

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

**Avanços na determinação da distribuição em  
profundidade de elementos leves com resolução  
subnanométrica utilizando reações nucleares  
ressonantes**

**Rafael Peretti Pezzi**

Dissertação elaborada sob orientação do  
Prof. Dr. Israel J. R. Baumvol, apresen-  
tada ao Instituto de Física da UFRGS  
como requisito final à obtenção do título  
de Mestre em Física

PORTO ALEGRE  
2004

*“E aí, velhinho?”*  
Pernalonga

# Agradecimentos

Agradeço ao Pica-Pau e ao Pernalonga pela inspiração e exemplo de vida.

Gostaria de agradecer a todos os amigos e companheiros do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas, pelo apoio. Em especial Cláudio Radtke e Cristiano Krug pelas dicas e discussões inspiradoras ao longo de toda minha formação e a Elisa da Rosa, Fernanda Stedile e Carlos Driemeier pelas revisões (necessárias) do texto.

Agradeço também toda a equipe de funcionários e técnicos do Laboratório de Implantação Iônica: Ivo Bello pelas discussões produtivas, Clodomiro Fraga Castello (Miro), Paulo Roberto Borba, André do Prado e Manuel Ricardo Pinheiro da Silva pelas horas de companhia junto ao acelerador. Agradeço especialmente o Engenheiro Agostinho Antônio Bulla pelas dicas e colaboração na implementação do sistema de automação, também projetando o circuito mostrado na Fig. 3.3.

Um abraço com muito amor e carinho para Karen Fiuza, pela ótima companhia. Obrigado pela compreensão relativa as noites e finais de semanas investidos na realização desse trabalho.

Agradeço Ian Vickridge, pela colaboração e suporte na implementação do programa Flatus.

Por último, agradeço especialmente ao meu amigo e orientador Israel Baumvol, que me ajudou a acertar os caminhos da vida.

Em memória aos amigos Wolf-Hartmut Schulte e Ivo Bello.

# Sumário

<b>Lista de Publicações do Autor</b>	<b>vi</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>x</b>
<b>Resumo</b>	<b>xi</b>
<b>Abstract</b>	<b>xii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Perfis de concentração utilizando reações nucleares com ressonância estreita na curva de seção de choque</b>	<b>4</b>
2.1 Princípios físicos . . . . .	6
2.1.1 Freamento de íons na matéria . . . . .	6
2.1.2 Reações nucleares . . . . .	8
2.2 Instrumentação . . . . .	11
2.3 Abordagem teórica . . . . .	16
2.3.1 Teoria estocástica . . . . .	17
2.3.2 Espectro de colisão . . . . .	18
2.3.3 Análise quantitativa . . . . .	23
<b>3 Obtenção automática das curvas de excitação</b>	<b>25</b>
3.1 Controle da energia do feixe . . . . .	27
3.2 Integração da carga e contagens dos produtos das reações nucleares	29
3.3 Programa FEITICEIRA . . . . .	31
<b>4 Análise das curvas de excitação</b>	<b>33</b>
4.1 Construindo a curva de excitação . . . . .	34
4.1.1 Cálculo das autoconvoluções do espectro de colisão . . . . .	36
4.2 Determinação do perfil de concentração . . . . .	42
<b>5 Aplicação para filmes dielétricos ultrafinos</b>	<b>43</b>
5.1 Motivação . . . . .	44
5.1.1 Transistores de efeito de campo metal-óxido-semicondutor . . . . .	44
5.1.2 Dielétricos de porta . . . . .	46
5.2 Preparação e tratamento das amostras . . . . .	48

5.3	Resultados . . . . .	50
5.4	Conclusões . . . . .	56
<b>6</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>58</b>
<b>A</b>	<b>Utilização do programa FLATUS</b>	<b>60</b>
A.1	Autoconvoluções do espectro de colisão . . . . .	60
<b>B</b>	<b>Análise quantitativa das curvas de excitação</b>	<b>70</b>
	<b>Referências</b>	<b>72</b>

# Lista de Publicações do Autor

- [1] BASTOS, K. P.; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; SOARES, G. V.; DRIEMEIER, C.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; HINKLE, C.; LUCOVSKY, G. Thermal stability of plasma-nitrided aluminum oxide films on Si. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 84, n. 1, p. 97–99, Jan. 2004.
- [2] PEZZI, R. P.; MORAIS, J.; DAHMEN, S. R.; BASTOS, K. P.; MIOTTI, L.; SOARES, G. V.; BAUMVOL, I. J. R.; FREIRE Jr., F. L. Thermal behavior of hafnium-based ultrathin films on silicon. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Melville, v. 21, n. 4, p. 1424–1430, July/Aug. 2003.
- [3] BASTOS, K. P.; MORAIS, J.; MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; SOARES, G. V.; BAUMVOL, I. J. R.; HEDGE, R. I.; TSENG, H. H.; TOBIN, P. J. Oxygen reaction-diffusion in metalorganic chemical vapor deposition HfO<sub>2</sub> films annealed in O<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 81, n. 9, p. 1669–1671, Aug. 2002.
- [4] MORAIS, J.; MIOTTI, L.; SOARES, G. V.; TEIXEIRA, S. R.; PEZZI, R. P.; BASTOS, K. P.; BAUMVOL, I. J. R.; ROTONDARO, A. L. P.; CHAMBERS, J. J.; VISOKAY, M. R.; COLOMBO, L. Integrity of hafnium silicate/silicon dioxide ultrathin films on Si. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 81, n. 16, p. 2995–2997, Oct. 2002.
- [5] PEZZI, R. P.; KRUG, C.; ROSA, E. B. O. da; MORAIS, J.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R. Ion beam studies of high-k ultrathin films deposited on Si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 190, n. 1, p. 510–513, May 2002.
- [6] RADTKE, C.; BRANDÃO, R. V.; PEZZI, R. P.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C. Characterization of SiC thermal oxidation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 190, n. 1, p. 579–582, May 2002.
- [7] ROSA, E. B. O. da; KRUG, C.; RADTKE, C.; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C. Surface and interface investigation of nanometric dielectric films on Si and on SiC. *Surface Review and Letters*, Singapore, v. 9, n. 1, p. 393–399, Fev. 2002.

- [8] LANDHEER, D.; WU, X.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; LENNARD, W. N.; KIM, J. K. Thermal stability and diffusion in gadolinium silicate gate dielectrics films. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 79, n. 16, p. 2618–2620, Oct. 2001.
- [9] MORAIS, J.; ROSA, E. B. O. da; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R. Composition, atomic transport, and chemical stability of  $\text{ZrAl}_x\text{O}_y$  ultrathin films deposited on Si(001). *Applied Physics Letters*, Melville, v. 79, n. 13, p. 1998–2000, Sept. 2001.
- [10] ROSA, E. B. O. da; MORAIS, J.; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R. Annealing of  $\text{ZrAl}_x\text{O}_y$  ultrathin films on Si in a vacuum or in  $\text{O}_2$ . *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 148, n. 12, p. G695–703, June 2001.
- [11] MORAIS, J.; ROSA, E. B. O. da; MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; BAUMVOL, I. J. R.; ROTONDARO, A. L. P.; BEVAN, M. J.; COLOMBO, L. Stability of zirconium silicate films on Si under vacuum and  $\text{O}_2$  annealing. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 78, n. 17, p. 2446–2448, Apr. 2001.

# Lista de Figuras

2.1	Seção de choque diferencial da reação $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ . . . . .	5
2.2	Esquema da técnica de NRP. . . . .	9
2.3	Esquema do acelerador de 500 kV instalado no IF-UFRGS. . . . .	12
2.4	Detectores dos produtos das reações nucleares. . . . .	14
2.5	Esquema para a construção de uma curva de excitação. . . . .	17
2.6	Seção de choque para colisão única com $b = 0$ e autoconvoluções. . .	19
2.7	Aproximação do espectro de colisão e suas autoconvoluções. . . . .	21
3.1	Diagrama lógico para a obtenção de curvas de excitação. . . . .	26
3.2	Ligação dos módulos eletrônicos e comunicação com computador. . . . .	27
3.3	Circuito para interfaceamento entre o computador e fonte de alta tensão. . . . .	29
3.4	Janela de controle do programa FEITICEIRA. . . . .	31
3.5	Exemplo de curva de excitação medida no programa FEITICEIRA. . . . .	32
4.1	Discretização de uma função analítica. . . . .	37
4.2	Discretização do espectro de colisão. . . . .	38
5.1	Esquema básico de um MOSFET. . . . .	44
5.2	Ilustração da lei de Moore . . . . .	45
5.3	Reator de tratamento rápido utilizado para tratamento das amostras. . . . .	49
5.4	Curvas de excitação da reação $^{15}\text{N}(\text{p},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ correspondentes às amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$ como preparadas. . . . .	50
5.5	Curvas de excitação da reação $^{15}\text{N}(\text{p},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ correspondentes às amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$ após tratamento em vácuo. . . . .	51
5.6	Curvas de excitação da reação $^{15}\text{N}(\text{p},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ correspondentes às amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$ após tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$ . . . . .	52
5.7	Curva de excitação da reação $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ correspondente à amostra contendo 10 nm de $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$ sobre silício como preparada. . . . .	53
5.8	Curva de excitação da reação $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ correspondente aos filmes e $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$ sobre silício após tratamento em atmosfera de $^{18}\text{O}_2$ . . . . .	54
5.9	Curva de excitação da reação $^{27}\text{Al}(\text{p},\gamma)^{28}\text{Si}$ correspondente às amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$ sobre silício como preparadas. . . . .	55
5.10	Curva de excitação da reação $^{27}\text{Al}(\text{p},\gamma)^{28}\text{Si}$ correspondente às amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$ sobre silício após tratamento em atmosfera de $^{18}\text{O}_2$ . . . . .	56



