

Deacões: Curso de Pós-graduação em Física de Plasmas  
n.º 80300

ALCANCES DE IONS ENERGÉTICOS (10 a 390 keV)  
IMPLANTADOS EM SILÍCIO AMORFO\*

Paulo Fernando Papaleo Fichtner

Tese realizada sob orientação do  
Dr. Fernando C. Zawislak e apre-  
sentada ao Instituto de Física  
da UFRGS em preenchimento parcial  
dos requisitos para a obtenção do  
grau de Doutor em Ciências.

*TT 101-2. TT (101-2)*  
*reclamação 20/11/95*

\* - Trabalho parcialmente financiado pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Porto Alegre  
1987

Dedico a  
meus pais,  
minha mulher, Mônica  
e a Luiz Paulo, meu filho.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Fernando C. Zawislak pela sua orientação e pelo seu dedicado apoio à minha formação como pesquisador.

Meus profundos agradecimentos a Moni Behar pelo seu incentivo e substancial contribuição em todas as etapas deste trabalho.

A Jochen P. Biersack o meu reconhecimento por suas importantes contribuições à Ciência da Implantação Iônica, que motivaram o desenvolvimento deste estudo. Agradeço também pelas frutíferas discussões e orientação na interpretação dos resultados.

A Rogério P. Livi, Joel P. de Souza, Dietmar Fink, Carlos A. Olivieri e Pedro L. Grande agradeço pelo incentivo e participação.

Agradeço aos técnicos Ivo Bello e Clodomiro F. Castello e ao Eng. Agostinho Bulla pela dedicação e colaboração no trabalho experimental junto ao Laboratório de Implantação.

Ao bolsista Jorge R. A. Kaschny e em especial a Paulo S. Lehnen agradeço pelo auxílio no desenvolvimento de programas para tratamento dos dados experimentais.

## RESUMO

Neste trabalho apresentamos medidas de perfil de distribuição de íons para uma série de elementos ( $29 \leq Z_1 \leq 83$ ) implantados a diversas energias entre 10 a 390 keV em Silício amorfo. Estas medidas são comparadas com os novos cálculos de Biersack e Ziegler. Para altas energias ( $E > 70$  keV) observa-se que as previsões teóricas apresentam boa concordância com os dados experimentais. Nas energias mais baixas encontramos diversos casos onde as medidas são fortemente subestimadas pelos cálculos. Mostramos que tais diferenças podem ser atribuídas ao recentemente observado efeito  $Z_1$  para Oscilações em Alcance de Íons. Os dados experimentais são analisados comparando-os com cálculos de alcance baseados em simulações de uma diminuição da energia de interação durante as colisões atômicas de baixas energias. Esta aproximação é fenomenologicamente relacionada com modificações nas distribuições de carga durante as colisões. Os resultados obtidos apresentam uma melhor concordância com nossos dados experimentais e com a grande maioria dos dados de alcances de baixas energias em alvos de Silício existentes na literatura.

## ABSTRACT

In this work we present range profile measurements for a series of elements ( $29 \leq Z_1 \leq 83$ ) implanted from 10 to 390 keV in amorphous silicon. These measurements are compared with the recent Biersack-Ziegler calculations. While the theoretical predictions are in good agreement with the high energy ( $E > 70$  keV) range data, the low energy results for several elements are strongly under-estimated by the calculations. We show explicitly that these differences are ascribed to the recent observed  $Z_1$ -Range-Oscillation effect. We perform range calculations simulating a decrease of the elastic interaction at low energies. This approach is phenomenologically related with modifications of the charge distribution during the collisions. The results obtained show a better agreement between the calculations and the great majority of the existing low energy experimental ranges in silicon substrate.

## INDICE

I - Introdução .....	1
II - Cálculos de alcance e freamento de íons	
II.1 - Introdução .....	10
II.2 - Algoritmos para cálculo da distribuição de par- tículas implantadas .....	10
II.3 - Freamento eletrônico .....	13
II.4 - Freamento nuclear .....	16
II.5 - O Potencial Universal de Biersack-Ziegler .....	20
III - Procedimento experimental	
III.1 - Os alvos de silício .....	24
III.2 - Implantações .....	25
III.3 - Medidas de perfil de alcance .....	28
III.4 - Análise dos dados .....	30
III.5 - Resultados .....	33
IV - Comparação entre dados experimentais e previsões teóricas .....	36
V - Oscilações nos valores de alcance: Efeito $Z_1$ .....	50
VI - Análise dos Resultados	
VI.1 - Aproximação de corte de potencial .....	59
VI.2 - Interpretação fenomenológica .....	70
Conclusões .....	76
Bibliografia .....	83
Apêndice I - Limpeza dos alvos de silício .....	89
Apêndice II - Algoritmos de cálculo de Espalhamento e Poder de Freamento Nuclear .....	90
Apêndice III - Tabela de raios iônicos .....	93
Apêndice IV - Cálculo de Potenciais Interatômicos .....	94

## I - Introdução

O estudo da interação de íons com a matéria iniciou-se há 87 anos com as observações de Marie Curie sobre o comportamento da radiação alfa (núcleos de He). Os fundamentos teóricos deste campo foram estabelecidos por pesquisadores como N. Bohr, H. A. Bethe, E. Fermi, F. Bloch, D. B. Firsov e J. Lindhard. Inicialmente, devido ao grande interesse nos fragmentos de fissão nuclear, foi dada maior ênfase para o entendimento das interações de altas energias. Com o desenvolvimento das tecnologias de implantação e de análise de materiais com feixes de íons, ocorrido nas últimas duas décadas, o estudo das interações para energias na ordem de frações a centenas de keV tornou-se de grande interesse atual /1,2,3/.

A técnica de implantação iônica trata da dopagem e modificação de materiais através do bombardeamento com íons. O regime de implantação abrange um intervalo de energias de aceleração dos íons entre 100 eV a cerca de 2 MeV e tipicamente doses de implantação entre  $10^{13}$  a  $10^{19}$  íons/cm<sup>2</sup>. Como exemplos de aplicações tecnológicas temos a dopagem de semicondutores na indústria de microeletônica /1/ e a melhora da resistência de superfícies metálicas ao desgaste por atrito e por corrosão /2,3/, que são propriedades de grande interesse para a indústria. Além disso, estudos sobre

efeitos relacionados ao bombardeamento de íons, tais como a fragilização de materiais /4/ e a erosão de superfícies /5/, são de fundamental importância para a indústria espacial e para tecnologias como a de reatores nucleares.

Neste trabalho apresentamos um estudo sistemático sobre a distribuição de partículas implantadas em alvos de silício amorfo. Este estudo faz parte do programa de pesquisa sobre alcances de íons atualmente em desenvolvimento no laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física - UFRGS. Vários resultados parciais foram recentemente publicados /6-11/. O texto a seguir consiste, em parte, numa apresentação organizada destes resultados, onde alguns tópicos introdutórios são acrescentados com o objetivo de facilitar a leitura, mas sem esgotar os assuntos e também evitando demonstrações que se encontram em textos especializados. Neste sentido são apresentadas as referências mais atuais que expõem os tópicos em questão.

Previsões sobre a distribuição de íons implantados em sólidos envolvem considerações físicas bastante complexas. A figura I.1a ilustra um perfil de distribuição longitudinal em termos da concentração de íons implantados em função da profundidade de penetração no alvo. A dispersão das partículas mostra claramente a natureza estatística dos eventos que ocasionam o freamento dos íons. Como qualquer

distribuição, a concentração de íons em função da profundidade pode ser parametrizada em termos de seus momentos, onde os principais são o alcance projetado  $R_p$ , que corresponde a profundidade média de penetração dos íons, e a largura do perfil de alcance  $\Delta R_p$ , que corresponde ao desvio padrão da distribuição (ver fig. I.1b).

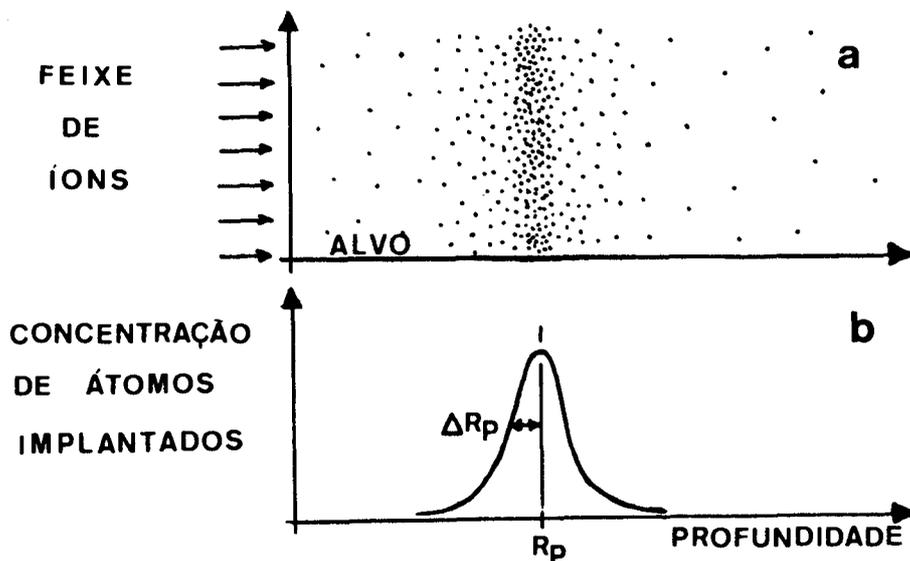


Fig. I.1 - a) Distribuição típica de íons monoenergéticos implantados em alvos sólidos. b) Parametrização da distribuição em termos da profundidade média de penetração ( $R_p$ ) e do desvio padrão da distribuição dos átomos implantados ( $\Delta R_p$ ).

A forma final da distribuição das partículas implantadas depende de vários processos dinâmicos inter-relacionados. O freamento de um íon é um processo de absorção de sua energia cinética pelas partículas da amostra alvo e tem como últimas consequências o aquecimento do alvo e a criação de defeitos na estrutura do mesmo (vacâncias,

intersticiais, etc). Tanto calor como defeitos acarretam a ativação de processos de difusão que podem influir significativamente na forma final do perfil de distribuição dos ions. Um outro exemplo é a erosão superficial dos alvos, causada tanto processos balísticos como térmicos, que também pode acarretar consideráveis modificações na distribuição dos ions. Além disso, os próprios ions implantados, a medida em que a implantação vai se processando, acabam por modificar a composição do alvo, fato que pode alterar a taxa de freamento das partículas ainda por implantar e também deve ser levado em conta.

As teorias para cálculo de distribuição de ions implantados tratam do problema de forma simplificada. Não são consideradas a modificação dos alvos nem a difusão dos dopantes. A ênfase está nos mecanismos de troca de energia que promovem o freamento dos ions.

A física do freamento de ions pode ser resumida em termos de dois processos de transferência de energia: colisões entre ions e os núcleos atômicos e entre ions e o sistema de elétrons do alvo. As colisões nucleares são tratadas classicamente especificando-se um potencial de interação entre as partículas. O regime de perda eletrônica é bem mais complexo, devem ser consideradas interações coletivas ion - elétrons do alvo bem como o estado de carga do ion, que varia com a velocidade. Embora ambos os

HEC.

IMP.

1.2

70-1115

processos sejam relacionados, pois o potencial de interação das colisões nucleares depende fortemente da blindagem e das interações entre os elétrons do íon e os do átomo alvo, cada um dos regimes predomina em regiões de energia diferentes podendo ser estudados de forma aproximada como se fossem independentes /12-14/. A figura I.2 ilustra as curvas de "poder de freamento reduzido" (proporcional a energia perdida pelo íon por unidade de caminho percorrido) para os regimes eletrônico ( $S_e$ ) e nuclear ( $S_n$ ) como função da energia. A escala de energia está expressa em termos de uma variável adimensional de escalonamento  $\xi = KE$ , onde  $E$  corresponde a energia cinética do íon e  $K$  é uma constante característica do sistema íon-alvo que depende apenas das massas e números atômicos dos átomos envolvidos (ver cap. II). Assim, por exemplo, para íons de Bi e Li acelerados a 100 keV dentro de alvos de Si temos, respectivamente,  $\xi = 0,072$  e  $\xi = 19,8$ . Para qualquer sistema, de forma aproximada, o freamento nuclear tem seu máximo em torno de  $\xi = 0,4$ . Para  $\xi > 2$  o freamento eletrônico começa a prevalecer e tem seu máximo no intervalo  $10^2 < \xi < 10^4$ . O poder de freamento eletrônico apresentado na figura corresponde a valores calculados considerando-se íons de Ar em matriz de Si.

Embora as contribuições das interações nucleares sejam significativas apenas no intervalo de baixas energias da região I (ver fig. I.2), sua importância pode ser avaliada observando-se que, além do perfil de concentração

de dopantes, o perfil de danos estruturais, a erosão de superfícies e o retro-espalhamento de íons são processos basicamente governados por tais interações. Neste sentido, em qualquer estudo da interação de partículas energéticas com a matéria, os potenciais que descrevem as colisões nucleares - que serão mais propriamente referidas como colisões atômicas - desempenham um papel fundamental.

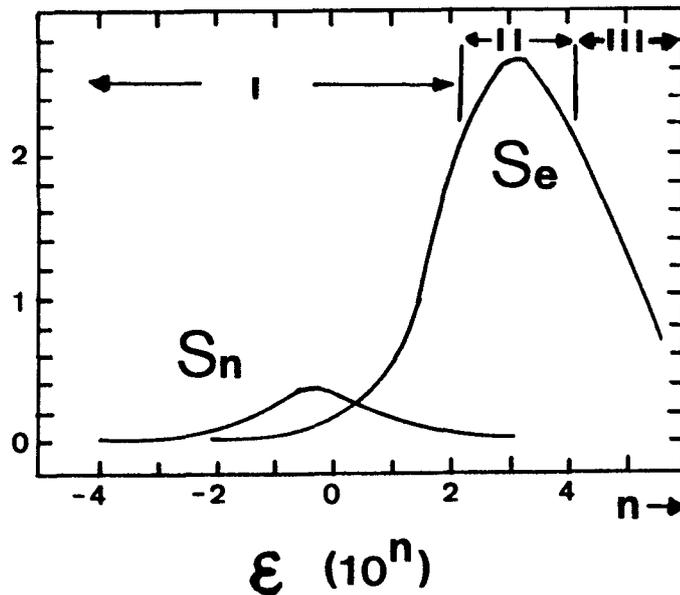


Fig. 1.2 - Poder de freamento eletrônico ( $S_e$ ) e nuclear ( $S_n$ ) em função da energia reduzida " " (ver texto).

Modelos estatísticos (baseados em modelos atômicos de natureza estatística como o de Thomas-Fermi) para potenciais interatômicos /15-17/ tem sido largamente empregados nos cálculos de freamento nuclear e conseqüentemente nas predições sobre a distribuição dos íons implantados e dos defeitos produzidos. Contudo, nos últimos

anos, tanto estudos experimentais como teóricos /18-22/ tem mostrado que nenhum dos modelos de natureza estatística proporciona resultados satisfatórios. Mais recentemente, Biersack e Ziegler desenvolveram um novo "potencial universal" que, junto com um poder de freamento eletrônico mais refinado, tem proporcionado predições de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  em boa concordância com um extenso conjunto de dados experimentais previamente publicados /14,23/.

O presente trabalho apresenta uma sistemática de medidas precisas de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  para uma série de ions  $29 \leq Z_1 \leq 83$  implantados em alvos de Si amorfo (ver tab. III.1), realizadas com o objetivo de testar as predições baseadas no novo potencial de Biersack e Ziegler /23/ e um poder de freamento eletrônico derivado semi-empiricamente de dados experimentais com base nas correlações entre o poder de freamento eletrônico de ions e suas respectivas cargas efetivas, que são estimadas pela teoria de Brandt e Kitagawa /24/. Os ions foram implantados a diversas energias entre 10 a 390 keV correspondendo a um intervalo de  $6 \times 10^{-3} < \epsilon < 1$ . Trata-se de um intervalo de energia onde há uma grande predominância do freamento nuclear (ver fig. I.2) e para o qual não existem muitas medidas sistemáticas de alcances. Por outro lado, trata-se também de um intervalo de energia onde recentemente foram observadas anomalias nos valores de alcance projetado para ions implantados em alvos de silício /25-28/. Tais anomalias são consideradas como uma

manifestação de características peculiares das colisões atômicas e aparecem como oscilações nos valores de alcance projetado quando se compara diferentes Ions implantados com energias escalonadas em termos de um mesmo  $\xi$ . Este efeito é denominado de efeito de oscilações  $Z_1$  ( $Z_1$  indica o número atômico do Ion). Neste sentido, o trabalho também apresenta um estudo sobre o comportamento do efeito  $Z_1$  como função da energia de implantação para os diferentes elementos. Este é um campo de pesquisa ainda em aberto e uma das contribuições do presente estudo é a de apresentar uma análise fenomenológica do efeito  $Z_1$ , indicando direções que possam levar a uma maior compreensão do problema de colisões atômicas a baixas energias.

Do ponto de vista aplicado também há um especial interesse no estudo de alcances de Ions em silício. A implantação iônica representa uma etapa crucial para a fabricação de dispositivos de microeletrônica, sendo fundamentais o conhecimento do perfil de dopantes e o perfil de danos com boa precisão para determinar as características de uma junção. Além disso, existe um crescente interesse na fabricação de dispositivos com integração em alta escala (VLSI), cuja produção deve empregar processos de implantação a baixas energias e/ou implantação por recuo, que são processos basicamente governados pelas colisões atômicas. Neste sentido o presente estudo contribui com resultados experimentais originais e introduz modificações nos cálculos

teóricos que proporcionam uma melhor concordância com as medidas.

Finalmente, pode-se acrescentar que até mesmo o freamento eletrônico na região de baixas energias poderá ser melhor entendido se houver uma maior compreensão das interações nucleares.

Os aspectos experimentais do trabalho são descritos no capítulo III. No capítulo IV, os resultados de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  são analisados comparando-os com previsões teóricas baseadas no novo potencial universal proposto por Biersack e Ziegler e no freamento eletrônico derivado da teoria de Brandt e Kitagawa. Os capítulos II e V apresentam algumas informações respectivamente sobre cálculos de alcance e poder de freamento, e sobre o efeito  $Z_1$ , acrescentadas com o objetivo de fornecer subsídios para a discussão dos resultados. Finalmente, no capítulo VI, o efeito  $Z_1$  é discutido analisando-se os resultados experimentais em termos de modificações na região do potencial universal que descreve as interações de baixas energias e, nas Conclusões, são resumidos os principais resultados do trabalho.

## II - Cálculos de alcance e de freamento de ions

### II.1 - Introdução

Atualmente existem muitos algoritmos para o cálculo de alcance e perfil de distribuição de dopantes (por exemplo, ver refs. 29-35, que relacionam os mais recentes). Os resultados dos cálculos dependem basicamente dos modelos adotados para descrever as interações que ocasionam a perda de energia dos ions. Contudo, tais resultados também dependem das aproximações utilizadas nos algoritmos. Neste capítulo apresentamos uma breve introdução aos cálculos de poder de freamento e de alcances de ions em sólidos, enfatizando apenas os aspectos explorados no trabalho.

### II.2 - algoritmos para o cálculo de distribuição de partículas implantadas

Existem duas considerações estatísticas embutidas nos cálculos de distribuição de partículas implantadas. Primeiro, a perda de energia por unidade de caminho percorrido pelo ion num certo meio ( $dE/dR$ ) pode ser calculada em termos de uma média considerando todas as possíveis interações do ion com o meio ponderadas pela sua probabilidade de ocorrência. Segundo, como consequência das colisões atômicas, as trajetórias dos ions não são retilíneas, ocorrendo deslocamentos com componentes laterais

que obviamente resultam em perdas de energia mas não contribuem para a profundidade de penetração da partícula. Daí a necessidade de computar valores médios para a projeção do deslocamento na direção do aumento da profundidade, o que é geralmente expresso em termos de uma função  $Y_p(E)$  denominada fator de projeção. Assim, os alcances projetados resultam diretamente dos fatores de projeção  $Y_p(E)$  e da perda de energia por caminho percorrido  $dE/dR$  como em II.1.

$$R_p(E_0) = \int_{E_0}^0 Y_p(E) / (dE/dR) dE \quad . \quad (II.1)$$

Os detalhes do perfil longitudinal da distribuição de ions como a largura do perfil ( $\Delta R_p$ ) e os demais momentos da distribuição resultam da dispersão em torno da média dos valores de  $dE/dR$  e  $Y_p(E)$ .

No presente trabalho foram utilizados algoritmos desenvolvidos recentemente, porém amplamente divulgados na literatura, denominados TRIM (Transport of Ions in Matter) e PRAL (Projected Range Algorithm).

O TRIM /14,34/ realiza simulações da trajetória dos ions com base no método de Monte Carlo, supondo alvos com estrutura amorfa. O perfil de distribuição dos ions implantados resulta do acúmulo de um número estatisticamente significativo de casos. Trata-se de um instrumento de cálculo bastante poderoso que tem como parâmetros físicos de entrada os potenciais de interação das colisões atômicas e os

valores de freamento eletrônico. Como saída o programa fornece o perfil longitudinal e lateral da distribuição de partículas implantadas, o número de partículas retroespalhadas, o perfil de danos estruturais (vacâncias e intersticiais) e o perfil de deposição de energia. Algumas versões do programa também permitem o cálculo de erosão superficial do alvo e de misturas decorrentes de efeitos balísticos para alvos não homogêneos. Uma das grandes vantagens do TRIM está na possibilidade de especificação dos alvos em termos de composição e distribuição dos componentes. Nas refs. 36 a 39 apresentamos exemplos onde o programa prevê com bastante exatidão o perfil de distribuição de íons na interface de sistemas de duas camadas. A principal desvantagem deste algoritmo está nos altos tempos de processamento necessários para acumular uma boa estatística.

O programa PRAL /14,34/ baseia-se na determinação de fatores de projeção supondo um comportamento difusivo para os cossenos dos ângulos que especificam a deflexão das partículas em relação a direção de incidência. Esta aproximação pode ser derivada de soluções da equação de transporte de Boltzman para partículas aceleradas em meios infinitos e homogêneos /40/. Os parâmetros físicos de entrada são os poderes de freamento nuclear e eletrônico com suas respectivas relações de dispersão em função da energia. Como resultados são fornecidas tabelas contendo diversas

informações sobre o perfil de distribuição das partículas e o perfil de perda de energia dos íons. A grande vantagem do FRAL está em sua simplicidade, podendo ser implementado em calculadoras de bolso. Contudo, o algoritmo tem sua aplicação restrita à meios homogêneos e infinitos.

### II.3 - Poder de freamento eletrônico

Os principais avanços e esforços para um entendimento global dos processos de perda de energia de íons em sólidos foram recentemente revisados por S.A. Cruz /13/. As energias envolvidas no presente estudo situam-se num intervalo onde o freamento nuclear contribui tipicamente com mais de 80% do freamento total.

Os fundamentos teóricos do freamento eletrônico para tais energias - e para toda a região I da fig. 1.2 - derivam de dois modelos: i) o modelo de Lindhard /41/, que descreve a perda de energia através de interações coulombianas entre íons e elétrons considerando as propriedades do meio em termos de sua resposta dielétrica. ii) o modelo de Firsov /42/, que, durante as colisões atômicas, pressupõe a formação de orbitais pseudo-moleculares e descreve a perda de energia em termos da variação da quantidade de movimento média dos elétrons (proporcional a velocidade de translação do elemento ao qual o elétron esteja ligado) quando estes passam para a região

de influência do íon (em movimento) para um átomo alvo (em repouso) e vice versa. Ambos os modelos prevêem um poder de freamento que depende linearmente da velocidade do íon ( $Se = K v_{íon}$ ). Embora este comportamento seja experimentalmente amplamente confirmado, a concordância com dados experimentais só é obtida através de considerações empíricas ou semi-empíricas baseadas em medidas precisas do freamento eletrônico de íons em lâminas finas. Além disso, os alvos semicondutores apresentam uma exceção, pois uma extensa análise experimental mostrou que o freamento eletrônico nestes casos depende mais fracamente da velocidade ( $Se \propto v^{0,75}$ ).

