non recovered damage, the characteristics of the Bi diffusional process.

## REFERENCES

1. J.P. Biersack and J.F. Ziegler in Ion Implantation Techniques ed. H. Ryssel and H. Glawischnig. (Springer Berlin, 1982).
2. J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark in the Stopping and Ranges of Ions in Solids vol. 1 ed. J.F. Ziegler. (Pergamon, New York, 1985).
3. W. Brandt and M. Kitagawa. Phys. Rev. B25 (1982) 5631.
4. J.P. Biersack and L.G. Haggmark. Nucl. Instr. and Meth. 178 (1980) 257.
5. R.B. Guimarães, L. Amaral, M. Behar, P.F.P. Fichtner, F.C. Zawislak and D. Fink. J. of Appl. Phys. 63 (1988) 2083.
6. R.B. Guimarães, L. Amaral, M. Behar, D. Fink and F.C. Zawislak. J. Mater. Res. 3 (1988) 1422.
7. Y. Okayama, T. Hashimoto and T. Yoguch. J. Electrochem. Soc. 125 (1988) 1293.
8. R.B. Guimarães, L. Amaral, R.P. Livi, J.P. de Souza, M. Behar and F.C. Zawislak. Nucl. Instr. and Meth. B32 (1988) 419.
9. W.K. Chu, J.W. Mayer and M.A. Nicolet in Backscattering Spectrometry (Education Academic, New York, 1978).
10. D.C. Santry and R.D. Werner. Nucl. Instr. and Meth. 178 (1980) 523.
11. Shypley Co. Zürich, Switzerland.

12. G.D. Smith Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Method 2<sup>nd</sup> edition (Clarendon Oxford 1978).
13. D.I. Thwaites. Nucl. Instr. and Meth. B27 (1987) 293 and reference there in.
14. P.L. Grande, P.F.P. Fichtner, M. Behar and F.C. Zawislak. Nucl. Instr. and Meth. B33 (1988) 12.
15. P.L. Grande, M. Behar, G. Schiwictz and J.P. Biersack. To be published in Phys. Letters. A.
16. U. Fano and W. Lichten. Phys. Rev. Letters 14 (1966) 627.
17. U. Wille and R. Hippler. Phys. Report 132 (1986) 129 and reference there in.
18. D. Den and M. Robinson. Nucl. Instr. and Meth. 132 (1976) 647.
19. J.P. Desclaux. Atomic Data and Nucl. Data Tables 12 (1973) 311.

TABLE I

Fluence dependence of the range parameters for 50 keV  $^{209}\text{Bi}$  implanted into an 1  $\mu\text{m}$  film of AZ1350. The estimated oxygen loss as consequence of the implantation process is also shown (typical error  $\pm 5\%$ )

Fluence ( $10^{14}\text{cm}^{-2}$ )	$R_p$ ( $\text{\AA}$ )	$\Delta R_p$ ( $\text{\AA}$ )	Oxygen loss (%)
1	490	110	<5
5	480	130	25
8	470	140	35
10	480	120	45

TABLE II

Experimental and TRIM calculated projected ranges  $R_p$  and projected range stragglings  $\Delta R_p$  for  $^{209}\text{Bi}$  implanted into the AZ1350 photoresist film.

Energy (keV)	$R_p$ (exp) (Å)	$\Delta R_p$ (exp) (Å)	$R_p$ (TRIM) (Å)	$\Delta R_p$ (TRIM) (Å)
20	280	50	220	35
30	350	70	280	40
50	480	100	380	60
100	730	120	580	80
200	1110	200	930	130
300	1550	300	1250	190

TABLE III

Experimental and TRIM calculated projected ranges  $R_p$  and projected range stragglings  $\Delta R_p$  for  $^{197}\text{Au}$  implanted into the AZ1350 photoresist film.

Energy (keV)	$R_p$ (exp) ( $\text{\AA}$ )	$\Delta R_p$ (exp) ( $\text{\AA}$ )	$R_p$ (TRIM) ( $\text{\AA}$ )	$\Delta R_p$ (TRIM) ( $\text{\AA}$ )
20	290	50	225	35
30	330	70	285	40
50	450	80	390	60
80	620	100	522	75
100	720	120	605	90
200	1180	230	1000	140

TABLE IV

Carbon (C) and Oxygen (O) losses as a function of the annealing temperature. Results for both implanted ions and fluences.

Temperature (°C)	NON IMPLANTED		IMPLANTED							
	C(%)	O(%)	$(\phi=10^{14} \text{ at/cm}^2)$			$(\phi=3 \times 10^{14} \text{ at/cm}^2)$				
			Au C(%)	Bi C(%)	O(%)	Au C(%)	Bi C(%)	O(%)		
250	10	20	10	-	25	-	4	16	-	-
300	15	25	20	20	40	35	10	28	-	10
350	20	40	20	30	50	50	20	30	10	20
400	28	50	30	30	60	53	25	40	15	25

TABLE V

$D_d$  and  $D_b$  diffusion coefficients (see text) as a function of the temperature for Au and Bi at the two implanted fluences. The bulk diffusion coefficients  $D_b$  are independent of the implanted fluence.

Implanted fluence Temperature (°K)	$\phi = 10^{14}$ at/cm <sup>2</sup>	$\phi = 3 \times 10^{14}$ at/cm <sup>2</sup>	Bulk diffusion coefficients
	Au $D_d$ (cm <sup>2</sup> /seg) Bi $D_d$ (cm <sup>2</sup> /seg)	Au $D_d$ (cm <sup>2</sup> /seg) Bi $D_d$ (cm <sup>2</sup> /seg)	
473	6.5x10 <sup>-17</sup> 5.0x10 <sup>-16</sup>	2.3x10 <sup>-16</sup> 8.0x10 <sup>-17</sup>	6.5x10 <sup>-16</sup> 7.0x10 <sup>-15</sup>
573	6.2x10 <sup>-16</sup> 1.7x10 <sup>-15</sup>	1.3x10 <sup>-16</sup> 4.0x10 <sup>-16</sup>	7.0x10 <sup>-15</sup> 1.7x10 <sup>-14</sup>
623	4.0x10 <sup>-16</sup> 2.5x10 <sup>-15</sup>	2.6x10 <sup>-17</sup> 7.5x10 <sup>-16</sup>	4.0x10 <sup>-14</sup> 2.0x10 <sup>-14</sup>
673	5.0x10 <sup>-16</sup> 4.0x10 <sup>-15</sup>	1.0x10 <sup>-16</sup> 1.6x10 <sup>-15</sup>	2.0x10 <sup>-15</sup> 3.2x10 <sup>-14</sup>

TABLE VI

Inelastic energy loss  $Q$  and critical distance for each ion - atom combination.

ion - atom	$Q_{inner}$ (eV)	$*r_c/a_u$
Au - C	660	3.6
Au - O	800	3.0
Bi - C	760	3.4
Bi - O	900	2.8

\* $a_u$  is the ZBL screening length.

## FIGURE CAPTIONS

Fig. 1. a) RBS spectrum of 50 keV Bi implanted into AZ1350 photoresist with  $10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. No significant loss of oxygen and/or carbon are observed. b) RBS spectrum implanted at the same energy but with  $\phi = 8 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>. There is  $\approx 35\%$  Oxygen loss in the region from the surface up to 700 Å.

Fig. 2. Comparison of the  $^{209}\text{Bi}$  experimental and calculated projected range  $R_p$  and range straggling  $\Delta R_p$  as a function of the energy. Full points represent the experimental results. The full lines correspond to the TRIM predictions. Dashed lines represent the modified TRIM calculations - see text.

Fig. 3. Comparison of the  $^{197}\text{Au}$  experimental and calculated projected range  $R_p$  and range straggling  $\Delta R_p$  as a function of the energy. Full points represent the experimental results. The full lines correspond to the TRIM predictions. Dashed lines represent the modified TRIM calculations - see text.

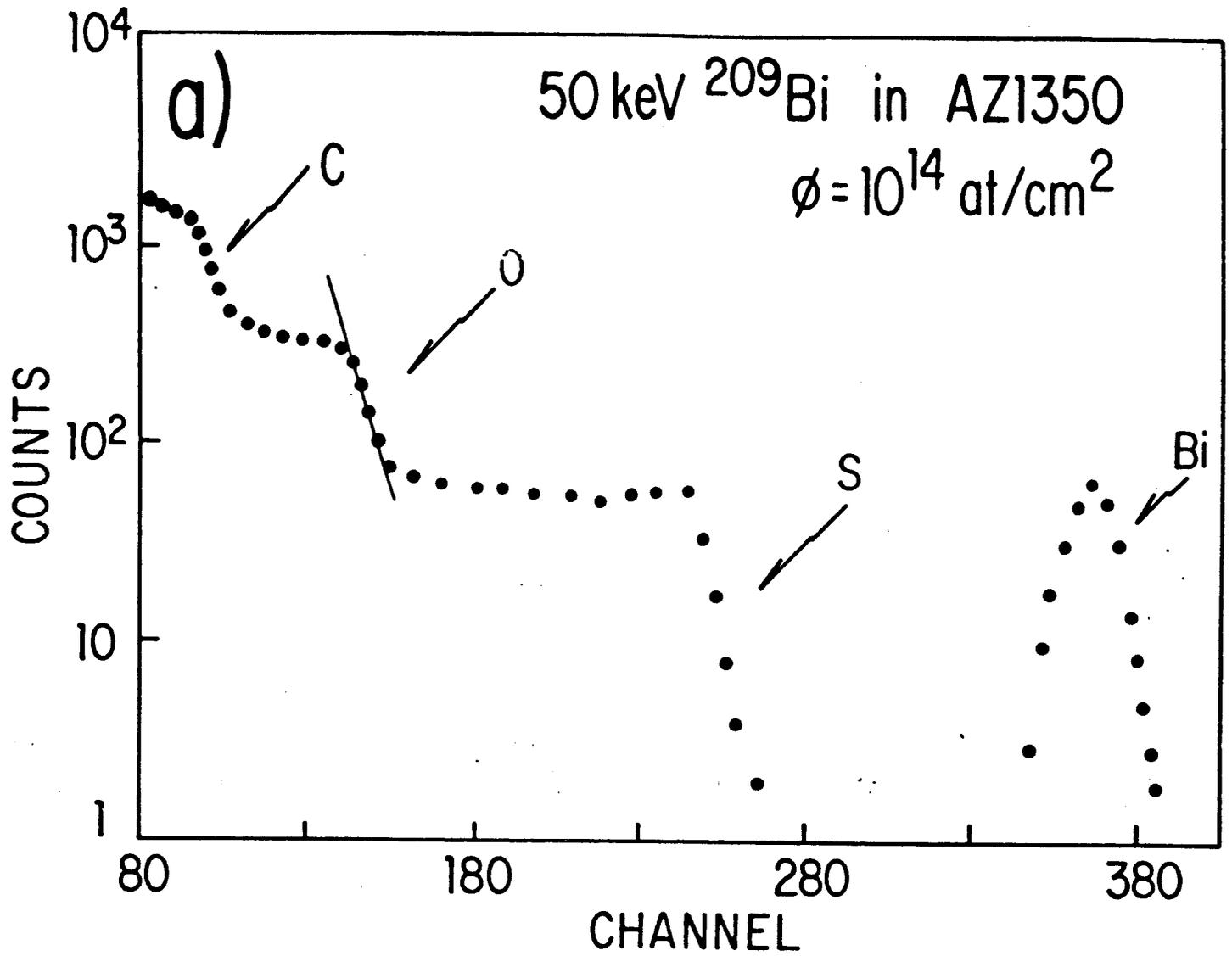
Fig. 4. Right: RBS spectra corresponding to unimplanted AZ1350 polymer film, as received (full points), after 250 °C annealing (open points) and after 350 °C annealing (lozenge). Left: RBS spectra

