

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

**ESTUDO DO CRESCIMENTO DE FILMES DE CARBONO SOBRE
SILÍCIO DEVIDO À IRRADIAÇÃO COM FEIXES DE H E He ***

Márcio José Mörschbacher

Orientador: Prof. Dr. Moni Behar

Porto Alegre

2001

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

**ESTUDO DO CRESCIMENTO DE FILMES DE CARBONO SOBRE
SILÍCIO DEVIDO À IRRADIAÇÃO COM FEIXES DE H E He ***

Márcio José Mörschbacher

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Moni Behar

Porto Alegre

2001

* Trabalhado parcialmente financiado pelo Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Agradecimentos

Ao professor Dr. Moni Behar pela orientação e discussões durante a realização do presente trabalho, bem como por todos os ensinamentos passados.

Ao professor Dr. Johnny F. Dias pelas contribuições nas medidas experimentais e discussões.

Ao professor Dr. Pedro L. Grande pelas valiosas discussões e contribuições no decorrer da elaboração desta dissertação.

Ao Dr. Eduardo C. Moreira e ao Dr. Gustavo de M. Azevedo pela amizade, ensinamentos e por terem compartilharem comigo seus trabalhos de doutorado durante a minha iniciação científica, o que foi fundamental para o meu amadurecimento como pesquisador e para o desenvolvimento do presente trabalho.

Aos colegas de grupo: Agenor H. da Silva Jr., Daniel Baptista, Douglas L. da Silva, Gérson Feldmann, João Marcelo Lopes, Leandro L. Araujo, Lindolfo Meira, Márcio F. Soares e Raul Carlos Fadanelli, pela agradável convivência, amizade, coleguismo e papos furados.

Ao grande amigo Jaime L. Ludwig que trilhou comigo os primeiros passos deste trabalho nos anos de iniciação científica, e que foram fundamentais para a seqüência do trabalho durante meu Mestrado.

Aos funcionários do laboratório de Implantação Iônica, Eng. Agostinho Bulla, e técnicos André Luís do Prado, Clodomiro Castello, Luís Henrique e Paulo Borba, pelo profissionalismo e competência com que realizam suas funções e também pelo agradável convívio, que torna o nosso trabalho muito mais gratificante.

A todos os colegas da sala M-205, em especial ao meu grande amigo Ismael L. Graff, pelo agradável convívio e ótimo ambiente de estudo. Aos demais colegas de pós-graduação pela amizade e coleguismo.

A todos os amigos da CEU pela amizade e agradável convívio, bem como pelos momentos de descontração e pelos inúmeros jogos de futebol que assistimos (é claro, tomando aquela cervejinha).

De um modo geral, agradeço a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Dedico este trabalho aos meus pais.

RESUMO

É bem conhecido que técnicas experimentais que fazem uso de feixes iônicos induzem sobre a superfície dos alvos irradiados o depósito de diversos tipos de impurezas. Este depósito é causado pelas interações entre o feixe de íons, as moléculas de gás residual no interior das câmaras de irradiação e a superfície da amostra. Apesar do fato deste processo poder alterar significativamente os parâmetros de irradiações, bem como afetar a análise de materiais tratados, os parâmetros experimentais que influenciam na deposição das impurezas ainda não são bem conhecidos e nem o depósito se encontra suficientemente quantificado.

No presente trabalho relatamos um estudo quantitativo da deposição de carbono sobre amostras de Si (100) irradiadas com feixes de He e H. A deposição de carbono foi determinada em função da fluência de irradiação, variando diversos parâmetros experimentais, tais como: pressão na câmara de irradiação, temperatura do alvo, densidade de corrente do feixe, energia do feixe e o estado da carga do íon. Em todos os casos a análise das amostras irradiadas foi feita pela técnica de Retroespalhamento de Rutherford em direção Canalizada (RBS/C) e através da reação nuclear ressonante $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha')^{12}\text{C}$ na energia de 4265 keV.

Os resultados experimentais mostram que se consegue minimizar a deposição de C através: a) da redução do tempo de irradiação, b) da redução da pressão na câmara de irradiação, c) do aumento da temperatura do alvo durante a irradiação e d) minimização do poder de freamento do íon no alvo.

ABSTRACT

It is well known that experimental techniques which make use of ionic beams induce the deposit of impurities on the surface of the irradiated materials. This deposit is caused by the interaction between the ion beam, the molecules of the residual gas inside the irradiation chamber and the surface of the sample. In spite of the fact of this process can modify significantly the irradiation parameters, as well as affect the analysis of the treated materials, the experimental parameters which influence the deposit of undesirable impurities are not yet well characterized and the deposit is not sufficiently quantified.

In the present work we report a quantitative study of the carbon deposition over Si (100) samples irradiated with He and H ion beams. The carbon deposition was determined as a function of the irradiation fluency, varying several experimental parameters, like: the pressure in the irradiation chamber, the temperature of the sample, the beam current density, the beam energy, and the ion charge-state. In all the cases, the analysis of the irradiated samples was performed by using the Rutherford Backscattering Spectrometry in Channeled direction (RBS/C) and the $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha')^{12}\text{C}$ elastic resonance at $E_R = 4.265$ keV.

The experimental results show that the C deposition is minimized by: a) reducing the analysis time, b) lowering the chamber pressure, c) increasing the temperature of the target during the irradiation, and d) reducing the stopping power of the incident beam on the target.

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. INTERAÇÃO DE ÍONS ENERGÉTICOS COM A MATÉRIA | 6 |
| 2.1 Introdução | 6 |
| 2.2 Poder de Freamento Eletrônico | 8 |
| 2.3 Produção e Emissão de Elétrons Secundários por Íons Energéticos | 10 |
| 3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS | 13 |
| 3.1 Análise por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford | 13 |
| 3.1.1 Introdução | 13 |
| 3.1.2 Fator Cinemático | 15 |
| 3.1.3 Seção de Choque de Espalhamento | 16 |
| 3.1.4 Perda de Energia e Escala em Profundidade | 17 |
| 3.1.5 Altura de um Espectro e Impurezas na Superfície de um Alvo | 20 |
| 3.2 A Técnica de RBS Canalizado | 23 |
| 3.2.1 Introdução: O Efeito da Canalização | 23 |
| 3.2.2 Procedimento de Alinhamento de um Cristal de Si | 26 |
| 3.3 Seções de Choque Elásticas não-Rutherford – Reações Ressonantes | 28 |
| 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE DE DADOS | 31 |
| 4.1 Introdução | 31 |
| 4.2 Preparação das Amostras | 31 |
| 4.3 Análise por RBS/C | 33 |
| 4.4 Análise através da Reação Ressonante $^{12}\text{C}(\mathbf{a}, \mathbf{a}')^{12}\text{C}$ | 38 |
| 4.5 Análise da Composição do Gás Residual nas Câmaras de Irradiação ... | 40 |
| 4.5.1 Câmara de Implantação do Acelerador 500kV | 40 |
| 4.5.2 Câmara de RBS do Acelerador Tandetron | 43 |

| | |
|--|-----------|
| 5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS | 45 |
| 5.1 Introdução | 45 |
| 5.2 Resultados para Irradiações com He | 46 |
| 5.2.1 Pressão na Câmara de Irradiação | 46 |
| 5.2.2 Temperatura do Alvo | 50 |
| 5.2.3 Energia do Feixe de Íons | 51 |
| 5.2.4 Direção de Incidência e Densidade de Corrente do Feixe de Íons | 54 |
| 5.2.5 Estado de Carga dos Íons | 57 |
| 5.3 Resultados para Irradiações com H | 59 |
| 5.3.1 Pressão na Câmara de Irradiação | 59 |
| 5.3.2 Energia do Feixe de Íons e Efeito Molecular | 61 |
| | |
| 6. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES | 64 |
| 6.1 Discussão | 64 |
| 6.1.1 Análise Geral | 64 |
| 6.1.2 Fator Tempo de Irradiação | 67 |
| 6.1.3 Fator Poder de Freamento | 70 |
| 6.2 Conclusões | 75 |
| | |
| Apêndice A: O Potencial Interatômico e o Poder de Freamento Nuclear | 78 |
| | |
| Referências Bibliográficas | 85 |

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas feixes de íons têm sido amplamente usados na análise e na modificação de materiais, tanto em estudos relacionados com física básica, como também em aplicações diretas na indústria. Em geral, as aplicações de materiais tratados com feixes iônicos pela indústria são precedidas por estudos relacionados com a análise e formação destes materiais. Um exemplo concreto está na área da microeletrônica. Entretanto, é bem conhecido que as técnicas experimentais que fazem uso de feixes iônicos induzem o depósito de impurezas como H, C e O sobre a superfície dos materiais irradiados. Este depósito de impurezas é devido à interação dos íons incidentes e / ou dos elétrons emitidos pelo alvo bombardeado com as moléculas de gás residual no interior da câmara de irradiação. Portanto, as impurezas depositadas têm a sua origem no processo de radiólise do gás residual da câmara de irradiação.

O que se observa é que o processo de implantação, irradiação ou análise com feixe de íons, quando realizado em pressão entre 10^{-5} e 10^{-7} mbar, leva necessariamente ao depósito de impurezas sobre a superfície das amostras tratadas. É de se destacar que estas são as condições de vácuo mais usadas na maioria dos laboratórios.

Dessa forma, nas condições operacionais de pressão, a deposição de impurezas do tipo carbono e oxigênio durante análises de retroespalhamento Rutherford (RBS), RBS canalizado e reação nuclear pode levar a conclusões errôneas na interpretação dos resultados. Em particular, análises com alta resolução em profundidade ou de concentração, e análises em regiões próximas à superfície de uma amostra são as mais afetadas pelo depósito de impurezas. Como exemplo podemos citar a obtenção de perfis de concentração por reação nuclear através das reações ressonantes $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ que ocorrem em 429 e 151 keV, respectivamente, e que possuem larguras (Γ) menores que 120 eV [1]. Nestes casos, para obter perfis de concentração precisos é necessário evitar ao máximo o depósito de impurezas durante as análises, uma vez que

os resultados obtidos são diretamente afetados pela perda de energia na camada de impurezas.

Outra situação na qual o depósito de impurezas pode comprometer os resultados experimentais está nas análises com baixa estatística de contagens. Em tais experimentos, o tempo de duração de uma medida experimental pode, em muitos casos, chegar a algumas horas de duração e, portanto, favorecer a formação de filmes de carbono ou de outros tipos de impurezas. Da mesma forma, em implantações com altas fluências o depósito de carbono também pode alterar as características da superfície da amostra.

Outros exemplos típicos são aqueles nos quais se estudam as características dos alvos nos primeiros 10 a 20 nm de profundidade, tais como: a) imperfeições na rede, b) estudo do processo de equilíbrio de carga do feixe de íons utilizado na análise, etc.

Um exemplo típico em que o depósito de carbono durante implantações iônicas tem forte influência sobre as propriedades dos materiais tratados é relatado abaixo. Estudando as propriedades tribológicas de amostras de aço tipo 100Cr6 tratadas com feixe de íons de B e N, [2, 3] verificaram uma redução no coeficiente de atrito e um aumento na resistência ao desgaste destes materiais. Os autores associavam então as alterações nas propriedades tribológicas dos materiais diretamente com as características das implantações iônicas (tipo de íon, fluência, etc).

No entanto, Faussemagne *et al.* [4] mostraram que as alterações nas propriedades tribológicas destes materiais se deviam unicamente pelo fato de ocorrer a deposição de carbono na superfície das amostras durante as implantações com B e N. Tipicamente, neste trabalho eram depositadas 6×10^{16} C cm⁻² para implantações feitas com uma pressão de 4×10^{-7} mbar na câmara de implantação, e 4×10^{17} C cm⁻² depositados para uma pressão de 1×10^{-5} mbar. Dessa forma, constatou-se também uma clara dependência da quantidade de carbono depositada com a pressão na câmara de irradiação.

Em um estudo sistemático, Healy [5] mediu a contaminação de amostras de Si por carbono durante análises com a reação nuclear $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{p})^{13}\text{C}$. Neste caso, todo o estudo foi feito com um feixe de deutério com energia de 1,2 MeV. O estudo está baseado em baixas fluências de irradiação (10 μC , o que equivale à $6,2 \times 10^{13}$ íons de deutério), típicas em análises com reação nuclear.

Em seu trabalho, Healy deixa bem claro a complexidade das interações entre o feixe de íons, o gás residual e a superfície da amostra, tornando a construção de um modelo consistente para o crescimento da camada contaminante uma tarefa bem difícil. O autor sugere que os hidrocarbonos presentes na vizinhança da superfície da amostra são quebrados (ionizados ou polarizados) pelo feixe de íons e então atraídos para a amostra. A atração das partículas carregadas ou polarizadas para a superfície do alvo que está sendo bombardeado se deve ao fato de que o mesmo emite elétrons secundários, ficando portanto carregado eletricamente.

O trabalho pioneiro de Healy tem sido fundamental na escolha de certos parâmetros experimentais para reduzir o depósito de carbono durante análises com feixes de íons. No entanto, o seu trabalho está limitado para um único íon, deutério, e para uma energia bem definida. Além destas limitações, em seu estudo, Healy mostra que o depósito de carbono independe da pressão no interior da câmara de análise. Entretanto, no trabalho de Faussemagne *et al.* [4] ficou comprovado que existe uma dependência direta entre a quantidade de carbono depositada e a pressão na câmara de irradiação. Provavelmente a diferença se deve ao tempo de irradiação utilizado em cada experimento, sendo que os tempos de análises da Healy são extremamente baixos (alguns minutos) comparados com o tempo das irradiações de Faussemagne (horas).

Essa contradição, aliada ao interesse de incrementar esta área de pesquisa utilizando feixes habitualmente utilizados em análises e implantações, nos motivou a estudar o depósito de carbono por irradiações com outros tipos de íons. Com este objetivo, decidimos irradiar amostras de Si (100) com feixes de He e H em diferentes condições experimentais. A escolha destas particulares combinações íon-alvo se deve ao fato do Si ser de alto interesse tecnológico, e que os feixes de He e H são correntemente utilizados nas análises de materiais via técnicas chamadas nucleares, do tipo retroespalhamento de Rutherford (RBS), canalização, etc.

Para estudar o efeito dos diversos parâmetros experimentais na deposição de carbono durante uma irradiação, amostras limpas de Si (100) foram irradiadas em diferentes condições de:

- 1) **pressão na câmara de irradiação** - neste caso, as irradiações com He e H foram realizadas com pressão de 1×10^{-5} mbar até 4×10^{-7} mbar;
- 2) **temperatura do alvo** - as irradiações com He foram realizadas em um

intervalo de temperatura que vai de $\sim -50^{\circ}\text{C}$ a 350°C ;

3) **energia do feixe de íons** – no caso de íons de He as energias foram variadas entre 100 e 3500 keV. Para íons de H as energias de irradiação foram 100 e 400 keV;

4) **densidade de corrente do feixe** – foram feitas irradiações com densidades de corrente entre 0,6 e $1,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$;

5) **direção de incidência do feixe de íons** – irradiações de He foram realizadas em direção canalizada e aleatória;

6) **estado de carga dos íons** – foram feitas irradiações com íons de He^+ e He^{++} .

7) **efeito molecular** – foram feitas irradiações com H^{\dagger} e H_2^+ , com 100 keV de energia por núcleo.

Em todos estes casos, o depósito de carbono foi estudado em função da fluência de irradiação, variando um parâmetro por vez. As fluências de irradiação variaram entre 1×10^{16} at. cm^{-2} e 2×10^{17} at. cm^{-2} . Como mostraremos mais adiante, é nesta faixa de fluências que se situam a maior parte das implantações e análises prolongadas onde a quantidade de carbono depositada começa a ser significativa.

A quantificação do depósito de carbono foi feita utilizando a técnica de RBS canalizado, ou, em alguns casos, através da ressonância $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha')^{12}\text{C}$ que ocorre na energia de 4,265 MeV. Estas duas técnicas de análise foram escolhidas por terem uma sensibilidade maior comparado com a técnica de RBS usual para medir pequenas concentrações de impurezas situadas na superfície ou no interior de substratos com massa atômica maior, como o caso do presente trabalho.

A presente dissertação é composta por seis capítulos e um apêndice, que, em linhas gerais, podem ser descritos na seguinte seqüência:

- Capítulo 2 – apresenta e descreve os aspectos gerais da interação de íons energéticos com a matéria, dando ênfase aos processos de perda de energia eletrônico e a produção e emissão de elétrons secundários devido ao impacto de íons energéticos com o alvo;

- Capítulo 3 – apresenta os conceitos básicos sobre as técnicas de retroespalhamento Rutherford (RBS) e RBS canalizado. Também são discutidos os desvios na fórmula de Rutherford, devido à ocorrência de reações ressonantes. Em

síntese, o capítulo 3 descreve as técnicas experimentais utilizadas no presente trabalho;

- Capítulo 4 – contém uma descrição detalhada do procedimento experimental utilizado na preparação e análise das amostras. Neste será descrito também o sistema de vácuo das câmaras de irradiação;

- Capítulo 5 – apresenta os resultados experimentais de depósito de carbono nas amostras de Si como consequência da irradiação iônica. Descreve a deposição de carbono em função da fluência de irradiação, para irradiações realizadas com os diferentes parâmetros experimentais (pressão, temperatura, energia, etc);

- Capítulo 6 – neste se discutem os resultados descritos no capítulo 5, como também se expõem as conclusões do presente trabalho;

- Apêndice A – é discutido a forma do potencial de interação projétil alvo e os processos de perda de energia nuclear.

2. INTERAÇÃO DE ÍONS ENERGÉTICOS COM A MATÉRIA

2.1 Introdução

Atualmente, feixes de íons energéticos são amplamente usados na análise e modificação de materiais. Retroespalhamento de Rutherford (RBS), reações nucleares (RNA), detecção por recuo elástico (ERDA), dentre outras, são técnicas de análise rotineiras em que são empregados feixes de íons. Por outro lado, o processo de implantação ou irradiação iônica pode alterar profundamente as propriedades físico-químicas do material estudado. Entretanto, tanto na análise quanto na implantação de íons é necessário conhecer os processos de interação íon-matéria para poder compreender as medidas experimentais ou determinar o perfil de uma implantação, ou os efeitos gerados na matriz implantada.

Quando um feixe de íons energéticos incide sobre um alvo sólido ocorre uma grande variedade de processos, tais como íons (átomos) e elétrons sendo ejetados para fora da superfície, cascatas de colisões e deslocamentos de átomos no interior do material, emissão de raios-X devido a excitações eletrônicas, etc. Assim o íon incidente acaba gerando danos e vai perdendo energia, através de vários processos de perda de energia, a medida que atravessa o alvo. Desta forma, podemos então definir uma taxa de perda de energia do íon incidente por unidade de percurso no interior do alvo sólido (dE/dx), também denominada de poder de freamento. Assume-se que a taxa de perda de energia ocorre devido a dois processos distintos e não correlacionados, que são:

- a) um de natureza elástica e que está relacionado com a interação Coulombiana entre o íon incidente e os átomos do alvo. Neste processo, denominado de poder de freamento nuclear, o íon incidente transfere energia cinética para os átomos do alvo.
- b) outro de natureza inelástica e que está relacionado com as interações do íon

incidente com os elétrons do alvo. Aqui o íon perde energia através de processos de excitação eletrônica, ionização, geração de fônons, etc. Este processo de perda de energia é chamado de poder de freamento eletrônico.

Portanto, o poder de freamento dos íons pode ser representado por:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right) = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (2.1)$$

onde os índices n e e representam respectivamente a parcela nuclear e a eletrônica no poder de freamento. As contribuições de cada uma das componentes na taxa de perda de energia, em função da energia do projétil (keV), estão representadas na figura 2.1a para prótons em Si e na figura 2.1b para He em Si.

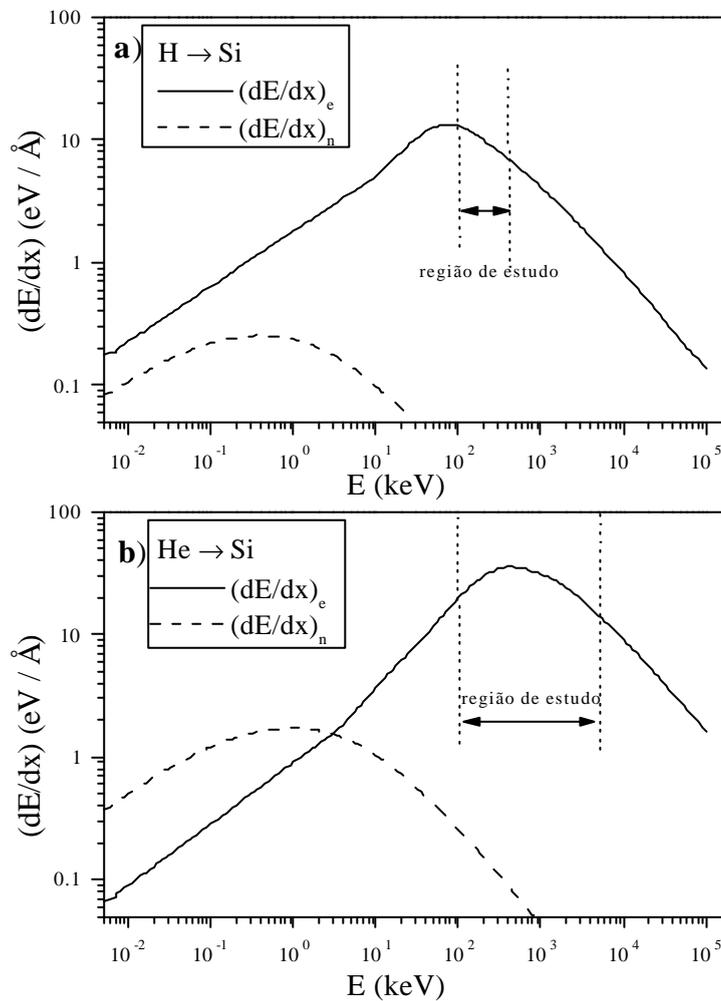


Fig. 2.1: Poder de freamento nuclear e eletrônico em função da energia para: a) H em Si; b) He em Si, calculados pelo programa TRIM [6]. A faixa de energia usada no presente trabalho está demarcada pelas linhas tracejadas.

Os comportamentos do poder de freamento nuclear e eletrônico descritos na figura 2.1 são característicos de qualquer combinação íon-alvo. Entretanto, as regiões de energia onde estão localizados os máximos no poder de freamento dependem de cada particular combinação íon-alvo.

No presente trabalho foram usados prótons de 100 a 400 keV de energia e He de 100 keV a 3,5 MeV. Conforme ilustra a figura 2.1, para estas faixas de energia o poder de freamento predominante é o eletrônico. Dessa forma, no presente capítulo somente será feita uma abordagem maior sobre o poder de freamento eletrônico. Uma abordagem sobre o poder de freamento nuclear pode ser encontrada no Apêndice A.

Um tratamento mais preciso para os mecanismos de perda de energia de íons em sólidos, mas que não será descrito no presente trabalho, foi proposto por Grande et al. [7], e envolve um cálculo que correlaciona os processos de freamento eletrônico e nuclear.

2.2 Poder de Freamento Eletrônico

No processo de freamento eletrônico a perda de energia do projétil (íon incidente) ocorre devido a interação deste com os elétrons do alvo, ao longo da sua trajetória pelo material. Em termos da seção de choque de freamento eletrônico ϵ_e , que é um parâmetro que independe da densidade volumétrica N de átomos no alvo, o poder de freamento eletrônico pode ser definido como sendo:

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_e = N\epsilon_e \quad (2.2)$$

A primeira abordagem proposta para encontrar a seção de choque de freamento eletrônico consiste num tratamento clássico que considera uma interação puramente coulombiana entre o projétil e um elétron livre [8, 9]. Dentro do mesmo contexto clássico, Bohr ¹ propôs que o elétron está harmonicamente ligado ao núcleo. Posteriormente, baseado na aproximação de Bohr, Bethe [10] desenvolveu uma teoria quântica para o processo de freamento eletrônico. A teoria de Bethe reproduz muito bem o comportamento do poder de freamento eletrônico na região de altas energias

¹ BOHR, N. *Philos. Mag.*, v. 25, p. 10, 1913.

(>10³ keV/uma na figura 2.1), onde a ionização dos átomos do alvo é a principal fonte de perda de energia.

O modelo de Bethe fornece o seguinte resultado para S_e :

$$S_e = \frac{4\pi Z_2 Z_1^2 e^4}{m_e v^2} \ln \left(\frac{2m_e v^2}{I} \right) \quad (2.3)$$

onde Z_1 e Z_2 são os números atômicos do íon incidente e do alvo, respectivamente, m_e é a massa do elétron, v é a velocidade do projétil, I é o potencial de ionização médio dos átomos do alvo.

Uma relação simples entre o poder de freamento eletrônico de prótons e outro projétil qualquer Z_1 pode ser obtida a partir da expressão (2.3) para o caso em que o alvo é o mesmo e a velocidade dos projéteis é igual, dada por:

$$\varepsilon_e(Z_1) = Z_1^2 \varepsilon_e(p) \quad (2.4)$$

onde $\varepsilon_e(p)$ é a seção de choque de freamento de prótons no alvo específico.

A relação (2.4) é muito útil em virtude da vasta quantidade de dados experimentais existentes para $\varepsilon_e(p)$.

Na região de energias intermediárias (30 a 10³ keV/uma na figura 2.1) a velocidade do projétil é similar a velocidade orbital dos elétrons do alvo. Neste caso, o estado de carga do projétil sofrerá flutuações durante o grande número de colisões com átomos do alvo, até atingir uma situação de equilíbrio na qual o projétil se caracteriza por uma carga efetiva Z_1^{ef} .

Portanto, na região de energias intermediárias, a relação (2.4) pode ser reescrita como:

$$\varepsilon_e(Z_1) = (Z_1^{ef})^2 \varepsilon_e(p) \quad (2.5)$$

Valores de cargas efetivas podem ser obtidos semi-empiricamente [11, 12, 13], ou com base na aproximação de resposta dielétrica de um gás de elétrons homogêneo, como sugerido por Brandt e Kitagawa [14].

Na região de baixas energias a velocidade do íon incidente é menor que a velocidade de Fermi (v_F) dos elétrons do alvo no qual está penetrando. Em geral a velocidade de Fermi de materiais sólidos situa-se entre 0,7 e 1,3 v_0 (v_0 é a velocidade de Bohr) e, portanto, a velocidade dos íons será menor que 30 keV/uma nesta região. Neste caso podemos admitir que a maioria dos elétrons do alvo move-se muito mais

rapidamente que os íons e, portanto, suas colisões com os íons não implicam em perda de energia direta. Para esta faixa de energias, o processo de perda de energia eletrônica se deve basicamente aos processos de captura e perda de elétrons entre o projétil e o alvo.

Dentro deste contexto, Lindhard e Sharff [15] propuseram uma aproximação de densidade local, descrevendo o movimento do íon no sólido como sendo a interação de uma distribuição de cargas (íons) com um plasma eletrônico homogêneo e uniforme de elétrons (alvo). Neste modelo, a expressão obtida para a seção de choque de freamento eletrônico na região de baixas energias é dada por:

$$\varepsilon_e = 8\pi e^2 a_0 \xi \frac{Z_1 Z_2}{Z} \frac{v_1}{v_0} \quad (2.6)$$

onde a_0 e v_0 são o raio e a velocidade de Bohr, respectivamente, v_1 é a velocidade do íon incidente, $\xi \approx Z^{1/6}$, sendo Z dado por:

$$Z = \left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{3/2} \quad (2.7)$$

Portanto, este modelo prevê que a seção de choque de freamento eletrônico para baixas energias (<30 keV/uma) tem uma dependência linear com a velocidade dos íons.

2.3 Produção e Emissão de Elétrons Secundários por Íons Energéticos

O objetivo desta seção é apenas discutir brevemente os mecanismos físicos envolvidos no processo de produção e emissão de elétrons secundários (ES), e que desempenham um papel importante no processo de deposição de impurezas por irradiação com feixes iônicos. Uma discussão mais elaborada a respeito de emissão de ES por alvos bombardeados com íons energéticos pode ser encontrada nas referências [16, 17].

É conhecido que quando íons suficientemente energéticos atravessam a matéria produzem a emissão de ES. Considera-se que o processo de emissão de ES é composto por dois mecanismos básicos e independentes, caracterizados pela formação (ou produção) dos ES propriamente ditos e o seu posterior escape para fora da superfície.

A formação de ES no interior do alvo é assumida como sendo resultado dos

processos de excitação e ionização dos átomos alvo devido aos processos de transferência de energia dos íons incidentes [16, 17]. Segundo Bohr [18], íons rápidos ($v_p > 10^7$ cm/s) perdem energia por dois processos de colisões, denominados de colisões distantes e colisões próximas.

Nas **colisões distantes**, o íon produz somente pequenas perturbações nos átomos do material alvo, de forma que somente pequenas quantidades de energia são transferidas em cada colisão. Neste processo é gerada uma quantidade muito grande de ES de baixa energia, com uma distribuição angular isotrópica em torno do eixo formado pelo feixe de íons incidentes.