Os valores para o freamento eletrônico empregados nas versões dos programas TRIM e PRAL utilizados neste trabalho resultam de uma abordagem bastante pragmática do problema (ver ref. 14 para maiores detalhes):

i) Há um grande suporte experimental /43/ mostrando uma forte correlação entre o poder de freamento eletrônico ( $Se$ ) de íons e suas respectivas cargas efetivas ( $Z^*$ ). Assim o freamento de íons pesados pode ser expresso em termos do poder de freamento de prótons como

$$Se(\text{íon}) = Se(\text{prótons}) \left( \frac{Z_{\text{íon}}^*}{Z_{\text{prótons}}^*} \right).$$

ii) Estudos recentes /24/ evidenciam que o valor mais apropriado para a carga efetiva dos prótons é  $Z_{\text{prótons}}^* = 1$ .

Por outro lado, valores precisos do poder de freamento eletrônico de prótons podem ser obtidos com base em médias considerando extensas compilações de dados experimentais /44/.

iii) As cargas efetivas dos íons são calculadas com base na teoria de Brandt-Kitagawa /24/, que concorda razoavelmente bem com evidências experimentais. Para íons com velocidades mais baixas a concordância se dá por meio de ajustes empíricos /14/.

A base experimental para as correlações descritas acima deriva de medidas no intervalo de energias onde o freamento eletrônico depende linearmente da velocidade do íon (região I da fig. 1.2) e onde o freamento nuclear possa ser devidamente descontado ou até negligenciado. Nas energias onde ocorre o predomínio do freamento nuclear a situação é peculiar. Em primeiro lugar, como as perdas de energia medidas correspondem ao poder de freamento total, informações sobre  $S_e$  só podem ser obtidas após o devido desconto das contribuições de  $S_n$ , que obviamente dependem do modelo de potencial utilizado para descrever as colisões. Além disso, experimentalmente, tais medidas são problemáticas. A grande maioria dos dados experimentais é obtida de medidas da perda de energia para íons atravessando filmes autoportantes. Medidas de poder de freamento a baixas energias requerem o emprego de filmes muito finos, onde são

grandes os erros devido a dificuldades na caracterização dos filmes (impurezas e não uniformidades) e devido a perda da natureza estatística do processo de freamento. Como consequência, nesta região de energia existe um menor número de trabalhos experimentais e os resultados apresentam grandes dispersões entre si. O procedimento de cálculo de  $S_e$  descrito acima considera que as correlações empíricas obtidas nas energias onde o freamento nuclear é pequeno permaneçam igualmente válidas para energias mais baixas. Trata-se, portanto, de uma extrapolação de caráter heurístico. Entretanto, o suporte de diversas evidências experimentais sugere que os valores assim obtidos representam aproximações adequadas para o poder de freamento eletrônico /14/.

#### II.4 - Freamento nuclear

Por freamento nuclear entende-se a perda de energia cinética por caminho percorrido ( $dE/dR$ ) resultante de colisões entre a partícula (ion) e os núcleos dos átomos que compõem o alvo. As colisões são consideradas, simplifadamente /12c/, como elásticas e binárias, sendo descritas classicamente através de um potencial de interação resultante de forças centrais. Os principais esforços e avanços nesta área concentram-se na obtenção de melhores potenciais de interação que, conseqüentemente, proporcionam predições mais apuradas sobre processos como os de erosão de

superfícies, criação de danos e sobre o perfil de distribuição das partículas. As referências 14, 22 e 45 apresentam discussões atuais e detalhadas sobre o assunto.

Em decorrência das considerações feitas acima, o freamento nuclear pode ser expresso como

$$\frac{1}{N} \frac{dE}{dR} = S_n(E) = \int [T] d\sigma = \int_0^{\infty} \left[ \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2(\theta/2) \right] 2\pi p dp, \quad (II.2)$$

onde a primeira igualdade define poder de freamento nuclear  $S_n(E)$ , sendo  $N$  a densidade atômica do alvo. Na segunda igualdade  $S_n(E)$  é equacionado em termos da energia cinética transferida por colisão  $T$ , considerando-se todas as possíveis colisões ponderadas por sua densidade de probabilidade  $d\sigma$ . Por fim, na terceira igualdade,  $T$  e  $d\sigma$  são equacionados de acordo com o formalismo clássico para colisões binárias /46/, onde  $M_1$  e  $M_2$  correspondem respectivamente as massas do ion e do átomo alvo,  $E$  é a energia cinética do ion antes da colisão (o átomo alvo é considerado em repouso),  $\theta$  corresponde ao ângulo de espalhamento no sistema centro de massa e  $p$  é o parâmetro de impacto da colisão. Como a energia transferida  $T$  depende do potencial de interação  $V(r)$  através do ângulo  $\theta$ , a expressão II.2 contém a equação angular da trajetória para forças centrais

$$\theta(E, p) = \pi - 2 \int_{R_0}^{\infty} p dr / r^2 \left[ 1 - \frac{V(r)}{EM_2 / (M_1 + M_2)} - \frac{p^2}{r^2} \right]^{1/2}, \quad (II.3)$$

onde  $r$  é a distância entre o íon e o átomo espalhador e  $R_0$  a distância de maior aproximação das partículas ( $E$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ , e  $p$  são os mesmos de II.2).

Embora conceitualmente simples, o cálculo de  $S_n(E)$  apresenta dificuldades pois só existem soluções analíticas da integral II.3 para casos particulares de potencial /46/. As referências 47 a 50 relacionam alguns trabalhos recentes tratando da obtenção de aproximações analíticas ou de métodos de recorrência numéricos para II.3. Tais trabalhos exemplificam o interesse atual em cálculos apurados e numericamente eficientes de II.3 com vistas a aplicações em programas como o TRIM. No entanto, como já enfatizamos, o problema físico básico consiste na determinação do potencial de interação, que pode ser expresso como

$$V(r) = z_1 z_2 e^2 \phi(r) / r \quad (\text{II.4})$$

onde  $z_1$  e  $z_2$  correspondem respectivamente aos números atômicos do íon e átomo alvo,  $e$  a carga do elétron,  $r$  a distância interatômica, e a função  $\phi$  expressa os efeitos da blindagem e das interações envolvendo os elétrons de ambas as partículas.

O formalismo mais empregado neste campo deriva dos trabalhos de Firsov /51/ e Lindhard, Nielsen e Scharff /12c/. Estes autores mostraram que, com base no modelo atômico de Thomas-Fermi, a função  $\phi(r)$  pode assumir um

carater universal - ou seja, a mesma forma funcional pode representar o termo de blindagem  $\phi$  para potenciais interatômicos englobando todas as combinações de elementos - quando expressa em termos de uma variável adimensional  $x=r/a$ , sendo  $a$  um parâmetro (análogo ao comprimento de blindagem dos potenciais atômicos) dependente apenas de  $Z_1$  e  $Z_2$ . A equação abaixo mostra a expressão de  $a$  sugerida por Lindhard et alii /12c/, onde  $a_0=0,529 \text{ \AA}$  corresponde ao raio de Bohr e  $Z_1$  e  $Z_2$  tem o significado usual.

$$a = 0,8853 a_0 / (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2} \quad (II.5)$$

Em decorrência deste fato derivam-se relações ditas "universais" para o ângulo de espalhamento (eq. II.3) e o poder de freamento nuclear (eq. II.2). Tais relações são expressas em termos de variáveis adimensionais (resultantes da análise de similaridade realizada por Lindhard et alii /12c/) denominadas coordenadas reduzidas de energia  $\epsilon$  e percurso  $\rho$ . Estas coordenadas são definidas como

$$\epsilon = E a M_2 / Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2) \quad (II.6)$$

$$\rho = RN 4 \pi a^2 M_1 M_2 / (M_1 + M_2) \quad (II.7)$$

Nas expressões acima  $E$  corresponde a energia do ion,  $e$  é a carga do eletron,  $M_i$  e  $Z_i$  correspondem respectivamente a massa e número atômico do ion ( $i=1$ ) e átomo alvo ( $i=2$ ),  $R$  é a distância percorrida pelo ion dentro do alvo e  $a$  esta definido na eq. II.5.

A energia reduzida  $\epsilon$ , como já mencionamos na introdução, proporciona um escalonamento dando uma clara idéia sobre o regime de freamento para um certo sistema ion-alvo a uma dada energia. A variável reduzida de percurso proporciona um escalonamento equivalente para o poder de freamento reduzido

$$S_m(\epsilon) = d\epsilon/dp = \frac{(M_1 + M_2) S_m(\bar{\epsilon})}{[4\pi M_1 a z_1 z_2 e^2]} \quad , \quad (II.8)$$

e para alcances totais, através de  $\rho(\epsilon) = \int_{\epsilon_0}^{\epsilon} d\epsilon / S_m(\epsilon)$ . Obviamente tais relações são "universais" apenas para o regime de freamento nuclear.

Estas idéias, por introduzirem uma grande simplificação com a redução de cerca de  $10^4$  possibilidades de potenciais binários para uma única expressão, estimularam o teste e o desenvolvimento de "potenciais universais" que resultem em previsões teóricas em boa concordância com dados experimentais.

## II.5 - O potencial universal de Biersack-Ziegler

O potencial universal de Biersack-Ziegler /14/ foi concebido com base nas idéias de escalonamento apresentadas acima. Os autores utilizaram mais de 500 potenciais binários calculados com o emprego de distribuições eletrônicas de Hartree-Fock. As referências 52 a 56 apresentam e discutem as principais hipóteses e aproximações contidas nos cálculos

de tais potenciais, que serão referidos como potenciais individuais ou realistas. No apêndice IV apresentamos um resumo das principais hipóteses dos cálculos e também um exemplo comparando o potencial universal de Biersack e Ziegler com o potencial calculado para colisões entre átomos de Au e Si. O escalonamento dos mais de 500 potenciais realísticos foi otimizado através da variação do comprimento de blindagem  $a$ , resultando numa nova definição para  $a$ :

$$a = 0,8853 a_0 / (z_1^{0,23} + z_2^{0,23}) \quad (II.9)$$

A curva que representa o comportamento médio destes potenciais (obtida através do ajuste de uma função analítica composta de 4 termos exponenciais) foi definida como o novo potencial universal  $V_{BZ}$  (eq. II.10).

$$V_{BZ}(r) = z_1 z_2 e^2 \phi_{BZ}(r/a) / (r/a) \quad (II.10)$$

$$\phi_{BZ}(x) = 0,1818 e^{-3,2x} + 0,5099 e^{-0,9423x} + 0,2802 e^{-0,4029x} + 0,02817 e^{-0,2016x}$$

A figura II.1 dá uma idéia clara do escalonamento obtido pela constante de blindagem definida na eq. II.9, mostrando como ficaram agrupadas as curvas correspondentes às funções de blindagem dos 524 potenciais calculados (região escura). Esta figura também permite comparar  $\phi_{BZ}$  (que passa aproximadamente pelo centro do conjunto das funções de blindagens "realísticas") com as funções de blindagem correspondentes aos potenciais universais de natureza estatística mais empregados (14%).

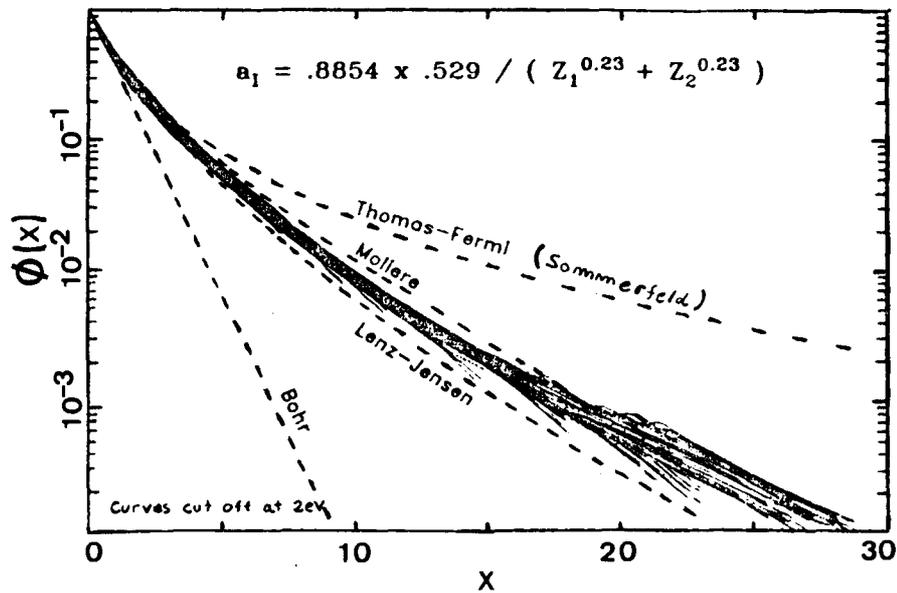


Fig. II.1 - Funções de blindagem  $\phi$  para os 500 potenciais realísticos escalonados em termos da constante de blindagem  $a_1$  definida na eq. II.9 (região escura), expressas em função da distancia reduzida  $x=r/a_1$ . Devido a sobreposição das curvas não se pode distinguir  $\phi_{Bohr}$ , que está localizada aproximadamente no centro da região escura. As curvas tracejadas correspondem aos potenciais estatísticos mais conhecidos /14/.

O potencial  $V_{Bohr}$  é o mais recente potencial universal proposto na literatura. Além disso, como mostra a fig. II.2, comparando  $\phi_{Bohr}$  com as funções de blindagem relacionadas com os potenciais universais mais conhecidos /15-18/,  $\phi_{Bohr}$  é a que melhor se ajusta a uma extensa compilação de potenciais empíricos /57/. Em termos de desvios quadráticos definidos como

$$f = \sum_i \left[ \frac{(\phi_{exp}(x_i) - \phi_{teor}(x_i)) / \phi_{teor}(x_i)}{\phi_{teor}(x_i)} \right]^2$$

os resultados são:  $f=232$  para o potencial de Mollere,  $f=142$  para Lenz-Jensen,  $f=7.1$  para Kr-C (potencial calculado para colisões entre átomos de Kr e C) e  $f=4,8$  para  $V_{Bohr}$ . Testar os limites de validade de  $V_{Bohr}$  tem, portanto, uma óbvia importância prática e, além disso, um significado mais

amplo. Devido ao melhor escalonamento obtido através do comprimento de blindagem definido em II.9, trata-se também de testar os limites de validade da idéia de escalonamento universal. Tais aspectos serão discutidos nos capítulos IV a VI.

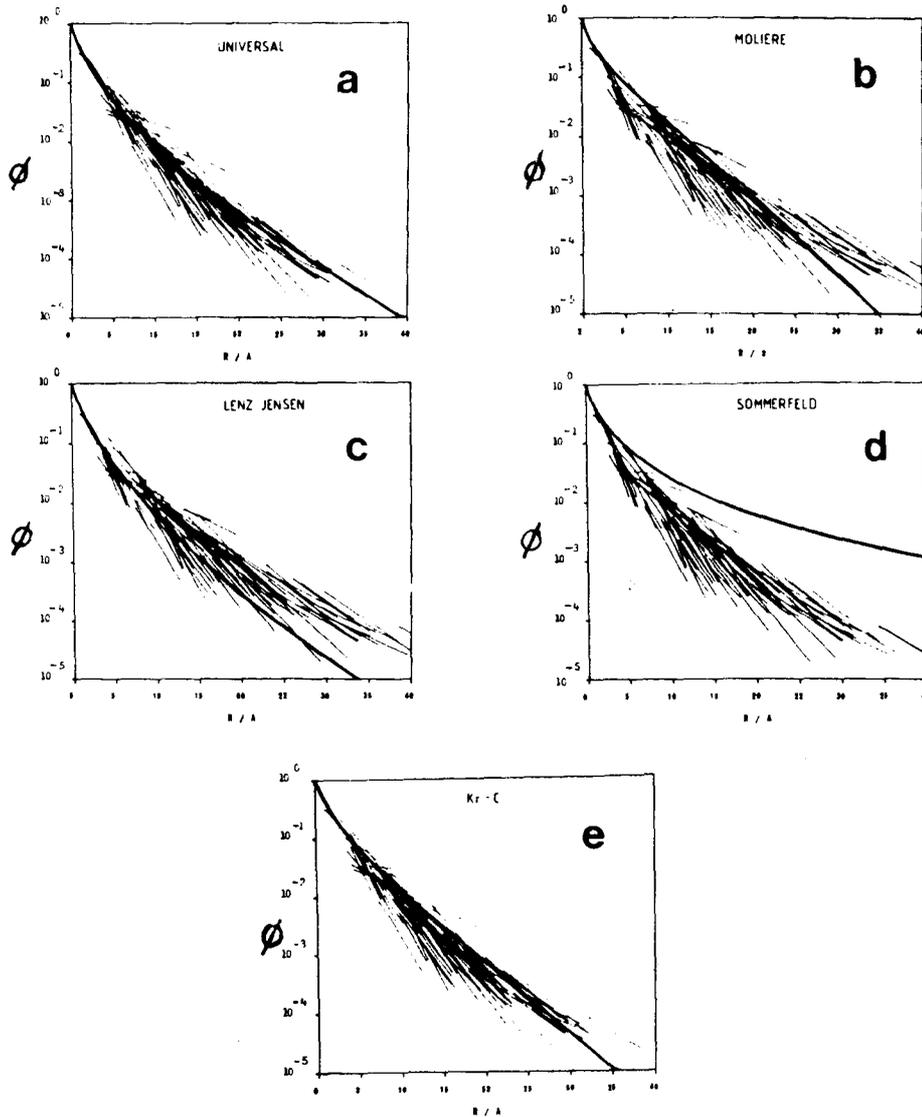


Fig. II.2 - Comparação entre as funções de blindagem derivadas de potenciais empíricos (curvas tracejadas) e as funções correspondentes aos potenciais universais de Biersack-Ziegler (a), Moliere (b), Lenz-Jensen (c), Sommerfeld (d), e o potencial realístico calculado para colisões atômicas entre Kr e C (e), representados por uma curva contínua (57%).

### III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL : Implantação e medidas do Perfil de Alcance dos ions implantados

Existem dois aspectos a serem considerados para que a situação experimental se aproxime das idealizações contidas nos cálculos de alcance. Primeiro, o meio no qual os ions são implantados deve ter estrutura amorfa e seu poder de freamento não pode apresentar modificações durante e após a implantação. Segundo, o perfil de alcance dos ions não deve se modificar por influência do processo de implantação (via pulverização da superfície por exemplo), das medidas de alcance ou devido a difusão das partículas implantadas. Neste capítulo descrevemos o preparo das amostras e o procedimento de medida do perfil de alcance. As soluções adotadas resultam de um compromisso entre a necessidade de satisfazer as idealizações teóricas, a sensibilidade dos instrumentos e da técnica de medida e os efeitos de modificação dos alvos sob bombardeamento de partículas.

#### III.1 - Os alvos de silício

Os alvos de silício utilizados no presente trabalho foram obtidos de lâminas monocristalinas orientadas na direção (100), tipo p, fabricadas pelo método Czochralski no

Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP. Tais lâminas são submetidas a polimento eletroquímico e apresentam baixíssimos níveis de impurezas (tipicamente da ordem de  $2 \times 10^{19}$  átomos/cm<sup>3</sup> de oxigênio e níveis bem menores para o dopante e demais impurezas /58/). A densidade atômica das lâminas é de  $5.0 \times 10^{22}$  átomos/cm<sup>3</sup>.

As amostras são submetidas a limpeza química para remoção de gorduras e demais contaminações superficiais seguindo padrões de microeletrônica. O procedimento utilizado para a limpeza das amostras está listado no apêndice I. Como resultado são obtidas superfícies limpas e com uma camada de de óxido estimada em torno de  $10 \text{ \AA}$  /59/.

Os alvos são amorfizados através de bombardeamento com Ar<sup>+</sup> utilizando-se pelo menos três energias e fluências diferentes, combinadas de modo a produzir uma camada amorfa de espessura bem maior que o alcance dos ions a serem implantados e mantendo a concentração de Ar na matriz de Si nos menores níveis possíveis. As fluências foram estimadas com base nos valores mínimos necessários para amorfizar Silício com feixe de Ar tabelados na ref. 60. Em todos os casos as fluências totais nunca ultrapassaram  $10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup> e as máximas concentrações de Ar não excederam a 0,2 at% . A densidade da camada amorfa é estimada em  $4.8 \times 10^{22}$  átomos/cm<sup>3</sup> /14/.

### III.2 - Implantações

As implantações foram executadas utilizando-se o implantador de ions ISEE 400 (High Voltage Engineering Europe 400) do Instituto de Física da UFRRS. Durante as irradiações, realizadas a temperatura ambiente, a pressão na câmara de alvos se manteve menor que  $5 \times 10^{-6}$  Torr e as intensidades de feixe próximas de  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para evitar um excessivo aquecimento das amostras.

Em alvos pré amorfizados obviamente não existe a possibilidade dos ions canalizarem (movimento de ions dentro de canais existentes entre os planos cristalinos /1/. Tais possibilidades de trajetórias não são levadas em conta nos cálculos de alcance via TRIM e FVGA. Contudo, como precaução adicional devido a dificuldade de amorfizar as camadas superficiais, as implantações foram feitas com uma inclinação de  $7^\circ$  entre a direção do feixe e a normal ao alvo. Como consequência, a probabilidade de canalização na direção (100) do monocristal de silício torna-se muito pequena.

Os ions foram implantados a diversas energias entre 10 keV (mínimo valor nominal do implantador) e um limite superior estabelecido em função da capacidade de separação, nas medidas de alcance via RBS (ver seção III.3), entre os sinais da matriz de Si e os do próprio ion. As fluências empregadas resultam de um compromisso entre a sensibilidade

da técnica de medidas, a erosão da superfície dos alvos (processo inerente ao bombardeamento) e a mudança de composição dos alvos resultante da concentração dos ions a uma certa profundidade. A tabela III.1 relaciona os principais parâmetros de implantação, bem como as concentrações e efeitos de erosão estimados para as implantações correspondentes aos limites do intervalo de energia estudado.

Tabela III.1 - Parâmetros de implantação e estimativas de modificação dos alvos.

Ion	limites de energia* keV	fluência* at./cm <sup>2</sup> x10 <sup>14</sup>	erosão sup.* H (**)	conc. pico* at % (***)
<sup>63</sup> Du	10 - 150	8 - 30	(4,1 - 16)	1,1 - 0,5
<sup>67</sup> Ga	10 - 350	8 - 50	(4,1 - 26)	1,4 -
<sup>72</sup> Br	10 - 150	8 - 30	(5,3 - 20)	1,6 - 0,75
<sup>80</sup> Hg	10 - 200	8 - 30	(5,3 - 20)	1,7 - 0,6
<sup>106</sup> Pd	10 - 350	8 - 30	(6,4 - 24)	2,1 - 0,5
<sup>120</sup> Ag	10 - 300	8 - 10	(7,5 - 17)	1,8 - 0,6
<sup>133</sup> Cs	10 - 380	8 - 40	(6,1 - 30)	1,7 - 0,8
<sup>153</sup> Eu	10 - 380	8 - 40	(8,0 - 38)	3,2 - 0,9
<sup>174</sup> Yb	10 - 380	8 - 40	(8,0 - 38)	2,1 - 1,15
<sup>197</sup> Au	15 - 390	6 - 40	(6,0 - 39)	1,0 - 0,95
<sup>207</sup> Pb	10 - 390	6 - 40	(6,0 - 39)	1,1 - 1,0

\* - valores correspondentes aos limites do intervalo de energia estudado.