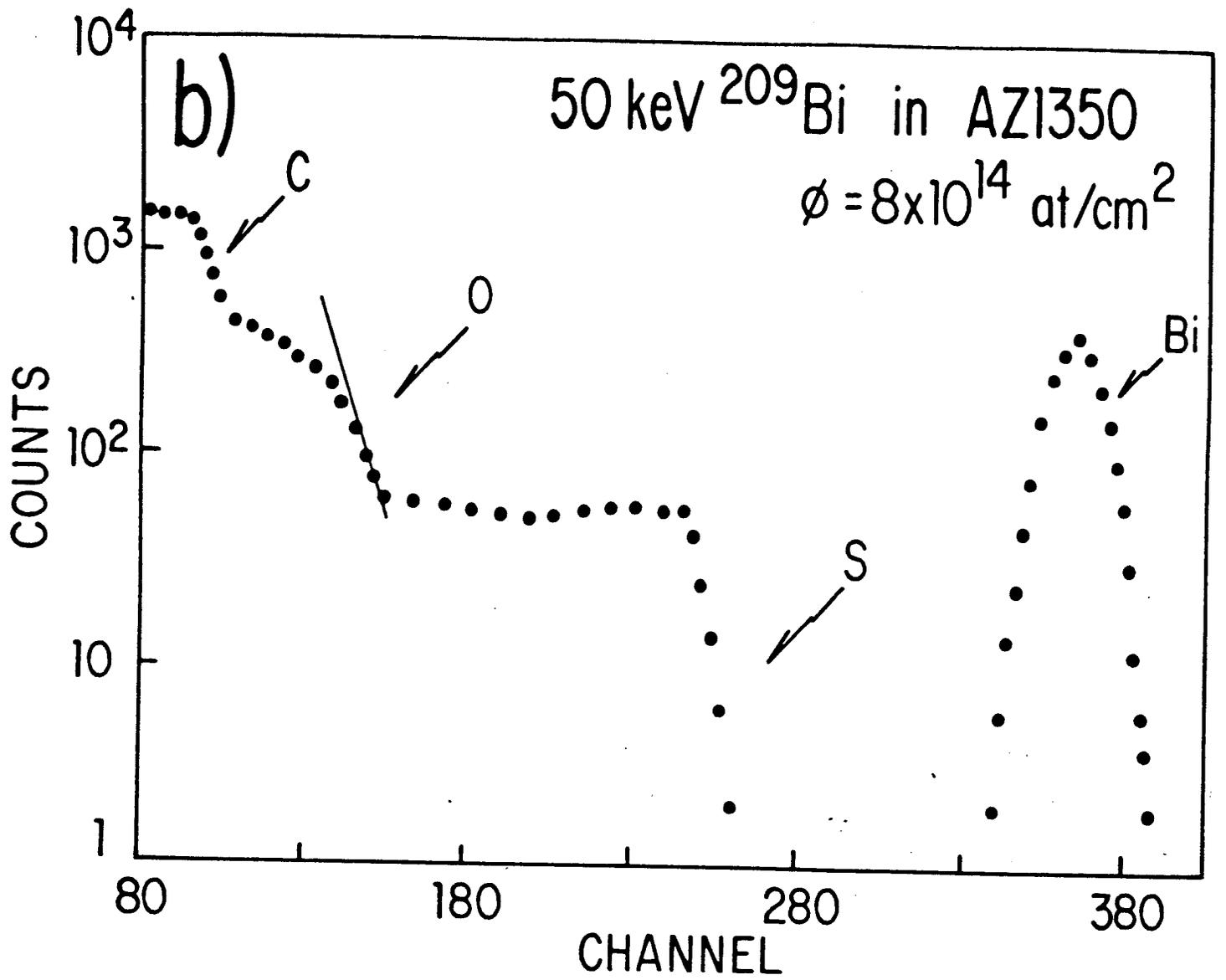
corresponding to a shallow  $\phi = 3 \times 10^{14}$  Bi/cm<sup>2</sup> implantation into the polymer film, as implanted (full points), after 300 °C annealing. (open points) and after 350 °C annealing (lozanges).

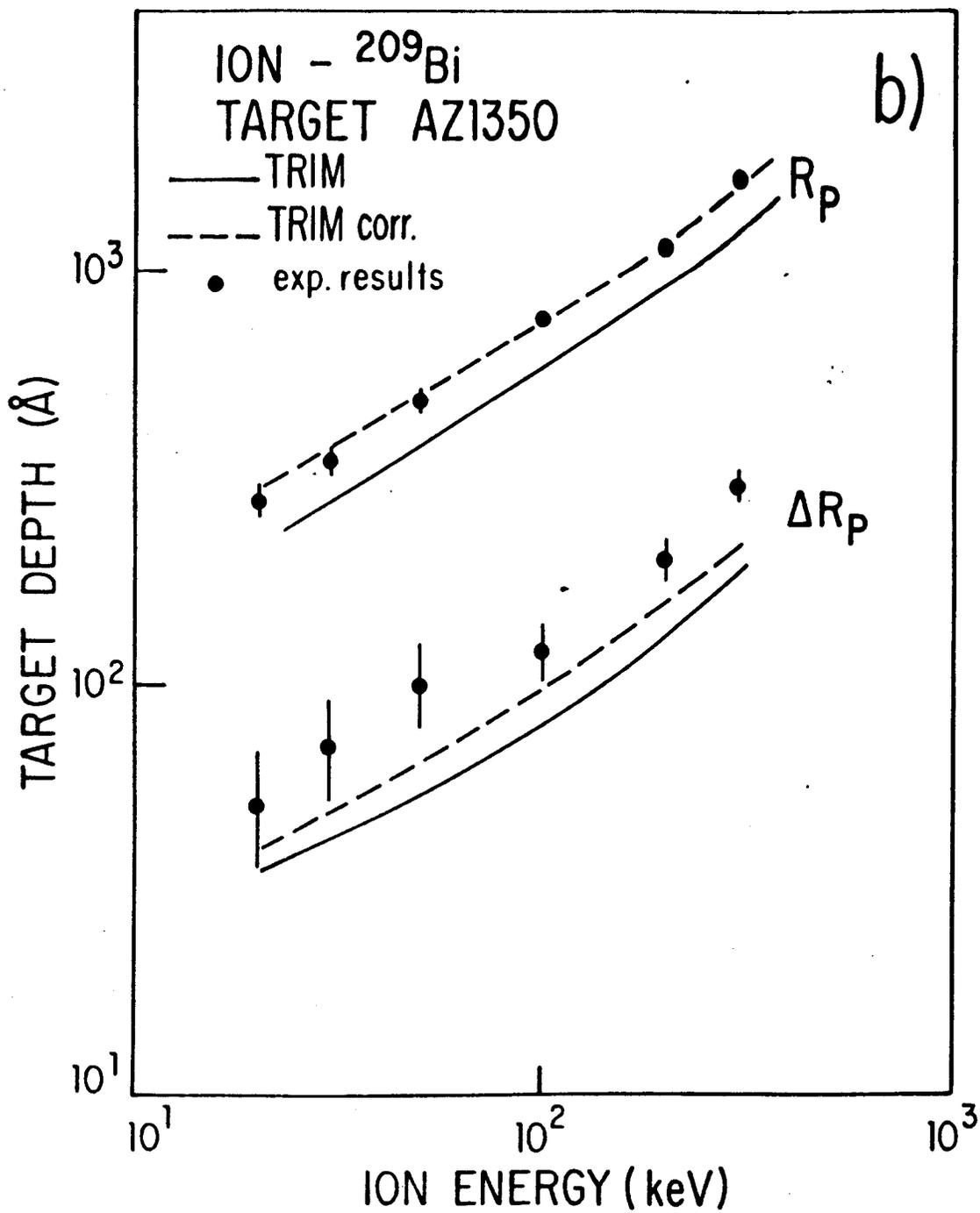
Fig. 5. Full points represent the Bi depth profile after 200 °C annealing. The open points show the ion distribution after annealing at 300 °C. The insert displays the depth dependent diffusion parameter used in the calculation. The smooth curve represents the calculated depth profile.

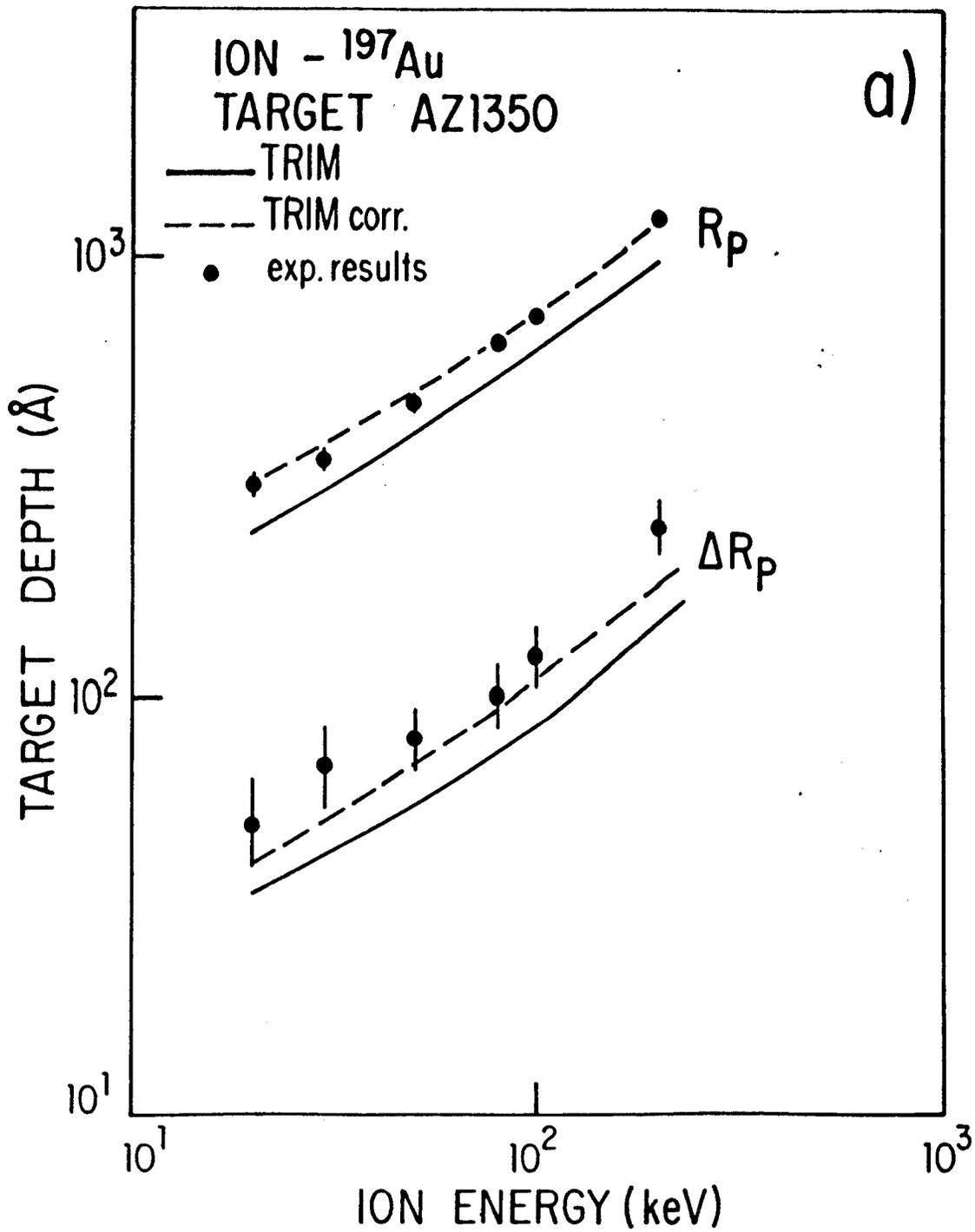
Fig. 6. a) Oxygen and Carbon losses as a function of the temperature for a non implanted AZ1350 samples, Au implanted with  $\phi = 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> and  $3 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>. It should be observed that the carbon loss at 250 °C for the unimplanted and  $\phi = 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup> samples are similar. The same happens at 350 °C for the non-implanted,  $\phi = 10^{14}$  and  $3 \times 10^{14}$  Au/cm<sup>2</sup> samples. b) Idem as a) but the AZ1350 samples are implanted with Bi,  $\phi = 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> and  $3 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>.

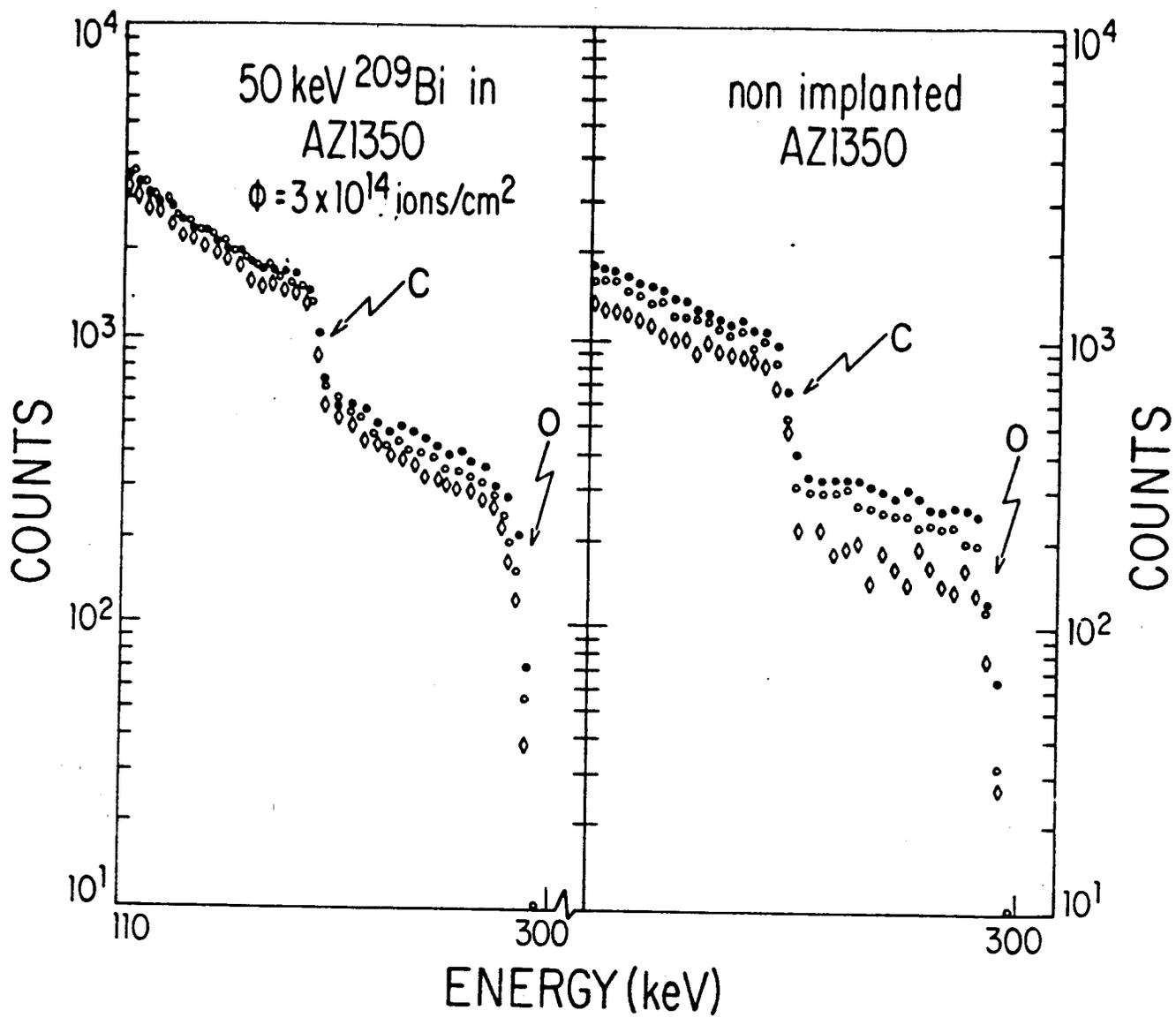
Fig. 7. Bi diffusion  $D_d$  coefficients in the AZ1350 photoresist for  $\phi = 10^{14}$  and  $3 \times 10^{14}$  Bi/cm<sup>2</sup> as a function of  $1/T$ . Also are shown the Bi  $D_b$  diffusion coefficients. The lines are only drawn to guide the eye. In all the cases the Bi diffuses regularly.