A.1	Janelas do programa que calcula as autoconvoluções do espectro de colisão. . . . .	61
A.2	Janelas do programa que calcula as autoconvoluções do espectro de colisão após o calculo das autoconvoluções. . . . .	63
A.3	Janelas do programa FLATUS como mostrado quando executado.	65
A.4	Curva de excitação mostrada no programa FLATUS após o carregamento dos dados experimentais. . . . .	66
A.5	Iniciando o processo de simulação da curva de excitação. . . . .	67
A.6	Exemplo para a simulação do perfil de $^{15}\text{N}$ pela curva de excitação correspondente ao filme de $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$ de 10 nm como preparado. .	68

# Lista de Tabelas

2.1	Ressonâncias utilizadas em NRP. . . . .	5
5.1	Relação dos filmes depositados sobre Si(100) estudados. . . . .	48
5.2	Condições de tratamento dos filmes. . . . .	49
A.1	Descrição de cada item presente no programa de cálculo das auto-convoluções. . . . .	62
A.2	Instruções para modificar as escala do gráfico da curva de excitação. . . . .	67

# Resumo

A utilização de reações nucleares ressonantes estreitas em baixas energias é uma ferramenta importante para a determinação de distribuições de elementos leves em filmes finos com resolução em profundidade subnanométrica. O objetivo do trabalho descrito ao longo da presente dissertação é aprimorar os métodos utilizados para a aquisição e interpretação das curvas experimentais.

A obtenção das curvas experimentais consiste na detecção dos produtos das reações nucleares em função da energia das partículas incidentes, fazendo necessária variar a energia das partículas do feixe em passos discretos no intervalo desejado. Neste trabalho implementou-se um sistema automático para o controle e incremento da energia do feixe e monitoramento dos produtos das reações nucleares. Esse sistema de varredura automático de energia, além de aumentar consideravelmente a velocidade da medida, aumenta a qualidade das curvas experimentais obtidas.

Para a interpretação das curvas de excitação experimentais, foi implementado um programa em linguagem de programação C, baseado na teoria estocástica, que permite simular numericamente as curvas de excitação. Para demonstrar a sua funcionalidade o método desenvolvido foi aplicado para verificar a estabilidade termodinâmica de filmes dielétricos ultrafinos depositados sobre silício, que foram posteriormente nitretados por plasma.

# Abstract

Narrow nuclear resonance profiling is an important technique to determine depth profiles of light nuclei with subnanometric depth resolution. This technique is based on ion beam induced nuclear reactions on a target. The aim of the present work is an improvement on the experimental acquisition and interpretation methods used in NRP.

In order to record excitation curves it is required to detect the nuclear reaction product yield versus ion beam energy. It makes necessary to increment the energy of the ion beam in small steps until the whole energy range has been scanned. In this work an automatic system for energy scanning and nuclear reaction products detection has been developed. Using an automatic energy scanning system effectively improves data quality, besides of reducing the acquisition time.

In order to simulate the experimental excitation curves a numeric program based on C programming language using the stochastic theory has been implemented. The functionality of the new method was applied to study the thermal stability of ultrathin dielectric films on silicon submitted to plasma nitradation.

# Capítulo 1

## Introdução

As técnicas de análise de materiais que fazem uso de aceleradores de partículas têm avançado continuamente nos últimos anos. Esse avanço é devido tanto ao aprimoramento dos equipamentos e metodologias, tornando a aplicação de feixes de íons mais adequada para finalidades específicas, quanto ao melhor entendimento dos processos físicos envolvidos na interação dos íons com a matéria.

A análise de materiais utilizando feixes de íons está baseada em processos atômicos e nucleares, podendo ser resumida nas seguintes técnicas:

- PIXE (Emissão de raios-X induzida por partículas, do inglês *Particle Induced X-ray emission*): consiste em excitar os átomos da amostra, usualmente utilizando prótons com energia da ordem de 1 MeV, e detectar os raios-X característicos emitidos. É a técnica baseada em feixes de íons que apresenta a maior sensibilidade para detecção de elementos pesados presentes em pequenas quantidades, da ordem de parte por bilhão, na amostra.
- RBS (Espectrometria de Retrospalhamento Rutherford, do inglês *Rutherford Backscattering Spectrometry*): é a técnica de análise por feixes de íons mais difundida e bem descrita. Consiste em incidir um feixe de partículas com energia entre 1-2 MeV e detectar as partículas retroespalhadas devido a colisões elásticas com os átomos do alvo.

- ERDA (Análise de recuos elásticos, do inglês *Elastic Recoil Detection Analysis*): técnica complementar a de RBS onde, ao invés de detectar as partículas incidentes retroespalhadas, detectam-se partículas ejetadas da amostra devido à colisões elásticas entre partículas do feixe e núcleos presentes na amostra.
- MEIS (Espalhamento de íons de média energia, do inglês *Medium Energy Ion Scattering*): técnica baseada nos mesmos princípios de RBS, sendo a principal diferença a faixa de energia dos íons incidentes, tipicamente entre 50 e 200 keV. Essa técnica requer o uso detectores de alta resolução.
- ISS ou LEIS (Espalhamento de íons de baixa energia, do inglês *Ion Scattering Spectroscopy* ou *Low Energy Ion Scattering*): técnica sensível praticamente à primeira camada atômica da superfície quando são usados detectores eletrostáticos, pois existe uma alta probabilidade de neutralização dos íons na faixa de energia utilizada (entre 0,5 e 5 keV) que penetram na amostra.
- NRA (Análise por reações nucleares, do inglês *Nuclear Reaction Analysis*): é uma importante ferramenta para a determinação de quantidades absolutas de alguns elementos leves. Consiste em incidir partículas com energia correspondente a uma região de platô na curva de seção de choque da reação nuclear de interesse e detectar os produtos dessa reação.
- NRP (Obtenção do perfil de concentração utilizando ressonâncias estreitas na curva de seção de choque, do inglês *Narrow Nuclear Reaction Profiling*): permite a obtenção do perfil de concentração de elementos leves com resolução subnanométrica. Detalhes da técnica são dados ao longo dessa dissertação.

Descrições detalhadas a respeito de cada técnica podem ser encontradas na literatura. Nesta dissertação, será dada ênfase à análise utilizando reações nu-

cleares, mais especificamente em regiões de ressonância da curva de seção de choque.

A principal motivação do trabalho descrito na presente dissertação deve-se à dificuldade experimental da técnica de NRP, tarefa que exige a presença de pelo menos duas pessoas dedicadas para controlar o equipamento e registrar manualmente o resultado medido. Além disso, o programa SPACES, escrito por Ian Vickridge [1], utilizado para a simulação das curvas de excitação resultantes da medida, limita-se a de funções analíticas para o perfil de concentração, restringindo os resultados que, em muitos casos, não são fisicamente corretos. Considerando as dificuldades citadas, desenvolveu-se um sistema de automação para a técnica de NRP, além da implementação de um programa mais versátil para a interpretação dos resultados obtidos. Detalhes da automação e do programa de simulação podem ser encontradas ao longo da dissertação, que está organizada como descrito a seguir.

No capítulo 2 encontra-se uma breve discussão sobre os fundamentos da técnica de NRP, abordando os princípios físicos nos quais está baseada, bem como a instrumentação necessária para a realização da medida. O capítulo 3 trata do algoritmo desenvolvido e implementado para a automação do processo de medida das curvas de excitação, onde é descrito o programa FEITICEIRA. O capítulo 4 descreve a teoria estocástica da perda de energia dos íons na matéria e sua implementação no programa chamado FLATUS, visando a simulação dos dados obtidos experimentalmente. Para demonstrar a funcionalidade tanto do sistema de automação descrito no capítulo 3 como do programa de simulação descrito no capítulo 4, realizou-se um estudo sobre o comportamento de filmes ultrafinos depositados sobre silício submetidos a tratamento térmico rápido em atmosfera oxidante ou em vácuo, descrito no capítulo 5. Finalmente, no capítulo 6, as principais conclusões deste trabalho e algumas perspectivas de continuidade são apresentadas. No apêndice A encontra-se um breve manual de utilização do programa FLATUS.