\*\* - calculados com base nos coeficientes experimentais de erosão tabelados na ref. 61. Os valores entre parênteses correspondem a aproximações tomando-se o valor do coeficiente de erosão do elemento tabelado de número atômico mais próximo (em geral vizinhos). Em todos os casos a profundidade de erosão estimada é menor do que 5% do valor dos respectivos alcances projetados.

\*\*\* - concentração de dopantes no pico da distribuição gaussiana, cálculos com base em valores experimentais de largura do perfil longitudinal de alcance.

### III.3 - Medidas de perfil de alcance pela técnica de Retroespalhamento Rutherford ( RBS )

A técnica de RBS (Rutherford Backscattering) está amplamente descrita na ref. 62. Trata-se de uma técnica de análise composicional de camadas superficiais (tipicamente até 5000 Å), não destrutiva para a maioria dos materiais. A idéia central do método é a de analisar a energia cinética das partículas retroespalhadas por átomos do alvo, quando sobre este incide um feixe monoenergético de ions. Em geral usa-se partículas alfa ( $^4\text{He}^{++}$ ) com energias de centenas de keV até alguns Mev. Para tais energias o freamento nuclear das alfas pode ser desprezado e estatisticamente podemos garantir que as partículas do feixe de análise sofrem apenas uma colisão atômica, a que causa o retroespalhamento. Conhecendo o poder de freamento eletrônico do meio, a energia de incidência e a de saída das partículas retroespalhadas, determina-se, dentro de certos limites, com qual elemento e a que profundidade ocorreu cada colisão. Para alvos de Si a sensibilidade da técnica permite a detecção de impurezas uniformemente distribuidas com concentrações mínimas da ordem de 0,002 at % para elementos pesados como Bi e de 0,01 at % para elementos mais leves como Cu. Tratando-se de impurezas localizadas numa camada estreita são necessárias maiores concentrações de modo a garantir valores razoáveis à razão sinal/ruído. As fluências implantadas (tab. III.1) proporcionam concentrações

suficientemente altas possibilitando uma boa estatística nas contagens e uma alta razão sinal/ruído sem modificarem significativamente o poder de freamento dos alvos.

As medidas foram feitas empregando-se um feixe de 760 keV de  $\text{He}^{++}$  produzido no próprio implantador, com duas geometrias de incidência: a) feixe perpendicular à superfície dos alvos e b) feixe inclinado (geralmente a 70°) em relação à normal dos alvos, obtendo-se assim um aumento na resolução de profundidade das medidas. A análise energética das partículas retroespalhadas, num ângulo sólido de aproximadamente  $5 \times 10^{-3}$  sr, foi realizada por um detector de barreira de superfície de Silício posicionado a um ângulo de 20° em relação à direção do feixe e a 5,5 cm dos alvos. A influência de fatores como ângulo sólido finito e espalhamentos múltiplos podem ser desprezados na presente situação experimental. A fig. III.1 mostra espectros RBS típicos de medidas empregando as geometrias a e b. As inserções na fig. III.1 ilustram os esquemas de ambas as geometrias. Os sinais dos ions implantados possuem uma forma gaussiana podendo ser parametrizados em termos de sua centróide, largura a meia altura e área, que se relacionam respectivamente ao alcance projetado ( $R_p$ ), largura do perfil de alcance ( $\Delta R_p$ ) e fluência.

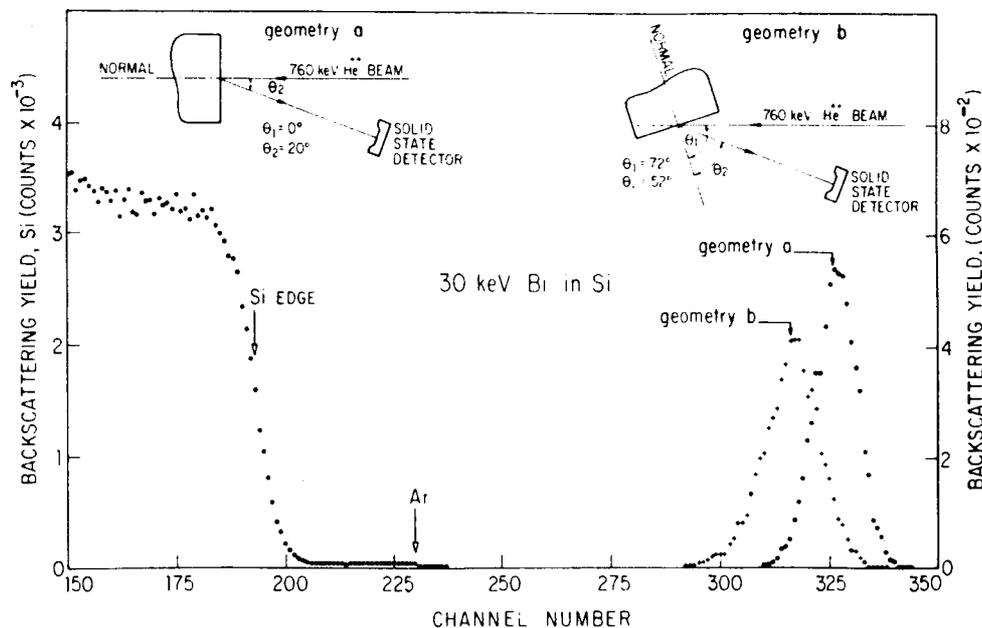


Fig. III.1 - espectro RBS obtido com um feixe de 760 keV de  $^4\text{He}^{++}$  incidindo sobre uma amostra de Si implantada com  $^{209}\text{Bi}$  a 30 keV. As inserções mostram os esquemas das geometrias de medida e os espectros correspondem as medidas feitas com as duas geometrias. A presença de átomos de Ar implantados durante a amorfização do alvo também pode ser identificada.

#### III.4 - Análise dos dados

Os espectros RBS foram analisados com o auxílio de um algoritmo de otimização de funções com base no critério de mínimos quadrados /63,64/. Este algoritmo emprega uma gaussiana, para representar a distribuição das partículas implantadas, e uma função erro complementar ponderada pela variação com a energia da seção eficaz de choque das alfas, descrevendo o sinal correspondente aos átomos da matriz de Si. A figura III.2 mostra um espectro RBS de uma amostra de Si implantada com 20 keV de  $^{153}\text{Eu}$ , ilustrando como as funções analíticas ajustam-se aos dados experimentais.

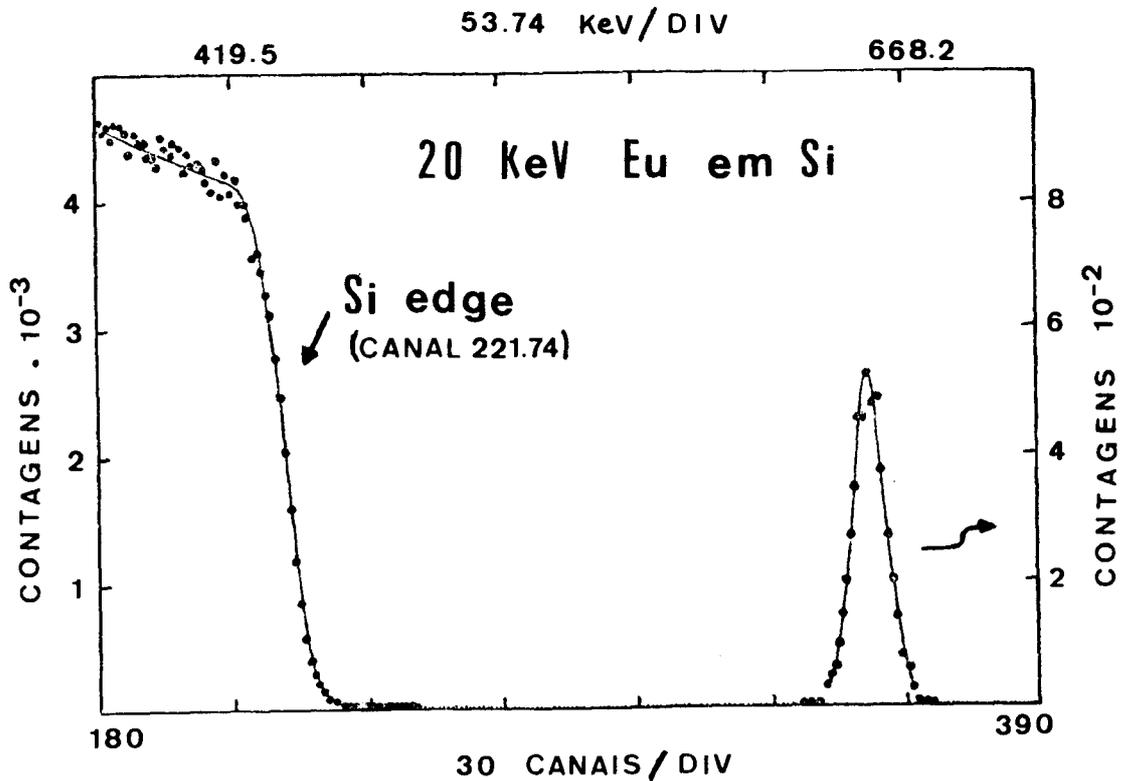


Fig. III.2 - espectro RBS obtido com feixe de 760 keV de  $\text{He}^{++}$  incidindo sobre uma amostra de Si implantada com  $^{152}\text{Eu}$  a 20 keV. A curva contínua representa a função analítica ajustada sobre os pontos experimentais. A escala superior corresponde a energia  $E(\text{keV})=1,79 \times \text{Canal} + 33,9$  e a inferior corresponde a canais.

A medida contínua da posição dos átomos da matriz de silício nos espectros RBS proporciona um monitoramento da estabilidade da eletrônica e do feixe de análise, bem como da resolução das medidas. A estabilidade é estudada em termos da posição da centróide da função, com complementar  $C_{\text{Si}}$  que corresponde ao sinal dos átomos de superfície da matriz (ver "Si edge" na fig. III.1 e 2). Os valores das medidas foram definidos como a máxima amplitude da dispersão dos valores de  $C_{\text{Si}}$ . A resolução do sistema de medidas (detector e eletrônica) é definida pelo desvio padrão  $\sigma_{\text{Si}}$  da dispersão dos pontos em torno de  $C_{\text{Si}}$  de filmes de Au utilizados como padrão na calibração em energia do sistema.

Neste sentido os valores de  $\sigma_{\text{cor}}$  da matriz de Si proporcionam um controle da resolução a cada medida.

Os sinais correspondentes aos íons implantados foram parametrizados pela centróide  $C_0$  e desvio padrão  $\sigma_0$  da gaussiana ajustada aos pontos experimentais. Como precaução adicional,  $C_0$  e  $\sigma_0$  também foram calculados diretamente a partir dos pontos experimentais. Este procedimento, além de testar a qualidade do ajuste da gaussiana, proporciona um monitoramento da assimetria dos pontos experimentais.

Numa segunda etapa, os  $C_0$  são convertidos em  $R_p$  com o emprego da "aproximação de superfície" /62/, que consiste em tomar o poder de freamento eletrônico das alfas como constante, igual a  $Se(E_0)$  durante o percurso de entrada ( $E_0$  é a energia de incidência), e igual a  $S_-(KE_0)$  durante o percurso de saída ( $K$  é o fator cinemático da colisão /62/). Nas presentes condições experimentais, os erros resultantes do emprego desta aproximação são menores que 0,5%. Assim, com base na eq. II.1 re-escrita como

$$R_p(E_0, E_1) = \int_{E_0}^{E_1} Y_p(E) / S_c(E) dE$$

tomando-se  $Y_p(E) = 1/\cos(\theta_1)$  como fator de projeção para o percurso de entrada e  $Y_p(E) = 1/\cos(\theta_2)$  para a saída ( $\theta_1$  e  $\theta_2$  estão ilustrados na fig. III.1), e com base nas aproximações descritas acima, é trivial deduzir a seguinte equação /62/ para o cálculo de  $R_p$ :

$$R_p = \left[ KE_0 - E(C_g) \right] / N \left[ \frac{K}{\cos(\theta_1)} S_e(E_0) + \frac{S_e(KE_0)}{\cos(\theta_2)} \right] .$$

onde  $E_0$ ,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  e  $K$  foram definidos acima,  $E(C_g)$  é a energia correspondente ao centro da gaussiana e  $S_e$  é o poder de freamento das alfas em Si (no presente caso os valores utilizados foram obtidos com o emprego da sub-rotina HESTOP explicada na ref. 14).

Por fim, a conversão de  $\sigma_g$  em  $\Delta R_p$  é realizada após a deconvolução dos dados experimentais impondo-se um padrão gaussiano para a resolução em energia do sistema de detecção e para a dispersão em energia das partículas alfa no Si ("straggling" eletrônico). O "straggling" eletrônico foi estimado em termos da teoria de Bohr /62/ corrigida pelo fator empírico igual a 0,5 /65/. Analiticamente temos:

$$\sigma^2 = \sigma_g^2 - \sigma_{resol}^2 - \sigma_{stragg}^2$$

$$\sigma_{stragg}^2 = 2\pi (z_1 e^2)^2 N z_2 R_p$$

$$\Delta R_p = \sigma / N \left[ \frac{K}{\cos(\theta_1)} S_e(E_0) + \frac{S_e(KE_0)}{\cos(\theta_2)} \right] .$$

### III.5 - Resultados

A resolução em energia das medidas foi tipicamente de 13 a 15 keV dependendo do detector empregado. Uma resolução em energia de 13 keV significa uma resolução em profundidade em torno de 195 Å para medidas na geometria "a" e de 95 Å na geometria "b" (ver fig. III.1). Tais valores impõem limitações nas medidas de  $\Delta R_p$  principalmente nas

energias de implantação mais baixas. No caso do Rp, contudo, como se trata da determinação da centróide de sinais simétricos, obtidos isoladamente, com boa estatística, alta razão sinal/ruído e com intensidades no pico maiores que o dobro da largura a meia altura, a precisão das medidas para as presentes condições experimentais depende mais fortemente de seus erros do que propriamente da resolução.

As principais fontes de erro estão relacionadas com instabilidades na eletrônica e no feixe de alfas e desalinhamentos principalmente para a geometria "b" (feixe incidindo sobre alvo inclinado). A estabilidade do feixe de alfas e da eletrônica são monitoradas pela posição de superfície dos átomos de Si como já foi descrito. Além disso, a eletrônica é testada monitorando-se a posição de um pulso externo injetado no pré-amplificador ligado ao detector. Como teste para possíveis desalinhamentos foram realizadas medidas tomadas com os mesmos ângulos definidos na geometria b porém no sentido oposto. A boa concordância entre os resultados de tais medidas atesta um bom alinhamento do sistema.

A tabela III.2 apresenta os resultados experimentais deste trabalho. Os valores relacionados na tabela correspondem a média dos resultados das diversas medidas realizadas para cada amostra. Tais resultados apresentam uma boa concordância entre si e possuem um erro estimado em torno de  $\pm 1,4$  nm.

MEDIDAS DE  $R_p$  e  $\Delta R_p$  PARA DIVERSOS IONS ( $29 \leq Z_i \leq 83$ ) EM SILICIO AMORFO  
 Os valores tabelados são dados em  $\text{\AA}$ ,  $\Delta R_p$  é dado entre parênteses e os erros são de  $\pm 14 \text{\AA}$  (ver texto)

IONS $R_p$	ENERGY (keV)																
	10	15	20	30	40	50	70	100	150	200	300	350	380	390			
63	168 (57)	170 (63)	225 (95)	276 (127)	356 (152)	444 (180)	560 (237)	793 (294)	1235 (487)								
Cu																	
69	115 (45)	160 (57)	194 (71)	267 (98)		401 (150)	531 (190)	705 (260)	1033	1373	2580						
Ga																	
79	120 (40)		183 (65)	251 (85)	315 (110)	355 (130)	445 (165)	600 (225)	1122								
Br																	
85	108 (37)	140 (46)	172 (54)	256 (74)		325 (118)	502 (170)	650 (230)	1310 (425)								
Rb																	
106	115 (31)		181 (46)	240 (68)		332 (108)	435 (140)	550 (185)	1020 (315)	1725 (500)							
Pd																	
120	105	150	210	210	285	285	525	945	1725								
$S_n$																	
133	85	137	188	188	270	270	445	785	1485								
Cs																	
153	144 (23)	177 (23)	194 (29)	247 (46)	286 (63)	318 (68)	395 (91)	496 (115)	855 (202)	1180 (296)	1420 (350)						
Eu																	
174	158 (30)		200 (43)	235 (51)	270 (64)	310 (84)	380 (92)	468 (126)	796 (220)	1110 (280)							
Yb																	
197	210 (50)	250 (54)			375 (84)	428 (103)	484 (130)	782* (198)	1100** (290)	1366 (335)							
Au																	
209	110 (42)	160 (.50)	198 (60)	245 (69)	270 (75)	425 (115)	570*** (150)										
Bi																	

\*Energy = 190 keV  
 \*\*Energy = 290 keV  
 \*\*\*Energy = 145 keV

#### IV - Comparação dos cálculos com os dados experimentais

Como foi dito na introdução, as medidas de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  foram realizadas com o objetivo de testar os resultados de previsões teóricas baseadas no novo potencial de interação de Biersack-Ziegler e no freamento eletrônico derivado semi-empiricamente da teoria de Brandt-Kitagawa. Trata-se de um conjunto de medidas sistemáticas abrangendo um intervalo de energias de implantação onde, para os elementos estudados, os poucos trabalhos experimentais existentes na literatura ou não apresentam uma sistemática consistente por não enfocarem o problema em questão, ou apresentam valores experimentais com grandes discrepâncias entre si. Comparações entre os nossos dados experimentais e dados existentes na literatura já foram apresentadas em publicações de vários dos resultados parciais deste trabalho /6-11/. Em termos gerais, os dados da literatura atestam a consistência de nossas medidas. Portanto, no texto a seguir, enfatizaremos apenas os nossos resultados, que estão listados na tabela III.2.

As figuras IV.1 e 2 mostram os resultados para íons de Ga e Pd implantados em matriz de silício. Os pontos representam os dados experimentais e as curvas correspondem aos valores calculados através dos programas TRIM e PRAL.

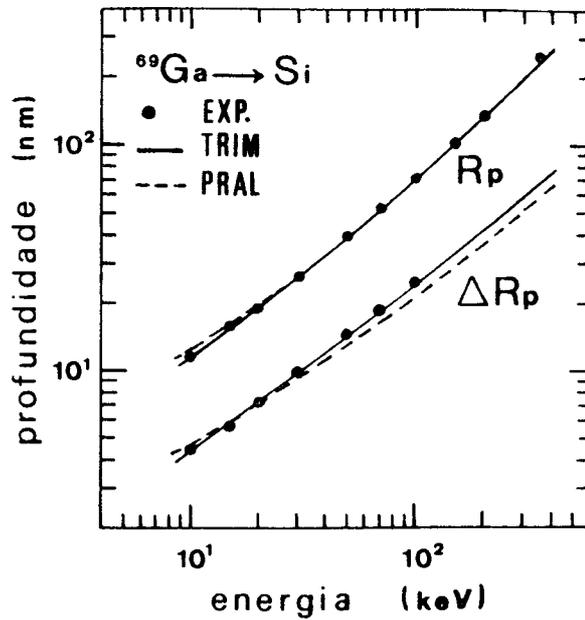


Fig. IV.1 - Comparação entre os resultados experimentais e os valores teóricos de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  para  $^{69}\text{Ga}$  implantado em Si a diversas energias entre 10 a 350 keV. A curva tracejada representa os valores calculados via PRAL e a curva contínua corresponde aos resultados do TRIM.

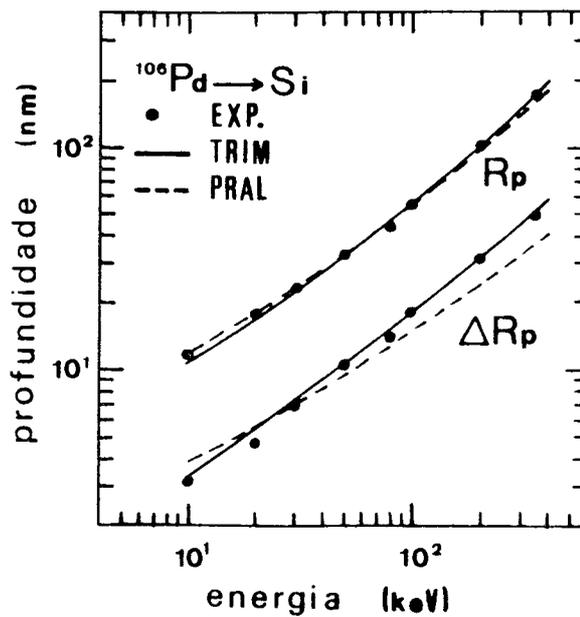


Fig. IV.2 - Comparação entre os resultados experimentais e os valores teóricos de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  para  $^{106}\text{Pd}$  implantado em Si a diversas energias entre 10 a 350 keV. A curva tracejada representa os valores calculados via PRAL e a curva contínua corresponde aos resultados do TRIM.

Estes são exemplos típicos onde as predições teóricas ajustam-se bem aos dados experimentais. As figuras também mostram que os valores calculados de  $R_p$  por ambos os programas apresentam boa concordância entre si. Para  $\Delta R_p$ , no entanto, os dados experimentais são melhor descritos pelo TRIM. Isto se deve a aproximação de pequenos ângulos e ao fato de serem desprezados os momentos de ordem maior que 2 para o freamento nuclear nos cálculos via PRAL /1/. O TRIM, por ser um programa de simulação de trajetórias, não possui tais aproximações.

Para íons como Eu e Yb (fig. IV.3 e 4) observa-se claramente que os cálculos subestimam os valores experimentais de  $R_p$  nas energias mais baixas. As barras verticais representam os erros das medidas, estimados em  $\pm 14$  Å (ver cap. III). No caso de Yb implantado a 10 keV, por exemplo, a diferença entre  $R_p^{\text{PRAL}}$  e  $R_p^{\text{TRIM}}$  é da ordem de 30%, correspondendo aproximadamente a 50 Å. Tais desvios decrescem com o aumento da energia, desaparecendo para energias superiores a 70 keV. Os valores calculados para  $\Delta R_p$ , contudo, ajustam-se razoavelmente aos dados experimentais (principalmente os do TRIM). Íons de Au implantados em silício (fig. IV.5) também apresentam desvios similares aos observados para Yb e Eu porém com maiores amplitudes. Para implantações de 15 keV, por exemplo, os desvios chegam ao redor de 60%. Além disso, neste caso os

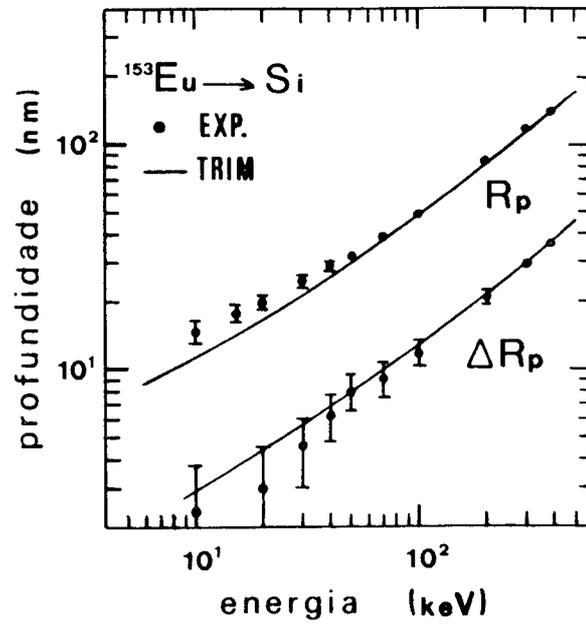


Fig. IV.3 - Comparação entre os resultados experimentais e os valores teóricos (obtidos via TRIM) de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  para  $^{153}\text{Eu}$  implantado em Si a diversas energias entre 10 a 300 keV. As barras de erro representam desvios de  $\pm 14 \text{ \AA}$ .