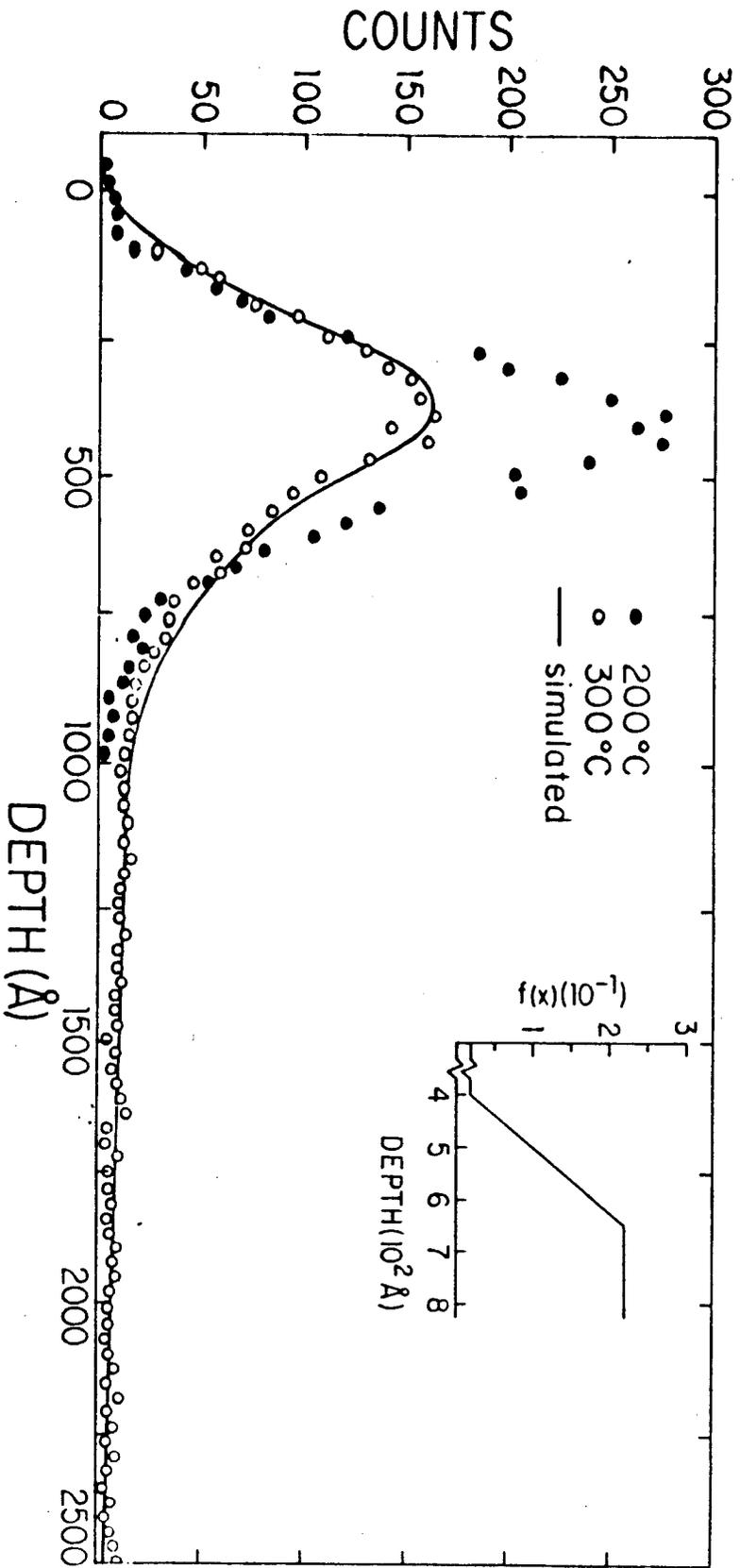






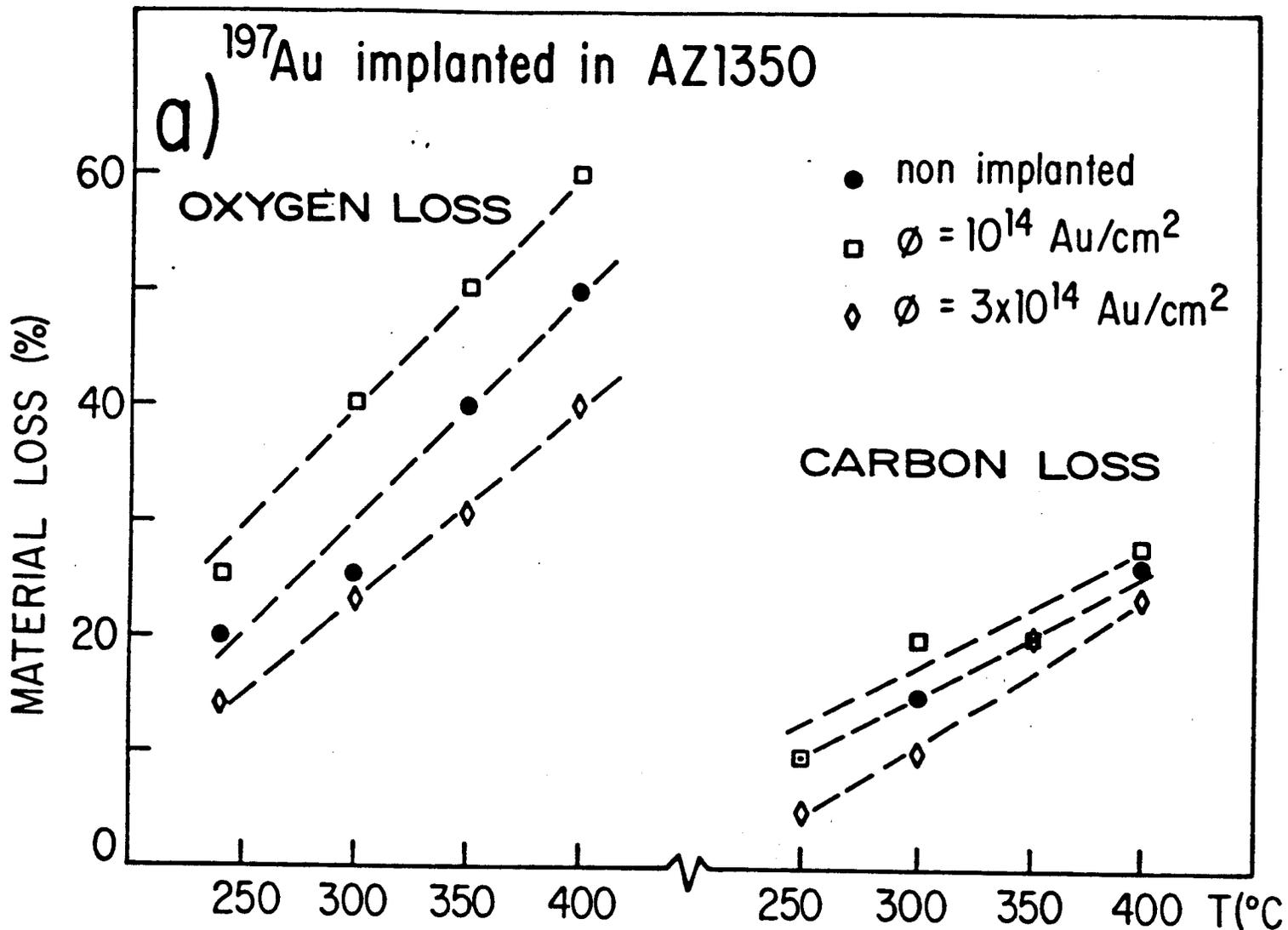






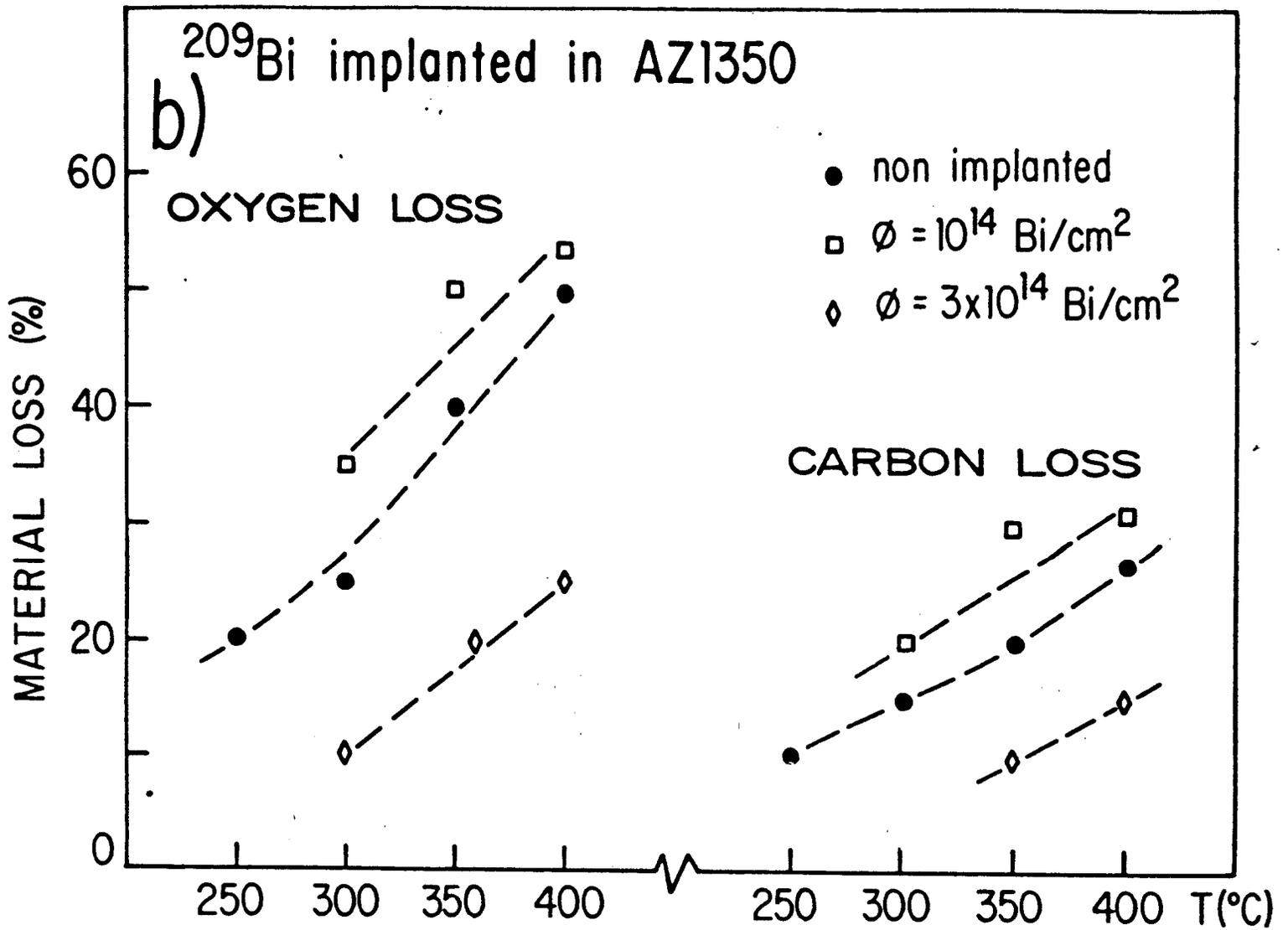
<sup>197</sup>Au implanted in AZ1350

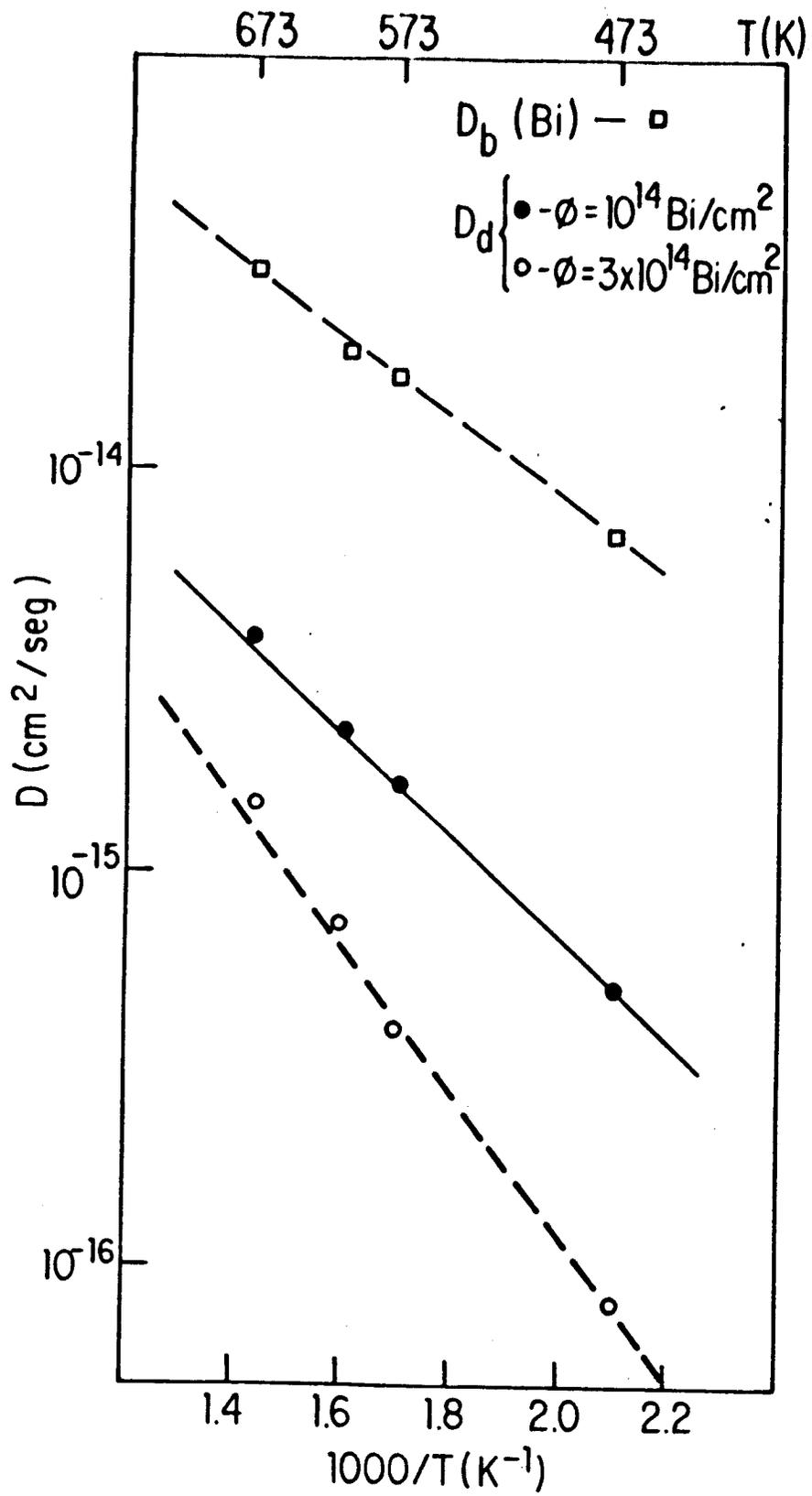
a)



<sup>209</sup>Bi implanted in AZ1350

b)





# Thermal behavior and range distribution of $^{209}\text{Bi}$ implanted into the Al/V bilayer structure

C. A. Olivieri,<sup>\*)</sup> M. Behar, P. L. Grande, P. F. P. Fichtner, and F. C. Zawislak  
*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 90049 Porto Alegre, RS, Brazil*

J. P. Biersack and D. Fink  
*Hahn-Meitner-Institut, D-1000 Berlin, West Germany*

(Received 7 July 1987; accepted for publication 2 December 1987)

350-keV  $^{209}\text{Bi}^+$  was implanted into an Al (1000 Å)/V bilayer system. The Bi depth distribution measured by Rutherford backscattering agrees well with predictions obtained via the Monte-Carlo simulation method (TRIM code). Diffusion coefficients for Bi in both the V substrate of the Al/V system and the pure V foil are extracted after thermal annealings in a temperature range between 200 and 700 °C. The results show that the Bi ions follow a hindered diffusion at the Al film of the Al/V bilayer and for temperatures higher than 580 °C diffuse regularly in the V bulk.

## I. INTRODUCTION

The present study is related to the distribution of implanted Bi ions at the interface region of the bilayer system composed by a film of Al deposited on V substrate (Al/V). This work is the continuation of a systematic investigation initiated with the Al/Ti (Ref. 1) and Al/KCl (Ref. 2) systems, which was undertaken with three major aims. First, to enlarge the few experimental available data, which up to now mainly deal with insulator/semiconductor and semiconductor/semiconductor systems; and second, to compare the experimental results with the latest theoretical prediction. Recently, a new version of the Monte-Carlo simulation method (TRIM code<sup>3</sup>) has been applied in order to predict among other properties the entire range distribution of implanted ions into bilayer structures.<sup>1,2,4</sup> Finally, we are also concerned with the thermal behavior of the implanted ions into bilayer structures, to understand the mechanism by which the implanted ions diffuse in these kinds of systems.

In previous works<sup>1,2</sup> studying the Al/Ti and Al/KCl bilayer systems implanted with Bi ions, we have found two major features. First, there is a very good agreement between the experimental results and the latest theoretical TRIM predictions. Second, when the systems are annealed up to 500 °C most of the implanted ions are trapped at the interface region. Hence, it is of interest to see if this retarded diffusional behavior is a peculiarity of the above two systems or if it is a general property of bilayer structures. With these purposes, we have undertaken the present work, where we have implanted  $^{209}\text{Bi}^+$  ions, both into a double-layer system, composed by an Al film deposited onto a V foil and into a pure V foil. Both samples have been isochronally annealed in order to compare the corresponding thermal diffusion behavior. All depth profiles have been analyzed using the Rutherford backscattering technique (RBS).

## II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The Al/V sample was prepared at the HMI, Berlin, evaporating a film of pure Al of 1000 Å thickness onto a chemically cleaned V foil (Marz grade) at a pressure of  $10^{-6}$ – $10^{-7}$

Torr. The Al/V and V samples were implanted at room temperature with 350- and 250-keV  $\text{Bi}^+$  ions, respectively, at the 400-keV HVEE Ion Implanter of the Institute of Physics, Porto Alegre. The beam current density was lower than  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  in order to avoid excessive heating of the sample, and the implanted fluence was  $3 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>. The Bi implantation energy was chosen such that the maximum of the Bi profile coincides with the interface of the Al/V system, being the peak concentration around 1.2 at %.