Em **colisões próximas** ocorre uma grande aproximação entre o íon incidente e um dos elétrons do átomo alvo, resultando em uma grande quantidade de energia transferida para um único elétron. Nas colisões próximas é gerada uma pequena quantidade de elétrons, porém todos eles possuem alta energia. Estes elétrons, denominados de elétrons δ , são emitidos preferencialmente na direção e sentido do feixe de íons incidente. Apesar do número total de elétrons δ produzidos ser muito reduzido frente ao número de ES, eles transportam e dissipam uma grande quantidade de energia e acabam provocando cascatas de ES em colisões inelásticas de alta ordem em pontos distantes da superfície do material.

O número total de ES gerados é dado pela soma dos ES formados a partir de colisões distantes e pelas cascatas de ES formados pelos elétrons δ . Entretanto, todos os ES formados estão sujeitos a perder sua energia através de vários tipos de processos de colisão no interior do alvo, de forma que somente uma pequena fração do total está apta para alcançar a superfície com energia suficiente para escapar do material. Assim, somente os ES produzidos nas primeiras camadas atômicas do alvo conseguem escapar para fora da superfície. Dessa forma, a grande maioria dos ES originada a partir dos elétrons δ não consegue chegar a superfície pelo fato de terem sido gerados em profundidades muito grandes.

Como os ES que escapam são originados em uma região do alvo muito próxima da superfície (5 – 20 Å para metais, e um pouco mais profundo para semicondutores [17]), então nessa região o íon incidente possui uma energia muito próxima da sua energia inicial. Dessa forma, é razoável supor que o poder de freamento do íon incidente seja constante dentro da região de onde são originados os ES emitidos.

O número médio de ES emitidos por partícula incidente, denominado por γ , se constitui de uma grandeza que pode ser medida experimentalmente, e cuja intensidade está diretamente relacionada com a energia do feixe de íons incidentes no alvo. Sternglass [16] e Schou [17] mostram que γ é proporcional ao poder de freamento eletrônico $(dE/dx)_e$ dos íons no alvo, isto é, à energia depositada na superfície do alvo. Seus resultados são comprovados por medidas experimentais para prótons [19, 20] e íons pesados [20] incidindo em vários tipos de alvos, com um espectro de energias que atinge três ordens de magnitude.

A região do alvo na qual são originados os ES é caracterizada por processos de equilíbrio na carga dos íons e por condições de pré-equilíbrio no poder de freamento eletrônico [21]. Para a faixa de energias usadas no presente trabalho, as profundidades características para atingir o equilíbrio de carga de íons de He^+ e He^{++} em Si variam de 3 a 10 nm [22].

Portanto, a emissão de elétrons secundários por alvos irradiados com feixes iônicos está diretamente relacionada com o poder de freamento eletrônico de pré-equilíbrio, que ocorre antes do íon incidente atingir uma situação de equilíbrio na qual possua uma carga efetiva Z^{ef} . Nesta situação, para a região de energias mais altas o poder de freamento eletrônico não pode ser calculado usando programas usuais como o TRIM [6], pois estes calculam os valores do poder de freamento usando cargas efetivas de equilíbrio. Entretanto, o poder de freamento eletrônico de não-equilíbrio pode ser calculado pelo programa CasP [23, 24, 25], que leva em conta os mecanismos de excitação e ionização dos átomos do alvo. Para o caso de íons de He em Si, estes mecanismos ocorrem para energias superiores a algumas centenas de keV. No entanto, para o H e He com até 400 keV de energia pode-se assumir que o poder de freamento é aquele de equilíbrio calculado pelo TRIM.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 Análise por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford

3.1.1 Introdução

Quando um feixe de íons energéticos incide sobre um alvo, a grande maioria das partículas do feixe acaba sendo implantada numa certa profundidade ou, se o alvo for suficientemente fino, acabam atravessando o mesmo sofrendo apenas uma redução na sua energia. Entretanto, algumas das partículas incidentes (menos de uma em 10^4) acabam sendo espalhadas em ângulos maiores que 90° , isto é, são retroespalhadas. A técnica de **Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford** (RBS) está baseada na análise da energia das partículas que são retroespalhadas num pequeno ângulo sólido $d\Omega$ definido pela área de um detetor, como mostra a figura 3.1. Portanto, somente uma pequena fração do total de partículas retroespalhadas acaba sendo coletada e analisada.

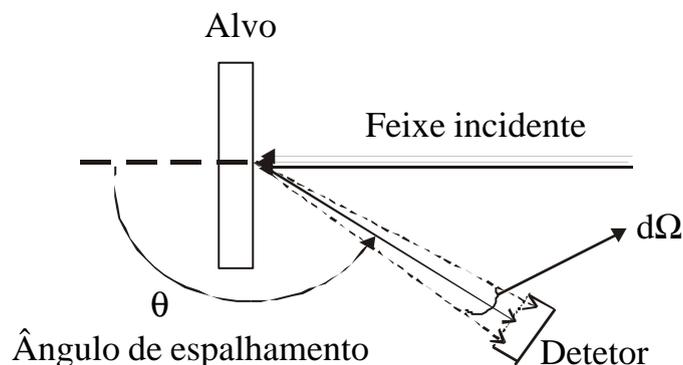


Fig. 3.1: Esquema do arranjo experimental numa análise por RBS

O sistema analisador usado em experimentos de RBS está esquematizado na figura 3.2. Usualmente são utilizados detetores de estado sólido, que produzem um sinal de tensão analógico cuja magnitude é proporcional a energia da partícula detetada [26].

O sinal gerado pelo detetor D, polarizado pela fonte AT, passa por um pré-amplificador PA e por um amplificador A. A função do pré-amplificador é adaptar impedâncias entre o detetor e o amplificador; o amplificador filtra ruídos eletrônicos e amplifica o sinal, aumentando a relação sinal/ruído. O sinal de saída do amplificador é um pulso de tensão cuja magnitude está associada com a energia da partícula coletada no detetor. O sinal amplificado é utilizado como entrada num analisador multicanal (MCA) cuja função é processar e armazenar a informação proveniente do amplificador. Isso é feito através da discretização dos pulsos de tensão em intervalos denominados canais, proporcionais à energia detetada. Cada pulso de tensão que chega ao MCA e cuja magnitude corresponde à faixa de um dado canal é então registrada como uma contagem acrescida a esse canal. No final do experimento, cada canal terá registrado um certo número de contagens, que corresponde ao número de partículas detetadas com uma energia E_i . A representação gráfica do número de contagens em cada canal versus o número do canal constitui o espectro obtido a partir da experiência de RBS.

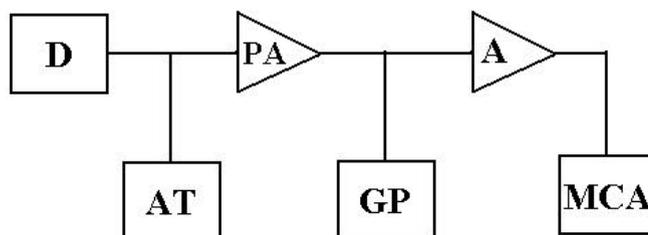


Fig. 3.2: Diagrama em blocos do sistema eletrônico utilizado em experimentos de RBS, onde D é o detetor de estado sólido, AT é a fonte de polarização do detetor, PA é o pré-amplificador, GP é um gerador de pulsos para a verificação da estabilidade do sistema eletrônico, A é o amplificador e MCA o analisador multicanal que armazena as contagens em canais, seguindo uma relação linear com a energia da partícula coletada.

A seguir serão estudados os conceitos físicos associados com a técnica de RBS e que possibilitam obter resultados quantitativos a partir de um espectro.

3.1.2 Fator Cinemático

Quando uma partícula de massa M_1 , movendo-se com velocidade constante v_0 e tendo energia cinética E_0 , colide elasticamente com uma partícula em repouso, de massa M_2 , haverá uma transferência de energia da partícula em movimento para a partícula em repouso. Este processo está ilustrado na figura 3.3. Fazendo a analogia com um experimento de RBS, o feixe de partículas incidentes e analisadas seria composto pelas partículas de massa M_1 , sendo o alvo composto pela massa M_2 . Neste caso, a colisão pode ser considerada elástica se:

- E_0 for muito maior que a energia de blindagem e de ligação dos átomos do alvo, que são da ordem de 10 eV.
- Não houver reações nucleares ou ressonâncias, que geralmente ocorrem em energias mais elevadas (entre 2 e 3 MeV para He).

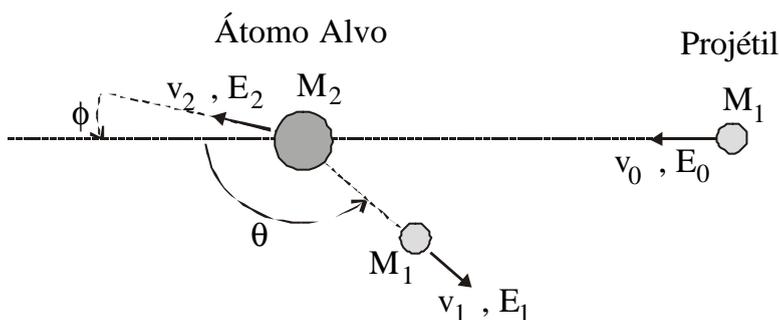


Fig. 3.3: Representação esquemática de uma colisão elástica entre um projétil de massa M_1 , velocidade v_0 , e energia E_0 e um alvo de massa M_2 inicialmente em repouso. Após a colisão, as velocidades e energias do projétil e do alvo são v_1 , E_1 e v_2 , E_2 , respectivamente. Os ângulos θ e ϕ são positivos. Todas as quantidades se referem ao referencial laboratório.

Considerando-se que a colisão seja elástica, o fator cinemático K é então definido como sendo a razão entre a energia E_1 do projétil imediatamente após a colisão e a energia do projétil antes da colisão, isto é:

$$K = E_1/E_0 \quad (3.1)$$

Aplicando os princípios de conservação de energia e de momentum na colisão de dois corpos [27], pode-se demonstrar que na condição $M_1 \leq M_2$, K é dado por:

$$K(M_1, M_2, \theta) = \left[\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (3.2)$$

Na técnica de RBS, a capacidade de determinação da massa do alvo é determinada pelo fator cinemático K . Para um dado ângulo de espalhamento θ , cada combinação projétil-alvo terá seu K característico. Para um alvo que contém na superfície duas massas distintas M_2 e M_3 , com $M_2 < M_3$, as equações (3.1) e (3.2) mostram que, para θ fixo, as energias dos projéteis retroespalhados serão diferentes, e que a energia do projétil retroespalhado pela massa M_2 será menor que a do projétil retroespalhado pela massa M_3 . Em geral, para um θ fixo, a separação em energia ΔE_1 das partículas espalhadas pelas massas M_2 e M_3 , diferindo por uma quantidade ΔM_2 entre suas massas, pode ser obtida a partir das expressões (3.1) e (3.2), sendo:

$$\Delta E_1 = E_0 \left(\frac{dK}{dM_2} \right) \Delta M_2 \quad (3.3)$$

Para ângulos de espalhamento próximos de 180° e para $M_2 \gg M_1$, têm-se [27]:

$$\Delta E_1 = E_0 \left\{ \left[4 - (\pi - \theta)^2 \right] \frac{M_1}{M_2^2} \right\} \Delta M_2 \quad (3.4)$$

Portanto, para ter uma melhor resolução em massa, a relação (3.4) indica que se deve medir em $\theta \sim \pi$ (tipicamente $\theta = 160 - 170^\circ$), além de se aumentar a energia E_0 do feixe ou a massa dos projéteis. O problema é que se for aumentado muito a energia perde-se resolução em profundidade e se forem usados projéteis mais pesados perde-se resolução em energia.

3.1.3 Seção de Choque de Espalhamento

O conceito de seção de choque de espalhamento está diretamente relacionado com a probabilidade de ocorrência de uma colisão, e possibilita uma capacidade de analisar quantitativamente a composição atômica do alvo. Se a força de repulsão entre o projétil incidente e o núcleo do átomo alvo for puramente coulombiana, então a seção de choque para que uma partícula seja espalhada no ângulo sólido $d\Omega$ definido pelo detector (veja figura 3.1) será dada pela fórmula de Rutherford [27]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{cm}} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_{\text{cm}} \sin^2 \left(\theta_{\text{cm}} / 2 \right)} \right]^2 \quad (3.5)$$

onde o subscrito cm indica que as respectivas quantidades são tomadas no referencial centro de massa, Z_1 e Z_2 são respectivamente os números atômicos do projétil e do alvo, θ é o ângulo de espalhamento, e é a carga eletrônica e E é a energia do projétil antes da colisão. Na aproximação $M_1 \ll M_2$, a seção de choque de Rutherford (3.5) pode ser reescrita no referencial do laboratório como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left(\sqrt{1 - (M_1/M_2 \sin \theta)^2} + \cos \theta \right)^2}{\sqrt{1 - (M_1/M_2 \sin \theta)^2}} \quad (3.6)$$

A relação (3.6) nos revela importantes dependências funcionais na seção de choque de Rutherford, que são:

- a) A seção de choque é proporcional a Z_1^2 , o que revela que, para um dado átomo do alvo, a sensibilidade da técnica aumenta com o aumento do número atômico dos átomos do feixe;
- b) A seção de choque é proporcional a Z_2^2 , o que revela que, para um dado projétil, a sensibilidade da técnica será maior para elementos do alvo mais pesados;
- c) A seção de choque é proporcional ao inverso do quadrado da energia do feixe. Portanto, a sensibilidade diminui quando se aumenta a energia do feixe;
- d) A seção de choque decresce rapidamente com o aumento do ângulo θ .

Seções de choque de espalhamento não-Rutherford, onde a força de interação projétil-alvo durante o processo de espalhamento não é coulombiana, serão discutidas na seção 3.3 deste capítulo.

3.1.4 Perda de Energia e Escala em Profundidade

Ao penetrarem no material, os projéteis estão sujeitos a uma perda de energia, de acordo com os processos descritos no capítulo 2. Em medidas de RBS é comum o uso de feixes de partículas α (He^{++}) com energias na ordem de MeV, onde o processo de freamento eletrônico é predominante.

A situação em que uma partícula de massa M_1 e energia E_0 incide sobre uma amostra monoisotópica, constituída de átomos de massa M_2 , está esquematizada na figura 3.4. A energia E da partícula imediatamente antes desta ser retroespalhada pode

ser relacionada com o comprimento da trajetória de entrada ($x/\cos\theta_1$) pela equação:

$$\frac{x}{\cos\theta_1} = -\int_{E_0}^E \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE \quad (3.7)$$

onde (dE/dx) é a perda de energia por unidade de comprimento percorrido pelas partículas do feixe no material da amostra. Imediatamente após o retroespalhamento, a partícula incidente terá energia KE. Então, para a trajetória de saída têm-se:

$$\frac{x}{\cos\theta_2} = -\int_{KE}^{E_1} \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE \quad (3.8)$$

O problema nas equações (3.7) e (3.8) é que somente as energias E_0 e E_1 são acessíveis experimentalmente, enquanto que o valor de E não é. A forma mais comum para resolver este problema é supor (dE/dx) constante ao longo dos caminhos de entrada e saída. Dessa forma, estas equações se reduzem à:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{entrada}} \quad (3.9)$$

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{saída}} \quad (3.10)$$

Eliminando agora E nas equações (3.9) e (3.10), obtemos:

$$KE_0 - E_1 = \left[\frac{K}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{saída}} \right] x \quad (3.11)$$

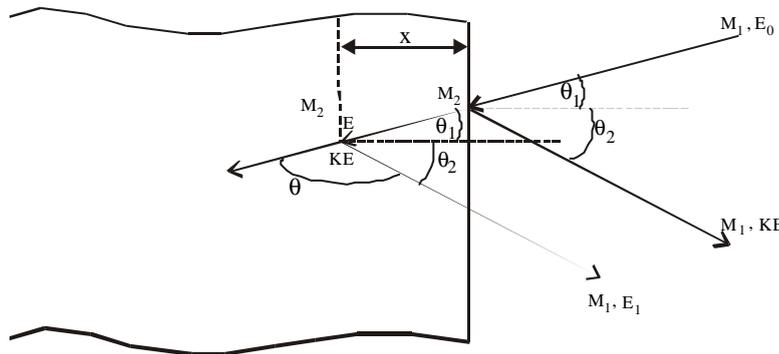


Fig. 3.4: Figura ilustrativa mostrando dois eventos de retroespalhamento, um ocorrendo na superfície e outro numa profundidade x de uma amostra monoisotópica. Aqui, o feixe incidente, a direção de detecção e a normal da amostra são coplanares. θ_1 e θ_2 são os ângulos do feixe incidente e do retroespalhado com relação à normal a superfície da amostra, respectivamente.

Definindo o fator de perda de energia ou fator S como sendo:

$$[S] \equiv \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{saída}} \right], \quad (3.12)$$

então a equação (3.11) pode ser escrita na forma:

$$KE_0 - E_1 = [S]x \quad (3.13)$$

Em geral, a perda de energia de um projétil movendo-se num meio denso é escrita em função da seção de choque de freamento ε , que independe da densidade N do material, e é definida como:

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad (3.14)$$

Definindo agora o fator de seção de choque de freamento ou fator ε como sendo:

$$[\varepsilon] \equiv \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \varepsilon_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon_{\text{saída}} \right], \quad (3.15)$$

então a equação (3.13) também pode ser escrita como:

$$\Delta E = [S]x = N[\varepsilon]x \quad (3.16)$$

onde $\Delta E = KE_0 - E_1$.

Na prática, são usadas duas aproximações que facilitam encontrar valores para o fator S ou o fator ε , que são:

a) **Aproximação de Energia de Superfície:** para regiões próximas à superfície (até 2000 Å), as variações na energia das partículas do feixe ao longo das trajetórias de entrada e de saída são pequenas, e podem ser avaliadas por E_0 e KE_0 , respectivamente.

Dessa forma, as equações (3.12) e (3.15) resultam em:

$$[S_0] \equiv \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \right] \quad (3.17)$$

$$[\varepsilon_0] \equiv \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \varepsilon(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon(KE_0) \right] \quad (3.18)$$

b) **Aproximação de Energia Média:** quando as trajetórias dos íons dentro do meio material são significativas, então (dE/dx) pode ser avaliado na energia média durante as trajetórias de entrada e saída, obtendo assim:

$$[\bar{S}] \equiv \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\bar{E}_{\text{entrada}}} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\bar{E}_{\text{saída}}} \right] \quad (3.19)$$

$$[\bar{\varepsilon}] \equiv \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \varepsilon(\bar{E}_{\text{entrada}}) + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon(K\bar{E}_{\text{saída}}) \right] \quad (3.20)$$

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

Uma maneira usual para estimar E , conhecida como **aproximação de energia média simétrica**, é supor que a perda de energia ΔE está dividida simetricamente entre o caminho de entrada e de saída, de forma que $E \cong E_0 - \Delta E/2$.

Portanto, as equações (3.16) a (3.20) podem ser usadas para estabelecer uma escala em profundidade a partir do espectro de energia das partículas retroespalhadas e analisadas.

3.1.5 Altura de um Espectro e Impurezas na Superfície de um Alvo

Na seção anterior estabelecemos uma dependência funcional do eixo da energia do espectro de retroespalhamento com a profundidade x a partir da superfície do alvo em que ocorreu o retroespalhamento. Nesta seção vamos determinar a relação entre a altura H do espectro de energia e o número de centros espalhadores por unidade de área do alvo em análise.

O número de contagens num canal i do MCA, com largura em energia ξ , será determinado por dois fatores: a espessura Δx_i de uma camada do alvo cujos eventos de retroespalhamento serão registrados no canal i , e o número de centro espalhadores (átomos) contidos nesta camada. Mostra-se que a altura H_0 do sinal proveniente do retroespalhamento na região superficial da amostra é dada por [27]:

$$H_0 = \sigma(E_0) \Omega Q \frac{\xi}{[\varepsilon_0]} \frac{1}{\cos \theta_1} \quad (3.21)$$

Esta equação mostra que a altura do espectro na superfície, conforme ilustra a figura 3.5, é diretamente proporcional à

- Q , número total de íons incidentes que bombardeiam a amostra;
- Ω , ângulo sólido definido pela abertura do detetor;

- c) $\sigma(E_0)$, seção de choque de espalhamento média (equação (3.6)) entre o íon e o átomo alvo, avaliada na energia E_0 ;
- d) ξ , largura em energia de um canal do MCA; e
- e) $([\epsilon_0] \cos \theta_1)^{-1}$, o inverso do fator ϵ avaliado na aproximação de energia de superfície para uma dada geometria de espalhamento multiplicado pelo cosseno do ângulo de incidência do feixe com a normal da amostra.

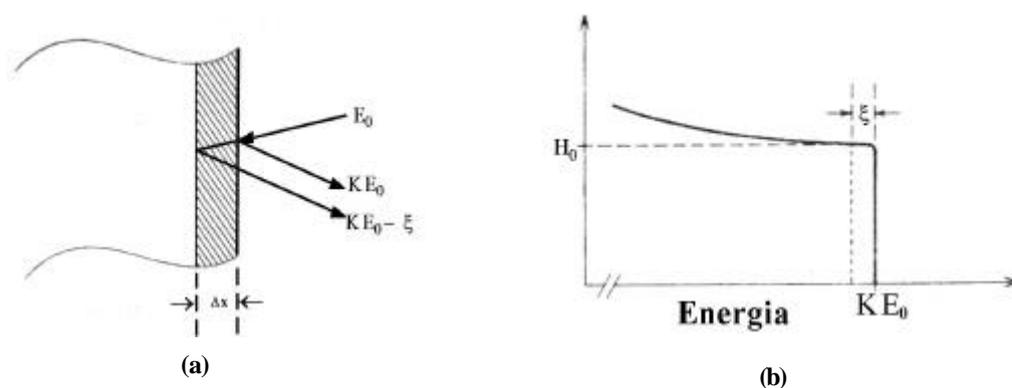


Fig. 3.5: Ilustração do processo de retroespalhamento na região próxima da superfície de uma amostra monoelétrica (a) e o espectro de energia correspondente (b).

Na análise de espectros de energia obtidos por alvos finos, contendo Nt átomos por unidade de área (N é a densidade de átomos por unidade de volume e t é a espessura do alvo), autosustentáveis ou depositados sobre substratos mais leves, é comum o uso da aproximação de energia de superfície. Neste caso, o número total de contagens A_0 somadas sobre todos os canais i do sinal correspondente, será dado por [27]:

$$A_0 = \sigma(E_0) \Omega Q \frac{Nt}{\cos \theta_1} \quad (3.22)$$

ou, se estivermos interessados em determinar a espessura do alvo:

$$Nt = \left[\frac{A_0}{\sigma(E_0) \Omega Q} \right] \cos \theta_1 \quad (3.23)$$

O resultado obtido acima é muito útil para determinar espessuras de filmes finos ou quantificar impurezas na superfície de um substrato. Se a impureza for mais pesada que o substrato, então o seu sinal no espectro de RBS vai aparecer isolado do sinal do

substrato, na região de energias mais altas. Porém, se a impureza for mais leve que o substrato, o seu sinal no espectro de RBS vai aparecer sobreposto com o sinal do substrato. Se a concentração de impurezas for muito baixa, então, a incerteza associada com a determinação da área do pico acaba limitando a técnica. Entretanto, para substratos cristalinos, a razão entre o sinal da impureza e a altura do sinal do substrato pode ser melhorada se for usado o efeito da canalização, conforme será discutido na seção 3.2.

Uma forma simples de aumentar a resolução da técnica de RBS para regiões próximas à superfície de uma amostra, como também a sensibilidade de detectar impurezas superficiais, consiste em inclinar a amostra em relação ao feixe incidente, ou medir em ângulos θ_2 maiores (ângulos rasantes com a superfície da amostra). Isso faz com que as trajetórias de entrada e / ou de saída sejam maiores. Estas duas situações estão representadas na figura 3.6. Uma situação mais geral consiste em combinar as duas situações mostradas na figura 3.6, ou seja, inclinar a amostra e ao mesmo tempo medir em ângulos rasantes.

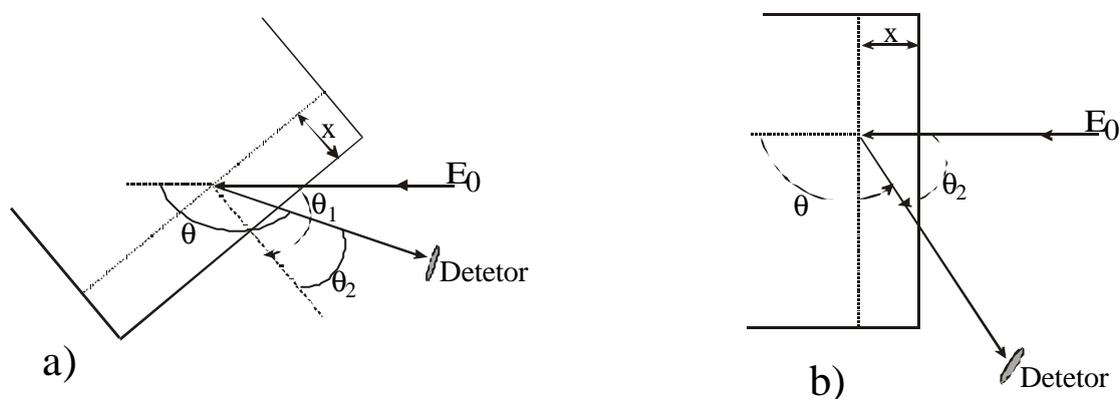


Fig. 3.6: Duas formas diferentes de aumentar a trajetória total que uma partícula com energia inicial E_0 percorre dentro de uma amostra até alcançar o detector, após ser retroespalhada na mesma profundidade x a partir da superfície. O aumento da trajetória total aumenta a resolução em profundidade efetiva. O feixe incidente, a normal à amostra, e a direção do detector estão no mesmo plano. Na situação a) a amostra é girada por um ângulo θ_1 em relação ao feixe incidente; em b) o detector é girado para um ângulo θ_2 maior, mais próximo a 90° (ângulo rasante).

Inclinar a amostra ou medir em ângulo rasante não apenas aumenta a escala em profundidade, mas também afeta a altura de um espectro e o número total de contagens

de um sinal, como, por exemplo, o sinal produzido por impurezas na superfície da amostra. Isso ocorre porque tanto a altura do espectro quanto o número total de contagens de um sinal são proporcionais à $[\cos\theta_1]^{-1}$, que aumenta para θ_1 maior. Por outro lado, a seção de choque, o fator S e o fator ε também aumentam com o aumento dos ângulos θ_1 e θ_2 (veja as equações (3.6), (3.14) e (3.15)). Por exemplo, na situação b) da figura 3.6, onde $\theta_1 = 0$, aumentando o ângulo θ_2 de 10° para 70° ganha-se um fator $\approx 2,5$ no valor da seção de choque σ do He em C, e portanto no número total de contagens A_0 de um sinal (expressão (3.22)), sendo que a altura do espectro (expressão (3.21)) permanece praticamente inalterada, uma vez que o fator ε também aumenta.

Para regiões bem próximas à superfície, onde a resolução em energia δE é determinada pela resolução do sistema de medida, a resolução em profundidade é dada por $\delta x = \delta E/[S_0]$. Para uma análise de um alvo de Si usando feixe de He com 1,2 MeV, onde $\delta E \approx 12$ keV, para $\theta_1 = 0$, aumentando o ângulo θ_2 de 10° para 70° , a resolução em profundidade na superfície melhora de 230 Å para 110 Å.

3.2 A Técnica de RBS Canalizado

3.2.1 Introdução: O Efeito da Canalização

O fenômeno da canalização ocorre quando os íons incidentes entram em um canal ou plano atômico de um monocristal e passam a ser guiados por uma série de colisões suaves e em pequenos ângulos com os átomos da rede, conforme ilustra a figura 3.7.

A técnica de RBS canalizado (RBS/C) está diretamente relacionada com a técnica de RBS e o uso de alvos monocristalinos. O RBS/C consiste num RBS no qual a direção do feixe de íons incidente coincide com o eixo de um canal cristalino ou é paralela a um plano cristalino do alvo (veja a figura 3.8). Quando a direção do feixe de íons coincide com o eixo de um canal cristalino do alvo, a canalização é dita axial. Se a direção do feixe de íons for paralela a um plano cristalino do alvo, a canalização é dita planar. O resultado deste alinhamento é uma queda muito expressiva nas contagens dos íons que são retroespalhados, como mostra a figura 3.9.

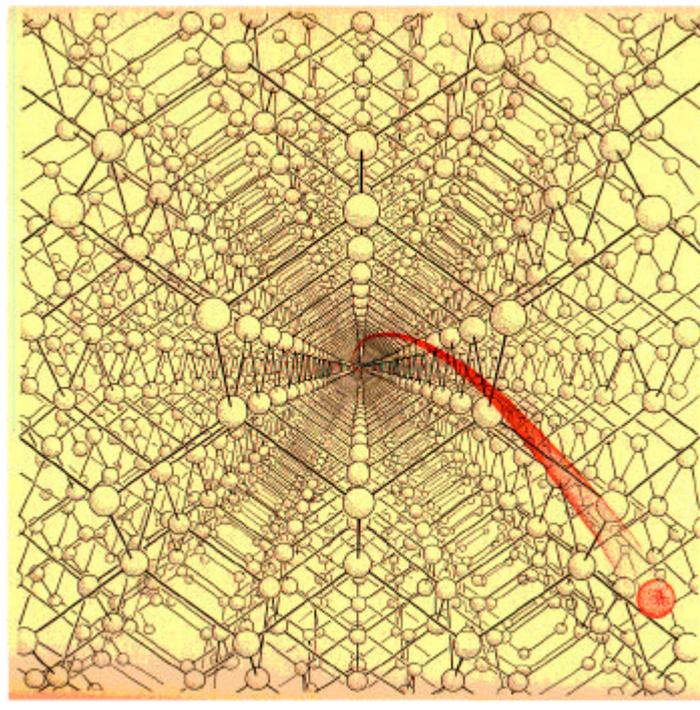


Fig. 3.7: Trajetórias de íons canalizados na direção $\langle 110 \rangle$ de um cristal de Si [28].