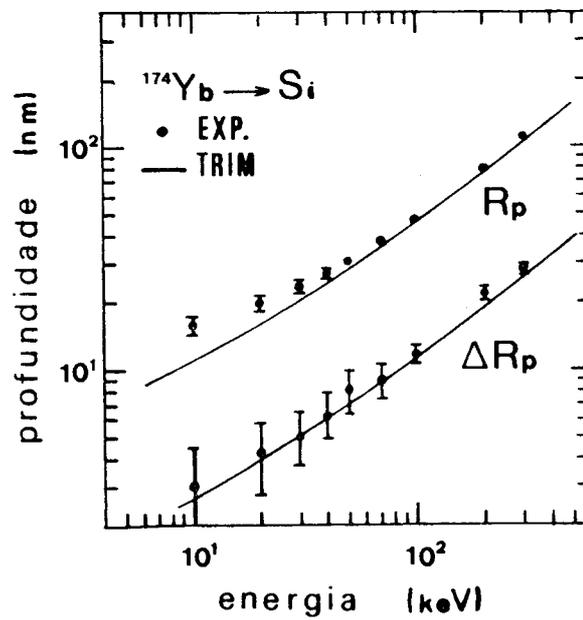


Fig. IV.4 - Comparação entre os resultados experimentais e os valores teóricos (obtidos via TRIM) de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  para  $^{174}\text{Yb}$  implantado em Si a diversas energias entre 10 a 300 keV. As barras de erro representam desvios de  $\pm 14 \text{ \AA}$ .

valores de  $\Delta R_p$  também são subestimados pelos cálculos apresentando diferenças em torno de 50% .

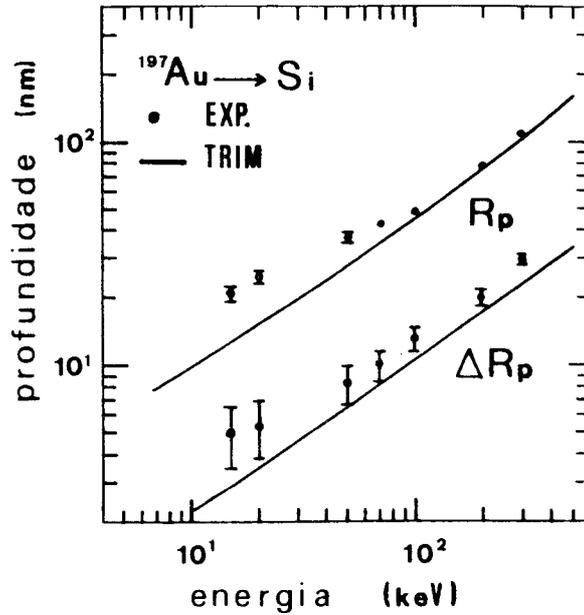


Fig. IV.5 - Comparação entre os resultados experimentais e os valores teóricos (obtidos via TRIM) de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  para  $^{197}\text{Au}$  implantado em  $\text{Si}$  a diversas energias entre 15 a 390 keV. As barras de erro representam desvios de  $\pm 14 \text{ \AA}$ .

A figura IV.6 resume a comparação entre medidas e cálculos para todos os dados da tabela III.2. A comparação é feita em termos da razão  $R_p^{\text{EXP}}/R_p^{\text{CAL}}$  em função da energia de implantação. Os pontos, com indicação do valor da energia em keV, correspondem aos casos nos quais os desvios possuem um comportamento sistemático como os mencionados acima para Au, Yb e Eu. As barras cobrem as regiões onde os valores de  $R_p^{\text{EXP}}/R_p^{\text{CAL}}$  se distribuem aleatoriamente não apresentando, portanto, dependência sistemática com a energia.

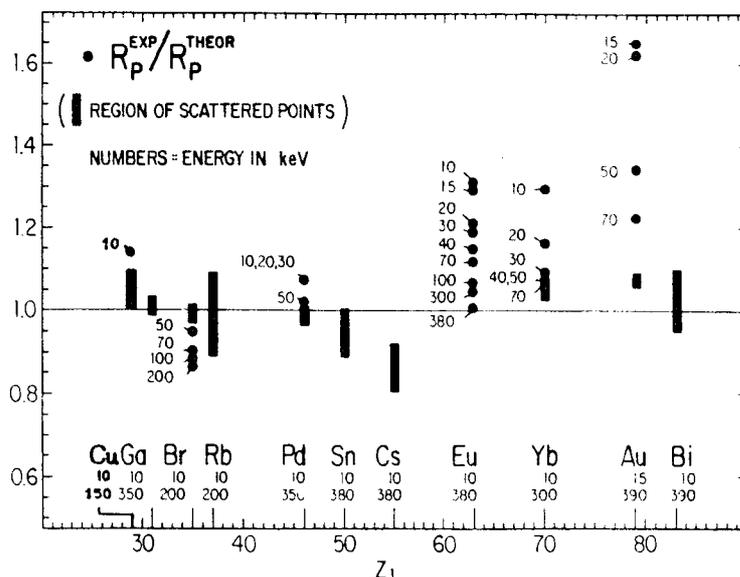


Fig. IV.6 - Razão entre valores experimentais e teóricos (obtidos via TRIM) de  $R_p$  como função do número atômico do íon implantado ( $Z_1$ ) e da energia de implantação (ver texto).

Os resultados descritos acima demonstram dois aspectos relativos ao emprego do potencial universal  $V_{EZ}$  e do freamento eletrônico descrito no capítulo II. Primeiro, para a maioria dos casos estudados obtém-se uma razoável concordância entre dados experimentais e teóricos tanto para  $R_p$  como para  $\Delta R_p$ . Segundo, existem situações que apresentam desvios significativos evidenciando que algumas peculiaridades das interações não foram corretamente avaliadas. Em termos dos alcances projetados os dados podem ser classificados em três grupos:

i) Cu, Ga, Rb, Pd, Sn e Bi, para os quais a razão entre os dados experimentais e teóricos é da ordem de  $1 \pm 0,1$  e não há evidência de desvios sistemáticos que dependam da energia.

ii) Au, Yb e Eu, que apresentam grandes desvios com valores de  $R_{p^{e+e}} > R_{p^{e+1e}}$  e cujas diferenças decrescem com o aumento da energia. Para energias acima de 100 keV a razão  $R_{p^{e+e}}/R_{p^{e+1e}}$  aproxima-se da unidade. Como, para baixas energias, o freamento eletrônico corresponde a uma pequena parcela do freamento total (<10%), desvios da ordem de 30 a 60% devem-se provavelmente a uma avaliação incorreta das interações nucleares descritas pelo potencial  $V_{BZ}$ .

iii) Cs e Br, para os quais os valores calculados são levemente superiores aos experimentais. No caso de Cs os desvios são de -15% em média. Para Br, apenas os pontos de alta energia (100 e 200 keV) apresentam desvios da ordem de -15%. O freamento eletrônico de Br a 200 keV, por exemplo, contribui com cerca de 36% do freamento total. Em tais casos uma boa parcela dos desvios pode resultar de erros na estimativa do freamento eletrônico.

No presente trabalho as diferenças entre os dados teóricos e experimentais serão analisadas em termos do freamento nuclear. Neste sentido é importante ressaltar os seguintes pontos. Primeiro, como mostra a figura IV.7, em termos da energia, as várias etapas do freamento dos íons contribuem com diferentes pesos para os valores finais de  $R_p$  e  $\Delta R_p$ . A figura exemplifica dois casos convenientes tratando-se de alvos de silício: íons de Bi ( $M_1 \gg M_2$ ) e íons de Si ( $M_1 = M_2$ ) a energias de incidência de 1,10 e 100 keV.

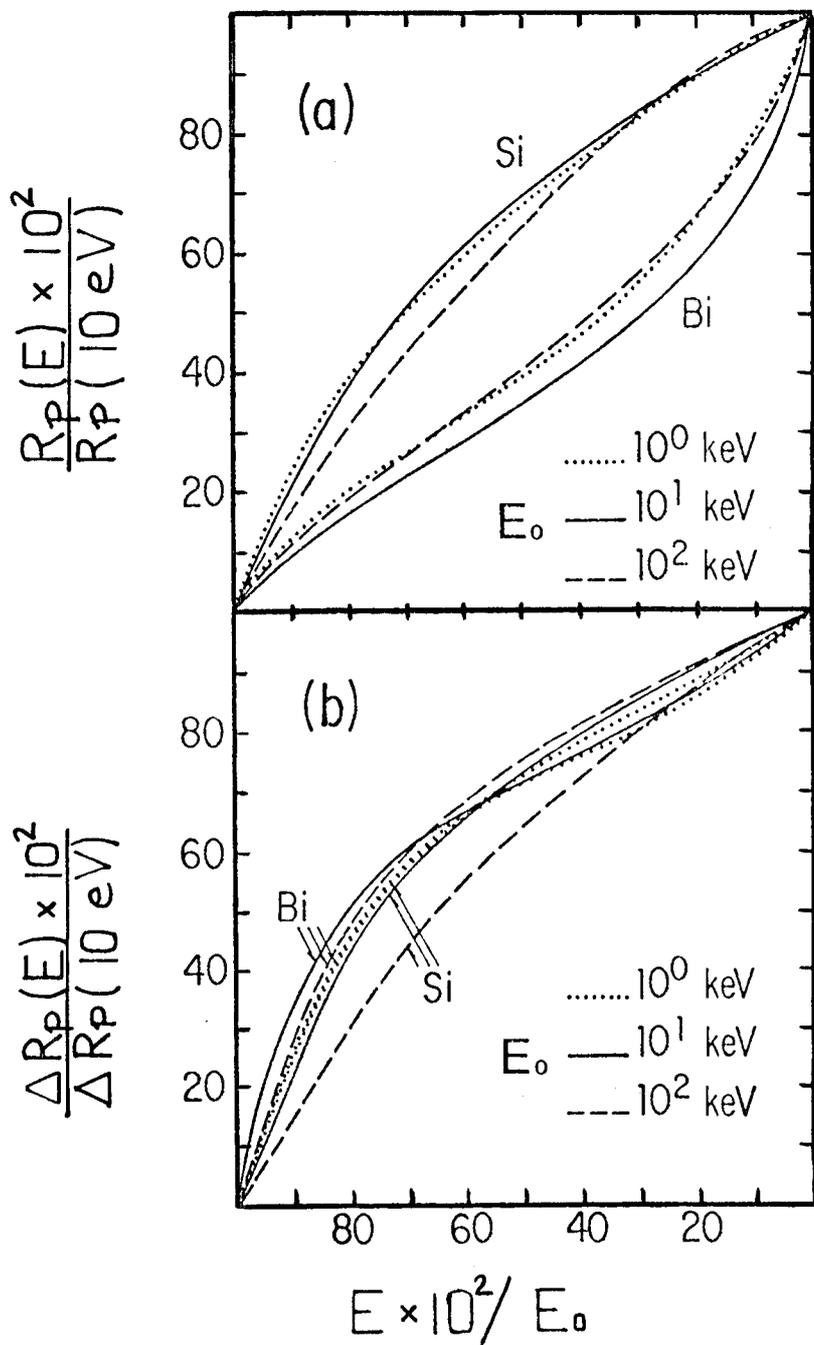


Fig. IV.7 - Contribuição das diversas etapas da perda de energia para os valores finais de  $R_p$  (a) e  $\Delta R_p$  (b). As curvas mostram a contribuição percentual para energias intermediárias  $E$  entre as energias de incidência  $E_0$  e a energia final fixada em 10 eV (ver texto).

Os dados foram obtidos com o auxílio do programa TRIM observando-se a evolução do perfil de implantação através da análise do mesmo a diversas energias entre os valores de incidência e uma energia final (tipicamente a 10 eV) na qual o movimento dos ions fica completamente aleatório, não contribuindo mais para os alcances. Assim, para ions pesados como Bi, observa-se que cerca de 50% do valor total de  $R_p$  resulta em média dos últimos 30% da energia inicial ainda disponível antes da parada dos projéteis. Isto se deve ao fato de que elementos pesados ( $M_1 \gg M_2$ ) desviam-se muito pouco da direção de incidência mesmo após centenas de colisões sucessivas. Em outras palavras, tais casos apresentam fatores de projeção muito próximos da unidade e aproximadamente independentes da energia. A contribuição das últimas etapas de energia para o alcance final deve-se a diminuição do poder de freamento nuclear sem que ocorra um crescimento do fator de projeção (ver eq. II.1). A figura também mostra que este efeito depende fracamente da energia e fortemente da relação entre as massas do ion e dos átomos que compõem o alvo. Para  $\Delta R_p$  (fig. IV.7b) a situação é diferente. Em todos os casos as últimas etapas de energia são menos importantes e não se evidencia alguma dependência com massa ou energia. A curva correspondente a ions de Si com energia inicial de 100 keV sai fora da sistemática pois neste caso ocorre uma grande contribuição de freamento

eletrônico durante as etapas iniciais do freamento dos projéteis.

O segundo ponto a colocar é que apenas uma região limitada do potencial interatômico descreve o freamento nuclear para uma dada energia. Colisões interatômicas frontais, por exemplo, proporcionam as maiores transferências de energia mas são eventos com seção eficaz de choque muito pequena. Por outro lado, colisões com grandes parâmetros de impacto são altamente prováveis, mas sua contribuição para  $S_n$  fica desprezível a medida que a energia transferida tende a zero (ver eq. II.2). Este comportamento é ilustrado na figura IV.8. As linhas cheias correspondem à distribuição da densidade de energia transferida para diversos valores de energia reduzida e graficadas em termos da distância de máxima aproximação  $R_0$  expressa em unidades reduzidas  $x=R_0/a$ , onde  $a$  é definido pela eq. II.9.

A densidade de energia transferida citada acima corresponde ao integrando do poder de freamento reduzido

$$S_m(\epsilon) = \int_0^{b_{max}} \epsilon \sin^2(\theta/2) 2 b db \quad (IV.1)$$

que se relaciona com  $S_n(E)$  como mostra a eq. II.8. Na expressão acima  $\epsilon$  é a energia reduzida (eq. II.6),  $\theta$  é o ângulo de espalhamento no sistema centro de massa e  $b=p/a$  é o parâmetro de impacto reduzido. As curvas foram calculadas

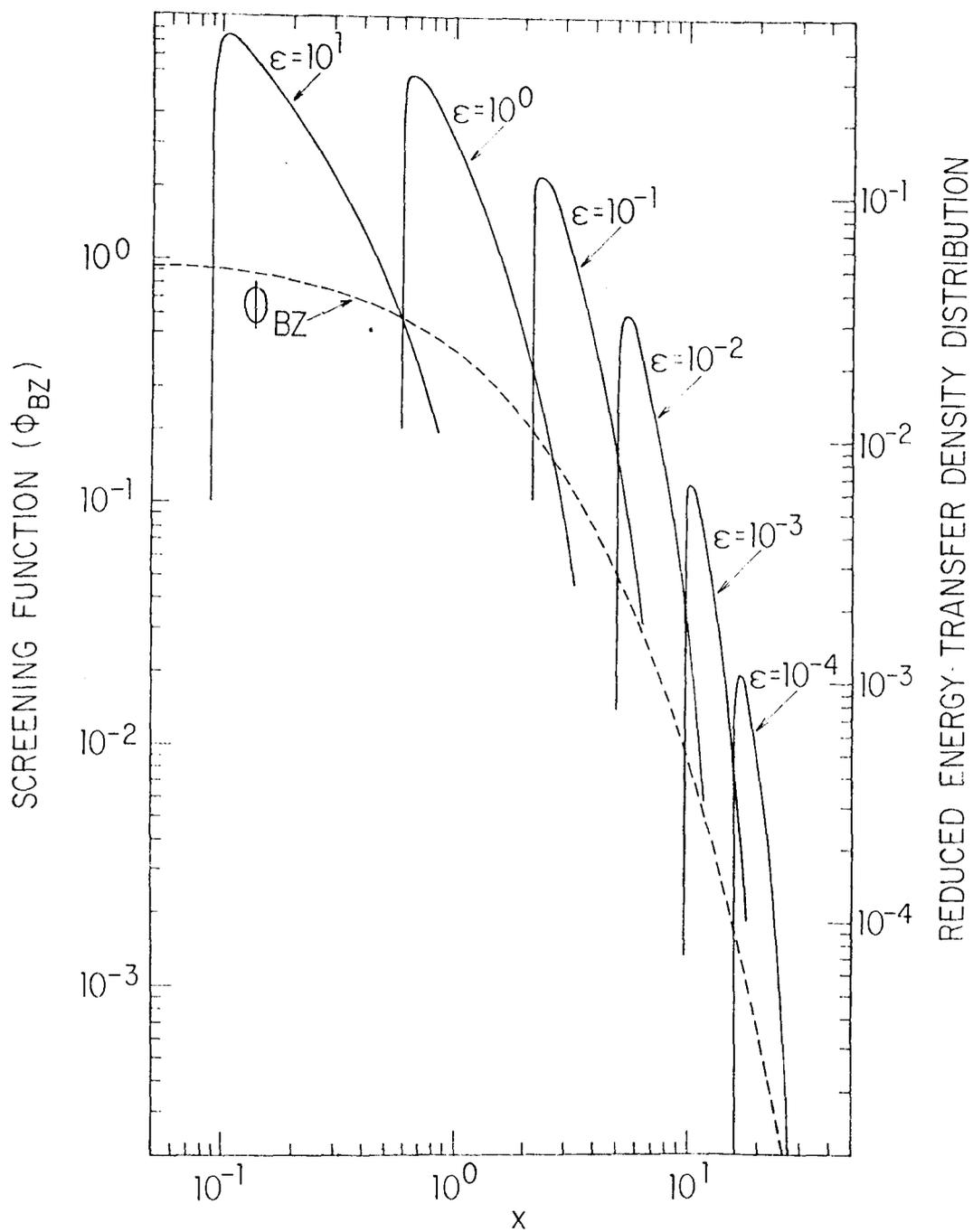


Fig. IV.9 - Distribuição da densidade de energia transferida para diversos valores de energia reduzida. O eixo das abcissas corresponde a  $x=R_0/a$ , onde  $R_0$  é a distância de máxima aproximação e  $a$  está definido na eq. II.9. A curva tracejada representa a função de blindagem  $\phi_{BZ}$ .

considerando-se o potencial  $V_{BZ}(x)$  através do algoritmo listado no apêndice II. Nestes cálculos, o ângulo de espalhamento  $\theta$  foi obtido numericamente integrando-se a eq. II.3 em termos da variável  $u=(1-R_0/R)^{1/2}$ , onde  $R$  é a distância interatômica e  $R_0$  é a distância de máxima aproximação, calculada iterativamente com base no método de Newton-Rapson. O algoritmo apresenta resultados precisos com erros menores do que 1%. Os erros foram definidos comparando-se os resultados numéricos com resultados analíticos para o potencial de Coulomb.

Na figura IV.8, portanto, os valores de  $x$  para os quais a densidade de energia transferida contribui significativamente na integral IV.1 também caracterizam a região do potencial de interação que influencia o resultado considerando todas as possíveis colisões para um dado valor de  $\xi$ . No sentido de melhor ilustrar tais regiões a figura mostra, em linha tracejada, a função de blindagem  $\phi(x)$  relacionada ao potencial  $V_{BZ}$ . Para um  $\xi=10^{-3}$ , por exemplo, as curvas mostram que a região "sensitiva" do potencial corresponde aproximadamente a  $10 < x < 18$ .

Por fim, um terceiro ponto a ser ressaltado é o de que os potenciais binários tomados como base para a construção de  $V_{BZ}$ , apesar do escalonamento, apresentam dispersões com amplitudes que aumentam com o crescimento de  $x$  (ver fig. II.1).

Os pontos colocados acima permitem uma análise qualitativa das discrepâncias entre medidas e cálculos. Observando que as últimas etapas da perda de energia de cada partícula contribuem significativamente para os valores finais de  $R_p$  (isto foi mostrado na fig. IV.7 para Bi em Si), podemos supor que desvios como os observados para Au, Yb e Eu sejam uma consequência de falhas no potencial universal ao descrever as interações de mais baixa energia. Esta hipótese pode explicar de maneira simples o aumento de amplitude dos desvios a medida em que a energia de implantação diminui, pois é óbvio que para menores energias de implantação as interações de baixas energias influenciam mais fortemente os valores de  $R_p$ . Por outro lado, como os valores finais de  $\Delta R_p$  dependem mais fracamente das últimas etapas de energia (isto também é mostrado na fig. IV.7), podemos entender porque se observa uma concordância razoável entre  $\Delta R_p^{Si}$  e  $\Delta R_p^{Au}$  em casos como os de Eu e Yb em Si (ver figs. IV.3 e 4), apesar de haver desvios significativos entre os respectivos alcances projetados. Esta idéia, no entanto, não explica as discordâncias em  $\Delta R_p$  observadas para Au e Bi em Si.

Em termos de  $R_p$ , os maiores desvios ocorrem para energias de implantação em torno de 10 keV que, para Au, Yb e Eu em Si, corresponde a energias reduzidas próximas a  $\epsilon=0,02$ . Sabemos que apenas uma região limitada do potencial descreve as interações para colisões a uma certa energia

(ver fig. IV.8). Assim, como as últimas etapas da perda de energia das partículas implantadas contribuem significativamente para os alcances, podemos estimar que as falhas do potencial interatômico  $V_{BZ}$  supostas acima se localizem na região que governa as colisões com energias correspondentes a  $\xi=0,001$ . Examinando a fig. IV.8, observa-se que a referida região do potencial corresponde aproximadamente a distâncias reduzidas no intervalo  $10 < x < 18$ . Para esta região do potencial, como já mencionamos, muitas das curvas correspondentes aos potenciais individuais começam a se afastar significativamente do comportamento médio representado por  $V_{BZ}$  (ver fig. II.1). Sob este aspecto parece óbvio existirem casos em que o potencial universal  $V_{BZ}$  não seja uma boa aproximação. Além disso, as figuras II.1 e 2 também mostram que, com o aumento da distância reduzida  $x$ , ou seja, a medida em que se vai para as regiões do potencial que descrevem as colisões de mais baixa energia, tanto os potenciais calculados como os empíricos tendem a se afastar de  $V_{BZ}$ . Tais fatos mostram que uma análise das contribuições efetivas das interações de baixas energias pode trazer um maior entendimento ao problema das discrepâncias entre medidas e cálculos. Esta questão será analisada quantitativamente nos próximos capítulos.

## V - Efeito $Z_1$ : oscilações de $R_p$ como função do elemento implantado

Em vários estudos sistemáticos /25-28/ os alcances de ions em substrato de silício amorfo foram analisados segundo o conceito de escalonamento universal proporcionado pelas variáveis reduzidas  $\rho - \epsilon$  definidas na seção II.4. Tais estudos mostram que, para implantações a uma mesma energia reduzida  $\epsilon$ , os valores de alcance projetado reduzido  $\rho_p$  apresentam oscilações como função do elemento implantado caracterizado por seu número atômico  $Z_1$ . Além disso, Besembacher et ali /25/, analisando o comportamento dos valores de  $\rho_p$  para ions de In e Xe como função de  $\epsilon$ , mostraram que as amplitudes das oscilações decrescem com o aumento da energia anulando-se para  $\epsilon \approx 0,1$  (120 keV). Mais recentemente, os resultados reportados na ref. 25 foram confirmados e ampliados por Berthold e Kalbitzer /27,28/. Para  $\epsilon = 1,5 \times 10^{-2}$ , por exemplo, os valores de  $\rho_p$  correspondentes a In e Xe implantados em Si diferem em cerca de 45% .