## Capítulo 2

# Perfis de concentração utilizando reações nucleares com ressonância estreita na curva de seção de choque

A obtenção dos perfis de concentração utilizando reações nucleares ressonantes estreitas, do inglês *narrow nuclear resonance profiling*, conhecida como NNRP ou NRP, é uma técnica que permite estimar a concentração de elementos leves em função da profundidade, isto é, o perfil de concentração dos elementos. Em geral, NRP permite a determinação do perfil de concentração com sensibilidade em profundidade subnanométrica [2]. Além disso, NRP é uma técnica quantitativa, isto é, permite a determinação de quantidades totais. Esta técnica está baseada na existência de ressonâncias estreitas na curva de seção de choque de algumas reações nucleares [3–5]. Como exemplo, a curva de seção de choque da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  é mostrada na Fig. 2.1<sup>1</sup>. Na Tabela 2.1, são listadas algumas reações nucleares de interesse, juntamente com suas energias de ressonâncias ( $E_R$ ) e largura a meia altura de cada uma delas ( $\Gamma$ ).

A maior vantagem da técnica de NRP em relação a métodos de espalhamento

---

<sup>1</sup>O significado da notação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  é descrito na seção 2.1.2.



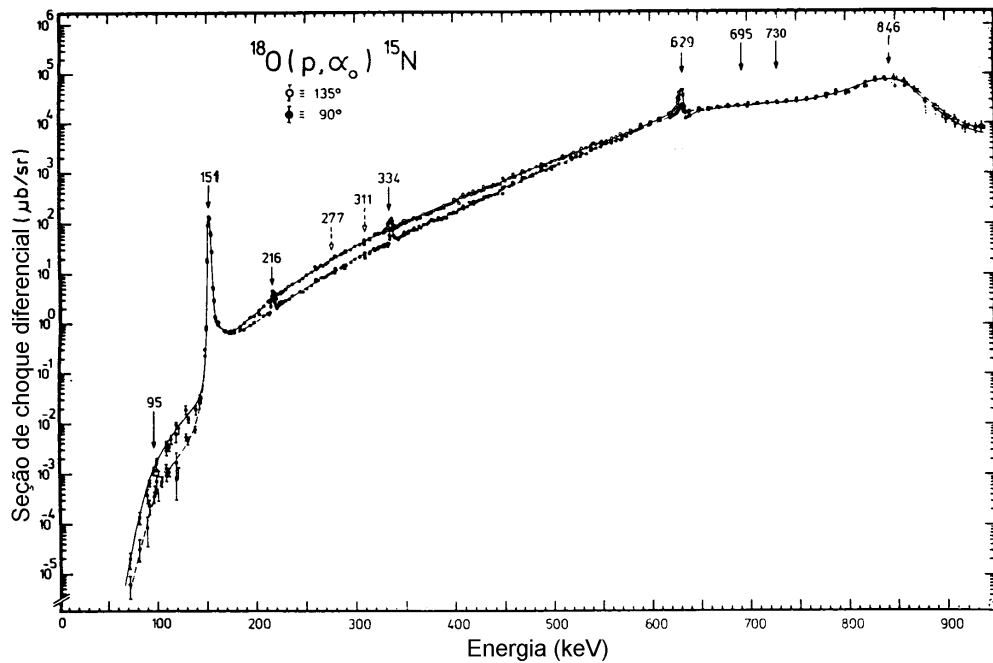


Figura 2.1: Seção de choque diferencial da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ , adaptada de [6].

Tabela 2.1: Ressonâncias utilizadas em NRP.  $E_R$  representa a energia da ressonância e  $\Gamma$  a largura a meia altura.

Reação	$E_R$ (keV)	$\Gamma$ (eV)
$^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	429	120
$^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$	151	100
$^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$	405	$\leq 40$
$^{29}\text{Si}(p,\gamma)^{30}\text{P}$	414	$\leq 100$

elástico, como por exemplo *Rutherford Backscattering Spectrometry* [7] (RBS) ou *Medium Energy Ion Scattering* (MEIS)) está no fato da NRP poder ser sensível a um nuclídeo específico, apresentando, na maioria dos casos, uma contribuição negligível dos outros isótopos ou elementos da tabela periódica. Tal sensibilidade facilita a utilização de traçagem isotópica [8], bem como a análise de elementos leves sobre uma matriz de elementos pesados, uma das maiores limitações dos métodos de espalhamento devido ao retroespalhamento no substrato. Por exemplo, na análise de filmes ultrafinos de alumínio sobre um substrato de silício por RBS ou MEIS, o sinal correspondente ao alumínio é sobreposto ao sinal do silício do substrato, dificultando, ou até mesmo inviabilizando, uma interpretação razoável dos espectros obtidos [9]. Por outro lado, o sinal do alumínio obtido por NRP, utilizando a reação nuclear  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ , praticamente não é afetado pela presença de silício no material.

Neste capítulo encontra-se uma breve discussão sobre princípios físicos envolvidos e detalhes da instrumentação necessária para a obtenção de curvas com NRP. Além disso, a abordagem teórica que permite a interpretação dos resultados experimentais é apresentada, enfatizando o uso da teoria estocástica para descrever a perda de energia dos íons incidentes na matéria.

## 2.1 Princípios físicos

### 2.1.1 Freamento de íons na matéria

Um feixe de íons ao incidir num alvo, seja ele sólido, líquido ou gasoso, sofre um processo de freamento, que ocorre através de colisões binárias sucessivas entre os íons incidentes e os átomos do alvo. Apenas dois mecanismos são relevantes nesse processo: i) freamento devido a colisões inelásticas com os elétrons do alvo, através de excitações eletrônicas ou ionizações — chamado poder de freamento eletrônico; e ii) freamento devido a colisões elásticas entre os projéteis incidentes

e os átomos da amostra — chamado poder de freamento nuclear. Um terceiro mecanismo, muito menos importante, é o de perda e captura de elétrons do projétil.

Para as faixas de energias típicas utilizadas em NRP, em geral feixes de prótons com  $10 \text{ MeV} > E > 100 \text{ keV}$ , a contribuição do freamento nuclear para o processo de freamento como um todo é muito pequena, podendo ser desprezada [5]. Isso posto, o termo poder de freamento empregado deste ponto em diante refere-se apenas a contribuição eletrônica.

O poder de freamento,  $\frac{dE}{dx}$ , representa a variação da energia média das partículas do feixe incidente ao penetrar na amostra, ou seja, a variação do primeiro momento da distribuição de energia das partículas em relação à profundidade  $x$ . Na prática, a energia cinética de um certo íon ao ter atravessado uma distância  $x$  do material depende de detalhes de sua trajetória. Porém, a energia perdida por um íon em cada colisão binária, o número total dessas colisões e conseqüente a energia total perdida pelo mesmo após percorrer uma distância  $x$  no material são variáveis estocásticas. Ainda mais, como o número de prótons incidentes sobre a amostra durante uma medida é muito grande, uma abordagem que considere as trajetórias individuais de cada projétil no alvo torna-se inviável, justificando uma abordagem baseada na densidade de probabilidade de perda de energia das partículas em função da profundidade,  $g(\Delta E; x)$ <sup>2</sup>. Em especial, na análise de alvos amorfos ou policristalinos, o processo de perda de energia pode ser tratado como uma sucessão de colisões independentes (processo Markoviano). Enquanto a forte correlação entre as colisões em alvos monocristalinos requer uma abordagem alternativa [10].

A natureza probabilística do processo de perda de energia faz com que dois íons equivalentes após percorrerem uma mesma distância no alvo possam ter perdido energias diferentes. Isso evidencia a existência de uma flutuação, chamada de

---

<sup>2</sup> $g(\Delta E; x)$  representa a densidade de probabilidade de uma partícula perder uma quantidade de energia  $\Delta E$  ao percorrer uma distância  $x$  no alvo, definida formalmente na seção 2.3.

*straggling*<sup>3</sup>, que está ligada ao aumento do segundo momento da distribuição de energia das partículas com a profundidade  $x$ . Formalmente, o *straggling*, que representa a variância da distribuição de energia do feixe a cada profundidade  $x$ , é dado por

$$S^2 = \frac{\hat{\mu}_2(\Delta E; x)}{x}, \quad (2.1)$$

onde  $\hat{\mu}_2(\Delta E; x)$  é o segundo momento central da densidade de probabilidade de perda de energia  $g(\Delta E; x)$ .

Atualmente o processo de perda de energia de um feixe de íons em um material é descrito pelos valores do poder de freamento,  $\frac{dE}{dx}$ , e da constante de *straggling*,  $S^2$ , de modo que o conhecimento desses parâmetros é fundamental para uma interpretação precisa dos resultados obtidos por NRP. Essas grandezas podem ser obtidas experimentalmente ou através de abordagens teóricas. Por exemplo, os valores de  $\frac{dE}{dx}$  podem ser calculados pelo programa SRIM para materiais amorfos [11], enquanto os valores de  $S$  podem ser estimados pela abordagem desenvolvida por Chu [12].