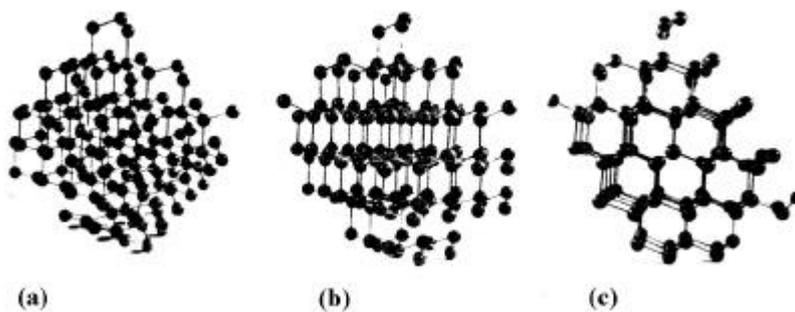


Fig. 3.8: Modelo de rede cristalina mostrando a configuração atômica na rede do tipo da do diamante, vista a partir de três direções: (a) aleatória, (b) planar e (c) axial [27].

A técnica de RBS/C é especialmente útil na determinação de defeitos num cristal, em estudos de camadas epitaxiais, camadas superficiais e interfaces, localização de defeitos e impurezas, e medição de danos gerados por implantação [29]. No presente trabalho, a técnica de RBS/C foi usada para quantificar impurezas de carbono depositadas por irradiação com feixes iônicos na superfície de alvos de silício monocristalino.

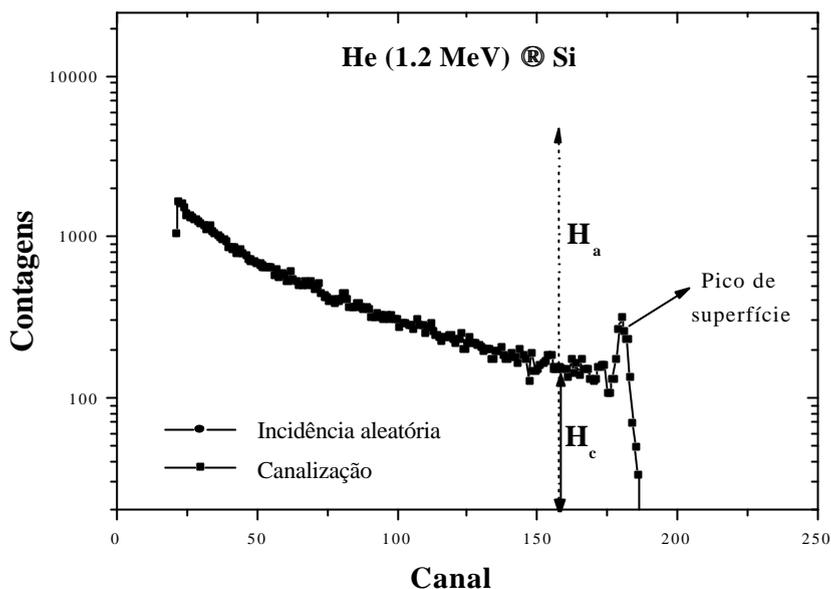


Fig. 3.9: Comparação dos espectros de RBS obtidos em direção aleatória (curva superior) e direção canalizada (curva inferior), em escala logarítmica. São mostradas também as alturas do espectro aleatório H_a e do espectro canalizado H_c , numa região próxima da superfície. Os espectros estão deslocados para melhor visualizar os detalhes do pico de superfície.

O fenômeno da canalização também pode ser associado com a técnica de implantação iônica, onde se consegue implantar íons minimizando os danos produzidos nas amostras durante a implantação. Nestes casos, para se ter um perfil em profundidade será preciso reformular os cálculos dos poderes de freamento apresentados no capítulo anterior, considerando o caso particular para a canalização [30].

A característica mais marcante de um espectro de RBS/C é a forte redução do número de contagens de partículas retroespalhadas em comparação com o espectro obtido numa direção aleatória. Uma direção aleatória corresponde a uma orientação do alvo cristalino que resulta num espectro idêntico ao que seria obtido no caso do alvo ser amorfo. A redução do número de contagens ocorre devido ao efeito de focalização do feixe dentro do canal, fazendo com que a probabilidade de ocorrer retroespalhamento seja fortemente reduzida. Outra característica marcante no espectro de RBS/C é a presença de um pico no início de um perfil de canalização, denominado de pico de superfície. O pico de superfície tem sua origem no retroespalhamento do feixe pelas primeiras (de 2 a 3) monocamadas atômicas da superfície da amostra, onde o fluxo de partículas do feixe ainda não é uniforme.

Define-se razão mínima de contagens ou χ_{\min} como a razão entre as alturas do espectro canalizado H_c e do espectro aleatório H_a na região próxima à superfície, ou:

$$\chi_{\min} = \frac{H_c}{H_a} \quad (3.24)$$

Para feixes de He com energias na ordem de 1 MeV em amostras de Si, o valor típico de χ_{\min} é de 3 a 4%.

Além da razão mínima de contagens, outro parâmetro que caracteriza a canalização é o semi-ângulo $\Psi_{1/2}$ que corresponde à largura a meia altura (FWHM) do valor da razão χ como função do ângulo de inclinação Ψ do feixe com relação à direção de canalização. Para íons de He com energias na faixa de MeV canalizados em Si, $\Psi_{1/2}$ é da ordem de 1° , conforme mostrado na figura 3.10.

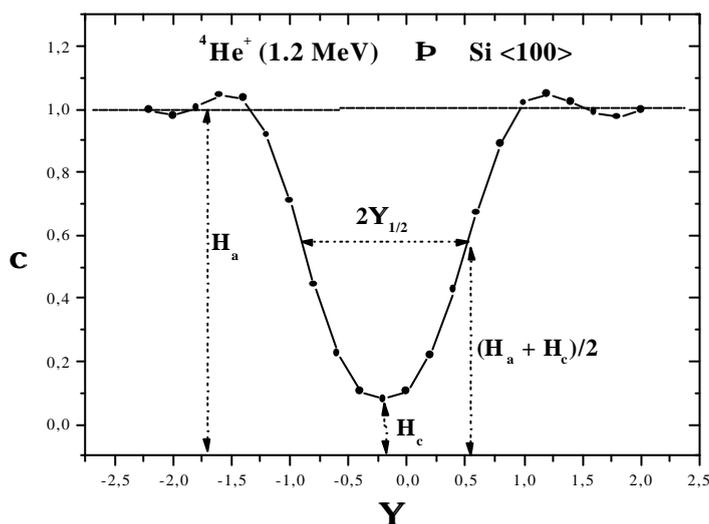


Fig. 3.10: Razão χ como função do ângulo de inclinação Ψ (em graus) do feixe com relação ao eixo de canalização.

3.2.2 Procedimento de Alinhamento de um Cristal de Si

Com base na figura 3.8, pode-se imaginar, usando somente considerações geométricas, que a orientação relativa entre o cristal e o feixe de íons incidente pode causar mudanças drásticas no número de partículas retroespalhadas. O procedimento para alinhar o feixe de íons com um dos eixos do cristal é o primeiro passo a ser executado em qualquer experimento envolvendo canalização.

Em geral, o processo de alinhamento de um cristal de Si é muito simples quando se tem conhecimento de como o monocristal foi cortado. Por exemplo, no presente trabalho foram utilizadas amostras de Si (100); logo, a direção cristalina $\langle 100 \rangle$ é praticamente perpendicular à superfície da amostra.

A fim de se obter feixes com divergências angulares pequenas ($0,03^\circ$ ou menos) são utilizados colimadores com 2 a 3 mm de diâmetro e separados por distâncias da ordem de 2 a 3 metros após a sistema de aceleração do feixe. O arranjo experimental em um experimento de canalização é basicamente o mesmo utilizado num experimento comum de RBS. A única diferença é que a amostra precisa ser montada sobre um goniômetro, para assim poder alinhar os eixos cristalográficos da amostra com a direção do feixe.

No presente trabalho foi usado um goniômetro de quatro eixos com $0,005^\circ$ de precisão, que possui três movimentos de rotação em torno dos eixos X, Y e Z, e um movimento de translação na direção vertical, conforme está representado na figura 3.11. Se a amostra for fixada no porta amostra do goniômetro conforme está representado na figura 3.11, a direção do canal $\langle 100 \rangle$ do Si (100) está praticamente alinhado com a direção do feixe de íons incidente (entrando no plano da página). Basta fazer sucessivas varreduras angulares nos eixos X e Y para determinar os ângulos em que se obtêm uma taxa de contagens mínima em cada eixo, conforme mostrado na figura 3.10, e assim alinhar completamente o cristal com o feixe de íons.

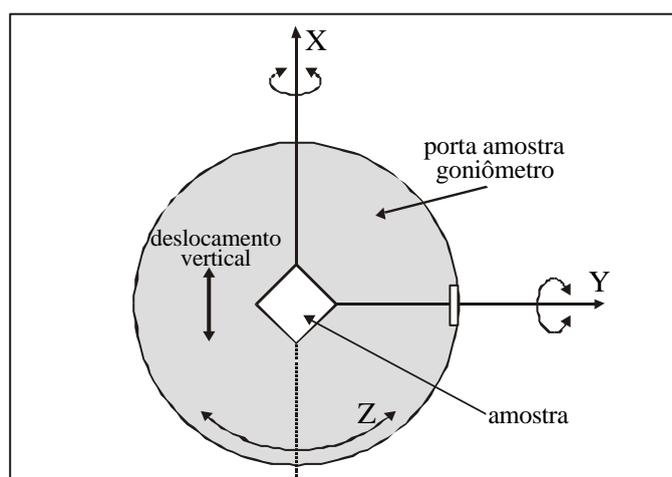


Fig. 3.11: Ilustração do porta-amostra do goniômetro, mostrando seus quatro possíveis movimentos, que são: três movimentos de rotação em torno dos eixos Z, Y e Z; um movimento de deslocamento vertical. A direção do feixe de íons incidente está entrando no plano da página.

3.3 Seções de Choque Elásticas não-Rutherford – Reações Ressonantes

Pequenas concentrações de impurezas com baixa massa atômica, situadas na superfície ou no interior de substratos com massa atômica maior são, em geral, difíceis de serem detetadas por técnicas de retroespalhamento. Isso ocorre porque as contagens devido ao substrato são tão altas que o sinal da impureza não pode ser distinguido do sinal do substrato.

Entretanto, em algumas situações especiais consegue-se detetar impurezas com baixa massa atômica. Quando o substrato for um monocristal, uma situação particular consiste no uso da canalização, conforme foi visto na seção anterior. Outro método alternativo consiste no uso de espalhamento ressonante, onde a seção de choque de espalhamento é maior que a prevista por Rutherford, como será discutido a seguir.

Medidas experimentais indicam que valores exatos da seção de choque diferem das de Rutherford tanto em altas quanto em baixas energias para todos os pares projétil-alvo. Para a região de baixas energias, as diferenças na seção de choque são causadas pela blindagem parcial da carga nuclear pelas camadas eletrônicas que envolvem os núcleos do projétil e do alvo. L'Ecuyer *et al.* [31] propuseram para a região de baixas energias a seguinte correção para a seção de choque:

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_R} \right) = 1 - \frac{0,049 Z_1 Z_2^{4/3}}{E_{cm}} \quad (3.25)$$

onde σ é a medida da seção de choque exata, σ_R é a seção de choque prevista pela fórmula de Rutherford (equação (3.5)), e E_{cm} é a energia em keV do projétil no referencial CM. Tabelas contendo correções para baixas energias podem ser encontradas em Tesmer *et al.* [32].

Os desvios no comportamento da seção de choque de Rutherford na região de altas energias são causados devido a presença de forças nucleares de curto alcance. Para a região de altas energias, medidas e cálculos recentes [33, 34, 35, 36] mostram que a energia limiar E^{NR} para projéteis de ^1H , ^4He e ^7Li em função do número atômico Z_2 do alvo, a partir da qual a seção de choque de retroespalhamento (para $160^\circ < \theta_{\text{Lab}} < 180^\circ$) difere da de Rutherford por pelo menos 4% é dada por:

$$\begin{aligned}
E^{\text{NR}} &\cong (0,12 \pm 0,01)Z_2 - (0,5 \pm 0,1), \text{ para projéteis de } ^1\text{H}; \\
E^{\text{NR}} &\cong (0,25 \pm 0,01)Z_2 + (0,4 \pm 0,2), \text{ para projéteis de } ^4\text{He}; \\
E^{\text{NR}} &\cong (0,330 \pm 0,005)Z_2 + (1,4 \pm 0,1), \text{ para projéteis de } ^7\text{Li}.
\end{aligned}
\tag{3.26}$$

Neste caso, E^{NR} é dada em MeV e no referencial laboratório. Estas equações representam fronteiras aproximadas separando a região com comportamento do tipo Rutherford ($E < E^{\text{NR}}$) da região com comportamento não-Rutherford ($E > E^{\text{NR}}$) na seção de choque de espalhamento. Observa-se que a seção de choque para retroespalhamento de íons de ^1H à 1 MeV é não-Rutherford para $Z_2 \leq 15$, enquanto seções de choque para íons de ^4He de 2 MeV são Rutherford para $Z_2 \geq 16$.

Em geral, (σ/σ_R) é uma função monótona com a energia. Porém existem algumas situações particulares em que o valor de (σ/σ_R) apresenta uma ressonância numa dada energia $E = E_R$, tal como ilustra a figura 3.12. Os exemplos típicos citados na figura 3.12 são a ressonância na seção de choque $^4\text{He}-^{16}\text{O}$ que ocorre na energia $E_R = 3,04$ MeV [37], com $(\sigma/\sigma_R) \approx 23$, e a ressonância na seção de choque $^4\text{He}-^{12}\text{C}$ que ocorre na energia $E_R = 4,26$ MeV [38], com $(\sigma/\sigma_R) \approx 130$. Em todos os casos, a ressonância indica que para a condição $E = E_R$, o sinal no espectro de retroespalhamento será aumentado pelo valor (σ/σ_R) da reação.

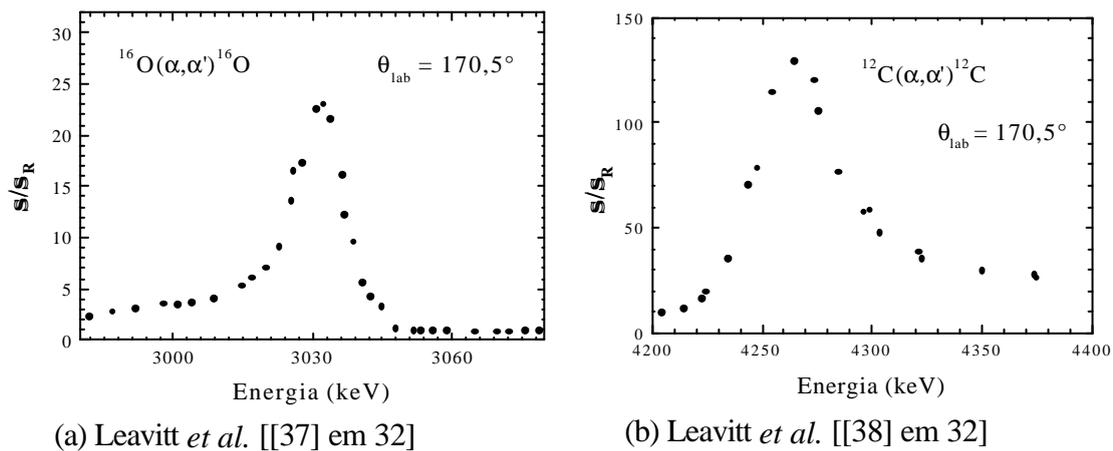


Fig. 3.12: (a) valores de (σ/σ_R) para a reação $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha')^{16}\text{O}$ com energia de ressonância $E_R = (3035,9 \pm 2,3)$ keV, largura $\Gamma = (8,1 \pm 0,3)$ keV, para $\theta_{\text{lab}} = 170,5^\circ$; (b) valores de (σ/σ_R) para a reação $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha')^{12}\text{C}$ com energia de ressonância $E_R = (4265 \pm 5)$ keV, largura $\Gamma = (27 \pm 3)$ keV, para $\theta_{\text{lab}} = 170,5^\circ$.

Uma vasta coleção dados de seções de choque não-Rutherford para diversas combinações projétil-alvo, numa ampla faixa de energia, e para vários ângulos de retroespalhamento pode ser encontrada em Tesmer *et al.* [32].

Na prática, ressonâncias fortes, estreitas e isoladas nas seções de choque não-Rutherford podem ser usadas para obter perfis de elementos leves distribuídos dentro ou sobre uma matriz de elementos pesados.

No presente trabalho foi feito uso da reação $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha')^{12}\text{C}$ para medir impurezas de carbono depositadas na superfície de alvos de silício. Como a largura da reação é grande, $\Gamma = (27 \pm 3)$ keV, para sair totalmente da condição de ressonância será preciso um filme de carbono com espessura superior à 500 Å. Mas, como as espessuras das camadas de carbono analisadas por esta técnica nunca foram superiores à 50 Å, somente foi necessário fazer uma única medida na energia de ressonância $E_R = 4265$ keV para medir estas amostras. Se as espessuras das camadas de carbono analisadas fossem maiores, teríamos que fazer então uma varredura em energia, obtendo assim um perfil de distribuição em profundidade.

O arranjo experimental neste caso é o mesmo utilizado num experimento comum de RBS. A análise também é essencialmente a mesma usada para um RBS normal, bastando dividir a área do sinal de interesse, no caso a área sinal da impureza na equação (3.24), pelo valor (σ/σ_R) correspondente à reação.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE DE DADOS

4.1 Introdução

Como já foi mencionado anteriormente, o presente trabalho tem por objetivo estudar e quantificar o depósito de carbono sobre a superfície de amostras de silício cristalino, quando estas são submetidas a uma irradiação com feixes de íons. As técnicas de RBS/C e o uso de reações ressonantes são técnicas apropriadas, e que se encontram disponíveis no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS, para a quantificação do carbono depositado nas amostras de Si cristalino devido às irradiações com feixes de íons.

Neste capítulo serão discutidos os procedimentos experimentais adotados e a forma de análise dos espectros de retroespalhamento obtidos pelas técnicas de RBS/C e pela reação ressonante $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha')^{12}\text{C}$. Os resultados experimentais serão apresentados no capítulo 5. No final deste capítulo também será feita a descrição do sistema de vácuo das câmaras de irradiação usadas neste trabalho, bem como serão apresentadas as medidas das pressões parciais das componentes do gás residual.

4.2 Preparação das Amostras

Para as irradiações foram usadas amostras de silício monocristalino Si (100). As amostras tinham como dimensões típicas 2 cm^2 de área e 0,8 mm de espessura. Antes de cada irradiação, as amostras passaram pelo processo padrão de limpeza em microeletrônica, que consiste nas seguintes etapas:

- a) Fervura da amostra numa solução contendo 20% de água oxigenada (H_2O_2) e

80% de ácido sulfúrico (H_2SO_4), numa temperatura de $\sim 120^\circ\text{C}$, durante um período de 10 a 15 minutos. Essa etapa visa principalmente a remoção de impurezas orgânicas que se encontram depositadas na superfície da amostra;

- b) Lavagem em água corrente deionizada durante 5 minutos, a fim de remover resíduos ácidos;
- c) Banho em solução com 50% de ácido fluorídrico (HF) e álcool isopropílico. A função do HF é remover a camada de SiO_2 nativo ($\sim 30 \text{ \AA}$) existente sobre a superfície da amostra. A função do álcool isopropílico é retardar o crescimento de SiO_2 nativo;
- d) Lavagem da amostra em álcool isopropílico;
- e) Secagem da amostra com jato de gás inerte, no caso nitrogênio.

Imediatamente após o processo de limpeza, as amostras foram irradiadas com feixes de íons. Dependendo de qual o parâmetro a ser estudado, as irradiações foram realizadas no acelerador de 500 kV ou no acelerador Tandetron de 3 MV, ambos do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS. Os sistemas de vácuo destes dois aceleradores serão discutidos no final do capítulo 5. Em todas as irradiações as amostras eram ligeiramente inclinadas ($\sim 5^\circ$) em relação ao feixe de íons para evitar quaisquer possíveis efeitos de canalização no processo de crescimento do filme de carbono pela irradiação.

No acelerador de 500 kV, as irradiações foram realizadas usando a linha de implantação, que possui um sistema de varredura do feixe. Nesta linha o feixe focalizado, com seção transversal circular de alguns milímetros de diâmetro, é varrido espacialmente através de campos elétricos que o defletem nas direções vertical e horizontal. Dessa forma, o feixe é distribuído uniformemente sobre a amostra localizada na câmara de implantação. A área varrida pelo feixe é da ordem de 40 cm^2 . A fluência da implantação é determinada a partir de um sistema com quatro copos de Faraday instalados dentro da câmara de implantação, e que medem a densidade de corrente do feixe. A integração da densidade de corrente do feixe sobre o tempo de implantação resulta na fluência, com uma precisão relativa de $\pm 10\%$.

No acelerador Tandetron de 3 MV as irradiações foram realizadas na própria câmara de análise para RBS, sem sistema de varredura do feixe. Neste caso, as amostras foram irradiadas com um feixe colimado, com 2 mm^2 de área transversal (o colimador

possui uma fenda do tipo quadrada, cuja diagonal foi ajustada em 2 mm). Portanto, ao contrário das irradiações realizadas no acelerador de 500 kV, onde a irradiação ocorre numa região circular com aproximadamente 6 cm de diâmetro, aqui somente foi irradiada uma pequena área da amostra, que corresponde à área da seção transversal do feixe. Neste caso, a corrente do feixe pode ser medida através de um copo de Faraday instalado na linha do feixe, determinando assim uma taxa de irradiação por unidade de tempo, que integrada sobre o tempo da irradiação resulta na fluência. Durante as irradiações a corrente era monitorada na própria amostra e mantida constante no tempo.

A vantagem de realizar as irradiações na câmara de análise está na própria análise. Neste caso é possível interromper a irradiação, alterar o sistema e efetuar uma medida de análise, sem que a amostra fosse retirada da câmara, como foi o caso das amostras irradiadas no acelerador de 500 kV.

Maiores detalhes a respeito das irradiações serão expostos no capítulo 5, juntamente com os resultados obtidos para o depósito de carbono em função das irradiações. A seguir será feita uma abordagem mais detalhada a respeito das técnicas usadas para quantificar o depósito de impurezas de carbono na superfície de amostras de Si (100) como consequência da irradiação iônica.

4.3 Análise por RBS/C

A análise por retroespalhamento Rutherford em direção canalizada (RBS/C) das amostras irradiadas foi feita usando a linha de RBS do acelerador Tandetron. Esta linha dispõe de uma câmara que comporta um goniômetro de três eixos e dois detetores de estado sólido, sendo que um destes pode ser montado sobre um eixo móvel, permitindo assim uma possibilidade de medir em ângulos rasantes à superfície da amostra.

Conforme já foi mencionado anteriormente, num experimento de RBS/C o primeiro passo a ser realizado é o alinhamento do cristal com o feixe de íons. Nos experimentos realizados neste trabalho, foram usados os procedimentos de alinhamento descritos na seção 3.2.2 do capítulo 3. Uma vez alinhado o cristal frente ao feixe, a amostra era deslocada verticalmente por 3 mm em relação ao feixe. Este procedimento foi adotado com o objetivo de reduzir a deposição de carbono durante o processo de

análise, uma vez que feixe incide sobre uma nova região da amostra, ainda não irradiada durante o processo de alinhamento.

Um esboço do arranjo experimental está esquematizado na figura 4.1. Todas as análises por RBS/C foram feitas com feixe de íons de He^+ com 1,2 MeV de energia e correntes de 10 a 30 nA na amostra. Na análise do feixe retroespalhado pela amostra foram usados dois detetores de estado sólido: um fazendo um ângulo de 10° com relação ao feixe de íons incidente; outro à 70° da direção do feixe incidente (ângulo rasante em relação à superfície da amostra). Vale lembrar que, na condição de canalização no eixo $\langle 100 \rangle$ do Si (100), a normal à amostra é praticamente paralela com a direção do feixe incidente.

Conforme ilustra a figura 4.1(a), o feixe é colimado e conformado numa área com seção transversal de 2mm^2 através de uma fenda. Após a fenda está localizado um sistema para normalizar as medidas experimentais, isto é, para permitir que se possa fazer diferentes medidas nas mesmas condições experimentais de análise (fluência total).

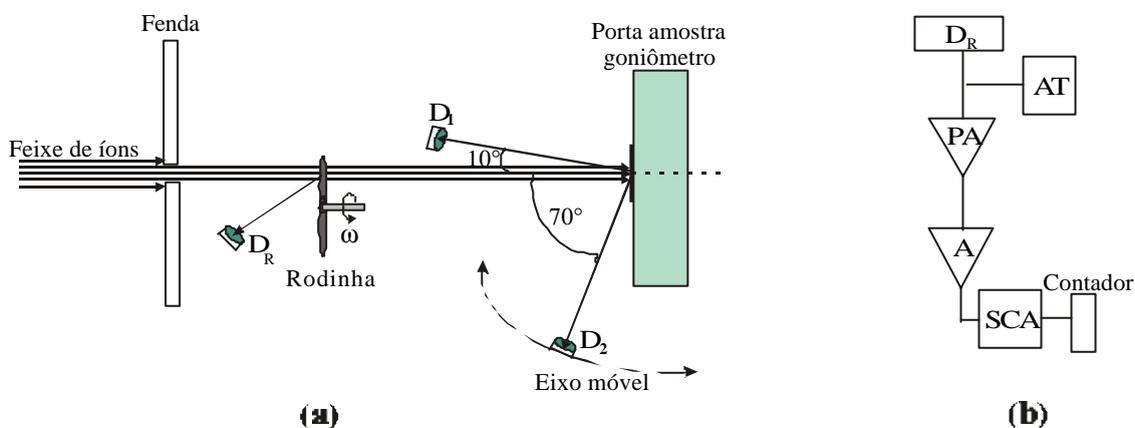


Fig. 4.1: (a) vista superior do arranjo experimental. Inicialmente o feixe de íons é conformado ao passar pela fenda. Após a fenda está montado um sistema, em forma de uma hélice interceptando o feixe com uma frequência ω , para normalizar as cargas das medidas experimentais. Por fim, o feixe incide na amostra sobre o porta amostra do goniômetro. Na análise são usados dois detetores, D_1 e D_2 , localizados em ângulos de 10° e 70° , respectivamente, com o feixe incidente; (b) diagrama em blocos do sistema de normalização, onde D_R é o detetore de partículas retroespalhadas pela rodinha, AT é uma fonte de alta tensão para o detetore, PA é um pré-amplificador, A um amplificador, SCA é um analisador monocanal que seleciona apenas os pulsos de tensão contidos numa “janela” de amplitude previamente definida, e que são então somados no contador.

O sistema de normalização é formado por uma haste em forma de hélice girando com uma frequência angular ω e interceptando o feixe de íons em intervalos regulares de tempo. Toda vez que uma das hastes intercepta o feixe, partículas do feixe são retroespalhadas pela mesma, e algumas destas acabam sendo coletadas por um detetor de estado sólido D_R , localizado nas proximidades da haste.

O sistema de análise do feixe retroespalhado pelas hastes, mostrado na figura 4.1(b), basicamente é o mesmo usado num experimento de RBS. A diferença está no fato de que em lugar de tomar todo o espectro de RBS, se seleciona apenas uma parte do mesmo por meio de um analisador monocanal (SCA). O sinal de saída do SCA alimenta diretamente um contador. Portanto, todas as medidas foram normalizadas por este contador. Esse sistema permite fazer medidas experimentais usando a mesma fluência total de íons incidentes, dentro de uma reprodutibilidade da ordem de 10%, valor típico de uma medida por RBS.

A resolução em energia do sistema de medida (detetor mais eletrônica) para o nosso caso é da ordem de 12 keV. Espectros típicos de RBS/C de uma amostra de Si cristalino com impurezas de carbono na superfície são mostrados na figura 4.2 para: (a) detetor localizado à 10° e (b) 70° do feixe incidente. Na figura 4.2 também fica claro a importância de se medir em ângulo rasante. Na medida feita em ângulo rasante, além do sinal do carbono estar mais bem definido, as contagens de fundo devidas ao Si também são menores neste caso, comparado com o espectro medido à 10° . Na prática, isso possibilita separar com maior precisão as partes do espectro que correspondem ao sinal do carbono na superfície e ao sinal do substrato de silício.