Como, para  $\epsilon < 0,1$ , o freamento eletrônico corresponde a uma pequena parcela do freamento total, as oscilações descritas acima podem ser diretamente relacionadas com peculiaridades das colisões atômicas via freamento nuclear. Outros casos de desvios em relação ao

escalonamento universal para colisões atômicas proposto por Firsov /51/ e Lindhard et ali /12c/ também são reportados na literatura /19,20,66,67/.

A idéia corrente é de que tais oscilações (efeito  $Z_1$ ) sejam uma manifestação da estrutura de camadas das distribuições eletrônicas dos elementos envolvidos na colisão. Em termos da fig. II.1, por exemplo, os efeitos de camada são parcialmente responsáveis pela dispersão entre os diferentes potenciais binários utilizados como base na determinação de  $V_{BZ}$ . Tais idéias motivaram vários autores /68-70/ a calcularem alcances de Ions em silício empregando potenciais calculados especificamente para os elementos em questão, os quais serão referidos como potenciais individuais ou realísticos (ver apêndice IV). A fig. V.1 mostra os resultados da ref. 68, onde dados de alcance para diversos elementos implantados em Si com energias correspondentes a  $\xi = 1,5 \cdot 10^{-2}$  são comparados com os valores calculados. Os círculos cheios correspondem aos dados experimentais os quais foram conectados por uma linha tracejada com a finalidade de ressaltar as oscilações. As cruzes correspondem aos valores teóricos obtidos com o emprego dos potenciais individuais e a curva cheia corresponde a alcances calculados com base no potencial universal de Lenz-Jensen /17/. Embora algumas das oscilações sejam reproduzidas pelos cálculos, os dados teóricos para  $Z_1 > 70$  claramente discordam dos experimentais. Todavia, como

os próprios autores comentam, tais cálculos podem apresentar distorções pois são baseados na aproximação de grandes ângulos introduzida por Lindhard et ali /12c/.

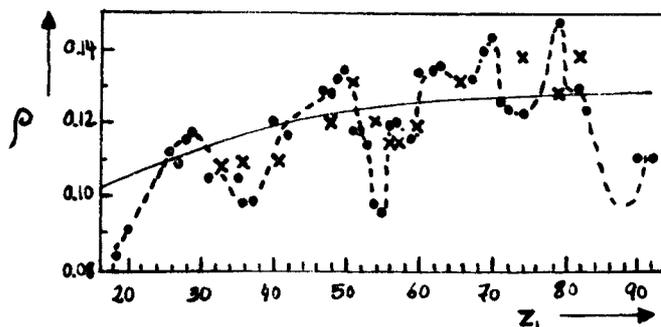


Fig. V.1 - Comparação entre dados experimentais (o) e valores calculados com o emprego de potenciais individuais (x) para diversos íons implantados em silício /68/. A curva tracejada apenas "guia" os olhos enfatizando as oscilações e a curva contínua corresponde a previsões baseadas no potencial universal de Lenz-Jensen /17/.

Cálculos sem aproximações também não proporcionam uma melhor descrição dos dados experimentais. Na figura V.2 mostramos uma comparação entre nossos dados experimentais de Au, Yb e Eu (círculos vazios) e as previsões teóricas de Burenkov et ali /70/ (círculos cheios). Tais cálculos são baseados na solução da equação de transporte para partículas energéticas em sólidos e consideram a solução exata das eqs. II.2 e 3, empregando potenciais interatômicos individuais derivados de potenciais atômicos tipo Green-Sellin-Zahor /71/. Uma comparação direta não é possível pois, nos cálculos, foram dados apenas os valores de alcance projetado reduzido normalizados aos valores para Pb ( $\rho_{p, ion} / \rho_{p, Pb}$ ). Contudo, para possibilitar a comparação (ver fig. V.2), os

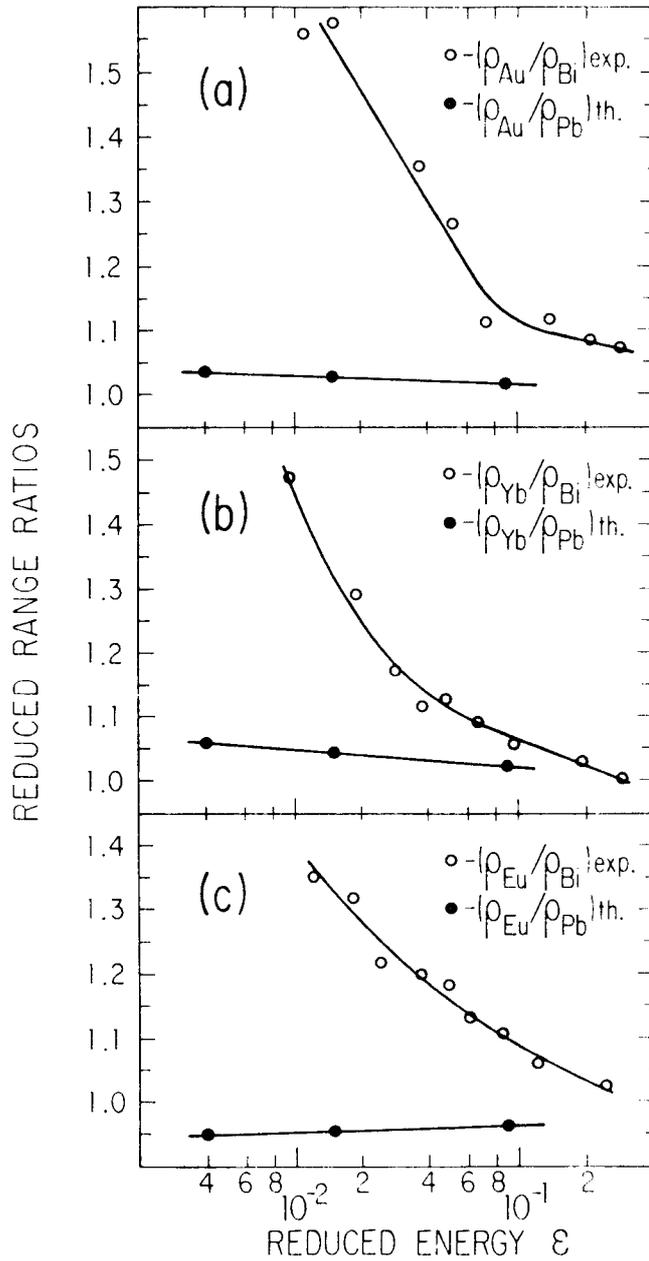


Fig. V.2 - Comparação entre nossos dados experimentais correspondentes a Eu, Yb e Au implantados em Si (círculos vazios) e os resultados das predições teóricas de Burenkov et ali /79/ (círculos cheios). As curvas contínuas apenas guiam os olhos.

nossos dados experimentais foram normalizados em termos dos valores experimentais de Bi (tab. III.2). Este procedimento se justifica pois, de acordo com os autores da ref. 70, a razão  $\rho_{p,Bi}/\rho_{p,Pb} = 1$  para todas as energias. Além da marcante diferença em amplitudes observada nos três casos, a predição sobre o comportamento dos desvios em função da energia possui uma tendência oposta a dos dados experimentais para Eu.

Por outro lado, empiricamente, foram observadas algumas correlações entre características dos elementos empregados como projéteis e as oscilações  $Z_1$ . Berthold e Kalbitzer /27,28/, por exemplo, mostraram que os desvios observados em alvos de Si apresentam uma nítida correlação com os volumes atômicos dos projéteis. Esta correlação está ilustrada na fig. V.3.

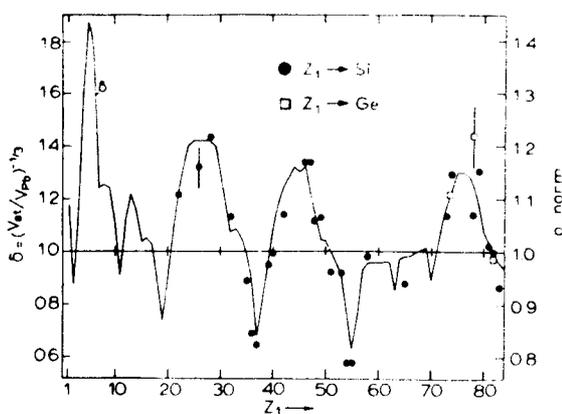


Fig. V.3 - Correlação empírica entre alcances reduzidos e volumes atômicos. Os pontos representam dados experimentais e a curva corresponde ao parâmetro  $\delta$  (ver texto).

Os pontos da fig. V.3 representam a razão  $\rho(Z_1)/\rho(\text{Pb})$ , onde  $\rho(Z_1)$  corresponde ao alcance total do elemento de número atômico  $Z_1$  implantado em Si a uma energia equivalente a  $\mathcal{E}=4 \times 10^{-5}$  e  $\rho(\text{Pb})$  é o correspondente alcance para íons de Pb. Os alcances totais foram obtidos a partir de dados experimentais de alcance projetado com o auxílio da aproximação prevista pelo formalismo de Lindhard et ali /12c/ que veremos mais adiante. A linha contínua representa o parâmetro  $\delta$ , definido como

$$\delta = (v(Z_1) / v(\text{Pb}))^{1/3}, \quad (\text{V.1})$$

onde  $v(Z_1)$  correspondente elemento de número atômico  $Z_1$ .

Os autores da ref. 28 também mostram que valores experimentais da seção eficaz de choque para colisões entre diversos íons com átomos de Xe, quando convertidos em alcances totais, correlacionam-se com o parâmetro  $\delta$  da mesma maneira que os dados descritos acima. Além disso, na ref. 66 é mostrado que medidas de poder de freamento de diversos íons em alvos de gasosos de  $\text{H}_2$  também apresentam oscilações que se correlacionam com o parâmetro  $\delta$ .

Mais ainda, com base no formalismo de Lindhard et ali /12/ para potenciais do tipo  $r^{-m}$ , Gupta e Bhattacharya /72/ formularam relações empíricas que dão bons resultados quantitativos para as oscilações  $Z_1$  observadas em alvos de Si. Para baixas energias ( $\mathcal{E} < 0,1$ ) e para sistemas íon-alvo

com massas atômicas  $M_1 > M_2$ , o formalismo de Lindhard et alii /12/ prevê alcances projetados reduzidos relacionados com alcances totais como

$$\rho = K e^{2/s} \quad (V.2)$$

$$\rho_p = \rho / (1 + s^2 (M_1/M_2) / 4 (2s - 1)) \quad (V.3)$$

onde  $K$  é uma constante dependente de  $s$  e a razão  $\rho_p / \rho$  corresponde ao fator de projeção referido na eq. II.1. As relações empíricas de Gupta e Bhattacharya foram obtidas através de uma parametrização de  $K$  e  $s$  como

$$K = a(s-1)(bs^{-1}-1) \quad e \quad (V.4)$$

$$s = 2 / (1 + c \ln \epsilon) \quad , \quad (V.5)$$

onde  $a=1,6$  e  $b=5,116$  foram determinados de modo a que  $\rho$  (eq. V.2) coincida com a relação empírica de Kalbitzer-Oetzmann /22/, e onde  $C$ , definido como

$$C = 0,0523 + 0,0078 D_1 \quad (D_1 > D_{Si}) \quad e \quad (V.6a)$$

$$C = 0,1064 - 0,0030 D_1 \quad (D_1 \leq D_{Si}) \quad , \quad (V.6b)$$

emprega a densidade de fase sólida  $D$  dos elementos considerados como projéteis, expressa em  $\text{at.cm}^{-3}$ , para empiricamente ajustar as amplitudes das oscilações  $Z_1$ . Segundo os autores da ref. 72, como as densidades de fase sólida dos elementos são resultantes de um equilíbrio entre forças interatômicas de coesão e repulsão, os valores de  $D_1$

devem refletir no potencial interatômico íon-átomo alvo as características peculiares de cada projétil. A figura V.4 mostra a comparação entre nossos dados experimentais com resultados dos cálculos descritos acima. As barras achuriadas cobrem a região em que os pontos correspondendo a razão  $R_p^{EXP}/R_p^{Gupta}$  se localizam e as barras e pontos escuros reproduzem a fig. IV.6, onde os mesmos dados experimentais foram comparados com predições baseadas no potencial universal  $V_{BZ}$ . Os novos cálculos proporcionam desvios menores para casos como os de Au, Yb e Eu, porém aumentam significativamente a dispersão para outros elementos como Ga, Pd, Sn e Bi.

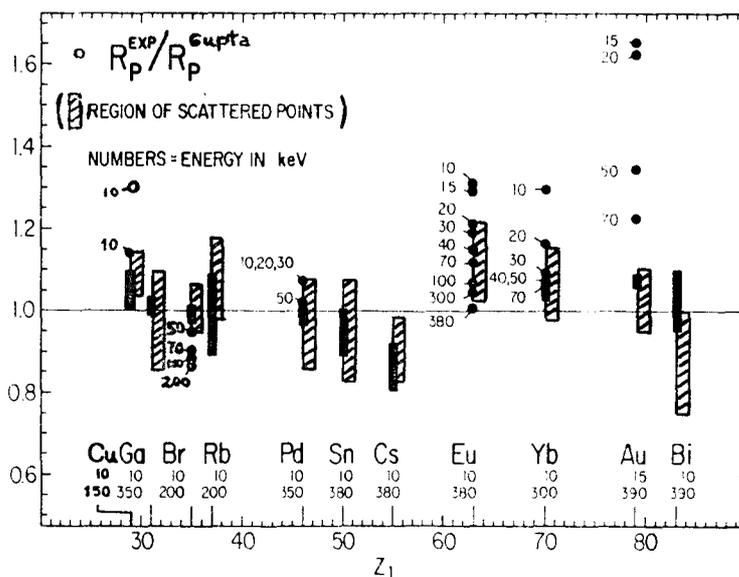


Fig. V.4 - Comparação entre nossos dados experimentais e as predições empíricas de Gupta e Bhattacharya /72/. As barras achuriadas representam a região onde se localizam os pontos da razão  $R_p^{EXP}/R_p^{Gupta}$ . As barras e pontos escuros reproduzem a fig. IV.6 que mostra a razão entre nossos dados experimentais e as predições baseadas no potencial  $V_{BZ}$ .

Os fatos comentados acima permitem tecer algumas conclusões sobre o problema dos desvios entre os dados experimentais e as predições teóricas discutidos no cap. IV. Primeiro, o intervalo de energia reduzida e o comportamento dos desvios em função da energia para os casos de Au, Yb e Eu são análogos aos observados para o par In e Xe reportado nas refs. 25, 27 e 28. Neste sentido as discordâncias entre medidas e cálculos discutidas no cap. IV podem ser caracterizadas como uma consequência do "efeito  $Z_1$ " que, por sua vez, é entendido como uma manifestação mais geral de peculiaridades das colisões atômicas. Segundo, o emprego de potenciais interatômicos calculados especificamente considerando os elementos envolvidos nas colisões não proporcionam uma descrição adequada do fenômeno (ver figs. V.1 e 2). Terceiro, as correlações empíricas com base em volumes atômicos ou densidades, que proporcionam uma descrição qualitativa e até mesmo quantitativa das oscilações  $Z_1$  (ver figs. V.3 e 4), não fornecem uma descrição fenomenológica clara sobre as interações fundamentais que ocasionam o freamento, resultando nos valores medidos de alcances. Concluimos, portanto, que não existe na literatura teorias capazes de reproduzir, a partir de primeiros princípios, os dados experimentais apresentados neste texto.

## VI - Análise dos resultados

### VI.1 - Aproximação de corte de potenciais

As comparações entre os dados experimentais e as predições teóricas realizadas nos capítulos IV e V demonstraram claramente que certas peculiaridades das colisões atômicas, além de não poderem ser descritas em termos de um potencial universal como  $V_{RZ}$ , também não são adequadamente computadas por meio de potenciais individuais ditos "realistas". Contudo, como mostra a fig. VI.1c, os valores de  $R_p$  calculados com base em  $V_{RZ}$  concordam razoavelmente com a maior parte dos pontos experimentais dentro de  $\pm 10\%$ . Esta figura ilustra a comparação entre os valores medidos (fig. VI.1a) e os valores teóricos (obtidos via PRAL - fig. VI.1b) analisados a luz do escalonamento proporcionado pelas coordenadas reduzidas  $\rho - \epsilon$  (ver eqs. II.6, 7 e 9). Os dados experimentais mostram uma nítida tendência para um comportamento universal a altas energias e para um desdobramento em ramos individuais a baixos valores de  $\epsilon$ . Uma parte da dispersão dos pontos deve-se aos diferentes fatores de projeção de cada combinação ion-átomo alvo (ver eq. II.1). A equação V.3 dá uma idéia de como os fatores de projeção podem depender do potencial interatômico e das massas do projétil e do alvo. Em termos de alcances, a

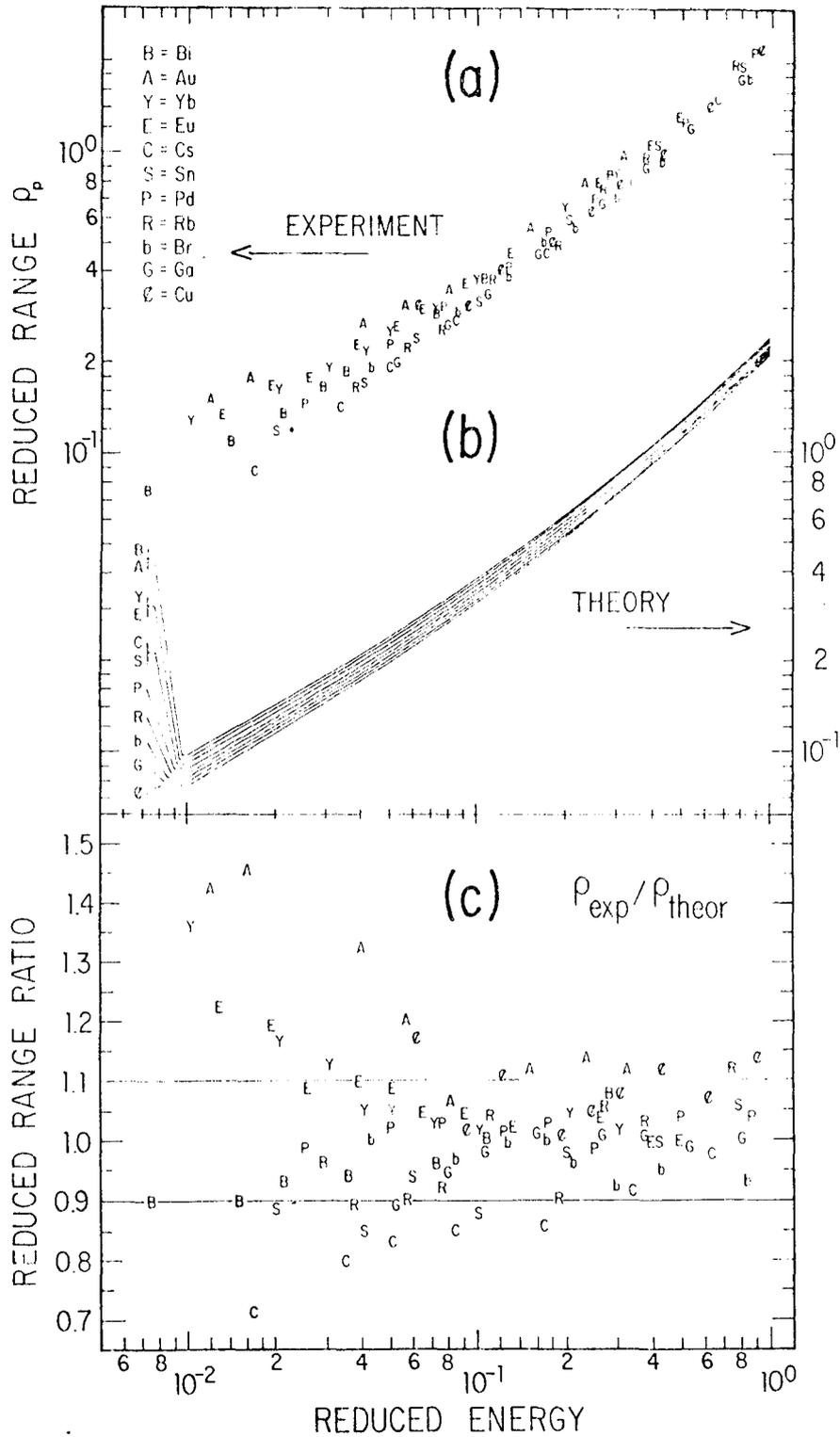


Fig. VI.1 - a) os dados experimentais do presente trabalho (tab. III.2) expressos em termos das coordenadas  $\rho$  e  $\xi$  (ver texto); b) correspondentes predições teóricas obtidas via PRAL; c) razão entre os dados experimentais e teóricos apresentados em a e b.

dispersão das curvas teóricas apresentadas na fig. VI.1b ilustra como os valores de  $\rho(\xi)$  dependem dos fatores de projeção através da massa dos projéteis. Para um dado  $\xi$  e para um mesmo alvo, por exemplo, o afastamento em relação a direção de incidência será menor para projéteis pesados do que para projéteis mais leves. Isto quer dizer que projéteis pesados possuem fatores de projeção mais altos e, conseqüentemente, apresentarão alcances reduzidos  $\rho_p$  mais elevados. Assim, na fig. VI.1b, as curvas correspondentes a elementos pesados como Bi e Au e as de elementos leves como Cu e Ga aparecem, respectivamente, como delimitantes superior e inferior da dispersão das curvas. A razão  $\rho_p^{exp} / \rho_p^{calc}$  (fig. VI.1c) apresenta, portanto, o comportamento relativo entre os dados experimentais e os teóricos de forma independente dos fatores de projeção. Neste caso, em termos da energia reduzida  $\xi$ , podemos observar nitidamente dois regimes de energia: para  $\xi > 6 \times 10^{-2}$ , onde as predições teóricas concordam em torno de  $\pm 10\%$  com os dados experimentais e, para  $\xi < 6 \times 10^{-2}$ , onde ocorrem as grandes discrepâncias entre medidas e cálculos.

Para estudar tais discrepâncias se faz necessário examinar as hipóteses e aproximações empregadas nos cálculos de potencial. Todavia, de posse do presente conjunto de dados experimentais, podemos abordar o problema de outra maneira. Vamos tomar o potencial  $V_{Bz}$  como representativo de todos os potenciais individuais e supor que os desvios sejam

ocasionados por "problemas nas interações de baixas energias". A idéia a seguir será a de tentar determinar quais são as regiões do potencial que descrevem as interações de baixas energias responsáveis pelos desvios, objetivando fornecer subsídios para um questionamento dos modelos de cálculo de potencial.

Em primeiro lugar, cabe lembrar que  $V_{BZ}$  foi desenvolvido exatamente com o propósito de representar todos os potenciais individuais tendo por base o escalonamento de potenciais obtido através do comprimento de blindagem descrito pela eq. II.9. Aliás, a fig. VI.1c evidencia que para interações correspondentes a  $\epsilon > 6 \times 10^{-2} V_{BZ}$  é de fato representativo. Além disso, empregando  $V_{BZ}$  como base para analisar os dados, ganhamos em simplificação nos cálculos, pois a partir de um potencial universal obtém-se um poder de freamento nuclear reduzido ( $d\epsilon/d\rho$ ) também de caráter universal. Por outro lado, o emprego de potenciais individuais tornaria os cálculos bem mais trabalhosos e, como vimos no cap. V, não proporciona melhoras significativas na descrição dos dados experimentais.