### 2.1.2 Reações nucleares

O mecanismo básico das reações nucleares envolve a formação de núcleos compostos em um estado altamente instável, que se desintegram ou decaem pela emissão de raios  $\gamma$  e/ou partículas. A formação de núcleos compostos pode ser obtida artificialmente bombardeando-se um núcleo estável com núcleos leves energéticos como prótons, dêuterons ou  $^3\text{He}$ . Para entender esse processo pode-se pensar, classicamente, que as partículas devem possuir energia suficiente para penetrar na barreira de potencial coulombiana nuclear e provocar a formação do núcleo composto. Na verdade, esse é um problema de mecânica quântica em que existe a sobreposição das funções de onda que descrevem as trajetórias dos núcleos, exis-

---

<sup>3</sup>O termo *straggling* não possui uma tradução para a língua portuguesa que mantenha a mesma conotação que a palavra na língua inglesa, de modo que esta será utilizada ao longo desta dissertação.

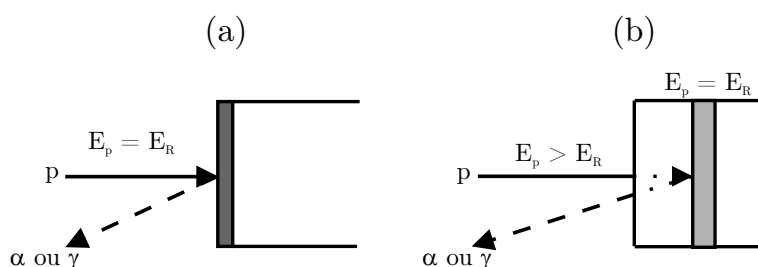


Figura 2.2: Esquema da técnica de NRP. Ao incidir prótons com energia igual à da ressonância, as reações nucleares de interesse serão induzidas nas primeiras camadas atômicas do sólido (a). Caso a energia dos prótons incidentes seja maior que a da ressonância as reações nucleares de interesse ocorrerão em uma camada mais profunda do sólido (b).

tindo uma probabilidade não nula dos núcleos serem encontrados suficientemente próximos, onde as forças nucleares são dominantes, provocando a formação do núcleo composto. Por estar em um estado altamente instável, esse núcleo pode decair instantaneamente através da emissão de raios  $\gamma$  ou de partículas leves. A reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ , por exemplo, representa a reação entre prótons incidentes e núcleos de  $^{18}\text{O}$  do alvo, resultando na formação de um núcleo composto de  $^{19}\text{F}$  instável, que, através da emissão de uma partícula  $\alpha$  com aproximadamente 3,4 MeV de energia cinética, decai em um núcleo de  $^{15}\text{N}$ .

Conforme a energia das partículas incidentes aumenta, a probabilidade de tunelamento e, conseqüentemente, de ocorrência da reação nuclear também aumenta. Isso implica no aumento da seção de choque diferencial da reação nuclear com o aumento da energia do feixe incidente, como mostra a Fig. 2.1 para o caso da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ . Contudo, percebe-se alguns desvios desse comportamento monotônico crescente. Entre eles, repara-se a existência de uma ressonância muito intensa, estreita e isolada para energias próximas a 151 keV na curva mostrada na Fig. 2.1, dentre outras menos intensas e mais largas. Tais ressonâncias ocorrem quando a energia do projétil é exatamente a energia necessária para a formação do núcleo composto em um estado excitado de energia bem definida [13].

Valendo-se de processos de perda de energia dos íons é possível utilizar as ressonâncias estreitas na curva de seção de choque como filtro de energia para prio-

rizar a ocorrência das reações nucleares em diferentes profundidades da amostra. Caso os prótons atinjam a superfície da amostra com a energia da ressonância, Fig. 2.2(a), existe uma alta probabilidade de ocorrência da reação nos átomos de interesse presentes na região mais próxima à superfície da amostra. Ao penetrarem na amostra esses íons vão perdendo energia, atingindo uma energia para a qual a seção de choque é muito menos intensa<sup>4</sup>. Já prótons que chegam na amostra com energia maior que a da ressonância, Fig. 2.2(b), contribuirão negligivelmente aos produtos detectados devido a reações nas primeiras camadas da amostra, tendo em vista que a seção de choque da reação nuclear nessa energia é aproximadamente três ordens de grandeza menor que na ressonância. Nesse caso, a energia da ressonância é atingida pelo feixe em uma camada mais profunda, após perder parte de sua energia ao atravessar uma certa espessura da amostra. Deste modo, aumentando-se passo a passo a energia do feixe incidente, a reação nuclear ocorre com átomos presentes em profundidades cada vez maiores da amostra.

O espectro que se obtém com este procedimento é chamado **curva de excitação**, dada pelo número de produtos da reação nuclear de interesse detectados em função da energia dos prótons incidentes, para uma mesma fluência de íons incidentes. Essa curva contém informações sobre o perfil de concentração do elemento em questão, que pode ser estimado quando alguns parâmetros que descrevem a interação dos prótons com a amostra são conhecidos, em particular o poder de freamento e a constante de *stragglings*.

---

<sup>4</sup>Note que a seção de choque mostrada na Fig. 2.1 é de 3 a 4 ordens de grandeza maior na ressonância em 151 keV do que na vizinhança próxima.

## 2.2 Instrumentação

Para a obtenção experimental das curvas de excitação é necessário, basicamente, um feixe de prótons monoenergético<sup>5</sup>, fornecido por um acelerador de íons, que interage com o material da amostra provocando a reação nuclear desejada. Além disso, a detecção dos produtos da reação nuclear (em geral raios  $\gamma$  e/ou partículas  $\alpha$ ) requer um sistema composto de um detector apropriado para cada tipo de produto a ser detectado e módulos eletrônicos adequados para a aquisição e tratamento de dados. A seguir descreve-se brevemente a produção do feixe de íons e o sistema de detecção.

### Acelerador de íons

O acelerador é um instrumento que fornece energia cinética às partículas de maneira controlada. Para partículas carregadas, entre elas íons, essa energia é fornecida por campos elétricos criados através da aplicação de uma diferença de potencial entre a posição onde os mesmos são criados e a posição do alvo. Na Fig. 2.3 é mostrado um esquema do acelerador de 500 kV da High Voltage Engineering instalado no Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS.

O primeiro passo para a criação de um feixe é a produção dos íons. Para isso existem diversos tipos de fontes, adequadas para diferentes finalidades. As mais comuns são as fontes de plasma, que ionizam um gás pela aplicação de radiação eletromagnética na faixa de radiofrequência ou pela colisão com elétrons energéticos emitidos de um filamento aquecido. Após a ionização, os íons são extraídos da fonte por uma diferença de potencial  $V_{\text{ext}}$ , que pode variar entre 10 e 30 kV. Após essa etapa o feixe é submetido a um campo magnético que atua como filtro de massa, selecionando razões carga/massa pelo raio de curvatura da trajetória. Essa seleção em massa é muito importante, pois garante a pureza

---

<sup>5</sup>Idealmente monoenergético, mas na realidade sempre existe uma dispersão intrínseca na distribuição de energia dos íons.

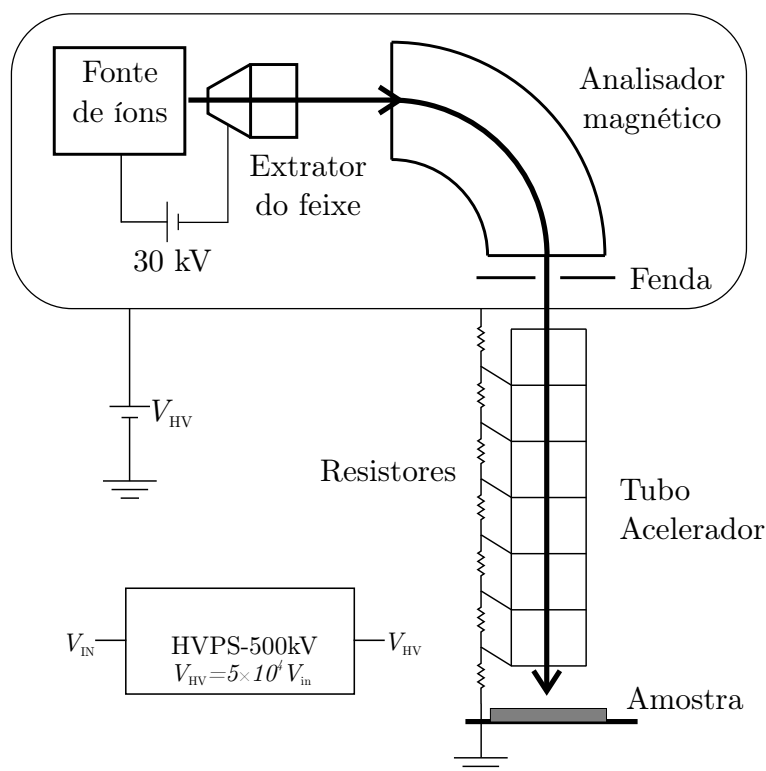


Figura 2.3: Esquema do acelerador de 500 kV instalado no IF-UFRGS, utilizado para a obtenção das curvas de excitação.

do feixe, que é então acelerado em direção à amostra pela aplicação de uma alta tensão  $V_{HV}$  uniformemente distribuída pelo tubo acelerador. No caso do acelerador mostrado na Fig. 2.3 a fonte de íons utilizada é baseada em ionização por filamento aquecido e a tensão de extração,  $V_{ext}$ , pode ser escolhida entre 10, 20 ou 30 kV, dependendo da aplicação. A tensão de extração utilizada nesse equipamento para o fornecimento de prótons entre 100 e 500 keV é de 30 kV, pois resulta em uma maior eficiência de extração. A tensão de aceleração,  $V_{HV}$ , é fornecida pela fonte HVPS-500kV, adquirida do próprio fabricante do acelerador.