A informação de interesse contida nos espectros de RBS/C (veja as figuras 4.2 e 4.3) é o número total de contagens do sinal do C, ou seja, a área do sinal do C. Como as espessuras dos filmes de carbono depositados são muito finas, isto é, a sua distribuição se aproxima de uma delta com respeito a resolução do sistema (12 keV), o sinal do C no espectro de retroespalhamento tem uma forma gaussiana.

Para determinar a área do sinal do C foi usado o programa IDEFIX [39]. Este programa permite ajustar picos de um espectro, que eventualmente pode estar sobreposto a um segundo espectro. As contagens de fundo devido a esse segundo espectro podem ser ajustados por um polinômio de grau 0, 1 ou 2. A forma gaussiana dos picos é ajustada a partir do método dos mínimos quadrados.

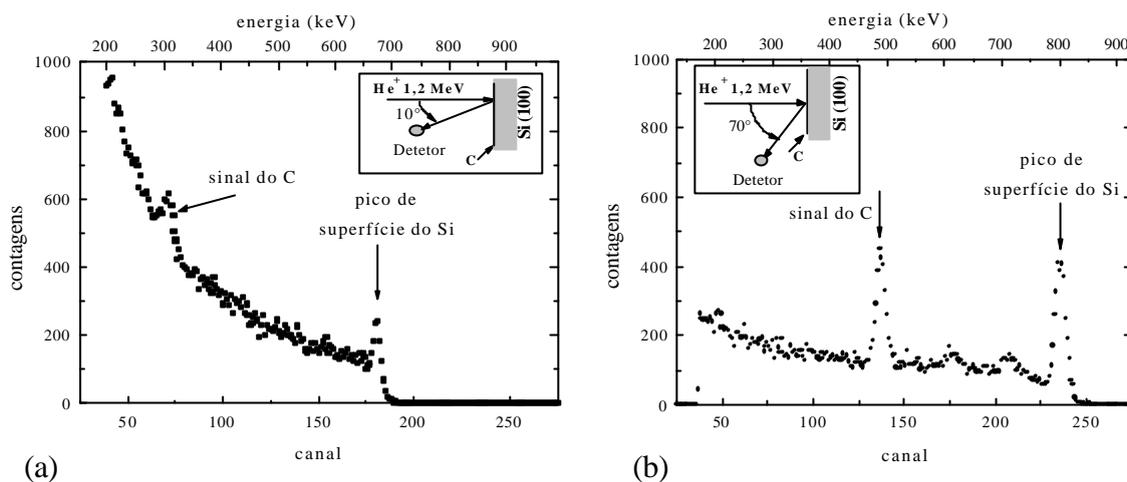


Fig. 4.2: Espectros de RBS/C de uma amostra de Si cristalino com $5,5 \times 10^{16}$ átomos de carbono por centímetro quadrado ($\sim 30 \text{ \AA}$) na superfície. Os espectros foram obtidos simultaneamente, usando um feixe de He^+ de 1,2 MeV e detectores a 10° (a) e 70° (b) com o feixe incidente.

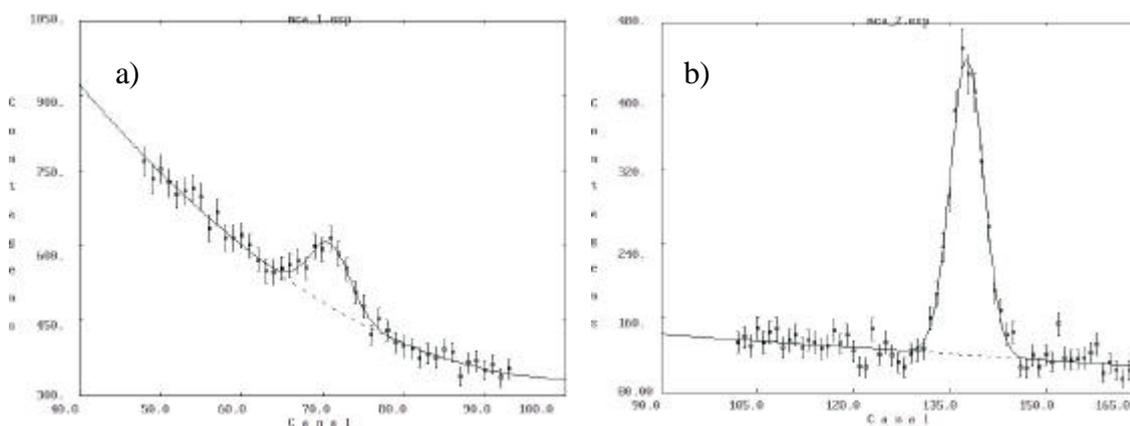


Fig. 4.3: Ajuste através do programa IDEFIX [39] das áreas do sinal do C nos espectros de RBS/C da fig. 4.2. A área do sinal do C é dada pela área entre a linha cheia e a tracejada, que representam o ajuste do programa para o espectro total e o sinal devido somente ao Si, respectivamente.

O ajuste dos espectros da figura 4.2 pelo programa IDEFIX está mostrado na figura 4.3. No caso a) foi usado para o sinal do Si um fundo polinomial de grau 2; no caso b) foi ajustado um fundo linear para o sinal do Si. Na figura 4.2, o sinal de fundo do Si está representado pela linha tracejada, enquanto que a linha cheia representa um ajuste para o espectro total (fundo proveniente do sinal do Si mais forma gaussiana para o sinal do C). Dessa forma, a área do sinal do C é dada pela área entre a linha cheia e a tracejada.

Para determinarmos quantitativamente o número de átomos de C que estão na superfície do Si a partir da área do sinal do C no espectro de retroespalhamento, precisamos conhecer o número total Q de íons incidentes (carga) durante a análise e o ângulo sólido Ω definido pela abertura do detetor. A obtenção destes valores exige um sistema muito bem calibrado e que não está disponível em nosso laboratório. Uma forma simples de contornar esse problema consiste em obter também um espectro aleatório de uma amostra de silício limpa, usando o mesmo número de contagens no sistema de normalização em todas as medidas. A informação útil contida no espectro randômico é a altura do sinal do Si na região próxima à superfície.

Como a espessura total da camada de carbono depositada na superfície de Si é muito fina, podemos usar a aproximação de superfície, discutida no capítulo anterior, na análise dos resultados. Então, conhecendo a área A_C do sinal do carbono no espectro de RBS/C e a altura $H_{0, Si}$ do espectro de RBS em direção randômica do Si, o número de átomos de carbono por unidade de área $(Nt)_C$ na superfície do silício pode ser obtida usando as equações (3.21) e (3.23), que resultam em:

$$(Nt)_C = \frac{A_C}{H_{0, Si}} \frac{\sigma_{Si}(E_0)}{\sigma_C(E_0)} \frac{\xi}{[\epsilon_0]_{Si}} \quad (4.1)$$

onde o primeiro termo do lado direito da igualdade representa a razão entre a área do sinal do carbono e a altura do espectro randômico do Si, o segundo termo representa a razão entre a seção de choque do Si e do C avaliadas na energia E_0 , e o último termo representa a razão entre a largura em energia de um canal do MCA e o fator de seção de choque de freamento do Si. Os valores das seções de choque de Rutherford podem ser calculados a partir da relação (3.6). O valor do fator ϵ pode ser calculado a partir expressão (3.18), usando valores tabelados para a seção de choque de freamento, como por exemplo, os tabelados por Chu *et al.* [27]. Os demais valores são determinados experimentalmente.

Para determinar a quantidade de carbono depositada durante uma medida de análise basta realizar duas medidas de análise consecutivas de uma mesma amostra. Atribui-se ao incremento da área do sinal do carbono no espectro de retroespalhamento da segunda medida em relação à primeira, como sendo devido ao depósito de carbono

durante uma medida de análise. A partir da diferença das áreas, usando a expressão (4.1), quantifica-se então a deposição de carbono durante a análise, valor este que é então subtraído do resultado da análise de cada uma das amostras.

Portanto, a técnica de RBS associada ao fenômeno da canalização se constitui num bom método para quantificar impurezas de C depositadas na superfície de uma amostra de Si cristalino, sendo que a resolução da técnica, para o nosso caso, pode ser aumentada fazendo as medidas em ângulos rasantes á superfície da amostra. Uma vez obtida a área do sinal do C no espectro RBS/C e a altura do sinal do Si no espectro de RBS randômico, o número de átomos de C por unidade de área presentes na superfície do alvo de Si pode ser determinado pela expressão (4.1).

4.4 Análise através da Reação Ressonante $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha')^{12}\text{C}$

As análises da quantidade de carbono depositado nas amostras irradiadas através da reação ressonante $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha')^{12}\text{C}$ também foram realizadas na linha de RBS do acelerador Tandetron. Neste caso foram tomados espectros de retroespalhamento em direção não canalizada das amostras de Si irradiadas, usando um feixe de He^{++} com energia de 4,265 MeV.

Como a ressonância é bastante larga ($\Gamma = 27 \text{ keV}$) e a espessura das camadas de carbono é muito fina (menos de 50 \AA , para as amostras analisadas com esta técnica), uma única medida na energia da ressonância é suficiente para medir toda a camada de carbono. Para sair totalmente da condição de ressonância, seria necessária uma camada de carbono com espessura superior à 500 \AA . Um espectro típico, para um ângulo de espalhamento de 170° (detetor à 10° do feixe incidente) é mostrado na figura 4.4.

De forma análoga com a técnica de RBS/C, a informação contida no espectro de retroespalhamento na condição da ressonância $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha')^{12}\text{C}$ é a área do sinal do carbono. Entretanto, aqui não será feita nenhuma análise quantitativa direta para determinar o número de átomos de carbono na superfície do Si. Para fazer uma análise quantitativa, seria necessário fazer inicialmente uma medida para determinar o valor exato para a seção de choque da reação e a energia de ressonância, uma vez que podem ser encontrados diferentes valores na literatura para estas grandezas.

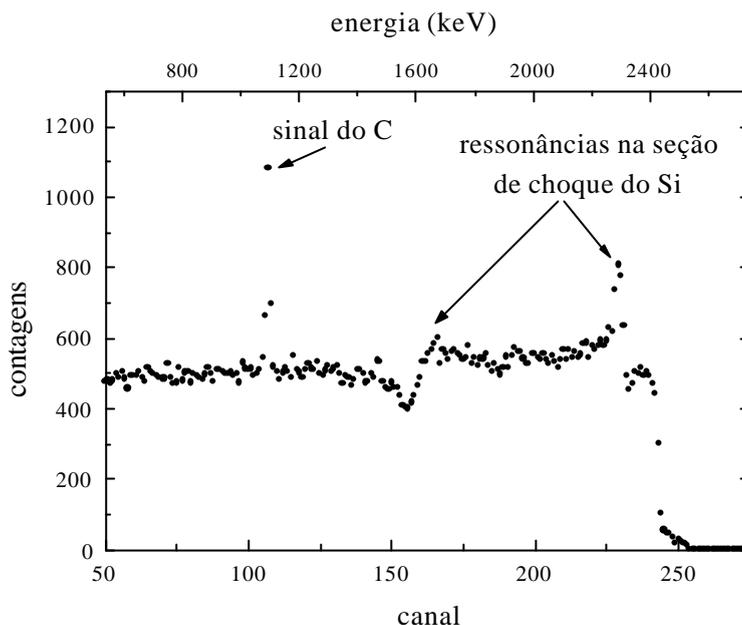


Fig. 4.4: Espectro de retroespalhamento típico de uma amostra de Si com impurezas de C na superfície, obtido com um feixe de He^{++} de 4,265 MeV, para um ângulo de espalhamento de 170° .

Entretanto, uma vez que o número de átomos de carbono depende linearmente da área do sinal do carbono no espectro de retroespalhamento, então, se todas as amostras são analisadas usando a mesma fluência de íons, a análise final consiste apenas na comparação relativa entre as áreas dos sinais do C no espectro de retroespalhamento obtidas para diferentes amostras. Estes resultados podem então ser comparados aos resultados absolutos obtidos pela técnica de RBS/C. Em geral, os resultados encontrados pelas duas técnicas forneceram valores que concordavam, dentro de uma incerteza de 10% nas medidas.

Portanto, a partir da área do sinal do C no espectro de retroespalhamento obtido usando a ressonância $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha')^{12}\text{C}$ na seção de choque de retroespalhamento pode-se determinar uma razão entre as quantidades de impurezas de carbono localizadas na superfície de duas amostras distintas. Dessa forma, a partir de uma amostra padrão, com uma quantidade conhecida de carbono na superfície, é possível então determinar a quantidade de carbono localizada na superfície de outras amostras, sem a necessidade de maiores informações.

4.5 Análise da Composição do Gás Residual nas Câmaras de Irradiação

A seguir será descrito o sistema de vácuo da câmara de implantação do acelerador de 500 kV e da câmara de RBS do acelerador Tandetron. Para analisar a composição do gás residual, um espectrômetro de massa Spectra VacScan com analisador quadrupolar foi anexado em cada uma das câmaras.

4.5.1 Câmara de Implantação do Acelerador de 500 kV

O sistema de vácuo da câmara de implantação do acelerador de 500 kV conta com uma bomba mecânica rotativa de pré-vácuo ligada a uma bomba turbomolecular que esta diretamente acoplada na parte inferior da câmara de implantação. A bomba turbomolecular tem uma vazão de 520 (l/s) (para He, N₂ H₂) e possui sistema de suspensão magnética na parte de baixa pressão (sem lubrificação à óleo). Na figura 4.5 pode ser encontrado um esquema simplificado desta câmara e do sistema de vácuo. A câmara propriamente dita tem uma forma retangular, com dimensão de ~35x30x20 cm, e conta também com um reservatório para nitrogênio líquido para alimentar uma armadilha criogênica. A leitura da pressão é feita por um sensor tipo Catodo Frio, que conforme as especificações do fabricante possui uma reprodutibilidade de $\pm 5\%$, com um erro de $\pm 30\%$ na medida.

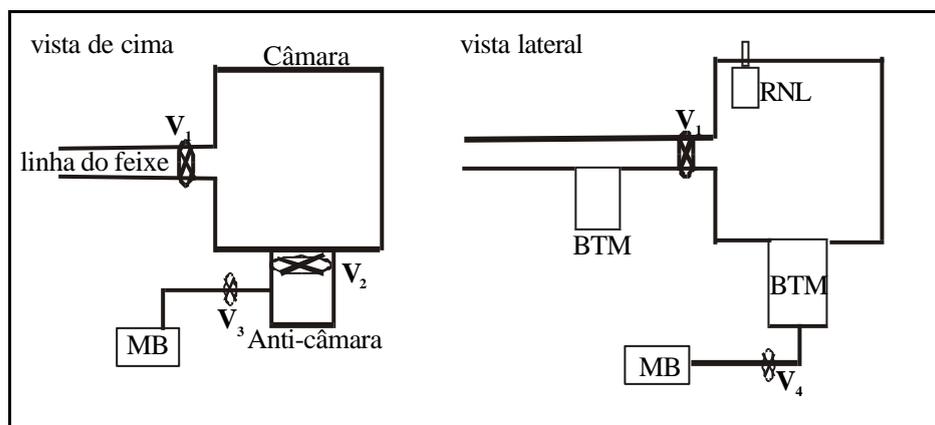


Fig. 4.5: Esquema ilustrativo da linha e câmara de implantação do acelerador de 500 kV, onde BTM são bombas turbo moleculares, MB são bombas mecânicas de pré-vácuo, RNL é um reservatório para nitrogênio líquido e V são válvulas que permitem isolar as diferentes partes do sistema.

Partindo da situação na qual a câmara estava aberta, a pressão parcial das componentes do gás residual foi então medida nas seguintes situações:

- a) Com a válvula (1) fechada, foi feito vácuo na câmara até atingir uma pressão de 4×10^{-6} mbar. Então a válvula (1) foi aberta e a (4) fechada, sendo a bomba turbo molecular desligada. Decorridas quatro horas, a pressão na câmara se estabilizou em 3×10^{-5} mbar. Neste momento foi feita a medida das pressões parciais com o espectrômetro de massa. Os resultados são mostrados na figura 4.6a;
- b) Partindo da situação a), a bomba turbo molecular é então ligada, sendo que a válvula (4) é aberta e a (1) fechada. Após 18 horas de bombeamento, a pressão se estabilizou em 9×10^{-7} mbar. A leitura das pressões parciais do gás residual nesta situação é mostrada na figura 4.6b;
- c) Partindo da situação b), é colocado nitrogênio líquido no reservatório da armadilha criogênica. A pressão no interior da câmara rapidamente (30 min) se estabilizou em $3,5 \times 10^{-7}$ mbar. A leitura das pressões parciais dos gases residuais para esta situação é mostrada na figura 4.6c.

Para pressões entre 3 a 9×10^{-7} mbar, os principais gases residuais correspondem as espécies N, N₂, O, OH, H₂O e O₂, e são todos constituintes primários do ar e do vapor da água. O sinal para o N₂ se sobrepõem ao do CO e o sinal do CH₂ se sobrepõem ao do O. Os picos na região de massa 40 são associados com a presença de contaminantes de hidrocarbonos oriundos do óleo das bombas e da degradação de plásticos. Os espectros de pressão parcial são bem reproduzíveis para as componentes de mais alta pressão. No entanto, a leitura de pressão total no espectrômetro de massa diferia por um fator dois a três da leitura feita pelo sensor tipo Catodo Frio. É de se destacar que estamos trabalhando quase no limite de sensibilidade quantitativa do sensor do espectrômetro de massa.

Portanto, analisando os resultados ilustrados na figura 4.6, observa-se que da etapa (a) para a etapa (b) o sistema de bombeamento reduziu praticamente todas as componentes do gás residual. Deve-se ressaltar as reduções nas pressões parciais do C, CO, e hidrocarbonetos (massas 12, 28 e 39 à 45, respectivamente), que são as principais fontes para a formação e crescimento dos filmes de carbono durante as irradiações.

O uso da armadilha criogênica, etapa b) para etapa c), basicamente reduziu as seguintes componentes do gás residual: H, H₂, C, OH, H₂O e hidrocarbonetos, entre outras (veja as figuras 4.6b e 4.6c).

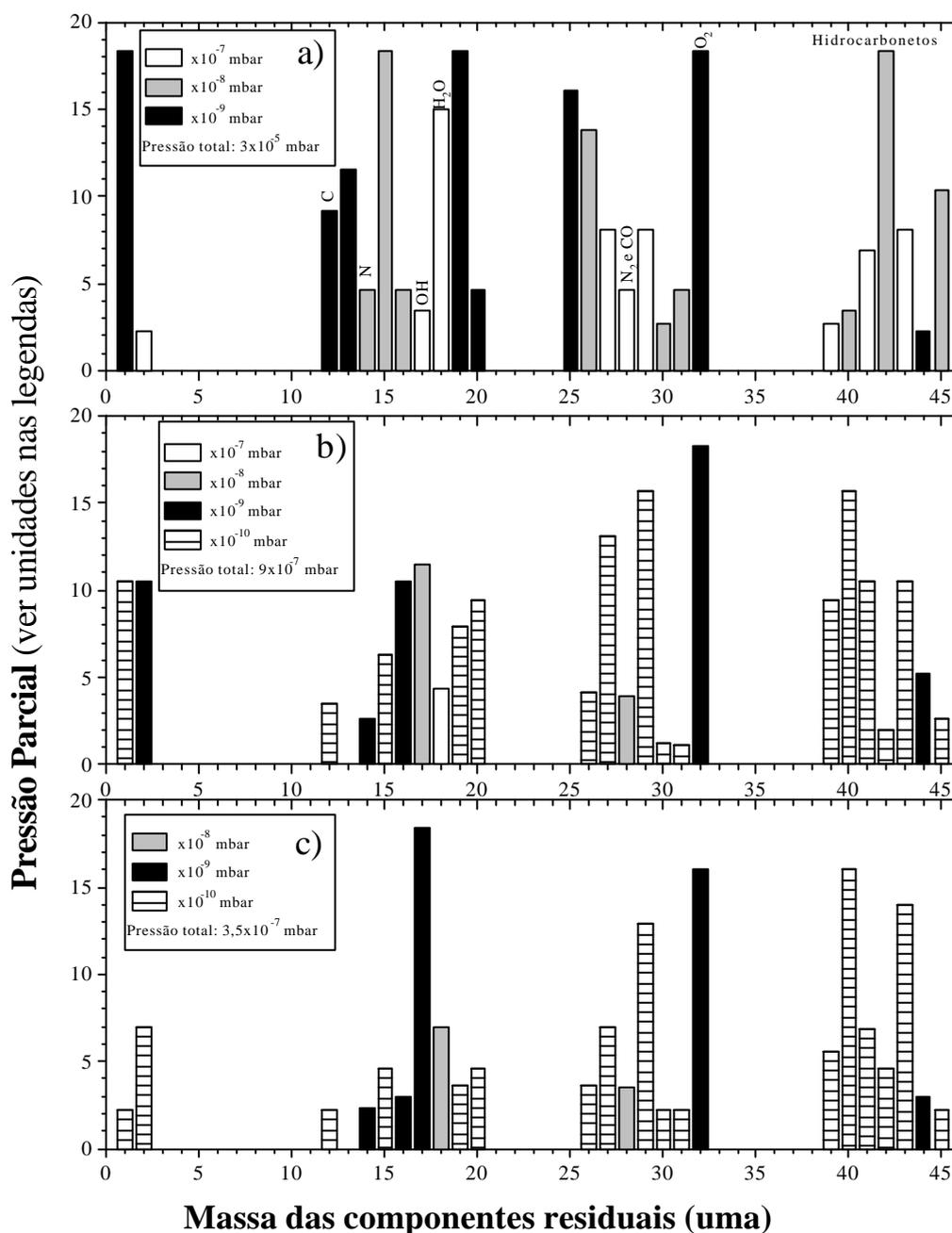


Fig. 4.6: Pressões parciais das componentes do gás residual na câmara de implantação do acelerador de 500 kV medidas nas seguintes condições de equilíbrio: a) a bomba turbomolecular da câmara é desligada, permanecendo somente ligado o sistema de bombeamento na linha do feixe; b) a bomba turbomolecular da câmara é ligada; c) é colocado nitrogênio líquido na armadilha criogênica.

4.5.2 Câmara de RBS do Acelerador Tandetron

A câmara de RBS do acelerador Tandetron possui um formato cilíndrico, com 40 cm de diâmetro e 50 cm de altura. O sistema de vácuo desta câmara é constituído por uma bomba mecânica rotativa com diafragma, para pré-vácuo, acoplada a uma bomba turbo molecular com as mesmas características da bomba turbo da câmara de implantação do acelerador de 500 kV. A câmara também possui um reservatório para nitrogênio líquido para alimentar uma armadilha criogênica. A leitura da pressão também é feita por um sensor tipo Catodo Frio. A linha do feixe também conta com uma bomba turbo molecular.

A pressão parcial das componentes do gás residual desta câmara, quando a mesma estava isolada da linha do feixe, foi medida nas seguintes situações:

- a) Partindo da situação em que a câmara estava aberta, o sistema de vácuo (bomba mecânica + turbo molecular) foi ligado. As pressões parciais foram medidas após quatro horas de bombeamento, quando a pressão total era de 2×10^{-6} mbar. Os resultados são mostrados na figura 4.7a;
- b) Partindo da situação a), deixou-se o sistema bombeando durante 18 horas, atingindo uma pressão de equilíbrio de 8×10^{-7} mbar. Neste momento foi então colocado nitrogênio líquido no reservatório da armadilha criogênica. Após meia hora a pressão estabilizou em $3,5 \times 10^{-7}$ mbar. A leitura das pressões parciais dos gases residuais para esta situação é mostrada na figura 4.7b.

Se compararmos as figuras 4.6c e 4.7b, onde a pressão total é a mesma, podemos observar que os principais constituintes encontrados no gás residual na câmara de RBS do acelerador Tandetron são os mesmos encontrados na câmara de implantação do acelerador de 500 kV, sendo que os valores absolutos são ligeiramente diferentes em ambas as medidas. Entretanto, essas pequenas diferenças estão dentro da margem de reprodutibilidade destas medidas, uma vez que os sensores usados para determinar a pressão total foram diferentes, sendo que cada um tem uma precisão de $\pm 30\%$ na sua leitura, de acordo com a especificação do fabricante.

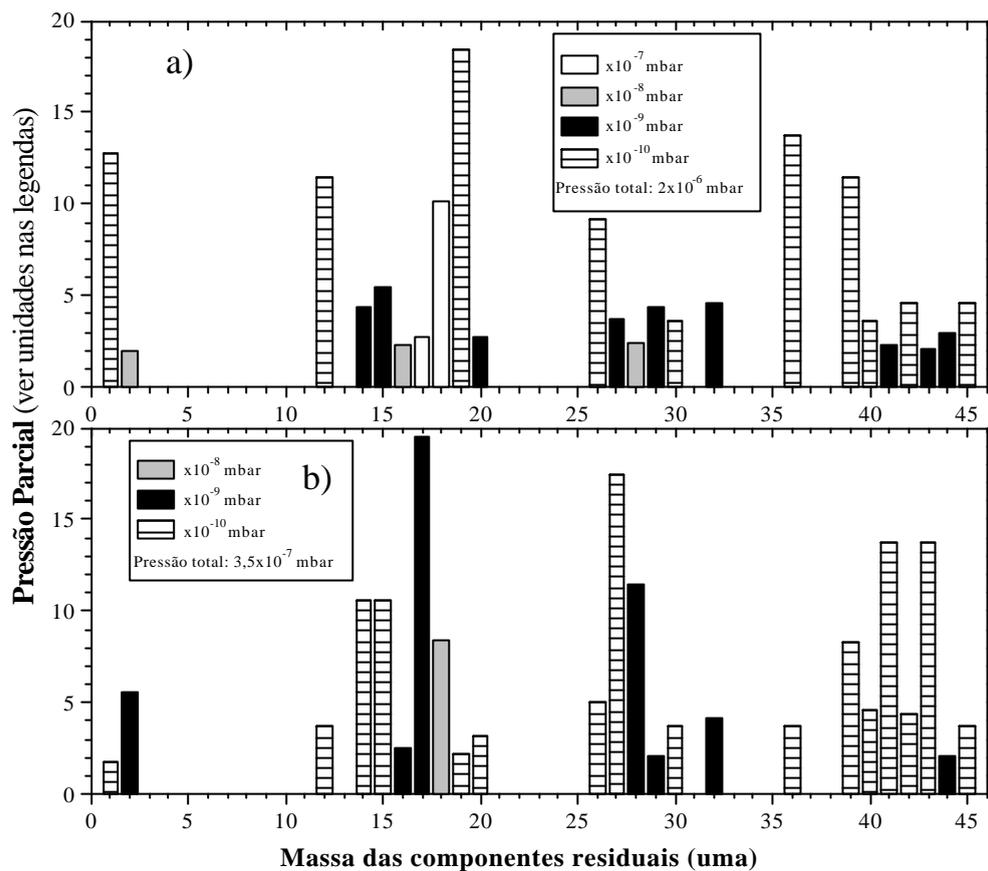


Fig. 4.7: Pressões parciais das componentes do gás residual na câmara de RBS do acelerador Tandatron, medidas nas seguintes condições de equilíbrio: a) sem armadilha criogênica, b) colocando nitrogênio líquido na armadilha criogênica.

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 Introdução

Apesar do fato de que irradiações com feixes de íons induzirem o depósito de impurezas na superfície de amostras irradiadas ser um fenômeno bem conhecido, este processo de deposição de impurezas ainda não está suficientemente parametrizado nem quantificado. No presente capítulo serão expostos resultados quantitativos do depósito de carbono sobre a superfície de amostras de silício monocristalino, como consequência de irradiações com feixes iônicos.

Com o objetivo de observar a influência de diversos parâmetros na deposição de carbono durante uma irradiação, amostras limpas de Si (100) foram irradiadas em diferentes condições de: *i*) pressão na câmara de implantação; *ii*) temperatura do substrato; *iii*) energia do feixe de íons; *iv*) estado de carga dos íons; *v*) densidade de corrente do feixe; *vi*) direção de incidência do feixe de íons (aleatória ou canalizada); e *vii*) tipos diferentes de feixe (He e H). Em todos estes casos, a deposição de carbono foi estudada em função da fluência de íons implantados, mudando um parâmetro por vez e mantendo os demais constantes.

Para determinar a quantidade de C depositada após cada irradiação utilizamos a técnica de RBS/C. Em alguns casos, os resultados obtidos pela técnica de RBS/C também foram verificados por meio da ressonância $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha)^{12}\text{C}$ na seção de choque de retroespalhamento. A metodologia usada na análise das amostras irradiadas foi discutida no capítulo anterior.

Nas seções a seguir serão expostos os resultados experimentais encontrados para os diversos parâmetros que foram estudados. Os resultados se encontram divididos em dois grupos: resultados obtidos para irradiações com feixes de He; e resultados obtidos para irradiações com feixes de H. A quantidade de carbono depositada em função da

fluência de irradiação será apresentada na forma de número de átomos de carbono depositados por unidade de área ou, da espessura de uma camada de carbono equivalente. Para passar de átomos por unidade de área para espessura, foi assumida a hipótese de que a densidade da camada de carbono depositada tenha a densidade do carbono tipo diamante ($1,76 \times 10^{23}$ at. cm^{-3}). Esta hipótese está baseada no trabalho de Faussemagne *et al.* [4] que, através de experimentos Raman, mostraram que o carbono depositado na superfície de amostras de aço 100Cr6 por irradiação com feixes iônicos é do tipo diamante.