Em segundo lugar, como vimos no cap. IV, cabe ressaltar que a idéia de atribuir a "problemas nas interações de baixas energias" o fato de haverem desvios como os observados na fig. VI.1c é, de certo modo, óbvia - a amplitude dos desvios aumenta a medida que a energia de

implantação diminui, ou seja, a medida que as interações a energias mais baixas contribuem mais fortemente para os alcances - mas carece de uma avaliação quantitativa da qual trataremos a seguir. Podemos observar na fig. IV.8 quais são as regiões de potencial que governam as interações como função da energia reduzida  $\xi$ . Para o presente conjunto de dados experimentais, as grandes discrepâncias com a teoria ocorrem para energias de implantação correspondentes a  $10^{-2} < \xi < 6 \times 10^{-2}$ . Levando em conta que as últimas etapas do freamento podem contribuir significativamente para os alcances projetados (isto foi mostrado na fig. IV.7 para o caso de Bi), podemos dizer que colisões a energias correspondentes a  $\xi \approx 10^{-2}$  ainda são importantes a ponto de serem levadas em conta. No entanto, colisões a energias menores não devem contribuir para os valores de  $R_p$ . Logo, examinando a fig. IV.8, podemos concluir que para os presentes casos a região do potencial correspondente a  $x < 18$  deve descrever todas as colisões que efetivamente influenciam os alcances.

Para testar a hipótese feita acima, de que as interações descritas por  $V_{BZ}$  correspondentes a  $x > 18$  não contribuem significativamente para os alcances quando as implantações são realizadas a  $\xi > 10^{-2}$ , foram calculados novos valores de  $R_p$  considerando uma limitação no alcance de  $V_{BZ}$  até  $x=18$ . Em outras palavras, definimos um novo potencial, a ser referido como  $V_{BZ}^{\xi}$ , que assume os seguintes valores:

$V_{BZ}(x < x_{max}) = V_{BZ}(x)$  e  $V_{BZ}(x > x_{max}) = 0$  onde  $x_{max} = 18$ . Com base neste potencial calculamos um novo poder de freamento nuclear reduzido integrando as eqs. II.2 e 3 e supondo colisões de esfera rígida para as situações em que a energia cinética da partícula incidente seja menor que  $V_{BZ}(x_{max})$ . Parte dos cálculos já foi explicada em conexão com a determinação das regiões de potencial que descrevem as colisões para uma dada energia (ver cap. IV). O algoritmo empregado nestes cálculos encontra-se listado no apêndice II e os alcances projetados foram obtidos via PRAL. Como resultado geral, para todos os elementos listados na tab. II.1 e para energias reduzidas  $\epsilon > 4 \times 10^{-3}$ , supondo  $x_{max} = 18$  não foram detectadas diferenças entre os valores de  $R_p$  resultantes tanto do emprego de  $V_{BZ}$  como de  $V_{BZ}$ . Para o caso de Rb, por exemplo, mesmo cortando o potencial em  $x_{max} = 16.5$  os efeitos do corte são muito pequenos. A figura VI.2 ilustra este ponto. A curva tracejada corresponde aos valores de  $R_p$  calculados com o emprego de  $V_{BZ}$  e encontra-se praticamente sobreposta aos valores obtidos sem o corte de potencial.

Por outro lado, esta mesma abordagem também permite determinar quais são as regiões do potencial que descrevem as interações de mais baixas energia porém capazes de influenciar significativamente nos valores de  $R_p$ . Para descrever os grandes desvios como os observados para Eu, Yb e Au são necessários cortes bem maiores no potencial.

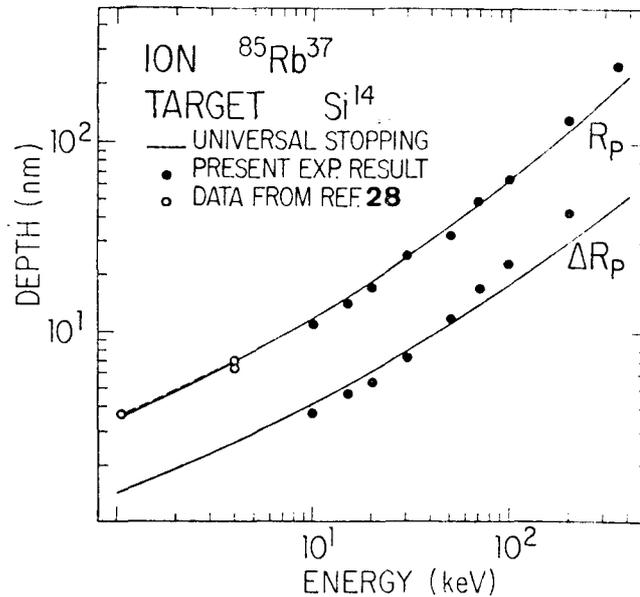


Fig. VI.2 - Comparação entre medidas e cálculos de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  para  $^{85}\text{Rb}$  implantado a diversas energias entre 10 a 350 keV em matriz de Si. A curva tracejada corresponde aos resultados decorrentes de um corte no potencial  $V_{BZ}$  considerando  $x_{\text{max}}=16.5$  (ver texto).

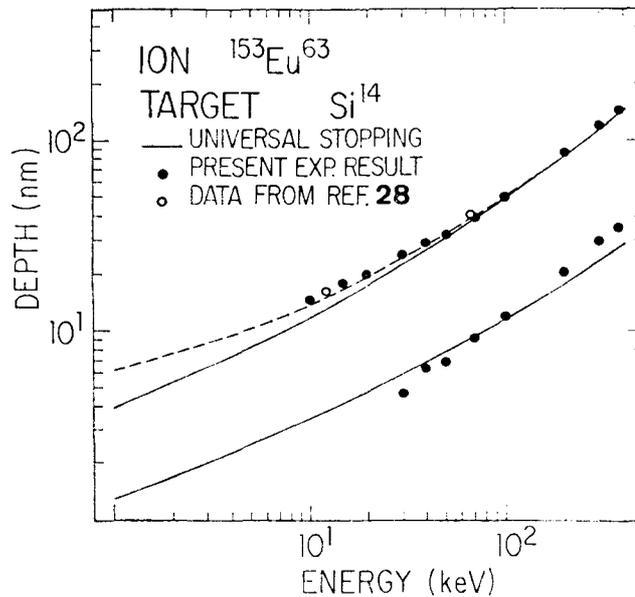


Fig. VI.3 - Comparação entre medidas e cálculos de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  para  $^{153}\text{Eu}$  implantado a diversas energias entre 10 a 350 keV em matriz de Si. A curva tracejada corresponde aos resultados decorrentes de um corte no potencial  $V_{BZ}$  considerando  $x_{\text{max}}=12$  (ver texto).

A curva tracejada na fig. VI.3 mostra o resultado de um corte a  $X_{max}=12$  para Eu em Si. Neste caso, além de determinarmos qual a região de  $V_{BZ}$  que define as interações de baixas energias sensíveis aos desvios, podemos observar que simulando uma diminuição no valor de tais interações é possível descrever coerentemente todos os pontos experimentais. O mesmo procedimento também proporciona resultados similares para Yb e Au.

Analisando as regiões do potencial no sentido de obter o melhor ajuste entre os dados experimentais e teóricos para os casos citados acima, encontramos uma correlação entre os valores de  $X_{max}$  e as distâncias interatômicas correspondentes a soma dos raios iônicos dos elementos envolvidos na colisão. Esta observação sugere uma generalização do emprego de  $V_{BZ}$  utilizando-se os raios iônicos dos elementos como parâmetro empírico. Com efeito, aplicando tal procedimento foram calculados novos valores de  $R_p$  para todos os elementos listados na tab. II.1. Os valores de  $X_{max}$  foram obtidos a partir dos raios iônicos listados na ref. 73 (ver apêndice III), tomando-se os valores correspondentes aos estados de maior valência até +4 para os íons implantados e o raio iônico do estado +4 para os átomos de Si. Para Br, como apenas as valências +5 e +7 estão tabeladas, tomamos o raio iônico correspondente ao estado +5 por ser o mais próximo de 4. A fig. VI.4 mostra os resultados gerais destes cálculos. Comparando-a com a fig.

VI.1c nota-se claramente que os pontos de baixa energia correspondentes aos íons de Au, Eu e Yb apresentam uma melhor concordância com os dados experimentais enquanto os outros pontos permanecem aproximadamente os mesmos. A escolha de raios iônicos correspondentes a estados de valência em torno de +4 foi feita porque constatamos que estas são as valências que proporcionam as melhores concordâncias com os dados experimentais.

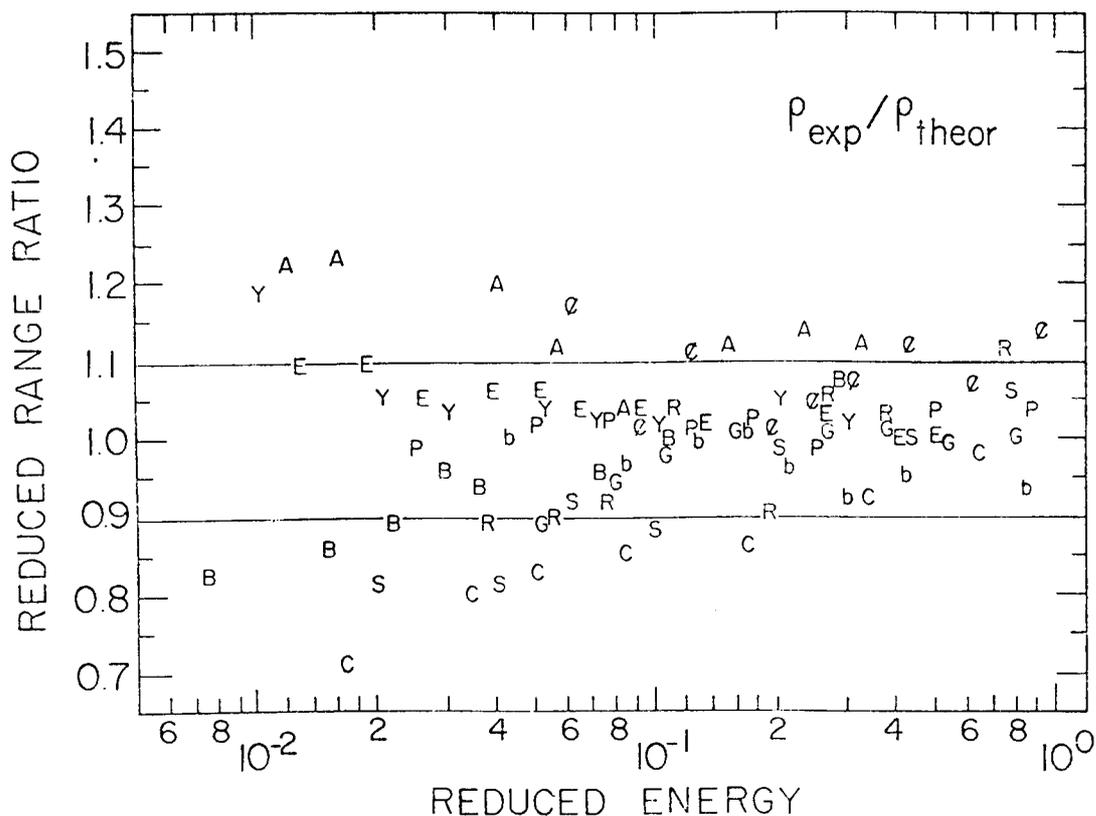


Fig. VI.4 - Razão entre os dados experimentais listados na tab. III.2 e os alcancas reduzidos calculados com base na aproximação  $V_{Bz}$  (cortes no potencial  $V_{Bz}$  segundo o critério de raios iônicos). Estes cálculos apresentam melhor concordância com os dados experimentais do que as previsões com base em  $V_{Bz}$  (comparar com fig. VI.1c).

Mais ainda, os cálculos baseados em  $V_{8z}^{\xi}$  considerando cortes determinados pela soma dos raios iônicos dos elementos também foram comparados com as medidas realizadas pelos grupos de Aarhus e Heidelberg (refs. 25, 27 e 28). A fig. VI.5 mostra os resultados obtidos. Os círculos cheios e vazios representam os valores experimentais de  $R_p$  de diversos elementos, caracterizados por seu número atômico  $Z_1$ , implantados em silício a energias correspondentes a  $\xi=0,015$  e  $\xi=0,004$  respectivamente. As curvas da fig. VI.5a mostram os resultados teóricos considerando o emprego de  $V_{Bz}$  (curvas contínuas) e de  $V_{8z}^{\xi}$  (curvas tracejadas) como base para o cálculo do poder de freamento nuclear. É óbvio que os cálculos baseados em  $V_{8z}^{\xi}$  concordam melhor com os pontos experimentais e que reproduzem razoavelmente as "oscilações  $Z_1$ ". Além disso, a razão  $R_p^{\xi=0,004}/R_p^{\xi=0,015}$  ilustrada na fig. VI.5b mostra que a grande maioria dos pontos caem entre as linhas correspondentes a desvios de  $\pm 10\%$  e que, para todos os casos, o emprego da aproximação de corte de potencial atua no sentido de melhorar a concordância entre medidas e cálculos. Contudo, para Br e I, as correções foram muito grandes pois, para tais elementos, a tabela de raios iônicos apresenta apenas os valores de valências muito elevadas correspondendo a raios iônicos muito pequenos. Por outro lado, como os gases nobres (Kr e Xe) e os metais alcalinos (Rb e Cs) possuem grandes raios iônicos, os resultados teóricos são praticamente insensíveis ao corte de potencial

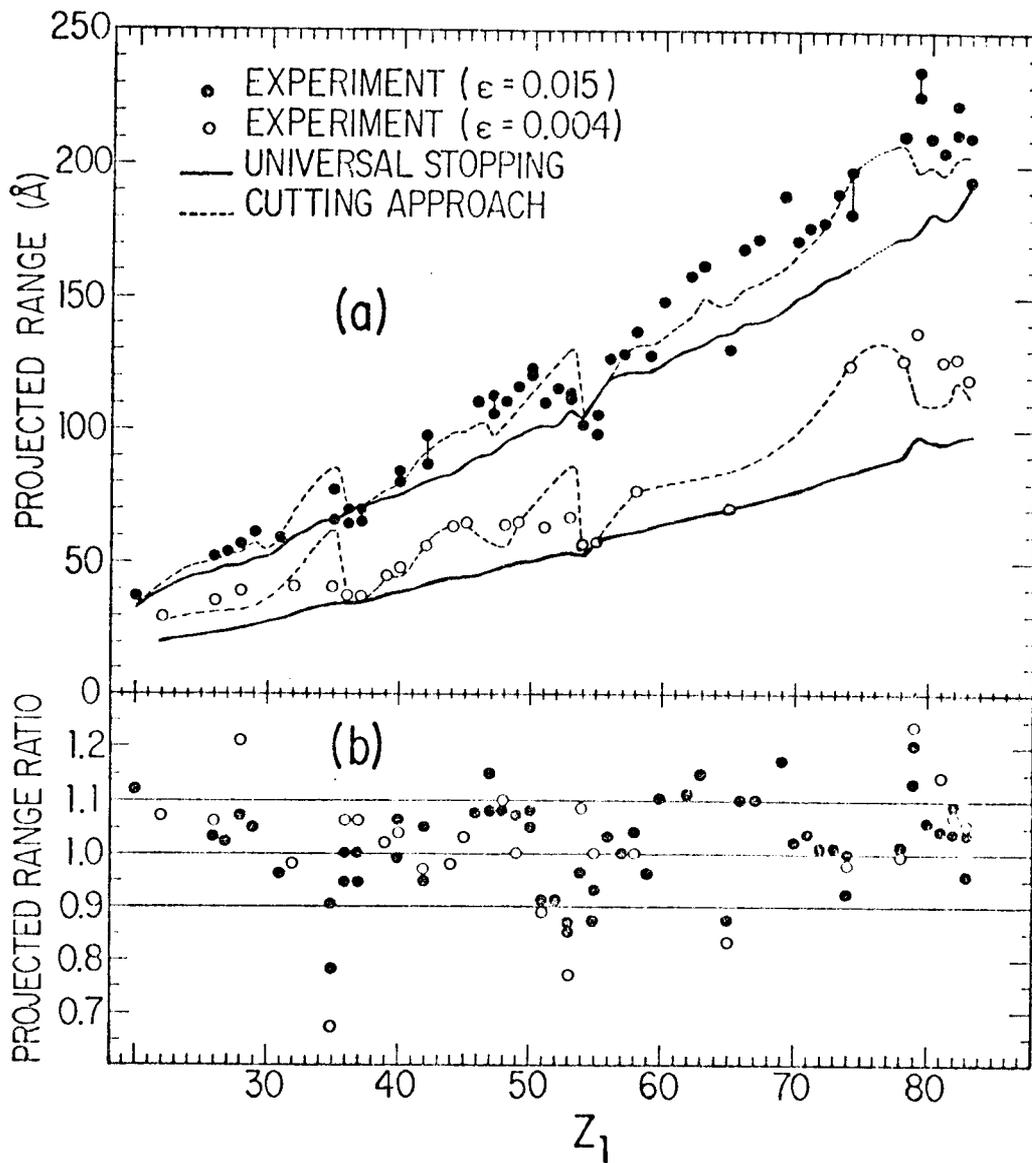


Fig. VI.5 - a) Comparação entre valores experimentais de  $R_p$  reportados na ref. 28 e predições teóricas via PRAL considerando o potencial  $V_{EZ}$  (linha contínua) e  $V_{E2}^S$  (linha tracejada); b) razão  $R_p^{exp}/R_p^{calc}$  entre os dados experimentais e os calculados com base no potencial  $V_{E2}^S$  (ver texto).

e apresentam razoável concordância com o comportamento experimental. Como única exceção, onde nem o sentido correto de correção é observado, há o caso de Tb ( $Z_1=65$ ). Sem embargo, devemos salientar que este elemento também é exceção à sistemática dos dados experimentais.

## VI.2 - Discussão dos resultados

Os resultados resumidos nas figuras VI.4 e 5 mostram nitidamente uma melhora na concordância entre medidas e cálculos em dois aspectos: o da diminuição das amplitudes dos desvios em função da energia, e o da descrição das oscilações nos alcances projetados em função do elemento implantado (oscilações  $Z_1$ ). Tais melhorias podem ser entendidas como uma evidência de que as peculiaridades simuladas nos cálculos estejam descrevendo, mesmo que rudemente, o comportamento das interações durante o freamento dos Ions. Neste sentido trata-se, em primeiro lugar, de supor que o problema possa ser configurado em termos de colisões atômicas, consideradas como eventos binários, elásticos e governados por forças centrais (ver cap. II). Em segundo lugar, estamos considerando o potencial universal  $V_{Mz}$  como representativo das colisões entre todas as combinações de elementos, tendo por base o escalonamento proporcionado pelas variáveis reduzidas  $\rho$  e  $\epsilon$  e pelo comprimento de blindagem  $a=0,43567/(Z_1^{0,23}+Z_2^{0,23})$ . Por

último, estamos supondo que os desvios entre os valores experimentais e teóricos de  $R_p$  sejam decorrentes de efeitos nas interações de baixas energias, os quais foram simulados através de uma limitação no alcance de  $V_{ez}$  até distâncias correspondentes a soma dos raios iônicos dos elementos interagentes.

Limitar a atuação do potencial até uma certa distância reduzida  $x_{max}$  significa estabelecer que quando as partículas encontram-se separadas por distâncias  $x > x_{max}$  não há interação entre elas. Obviamente isto significa uma diminuição no poder de freamento nuclear e conseqüentemente um aumento nos valores calculados de alcance projetado. O tratamento de dados em termos da aproximação de corte do potencial favorece, portanto, uma melhor concordância apenas para os casos em que os valores experimentais sejam maiores que os calculados considerando o potencial sem cortes. Neste sentido, desvios como os observados para Cs (ver fig. VI.1c) não podem ser tratados em termos desta aproximação.

Todavia, com o emprego de  $V_{ez}$  foi possível verificar que os alcances projetados correspondentes a implantações com energias reduzidas  $E > 4 \times 10^{-3}$  são sensíveis a modificações no potencial nas regiões descritas por  $x < 18$ . Esta observação coloca em evidência outro aspecto das interações de baixas energias [74]. Os alvos de Si amorfo possuem uma densidade atômica estimada em  $0,0498$  átomos/Å<sup>3</sup>.

Logo podemos atribuir a cada átomo um volume efetivo correspondente a uma esfera de raio igual a  $1,69 \text{ \AA}$ , equivalendo a uma distância escalonada  $x=1,69/a$  (onde "a" é o comprimento de blindagem universal - eq. II.9) ou a  $x=15.7$  tomando-se Cs como exemplo. Isto significa que as interações entre Cs e Si descritas pelas regiões de potencial correspondentes a  $x > 15.7$  a rigor não podem ser tratadas como binárias. No entanto, de acordo com o critério de soma de raios iônicos, o alcance do potencial considerando-se  $\text{Cs}^{+1}$  e  $\text{Si}^{+4}$  é de  $x_{\text{max}}=19,4$ . Em outras palavras, esta linha de raciocínio leva a concluir que parte das interações de baixa energia importantes para os alcances de ions de Cs em matriz de Si ocorrem entre mais de dois corpos. Partindo desta idéia, podemos especular sobre a causa dos desvios como os observados para Cs (ver fig. VI.1c): interações envolvendo mais corpos significam maiores perdas de energia e consequentemente alcances menores. Além disso, como tais interações são importantes apenas para baixas energias, os desvios aumentam em amplitude a medida que diminui (ver fig. VI.1c). Tais idéias, no entanto, carecem do suporte de um maior número de evidências experimentais e de uma avaliação objetiva dos efeitos de colisões não binárias sobre o freamento nuclear a baixas energias.

Por outro lado, a aproximação de corte de potencial pode ser entendida como uma simulação de uma redução na intensidade de interação quando as partículas encontram-se

separadas por distâncias maiores do que a soma de seus raios iônicos. Duas das principais aproximações nos cálculos de potencial são (ver apêndice IV): i) supõe-se que não ocorram modificações nas distribuições das cargas atômicas quando as nuvens eletrônicas se interpenetram; ii) a interação é calculada em termos de densidades locais de cargas iguais a  $\rho = \rho_{\text{ion}} + \rho_{\text{el}}/\nu_0$  tomando-se cada elemento de volume como um gás de elétrons livres. De acordo com Gartner e Hehl /68/, tais aproximações são muito rudes se for considerado que pequenas variações na densidade de cargas podem reduzir muito o termo de energia cinética do potencial (ver apêndice IV) que, por sua vez, é o termo dominante nas regiões do potencial correspondentes às distâncias de corte. Mais ainda, experimentos envolvendo colisões com troca de carga /75/ e excitações de raios X indicam que os tempos de colisões para energias na ordem de keV são suficientes para a formação de estados quasi moleculares, contrapondo-se a uma simples superposição de estados atômicos. Neste sentido, a aproximação de corte de potencial está fenomenologicamente relacionada com modificações na distribuição dos elétrons de valência dos elementos interagentes, questionando assim a aproximação estática levada em conta nos cálculos de potencial descritos no apêndice IV.

Os resultados resumidos nas figs. VI.4 e 5 podem então ser entendidos como uma consequência de duas peculiaridades das colisões atômicas simuladas nos cálculos.

Primeiro, a existência de um escalonamento universal como predito por Lindhard et alii /12/ e bem descrito pelo potencial universal de Biersack-Ziegler. Segundo, a existência de comportamentos individuais relacionados com modificações nas distribuições de cargas durante as colisões, como sugerido por Gartner e Hehl /68/ e aproximadamente estimado pela aproximação de corte de potencial descrita acima.