The depth distributions were measured by the RBS technique using a 760-keV  $^4\text{He}^{++}$  beam. Particles scattered at 160° with respect to the beam direction were energy analyzed by a standard Si surface barrier detector. The energy resolution of the electronic detection system was 12 keV, which corresponds to 92 Å depth resolution in V. In some experiments two RBS energy spectra have been taken; one with normal  $\alpha$  incidence (0° geometry) and the second at an angle of 40° between the directions of the  $\alpha$  beam and the normal to the sample surface (40° geometry in Fig. 1).

The thermal annealings of the Al/V sample were performed at 200, 300, 400, 500, and 550 °C for 3 h at each temperature, at 580 and 610 °C for 2 h, and at 640 °C for 1 h; the upper temperature was chosen by taking into account the phase diagram of the Al-V system, since alloys are formed at higher temperatures. The pure V was annealed at 200, 400, 500, 600, and 700 °C 1 h each, covering the same temperature range as for the composed system. All the annealings were made in a vacuum better than  $10^{-6}$  Torr. Preliminary results in a similar system Al (500 Å)/V have been previously reported.<sup>1</sup>

## III. EXPERIMENTAL RESULTS

### A. Al/V system

The range profile of Bi in the as-implanted sample, displayed in Fig. 1, barely shows a discontinuity at the interface. The discontinuity is more clearly seen after the measurement performed at the 40° geometry (see insert of Fig. 1) when the depth resolution is improved.

Annealings up to 500 °C did not bring any significant change to the implanted profile; in particular the discontinuity

<sup>\*)</sup> On leave from Universidade Federal de São Carlos, SP, Brasil.

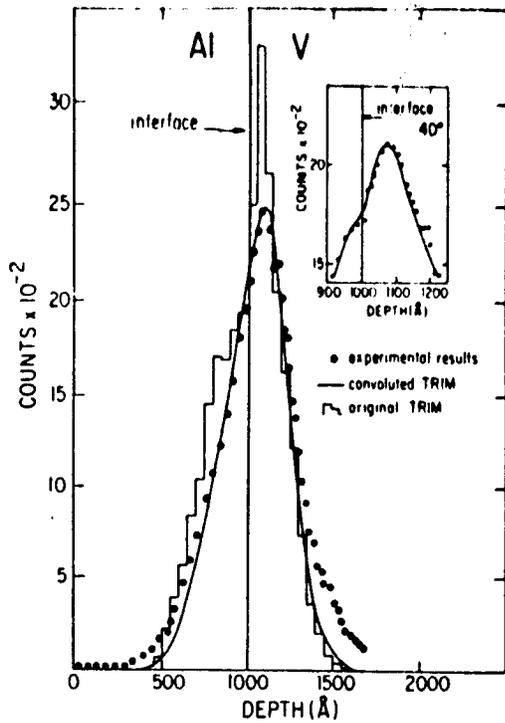


FIG. 1. Profile of 350-keV  $^{209}\text{Bi}^+$  implanted in the Al(1000 Å)/V bilayer structure. Full points: experimental RBS data; histogram: TRIM theoretical prediction; full line: convolution of the TRIM calculation with the detector resolution. The insert shows the profile at the interface region with an improved depth resolution (geometry of  $40^\circ$ ), and where the smooth curve is the convoluted TRIM calculation.

uity of the Bi profile at the interface did not change (see Fig. 2). At 580 °C thermal diffusion of the implanted ions starts and is characterized by a slight decrease of the Bi concentration under the peak. Further annealings at 610 and 640 °C show a more pronounced diffusion process manifested by a diminution of the Bi concentration and broadening of the whole range profile. It is important to remark that after the annealing performed at 640 °C, the shape of the diffused profile still resembles the implanted one, being only broader and smaller as a consequence of the thermal diffusion that has occurred (see Fig. 3).

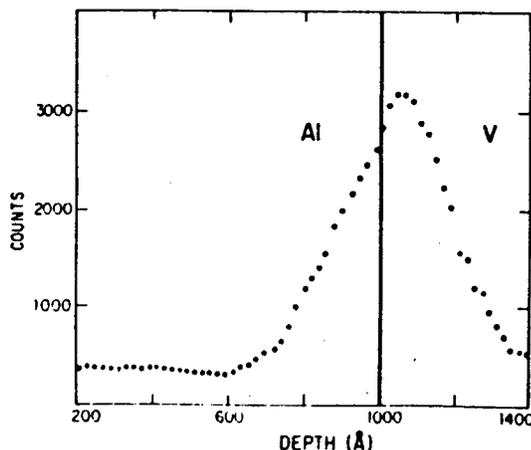


FIG. 2. Profile of 350-keV  $^{209}\text{Bi}^+$  implanted in the Al(1000 Å)/V system after annealing at 550 °C.

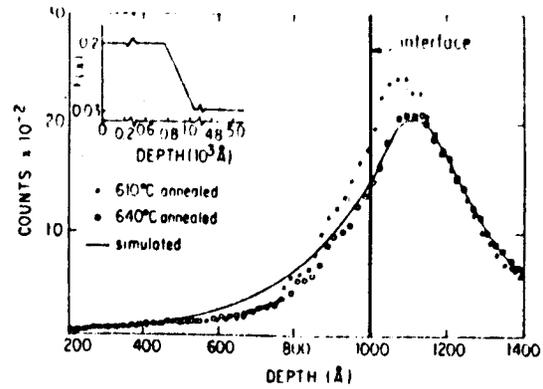


FIG. 3. Profile distributions of  $^{209}\text{Bi}$  implanted in the bilayer Al(1000 Å)/V after annealings at 610 and 640 °C. The smooth line represents the simulated distribution using the depth parameter  $g(x)$  with  $f(x)$  as shown in the insert.

### B. Pure V

The measured values of the implanted Bi range distribution in pure V are  $R_p = 330$  Å and  $\Delta R_p = 125$  Å. Annealings performed up to 500 °C have not changed the implanted profile at all. A slight decrease in the Bi concentration is visible at 600 °C, but noticeable regular diffusion only develops after the annealing at 700 °C as is shown in Fig. 4, where the depth distributions after 600 and 700 °C annealings are displayed.

## IV. DISCUSSION

### A. As-Implanted samples

One of the purposes of the present work is to compare the experimental Bi profile implanted in the Al/V system with very recent calculations, which make use of a new universal potential and an improved electronic stopping power.<sup>5,6</sup> These calculations have been performed using the latest version of the TRIM Monte-Carlo simulation code.