5.2 Resultados para Irradiações com He

5.2.1 Pressão na Câmara de Irradiação

a) Irradiações na câmara de implantação do acelerador de 500 kV:

A influência da pressão (P) na câmara de irradiação na deposição de carbono sobre Si durante uma irradiação foi investigada para três condições experimentais diferentes: *i)* $P \approx 10^{-5}$ mbar; *ii)* $P \approx 4 \times 10^{-6}$ mbar e; *iii)* $P \approx 4 \times 10^{-7}$ mbar. A condição para obter uma pressão estável $P \approx 10^{-5}$ mbar no interior da câmara de irradiação foi alcançada reduzindo a taxa de bombeamento do sistema de vácuo. A condição de estabilidade, $P \approx 4 \times 10^{-6}$ mbar, na pressão foi alcançada aumentando a taxa de bombeamento do sistema de vácuo, mas sem atingir a capacidade normalmente usada. Uma condição de mais baixa pressão, $P \approx 4 \times 10^{-7}$ mbar, foi alcançada com o auxílio de uma armadilha criogênica, alimentada com nitrogênio líquido, contida dentro da câmara de implantação. Essa armadilha criogênica funciona como um mecanismo de aprisionamento de moléculas do gás residual no interior da câmara. Conforme foi visto na seção 4.5 do capítulo anterior, as componentes H, H₂, C, O, OH, H₂O e hidrocarbonos do gás residual, são as que sofrem maior redução.

Para cada uma das três condições experimentais, amostras limpas de Si (100) foram irradiadas no acelerador de 500 kV com um feixe de He⁺ com 400 keV de energia, densidade de corrente de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, e com fluências entre 2×10^{16} e 2×10^{17} at. cm^{-2} . Uma irradiação com fluência de 2×10^{16} at. cm^{-2} leva em média 50 minutos, nas

condições de corrente deste experimento. Em todas as irradiações as amostras foram mantidas em temperatura ambiente, circulando ar comprimido no interior do porta-amostras. O monitoramento da temperatura do alvo é feito por um termopar instalado no porta-amostras. Nas condições de corrente e energia usadas neste experimento, sem o sistema de fluxo de ar o porta-amostra chega a atingir temperaturas de até 70°C.

Os resultados encontrados para o depósito de carbono em função da fluência de irradiação, para diferentes condições de pressão no interior da câmara de irradiação, são mostrados na figura 5.1. Uma análise típica de RBS/C com 15 nA de corrente numa área de 2 mm² e duração de 25 minutos equivale a uma fluência de 7×10^{16} at./cm². O depósito de carbono devido a análise foi subtraído do total segundo o procedimento descrito na seção 4.3. A precisão na determinação da área do sinal do carbono no espectro de RBS/C é a principal fonte de erro na análise, e é quem acaba determinando os valores das barras de erro mostradas.

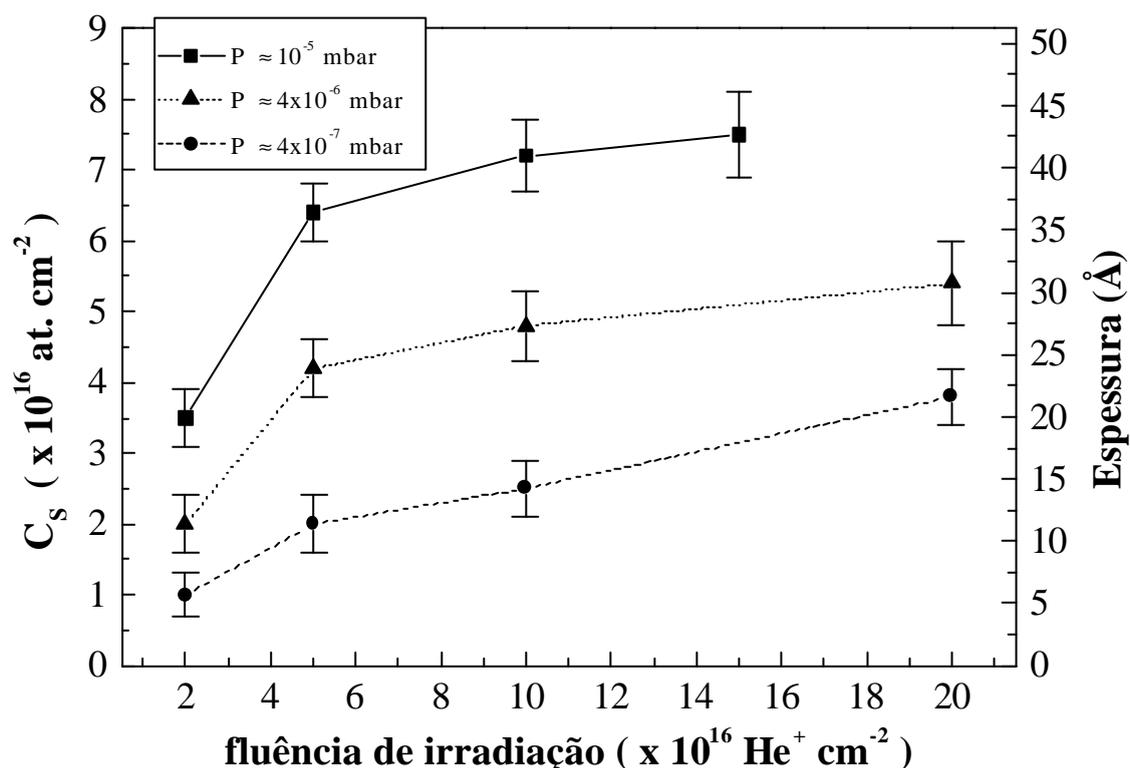


Fig. 5.1: Quantidade de carbono depositada na superfície de uma amostra de Si em função da fluência de irradiação, para três condições distintas de pressão no interior da câmara de implantação: 10^{-5} , 4×10^{-6} e 4×10^{-7} mbar. Na escala da esquerda, a quantidade de carbono depositada está expressa em concentração superficial. A escala da direita corresponde a espessura de uma camada de carbono equivalente. Todas as irradiações foram realizadas na câmara de implantação do acelerador de 500 kV.

Os resultados experimentais expostos na figura 5.1 mostram que, para os três casos de pressão estudados, a quantidade de carbono depositada aumenta com a fluência de irradiação, e diminui significativamente com o decréscimo da pressão.

Para os casos de maior pressão, $P \approx 10^{-5}$ mbar e $P \approx 4 \times 10^{-6}$ mbar, o depósito de carbono apresenta um comportamento de saturação para fluências de irradiação acima de $1,5 \times 10^{17} \text{ He}^+ \text{ cm}^{-2}$. No caso de uma pressão intermediária ($P \approx 4 \times 10^{-6}$ mbar), o depósito de carbono apresenta uma tendência de saturar em $5 \times 10^{16} \text{ C cm}^{-2}$ depositados. Já para o caso de mais alta pressão estudado ($P \approx 10^{-5}$ mbar), o depósito de carbono satura em $7,5 \times 10^{16} \text{ C cm}^{-2}$ depositados, isto é, em torno de 50% a mais que no caso intermediário $P \approx 4 \times 10^{-6}$ mbar. Ao contrário destas duas condições, para o caso de mais baixa pressão ($P \approx 4 \times 10^{-7}$ mbar), o depósito de carbono tende a crescer linearmente com a fluência de irradiação, dentro do intervalo de fluências estudado.

b) Irradiações na câmara de RBS do acelerador Tandetron:

Em outra situação, amostras foram irradiadas e analisadas com um feixe de He^+ de 1,2 MeV na própria câmara de RBS do acelerador Tandetron, em pressões de 4×10^{-6} mbar e 4×10^{-7} mbar. Durante as irradiações a corrente do feixe oscilava entre $32 \pm 5 \text{ nA}$. Sendo a área da seção transversal do feixe 2 mm^2 , então a densidade de corrente foi de aproximadamente $1,5 \mu\text{A/cm}^2$.

As duas condições de pressão usadas são as mais usuais nesta câmara. A pressão de 4×10^{-6} mbar é normalmente atingida sem o uso de armadilha criogênica. Colocando nitrogênio líquido no reservatório da armadilha criogênica, em geral a pressão na câmara se estabiliza em torno de 4×10^{-7} mbar, como foi o nosso caso.

Os resultados experimentais do depósito de carbono nas condições de pressão 4×10^{-6} e 4×10^{-7} mbar são mostrados na figura 5.2. Novamente, os resultados experimentais confirmam que as irradiações realizadas em ambiente com maior pressão depositam maior quantidade de carbono.

A principal diferença entre os resultados de depósito de carbono em função da fluência de irradiação, para as irradiações feitas nos dois aceleradores, está no comportamento das curvas experimentais mostradas nas figuras 5.1 e 5.2. Para a pressão de 4×10^{-6} mbar, os resultados do depósito de carbono para irradiações feitas na câmara de implantação do acelerador de 500 kV indicavam um comportamento de saturação

para fluências de irradiação elevadas. No entanto, para as irradiações feitas na câmara de RBS do acelerador Tandetron, com pressão de 4×10^{-6} mbar, a deposição de carbono cresce linearmente com a fluência de irradiação.

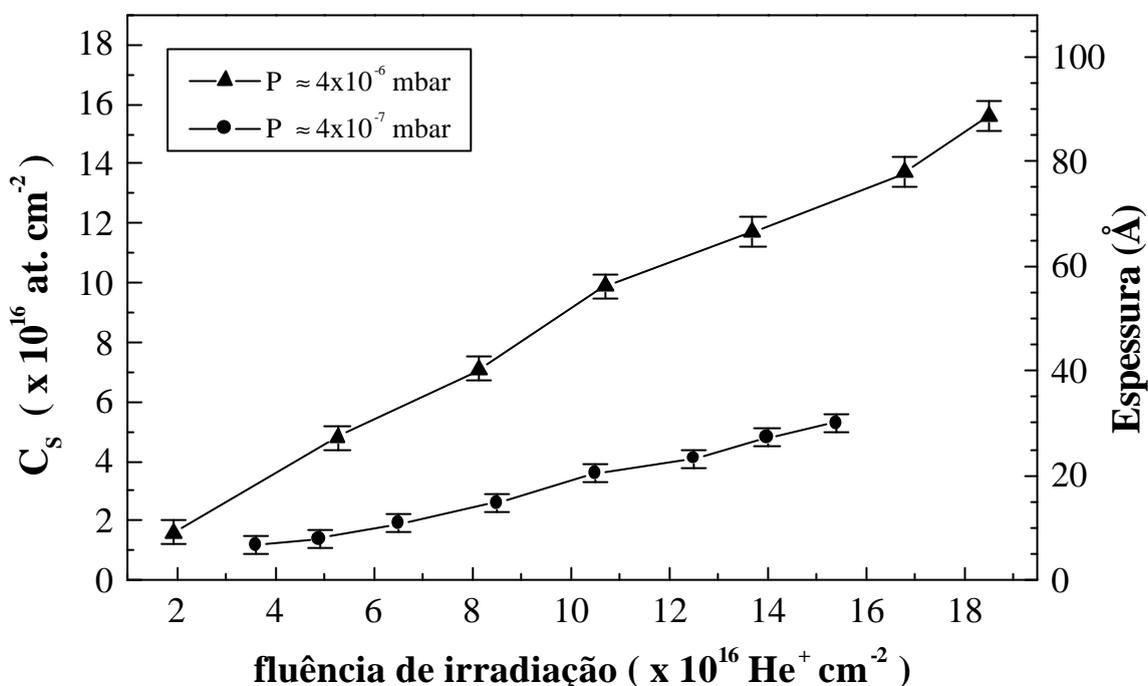


Fig. 5.2: Quantidade de carbono depositada na superfície de uma amostra de Si em função da fluência de irradiação, para irradiações feitas com pressão de 4×10^{-6} e 4×10^{-7} mbar. As irradiações foram realizadas na câmara de RBS do acelerador Tandetron, com correntes de 32 ± 5 nA, numa área de 2 mm^2 .

Outro resultado interessante é que, nas mesmas condições de pressão, o depósito de carbono foi maior na câmara de RBS do acelerador Tandetron. No entanto, vale lembrar que as irradiações foram realizadas com energias e densidades de corrente utilizadas diferentes em ambos os aceleradores ($1,2 \text{ MeV}$ e $1,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ no acelerador Tandetron e; 400 keV e $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ no acelerador de 500 kV). Entretanto, a diferença mais crucial é que enquanto no acelerador Tandetron foi irradiada uma área com somente 2 mm^2 , o sistema de varredura do feixe no acelerador de 500 kV faz com que a irradiação ocorra numa região com aproximadamente 40 cm^2 , de forma que a corrente total seja muito maior neste caso ($40 \mu\text{A}$ comparado com 32 nA).

Portanto, conforme ilustram as figuras 5.1 e 5.2, o depósito de carbono na superfície de amostras Si tem uma forte dependência com a pressão na qual as

irradiações são realizadas, sendo que o mesmo diminui com a redução da pressão, isto é, para um vácuo melhor. Este fato era esperado, em particular para irradiações com tempos de irradiação tipicamente de várias horas.

5.2.2 Temperatura do Alvo

A dependência da deposição de carbono com a temperatura (T) do alvo de Si (100) foi investigada para: *i*) $T \approx -45^\circ\text{C}$; *ii*) temperatura ambiente (TA); *iii*) $T \approx 200^\circ\text{C}$; e *iv*) $T \approx 350^\circ\text{C}$. Para tanto, amostras de Si (100) foram irradiadas com He^+ de 400 keV de energia e densidade de corrente de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, com fluências entre 2×10^{16} e 2×10^{17} at. cm^{-2} . Novamente foi feito uso de uma armadilha criogênica, alimentada com nitrogênio líquido, para reduzir a pressão no interior da câmara de irradiação, que permaneceu estável em 4×10^{-7} mbar durante as irradiações.

Os resultados encontrados para o depósito de carbono nas amostras irradiadas são mostrados na figura 5.3. Nas irradiações em TA, os resultados mostrados na figura 5.3 são os mesmos da figura 5.1 (representados pelos círculos cheios nas duas figuras).

O que se observa pela figura 5.3 é que a deposição de carbono decresce com o aumento da temperatura. Os resultados obtidos para as irradiações feitas em $T \approx -45^\circ\text{C}$, mostram que depósito de carbono é muito maior no início das irradiações. De fato, para a fluência de irradiação de $2 \times 10^{16} \text{ He}^+ \text{ cm}^{-2}$ aproximadamente $3 \times 10^{16} \text{ C cm}^{-2}$ foram depositados. Aumentando a fluência de irradiação de 2×10^{16} para $10^{17} \text{ He}^+ \text{ cm}^{-2}$, se observa um incremento de apenas $2 \times 10^{16} \text{ C cm}^{-2}$ no total já depositado. Para a fluência de irradiação de $2 \times 10^{16} \text{ He}^+ \text{ cm}^{-2}$, o depósito de carbono para o caso $T \approx -45^\circ\text{C}$ foi três vezes maior que para a mesma irradiação feita em temperatura ambiente. A hipótese mais provável é que a amostra resfriada à -45°C funciona como uma armadilha para atrair as impurezas, aumentando assim o depósito de carbono nesta condição.

Os resultados representados na figura 5.3 também mostram que o aumento da temperatura das amostras durante a irradiação faz com que ocorra um comportamento de saturação na deposição de carbono em função da fluência de irradiação. Este comportamento de saturação fica bem claro para as irradiações feitas em $T \approx 350^\circ\text{C}$, onde a quantidade de carbono depositada é mínima, sendo praticamente constante e independente da fluência de irradiação.

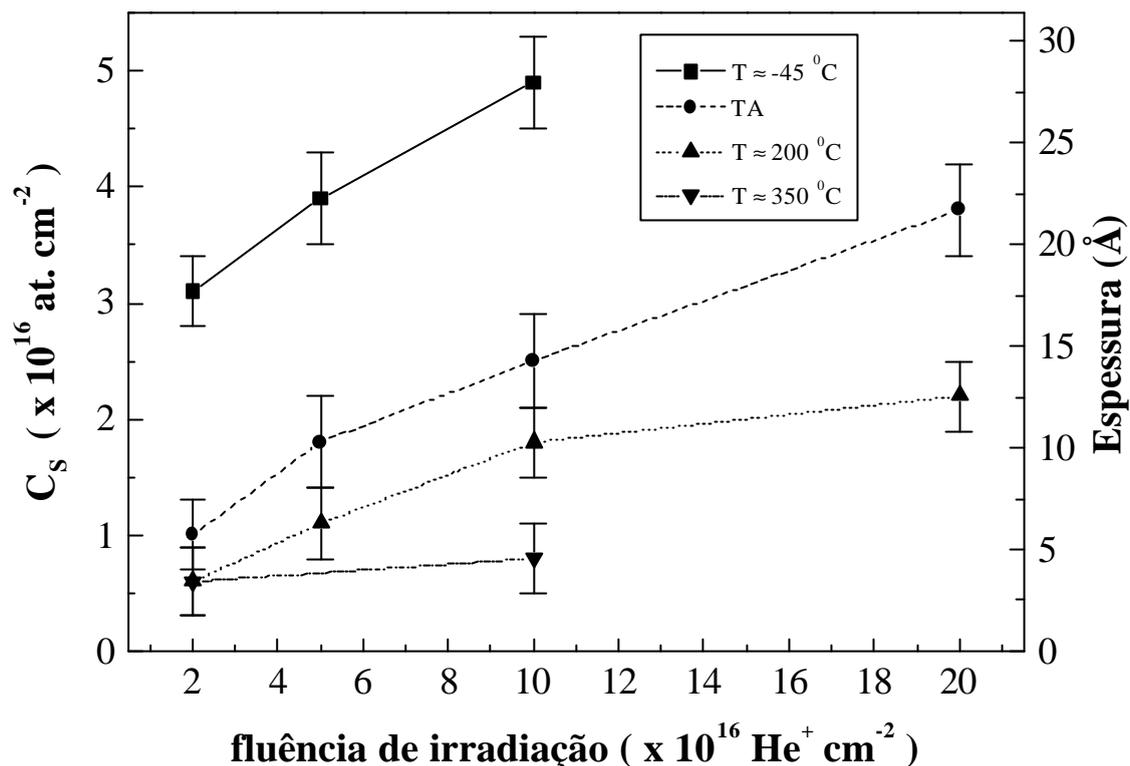


Fig. 5.3: Quantidade de carbono depositada na superfície de uma amostra de Si em função da fluência de irradiação, para quatro condições de temperatura do alvo: -45°C , TA, 200°C e 350°C .

Portanto, os resultados experimentais mostram que a quantidade de carbono depositada sobre amostras de Si (100), em função da irradiação com feixes de íons de He, pode ser reduzida quando for elevada a temperatura da amostra que está sendo irradiada. Para irradiações realizadas em temperatura de 350°C , não foi verificada nenhuma quantidade significativa de carbono depositado.

5.2.3 Energia do Feixe de Íons

Para estudar o efeito da energia do feixe de íons de He na deposição de carbono por irradiação iônica, amostras limpas de Si (100) foram irradiadas com He^+ de 100, 400, 1200 e 3500 keV. As irradiações com 100 e 400 keV foram realizadas no acelerador de 500 kV, enquanto que as de maior energia (1,2 e 3,5 MeV) foram realizadas no acelerador Tandetron.

As irradiações realizadas no acelerador de 500 kV foram feitas com pressão de

4×10^{-7} mbar na câmara de irradiação, e com as amostras mantidas em temperatura ambiente. Para ambas as energias, diferentes amostras foram irradiadas nas fluências de 2×10^{16} , 4×10^{16} e 6×10^{16} at. cm^{-2} , numa densidade de corrente de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

As irradiações feitas com energias de 1,2 e 3,5 MeV foram realizadas diretamente na câmara de RBS do acelerador Tandetron, com pressão de 3×10^{-6} mbar. A corrente era da ordem de 20 nA numa área de 2 mm^2 de seção transversal do feixe. Portanto, a densidade de corrente do feixe também era da ordem de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Os resultados experimentais encontrados para a quantidade de carbono depositada em função das fluências de irradiação são mostrados na figura 5.4. Os resultados obtidos para as irradiações feitas com 400 keV, nas fluências entre 2×10^{16} e 6×10^{16} $\text{He}^+ \text{ cm}^{-2}$, concordam com os resultados obtidos em irradiações feitas em condições semelhantes (veja as figuras anteriores). Isso mostra que as medidas são reprodutíveis. Na figura 5.4, o ponto representando o depósito de carbono na fluência 10^{17} $\text{He}^+ \text{ cm}^{-2}$ provém das medidas anteriores (veja figuras 5.1 e 5.3).

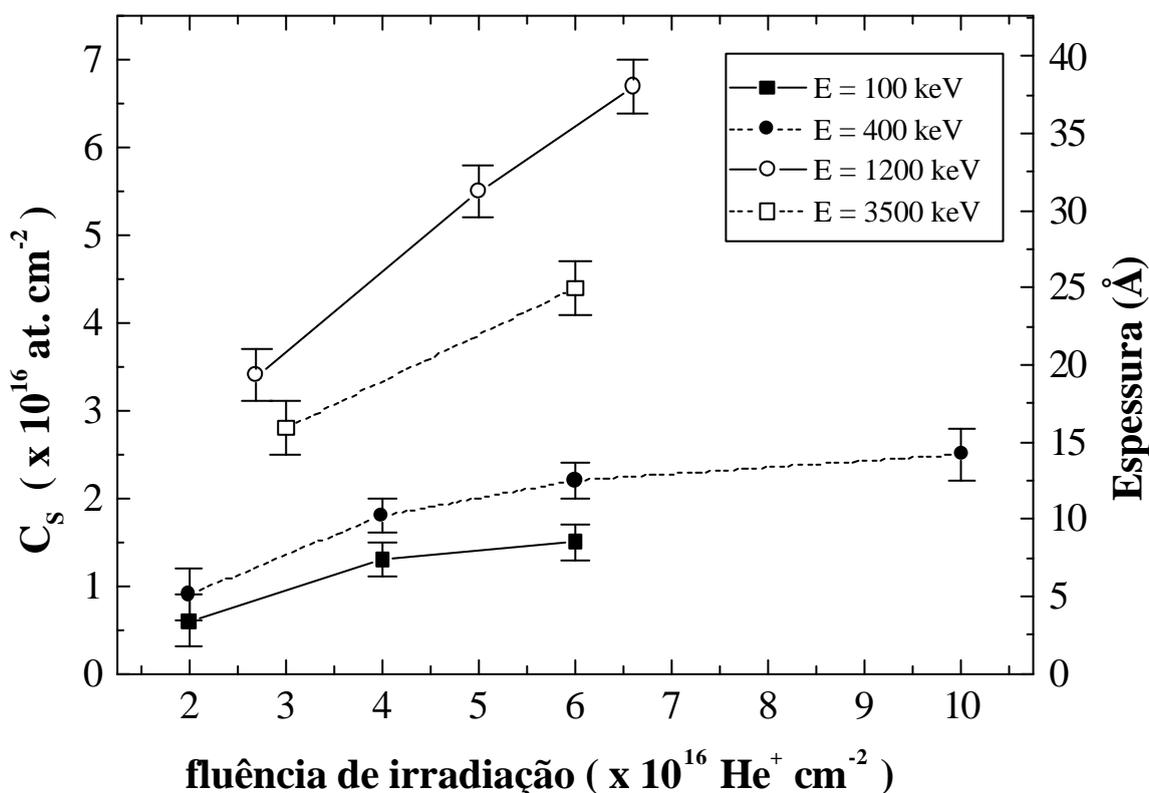


Fig. 5.4: Quantidade de carbono depositada na superfície de uma amostra de Si em função da fluência de irradiação, para irradiações feitas no acelerador de 500 kV com He^+ de 100 keV e 400 keV, e irradiações feitas na câmara de RBS do acelerador Tandetron, com energias de 1,2 MeV e 3,5 MeV.

Os resultados expostos na figura 5.4 mostram que, tanto para 100 keV quanto para 400 keV, o depósito de carbono tem uma tendência semelhante de aumentar com a fluência de irradiação, mas sendo o depósito sempre inferior para as irradiações feitas com íons de menor energia. Portanto, no caso de íons de He, a deposição de carbono durante uma irradiação foi menor para a energia de 100 keV comparada com a energia de 400 keV.

Por outro lado, os resultados obtidos para as irradiações feitas no acelerador Tandetron mostram que a deposição de carbono foi menor para 3,5 MeV do que para 1,2 MeV. Como estas irradiações foram realizados em pressão maior que as irradiações feitas no acelerador de 500 kV (3×10^{-6} mbar e 4×10^{-7} mbar, respectivamente), e também as câmaras são diferentes, não podemos fazer uma comparação quantitativa entre os dois conjuntos de medidas. Porém, é possível comparar qualitativamente ambos. De fato, pode-se observar que nas irradiações feitas no acelerador de 500 kV ocorreu um depósito de carbono maior na condição de maior energia (400 keV comparado com 100 keV). Entretanto, para as irradiações feitas no acelerador Tandetron o depósito foi menor na energia maior (3,5 MeV comparado com 1,2 MeV). Isso indica que deve haver uma energia intermediária, entre 400 keV e 1,2 MeV, na qual a deposição de carbono seja máxima.

O elo de ligação entre a energia do feixe de íons e o depósito de carbono pode ser o poder de freamento dos íons no alvo. Se olharmos novamente para a curva do poder de freamento de íons de He em Si (figura 2.1b), podemos observar que a mesma possui um máximo em torno de 450 keV. Assim, o poder de freamento dos íons no Si é menor para 100 keV comparado com 400 keV, assim como também é menor para 3,5 MeV comparado com 1,2 MeV, que são as energias estudadas. E, conforme foi comentado anteriormente, o depósito é então maior quando o poder de freamento dos íons no Si é maior. A analogia também pode ser feita usando o poder de freamento dos íons em carbono, que também possui um máximo em 400 keV.

Uma discussão maior sobre o efeito do poder de freamento na deposição de carbono será feita no capítulo final desta dissertação. Nessa discussão será proposto um modelo que englobe um caso mais geral, unificando alguns dos resultados mostrados no presente capítulo. Para tanto, teremos ainda que expor e analisar os resultados encontrados para o depósito de carbono devido às irradiações com feixes de H.

5.2.4 Direção de Incidência e Densidade de Corrente do Feixe de Íons

a) Direção de incidência do feixe de íons

Para determinar a possível influência da direção de incidência do feixe de íons sobre a deposição de carbono, amostras de Si foram irradiadas e analisadas com um feixe de He^+ com 1,2 MeV de energia. Neste caso, tanto as irradiações quanto as análises foram realizadas usando a linha de RBS do acelerador Tandetron. A pressão na câmara de irradiação / análise foi 4×10^{-6} mbar. Em ambos os casos, a fenda foi ajustada em 2 mm, de forma que a área da seção transversal do feixe fosse 2 mm^2 . Tanto as análises quanto as irradiações foram efetuadas com correntes de $32 \pm 5 \text{ nA}$.

Numa primeira situação, tanto as irradiações quanto as análises foram realizadas em direção canalizada. Dessa forma, a fluência de irradiação para uma determinada análise será dada pela soma das fluências de todas as irradiações e análises anteriores.

Na outra situação, as irradiações eram realizadas com a amostra em direção aleatória. Neste caso, após uma determinada fluência de irradiação a amostra era posicionada em direção canalizada e então analisada. Feita a análise, a amostra era novamente posicionada em direção aleatória, dando reinício à irradiação. Este processo foi repetido várias vezes. Mesmo que as análises tenham sido feitas em direção canalizada, usamos o fato que a fluência de irradiação para uma determinada análise é dada pela soma das fluências de todas as irradiações e análises anteriores. Visto que o tempo de análise é bem menor que o de irradiação, este último é o fator predominante.

Os resultados encontrados, representados pela curva formada pelos pontos em forma de triângulos na figura 5.5, mostram que não existe nenhuma dependência significativa na deposição de carbono com relação à direção de incidência do feixe de íons durante a irradiação, pelo menos dentro dos parâmetros envolvidos neste experimento.

Além dos resultados mostrados nas figura 5.5, nenhuma outra investigação complementar foi realizada para investigar possíveis dependências da direção de incidência do feixe de íons na deposição de carbono. Entretanto, todas as posteriores irradiações continuaram sendo realizadas em direção aleatória.