Embora a aproximação de corte de potencial possibilite uma melhor concordância entre medidas e cálculos, inspecionando as figs. VI.4 e 5 podemos notar que ainda existem desvios em torno de 25%. Além disso, as idéias sobre a diminuição da intensidade de interação relacionadas com modificações nas distribuições de carga também carecem do suporte de maiores evidências experimentais e teóricas. Por exemplo, cálculos de potencial interatômico para Al-Al com base em métodos de campo autoconsistente para descrever as modificações na distribuição de carga durante as colisões apresentam boa concordância com o potencial  $V_{BZ}$  /14,76/. Todavia, em termos semi-empíricos, os presentes resultados proporcionam uma explicação fenomenológica simples e mais básica para as diversas correlações empíricas sugeridas na literatura /28, 66 e 72/. Devemos ressaltar que, assim como existem poucos trabalhos experimentais enfocando o problema de colisões atômicas entre elementos pesados e a baixas energias (correspondendo a baixos valores de  $\xi$ ), também são

poucos os esforços teóricos nesta área. Este é um problema complexo e requer cálculos elaborados, principalmente tratando-se de colisões atômicas de baixas energias dentro de sólidos, onde a determinação da distribuição dos elétrons de valência tanto dos ions incidentes como dos átomos do alvo deve levar em conta ligações químicas e/ou a existência de bandas de valência e condução. Os resultados do presente trabalho enfatizam, portanto, a necessidade de novos estudos para uma compreensão mais ampla dos fenômenos relacionados com colisões atômicas de baixas energias.

## CONCLUSOES

Este trabalho apresenta uma sistemática de medidas de alcance projetado ( $R_p$ ) e largura do perfil longitudinal de alcance ( $\Delta R_p$ ) para uma série de ions  $29 \leq Z_1 \leq 83$  implantados em substratos de silício amorfo. Para cada ion foram realizadas diversas implantações com energias entre 10 a 390 keV, onde o limite inferior corresponde ao mínimo valor de energia proporcionado pelo implantador e o limite superior está relacionado com nossa capacidade técnica de medida no sentido de separar os sinais correspondentes aos ions implantados dos sinais dos átomos de Si que compõem o substrato (ver tab. III.2). As medidas de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  foram feitas empregando-se a técnica de retroespalhamento Rutherford. As amostras foram preparadas de modo a reproduzir as idealizações contidas nos cálculos e a minimizar possíveis modificações no substrato, evitando-se assim mascarar os resultados com a superposição de outros efeitos. Para os elementos e energias implantados, os poucos pontos experimentais existentes na literatura, ou não apresentam uma sistemática completa de  $R_p$  e  $\Delta R_p$  em função da energia, ou apresentam grandes dispersões entre si. Trata-se, portanto, de um conjunto de medidas precisas e originais, realizadas com o objetivo de testar predições teóricas baseadas no novo potencial universal proposto por Biersack e Ziegler ( $V_{BZ}$ ) e num poder de freamento eletrônico derivado da teoria de Brandt e Kitagawa. Como as implantações foram realizadas a

energias equivalentes a  $\xi < 1$ , onde predomina o freamento nuclear, os dados experimentais testam preponderantemente o potencial de interação das colisões atômicas.

Em termos gerais, a maioria dos pontos experimentais são satisfatoriamente descritos pelos cálculos, que apresentam diferenças em torno de  $\pm 10\%$  para  $R_p$  e valores de  $\Delta R_p$  caindo dentro da faixa de erro das medidas. Os grandes desvios entre  $R_p^{\text{exp}}$  e  $R_p^{\text{calc}}$  ocorrem nas implantações de baixa energia dos ions de Cs, Eu, Yb e Au, onde foram observadas discrepâncias de até 60%. No caso de  $\Delta R_p$ , apenas os ions mais pesados, Au e Bi, apresentaram desvios significativos, com os valores experimentais excedendo os calculados em torno de 50%.

Analisando os resultados de  $R_p$  a luz do escalonamento proporcionado pelas coordenadas reduzidas de energia  $\xi$  e percurso  $\rho$  podemos identificar dois regimes de energia: i) para  $\xi > 6 \times 10^{-2}$  onde as predições teóricas baseadas no potencial interatômico  $V_{BZ}$  e no freamento eletrônico referido acima reproduzem dentro de  $\pm 10\%$  os dados experimentais; ii) para  $\xi < 6 \times 10^{-2}$ , onde foram observados grandes desvios entre medidas e cálculos.

A boa concordância entre dados experimentais e teóricos observada para energias correspondentes a  $\xi > 6 \times 10^{-2}$ , além de mostrar que o potencial universal  $V_{BZ}$  é uma boa aproximação para descrever as colisões atômicas nesta faixa de energia, também enfatiza a validade do conceito de escalonamento universal para

potenciais interatômicos proposto por Firsov /51/ e Lindhard et ali /12/. Tal conceito representa uma grande simplificação nos cálculos, reduzindo cerca de  $10^4$  potenciais binários individuais para uma única expressão dita universal.

Por outro lado, os desvios observados para  $\epsilon > 6 \times 10^{-2}$  correspondem a uma quebra do escalonamento universal, enfatizando a necessidade do emprego de potenciais mais apropriados, possibilitando uma descrição das particularidades de cada caso. Comparando o comportamento dos valores experimentais de alcance reduzido em função da energia reduzida com dados da literatura, concluímos que os desvios citados acima podem ser identificados como uma manifestação de um fenômeno apenas recentemente observado e conhecido como "efeito de oscilação nos alcances  $Z_1$ ". A idéia corrente na literatura é de que o efeito  $Z_1$  seja uma consequência da estrutura de camadas da distribuição eletrônica dos elementos. Contudo, mostramos que tanto dados da literatura como os presentes resultados experimentais de Au, Yb e Eu não podem ser explicados através de cálculos de alcance com base em potenciais individuais, estimados com base no modelo de gás de elétrons livres (descrito no apêndice VI), levando-se em conta distribuições realísticas de carga atômica para os elementos interagentes.

Com o objetivo de analisar as referidas discrepâncias entre medidas e cálculos procuramos inicialmente localizar as regiões do potencial  $V_{ez}$  responsáveis pelos desvios, supondo que estes sejam ocasionados por problemas nas interações de baixas

energias. Isto foi feito limitando-se a distância de atuação de  $V_{BZ}$  à valores  $x_{max}$  pré-estabelecidos. Em outras palavras, definimos um novo potencial denominado  $V_{BZ}^c$ , que corresponde a  $V_{BZ}$  para valores de  $x < x_{max}$  e a  $V(x)=0$  para  $x > x_{max}$ . Cálculos de alcance baseados em  $V_{BZ}^c$  mostram que as amplitudes dos desvios como função da energia podem ser satisfatoriamente descritas mediante uma escolha apropriada dos valores de  $x_{max}$ . Por outro lado, os valores de  $x_{max}$  correspondentes a cada elemento foram empiricamente correlacionados com a soma dos raios iônicos do elemento em questão e do raio iônico dos átomos de Si correspondente ao estado de valência +4. Este procedimento proporcionou uma sensível melhora na concordância entre medidas e cálculos e na descrição das oscilações  $Z_1$ .

A aproximação de corte do potencial  $V_{BZ}$  pode ser entendida como uma simulação da redução na intensidade de interação durante as colisões atômicas quando os elementos interagentes encontram-se afastados a distâncias superiores à soma de seus raios iônicos, ou seja, para  $x > x_{max}$ . Para distâncias interatômicas correspondentes aos referidos  $x_{max}$  a intensidade de interação é predominantemente descrita pelo termo de energia cinética (isto é verificado mediante cálculos como os exemplificados no apêndice VI). O termo de energia cinética depende fortemente dos valores da densidade de carga na região de sobreposição das nuvens eletrônicas dos elementos interagentes. Modificações nas distribuições de carga durante as

colisões podem, portanto, explicar fenomenologicamente a diminuição da energia de interação simulada por  $V_{\text{e}}^{\text{e}}$ .

Os resultados deste trabalho permitem concluir, portanto, que o potencial universal proposto por Biersack e Ziegler e o freamento eletrônico derivado da teoria de Brandt e Kitagawa possibilitam uma descrição satisfatória dos alcances de ions implantados em alvos de silício amorfo para energias de implantação equivalentes a  $E > 6 \times 10^{-2}$ . Para energias menores, como as interações ion-alvo são predominantemente devido a colisões atômicas, mostramos que os modelos de cálculo de potenciais interatômicos usualmente empregados, bem como o potencial universal  $V_{\text{e}}^{\text{e}}$  não descrevem corretamente vários dos casos estudados. Neste sentido a aproximação  $V_{\text{e}}^{\text{e}}$  proporciona uma melhora na concordância entre medidas e cálculos, tanto diminuindo a amplitude dos desvios (ver fig. VI.4) como descrevendo as oscilações  $Z_1$  (ver fig. VI.5). Esta aproximação enfatiza a importância do problema da modificação das distribuições de carga durante as colisões e também proporciona uma explicação fenomenológica para diversas correlações empíricas apontadas na literatura. Contudo, como se trata de um procedimento semi-empírico e de certo modo rude, esperamos que os presentes resultados venham estimular novos estudos que levem a uma adequada descrição a priori das colisões atômicas de baixas energias.

Por outro lado, do ponto de vista de aplicações, é importante ressaltar que o estudo dos mecanismos que promovem o

freamento de íons energéticos em sólidos é de grande interesse atual em conexão com novas tecnologias de análise, modificação e criação de materiais com melhores propriedades mecânicas, elétricas, óticas, etc. Além disso, tratando-se de alvos de silício, existe um grande interesse no conhecimento preciso da distribuição de íons implantados, pois a implantação é atualmente uma técnica de dopagem muito importante na indústria de microeletrônica. Neste sentido o presente trabalho também contribui apresentando dados precisos e originais para vários íons, cobrindo um grande intervalo de energias de implantação.

Finalmente cabe ressaltar que os presentes resultados foram derivados de estudos experimentais realizados apenas em alvos de silício amorfo. Assim é muito importante estendermos este estudo para outros alvos. Com efeito, medidas preliminares do perfil de íons implantados em substratos de carbono /77,78/ mostram que os cálculos baseados no potencial  $V_{BZ}$  e no freamento eletrônico derivado da teoria de Brandt e Kitagawa subestimam os valores experimentais de  $R_p$  até mesmo para energias mais altas ( $E > 6 \times 10^{-2}$ ). Além disso, medidas em alvos de dióxido de silício apresentam concordâncias surpreendentemente boas com os cálculos /77/, quando poderiam ser esperados desvios equivalentes aos observados nos alvos de Si amorfo. Uma possível explicação para tais concordâncias decorre do fato de que os átomos de oxigênio e silício encontram-se muito próximos, fato que implica numa quebra da aproximação de colisões binárias. A perda de energia relacionada com colisões a mais de dois corpos pode estar

compensando o efeito de abaixamento da energia de interação simulado pela aproximação  $V_{st}$ . Alternativamente, mostramos que modificações nas distribuições de carga relacionadas aos elétrons mais externos influenciam fortemente as colisões atômicas de baixas energias. Como ligações químicas também provocam significativas modificações nas distribuições dos elétrons de valência, podemos supor que tais modificações estejam afetando os potenciais interatômicos. Estas idéias carecem de investigações mais detalhadas que serão desenvolvidas em conexão com o estudo experimental já em andamento.

Os fatos mencionados acima mostram a importância de serem corretamente avaliadas nos cálculos as interações de baixas energias decorrentes de modificações nos potenciais que descrevem as colisões atômicas. Conseqüentemente, cabe também assaltar a necessidade de serem avaliadas mais detalhadamente os efeitos do bombardeamento de íons tais como a erosão de superfícies e a criação de danos estruturais. Estes efeitos são governados basicamente por colisões atômicas de baixas energias e podem influir significativamente em processos de difusão, corrosão e mistura de materiais submetidos a irradiação de íons, que são processos de grande interesse tecnológico.

## BIBLIOGRAFIA

1. Ion Implantation Techniques, eds. H. Ryssel and H. Glaswischning (Springer Series in Electrophysics, Berlin Heidelberg New York 1982)
2. Dearnaley, G.; Freeman, J. H.; Nelson, R. S.; Stephen, J. Ion implantation. Amsterdam, North-Holland 1973.
3. Ion implantation science and technology, Ed. J. F. Ziegler, Academic Press, New York 1984.
4. M. W. Thompson, Defects and Radiation Damage in Metals, Cambridge University Press 1969.
5. D.E. Harisson Jr, Rad. Eff. 70 (1983) 1-64
6. M. Behar, **P.F.P. Fichtner**, J.P. Biersack, D.Fink, C.V. de B. Leite Filho, C.A. Olivieri, B.P. Patnaik, J.F.de Souza e F.C. Zawislak, Rad. Eff. Letters 85(1984)117.
7. M. Behar, **P.F.P. Fichtner**, C.A.Olivieri, J.P.de Souza, F.C. Zawislak and J.P.Biersack, Nucl. Instr. and Meth. B6 (1985) 453.
8. M. Behar, **P.F.P. Fichtner**, C.A.Olivieri, J.P.de Souza, F. C. Zawislak, J.P. Biersack, D. Fink and M. Städele, Rad. Effects 90 (1985) 103.
9. **P.F.P. Fichtner**, M. Behar, C.A. Olivieri, R.P.Livi, J. P. de Souza, F.C. Zawislak, D. Fink and J.P. Biersack, Nucl. Instr. and Meth. B15 (1986) 58.
10. **P.F.P. Fichtner**, M.Behar, C.A.Olivieri, R.P.Livi, J.P. de Souza, F.C. Zawislak, D.Fink and J.P.Biersack, Rad. Effects Letters 87 (1986) 78.
11. **P.F.P. Fichtner**, M.Behar, C.A.Olivieri, R.P.Livi, J.P. de Souza, F. C. Zawislak, J. P. Biersack and D. Fink, enviado para publicação.
12. (a) J. Lindhard, M.Scharff and H.E. Schiott, Mat. Fys. Medd. 33, 14 (1963).  
(b) J.Lindhard, V.Nielsen, M.Scharff and P.V. Thomsen, Mat. Fys. Medd. 33, 10 (1963).  
(c) J. Lindhard, V. Nielsen, and M. Scharff, Mat. Fys. Medd 36, 10 (1968).
13. S.A. Cruz, Rad. Eff. 88 (1986) 159.
14. J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, Stopping and Ranges of Ions in Matter, vol 1, eds. J.F. Ziegler (Pergamon, New York 1985).

15. A. Sommerfeld, Z.f. Physik 76 (1932) 283.
16. G. Moliere, Z. Naturforsch. 2a (1947) 133.
17. W. Lenz, Z. Physik 77 (1932) 713; H. Jensen, Z. Physik 77 (1932) 722.
18. W. D. Wilson, L. G. Haggmark and J. P. Biersack, Phys. Rev. B15 (1977) 2458.
19. J.L. Combasson, B.W. Farmery, D. McCulloch, G.W. Neilsen and M.W. Thompson, Rad. Eff. 36 (1978) 149.
20. P. Loftager, F. Besenbacher, O. S. Jensen and V. S. Sørensen, Phys. Rev. A20 (1979) 1443.
21. K. Gartner and K. Hehl, phys.stat.sol.(b) 94 (1979) 231
22. H. Detzmann and S. Kalbitzer, Rad. Eff. 47(1980)57.
23. J.P. Biersack and J.F. Ziegler, in ref. 1 pp 122-156 e Nucl.Instrum. and Meth. 194 (1982) 93.
24. W. Brandt and M. Kitagawa, Phys. Rev. B25 (1982) 5631.
25. F. Besenbacher, J. Bottiger, T. Lauren, P. Loftager and W. Møller, Nucl.Instr. and Meth. 170 (1980) 183.
26. D. J. O' Connor, B. W. Farmery, D. Chivers and M. W. Thompson, Nucl. Instrum. and Meth. 178 (1980) 517.
27. J. Berthold and S. Kalbitzer, Phys.Lett. 91A (1982) 37.
28. J. Berthold and S. Kalbitzer, Nucl. Instrum. and Meth. 209/210 (1983) 13.
29. D.A. Eastham, Nucl. Instrum. and Meth. 125 (1975) 277.
30. J.M. Torrens and M.T. Robinson, Phys.Rev. 139(1974)5008.
31. E. Taglauer, U. Beitz, G. Marin and W. Heiland, J. Nuc. Materials 63 (1976) 193.
32. D. K. Brice, Ion Implantation Range and Energy Deposition Distributions, (IFI/Plenum, New York 1975).
33. U. Littmark and J.F. Ziegler, Phys.Rev. A23 (1981) 64.
34. J.P. Biersack and L.G. Haggmark, Nucl. Instrum. and Meth. 174 (1980) 257
35. J.P. Biersack, Nucl. Instrum and Meth. 182/183(1981)199.

36. C.A.Olivieri, M.Behar, **P.F.P.Fichtner**, F.C. Zawislak, D.Fink and J.P.Biersack, J. Appl.Physics 58(1985) 659.
37. M. Behar, J.P.Biersack, **P.F.P. Fichtner**, D. Fink, C.A. Olivieri and F.C. Zawislak, Nucl. Instrum. and Meth. B14 (1986) 173.
38. D. Fink, J.P. Biersack, M. Städele, K. Tjan, M. Behar, **P.F.P. Fichtner**, C.A. Olivieri, J.P.de Souza and F.C. Zawislak, Nucl. Instr. and Meth. B15 (1986) 58.
39. M. Behar, **P.F.P. Fichtner**, C.A. Olivieri, F.C. Zawislak, D.Fink and J.P.Biersack, Nucl. Instrum.and Meth. B15 (1986) 78.
40. J.P. Biersack, Z. Phys. A 305 (1982) 95.
41. J. Lindhard and M.Scharff, Phys. Rev. 124 (1961) 128.
42. O.B. Firsov, Soviet Phys. Jept 36 (1959) 1076
43. B.S.Yarlagadda, J.E.Robinson and W. Brandt, Phys. Rev. B17 9 (1978) 3473.
44. Ziegler, J.F. Handbook of Stopping cross-sections for energetic ions in all elements. New York, Pergamon Press, 1980, V.5.
45. K.Izsak, J.Berthold and S.Kalbitzer, Nuc. Instrum. and Meth. B15 (1986) 34.
46. Goldstein, Herbet. Classical mechanics. Cambridge, Adisson Wesley, 1953.
47. U. Yarkulov, Rad. Eff. 83 (1984) 233.
48. J.P. Biersack, W. Kruger and R. L. Stuller, Rad. Eff. 85 (1985) 193.
49. A. Dygo and A. Tuross, Rad. Eff. Letters 85 (1985) 237.
50. W. Kruger, Rad. Eff. Letters 87 (1985) 51.
51. O. B. Firsov, Soviet Physics Jept 34, 2 (1958) 308.
52. W.D.Nilson and C.L.Bisson, Phys.Rev. B 3 12(1971)3984.
53. R.G.Gordon and Y.S.Kim, J. Chem.Phys. 56 12(1972)3122.
54. K.Gartner and K. Hehl, phys.stat.sol.(b) 94(1979)231.
55. J.P. Biersack and J.F.Ziegler, Nucl.Instrum. and Meth.

- 194 (1982) 93-100.
56. A. Dygo and A. Tuross, Nucl. Instrum. and Methods. B 18 (1987) 115-120.
  57. D.J.O'Connor and J.P.Biersack, Nucl. Instrum and Meth. B15 (1986) 14
  58. Silicon Chemical Etching, Ed. J. Grabmarier, Spriger-Verlag, Berlin 1982.
  59. L.S. Hung, S.S. Lau, M. von Allmen, J. W. Mayer, B. M. Ullrich, J.E. Baker, P. Williams and W.F. Tseng, Appl. Phys. Lett. 37-10 (1980) 909.
  60. G. Muller and S. Kalbitzer, Phil. Mag. B41 (1980) 307.
  61. H.H. Andersen and H.L.Bay, J.Appl.Phys.46 5(1975)1919.
  62. W.K. Chu, J.W. Mayer and M.A. Nicolet, Backscattering Spectroscopy, Academic Press, New York, 1978.
  63. P.R. Bevington, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, McGraw-Hill, New York, 1969.
  64. A.Vasques e A.Maciel, Biblioteca de programas, Lab. de Espectroscopia Mossbauer, IF-UFRGS.
  65. J. M. Mayer and E. Rimini, in: Ion beam Handbook for material analysis, New York, Academic Press, 1977.
  66. E.Geyer, D.Reschke and K.Freitag, Nuc. Instrum. and Meth. B15 (1986) 81.
  67. R. S. Nelson, Phys. Letters 10 (1969) 676.
  68. K.Gartner and K.Hehl, phys.stat.sol. (b)10B,K109 (1981)
  69. M.A. Chubisov and A.F. Akkerman, 7th Intern. Conf. on Ion Implantation in Semiconductors and other Materials (Vilnius,1983) p223.
  70. A.F.Burenkov, F.F.Komarov, M.M.Tempkin and G. Schlotzhauer, Rad. Eff. Letters, 86 (1983) 153.
  71. A.E.S. Green, D.L. Sellin and A.S. Zachor, Phys. Rev. 184 (1969) 1.
  72. S.K.Dupta and P.K.Bathacharya, Phys.Rev.B29(1984)2449.
  73. Weast, R.C. ed. Handbook of chemistry and physics 56 ed. Cleveland, CRC Press, 1975.

74. P.L.Grande e **P.F.P.Fichtner**, comunicação privada.
75. J. Macec, in: *Electronic and atomic collisions*, J. Elichler, I.V.Hertel, N.Stolterfoht (eds.), Elsevier Science Publishers B.V., 1984.
76. N.H.Sabelli, R.Benedek and T.L.Gilbert, *Phys.Rev.* A20 1443, 1979.
77. P.L.Grande, **P.F.P.Fichtner**, M.Behar, R.P.Livi, F.C. Zawislak, J.P.Biersack, D.Fink and P.Mertens, *Nucl. Instr. and Meth. B*, a ser publicado.
78. P.L.Grande, **P.F.P.Fichtner**, M.Behar, R.P.Livi, F.C. Zawislak, J.P.Biersack, D.Fink and P.Mertens, *Nucl. Instr. and Meth. B*, enviado para publicação.

## APÊNDICES

---

- I - Limpeza dos alvos de silício
  
  - II - Algoritmos de cálculo de Espalhamento e Poder de Freamento Nuclear
  
  - III - Tabela de Raios Iônicos
  
  - IV - Cálculo de Potenciais Interatômicos
-

## I - Limpeza dos alvos de silício

### 1- retirada de gorduras e partículas orgânicas:

banho em solução de  $4\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ,  
permanecer 15 min. 60 C e esfriar temp. ambiente.

### 2- neutralização do ácido:

lavar amostras durante 10 min. em água desionizada  
corrente.

### 3- retirada de camada de óxido:

lavar durante 10 min em solução de HF 10% , repetir  
passo 2.

### 4- retirada de partículas orgânicas:

banho em solução de  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ .  
permanecer 10 min. a 90 C , repetir passo 2.

### 5- retirada de partículas inorgânicas:

banho em solução de  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ .  
permanecer 10 min. temp. 90 C , repetir passo 2.

### 6- secagem:

secar amostras com jato de  $\text{N}_2$  ou centrifugação.