Figure 1 shows the experimental depth profile together with both the TRIM range distribution calculation and the convolution of the calculated distribution with the experimental depth resolution. Comparison between theory and

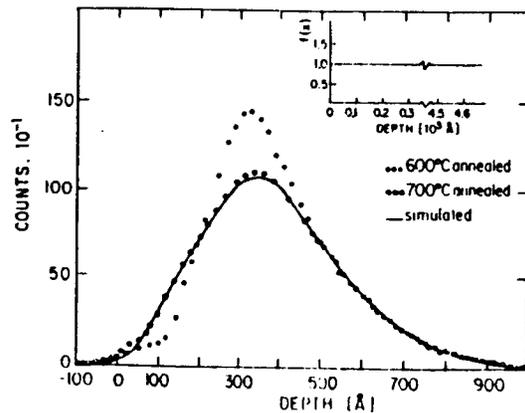


FIG. 4. Profile distributions of  $^{209}\text{Bi}$  implanted in pure V after annealings at 600 and 700 °C. The smooth line represents the simulated distribution using the depth parameter  $g(x)$  with  $f(x)$  as shown in the insert.

experiment shows a good agreement and the profile's structure at the Al/V interface is very well reproduced by the TRIM calculations.

The measured projected range  $R_p = 330 \text{ \AA}$  and projected range straggling  $\Delta R_p = 125 \text{ \AA}$  for 250 Bi implanted in pure V are also in good agreement with the TRIM calculated values,  $R_p = 310 \text{ \AA}$  and  $\Delta R_p = 130 \text{ \AA}$ .

### B. Thermal behavior of the implanted systems

It is not straightforward to carry out data evaluation of thermal annealing experiments performed after implantation into multilayer systems. This is basically due to two main reasons. First, the original profile is not a Gaussian distribution. Second, it is well known that the damage produced by the implantation does not always anneal out during or immediately after the implantation. Consequently, the implanted ions do not follow a regular diffusion, but a diffusion which is influenced by the defects produced by the irradiation and not annealed out. Therefore, it is very difficult to describe the experimental results by analytical methods, unless only the very general features of the experiment are going to be extracted.

In our work, the thermal diffusion after ion implantation into the bilayer system, is analyzed by using a numerical simulation method called "finite difference method." The mathematical background of this technique is found in Ref. 7 and some earlier applications are described in Refs. 8-10. With this method any input profile can be diffused independent of its shape, by introducing an appropriate depth-dependent diffusion parameter  $g(x) = g f(x)$ , where  $g$  is the diffusion parameter and  $f(x)$  is the depth functional dependence. This method is adequate for use in bilayer systems and/or in systems which due to irradiation effects follow enhanced or retarded diffusion, as it is described in Ref. 2. Using a computer program based on this technique, we were able to estimate the Bi diffusion coefficients in the V bulk of the Al/V bilayer system as well as in pure V. On the other hand Bi is essentially insoluble in Al (at least in the present temperature range), hence, no regular diffusion is expected to occur. The experimental results have confirmed this assumption and consequently no attempt has been made to determine the Bi diffusion coefficients in Al films.

To analyze the diffusion in the Al/V bilayer system we have introduced three different diffusion parameters. One for the Al film, a second for the V bulk, and a third one characterizing the interface region. This procedure is standard for the diffusion at any annealing temperature.

Figure 3 shows a typical example of the above procedure. The full points represent the initial depth profile, which in the present case is the one obtained after 610 °C annealing. The open points show the final ion distribution after annealing at 640 °C. The insert of Fig. 3 displays the depth-dependent diffusion parameter used by the program in order to reproduce the final ion distribution. From the surface up to 780 Å,  $f(x)$  is equal to 0.2; then, there is a variable diffusion parameter from 780 Å up to 1030 Å, characterizing the interface region; and finally a third constant diffusion parameter  $f(x) = 0.03$  corresponding to the V bulk.

Starting from the initial range profile and applying the  $f(x)$  parameter, the program, after several iterations, provides the depth profile shown in the figure as a full line. The agreement between the experimental result and the simulated one is quite satisfactory for the V and interface regions, and as expected, rather poor for the Al film. The extracted diffusion parameter for Bi in the V bulk is  $D_{Bi,V} = 7.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Similar depth-dependent diffusion parameters have been used in order to reproduce the spectra at other annealing temperatures. The obtained diffusion coefficients of Bi in the V bulk are shown in Table I. Despite the fact that there are only three experimental points, we can estimate the diffusion coefficient from the Arrhenius plot as shown in Fig. 5. The result is:  $D = 5 \times 10^{-5} \exp(-2.2 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$ .

As was mentioned in Sec. III B, up to 500 °C there is no observable Bi diffusion in the pure V foil. A slight diffusion starts at 600 °C characterized by a diffusion coefficient  $D < 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ . A noticeable diffusion only begins after annealing at 700 °C. The open circles of Fig. 4 show the Bi distribution after annealing at 700 °C and the full line simulates a regular diffusion (see insert). The agreement is quite good and the extracted diffusion coefficient  $D = 1.35 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$  is quoted in Table I.

The analysis of the Bi diffusion in both systems (Al/V and pure V) was performed assuming nonreflective surfaces. That is, the Bi ions leave the system whenever they reach the surface. The agreement between the experimental and calculated results, in particular for the pure V foil confirms the assumption, and this is the reason why the area of the initial and final depth profile in Fig. 4 is not conserved. Finally, it should be pointed out that there is no available data concerning Bi solubility in V. However, the fact that regular diffusion has been observed is a hint that the Bi implanted concentration is, for the studied temperatures, below the solubility limit.

### V. CONCLUSIONS

One of the main purposes of the present work is to compare the experimental range profile of the Bi ions, implanted in the Al/V bilayer structure, with the predictions of the TRIM program. The calculations reproduce the Bi concentration in the whole range profile and, in particular, at the interface region. This kind of agreement, also observed for

TABLE I. Diffusion data extracted from present experiment and from Ref. 15.  $D_{Bi,V}$  and  $D_{Al,V}$  are, respectively, the diffusion coefficients of Bi in V and Al in V.

T °C	Al/V bilayer	Pure V	
	$D_{Bi,V}$ cm <sup>2</sup> /s	$D_{Bi,V}$ cm <sup>2</sup> /s	$D_{Al,V}$ <sup>a</sup> cm <sup>2</sup> /s
580	$1.15 \times 10^{-17}$		
600	...	$1 \times 10^{-17}$	$2 \pm 1.4 \times 10^{-17}$
610	$2.9 \times 10^{-17}$		
640	$7.5 \times 10^{-17}$		
700	...	$1.35 \times 10^{-16}$	$3 \pm 0.9 \times 10^{-16}$

<sup>a</sup>Reference 15.

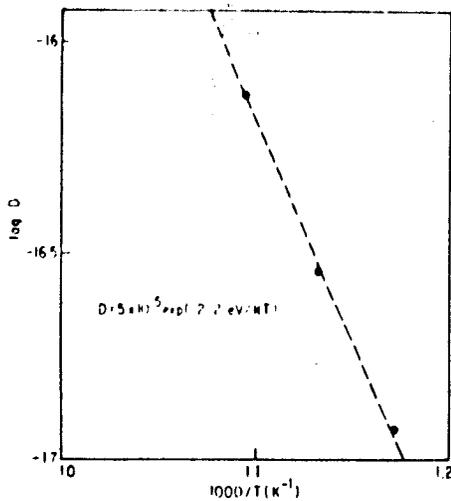


FIG. 5. Arrhenius diagram for the  $^{209}\text{Bi}$  diffusion in the V substrate of the Al/V bilayer system.

Al/Ti (Ref. 1) and Al/KCl (Ref. 2) systems gives further support to the theoretical assumptions inserted in the TRIM program adapted for multilayer systems.

Concerning the thermal behavior of the implanted Bi ions, several features can be pointed out. Here, as in the Al/KCl system, we also have to include a depth-dependent diffusion constant for a relatively broad region around the interface in order to account for possible structural near-interface imperfections.

The fact that the basic structure of the Bi profile (including the discontinuity at the interface) is conserved for temperatures up to  $550^\circ\text{C}$  is a strong evidence that in the Al film as well as at the interface region, we are in the presence of a retarded diffusion. This assumption is supported by results of a previous experiment where Bi implanted into pure Al foil shows a rapid diffusion and hence completely flat distribution after annealing at  $400^\circ\text{C}$  (see Fig. 4 of Ref. 1). This means that the evaporated Al layer, in contrast to bulk Al, proves to be a trap-enriched zone for the implanted Bi ions. This behavior was already observed in the Al/Ti (Ref. 1) and Al/KCl (Ref. 2) systems.

The Bi ions only start a regular diffusion in the V substrate of the compound system at  $580^\circ\text{C}$ . Despite the few experimental points we can estimate the diffusion coefficients as  $D = 5 \times 10^{-5} \exp(-2.2 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$ . There are no previous available data of Bi diffusion into V in order to compare with the present results. On the other hand several works have been performed concerning vanadium self-diffusion,<sup>11</sup> Fe,<sup>12</sup> Co,<sup>13</sup> and Ta (Ref. 14) diffusion in vanadium. All these studies have been done in a temperature range much higher than the present (typically  $1000\text{--}1800^\circ\text{C}$ ). The obtained  $D_0$  coefficients vary from  $9.45 \times 10^{-3}$  to  $4.24 \text{ cm}^2/\text{s}$ , and the activation energy is typically of the order of 3 eV, a value characteristic of a normal diffusion behavior through a single-vacancy mechanism. More recently Lappalainen<sup>15</sup> has studied the Al diffusion in V in a lower temperature range ( $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ ). The least-squares fit to their experimental data gives

$$D = (3 \cdot 10^{-11}) \times 10^{-4} \exp(-2.4 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Our results agree well with the data of Lappalainen<sup>15</sup> and are also in reasonable agreement with other measurements performed in V: V self-diffusion and diffusion of Fe, Co, and Ta in V bulk. In addition, as displayed in Table I, our measured diffusion constants for Bi in pure V are consistent with the results of Ref. 15 for Al in V. All these facts indicate that the diffusion mechanism of Bi in pure V, in the V substrate of the Al/V system and of Al in pure V, is basically the same.

The interpretation of our diffusion results are limited by the low-temperature range and also by the few experimental points. Taking into account these limitations, the present results are consistent with a vacancy diffusion mechanism. Alternatively, we cannot completely exclude the occurrence of diffusion through short-circuit paths mechanism, which could be responsible for the somewhat low activation energy value  $E_a = 2.2 \text{ eV}$  obtained in this work, as compared with 3 eV (see Ref. 13).

In conclusion, the diffusion results of this work show that Bi mobility is largely hindered in the Al film of the Al/V system, behavior which was already observed in previous works.<sup>1,2</sup> At present we do not have a plausible explanation for this behavior. In principle, it could be attributed to non-annealed strains produced in the Al film when it is evaporated on the V bulk. On the other hand Bi diffuses regularly in the V bulk of the Al/V system with the same mechanism as in pure V.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Dr. M. P. Macht and Dr. V. Naundorf of the HMI for the very stimulating discussions. This work was supported in part by CNPq, FINEP, and CAPES.

- <sup>1</sup>C. A. Olivieri, M. Behar, P. F. F. Fichtner, F. C. Zawislak, D. Fink, and J. P. Biersack, *J. Appl. Phys.* **58**, 659 (1985); *Nucl. Instrum. Methods B* **15**, 78 (1986).
- <sup>2</sup>M. Behar, J. P. Biersack, P. F. F. Fichtner, D. Fink, C. A. Olivieri, and F. C. Zawislak, *Nucl. Instrum. Methods B* **14**, 173 (1986).
- <sup>3</sup>J. P. Biersack and L. G. Haggmark, *Nucl. Instrum. Methods* **174**, 257 (1980).
- <sup>4</sup>L. Pelikán, V. Rybka, P. Krejci, V. Hnatowicz, and J. Kvitek, *Phys. Status Solidi (A)* **72**, 369 (1982).
- <sup>5</sup>J. P. Biersack and J. F. Ziegler, in *Springer Series in Electrophysics, Vol. 10: Ion Implantation Techniques*, edited by H. Ryssel and H. Glawischnig (Springer, Berlin, 1982), pp. 122–156.
- <sup>6</sup>J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *Proceedings of the U.S.–Japan Seminar on Charged Particle Penetration Phenomena*, ORNL, Report CONF-820131 (1982), p. 88.
- <sup>7</sup>G. D. Smith, *Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Methods*, 2nd ed. (Clarendon, Oxford, 1978).
- <sup>8</sup>J. P. Biersack and D. Fink, in *Ion Implantation in Semiconductors*, edited by S. Namba (Plenum, New York, 1974), pp. 211–218.
- <sup>9</sup>J. P. Biersack and D. Fink, in *Proceedings of the 8th Symposium on Fusion Technology*, Noordwijkerhout, June 17–21, 1974 (Commission of the European Communities, Luxembourg, 1974), pp. 907–913 (Conf. EUR 5182 e).
- <sup>10</sup>T. Kie, Ph.D. thesis (Free University of Berlin, 1985).
- <sup>11</sup>J. Pelleg, *Philos. Mag.* **29**, 383 (1974).
- <sup>12</sup>D. Ahlitzer, J. P. Haecussler, K. V. Sathyaraj, and A. Vignes, *Philos. Mag.* **44**, 589 (1981).
- <sup>13</sup>J. Pelleg, *Philos. Mag.* **32**, 593 (1975).
- <sup>14</sup>J. Pelleg and M. Herman, *Philos. Mag.* **35**, 349 (1977).
- <sup>15</sup>R. Lappalainen, *Nucl. Instrum. Methods B* **7/8**, 44 (1985).