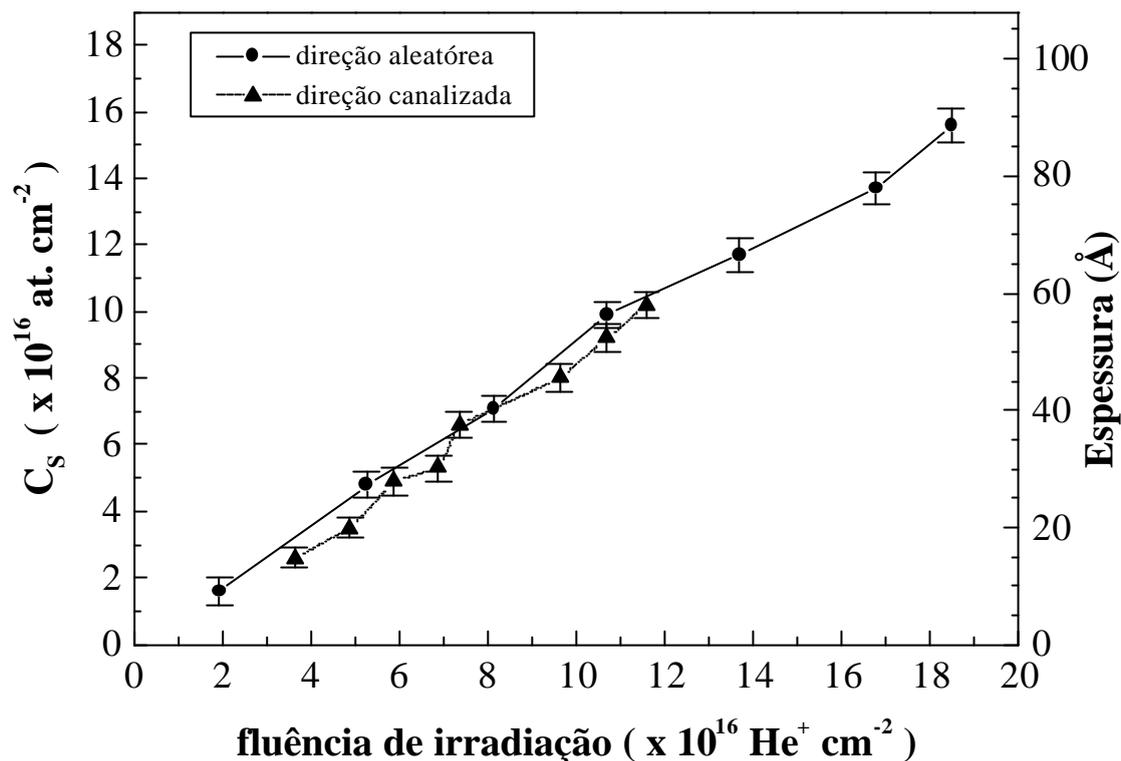


Fig. 5.5: Quantidade de carbono depositada na superfície de uma amostra de Si em função da fluência de irradiação, para irradiações feitas em direção aleatória (círculos) e direção canalizada (triângulos).

b) Densidade de corrente do feixe de íons

De forma análoga ao caso anterior, para determinar influência da densidade de corrente do feixe de íons sobre a deposição de carbono, amostras de Si foram irradiadas e analisadas com correntes de feixe diferentes na linha de RBS do acelerador Tandetron. Aqui também as irradiações foram feitas com um feixe de He^+ com 1,2 MeV de energia, sendo que a pressão na câmara de irradiação / análise foi 4×10^{-6} mbar.

As densidades de corrente usadas foram:

- i) $J \approx 0,7 \mu A / cm^2$ (14 ± 4 nA de corrente);
- ii) $J \approx 1,6 \mu A / cm^2$ (32 ± 5 nA de corrente).

A quantidade de carbono depositada em função da fluência de irradiação, para as irradiações realizadas com as densidades de corrente do feixe citadas acima, está representada na figura 5.6.

Conforme ilustra a figura 5.6, o processo de deposição de carbono por irradiação com feixe de íons tem uma forte dependência com a densidade de corrente do feixe. Os

resultados experimentais mostram que, para uma determinada fluência de irradiação, a quantidade de carbono depositada é bem maior para o caso onde a irradiação é realizada com densidade de corrente de $0,7 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ comparado com o caso feito com densidade de corrente de $1,6 \mu\text{A} / \text{cm}^2$. Portanto, quanto menor a densidade de corrente, maior será a deposição de carbono.

Este resultado talvez possa ser melhor compreendido se pensarmos no tempo em que duram as irradiações: quanto maior a densidade de corrente do feixe, menos tempo será preciso para fazer uma irradiação com uma determinada fluência. Uma abordagem mais completa sobre o efeito do tempo de irradiação também será feita no capítulo final desta dissertação.

Além dos resultados experimentais apresentados na figura 5.6, na próxima seção serão apresentados resultados obtidos com diferentes condições de energia e pressão que também mostram a mesma dependência da deposição de carbono com a densidade de corrente do feixe de íons.

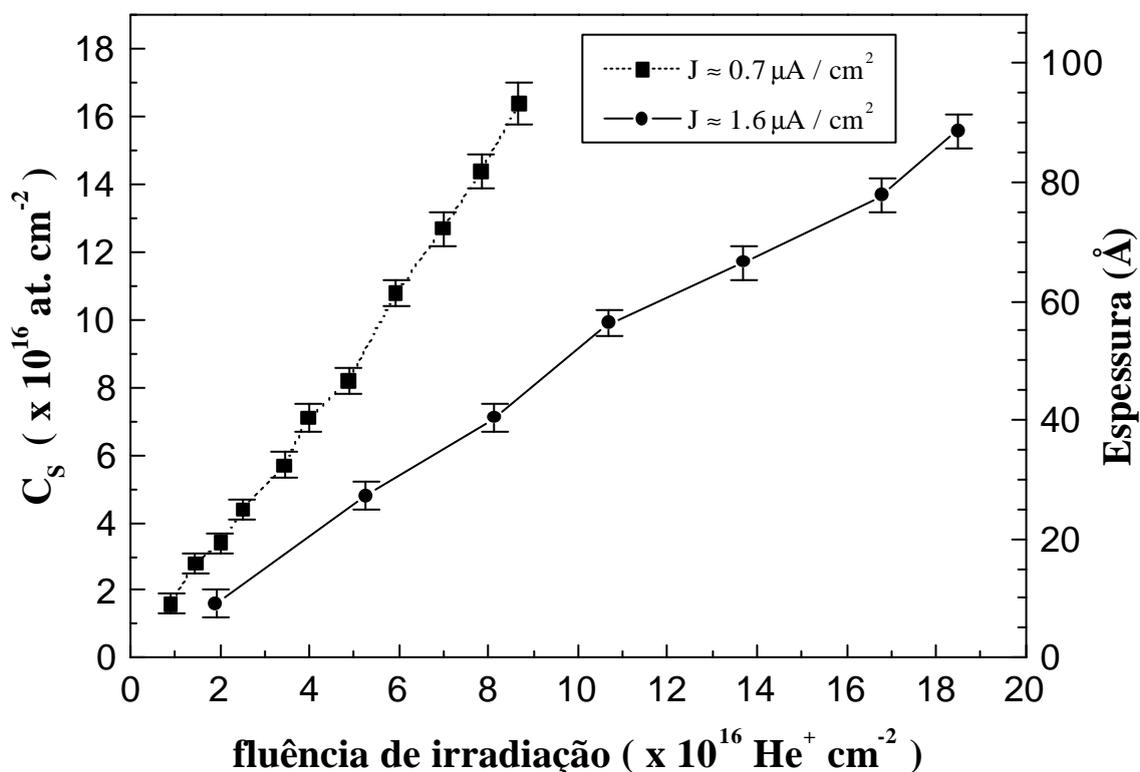


Fig. 5.6: Quantidade de carbono depositada na superfície de uma amostra de Si em função da fluência de irradiação, para irradiações feitas com densidades de corrente de $J \approx 0,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (quadrados) e $J \approx 1,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (círculos).

5.2.5 Estado de Carga dos Íons

A influência do estado de carga dos íons de He na deposição de carbono foi outro parâmetro experimental investigado no presente trabalho. Como o depósito de carbono tem uma forte dependência com a densidade de corrente do feixe de íons, ou melhor, com a densidade de corrente de partículas do feixe (ou, fluxo de partículas por unidade de tempo), será necessário fazer este estudo usando a mesma densidade de corrente de partículas para os diferentes estados de carga do He. Deve-se ressaltar que a corrente medida experimentalmente é a de carga. Portanto, para ter a mesma densidade de corrente de partículas, será preciso o dobro de corrente de carga para o caso de He^{++} , comparado com o caso de íons de He^+ .

Por limitações técnicas dos aceleradores não se consegue extrair destes as mesmas densidades de corrente de partículas para todos os estados de carga de um íon, na condição de que a energia final dos íons seja a mesma. Uma investigação a respeito mostrou que na linha de RBS do acelerador Tandetron se consegue fluxos iguais de partículas de He com energia de 3,5 MeV, com correntes de carga de até 30 nA para He^+ e 60 nA de He^{++} , sendo 2 mm^2 a área da seção transversal do feixe.

A par destas informações, amostras limpas de Si (100) foram então irradiadas na câmara de RBS do acelerador Tandetron, com íons de He^+ e He^{++} de 3,5 MeV de energia. Nas irradiações também foram usadas duas densidades de corrente de partículas distintas, que correspondem às seguintes densidades de corrente de carga:

- i) 30 nA de He^{++} e 15 nA de He^+ ;
- ii) 60 nA de He^{++} e 30 nA de He^+ .

Dessa forma, além dos efeitos do estado de carga dos íons no depósito de carbono, também foi possível determinar os efeitos da densidade de corrente do feixe nas condições deste experimento.

A fim de aumentar o depósito de carbono e ressaltar dessa forma ainda mais qualquer possível influência do estado de carga dos íons no depósito de impurezas, as irradiações foram realizadas com pressão de 4×10^{-6} mbar na câmara de RBS. Após cada irradiação era feita uma análise usando a técnica de RBS/C, com He^+ de 1,2 MeV e correntes de aproximadamente 20 nA. Os resultados encontrados são mostrados na figura 5.7.

Novamente, os resultados experimentais deixam bem evidente a dependência da

quantidade de carbono depositada com a densidade de corrente do feixe. Tanto para íons de He^+ (correntes de 15 e 30 nA) como para He^{++} (correntes de 30 e 60 nA), o depósito de carbono, para uma determinada fluência de irradiação, sempre é maior para os casos em que as densidades de corrente são menores.

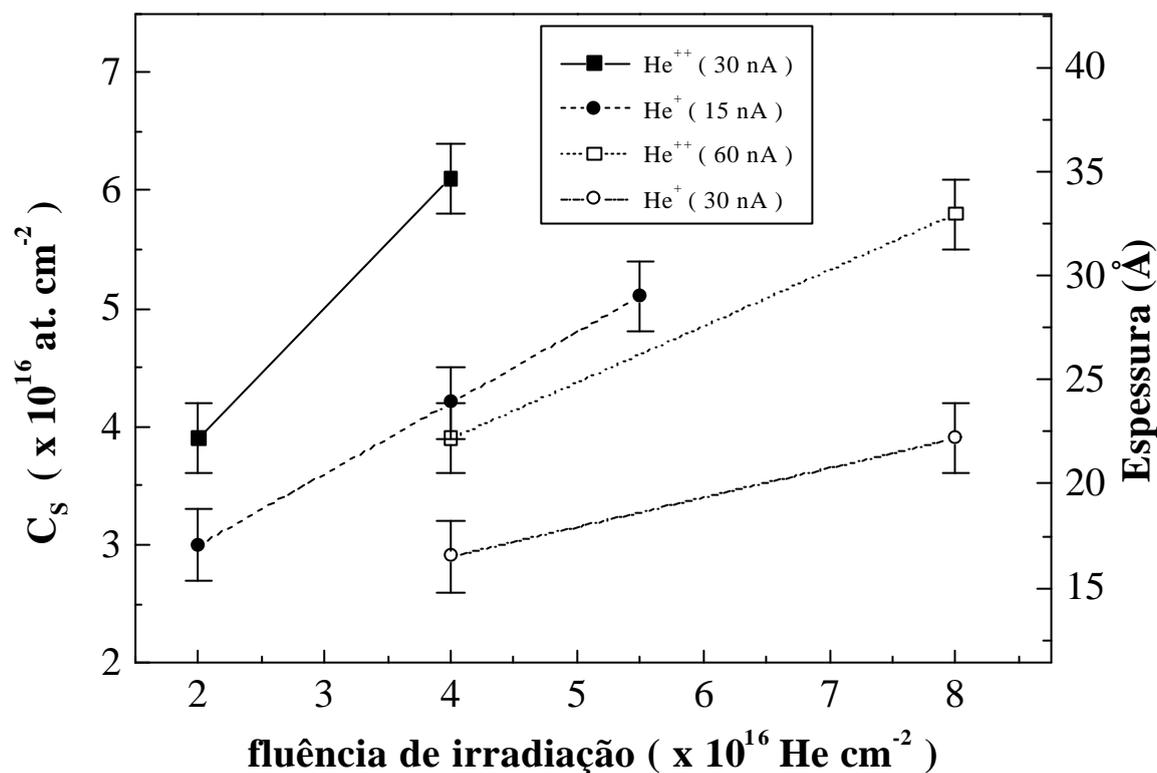


Fig. 5.7: Quantidade de carbono depositada em função da fluência de irradiação, para irradiações feitas com diferentes densidades de corrente do feixe e diferentes estados de carga dos íons de He.

Para analisar o efeito do estado de carga dos íons na deposição de carbono, vamos inicialmente nos fixar no caso das irradiações feitas com íons de He^{++} (30 nA) e He^+ (15 nA), onde a corrente de partículas de He é igual. Para esta situação, os resultados da figura 5.7 mostram que a quantidade de carbono depositada durante uma irradiação foi maior para o caso de íons de He^{++} . Observa-se que, para a fluência de $4 \times 10^{16} \text{ He cm}^{-2}$, foram depositados $4,2 \times 10^{16} \text{ C cm}^{-2}$ para He^+ (15 nA) e $6,1 \times 10^{16} \text{ C cm}^{-2}$ para He^{++} (30 nA), sendo portanto o depósito de carbono aproximadamente 45% superior no segundo caso. A evidência de que a quantidade de carbono depositada é maior para o caso de irradiações com íons de maior estado de carga também pode ser

obtida quando comparamos as irradiações feitas com He^{++} (60 nA) e He^+ (30 nA), onde as correntes de partículas também foram iguais.

Portanto, o estado de carga dos íons também é um parâmetro importante na deposição de carbono por irradiação iônica. Ao contrário da densidade de corrente de partículas, onde o depósito de carbono foi maior para densidades menores, quanto maior o estado de carga do íon de He, maior também foi a quantidade de carbono depositada durante as irradiações. Em média, para os resultados mostrados na figura 5.7, a quantidade de carbono depositada foi 40% maior para o caso de irradiações feitas com He^{++} , comparada com as irradiações feitas com He^+ , sendo que os demais parâmetros das irradiações foram semelhantes em ambos os casos.

O efeito do estado de carga dos íons na deposição de carbono pode estar relacionado com o poder de freamento dos íons. É bem conhecido que, para a mesma energia final, o poder de freamento de íons de He^{++} em Si é maior que o de He^+ . Portanto, o depósito de carbono foi maior quando o poder de freamento dos íons no alvo é maior.

5.3 Resultados para Irradiações com H

5.3.1 Pressão na Câmara de Irradiação

De forma análoga ao caso de íons de He, investigamos também a influência da pressão na câmara de implantação no depósito de carbono sobre Si durante irradiações com feixes de H^+ . As irradiações foram realizadas em temperatura ambiente no acelerador de 500 kV, usando feixes de H^+ de 100 keV de energia e densidade de corrente de $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Os resultados obtidos para o depósito de carbono em função da fluência de irradiação de íons de H^+ , para pressões de aproximadamente 1×10^{-5} mbar e 5×10^{-7} mbar no interior da câmara de irradiação, são mostrados na figura 5.8. Como já era de se esperar, a quantidade de carbono depositada para o caso de íons de H^+ também aumenta com a fluência da irradiação, bem como com o aumento da pressão na câmara de irradiação. Entretanto, para o caso de íons de H^+ e $P \approx 10^{-5}$ mbar não foi encontrada, ou

pelo menos ainda não foi atingida, nenhuma saturação na curva de deposição de carbono em função da fluência de irradiação, da forma como foi encontrada para o caso de íons de He^+ na figura 5.1.

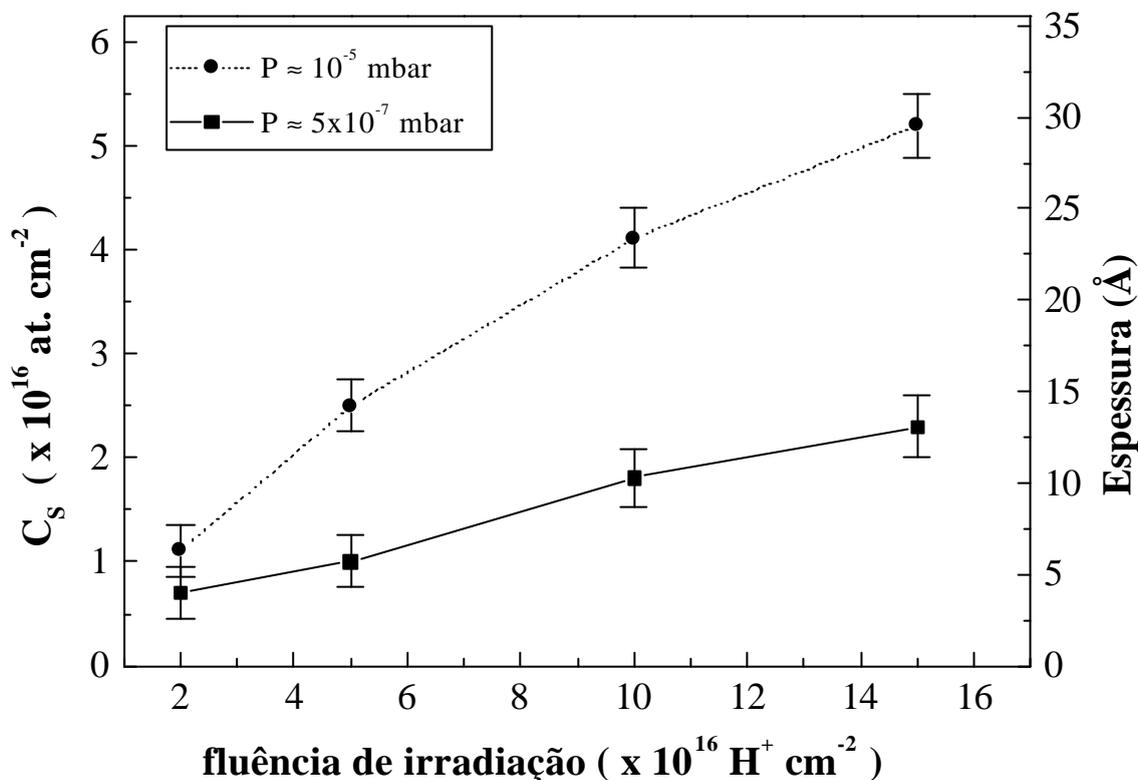


Fig. 5.8: Quantidade de carbono depositada na superfície de uma amostra de Si em função da fluência de irradiação com H^+ de 100 keV, em duas condições distintas de pressão: 10^{-5} mbar e 5×10^{-7} mbar.

Comparando os resultados da figura 5.8 obtidos para íons de H^+ com 100 keV, com os resultados para íons de He^+ com 400 keV mostrados na figura 5.1, pode-se observar que no presente caso as irradiações também depositaram menos quantidade de carbono, sempre comparando situações em que as irradiações foram realizadas em situações idênticas de pressão. Porém, nesta comparação sempre é necessário lembrar que além de íons com diferentes massas, as energias também são diferentes nos casos apresentados nas figuras 5.1 e 5.8. Como veremos no capítulo final desta dissertação, o poder de freamento dos íons no Si poderá ser usado para comparar as diferentes massas e energias dos mesmos.

5.3.2 Energia do Feixe de Íons e Efeito Molecular

Para finalizar, foi também estudado o efeito da energia dos íons de H^+ e o efeito molecular, para o caso de íons de H_2^+ , sobre a deposição de carbono por irradiação iônica. Considera-se aqui o efeito molecular como sendo a diferença entre o caso de um íon H^+ para um íon de H_2^+ , no caso em que a energia por núcleo e a corrente de partículas são as mesmas. Na prática, as irradiações com feixe molecular foram feitas pelo fato do poder de freamento neste caso possa ser diferente que no caso do feixe atômico (na mesma energia por núcleo).

Em todos os casos, as irradiações foram realizadas na câmara de implantação do acelerador de 500 kV, com pressão entre 3×10^{-7} e 5×10^{-7} mbar. As irradiações com H^+ de 400 keV de energia foram realizadas com densidades de corrente de $1 \mu A/cm^2$. As irradiações com H_2^+ de 200 keV foram realizadas com densidades de corrente de $0,5 \mu A/cm^2$, de forma que a densidade de corrente de partículas seja a mesma para o caso de H^+ com $1 \mu A/cm^2$. A quantidade de carbono depositada, em função da fluência de cada uma das irradiações, é mostrada na figura 5.9, para os diversos parâmetros estudados.

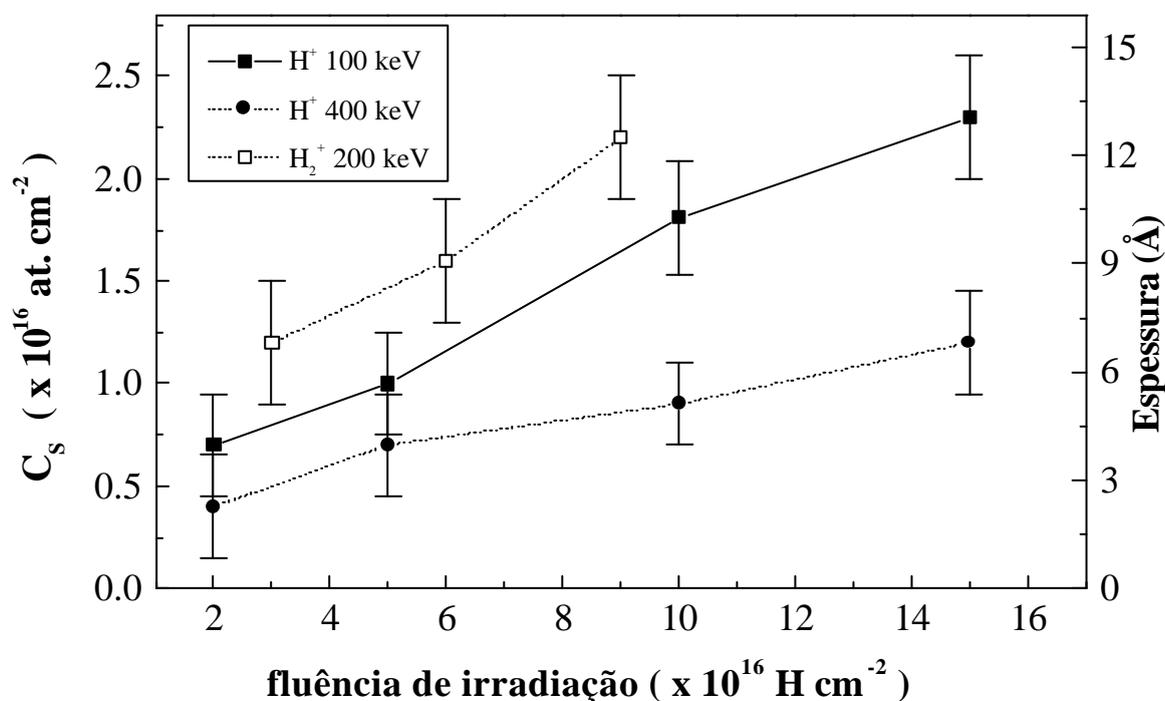


Fig. 5.9: Quantidade de carbono depositada na superfície de uma amostra de Si em função da fluência de irradiação para feixes de H^+ com 100 e 400 keV de energia, e H_2^+ com 200 keV.

Comparando os resultados para as irradiações com feixes de H^+ , vemos que a quantidade de carbono depositada foi menor para a energia de 100 keV. Para 400 keV, o depósito de carbono foi extremamente baixo comparado com outros casos mostrados nas figuras anteriores, e não muito superior a $1 \times 10^{16} \text{ C cm}^{-2}$. Na comparação entre os resultados de 100 e 400 keV de H se observa que o depósito de C é proporcional ao poder de freamento, que é maior na energia de 100 keV (veja a figura 2.1).

Por outro lado, comparando os resultados de H e H_2 , observa-se que o depósito de carbono foi maior no caso do feixe molecular. Em princípio o depósito deveria ser o mesmo, uma vez que a energia por núcleo é a mesma em ambos os casos. Contudo, vale lembrar que o poder de freamento das moléculas de H_2 pode ser diferente que o de íons de H (na mesma energia por núcleo). A hipótese de que o crescimento do filme de carbono durante a irradiação tenha uma forte dependência com o poder de freamento dos íons no alvo é bem consistente, uma vez que este foi um fato verificado em todos os experimentos em que foram variados parâmetros que influem sobre o poder de freamento. Uma discussão maior a respeito será feita no próximo capítulo.

6. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

6.1 Discussão

Neste capítulo vamos discutir os resultados experimentais apresentados no capítulo anterior. Vamos procurar reescrever alguns dos resultados obtidos para o depósito de carbono em função de novos parâmetros, como o tempo de irradiação e o poder de freamento, de forma a compactar os resultados experimentais e permitir comparações diretas entre as diferentes medidas realizadas. Dessa forma, vamos determinar quais dos parâmetros experimentais estudados realmente são importantes no depósito de carbono sobre Si durante irradiações com feixes de He e H. Para tanto, vamos inicialmente discutir e entender os mecanismos mais prováveis para que ocorra a formação e o crescimento dos filmes de carbono durante as irradiações.

6.1.1 Análise Geral

A princípio, podemos imaginar vários modelos que levam à formação e o crescimento dos filmes de carbono sobre Si devido a irradiação com feixes de íons. Com base nas discussões de Healy [5], que estudou a deposição de carbono por irradiação com feixes de deutério, vamos a seguir propor uma seqüência de modelos qualitativos. Vamos inicialmente discutir os prós e contras do modelo mais simples, e assim propor modelos mais elaborados que são coerentes com nossas observações experimentais.

Modelo 1: **ação direta do feixe de íons sobre os hidrocarbonetos.**

Este modelo seria aquele em o depósito de carbono ocorresse devido ao recuo de moléculas do gás residual contendo carbono (hidrocarbonetos) após colisões diretas

com o feixe de íons incidentes. Segundo este modelo o depósito de carbono deveria aumentar quando fossem aumentadas as densidades de corrente do feixe, uma vez que a probabilidade de ocorrer uma colisão seria maior nestes casos. Uma vez que todos os parâmetros de impacto íon-hidrocarboneto são possíveis, então é de se esperar que o depósito de carbono ocorra também na região próxima a área irradiada, isto é, seria de se esperar uma distribuição angular de impurezas depositadas em torno do ponto de incidência do feixe.

Entretanto, verificamos que o depósito de carbono diminui quando aumentamos a densidade de corrente de feixe, e que deslocando o ponto de incidência do feixe para uma região não irradiada e realizando uma medida de análise não encontramos sinal de carbono depositado. A proposta de modelo 1 também não contempla os resultados obtidos com íons de diferentes estados de carga, onde verificamos que o depósito é maior quando a irradiação é feita com íons de maior estado de carga. Todas estas razões, aliadas ao fato de que tais colisões têm baixa probabilidade ocorrência, nos fazem acreditar que o principal mecanismo para a formação e o crescimento dos filmes de carbono durante as irradiações não seja a interação direta do feixe com o gás residual.

Um fator que não foi considerado no modelo anterior é a própria superfície da amostra. Conforme foi discutido no capítulo 2, quando um alvo é bombardeado com um feixe de íons é comum a emissão de elétrons secundários (ES) para fora da superfície irradiada, sendo que a emissão de ES pelo alvo é diretamente proporcional ao poder de freamento de pré-equilíbrio dos íons na superfície do alvo. Dessa forma, a superfície irradiada pode influir no depósito de carbono de várias formas, conforme será proposto nos modelos a seguir.

Modelo 2: o feixe de íons quebra hidrocarbonetos que são atraídos para a superfície devido a emissão de ES.

Devido à emissão de ES, a superfície irradiada da amostra acaba ficando com um transiente de carga. O modelo aqui proposto sugere que partículas do gás residual sejam inicialmente quebradas (ionizadas ou polarizadas) pela ação direta do feixe de íons. Em um segundo momento, as partículas quebradas acabariam sendo atraídas para a superfície da amostra devido ao transiente de carga na região irradiada da amostra. Portanto, conforme este modelo, moléculas ou partículas do gás residual previamente

ionizadas ou polarizadas pela ação do feixe de íons seriam atraídas para a superfície, que estaria com um transiente de carga devido a emissão de ES. Uma vez em contato com a superfície, estas partículas acabariam sendo adsorvidas.

Modelo 3: os ES emitidos quebram hidrocarbonetos que são atraídos para a superfície do alvo.

A única diferença deste modelo para o anterior é que aqui os hidrocarbonetos são quebrados pelos próprios ES emitidos da superfície bombardeada do alvo. Uma vez quebrados os hidrocarbonetos, o depósito se daria de uma forma análoga com a proposta para o modelo anterior, isto é, as partículas ionizadas ou polarizadas seriam atraídas para a superfície pelo fato desta estar transientemente carregada.