Após a aceleração, o feixe deve chegar com máxima eficiência até o ponto desejado, onde é colocada a amostra a ser analisada. Para esse fim, passa por diversas lentes eletrostáticas e/ou fendas que visam mantê-lo focalizado.

A energia final do feixe de íons está relacionada com  $V_{HV}$  através da expressão

$$E_i = Q(V_{HV} + V_{ext}) \quad (2.2)$$



onde  $E_i$  é a energia cinética média dos íons após a aceleração, ou energia nominal do feixe<sup>6</sup>,  $Q$  é a carga dos íons<sup>7</sup>,  $V_{HV}$  e  $V_{ext}$  são, respectivamente, tensão de aceleração e extração. A adição de  $V_{ext}$  à tensão  $V_{HV}$  deve-se à aceleração durante a extração dos íons. Mais detalhes sobre fontes de íons e aceleradores podem ser encontrados na literatura [13].

## Detecção dos produtos das reações nucleares

Os detectores de produtos das reações nucleares têm duas funções principais: determinar *i*) o número de produtos criados e *ii*) suas respectivas energias. Determinar a energia da radiação com precisão é, em muitos casos, tão importante quanto o reconhecimento da sua chegada, pois os prótons incidentes podem induzir outras reações nucleares cujos produtos podem ser diferenciados dos produtos das reações de interesse pelo tipo de produto e/ou pela energia. Dependendo da natureza dos produtos detectáveis (raios- $\gamma$  ou partículas), escolhem-se sistemas de detecção apropriados, conforme a Fig. 2.4.

O funcionamento dos detectores semicondutores [14], utilizados para detecção de partículas  $\alpha$  e prótons, Fig. 2.4(a), baseia-se em uma junção p-n (diodo) reversamente polarizada. Cada partícula que atinge o detector cria uma série de pares elétron-lacuna na região de depleção que são coletados gerando uma corrente da ordem de nA. A quantidade de pares criada é proporcional à energia da partícula incidente, de modo que a corrente resultante pode ser convertida em um pulso de tensão proporcional à energia da partícula incidente.

Outros processos ocorrem paralelamente às reações nucleares durante uma medida. Como, em geral, as seções de choque para espalhamento elástico dos prótons incidentes são ordens de grandeza superiores às seções de choque das rea-

<sup>6</sup>O termo energia nominal refere-se à média das energias das partículas que compõe o feixe, já que qualquer feixe de íons apresenta uma distribuição de energias com variância não nula. O acelerador utilizado no IF-UFRGS fornece um feixe com distribuição de energia gaussiana cuja variância é de apenas 80 eV a 151 keV.

<sup>7</sup>Para que a energia seja dada em eV as tensões devem ser dadas em Volt e a carga dos íons em múltiplos da carga do próton ( $q_p = 1.60217733 \times 10^{-19}$  C).

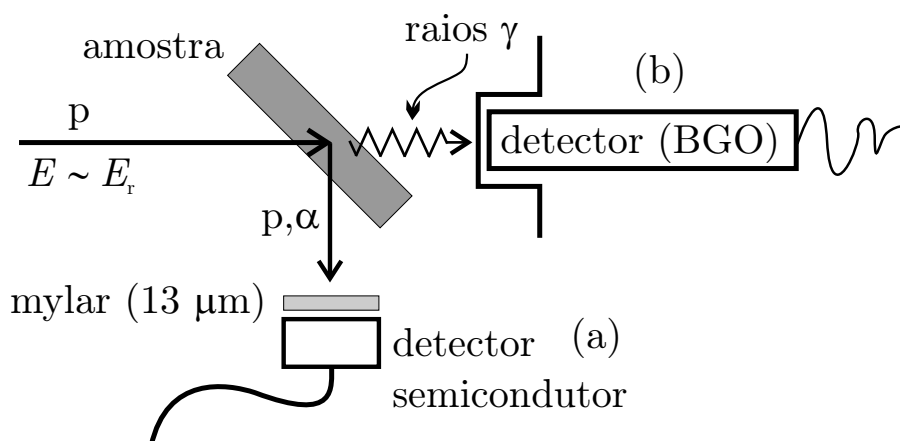


Figura 2.4: Detecção dos produtos das reações nucleares: para a detecção de partículas  $\alpha$  e prótons utiliza-se detectores semicondutores (a); para raios  $\gamma$  são utilizados cintiladores (b).

ções nucleares, o alto fluxo de prótons devido ao retroespalhamento pode tornar-se um empecilho para a medida. Para evitar a detecção dos prótons retroespalhados pela amostra, utiliza-se uma folha de Mylar<sup>®</sup> aluminizado diante do detector para pará-los completamente, e que ainda permita a passagem dos produtos nucleares de interesse (partículas  $\alpha$ ). A espessura deste absorvedor varia conforme a aplicação. Por exemplo, para detectar as partículas  $\alpha$  da reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  induzida por prótons com aproximadamente 1 MeV, utiliza-se uma folha de Mylar<sup>®</sup> de 13  $\mu\text{m}$  de espessura, enquanto para a reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  quando induzida por prótons de aproximadamente 151 keV, utiliza-se uma de 6  $\mu\text{m}$ .

Quando os produtos das reações nucleares são raios  $\gamma$ , um sistema de detecção distinto é utilizado, que pode inclusive ser mantido fora da câmara de análise devido ao alto poder de penetração desse tipo de radiação. São utilizados detectores cintiladores [14], Fig. 2.4(b), que são constituídos por um cristal cintilador, um fotocátodo e uma fotomultiplicadora. O papel do cristal cintilador é absorver toda a energia dos raios  $\gamma$  incidentes através de processos de ionização e excitação. Os principais cintiladores utilizados nessa aplicação são monocristais de NaI(Tl) ou BGO (composto de  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ). Os mecanismos de relaxação dos eventos de excitação e ionização geram radiação cujo comprimento de onda encontra-se na

faixa do visível. Essa radiação visível é coletada por um fotocátodo que usa esses fótons para emitir elétrons pelo efeito fotoelétrico. Esses elétrons são acelerados por uma diferença de potencial em direção à superfície de um eletrodo, chamado dinodo, recoberto por um material que reemite um ou mais elétrons para cada elétron que o atinge. Esse processo de multiplicação é realizado algumas dezenas de vezes, gerando um fator de multiplicação que varia de  $10^5$  até  $10^8$ . Desse modo, para cada raio  $\gamma$  incidente tem-se um pulso de tensão da ordem de mV na saída do detector, cuja magnitude é proporcional à energia do raio  $\gamma$  incidente. A grande desvantagem deste tipo de detector é sua baixa resolução em energia, pois, como descrito acima, o processo de geração do pulso de tensão depende de diversos fatores sujeitos a flutuações.

Após a detecção do produto da reação, seja ele  $\alpha$  ou  $\gamma$ , o sinal proveniente do detector ainda deve ser processado por uma série de módulos eletrônicos que permitirão, na prática, a contagem dos produtos da reação nuclear de interesse. Esses módulos são, basicamente, pré-amplificador, amplificador, analisador monocanal e contador. O sinal proveniente do detector é amplificado pelo conjunto de pré-amplificador + amplificador até uma tensão da ordem de V. Para identificar os pulsos relacionados aos produtos da reação de interesse, esse sinal é levado para o analisador monocanal que indica, com um pulso de 10 V na saída, a chegada de pulsos cujo pico de tensão encontra-se em um certo intervalo. Essa faixa de tensões é escolhida, de forma a selecionar apenas os pulsos de energia correspondente aos produtos da reação nuclear de interesse. A saída do monocanal é então ligada ao módulo contador que soma os produtos detectados. Detalhes da montagem do sistema de detecção encontram-se no Capítulo 3.