## HIGH ENERGY LI IMPLANTED PROFILES IN SILICON

M. BEHAR\*, M. WEISER and S. KALBITZER

*Max Planck Institut für Kernphysik, D-6900 Heidelberg, FRG*

D. FINK

*Hahn-Meitner-Institut, D-1000 Berlin, Germany*

P.L. GRANDE

*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91500 Porto Alegre, RS, Brazil*

$^6\text{Li}$  and  $^7\text{Li}$  implants into amorphous Si with energies ranging from 4.5 keV up to 2 MeV were profiled by the  $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$  and  $^7\text{Li}(p,\gamma)^8\text{Be}$  nuclear reactions, respectively. The projected range  $R_p$  agrees within a few percent with recent calculations of Ziegler, Biersack and Littmark. However significant differences are found for the range stragglings  $\Delta R_p$ .

### 1. Introduction

Ion implantation has become a widespread technique in the preparation of electronic devices. Currently there is a growing interest in the use of MeV energy implantation due to the very promising applications in the semiconductor technology (e.g. CMOS technology, device insulation, tuning of device memories, etc.). On the other hand, for the effective use of high energy ion implantation, accurate prediction and data are required concerning range distributions of these implantations. In the MeV region the ion range predictions are very sensitive to the electronic stopping power which for light ions like Li and B reaches its maximum around 2 MeV. In this region the projectile is partially stripped and a certain part of the target electrons may be excited. Therefore, the theoretical descriptions became rather difficult and several approaches have been proposed.

In our work on boron ranges in silicon [1] we have found that the theoretical approach of Ziegler, Biersack and Littmark (ZBL) [2] reproduces quite well the experimental findings. On the other hand Posselt and Skorupa [3] analysing MeV implantations of P in Si have shown that the original approach of Brandt and Kitagawa [4] is better suited to describe their experimental findings. More recently Oosterhoof [5] has also found that the ZBL predictions are significantly lower than his P implanted into Si experimental results.

The present work on Li in Si is twofold intended. First to provide precise range data in a wide energy range. Second to check if the ZBL calculations are suitable for describing the experimental data. Some earlier measurements have been performed on this system [6-8] concerning the lower-medium energy range and basically using indirect techniques. Therefore, in the present work we decided to use a more direct analysis technique and on this occasion to expand our knowledge to higher energies. To this end we have implanted  $^6\text{Li}$  and  $^7\text{Li}$  into amorphous silicon in an energy range which spans from 4.5 to 2000 keV. For the depth profile analysis with subsequent range profile parameter determination we have used the  $^7\text{Li}(p,\gamma)^8\text{Be}$  and  $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$  nuclear reaction techniques.

### 2. Experimental procedure and data analysis

The targets were prepared from polished (100) oriented silicon single crystal wafers. After chemical cleaning, the samples were amorphized by either Ne or Si ion bombardments, depending on the type of accelerator being used. In all cases, the beam energy was changed over a sufficiently wide range in order to obtain a coherent amorphous layer extending from the surface to a depth of about 4  $\mu\text{m}$ . The total Ne and Si fluences were of the order of  $10^{15}$  at./ $\text{cm}^2$ . The amorphized samples were implanted with 4.5, 9 and 20 keV of  $^7\text{Li}$  and 50 keV of  $^6\text{Li}$ , using the 60 keV ion implanter of the Max Planck Institute Heidelberg (MPI). The 100 and 225 keV  $^6\text{Li}$  implants were obtained from H. Kranz, Fraunhofer Institut, Munich, FRG. The 500, 700, 1000

\* Humboldt fellow, on leave from Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brazil.

Table 1  
Nuclear reaction data

Reaction	Cross section [b]	$E_{\alpha}, E_{\gamma}$ [MeV]	$\Gamma$ [keV]
${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$	$9.4 \times 10^2$	2055	-
${}^7\text{Li}(p,\gamma){}^8\text{Be}$	$6 \times 10^{-3}$	17.65, 14.25	12

and 2000 keV  ${}^6\text{Li}$  implants were carried out at the 6 MeV EN-tandem accelerator of the MPI. Typical implanted doses were  $10^{15}$ - $10^{16}$   ${}^6\text{Li}/\text{cm}^2$  and  $10^{16}$   ${}^7\text{Li}/\text{cm}^2$ . All implantations were performed at room temperature at beam densities lower than  $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Low energy  ${}^7\text{Li}$  implanted samples were analysed using the  ${}^7\text{Li}(p,\gamma){}^8\text{Be}$  reaction at the 2 MeV accelerator of the MPI Heidelberg. The gamma radiation was detected by a  $5 \times 5$  in. NaI detector placed at 5 cm from the target. For the measurement of  ${}^6\text{Li}$  depth profiles we used the  ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$  nuclear reaction with thermal neutrons extracted from a neutron guide tube of the high flux reactor at the Institute Laue-Langevin (ILL), Grenoble, France. The  $\alpha$  particles were detected with a Si detector placed at  $165^\circ$  with respect to the incident beam. The total energy resolution of the analysing system was 16 keV (FWHM). The characteristics of the  ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$  and  ${}^7\text{Li}(p,\gamma){}^8\text{Be}$  nuclear reactions are displayed in table 1.

In a second step, the energy spectra were converted into depth profiles. This was performed with a computer program using the  $\alpha$  and p stopping power in Si as given by Santry and Werner [9], and Ziegler [10], respectively. Finally, the depth profiles were analysed in terms of the first two moments of range, i.e. mean projected range,  $R_p$ , and its stragglings,  $\Delta R_p$ . The main source of error turned out to be the uncertainty in the used stopping powers, of the order of 4% for  ${}^4\text{He}$  [9] and a little less for protons. Other contributions, such as electronic stability and statistics were found to be even less important.

### 3. Results and discussion

The experimental results obtained in the present work are compiled in table 1. Further included are the theoretical predictions by the Monte Carlo code TRIM [11] which uses a universal interatomic potential [12] and the ZBL [2] electronic stopping power as input. In addition are displayed the TRIM predictions convoluted with the experimental depth resolution.

Fig. 1 shows the  ${}^6\text{Li}$  and  ${}^7\text{Li}$   $R_p$  and  $\Delta R_p$  experimental values as a function of the energy. The TRIM predictions for  ${}^6\text{Li}$  differ from the corresponding ones for  ${}^7\text{Li}$  by less than 3%  $R_p$  and 4% in  $\Delta R_p$  at maximum energy. This difference decreases with decreasing

energy. Therefore, the dashed-line in fig. 1 represents the TRIM predictions for both  ${}^6\text{Li}$  and  ${}^7\text{Li}$  while the full line represents the TRIM convoluted calculations.

Concerning the projected ranges, fig 1 and table 1 show that there is a quite good agreement between the experimental and theoretical values. The maximum difference is less than 10% and there is no indication of systematic deviations as can be inferred from the scattering of the experimental data around the theoretical curve.

On the other hand the theoretical  $\Delta R_p$  are systematically lower than the experimental ones. The difference is of the order of 40% and is almost energy independent as is shown in fig. 1.

Thermal Li diffusion at room temperature as reported by Schoelch [13] has been taken into consideration. However, it affects the  $\Delta R_p$  values by typically less than 10%.

In fig. 1 are also displayed results of some earlier experiments. As can be observed they cover only the low and medium energy range. Concerning  $R_p$  there is good agreement between the previous and present results as well as the ZBL calculations. On the other hand there is no previously reported  $\Delta R_p$  values to compare with the present work.

Recently Posselt and Skorupa [3] have investigated the choice of an appropriate electronic stopping power, in order to reproduce their results of high energy implantation of P in Si. They arrived to the conclusion that the original Brand and Kitagawa (BK) approach reproduces their results better than the one of ZBL (see fig. 2 of ref. [3]).

For Li implanted Si the situation is different. In fig. 2 are displayed the calculated  $R_p$  and  $\Delta R_p$  values as

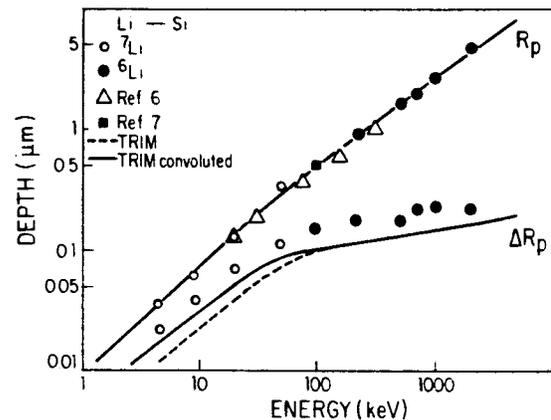


Fig. 1. Experimental and theoretical Li in Si  $R_p$  and  $\Delta R_p$  parameters. Dashed lines are TRIM calculations. Full lines are TRIM convoluted values. Open and full points represent the  $R_p$  and  $R_p$  values extracted from the present work. Previous experimental results are also quoted. It should be noted that our  $R_p$  data corresponding to 20 and 100 keV agree with previous published results.

Table 2  
Experimental and TRIM calculated range parameters for  $^6\text{Li}$  and  $^7\text{Li}$  implanted in Si. The TRIM convoluted data are also displayed

Energy [keV]	Experimental values		TRIM results		TRIM convoluted	
	$R_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\Delta R_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\Delta R_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\Delta R_p$ [ $\mu\text{m}$ ]
4.5 <sup>a)</sup>	0.035	0.055	0.029	0.015	0.029	0.020
9 <sup>a)</sup>	0.060	0.042	0.059	0.022	0.059	0.035
20 <sup>a)</sup>	0.130	0.060	0.135	0.040	0.135	0.053
50 <sup>b)</sup>	0.327	0.119	0.313	0.080	0.313	0.087
100 <sup>b)</sup>	0.520	0.123	0.514	0.104	0.514	0.110
225 <sup>b)</sup>	0.908	0.175	0.919	0.111	0.919	0.115
500 <sup>b)</sup>	1.665	0.171	1.547	0.114	1.547	0.116
700	1.960	0.204	1.921	0.134	1.921	0.134
1000	2.590	0.222	2.560	0.142	2.560	0.142
2000	4.677	0.210	4.569	0.142	4.569	0.142

a)  $^7\text{Li}$ .

b)  $^6\text{Li}$ .

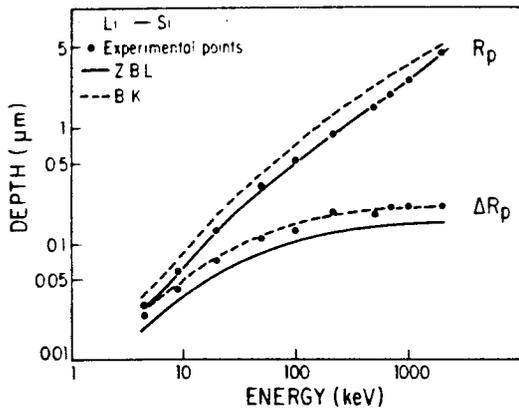


Fig. 2.  $R_p$  and  $\Delta R_p$  parameters as a function of the energy. Full lines: ZBL calculations. Dashed lines: BK calculations. Full points: experimental results.

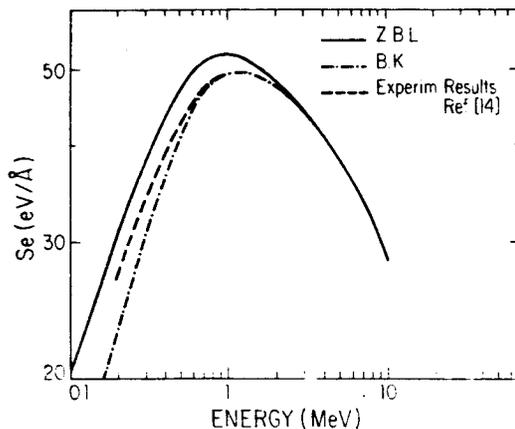


Fig. 3. Electronic stopping powers. Full line: ZBL calculations. Dashed-dotted line: BK calculations. Dashed line: experimental total stopping power as reported by ref. [14].

obtained from BK and ZBL approaches. It can be seen that there are significant differences between both predictions; they are typically of the order of 30% for  $R_p$  and 50% for  $\Delta R_p$ . Our experimental  $R_p$  results are very well reproduced by the ZBL calculations. However, the  $\Delta R_p$  values are in better agreement with the BK approach. This situation is somewhat contradictory, and indicates that none of both calculations reproduce precisely the actual electronic stopping power.

In a recent work Santry and Werner [14] have measured Li stopping powers in Si. The energy covered by their work vary from 200 keV up to 1800 keV. Since they were unable to separate the electronic stopping power from the nuclear one, the total stopping power was determined. However, from the theory it could be estimated that for 200 keV the nuclear contribution is less than 3% and decreases with increasing projectile energy. Then it can be assumed that the results of this experiment, basically give the Li electronic stopping power in Si.