## II - Algoritmos de cálculo de espalhamento e Poder de Freamento Nuclear

```

SUBROUTINE SBTETA(TETA,T1C,EP,RO,B,B2,XC,KV)
C
C   CALCULATES SCATTERING ANGLE TETA IN THE CENTER
C   OF MASS SYSTEM .... SOLVE ORBIT EQUATION
C
C   IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C   DIMENSION FU(101)
C   PI=3.141592654D0
C
C   CHANGE OF INTEGRATION VARIABLE : X=RO/(1-U*U)
C   INPUT "GIVE TOT. NUM. OF STEPS 'NU' :";NU
C   INTEGRATION OK=UK=1   STEP= ";1/NU
C   SIMPSON METHOD
C
C   T1C=0.D0
C   TETA=0.D0
C   IF(XC.LE.RO) GOTO 200
C   UC=DSQRT(1.D0-RO/XC)
33  DU=UC/100.D0
C   UI=-DU
C   DO 100 K=1,101
C   UI=UI+DU
C   U=UI
C   IF(U.EQ.0.D0) U=DU
C   IF(U.GT..99D0) GOTO 50
C   U2=U*U
C   X=RO/(1.D0-U2)
C   X2=X*X
C   WRITE(1,99) EP,B,RO,B2,K,I,U,U2,X,X2
C 99  FORMAT(1X,4(/1X,E11.5),2(/1X,I3),4(/1X,E11.5))
C   PAUSE
C   CALL SCR(X,G,XH1,KV)
C   Q=EP*(X2-B2)-X*G
C   RO=DSQRT(Q)
C   UA=2.D0*U/(1.D0-U2)
C   FU(K)=UA/RO
C   GOTO 100
50  FU(K)=2.D0/(RO*DSQRT(EP))
100 CONTINUE
C   FS=0.D0
C   DO 150 K=1,97,2
C   I=K+1
C   FS=FS+4.D0*FU(I)
C   FS=FS+2.D0*FU(I+1)
150 CONTINUE
C   FT=(FU(1)+FU(101)+4.D0*FU(100)+FS)*DU/3.D0
C   T1C=(PI/2.D0-DACOS(B/XC))*2.D0
C   IF(T1C.LT.0.D0) T1C=0.D0
C   T1=2.D0*B*DSQRT(EP)*FT+T1C
C   TETA=PI-T1
C   IF(TETA.LT.0.) TETA=0.D0
188 RETURN
200 TETA=2.D0*DACOS(B/XC)
C   RETURN
C   END

SUBROUTINE SRO(RO,B,B2,EP,N,KV)
C
C   CALCULATES DISTANCE OF CLOSEST APPROACH
C   FROM MAGIC FORMULA (SEE REF. 14)
C
C   IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C   N=0
C   X=B
C   XR=-2.7D0*DLOG(EP*B)
C   IF(XR.LT.B) GOTO 10
C   XR=-2.7D0*DLOG(EP*XR)
C   IF(XR.LT.B) GOTO 10
C   X=XR
10  N=N+1
C   CALL SCR(X,G,XH1,KV)
C   X2=X*X
C   V=G/X
C   V1=-(V+XH1)/X
C   FR=B2/X+G/EP-X
C   FR1=-B2/X2+(V+V1*X)/EP-1.D0
C   FQ=FR/FR1
C   X=X-FQ
C   IF(DABS(FQ/X).GT..00005D0) GOTO 10
C   RO=X
C   RETURN
C   END

```

```

C      PROG FILE PF-SN6.FOR (REDUC.NUCLEAR STOPP)
C      CALCULATES reduced nuclear stopping power
C      (FROM EPSYLON = 10E-06 TO 1 )
C
C      1- FIND DIST. OF CLOSEST APPROACH
C      2- SOLVE INTEGRAL FOR "TETA"
C      3- integration for SN in b^2
C      ACCURACY OF RESULTS DEPEND ON THE CORRECT CHOICE OF
C      INTERVALS OF INTEGRATION (PAR. BMAX AND BMED)
C      CONSTANTS A...D1 FROM universal pot. in trim
C      EP=REDUCED ENERGY, B=REDUCED IMPACT PAR
C
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C      DIMENSION S2T(201),SN(3),RO(201),BV(201),BMAX(8),XP(13),BMED(13)
C
C      OPEN (UNIT=6,FILE='PFN')
C      OPEN (UNIT=1,FILE='CON')
C      OPEN (UNIT=7,FILE='PF.OUT',STATUS='OLD')
C
C      DATA XP/-6.D0,-5.5D0,-5.D0,-4.5D0,-4.D0,-3.5D0,-3.D0,-2.5D0,
C      #2.D0,-1.5D0,-1.D0,-.5D0,0.0D0/
C      DATA BMED/7.D0,7.D0,7.D0,6.D0,6.D0,5.D0,5.D0,3.D0,
C      #3.D0,2.0D0,.6D0/
C
C      2222 WRITE(6,5)
C      5 FORMAT(1X,'PROGRAM PF-SNS.FOR VERSION 14/2/86'/
C      #1X,'WITH CORRECTION FOR v=0 IN TETA')
C      NC=0
C      DMY=0.00000000
C      KV=0
C      KP=1
C      WRITE(1,100)
C      100 FORMAT(1X,'INTEGRATION IN B^2 FROM BMAX TO 0 IN TWO STEPS'/
C      #1X,'1- BMAX TO "BMED" => FUNCTION INCREASING SLOWLY'/
C      #1X,'2- BMED TO 0 => FUNCTION INCREASES VERY FAST'/
C      #1X,'BMED INCLUDED IN DATA STATEMENT'//
C      #1X,'DATA STORED IN FILE PF.OUT'//
C      #1X,'INPUT BMAX (UP TO 5 CASES OR COMPLITE WITH ZEROS) :'/)
C      READ(*,*) BMAX(4),BMAX(5),BMAX(6),BMAX(7),BMAX(8)
C
C      XNB=15.D0
C      DO 3335 NB=1,40
C      XNB=XNB-.25D0
C      BMAX(3)=XNB
C      SN(1)=0.D0
C      SN(2)=0.D0
C      BMAX(1)=0.D0
C
C      WRITE(6,222) BMAX(3)
C      222 FORMAT(1X,'MAX UNIVERSAL IMPACT PAR = ',F9.5/
C      #1X,'BELOW : BMED,EP,SN(EP),SNA(EP),100*(SN-SNA)/SN'//)
C
C      3331 NC=NC+1
C      WRITE(7,500) NC,DMY,BMAX(3),DMY,DMY,DMY
C      DO 3333 N1=1,12
C      NC=NC+1
C      EP=10.D0**XP(N1)
C      BMAX(2)=BMED(N1)
C
C      IF(BMAX(3).EQ.0.D0) STOP
C      *****
C      *****
C      START CALCULATION CICLES -- integration in b^2
C      DO 1000 LL=2,1,-1
C      L=LL+1
C      IF(BMAX(L).LE.0.D0) GOTO 1000
C      BM2=BMAX(L)*BMAX(L)
C      DB2=(BMAX(L)*BMAX(L)-BMAX(L-1)*BMAX(L-1))/100.D0
C      B2=BM2+DB2
C      JMAX=LL*100+1
C      JMIN=(LL-1)*100+1
C      DO 900 J=JMAX,JMIN,-1
C      B2=B2-DB2
C      IF(B2.LT.-DB2/2.D0) GOTO 900
C      IF(B2.LT.DB2/2.D0) B2=.00001D0
C      B=DSQRT(B2)
C      CALL SRO(R,B,B2,EP,N,KV)
C      RO(J)=R
C      BV(J)=B
C      IF(B2.GE.DB2/2.D0) GOTO 888
C      S2T(J)=1.D0
C      GOTO 215
C      888 CALL SBTETA(TETA,T1C,EP,R,B,B2,BMAX(3),KV)
C      STETA=DSIN(TETA/2.D0)
C      S2T(J)=STETA*STETA
C      215 IF(KP.EQ.1) GOTO 900
C      WRITE(7,220) J,N,R,RO(J),TETA,T1C,S2T(J)
C      220 FORMAT(1X,2I4,2X,5(2X,E11.6))
C      900 CONTINUE
C      *****

```



### III - Tabela de Raios Iônicos para Elementos em Cristais

Os valores numéricos dos raios iônicos dos elementos podem variar dependendo da maneira como foram medidos. Alguns foram calculados a partir de funções de onda definidas para as constantes de rede de estruturas cristalinas de vários sais. Valores diferentes são obtidos dependendo do tipo de sal utilizado ou do método de cálculo (ver ref. 73).

Element	Charge	Atomic number	Radius in Å	Element	Charge	Atomic number	Radius in Å	Element	Charge	Atomic number	Radius in Å
Ac	+3	89	1.18	Fe	+2	26	0.74	Os	+4	76	0.88
Ag	+1	47	1.26	Fr	+3	87	0.64	P	+6	15	0.69
	+2		0.89	Ca	+1	31	1.80		-3		2.12
Af	+3	13	0.51	Ga	+1	31	0.81		+3		0.44
Am	+3	95	1.07		+3		0.62		+5		0.35
	+4		0.92	Gd	+3	64	0.938	Pa	+3	91	1.13
Ar	+1	18	1.54	Ge	-4	32	2.72		+4		0.98
As	-3	33	2.22		+2		0.73		+5		0.89
	+3		0.58		+4		0.53	Pb	+2	82	1.20
	+5		0.46	H	-1	1	1.54		+4		0.84
At	+7	85	0.62	Hf	+4	72	0.78	Pd	+2	46	0.80
Au	+1	79	1.37	Hg	+1	80	1.27		+4		0.65
	+3		0.85		+2		1.10	Pm	+3	61	0.979
B	+1	5	0.35	Ho	+3	67	0.894	Po	+6	84	0.67
	+3		0.23	I	-1	53	2.20	Pr	+3	59	1.013
Ba	+1	56	1.53		+5		0.62		+4		0.90
	+2		1.34		+7		0.50	Pt	+2	78	0.80
Be	+1	4	0.44	In	+3	49	0.81		+4		0.65
	+2		0.35	Ir	+4	77	0.68	Pu	+3	94	1.08
Bi	+1	83	0.98	K	+1	19	1.33		+4		0.93
	+3		0.96	La	+1	57	1.39	Ra	+2	88	1.43
	+5		0.74		+3		1.016	At	+1	37	1.47
Br	-1	35	1.96	Li	+1	3	0.68	Re	+4	75	0.72
	+5		0.47	Lu	+3	71	0.85		+7		0.56
	+7		0.39	Mg	+1	12	0.82	Rh	+3	45	0.68
C	-4	6	2.60		+2		0.66	Ru	+4	44	0.67
	+4		0.16	Mn	+2	25	0.80	S	-2	16	1.84
Ca	+1	20	1.18		+3		0.66		+2		2.19
	+2		0.99		+5		0.60		+4		0.47
Cd	+1	48	1.14		+7		0.46		+6		0.30
	+2		0.97	Mo	+1	42	0.93	Sb	-3	51	2.45
Ce	+1	58	1.27		+4		0.70		+3		0.76
	+3		1.034		+6		0.62		+5		0.62
	+4		0.92	N	-3	7	1.71	Se	+3	34	0.732
Cl	-1	17	1.81		+1		0.25		-2		1.91
	+5		0.34		+3		0.16		-1		2.32
	+7		0.27		+5		0.13		+1		0.66
Co	+2	27	0.72	NH <sub>4</sub>	+1		1.43		+4		0.50
	+3		0.63	Na	+1	11	0.97		+6		0.42
Cr	+1	24	0.81	Nh	+1	41	1.09	Si	-4	14	2.71
	+2		0.89		+4		0.74		-1		3.84
	+3		0.63		+5		0.69		+1		0.65
	+6		0.52	Nd	+3	60	0.995		+4		0.42
Ce	+1	55	1.67	Ne	+1	10	1.12	Sm	+3	62	0.964
Cu	+1	29	0.96	Ni	+2	28	0.69	Sn	-4	50	2.94
	+2		0.72	Np	+3	93	1.10		-1		3.70
Dy	+3	66	0.908		+4		0.95		+2		0.93
Er	+3	68	0.881		+7		0.71		+4		0.71
Eu	+3	63	0.950	O	-2	8	1.32	Sr	+2	38	1.12
	-2		1.09		-1		1.76	Ta	+5	73	0.68
F	-1	9	1.33		+1		0.22	Tb	+3	65	0.923
	+7		0.08		+6		0.99		+4		0.84
Tc	+7	43	0.979	Tl	+4		0.68	W	-4	74	0.76
Te	-2	52	2.11		+1	81	1.47		+6		0.62
	-1		2.50		+3		0.91	Y	+3	39	0.895
	+1		0.82	Tm	+3	69	0.87	Yb	+2	70	0.86
	+4		0.70	U	+4	92	0.97		+3		0.858
	+6		0.56		+6		0.80	Zn	+1	30	0.88
Th	+4	90	1.02	V	+2	23	0.88		+2		0.74
Ti	+1	22	0.96		+3		0.74	Zr	+1	40	1.06
	+2		0.94		+4		0.63		+4		0.79
	+3		0.76		+5		0.59				

#### IV - Cálculo de Potenciais Interatômicos

Neste apêndice apresentamos uma descrição sucinta do cálculo de potenciais interatômicos com base na aproximação de elétrons livres. As referências 52 a 55 apresentam e discutem com mais detalhes os cálculos descritos abaixo.

A energia total de interação entre duas distribuições de cargas atômicas possui contribuições coulombianas, decorrentes das interações elétron-elétron ( $V_{ee}$ ), elétron-núcleo ( $V_{en}$ ) e núcleo-núcleo ( $V_{nn}$ ), e contribuições quânticas, decorrentes do aumento da energia cinética dos elétrons devido ao aumento da densidade de carga na região de sobreposição das nuvens eletrônicas ( $V_k$ ) e devido a repulsão local resultante do princípio de exclusão para elétrons com spins emparelhados ( $V_{\sigma}$ ). Assim o potencial de interação entre as distribuições de carga é

$$V = V_{nn} + V_{en} + V_{ee} + V_k + V_{\sigma}$$

Os potenciais interatômicos utilizados na obtenção do potencial universal de Biermann e Ziegler foram calculados com base nas seguintes aproximações:

i) Supõe-se que não ocorram distorções ou reacomodações de cargas eletrônicas a medida em que as nuvens eletrônicas dos átomos interagentes se sobrepõem durante a colisão. A densidade local de carga é simplesmente tomada como sendo a soma das densidades atômicas.

ii) Tanto as interações coulombianas ( $V_c$ ) como as demais contribuições são calculadas com base nas densidades de carga eletrônica considerando átomos neutros. Os termos quânticos ( $V_k$  e  $V_{\sigma}$ ) são calculados supondo-se que localmente os elétrons tenham um comportamento equivalente ao de um gás de elétrons livres totalmente degenerado, com densidade igual a da soma das densidades de carga atômica naquele ponto. O termo  $V_{\sigma}$  é obtido por teoria de perturbação de segunda ordem que considera os efeitos de "exchange" e "correlação".

iii) A descrição das densidades de cargas atômicas é feita com base em predições pelo método de Hartree-Fock. São consideradas distribuições de carga de estado sólido para átomos com simetria esférica. As distribuições de carga encontram-se tabeladas na ref. 14.

Com base nas aproximações descritas acima as diferentes contribuições para o potencial interatômico podem ser equacionadas como

$$V_c = V_{nn} + V_{ee} + V_{en}$$

$$V_{nn} = Z_a Z_b e^2 / R_{ab}$$

$$V_{ee} = \iint d\vec{r}_a d\vec{r}_b \rho_a(\vec{r}_a) \rho_b(\vec{r}_b) / |\vec{r}_{ab}|$$

$$V_{en} = - Z_b e \int d\vec{r}_a \rho_a(\vec{r}_a) / |\vec{r}_b| - Z_a e \int d\vec{r}_b \rho_b(\vec{r}_b) / |\vec{r}_a|$$

$$V_k = c_k \int_{\text{VOL. DE SOBREPOSIÇÃO}} \left[ (\rho_a + \rho_b)^{5/3} - (\rho_a^{5/3} + \rho_b^{5/3}) \right] d\tau$$

$$c_k = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 \pi^2}{20m} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{2/3} = 21.88 \text{ eV \AA}$$

$$V_a = -c_a \int_{\text{VOL. DE SOBREPOSIÇÃO}} \left[ (\rho_a + \rho_b)^{4/3} - (\rho_a^{4/3} + \rho_b^{4/3}) \right] d\tau$$

$$c_a = \frac{3}{4} e^2 \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} = 10.635 \text{ eV \AA}$$

onde os índices a e b referem-se aos átomos interagentes,  $\rho$  representa as densidades de carga dos elétrons atômicos, Z representa o número atômico,  $R_{ab}$  é a distância internuclear,  $\vec{r}_a$  e  $\vec{r}_b$  referem-se a distâncias radiais aos respectivos núcleos a e b,  $\vec{r}_{ab} = \vec{r}_a - \vec{r}_b$ , e é a carga do elétron, h é a constante de Planck ( $\hbar = h/2\pi$ ) e m a massa do elétron.

Estes cálculos de potencial são considerados razoavelmente apurados pois apresentam boa concordância com muitos resultados experimentais e com predições teóricas baseadas em métodos de campo autoconsistente, que são os melhores métodos de cálculo conhecidos até o presente. Os cálculos da interação coulombiana são clássicos e dispensam comentários. O emprego da aproximação de gás degenerado de elétrons livres para as estimativas de  $V_a$  e  $V_k$  é considerado razoável pelo fato destes termos predominarem apenas para grandes distâncias interatômicas onde as distribuições de carga são bastante uniformes. As principais críticas ao método decorrem do emprego de distribuições de cargas consideradas como estáticas, desprezando-se assim efeitos como os de polarização dos átomos e a possibilidade de

formação de ligações químicas. Também são desprezados os efeitos inelásticos relacionados com a excitação de elétrons. Todavia tais cálculos são amplamente empregados nas estimativas de potenciais interatômicos, quer devido a sua simplicidade ou a falta de predições teóricas com base em métodos mais sofisticados. Além disso, como já mencionamos, os poucos resultados de cálculos empregando métodos de campo autoconsistente existentes na literatura (ver ref. 14) apresentam uma boa concordância com resultados dos cálculos descritos acima.

Para ilustrar o comportamento de  $V_c$ ,  $V_k$ ,  $V_a$  e do potencial total em função da distância interatômica  $R_{ab}$ , apresentamos na figura AIV.1 os resultados obtidos integrando-se as equações descritas acima considerando colisões entre átomos de Au e Si. As distribuições de carga empregadas encontram-se tabeladas na ref. 14. A curva contínua representa o potencial total,  $V_k$  é representado por uma linha tracejada intercalada por pontos, a linha pontilhada representa  $V_c$  e a linha de tracejada  $V_a$ . Como  $V_k$  e parte de  $V_c$  possuem valores negativos, estas grandezas foram graficadas em seus valores absolutos e são identificadas por sinais  $\ominus$  intercalados nas respectivas curvas. A figura também mostra alguns pontos de  $V_{Bz}$  representados por triângulos. O fato dos potenciais  $V_{Bz}$  e  $V_{Au-Si}$  possuírem valores muito próximos exemplifica claramente porque o emprego de potenciais individuais não proporcionou uma descrição apropriada das oscilações  $Z_1$  descritas no cap. V. Por outro lado, a figura também mostra que para distâncias interatômicas  $R_{ab} > 1,27 \text{ \AA}$  (ou distâncias reduzidas  $x = R_{ab}/a > 12,9$ ) o termo de energia cinética contribui tipicamente com mais de 60% do valor total da interação. Esta observação ilustra a importância da contribuição dos elétrons de valência para a interação total pois, para  $R_{ab} > 1,27 \text{ \AA}$ ,  $V_k$  resulta basicamente da região de sobreposição de tais elétrons. Além disso, supondo que as camadas fechadas dos átomos de Si e Au não sofram deformações durante a colisão e que os raios iônicos  $r_{Au} = 0,85$  e  $r_{Si} = 0,42$  correspondentes a  $Au^{+3}$  e a  $Si^{+4}$  (ver apêndice III) representam os raios efetivos das camadas fechadas destes elementos, de acordo com a lei de Gauss do eletromagnetismo temos que a contribuição para o termo coulombiano das referidas camadas corresponde a um potencial repulsivo dado por  $12e^2/R$  com  $R > 1,27 \text{ \AA}$ . Consequentemente o valor negativo do termo coulombiano a tais distâncias (ver fig. AIV.1) só pode resultar da contribuição dos elétrons de valência. Este raciocínio acentua ainda mais a importância do papel desempenhado pelos elétrons externos e, por conseguinte, de como modificações na distribuição destes elétrons pode alterar o valor da energia de interação das colisões atômicas.

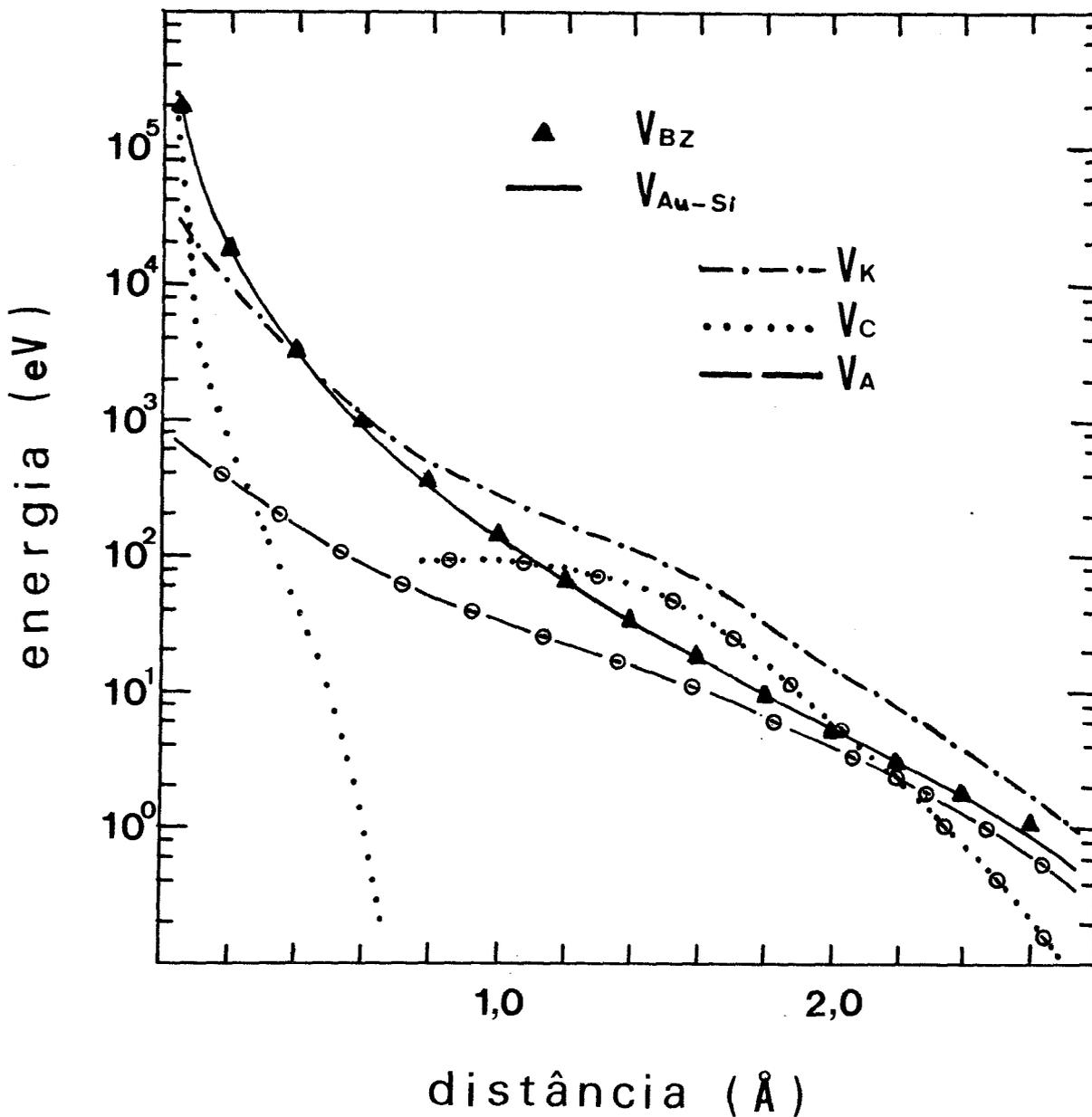


Fig. AIV.1 - Valores do potencial interatômico calculado para Au e Si (linha contínua) e para as contribuições  $V_C$  (linha pontilhada),  $V_K$  (linha traço e ponto) e  $V_A$  (linha tracejada). Os valores negativos são graficados em seus valores absolutos e identificados por sinais menos dentro de um círculo intercalados nas curvas. Os triângulos representam valores do potencial universal  $V_{BZ}$  (ver texto).