## 2.3 Abordagem teórica

A curva de excitação de uma certa reação nuclear de uma amostra arbitrária contendo o nuclídeo de interesse, dada sua concentração em função da profundidade  $C(x)$ , pode ser calculada pela equação [15]

$$N(E_0) = n_0 \Omega \xi \int_0^\infty \int_0^\infty \sigma_{NR}(E) C(x) g_{E_0}(E; x) dE dx \quad (2.3)$$

onde:

$N(E_0)$  é a curva de excitação (número de produtos detectados da reação nuclear de interesse em função da energia nominal do feixe incidente);

$n_0$  é o número de prótons incidentes;

$\Omega$  é o ângulo sólido de detecção;

$\xi$  é a eficiência de detecção;

$\sigma_{NR}(E)$  é a curva de seção de choque da reação nuclear;

$C(x)$  é o perfil de concentração do elemento de interesse;

$g_{E_0}(E; x)$  é a densidade de probabilidade de encontrar um próton de energia nominal  $E_0$  em uma profundidade  $x$  com a energia  $E$ .

O termo  $g_{E_0}(E; x)$  contém toda a informação sobre o processo de perda de energia dos prótons na amostra, bem como das flutuações intrínsecas na energia dos prótons. O conhecimento dessa grandeza é fundamental para a determinação da distribuição em profundidade do nuclídeo de interesse na amostra. Existem diversas abordagens que permitem a determinação dessa variável, entre elas métodos de simulação do tipo Monte Carlo e métodos baseados na teoria estocástica da perda de energia dos íons na matéria. Optou-se por utilizar a teoria estocástica, pois as hipóteses feitas no seu formalismo são válidas em todos os casos de interesse na presente dissertação, como descrito a seguir. Poder-se-ia utilizar abordagens do tipo Monte Carlo, porém, como a teoria estocástica resulta em expressões fechadas e é livre do ruído estatístico inerente dos métodos tipo Monte

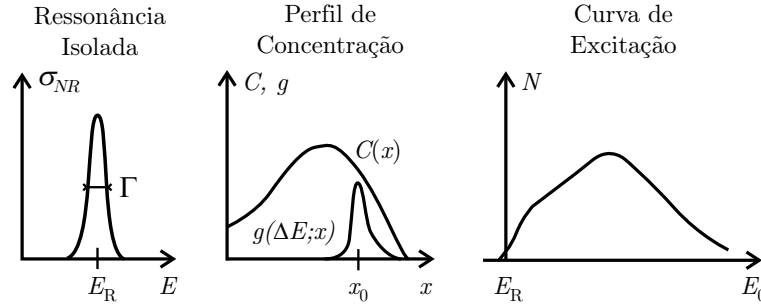


Figura 2.5: Esquema para a construção da curva de excitação, ilustrando a forma da curva de seção de choque da reação nuclear, o perfil de concentração e o espectro de perda de energia, adaptada de [4].

Carlo, esta foi escolhida.

Quando as espessuras são pequenas, enquanto a aproximação de pequenas perdas de energias é válida, a Eq. 2.3 pode ser escrita como [5]

$$N(E_0) = n_0 \Omega \xi \sigma_{NR}(E) * h(E) * \int_0^\infty C(x) g(\Delta E; x) dx, \quad (2.4)$$

onde  $h(E)$  é uma função instrumental, usualmente gaussiana, que inclui a dispersão intrínseca da energia do feixe e o alargamento Doppler devido à agitação térmica dos átomos da amostra. O símbolo  $*$  representa a operação de convolução<sup>8</sup> de duas funções. Um esquema mostrando as diversas distribuições utilizadas, é mostrado na Fig. 2.5.

### 2.3.1 Teoria estocástica

Como citado anteriormente, o freamento dos prótons na matéria deve-se, principalmente, a colisões entre esses e elétrons presentes no sólido. A probabilidade de ceder uma energia  $\Delta E$  ao alvo em uma única colisão é uma variável estocástica. É chamada formalmente de densidade de probabilidade de transferência de energia, e é conhecida também como espectro de colisão. Para descrever a interação dos prótons com um alvo amorfo pode-se considerar a sucessão de eventos de

<sup>8</sup> $f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x-x')g(x')dx' = \int_{-\infty}^{+\infty} g(x-x')f(x')dx'$

perda de energia sofrido pelos prótons como um processo Markoviano, e assim, utilizar a distribuição de Poisson. Nesse contexto, o cálculo da curva de excitação pode ser realizado sem calcular formalmente a função  $g(\Delta E; x)$ .

No limite de pequenas perdas de energia ( $\Delta E \ll E$ ) o último termo da Eq. 2.4 pode ser escrito como [4]

$$\int_0^{\infty} C(x)g(\Delta E; x)dx = \sum_{n=0}^{\infty} k_n f^{*n}(\Delta E) \quad (2.5)$$

onde:  $f^{*n}(\Delta E)$  representa o espectro de colisão convoluído  $n - 1$  vezes consigo mesmo (autoconvoluções) (ver seção 2.3.2);  $k_n$  são pesos atribuídos a cada uma das autoconvoluções do espectro de colisão, dados por

$$k_n = \frac{m^n}{n!} \int_0^{\infty} x^n e^{-mx} C(x) dx, \quad (2.6)$$

onde  $m$  é o número médio de interações de perda de energia por unidade de comprimento (coeficiente de Poisson).

### 2.3.2 Espectro de colisão

O termo espectro de colisão refere-se à seção de choque diferencial para transferência de energia de um íon incidente para o alvo durante uma única colisão. Esta grandeza pode ser obtida por

$$\frac{d\sigma}{d\Delta E} = \int 2\pi b \frac{dP(b)}{d\Delta E} db, \quad (2.7)$$

onde  $b$  é o parâmetro de impacto<sup>9</sup>, e  $\frac{dP(b)}{d\Delta E}$  é a seção de choque para perda de energia  $\Delta E$  durante uma colisão com parâmetro de impacto  $b$ .

A Fig. 2.6(a) mostra a seção de choque para perda de energia para prótons de

---

<sup>9</sup>Na teoria de colisão de esferas rígidas o parâmetro de impacto,  $b$ , é a distância de menor aproximação resultante de uma colisão entre duas partículas supondo que suas trajetórias não são afetadas pela colisão.

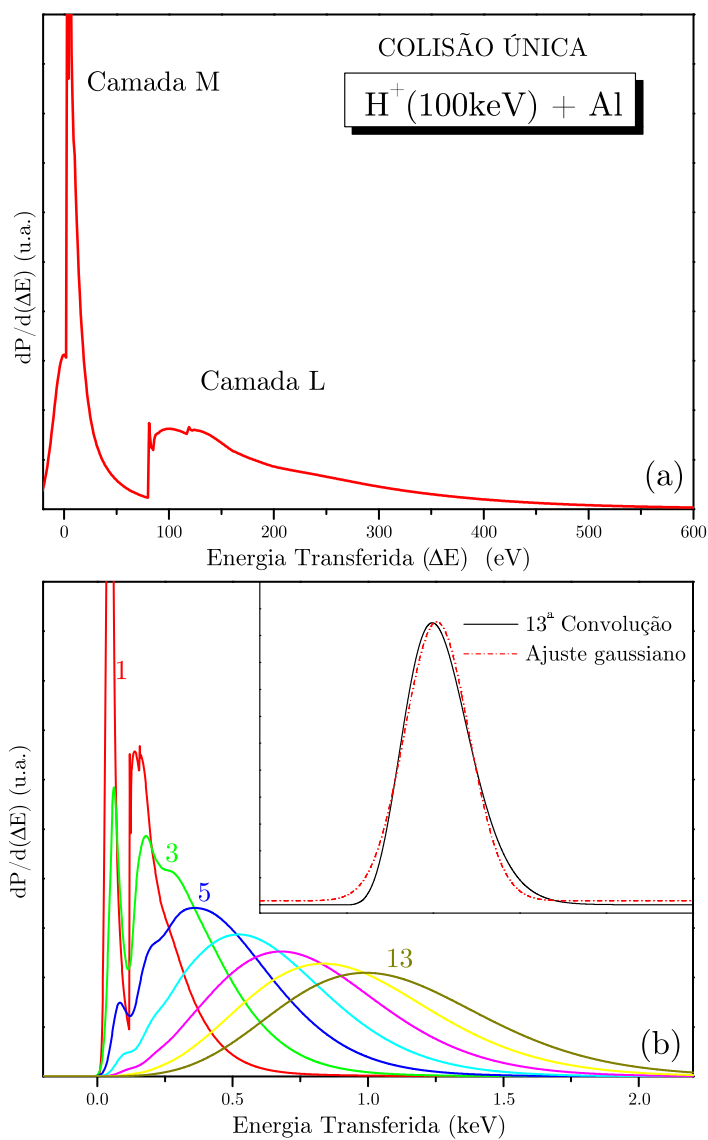


Figura 2.6: Seção de choque diferencial para (a) colisão única de prótons de 100 keV em Al com  $b = 0$  e (b) suas autoconvoluções. No detalhe, mostra-se uma tentativa de ajuste de uma gaussiana à 13ª autoconvolução, ilustrando a assimetria mesmo após algumas interações [10].