A princípio, a partir das nossas medidas experimentais não podemos afirmar, dentre os modelos 2 e 3 propostos, se são os ES emitidos ou os íons incidentes que ionizam ou polarizam os hidrocarbonetos. Portanto, o modelo mais geral será aquele em que tanto os íons incidentes quanto os ES emitidos ionizam ou polarizam hidrocarbonetos nas vizinhanças da superfície do alvo. Entretanto, independente do modelo assumido, a emissão de ES é fundamental no processo de deposição, uma vez que a condição para a superfície adsorver os hidrocarbonetos é de que a mesma esteja com um transiente de carga.

Dentro dos modelos 2 e 3, o efeito do estado de carga dos íons sobre a deposição de carbono pode ser facilmente explicado em termos da emissão de ES pelo alvo bombardeado. Como o poder de freamento eletrônico de íons de He^{++} é maior que o de íons de He^+ (independendo do alvo), então a emissão de ES será maior no primeiro caso. Se a emissão de ES é maior, então a superfície do alvo ficará com um transiente de carga maior e, portanto é de se esperar que ocorra um depósito de carbono maior. Então, de uma forma geral, segundo estes modelos o depósito de carbono aumenta com o aumento do poder de freamento eletrônico dos íons.

Entretanto, nenhum dos modelos citados até o momento contempla nenhum tipo de mecanismo de dessorção. Como resultado entre a competição dos mecanismos de adsorção e dessorção de carbonos, esperar-se-ia uma saturação na deposição de carbono, conforme foi observado nas irradiações feitas em condições de mais alta pressão e também quando aumentávamos a temperatura do alvo durante as irradiações.

Se existe qualquer tipo de saturação, então assim como existem os mecanismos que fazem com que carbono seja adsorvido na superfície, devem existir também mecanismos que façam com que átomos de carbono adsorvidos sejam novamente desorvidos e retornem para o ambiente, ou mecanismos que reduzam a probabilidade dos hidrocarbonetos serem adsorvidos na superfície.

Dizer que o aumento da temperatura estimula o processo de desorção é um fato verificado experimentalmente. Entretanto, sabe-se que o aumento da temperatura também reduz a emissão de ES [16]. Se por um lado o aumento da temperatura estimula mecanismos de forma a reduzir o depósito de carbono, por outro lado, quando a amostra é resfriada o processo se inverte. Neste caso, a superfície fria funciona como um adsorvedor natural para os constituintes do gás residual, aumentando assim o número de hidrocarbonetos nas proximidades ou na superfície do alvo. Conseqüentemente, aumenta o número de átomos de carbono que acabam sendo permanentemente adsorvidos na superfície.

Para compreender melhor estes mecanismos, vamos inicialmente considerar que cada íon incidente ou ES emitido consiga quebrar uma quantidade fixa de hidrocarbonetos nas proximidades da superfície da amostra. Para o caso de feixes com altas densidades de corrente, a saturação do número de carbonos permanentemente adsorvidos na superfície do alvo irradiado pode ser entendida em termos do intenso fluxo de partículas incidentes que acaba rapidamente quebrando os hidrocarbonetos próximos da superfície. Assim, após um período muito curto de irradiação, a taxa de quebra de hidrocarbonetos tornar-se limitada pela taxa de renovação dos hidrocarbonetos (realimentação dos hidrocarbonetos próximos à superfície por outros presentes no ambiente), sendo que o número de hidrocarbonetos quebrados passa a depender somente do tempo de irradiação e não mais do número de íons incidentes ou ES emitidos. Por outro lado, se a densidade de corrente for reduzida suficientemente, de tal forma que a taxa de renovação seja maior que a taxa de quebra, então a presença de hidrocarbonetos não quebrados na região próxima da superfície é aumentada. Nesta situação, para uma fluência fixa de íons incidentes, uma irradiação feita com densidade de corrente menor acarretaria um depósito de carbono maior que uma outra irradiação feita com densidade de corrente maior.

Portanto, conforme os modelos propostos acima, a superfície irradiada da

amostra desempenha um papel muito importante no processo de deposição de carbono durante as irradiações com feixes de íons. Segundo estes modelos, existiriam então dois mecanismos competitivos: um responsável pelo processo de adsorção de hidrocarbonetos, previamente ionizados ou polarizados, na superfície que está sendo irradiada; outro responsável pela dessorção de alguns dos átomos de carbono já adsorvidos, que voltariam então para o ambiente.

Nas próximas seções tentaremos associar os parâmetros experimentais investigados no presente trabalho com os modelos que foram propostos até o momento. Conseqüentemente vamos reescrever alguns resultados em termos de novos parâmetros a ser introduzidos.

6.1.2 Fator Tempo de Irradiação

Dentre os vários parâmetros experimentais investigados, vamos inicialmente discutir o efeito da densidade de corrente do feixe de íons. A princípio, todos os resultados apresentados no capítulo 5 descrevem o depósito de carbono sobre a matriz de Si em função da fluência de irradiação e densidade de corrente, variando um parâmetro por vez e mantendo os demais fixos. Entretanto, a fluência de irradiação Φ e a densidade de corrente J estão diretamente relacionadas uma com a outra através da variável tempo, sendo que $\Phi = Jt/ne$, onde n é o estado de carga do íon e e é a carga eletrônica. Portanto, se escrevermos o depósito de carbono como função do tempo de irradiação $t = ne\Phi/J$ estaremos então reduzindo o número de parâmetros livres (fluência e densidade de corrente para tempo de irradiação).

Vamos a seguir reescrever os resultados apresentados no capítulo 5 em que as irradiações foram feitas nas mesmas condições de pressão e energia, mas com densidades de corrente diferentes. Como as irradiações no acelerador de 500 kV foram todas realizadas com a mesma densidade de corrente, por enquanto vamos nos deter somente aos resultados das irradiações realizadas na câmara de RBS do acelerador Tandetron. Os resultados serão agrupados em dois casos, separados conforme a energia dos íons.

a) He⁺ com 1,2 MeV de energia

Na figura 6.1 está representado o depósito de carbono em função do tempo de irradiação para irradiações feitas na câmara de RBS do acelerador Tandetron com feixe de He⁺ de 1,2 MeV de energia em pressões de 4×10^{-7} mbar e $3 \cdot 4 \times 10^{-6}$ mbar, mas com diversas densidades de corrente (correntes de 14 a 32 nA em 2 mm^2 de área). A figura 6.1 contém parte dos resultados ilustrados nas figuras 5.2, 5.4, 5.5 e 5.6 do capítulo 5.

Portanto, para íons de He⁺ de 1,2 MeV as diversas curvas para as irradiações feitas com diferentes correntes de feixe (entre 14 e 32 nA) e em duas condições de pressão se aglutinaram em torno de duas novas curvas, uma para cada condição de pressão. Isso mostra que nestas condições a quantidade de carbono depositada aumenta linearmente com o tempo de irradiação, sendo que a taxa de depósito é maior quanto maior a pressão no interior da câmara de irradiação.

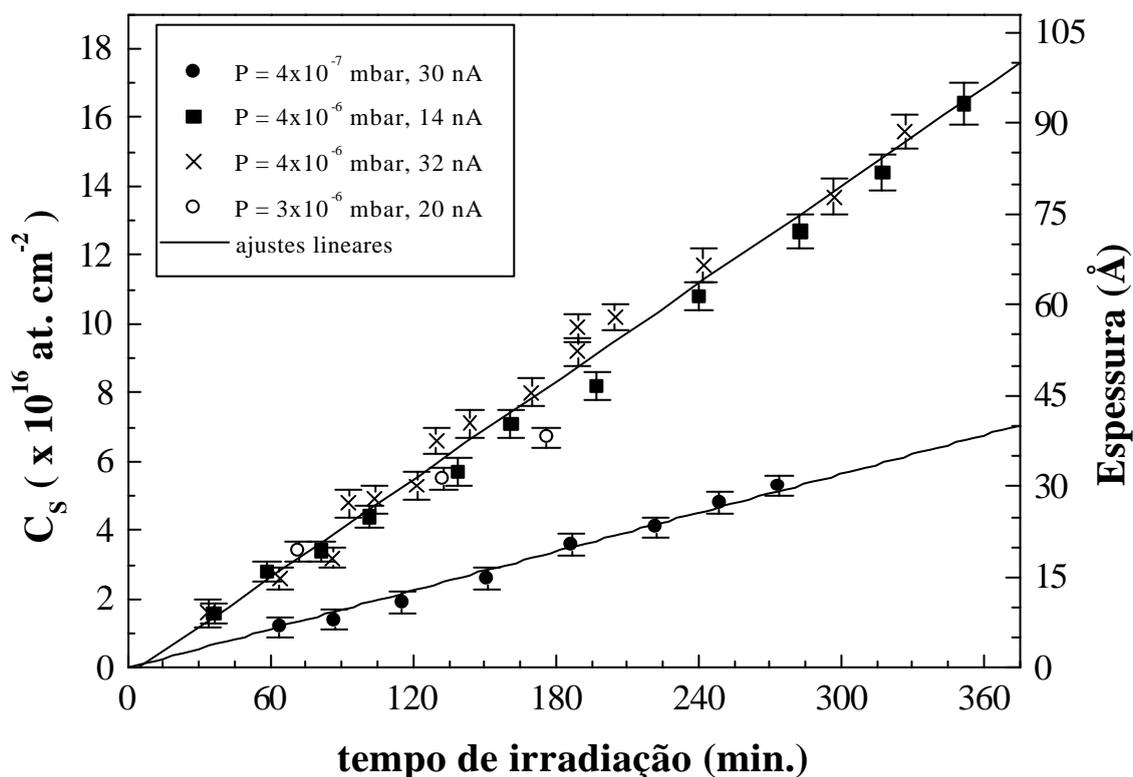


Fig. 6.1: Deposição de carbono em função do tempo de irradiação, para irradiações feitas na câmara de RBS do acelerador Tandetron com íons de He⁺ de 1,2 MeV, mas com diferentes densidades de corrente. Ocorrem duas curvas típicas: uma para $P = 3 \cdot 4 \times 10^{-6}$ mbar e outra para $P = 4 \times 10^{-7}$ mbar.

b) He^+ e He^{++} com 3,5 MeV de energia

Para as irradiações feitas com He^+ e He^{++} de 3,5 MeV em pressão $3\text{-}4 \times 10^{-6}$ mbar e diferentes correntes de partículas (figuras 5.4 e 5.7) o depósito de carbono escrito em função do tempo de irradiação está representado na figura 6.2.

Aqui as diferentes curvas de depósito para irradiações feitas com diversas densidades de corrente e com íons de diferentes estados de carga também se aglutinaram em duas curvas típicas, uma para cada estado de carga.

Portanto, introduzindo o parâmetro tempo de irradiação conseguimos rescrever os resultados para o depósito de carbono sem que estes dependam explicitamente da fluência e da densidade de corrente do feixe. Os resultados das figuras 6.1 e 6.2 mostram então que a quantidade de carbono depositada aumenta linearmente com o tempo de irradiação. Por outro lado, a aumento da pressão e do estado de carga dos íons faz com que a taxa de adsorção de átomos de carbono na superfície seja maior.

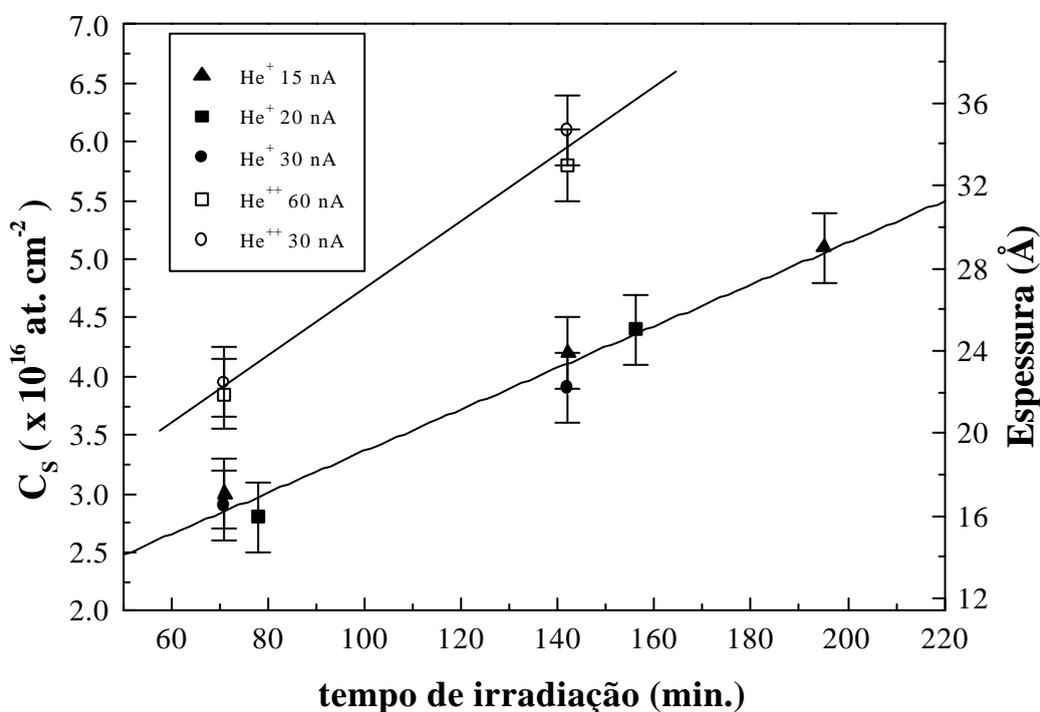


Fig. 6.2: Deposição de carbono em função do tempo de irradiação, para irradiações feitas no acelerador Tandatron com íons de He^+ e He^{++} com 3,5 MeV de energia e com pressão de $3\text{-}4 \times 10^{-6}$ mbar, mas com diferentes densidades de corrente.

Conforme os modelos propostos anteriormente, uma dependência linear do número de carbonos depositados com o tempo de irradiação, independentemente da densidade de corrente do feixe, pode ser esperada somente em casos onde a densidade de corrente for muito alta. Para estes casos, tínhamos chegado a conclusão que o alto fluxo de íons e / ou elétrons secundários rapidamente quebraria os hidrocarbonetos próximos da superfície, e a renovação dos mesmos dependia somente do tempo.

Entretanto, neste momento ainda não podemos comparar diretamente as figuras 6.1 e 6.2 pelo fato das irradiações terem sido feitas em energias diferentes. Entretanto, podemos observar que, para um dado tempo de irradiação, o depósito de carbono foi menor para o caso com 3,5 MeV (figura 6.2) que para 1,2 MeV (figura 6.1), considerando íons de mesmo estado de carga e na mesma pressão.

6.1.3 Fator Poder de Freamento

Após estudar o depósito de carbono nas amostras irradiadas com íons de diferentes energias, observamos que este sempre era maior na condição em que o poder de freamento dos íons em materiais do tipo Si e/ou C era maior. Portanto deve existir uma relação entre o poder de freamento dos íons e o depósito de carbono, que pode ser estabelecida via a emissão de ES. Para tanto tentaremos estabelecer uma relação quantitativa entre o poder de freamento e a espessura do filme de carbono determinada experimentalmente. Para que nossos resultados não dependam da densidade volumétrica de átomos do alvo de Si vamos usar o conceito de seção de choque de freamento ϵ em vez do poder de freamento (dE/dx).

O primeiro resultado positivo encontrado foi quando multiplicamos a seção de choque de freamento dos íons, tanto em Si, C e compostos C_mH_n , pela fluência de irradiação. Nestes casos, as curvas iniciais para energias diferentes se aglutinavam em uma só, quando os demais parâmetros eram iguais (pressão, densidade de corrente, etc). Entretanto, com a inserção da variável tempo de irradiação e a conseqüente unificação dos resultados obtidos para irradiações com diferentes densidades de corrente, decidimos então multiplicar a seção de choque de freamento dos íons na matriz de Si pelo tempo de irradiação. Os resultados encontrados serão mostrados a seguir.

Na tabela 6.1 constam os valores da seção de choque de freamento dos íons de He e H em Si, em unidades de electron Volt por cada 1×10^{15} átomos de Si por cm^2 . Para os casos de baixa energia (100 e 400 keV) os valores foram calculados pelo programa TRIM [6], em equilíbrio de carga. Nos casos de mais alta energia (1,2 e 3,5 MeV) os processos de equilíbrio de carga do íon devem ser considerados no cálculo da seção de choque de freamento. Dessa forma usamos o programa CasP [23, 24, 25] para o cálculo da seção de choque de freamento eletrônico, cujos valores se encontram na tabela 6.1.

| Energia: | 100 keV * | 400 keV * | 1,2 MeV ** | 3,5 MeV ** |
|---|-----------|-----------|------------|------------|
| e_{He}⁺ ® Si [eV / (10^{15} at./cm ²)]: | 40,0 | 71,4 | 32,2 | 21,2 |
| e_{He}⁺⁺ ® Si [eV / (10^{15} at./cm ²)]: | - | - | 56,7 | 35,4 |
| e_H⁺ ® Si [eV / (10^{15} at./cm ²)]: | 26,3 | 14,2 | - | - |

Tabela 6.1: valores da seção de choque de freamento dos íons de He e H em Si, em unidades de electron Volt por cada 1×10^{15} átomos de Si por cm^2 . Os valores (*) foram calculados pelo TRIM [6] e os valores (**) pelo programa CasP [23, 24, 25].

a) Acelerador Tandetron de 3 MV

No caso do acelerador Tandetron temos resultados para o depósito de carbono para irradiações feitas com íons de He⁺ e He⁺⁺ com energias de 1,2 e 3,5 MeV. Os demais parâmetros são diferentes. Até o momento todos os resultados se encontram resumidos nas figuras 6.1 e 6.2.

b) Acelerador de 500 kV

Nas irradiações realizadas na câmara de implantação do acelerador de 500 kV foram usados íons de He⁺ e H⁺ (100 e 400 keV), e H₂⁺ de 200 keV. No caso, as figuras 5.4 e 5.9 representam as diferentes curvas para o depósito de carbono em função da fluência de irradiação que aqui serão analisadas. Os pontos de mais alta fluência, nos quais existe uma tendência de saturação no depósito de carbono, não são incluídos nesta análise. Em geral, nestas situações o depósito de carbono fica estável devido a possíveis mecanismos de dessorção, ficando mais complexa a comparação com a região onde o

crescimento do filme de carbono é praticamente linear com o tempo de irradiação.

Os resultados obtidos para o depósito de carbono quando escrevemos o mesmo em função do tempo de irradiação multiplicado pela seção de choque de freamento (essencialmente eletrônico na faixa de energia estudado) dos íons de He, H e H₂ na matriz de Si estão ilustrados na figura 6.3. Em virtude da ausência de medidas experimentais para o valor do poder de freamento de íons de H₂ em Si na energia estudada, o valor usado foi obtido pela regra da equipartição [18], sendo o mesmo um fator 1,5 maior que o de prótons, para a mesma energia por núcleo.

O procedimento de multiplicar a seção de choque de freamento dos íons pelo tempo de irradiação fez com que os diferentes resultados obtidos para o depósito de carbono em função das irradiações com feixes de He e H convergissem todos para duas curvas típicas, sendo que cada curva corresponde a uma condição de pressão. Entretanto, o mesmo não ocorreu para os resultados das irradiações com H₂. A princípio, podemos estar superestimando a seção de choque de freamento molecular, uma vez que não temos medidas experimentais deste para a energia estudada. Entretanto, Pereira [40] verificou que durante o bombardeio feito por um feixe molecular a dessorção de elementos presentes na superfície do alvo é muito maior que no caso de feixes atômicos. Este fenômeno explica também o nosso resultado.

Portanto, neste momento mostramos que os parâmetros importantes na deposição de carbono em Si por irradiação com feixes de íons de He e H são a pressão na câmara de irradiação, o tempo de irradiação e a seção de choque de freamento (que é proporcional ao poder de freamento) dos íons na superfície do Si.

Após observar a forma simples de como as diferentes curvas de resultados de depósito de carbono convergiram para somente duas curvas, é natural que surjam diversas hipóteses sobre a forma de relacionar estes resultados com os prováveis mecanismos responsáveis pelo depósito. A princípio, os resultados deixam bem claro que a superfície da amostra desempenha um papel fundamental no processo de deposição de carbono. O poder de freamento dos íons na superfície do Si, que está diretamente associado com a emissão de elétrons secundários, constitui o elo de ligação entre a influência de parâmetros experimentais como a energia, o estado de carga e o tipo de íon sobre a quantidade de carbono depositada.

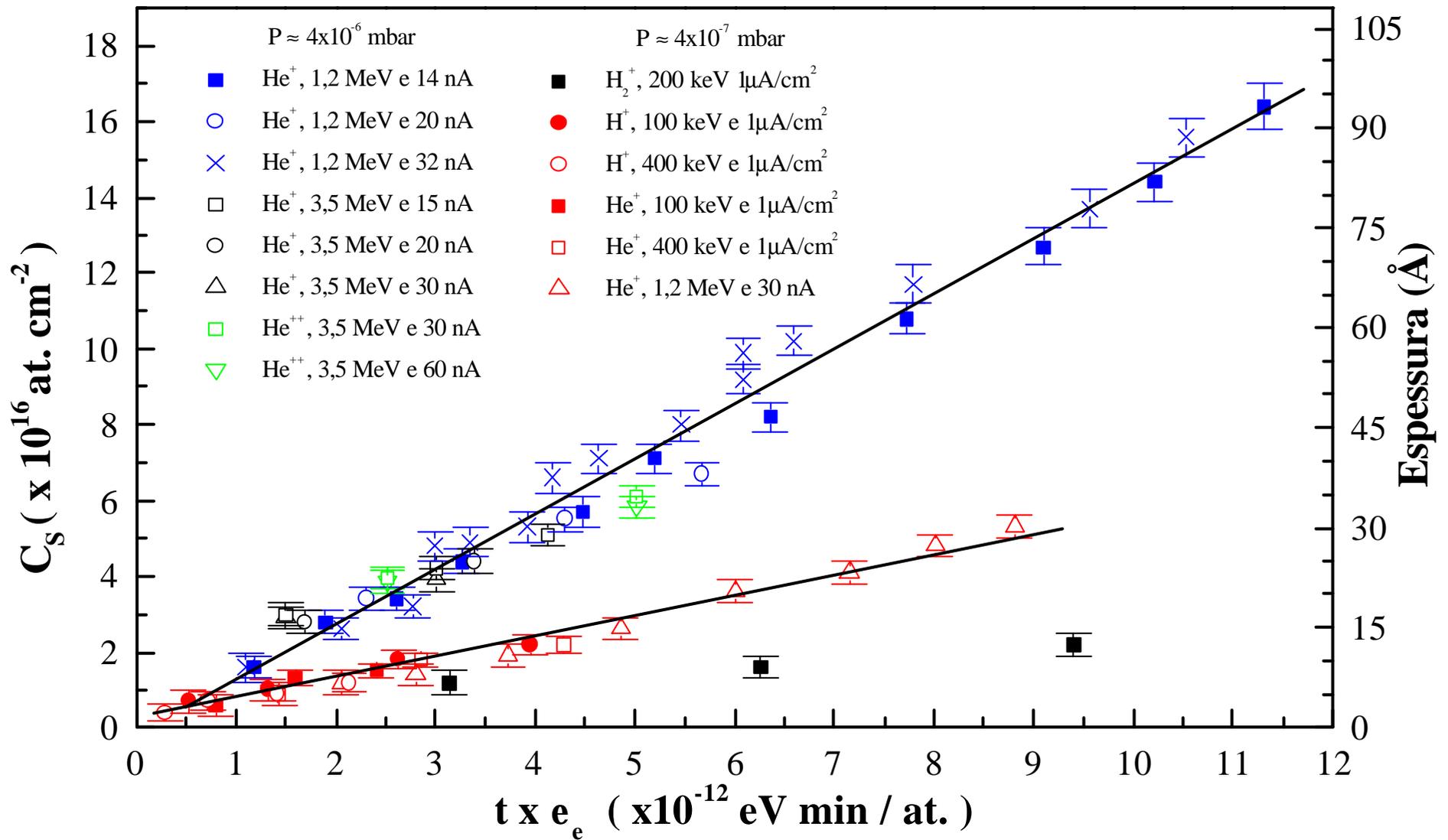


Fig. 6.3: Deposição de carbono em função do tempo de irradiação multiplicado pela seção de choque de freamento eletrônico dos íons de He, H e H_2 na matriz de Si, para irradiações feitas com energias de 100 keV à 3,5 MeV, pressões de $P \approx 4 \times 10^{-6}$ e $P \approx 4 \times 10^{-7}$ mbar e diversas densidades de corrente.

A emissão de elétrons secundários faz com que a superfície irradiada da amostra fique com um transiente de carga, e dessa forma atraia partículas de gás residual previamente ionizadas ou polarizadas pelo feixe de íons e / ou ES emitidos. Com as medidas realizadas neste trabalho não é possível dizer se as partículas do gás residual são ionizadas ou polarizadas pela ação do feixe de íons ou pelos ES emitidos, ou se ambos processos ocorrem simultaneamente.

Os resultados da forma como estão expostos na figura 6.3 são de uma grande praticidade para usuários de técnicas experimentais que envolvem o uso de feixes de íons. A partir da figura 6.3, usando os parâmetros experimentais de um experimento em questão (pressão, tempo de irradiação, tipo de feixe e energia) o leitor poderá ter rapidamente uma noção da quantidade de carbono depositada durante uma irradiação.

Uma questão que ainda não foi discutida é o porquê da diferença no comportamento do crescimento dos filmes de carbono formados nas irradiações feitas no acelerador de 500 kV e no acelerador Tandetron. Uma vez que não encontramos nenhuma diferença significativa nas componentes do gás residual das duas câmaras de irradiação, então seria de se esperar que irradiações com parâmetros experimentais similares (densidade de corrente, pressão, temperatura, etc) o comportamento do depósito de carbono fosse idêntico em ambos os aceleradores. Observa-se que em quase todas as irradiações realizadas na câmara de implantação do acelerador de 500 kV fica evidente que a espessura do filme de carbono depositado começa a saturar a partir de uma determinada fluência. Entretanto, em todas as irradiações realizadas na câmara de RBS do acelerador Tandetron observa-se um comportamento linear entre o depósito de carbono e a fluência (tempo) de irradiação.

A nossa hipótese é de que essa diferença de comportamento no depósito de carbono está na forma de como as irradiações foram realizadas e na diferença de tamanho das câmaras. Se por um lado as irradiações na câmara de RBS foram feitas numa região com 2 mm^2 de área, as irradiações feitas na câmara de implantação foram feitas com sistema de varredura do feixe de íons, de forma que a área irradiada tenha aproximadamente 40 cm^2 . No caso da câmara de implantação do acelerador de 500 kV, o volume varrido pelo feixe, e no qual os hidrocarbonos são adsorvidos pela superfície irradiada é comparável ao volume total da câmara. Entretanto, a mesma comparação não é válida para a câmara de RBS, cujo volume é muito maior que o volume ocupado pelo

feixe de íons.

Dessa forma, a nossa hipótese pressupõe que a fonte de hidrocarbonetos seja finita para o caso da câmara de implantação do acelerador de 500 kV e infinita para o caso da câmara de RBS do acelerador Tandetron.

6.2 Conclusões

No presente trabalho se investigou e quantificou o crescimento de filmes de carbono depositados sobre uma matriz de Si (100) através de irradiações com feixes de íons de He e H. Através de uma seqüência sistemática de experimentos, o depósito de carbono foi estudado em função da fluência de irradiação variando-se um a um diversos parâmetros experimentais, tais como pressão no interior da câmara de irradiação, temperatura, tipo, energia e estado de carga do íon, densidade de corrente e direção de incidência do feixe.

Os principais resultados encontrados foram:

O depósito de carbono aumenta com o aumento da pressão no interior da câmara de irradiação, e é fortemente dependente da fluência de irradiação, da densidade de corrente, da energia e do estado de carga do feixe de íons. Além disso, foi verificado que o feixe molecular deposita maior quantidade de carbono que o equivalente feixe atômico. Finalmente é de se destacar que a temperatura do alvo desempenha um papel muito importante no depósito de carbono na superfície da amostra.

A partir de um modelo qualitativo relativamente simples foi possível reduzir o número de parâmetros envolvidos no presente estudo. De fato, o tempo é um fator que influi de forma direta tanto na densidade de corrente como na fluência de irradiação. Por outro lado, assumindo que no processo de adsorção os ES emitidos pelo alvo desempenham um papel importante, e que a produção de ES é proporcional ao poder de freamento eletrônico, foi possível reduzir ainda mais o número de parâmetros envolvidos nos experimentos do presente trabalho. Este modelo qualitativo possibilitou a comparação entre depósitos de carbono provocados por diferentes íons a diferentes energias e com diferentes estados de carga.

Combinando os parâmetros tempo de irradiação e seção de choque de freamento (proporcional ao poder de freamento) conseguimos agrupar todos os resultados em duas

retas, cada uma delas correspondendo a uma pressão diferente na câmara de irradiação.