The results obtained in ref. [14] are shown in fig. 3 together with the ZBL and BK calculations. It can be observed that around the maximum, the measured values are well reproduced by the BK calculations. However, for energies lower than 700 keV, the experimental values start to deviate from the BK calculations and approach to the ZBL ones. Therefore this result confirms the hypothesis that none of both theoretical approaches reproduce adequately the experimental situation.

#### 4. Conclusion

This is the first time that for medium-high energy implantation of Li in silicon a direct measuring technique was applied. Due to the rather large energy range

covered in the present work we have been able to check a wide range of the electronic stopping regime. It was shown that neither the ZBL approach nor the BK reproduces precisely the results of the present experiment. The  $R_p$  values are well reproduced by the ZBL calculations, while the  $\Delta R_p$  are in better agreement with the BK approach.

The present results are at variance with what was found for H and B in Si [15,1] where for deep implantations quite good agreement was found between the experimental  $R_p$  and  $\Delta R_p$  results and the ZBL calculations. On the other hand, as mentioned above, the same approach underestimate the  $R_p$  and  $\Delta R_p$  values found for MeV implantations of P in Si. Therefore, one should conclude that the present theoretical picture is still unclear and that a systematic experimental work is needed in order to give a firm basis for future calculations.

#### References

- [1] M. Behar, M. Weiser, S. Kalbitzer, D. Fink and P.L. Grande, Nucl. Instr. and Meth. B34 (1988) 316.
- [2] J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, in: The Stopping and Ranges of Ions in Solids, vol. 1, ed. J.F. Ziegler (Pergamon, New York, 1985).
- [3] M. Posselt and W.S. Korupa, Nucl. Instr. and Meth. B21 (1987) 8.
- [4] W. Brandt and M. Kitagawa, Phys. Rev. B25 (1982) 563.
- [5] S. Oosterhoof, Nucl. Instr. and Meth. B30 (1988) 1.
- [6] J. Gomes and R.G. Wilson, J. Appl. Phys. 51 (1980) 3687.
- [7] R.G. Wilson, Radiat. Eff. 46 (1980) 141.
- [8] J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, in: Stopping and Ranges of Ions in Solids, vol. 1, ed. J.F. Ziegler (Pergamon, New York, 1985).
- [9] D.C. Santry and R.D. Werner, Nucl. Instr. and Meth. 178 (1980) 523.
- [10] H.H. Andersen and J.F. Ziegler, The Stopping and Ranges of Ions in Matter, vol. 3 (Pergamon, 1977).
- [11] J.P. Biersack and L.G. Haggmark, Nucl. Instr. and Meth. 178 (1980) 257.
- [12] J.P. Biersack and J.F. Ziegler, in: Ion Implantation Techniques, Vol. 10 of Springer Series in Electrophysics, eds. H. Ryssel and H. Glaurschnig (Springer, Berlin, 1982) p. 33.
- [13] H.P. Schoelch, private communication.
- [14] D.C. Santry and R.D. Werner, Nucl. Instr. and Meth. B5 (1984) 449.
- [15] M. Weiser, M. Behar, S. Kalbitzer and P. Oberschaschtsick, Nucl. Instr. and Meth. B29 (1987) 587.

## IMPLANTED BORON PROFILES IN SILICON

M. BEHAR\*, M. WEISER and S. KALBITZER

*Max-Planck-Institut für Kernphysik, P.O. Box 103 980, D-6900 Heidelberg, FRG*

D. FINK

*Hahn - Meitner-Institut, P.O. Box 390 128, D-1000 Berlin 39, Germany*

P.L. GRANDE

*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 90049 Porto Alegre, RS, Brazil*

Received 3 February 1988 and in revised form 27 April 1988.

$^{10}\text{B}$  and  $^{11}\text{B}$  implants into amorphous Si, with energies ranging from 50 keV to 2 MeV and 10 keV to 1 MeV respectively, were profiled by the nuclear reactions  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$  and  $^{11}\text{B}(p, \gamma)^{12}\text{C}$ . The projected range  $R_p$  and straggling  $\Delta R_p$  agree within a few percent with recent calculations due to Ziegler, Biersack and Littmark (ZBL). These results show that the ZBL electronic stopping power is adequate to reproduce range parameters resulting from MeV implantations.

### 1. Introduction

The proper choice of interatomic potentials and stopping powers is a fundamental question for charged particle interactions with matter. For this reason, Biersack and Ziegler proposed a universal potential [1] (with universal screening length), which, together with an improved semiempirical electronic stopping power [2], is used as input for programs to predict range profile parameters of implanted ions. Projected ranges ( $R_p$ ) and range stragglings ( $\Delta R_p$ ) as predicted by Ziegler, Biersack and Littmark (ZBL) are in overall good agreement with most published data [2] for a wide range of implantation energies and for a large set of ion/target combinations. However, there are still cases where the situation is not quite satisfactory, in particular for Si at low implantation energies [3], and also for carbon films [4].

Range distributions of boron in silicon have been studied intensively by several techniques, mostly in the energy range between some keV and 800 keV. On the average, the published data are in fair agreement with the ZBL predictions [2], but some significant discrepancies exist between several of the studies. On the other hand, there is a growing interest in high energy (MeV) implantation, due to promising applications in

semiconductor technology (e.g. device insulation, tuning of device insulation, tuning of device memories, etc). The ion range predictions depend sensitively on the electronic stopping power, which for boron reaches its maximum around 2 MeV. For this regime, the theoretical description is rather difficult. Recently, Ziegler, Biersack and Littmark (ZBL) [2] have developed an improved semiempirical electronic stopping power, based on the concepts of Brandt and Kitagawa [5].

The most recent works on high energy implantation [6,7] seem to indicate that the ZBL predictions yield, for energies above 1 MeV, too low values for ranges and range stragglings (as demonstrated for As, B and P implanted into Si). However these works differ considerably in their findings, despite the fact that they used the same experimental technique (SIMS). Moreover, Fahrner and Feretti [8], by using reflectivity and spreading resistance techniques, reported ranges for boron in silicon, which are considerably smaller than previous ones [6,7].

Therefore, we have undertaken the present experiment, in order to find if the previously observed tendency of deviation from ZBL predictions for higher energies can be confirmed by the use of a more direct analysis technique. In addition we have included measurements for low energy implants in order to check the ZBL predictions for the nuclear stopping regime. To this end, we have implanted  $^{10}\text{B}$  and  $^{11}\text{B}$  into amorphous silicon in an energy range which spans from 10 keV to 2 MeV. For the depth profile analysis with subsequent

\* Humboldt fellow, on leave from the Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brazil.

range profile parameter determination we have used the  $^{10}\text{B}(n, \gamma, \alpha)^7\text{Li}$  and the  $^{11}\text{B}(p, \gamma)^{12}\text{C}$  nuclear reaction techniques.

## 2. Experimental procedure and data analysis

The targets were prepared from polished (100) oriented silicon single crystal wafers. After chemical cleaning, the samples were amorphized by either Ne or Si bombardments, depending on the type of accelerator being used. In all cases, the beam energy was changed over a sufficiently wide range to obtain a coherent amorphous layer extending from the surface to a depth of about 4  $\mu\text{m}$ . The total Ne and Si fluxes were of the order of  $10^{15}$  at./ $\text{cm}^2$ . The amorphized samples were implanted with 9.4, 50 and 100 keV of  $^{10}\text{B}$ , using the 60 keV ion implanter of the MPI. The 400, 600 and 1000 keV  $^{11}\text{B}$  and 500, 700, 1000 and 2000 keV  $^{10}\text{B}$  implants were carried out at the 6 MV EN-tandem accelerator of the Max-Planck-Institute (MPI) Heidelberg. The 225 keV  $^{10}\text{B}$  implant as well as another one at 100 keV were obtained from H. Kranz, Fraunhofer-Institute, Munich, FRG. Typical implanted area doses were  $0.1 \times 10^{16}$   $^{10}\text{B}/\text{cm}^2$  and  $1 \times 10^{16}$   $^{11}\text{B}/\text{cm}^2$ . All implantations were performed at room temperature with beam densities lower than  $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . The beam was unswept and the implanted areas were typically of 2  $\text{cm}^2$ .

The  $^{10}\text{B}$  profiles were obtained by using the  $^{10}\text{B}(n, \gamma, \alpha)^7\text{Li}$  nuclear reaction with thermal neutrons extracted from a neutron guide tube of the High Flux Reactor (HFR) at the Institute Laue-Langevin (ILL), Grenoble, France. The 1474 keV alpha particles were detected after slowing down in the medium with a Si surface barrier diode placed at  $135^\circ$  with respect to the incident beam. The total energy resolution of the analyzing system as measured using the neutron beam was 16 keV (FWHM).

The  $^{11}\text{B}$  profiles were obtained through the 163 keV  $^{11}\text{B}(p, \gamma)^{12}\text{C}$  reaction, using the 2 MeV Van de Graaf accelerator of the MPI. The sample were mounted normal to the incident beam, and the gamma radiation was detected by a  $5' \times 5'$  NaI detector placed at a distance of 5 cm from the target. The characteristics of these nuclear reactions used in the present work are displayed in table 1.

Table 1  
Nuclear reaction data

Reaction	Cross section [b]	$E_\alpha, E_\gamma$ [MeV]	$T$ [keV]
$^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$	$3.8 \times 10^3$	1.474	-
$^{11}\text{B}(p, \gamma)^{12}\text{C}$	$1.6 \times 10^{-4}$	4.4	5.5

In a second step, the energy spectra were converted into depth profiles. This was performed with a computer program using the alpha and proton stopping powers in silicon as given by Santry and Werner [9] and Anderson and Ziegler [10], respectively. Finally, the depth profiles were analyzed in terms of their first four moments; mean projected range  $R_p$ , its straggling  $\Delta R_p$ , the skewness  $[\gamma]$  and the kurtosis  $[\beta]$ . However, no attempt was made to compare the experimental  $[\gamma]$  and  $[\beta]$  with theory. In the case of  $^{10}\text{B}$ , the appearance of a second peak, due to the competitive 1774 keV  $\alpha$ 's from the  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$  reaction in the region of analysis have introduced quite large errors in their evaluation. Regarding the  $^{11}\text{B}$  profiles, the low cross section of the nuclear reaction resulted in a rather small peak-to-background ratio. The main source of error turned out to be the uncertainty in the stopping powers used, evaluated to be of the order of 4% for the  $^4\text{He}$  [9] and a little less for protons. Other contributions such as electronic stability and statistics, were found to be much less important.

## 3. Calculated range profiles

The present work extends from the nuclear to the mainly electronic stopping regime, which are known to be well described in general by the formulations of a "universal potential" respectively universal screening length [1], and the electronic stopping power according to Ziegler, Biersack and Littmark [2]. The universal potential compares well with presently determined experimental potentials, as was recently demonstrated by the work of ref. [11].

For the electronic stopping power, several models have been proposed which are mostly based on the scaling of the ions under consideration to the well-known proton stopping power:

$$S_e(\text{ion}) = Z_{\text{eff}}^2 S_e(\text{proton}). \quad (1)$$

The scaling factor,  $Z_{\text{eff}}^2$  ( $Z_{\text{eff}}$  = effective charge) has been obtained by Brandt and Kitagawa (BK) [5] originally, and was modified by semiempirical correction factors in a subsequent work by Ziegler, Biersack and Littmark (ZBL) [2]. The basic difference between both approaches is the estimation of the effective charge of the projectile  $Z_1^*/Z_1$  and its screening length  $\lambda$ , see refs. [2] and [6].

The universal potential and the ZBL electronic stopping power are used as input of the Monte Carlo code TRIM [12] (version 1986). In order to compare the predicted and experimental distributions, the TRIM results were convoluted with a) the detector resolution in the  $^{10}\text{B}$  case or b) the natural width of the nuclear reaction in the  $^{11}\text{B}$  case.

#### 4. Experimental results

Figs. 1 and 2 show two typical depth profiles of  $^{10}\text{B}$  in amorphous Si, implanted at 50 and 1000 keV, respectively, and the corresponding TRIM histogram and TRIM convoluted results. For the 50 keV implant, there is excellent agreement. The situation is less satisfactory for the 1 MeV profile. The extracted moments,  $R_p$  and  $\Delta R_p$  of all profiles are quoted in table 2 with the respective TRIM calculated values.

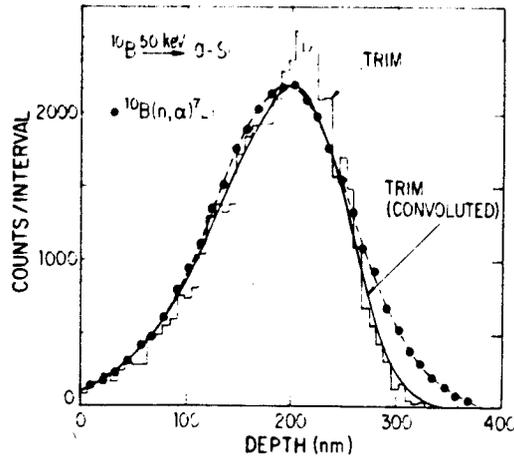


Fig. 1.  $^{10}\text{B}$  implanted at 50 keV into Si. Histogram: TRIM predicted profile. Full line: TRIM convoluted result. Full points: experimental results. Dashed line is to guide the eye.