100 keV incidentes em átomos alumínio com parâmetro de impacto nulo ( $b = 0$ ) conforme calculado pelo método dos canais acoplados [10]. Repare que para a determinação do espectro de colisão partindo de  $\frac{dP(b)}{d\Delta E}$ , Fig. 2.6(a), deve-se integrar sobre todos os possíveis parâmetros de impacto, conforme a Eq. 2.7.

Na Fig. 2.6(b) são mostrados os resultados de autoconvoluções da seção de choque da Fig. 2.6(a) até ordem 13 ( $f^{*13}(\Delta E)$ )<sup>10</sup>, evidenciando que após algumas interações a sua forma é totalmente perdida. A distribuição resultante tende cada vez mais a uma função gaussiana conforme o número de colisões aumenta ( $n \rightarrow \infty$ ). Esse comportamento está enunciado no teorema central do limite, válido para distribuições que possuem todos seus momentos finitos.

Deve-se enfatizar que a autoconvolução correspondente apresenta uma certa assimetria mesmo após 13 colisões. No detalhe da Fig. 2.6 é mostrada uma tentativa de ajuste dessa com uma gaussiana. Maurel, em sua tese de doutorado [5], mostrou que a forma exata do espectro de colisão não tem muita importância para a construção das curvas de excitação para o caso de filmes finos, apresentando o cálculo das curvas de excitação com base em diversos modelos para a interação íon-alvo. Nesse trabalho foi mostrado que uma aproximação analítica para o espectro de colisão da forma

$$f^{*1}(\Delta E) = \begin{cases} \frac{1}{(\Delta E)^2} & \text{para } E_{\min} \leq \Delta E \leq E_{\max} \\ 0 & \text{para as demais energias} \end{cases}, \quad (2.8)$$

como mostrado na Fig. 2.7(a), é inteiramente válido para a utilização em NRP. Note que as suas autoconvoluções, mostradas na Fig. 2.7(b), também tendem a gaussianas conforme o número de colisões  $n$  aumenta, assim como apresentam assimetria, mostrada no detalhe da Fig. 2.7(b) (compare com o detalhe da Fig. 2.6(b)).

<sup>10</sup>A autoconvolução de ordem  $n$  representa a seção de choque diferencial de transferência de energia após  $n$  colisões, caso  $n = 0$  (nenhuma colisão) a energia transferida é nula, representada por uma delta de Dirac na origem:  $f^{*0}(\Delta E) = \delta(\Delta E)$ .



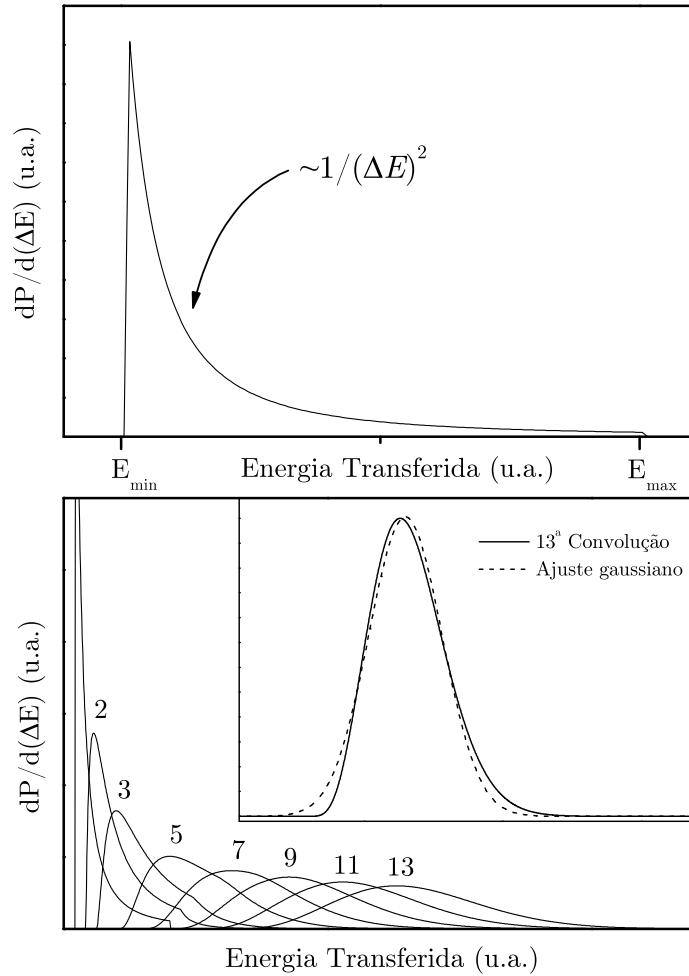


Figura 2.7: Aproximação analítica do (a) espectro de colisão, e (b) suas autoconvoluções. No detalhe, mostra-se um ajuste de uma gaussiana a 13ª autoconvolução, ilustrando o mesmo tipo de assimetria visto na Fig. 2.6.

Entretanto, para que essa aproximação seja válida, é preciso escolher valores adequados para  $E_{\min}$  e  $E_{\max}$  [15] que, juntamente com o valor do número médio de colisões por unidade de comprimento,  $m$ , reproduzam alguns parâmetros reais da interação dos prótons incidentes com o material analisado, como o poder de freamento e o *straggling*.

A energia máxima transferida em uma única colisão,  $E_{\max}$ , é considerada como sendo a energia transferida do íon incidente para um elétron livre do alvo durante uma colisão frontal. Nesse caso, supondo a massa do íon infinitamente maior que a do elétron, pode-se considerar que o elétron adquire o dobro da velocidade do

íon, o que equivale a

$$E_{\max} = \frac{4m_e E_i}{m_i} \quad (2.9)$$

onde:  $m_e$  é a massa do elétron;  $E_i$  e  $m_i$  são a energia e a massa do íon incidente, respectivamente.

A energia mínima transferida em uma única colisão,  $E_{\min}$ , é escolhida de forma a reproduzir os valores dos parâmetros físicos  $\frac{dE}{dx}$  e *straggling* do feixe ao penetrar na amostra. Para isso, a relação

$$\log \left[ \frac{E_{\max}}{E_{\min}} \right] = \frac{E_{\max} - E_{\min}}{S^2} \frac{dE}{dx} \quad (2.10)$$

deve ser satisfeita [5].

Finalmente, para a descrição completa da curva de excitação, conforme as equações 2.4, 2.5 e 2.6, faz-se necessário o conhecimento do número médio de colisões por unidade de comprimento,  $m$ , dado por

$$m = \frac{dE}{dx} \frac{1}{\mu_1} \quad (2.11)$$

onde  $\mu_1$  é o primeiro momento do espectro de colisão. No caso da aproximação analítica dada pela Eq. 2.8,  $\mu_1$  pode ser facilmente determinado e resulta em

$$\mu_1 = \frac{\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \Delta E f^{*1}(\Delta E) d(\Delta E)}{\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} f^{*1}(\Delta E) d(\Delta E)} = \frac{E_{\max} E_{\min}}{E_{\max} - E_{\min}} \log \left[ \frac{E_{\max}}{E_{\min}} \right]. \quad (2.12)$$

Assim, o conhecimento do poder de freamento e do *straggling* do feixe de prótons incidentes na matéria da amostra permite a determinação da forma do espectro de colisão. As suas autoconvoluções são então calculadas numericamente, utilizando um algoritmo adequado. Esse cálculo pode levar até algumas dezenas de minutos. A grande vantagem desse método é que, uma vez calculadas para uma

combinação de alvo e feixe, as funções  $f^{*n}$  correspondentes podem ser guardadas no disco rígido de um computador. Isso feito, calcula-se os pesos  $k_n$  para cada distribuição tentativa  $C(x)$  conforme a Eq. 2.6.

Combinando as equações 2.4 e 2.5, obtém-se a expressão final da curva de excitação teórica para um perfil de concentração  $C(x)$  arbitrário, dada por

$$N(E_0) = n_0 \Omega \xi \sigma_{NR}(E) * h(E) * \sum_{n=0}^{\infty} k_n f^{*n}. \quad (2.13)$$

Com as autoconvoluções  $f^{*n}$  armazenadas na memória do computador, a utilização da Eq. 2.13 permite a obtenção quase imediata da curva de excitação numérica. Essa característica é muito importante, pois o processo de simulação consiste em supor uma distribuição  $C(x)$  tentativa e realizar pequenos ajustes nessa distribuição, sempre calculando a curva de excitação correspondente, até que se obtenha concordância entre o cálculo teórico e o resultado experimental.

No Capítulo 4 encontra-se uma descrição detalhada da implementação de um algoritmo elaborado com o objetivo de simular as curvas de excitação utilizando a teoria estocástica. Um guia passo a passo da utilização desse programa encontra-se no Apêndice A.