Em resumo:

- O depósito de carbono aumenta linearmente com o tempo de irradiação, independentemente da densidade de corrente ou da fluência. Quando as irradiações foram feitas com sistema de varredura do feixe de íons, verificou-se uma tendência de saturação para tempos de irradiação mais longos (horas);

- O depósito de carbono pode ser diretamente associado com o poder de freamento (proporcional à seção de choque de freamento) dos íons incidentes no Si, que por sua vez está relacionado com a emissão de elétrons secundários pelo alvo bombardeado;

- A pressão na câmara desempenha um papel preponderante, visto que, como era de se esperar, o depósito de carbono aumenta com o aumento da pressão no interior da câmara de irradiação. Este fenômeno acontece para tempos de irradiação relativamente grandes comparados aos de Healy [5], que em seu estudo não encontrou dependência da quantidade de carbono depositada com a pressão na câmara de irradiação. De fato, no trabalho de Healy os tempos típicos irradiação foram de alguns minutos sendo que nas irradiações do presente trabalho os tempos típicos são horas;

- A temperatura do alvo também é um fator importante na deposição de carbono, sendo que a mesma participa dos processos de adsorção ou dessorção de impurezas, como também afeta a emissão de ES [16]. Realmente, o aumento da temperatura reduz a deposição de carbono devido a menor emissão de ES e ao aumento do processo de dessorção;

- A direção do feixe de íons (aleatória ou canalizada) aparentemente não tem nenhuma influência direta na deposição de carbono. De fato, é sabido que nos primeiros 10 – 20 nm o poder de freamento canalizado é igual ao aleatório [41], produzindo, portanto igual quantidade de ES;

- O depósito de carbono devido ao feixe molecular fica fora da sistemática estabelecida. Estes resultados podem ser justificados em função da falta de conhecimento do poder de freamento molecular para a energia estudada. Porém foi demonstrado que o feixe molecular de H inicialmente deposita mais carbono que o feixe

atômico, sendo que depois a diferença se mantém constante. É possível que efeitos de dessorção influenciam o presente resultado.

Portanto, nas condições experimentais do presente trabalho, os parâmetros importantes no depósito de carbono por irradiação com feixe de íons são:

- A pressão no interior da câmara de irradiação;
- A temperatura do alvo;
- O tempo de irradiação;
- O poder de freamento eletrônico dos íons no alvo.

De acordo com os resultados experimentais, o depósito de carbono durante uma irradiação com feixes de íons pode ser minimizado;

- Reduzindo a pressão no interior da câmara de irradiação;
- Aumentando a temperatura do alvo;
- Reduzindo o tempo de irradiação;
- Minimizando o poder de freamento eletrônico dos íons no alvo.

O modelo qualitativo mais favorável aos nossos resultados pressupõe que nas proximidades da superfície irradiada exista uma concentração de equilíbrio de hidrocarbonetos chegando e átomos de carbono dessorvidos, sendo que uma parte do total acaba sendo permanentemente adsorvida na superfície irradiada. Neste modelo, moléculas ou partículas do gás residual seriam previamente quebradas (ionizadas ou polarizadas) pela ação do feixe de íons e / ou pelos elétrons secundários emitidos pelo alvo irradiado, e então atraídas para a superfície que estaria com um transiente de carga devido à própria emissão de elétrons secundários.

Evidentemente este é um modelo qualitativo que precisa de maior quantidade de dados experimentais com o fim de aperfeiçoá-lo e posteriormente transformá-lo em um modelo quantitativo.

No presente trabalho ficaram em aberto algumas questões como, por exemplo, a influência do sistema de varredura do feixe. Sobre os mecanismos de deposição, também não podemos afirmar se são os íons do feixe e / ou os ES emitidos pelo alvo que ionizam os hidrocarbonos. Experimentos nos quais a amostra seria submetida a um potencial elétrico externo poderão fornecer maiores detalhes a respeito.

Apêndice A:

O Potencial Interatômico e o Poder de Freamento Nuclear

Antes de fazer uma abordagem mais completa sobre o poder de freamento nuclear, vamos fazer uma breve discussão sobre o potencial de interação entre o íon e o átomo alvo, quando o íon penetra no alvo. Afinal, é preciso conhecer a forma do potencial interatômico para podermos descrever os mecanismos de interação projétil-alvo e assim determinar a perda de energia.

i) Potencial Interatômico

Para podermos descrever os processos que envolvem colisões atômicas [8, 11] precisamos conhecer o potencial de interação entre os átomos. Usualmente o potencial interatômico é descrito pela relação:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi(r) \quad (\text{A.1})$$

onde podemos identificar um termo coulombiano, $(Z_1 Z_2 e^2 / r)$, que é devido à interação entre os núcleos atômicos Z_1 do íon incidente e Z_2 do alvo, de cargas positivas, multiplicado por uma função de blindagem, $\Phi(r)$, que considera a blindagem dos núcleos pelos elétrons. Aqui, e representa a carga do elétron e r a distância entre os núcleos atômicos Z_1 e Z_2 .

O problema consiste em encontrar uma função de blindagem adequada e que seja definida para todas as combinações projétil-alvo. Introduzindo a definição de raio reduzido $x = r/a$, onde $a = a(Z_1, Z_2)$ é um comprimento de blindagem próprio para cada combinação projétil-alvo, citamos algumas das funções de blindagem que foram sugeridas na literatura:

$$\Phi = \exp(-x), \quad (\text{Bohr}) [18] \quad (\text{A.2})$$

$$\Phi = 0,35 \exp(-0,3x) + 0,55 \exp(-1,2x) + 0,1 \exp(-6x), \quad (\text{Molière}) [42] \quad (\text{A.3})$$

$$\Phi = 0,7466 \exp(-1,038x) + 2,433 \exp(-0,3876x) + 0,01018 \exp(-0,206x), \quad (\text{Lenz - Jensen } ^{1, 2}) \quad (\text{A.4})$$

$$\Phi = \left[1 + \left(\frac{x^3}{144} \right)^{\lambda/3} \right]^{-3/\lambda}, \quad \text{com } \lambda = 0,8034, \quad (\text{Thomas - Fermi}) [43] \quad (\text{A.5})$$

Os comprimentos de blindagem a_B determinado por Bohr, a_F por Firsov e a_L por Lindhard são:

$$a_B = \frac{a_0}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)}, \quad a_F = \frac{0,8854a_0}{\left(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2} \right)^{2/3}}, \quad a_L = \frac{0,8854a_0}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{1/2}} \quad (\text{A.6})$$

onde a_0 é o raio de Bohr.

Atualmente a função de blindagem mais usada é a proposta por Ziegler, Biersack e Littmark (ZBL) [8], os quais acharam uma função analítica que melhor representa o potencial interatômico dado pela relação (A.1). Esta função foi obtida pelo seguinte procedimento:

- a) das 8100 possíveis combinações projétil-alvo foram selecionadas aleatoriamente na tabela periódica o equivalente a 522 combinações (6% do total);
- b) foi usado então um modelo teórico para o cálculo das funções blindagem, baseado na avaliação de integrais que envolvem distribuições eletrônicas de cargas dos átomos. Essas distribuições eletrônicas são orbitais atômicos de Hartree-Fock para o átomo isolado.

As curvas das funções de blindagem obtidas pelo procedimento descrito acima estão representadas na figura A.1. A partir destas, ZBL procuraram então um valor para o comprimento de blindagem para o qual as diferentes curvas tivessem uma aglutinação máxima em torno de um valor médio. Dessa forma, encontraram o seguinte comprimento de blindagem:

$$a_U = \frac{0,8853a_0}{\left(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23} \right)} \quad (\text{A.7})$$

¹ LENZ, W. **Z. F. Physik**, v. 77, p. 713, 1932.

² JENSEN, H. **Z. F. Physik**, v. 77, p. 722, 1932.

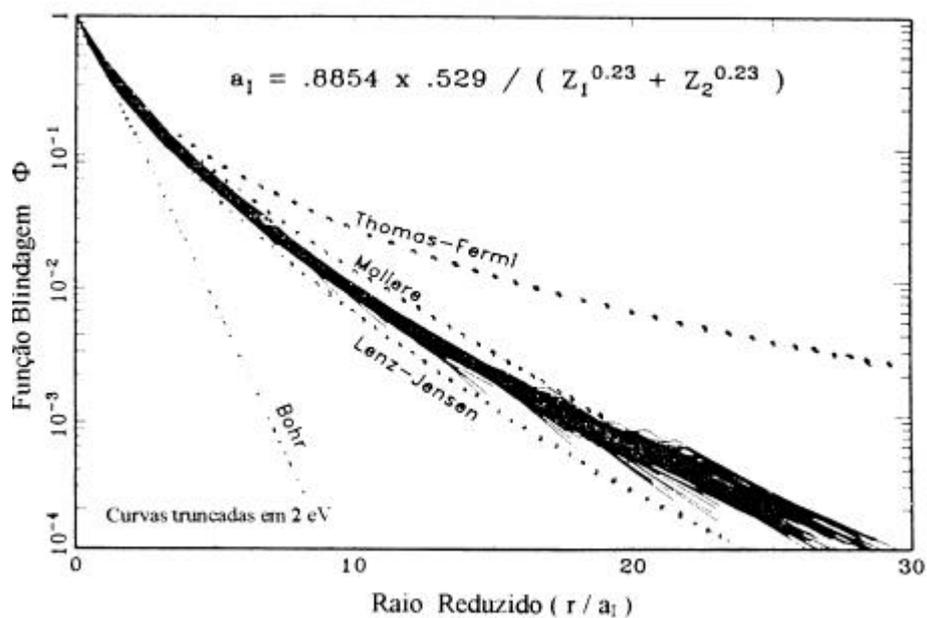


Fig. A.1: Curva das funções blindagem obtidas para os 522 pares projétil alvo. As linhas tracejadas correspondem às funções de blindagem sugeridas historicamente.

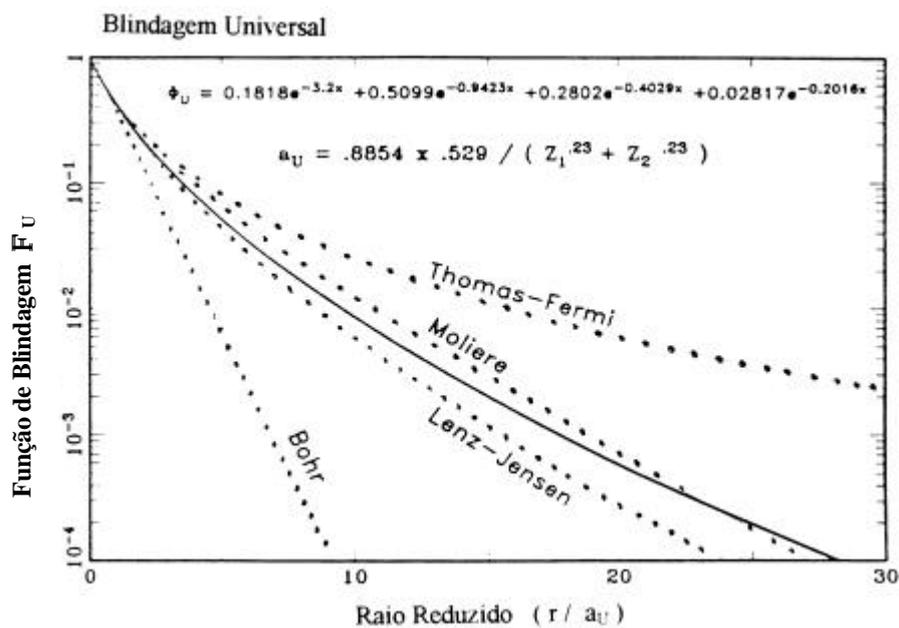


Fig. A.2: A curva sólida é a função blindagem universal obtida por ajuste de uma série de exponenciais à família de curvas da figura A.1. As linhas tracejadas correspondem às funções de blindagem sugeridas historicamente.

Uma vez definido o valor para o comprimento de blindagem a_U , ZBL ajustaram então uma função de blindagem média “universal” ,mostrada na figura A.2, dada por:

$$\Phi_U = 0,1818 \exp(-3,2x) + 0,5099 \exp(-0,9432x) + 0,2802 \exp(-0,4028x) + 0,2817 \exp(-0,2016x) \quad (\text{A.8})$$

A fim de testar o grau de exatidão das diversas funções de blindagem existentes, estas foram comparadas com 106 potenciais determinados experimentalmente [8]. Os resultados mostram um desvio padrão de 5% para a função de blindagem universal proposta por ZBL (expressão (A.8)), enquanto que o desvio padrão encontrado para o potencial de Lenz-Jensen e o de Molère foi de 142% e 247%, respectivamente.

ii) Poder de Freamento Nuclear

O poder de freamento nuclear está associado à transferência de energia entre os íons incidentes e os átomos do alvo através de colisões elásticas não correlacionadas. Nesta aproximação, a energia transferida por um íon em movimento (projétil) a um átomo inicialmente em repouso durante uma colisão pode ser escrita em termos da energia inicial do projétil E_0 e do ângulo de espalhamento θ como [8, 44]:

$$T = \frac{4M_1M_2E_0}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2\left(\frac{\theta_{cm}}{2}\right) \quad (\text{A.9})$$

onde M_1 e M_2 são, respectivamente, as massas do projétil e do átomo alvo, sendo θ tomado no referencial centro de massa (CM). O processo de colisão visto segundo o referencial laboratório e do referencial CM do sistema é mostrado na figura A.3, onde o parâmetro de impacto da colisão é representado pela distância b . A relação angular entre os sistemas de CM e de laboratório é [8]:

$$\text{tg}v = \frac{M_2 \sin \theta_{cm}}{M_1 + M_2 \cos \theta_{cm}} \quad (\text{A.10})$$

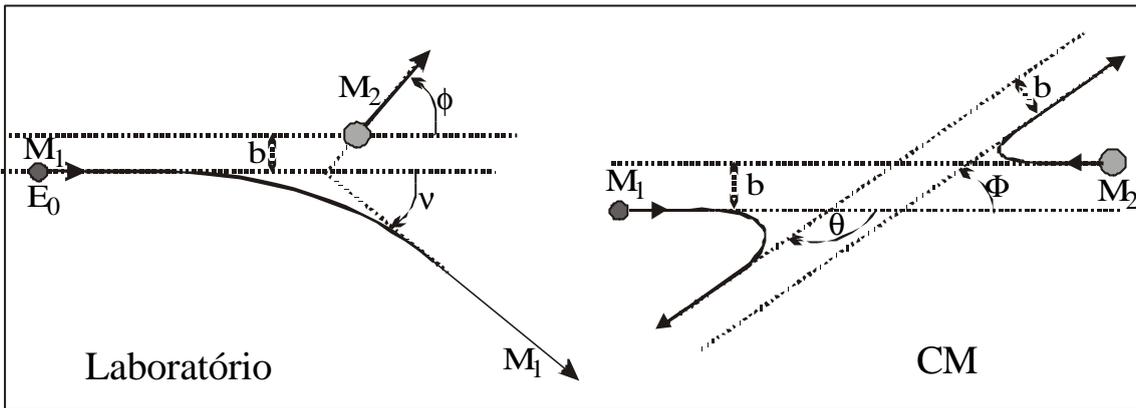


Fig. A.3: Colisão de dois corpos nos referenciais de laboratório e de centro de massa.

No sistema CM o problema pode ser descrito como uma partícula única movendo-se num campo de força central. Assim, o ângulo de espalhamento θ_{cm} é relacionado com o parâmetro de impacto b por [8]:

$$\theta_{\text{cm}} = \pi - 2 \int_{r_{\text{min.}}}^{+\infty} b \left[1 - \frac{V(r)}{E_{\text{cm}}} - \frac{b^2}{r^2} \right]^{-1/2} r^{-2} dr \quad (\text{A.11})$$

onde $V(r)$ é o potencial de interação projétil-alvo dado pela expressão (A.1), e E_{cm} é a energia cinética total no sistema CM, dada por:

$$E_{\text{cm}} = \frac{E_0 M_2}{M_1 + M_2} \quad (\text{A.12})$$

Usando o conceito de seção de choque diferencial de um dado evento de espalhamento, encontra-se a seguinte expressão para o poder de freamento nuclear:

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_n = N \left(\int T d\sigma \right)_{E=E_0} \quad (\text{A.13})$$

onde N é a densidade de átomos do alvo, $d\sigma$ é a seção de choque diferencial do evento, e T é dado pela relação (A.9) tomando como θ_{cm} a expressão (A.11). No caso em análise, os eventos em consideração são aqueles que possuem parâmetro de impacto entre b e $b + db$ e que vem a ser espalhados em ângulos que variam entre θ_{cm} e $\theta_{\text{cm}} + d\theta_{\text{cm}}$ em relação à direção de incidência. Usando o conceito de parâmetro de impacto obtêm-se para a seção de choque diferencial de tais eventos a expressão:

$$d\sigma = b d\phi db \quad (\text{A.14})$$

onde ϕ é a coordenada com simetria azimutal.

Substituindo a expressão (A.14) em (A.13), obtêm-se:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = 2\pi N \int_0^{+\infty} bT(b)db \quad (\text{A.15})$$

Em geral, é mais usual empregar o conceito de seção de choque de freamento $S = S(E)$ por ser um parâmetro independente da densidade volumétrica N de átomos no alvo. Em termos da seção de choque de freamento nuclear ϵ_n , o poder de freamento nuclear é escrito como:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = N\epsilon_n \quad (\text{A.16})$$

Das expressões (A.15) e (A.16) obtêm-se que:

$$\epsilon_n(E) = 2\pi \int_0^{+\infty} bT(b)db \quad (\text{A.17})$$

Em termos das coordenadas reduzidas p e ζ , definidas pelas expressões:

$$p = \frac{b}{a}, \quad \zeta = \frac{E_{cm}a}{Z_1Z_2e^2} \quad (\text{A.18})$$

onde p é o parâmetro de impacto reduzido e ϵ a energia reduzida (a é o comprimento de blindagem definido na seção anterior), juntamente com o potencial de interação (A.1), a expressão (A.11) para o ângulo espalhamento pode ser reescrita como:

$$\theta_{cm} = \pi - 2 \int_{r_{min.}}^{+\infty} \frac{p}{x^2} \left[1 - \frac{\Phi(x)}{\zeta x} - \frac{p^2}{x^2} \right]^{-1/2} dx \quad (\text{A.19})$$

onde $x = r/a$ é o raio reduzido definido na seção anterior.

A seção de choque de freamento nuclear ϵ_n pode então ser obtida usando a função de blindagem universal (expressão (A.8)) nas expressões (A.19), (A.9) e (A.17), respectivamente. A partir desta função analítica para ϵ_n , ZBL [8] calcularam um conjunto de pontos discretos, a partir dos quais foi então ajustado uma nova expressão analítica para a seção de choque de freamento nuclear. A expressão sugerida e que fornece a seção de choque de freamento nuclear universal é:

$$\epsilon_n(E_0) = \frac{8,462 \times 10^{-15} Z_1 Z_2 \epsilon_n'}{(M_1 + M_2)(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})} \frac{eV}{\text{at./cm}^2} \quad (\text{A.20})$$

onde ϵ_n' é a seção de choque de freamento nuclear reduzida, dada por:

$$\epsilon_n' = \frac{\ln(1 + 1,1383\epsilon)}{2[\epsilon + 0,1321\epsilon^{0,21226} + 0,19593\epsilon^{0,5}]} \quad \text{para } \epsilon \leq 30 \quad (\text{A.21})$$

$$\epsilon_n' = \frac{\ln \epsilon}{2\epsilon} \quad \text{para } \epsilon > 30 \quad (\text{A.22})$$

sendo ϵ é uma energia reduzida definida por:

$$\epsilon = \frac{32,53M_2E_0}{Z_1Z_2(M_1 + M_2)(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})} \quad (\text{A.23})$$

Conforme ilustra a figura 2.1, o poder de freamento nuclear só é importante na região de baixas energias, onde as colisões elásticas são mais frequentes.

Referências Bibliográficas

- [1] BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C.; GANEM, J. J.; RIGO, S.; TRIMAILLE, I. Thermal nitridation of SiO₂ films in ammonia - isotropic tracing of nitrogen and oxygen in the initial stages. *J. Electrochem. Soc.*, Pennington, v. 143, n. 9, p. 2938-2945, Sept. 1996.
- [2] OHTANI, S.; MIZUTANI, Y.; TAKAGI, T. Characteristics of tool steel implanted with multienergy B⁺ and single-energy N₂⁺ ions. *Nucl. Instrum. Methods B*, Amsterdam, v. 80/81, p. 336-339, June 1993.
- [3] DEHUA, Y.; XUSHOU, Z.; QUNJI, X.; HANQING, W. Surface physical and chemical changes of pure iron after molybdenum ion implantation and their effects on the tribological behavior. *Surf. Coat. Technol.*, Lausanne, v. 56, p. 119, 1993.
- [4] FAUSSEMAGNE, A.; BENYAGOUB, A. Evidence for a strong correlation between the amount of surface carbon and the tribological behavior of ion-treated steels. *Europhys. Lett.*, Les Ulis, v. 41, n. 4, p. 449-454, Feb. 1998.
- [5] HEALY, M. J. F. Minimising carbon contamination during ion beam analysis. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 129, n. 1, p. 130-136, June 1997.
- [6] BIERSACK, J. P.; HAGGMARK, L. G. A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets. *Nucl. Instrum. Meth.*, Amsterdam, v.174, n. 1/2, p. 257-269, 1980.
- [7] GRANDE, P. L.; ZAWISLAK, F. C.; FINK, D.; BEHAR, M. Range parameters study of medium-heavy ions implanted into light substrates. *Nucl. Instrum. Methods B*, Amsterdam, v. 61, n. 3, p. 282-290, Sept. 1991.
- [8] ZIEGLER, J. F.; BIERSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The stopping and ranges of ions in solids*. New York: Pergamon Press, 1978.

- [9] Jackson, J. D. *Eletrodinâmica clássica* – 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1983.
- [10] BETHE, H. A.; JACKIW, R. W. *Intermediate quantum mechanics* – 2. ed. London: Benjamin, 1968.
- [11] KUMAKOV, M. A.; KOMAROV, F. F. *Energy loss and ion ranges in solids*. New York: Gordon and Breach, 1981.
- [12] CRUZ, S. A. Energy loss of heavy ions in amorphous materials. *Radiat. Eff. Defects Solids*, n. 88, p. 159, 1986.
- [13] VARGAS-ARBURTO, C.; CRUZ, S. A.; MONTENEGRO, E. C. Mean projected ranges of light-ions in solids from a new stopping power equation. *Radiat. Eff. Defects Solids* **80, Reading**, v. 1-2, p. 23-34, 1984.
- [14] BRANDT, W.; KITAGAWA, M. Effective stopping-power charges of swift ions in condensed mater. *Phys. Rev. B*, New York, v. 25, p. 5631-5637, May 1982.
- [15] LINDHARD, J.; SCHARFF, M. Energy dissipation by ions in the kev region. *Phys. Rev.*, New York, v. 124, n. 1, p. 128-130, 1961.
- [16] STERNGLASS, E. J. Theory of secondary electron emission by high-speed ions. *Phys. Rev.*, New York, v. 108, n. 1, p. 1-12, Oct. 1957.
- [17] SCHOU, J. Transport theory for kinetic emission of secondary electrons from solids. *Phys. Rev. B*, New York, v. 22, n. 5, p. 2141-2174, Sept.1980.
- [18] BOHR, N. The penetration of atomic particles through matter. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk.*, Copenhagen, v. 18, n. 8, p. 1-144, 1948.
- [19] BARAGIOLA, R. A.; ALONSO, E.V.; OLIVA FLORIO, A. Electron emission from clean metal surfaces induced by low energy light ions. *Phys. Rev. B*, New York, v. 19, n. 1, p. 121-129, Jan. 1979.

- [20] FRISCHKORN, H. J.; GROENEVELD, K. O.; HOFMANN, D.; KOSCHAR, P.; LATZ, R.; SCHADER, J. Ion induced electron ejection from solids. *Nucl. Instrum. Methods*, Amsterdam, v. 214, n. 1, p. 123-128, 1983
- [21] KOSCHAR, P.; KRONEBERGER, K.; CLOUVAS, A.; BURKHARD, M.; MECKBACH, W.; HEIL, O.; KEMMLER, J.; ROTHARD, H.; GROENEVELD, K. O.; SCHRAMM, R.; BETZ, H. D. Secondary-electron yield as a probe of preequilibrium stopping power of heavy ions colliding with solids. *Phys. Rev. A*, Woodbury, v. 40, n. 7, p. 3632-3636, Oct. 1989.
- [22] AZEVEDO, G. De M.; KASCHNY, J. R. A.; BEHAR, M.; GRANDE, P. L.; KLATT, Ch.; KALBITZER, S. Charge equilibration of the He ions in the Si <100> channel. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 161, p. 96-100, May 2000.
- [23] GRANDE, P. L.; SCHIWIEZ, G. Impact-parameter dependence of the electronic energy loss of fast ions. *Phys. Rev. A*, Woodbury, v. 58, p. 3796-3801, Nov. 1998.
- [24] SCHIWIEZ, G.; GRANDE, P.L. A unitary convolution approximation for the impact-parameter dependent electronic energy loss. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 153, n. 1-4, p. 1-9, June 1999.
- [25] AZEVEDO, G. De M.; GRANDE, P. L.; SCHIWIEZ, G. Impact-Parameter Dependent Energy Loss of Screened Ions. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 164, p. 203-211, Apr. 2000.
- [26] KNOLL, G. F. *Radiation detection and measurement*. 2.ed. New York: John Wiley, 1989.
- [27] CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. *Backscattering spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [28] BRANDT, W. Channeling in crystals. *Scientific American*, New York, v. 218, n. 3, p. 90-98, 1968.

- [29] FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W.; PICRAUX, S. T. *Materials analysis by ion channeling: submicron crystallography*. New York: Academic Press, 1982.
- [30] dos SANTOS, J. H. R.; GRANDE, P. L.; BOUDINOV, H.; BEHAR, M.; STOLL, R.; KLATT, Ch.; KALBITZER, S. Electronic stopping power of <100> axial-channelled He ions in Si crystals. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 106, n. 1/4, p. 51-54, Dec. 1995.
- [31] L'ECUYER, J.; DAVIES, J. A.; MATSUNAMI, N. How accurate are absolute Rutherford backscattering yields. *Nucl. Instrum. Methods*, Amsterdam, v. 160, n. 2, p. 337-346, 1979.
- [32] TESMER, J. R.; NASTASI, M. *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995.
- [33] BOZOIAN, M.; HUBBARD, K. M.; NASTASI, M. Deviations from Rutherford-scattering cross-sections. *Nucl. Instrum. Methods B*, Amsterdam, v. 51, n. 4, p. 311-319, Oct. 1990.
- [34] BOZOIAN, M. Thresholds of non-Rutherford nuclear cross-sections for ion-beam analysis. *Nucl. Instrum. Methods B*, Amsterdam, v. 56/57, p. 740-743, May 1991.
- [35] BOZOIAN, M. Deviations from Rutherford backscattering for $Z = 1, 2$ projectiles. *Nucl. Instrum. Methods B*, Amsterdam, v. 58, n. 2, p. 127-131, June 1991.
- [36] HUBBARD, K. M.; TESMER, J. R.; NASTASI, M.; BOZOIAN, M. Measured deviations from Rutherford backscattering cross-sections using Li-ion beams. *Nucl. Instrum. Methods B*, Amsterdam, v. 58, n. 2, p. 121-126, June 1991.
- [37] LEAVITT, J. A.; McINTYRE Jr, L. C. Non-Rutherford He-4 cross-sections for ion-beam analysis. *Nucl. Instrum. Methods B*, Amsterdam, v. 56/57, p. 734-739, May 1991.

- [38] LEAVITT, J. A.; McINTYRE Jr., L. C.; STOSS, P.; ODER, J. G.; ASHBAUGH, M. D.; DEZFOULY-ARJOMANDY, J. B.; YANG, Z. M.; LIN, Z. Cross-sections for 170.5 degrees backscattering of He-4 from carbon for He-4 energies between 1.6 and 5.0 MeV. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 40/41, p. 776-779, Apr. 1989.
- [39] GOUFFON, P. *Programa IDEFIX: manual do usuário*. São Paulo: Laboratório do Acelerador Linear – USP, 1983. Versão 3.
- [40] PEREIRA, J. A. M. *Análise dos mecanismos de emissão de íons Li^+ , F^- e $(LiF)Li^+$ emitidos por filmes de LiF policristalino bombardeado por íons rápidos de nitrogênio atômico e molecular*, 1998. 197 p. Tese (Doutorado em Física) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.
- [41] AZEVEDO, G. de M.; BEHAR, M.; DIAS, J. F.; GRANDE, P. L.; SANTOS, J. H. R. dos; STOLL, R.; KLATT, Chr.; KALBITZER, S. Angular dependent energy loss of 0.8-2.0 MeV He ions channeled along the Si <100> direction. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, Amsterdam, v. 136/138, p. 132-136, Mar. 1998.
- [42] MOLIÈRE, G. von Theorie der streuung schneller geladener teilchen I. einzelstreuung am abgeschirmten Coulomb-Feld. *Z. Naturforsch A*, Wiesbaden, v. 2, n. 3, p. 133-145, Mar. 1947.
- [43] MARCH, N. H. An improved approximate analytic solution of the Thomas-Fermi equation for atoms. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, London, v. 46, n. 2, p. 356-357, Apr. 1950.
- [44] GOLDSTEIN, H. *Classical mechanics*. 2. ed. Reading: Addison Wesley, 1980.