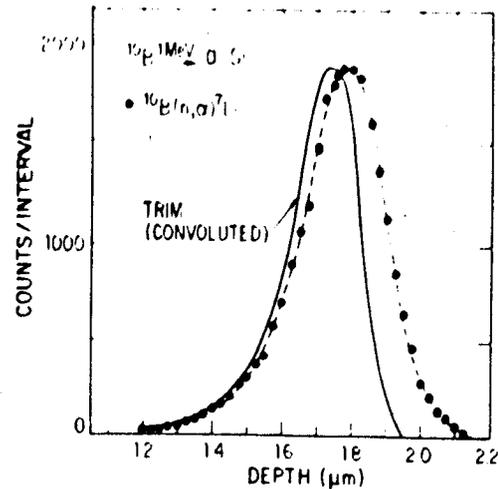


Fig. 2.  $^{10}\text{B}$  implanted at 1000 keV into Si. Full line is TRIM and TRIM convoluted predictions. Full points: experimental results. Dashed line is to guide the eye.

Fig. 3 shows typical  $^{11}\text{B}$  depth profiles at 9.4 keV implantation energy. The agreement between the experimental and the theoretical profiles is quite good, but less satisfactory for the  $^{11}\text{B}$  implants at higher energies. The first two range moments are quoted in table 3 together with the TRIM and TRIM convoluted results.

Fig. 4 shows the  $^{10}\text{B}$  and  $^{11}\text{B}$   $R_p$  and  $\Delta R_p$  experimental values as a function of the energy. The TRIM predictions for  $^{10}\text{B}$  differ from the corresponding ones for  $^{11}\text{B}$  by less than 3% in  $R_p$  and 4% in  $\Delta R_p$  at

Table 2  
Range parameters of  $^{10}\text{B}$  in Si

Energy [keV]	Experimental		TRIM		TRIM convoluted	
	$R_p$ [nm]	$\Delta R_p$ [nm]	$R_p$ [nm]	$\Delta R_p$ [nm]	$R_p$ [nm]	$\Delta R_p$ [nm]
50	188	68	188	60	188	63
100	341	92	340	85	340	89
225	595	119	644	111	644	117
500	1118	137	1090	133	1090	137
700	1352	136	1340	136	1340	140
1000	1759	145	1663	150	1665	153
2000	2912	160	2660	169	2660	171

Table 3  
Range parameters of  $^{11}\text{B}$  in Si

Energy [keV]	Experimental		TRIM		TRIM convoluted	
	$R_p$ [nm]	$\Delta R_p$ [nm]	$R_p$ [nm]	$\Delta R_p$ [nm]	$R_p$ [nm]	$\Delta R_p$ [nm]
9.4	43	40	41	19	41	41
50	180	55	188	60	188	65
100	324	87	350	85	350	86
400	935	125	980	137	980	135
600	1170	135	1260	144	1260	144
1000	1770	143	1663	149	1663	149

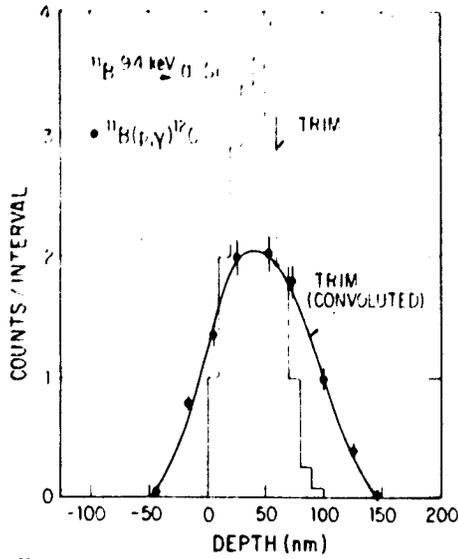


Fig. 3. <sup>11</sup>B implanted at 9.4 keV into Si. Histogram: TRIM prediction. Full line: TRIM convoluted results. Full points: experimental results.

maximum energy. Therefore the dashed line in fig. 4 represents the TRIM predictions for both <sup>10</sup>B and <sup>11</sup>B while the full lines represent the TRIM convoluted calculations. We should point out that as the <sup>11</sup>B profiles are well described by Gaussian distributions ( $\gamma \approx 0$ ,  $\beta \approx 3$ ), we could deconvolute the corresponding  $\Delta R_p$  results easily, which are displayed in fig. 4.

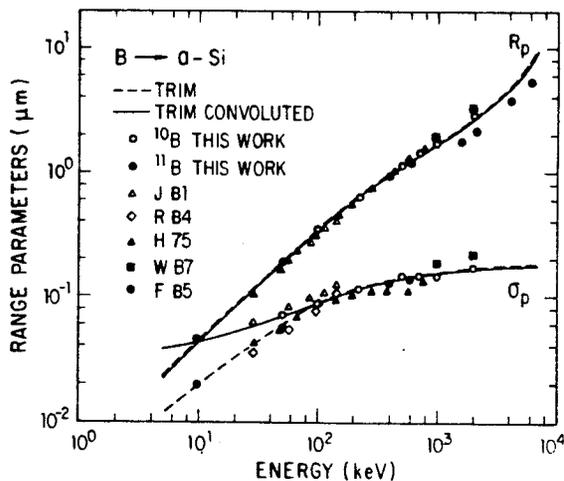


Fig. 4. Experimental and theoretical B in Si  $R_p$  and  $\Delta R_p$  parameters. Dashed lines are TRIM predictions. Full lines are TRIM convoluted values. Open and full points represent the  $R_p$  and  $\Delta R_p$  values extracted from the present work. Also shown are the quoted previous experimental results.

5. Discussion

As mentioned above, the major aim of the present work is to compare the experimental boron profiles with those predicted by TRIM over a wide range of energies, in order to check not only the nuclear stopping regime but mainly the electronic one.

Fig. 4 and tables 2 and 3 show that for energies below 700 keV there is a quite good agreement between our results and TRIM calculations. The average difference is around 5% for  $R_p$  and less than 10% for  $\Delta R_p$ . In either case no indication of systematic deviations exists, as can be inferred from the scattering of the experimental data around the theoretical curves. In addition to the high energy implantation results, we have included in fig. 4 some representative data from the literature. From the considerable amount of previous work we selected those which covered a significant range of implantation energies [13–15].

For energies below 700 keV there is a general agreement between the previous and present results. The differences observed for 50 keV < E < 500 keV (on average less than 15%) could be attributed to different techniques and data treatment used by each group. For example those groups using the (n, α) technique have adopted different stopping powers. In particular if the energy profiles of ref. [13] are converted to depth distributions, using the Santry et al. data [9], good agreement with our results is achieved.

For energies above 700 keV our  $R_p$  results are higher than the TRIM predictions. For 1 MeV the difference is 6%, and for 2 MeV around 10%. These

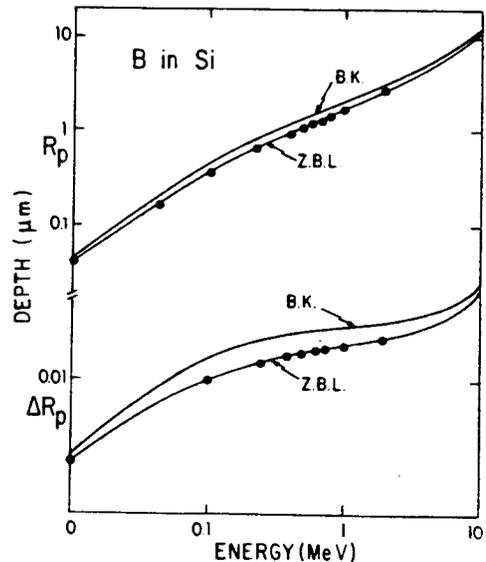


Fig. 5.  $R_p$  and  $\Delta R_p$  parameters as a function of energy. Full lines: after the ZBL calculations. Dashed lines: after the original BK calculations - see text. Full points: experimental results.

results are consistent with the ones of ref. [6] - see fig. 4 - where the differences for the same energies are 5% and 15%, respectively. On the other hand the  $R_p$  values reported by Fahrner et al. [8] are significantly and systematically lower than the present results - see fig. 4.

Our  $\Delta R_p$  values agree quite well with the TRIM predictions for all the studied energy range. This is not the case for the previously published data [6,8,13,15]. They show considerable scatter and differ significantly from the present and the TRIM results - see fig. 4. There is no explanation for this behaviour, except that in some cases it could be attributed to the indirect nature of the techniques used.

It should be mentioned that Ingram et al. [16] have recently reported results on high energy boron implants in Si. Their profiles were quoted to be of nearly Gaussian shape up to energies of the order of 1 MeV. This is at complete variance with previous and present results. Our  $^{10}\text{B}$  spectra show already at 225 keV deviations from Gaussian profiles with experimental third and fourth moments around  $\gamma = -1$  and  $\beta = 5$ . The annealing procedure performed in the cited work [16] may be the cause of this unusual result.

Recently, Posselt and Scorupa [7] have investigated the choice of an appropriate stopping power, in order to reproduce their results of high energy implantation of P in Si. They arrived to the conclusion that the original Brandt and Kitagawa (BK) approach reproduces their results better than the one of ZBL (see fig. 2 of ref. [7]).

For B implanted Si the situation is quite different. In fig. 5 the calculated  $R_p$  and  $\Delta R_p$  values are displayed as obtained from the BK and ZBL approaches. In both cases the analytical calculation (PRAL code [17]) of Biersack and the universal potential have been employed, taking into account the nuclear straggling.

Fig. 5 shows clearly that the present experimental results are much better reproduced by the ZBL calculations than the BK approach. This is particularly true for the  $\Delta R_p$  calculation where the differences are of the order of 30%.

## 5. Conclusions

This is the first time that a direct measuring technique was applied for high energy implantation of boron in silicon. Due to the rather wide energy range covered in the present work, we have been able to check the nuclear stopping power regime derived from the universal potential, and, mainly, the electronic one. It was shown that ranges derived according to the concept of Ziegler, Biersack and Littmark (ZBL) reproduce the present results much better than the ones derived from the original Brandt and Kitagawa (BK) approach. For energies lower than 1 MeV the agreement between the ZBL calculation and the present results is very good.

For higher energies a slight deviation below 10% shows up. On the basis of the present experimental results, we cannot yet exclude the existence of a systematic deviation from the ZBL calculations, with increasing energy.

We would like to thank Dr. J.P. Biersack for the very helpful discussions.

*Note added in proof.* After this paper was sent for publication a paper of S. Oosterhoff [18] came to our attention which studied profiles of B implanted into Si in an energy range from 100 to 10000 keV. He has basically used SIMS and CV techniques in order to determine the four moments of the B distributions. His  $R_p$  values agree quite well with the present ones (better than 8%). However, his  $\Delta R_p$  results are consistently higher than the present and TRIM ones. This fact should be attributed to the indirect nature of the analyzing technique.

## References

- [1] J.P. Biersack and J.F. Ziegler, in *Ion Implantation Techniques*, ed. H. Ryssel and H. Glawischig (Springer, Berlin, 1982).
- [2] J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, in *The Stopping and Ranges of Ions in Solids*, vol. 1, ed. J.F. Ziegler (Pergamon, New York, 1985) and refs. therein.
- [3] P.F. Fichtner, M. Behar, C.A. Olivieri, R. Livi, J.P. de Souza, F.C. Zawislak, D. Fink and J.P. Biersack, *Nucl. Instr. and Meth.* B28 (1987) 481.
- [4] F. Abel, M. Behar, and C. Cohen, *Nucl. Instr. and Meth.* B30 (1988) 13; P. Grande et al., to be published in *Nucl. Instr. and Meth.* B.
- [5] W. Brand and M. Kitagawa, *Phys. Rev.* B25 (1982) 5631.
- [6] H. Wong, L. Dang, N.W. Cheung, P.K. Chu, E.M. Strathman and M.D. Strathman, *Nucl. Instr. and Meth.* B21 (1987) 447.
- [7] M. Posselt and W. Skorupa, *Nucl. Instr. and Meth.* B21 (1987) 8.
- [8] W. Fahrner and C. Feretti, private communication (1985).
- [9] D.C. Santry and R.D. Werner, *Nucl. Instr. and Meth.* 178 (1980) 523.
- [10] H.H. Andersen and J.F. Ziegler, *The Stopping and Ranges of Ions in Matter*, vol. 3 (Pergamon, New York, 1977).
- [11] D.J. O'Connor and J.P. Biersack, *Nucl. Instr. and Meth.* B15 (1986) 14.
- [12] J.P. Biersack and L.G. Haggmark, *Nucl. Instr. and Meth.* 178 (1980) 257.
- [13] F. Jahnel, H. Ryssel, G. Prinke, K. Hoffmann, K. Mueller, J.P. Biersack and R. Henkelmann, *Nucl. Instr. and Meth.* 182/183 (1981) 223.
- [14] V. Rybka, V. Hnatiwicz, J. Kvitek, J. Vacic and B. Schmidt, *Phys. Status Solidi A* 83 (1984) 165.
- [15] W.K. Hofke, D.P. Oosthoek, N.J. Kolman and H.A.M. De Grefte, *Radiat. Eff.* 24 (1965) 227.
- [16] D. Ingram, J.A. Bakar and D.A. Walsh, *Nucl. Instr. and Meth.* B7/8 (1985) 361.
- [17] J.P. Biersack, *Z. Physik* A305 (1982) 95.
- [18] S. Oosterhoff, *Nucl. Instr. and Meth.* B30 (1988) 1.