### 2.3.3 Análise quantitativa

Como citado anteriormente, NRP fornece dados quantitativos sobre um elemento na amostra, sendo que existem duas maneiras para a determinação de quantidades totais através dessa técnica. Na prática, uma amostra padrão contendo uma quantidade conhecida do elemento em questão para fins de calibração é necessária.

A primeira consiste em realizar todo o processo de simulação e simplesmente integrar a distribuição  $C(x)$  resultante. O valor da constante multiplicativa contendo  $n_0$ ,  $\Omega$  e  $\xi$  deve ser determinada através da medida do padrão.

A outra maneira está baseada no conhecimento de que a área sob a curva de excitação é diretamente proporcional à quantidade do elemento na amostra. A demonstração dessa afirmação é dada no Apêndice B. Dessa maneira basta comparar a área da curva de excitação obtida da amostra de interesse com aquela obtida do padrão. Essa abordagem é muito útil em trabalhos nos quais tem-se interesse apenas na quantidade total do elemento [9], dispensando a necessidade de simulações computacionais.

## Capítulo 3

# Obtenção automática das curvas de excitação

A obtenção da curva de excitação é um processo trabalhoso, uma vez que é necessário aumentar a energia do feixe passo a passo e coletar os produtos da reação nuclear de interesse até que toda a região de interesse tenha sido analisada. O número de passos depende do número de pontos desejados na curva de excitação experimental, enquanto a fluência de prótons por ponto depende da concentração do nuclídeo na amostra e da intensidade da ressonância utilizada. Ambos fatores determinam o tempo para a obtenção de uma curva de excitação. O diagrama lógico para a obtenção de uma curva de excitação é mostrado na Fig. 3.1 e resume-se nos seguintes passos<sup>1</sup>: *i*) dar início às contagens dos produtos das reações nucleares em uma energia de prótons arbitrária; *ii*) interromper a contagem quando uma certa fluência de prótons incidir sobre a amostra. Essa fluência é monitorada pela carga total sobre a amostra; *iii*) registrar a quantidade de partículas detectadas e a energia do feixe correspondente; *iv*) aumentar em alguns eV a energia do feixe. Os passos *i* até *iv* são repetidos em seqüência até que o intervalo de energia desejado tenha sido varrido. Até o momento, os

---

<sup>1</sup>Supondo que a amostra já esteja devidamente posicionada diante do feixe, com o sistema de detecção propriamente ajustado.

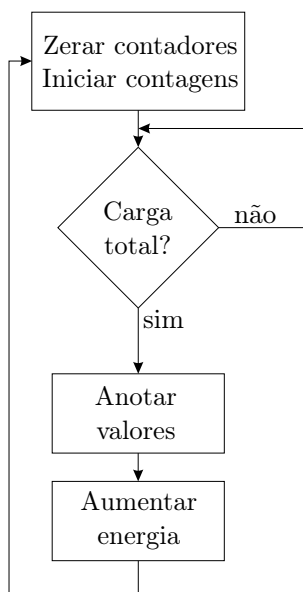


Figura 3.1: Diagrama lógico para a obtenção de curvas de excitação.

passos descritos eram realizados manualmente, fazendo da obtenção de curvas de excitação um processo exaustivo e suscetível a falhas humanas e a efeitos de histerese. Tendo em vista medidas mais confiáveis, bem como um processo de aquisição mais amigável, desenvolveu-se um processo de automação para a aquisição das curvas de excitação. A automação do processo de aquisição das curvas de excitação foi realizado utilizando o mesmo diagrama lógico da Fig. 3.1, ou seja, seguindo a mesmas etapas da aquisição manual.

Para monitorar o número de produtos das reações nucleares de interesse e a carga total sobre a amostra, fez-se uso de um contador com duas entradas, a saber: um contador da EG&G ORTEC modelo 994 com interface RS-232. Para determinar a energia do feixe de prótons, utilizou-se um multímetro digital da Hewlett-Packard modelo 34401A com interface RS-232. Um PC equipado com saída analógica (placa PCI-20428W junto com um painel de conexões PCI-20429T-1, ambos da Intelligent Instrumentation) foi utilizado para controlar a fonte de alta tensão. O mesmo computador deve possuir duas portas seriais do tipo RS-232 para comunicação com o contador Ortec e com o multímetro HP, conectados nas portas seriais COM1 e COM2, respectivamente. Um esquema da

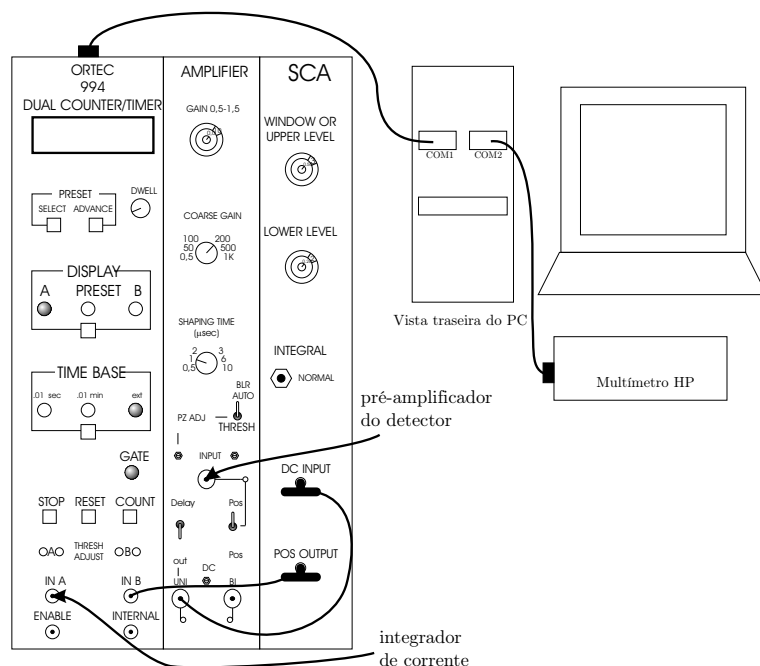


Figura 3.2: Ligação dos módulos eletrônicos e comunicação com computador.

ligação dos módulos eletrônicos é mostrado na Fig. 3.2.

Esses equipamentos permitem ao computador determinar o valor da energia do feixe, bem como o controle remoto do contador, permitindo iniciar, parar, ler e apagar as contagens de produtos detectados das reações nucleares e da fluência dos prótons incidentes medidos.

A seguir descreve-se detalhadamente cada uma das etapas desse processo de automação, dividido em *i*) controle da energia do feixe incidente e *ii*) integração da carga e das contagens dos produtos das reações nucleares.

### 3.1 Controle da energia do feixe

Como descrito na seção 2.2, a energia do feixe de prótons é controlada através da aplicação de uma diferença de potencial entre a amostra e a fonte de íons. No caso do acelerador de 500 kV localizado no IF-UFRGS, utilizado para a aquisição das curvas de excitação, a diferença de potencial é criada pela fonte HVPS-500kV, conforme a Fig. 2.3. A tensão  $V_{HV}$  na saída da fonte é controlada remotamente

pela aplicação de uma tensão que varia entre 0-10 V,  $V_{in}$ , que até então era controlada manualmente pelo usuário. A tensão na saída da fonte de alta tensão,  $V_{HV}$ , é relacionada com a tensão de controle  $V_{in}$  por

$$V_{HV} = 5 \times 10^4 V_{in}. \quad (3.1)$$

Para controlar automaticamente a tensão  $V_{HV}$ , faz-se necessária uma fonte de tensão programável cuja saída  $V_{out}$  possa ser ligada na tensão de controle  $V_{in}$  da fonte de alta tensão. A fonte de tensão programável utilizada foi um computador pessoal equipado com uma saída analógica 0-10 V de 12 *bits* de resolução<sup>2</sup> acoplado a um circuito para ajustar a tensão de saída, conforme descrito a seguir. A saída analógica do computador, chamada  $V_{CPU}$ , poderia ser ligada diretamente em  $V_{in}$ , porém, o menor passo permitido pela placa PCI é de 2,44 mV, que, conforme a equação 3.1, resultaria em uma diferença de potencial de 122 V em  $V_{HV}$  (122 eV na energia do feixe). Essa variação é grande demais para o uso em NRP de alta resolução, que eventualmente pode requerer passos tão pequenos quanto 50 V. Assim sendo, para um controle mais preciso, adaptou-se um circuito de interfacamento entre o computador e a fonte de controle da alta tensão, mostrado na Fig. 3.3. Esse circuito foi projetado e montado para a presente aplicação. A tensão na saída desse circuito é dada por

$$V_{out} = V_{USR} + \frac{V_{CPU}}{10}. \quad (3.2)$$

onde  $V_{USR}$  é uma tensão de 0 até 10 V controlada pelo usuário, antigamente ligada diretamente em  $V_{in}$ . Com esse circuito, o menor passo em  $V_{HV}$ , controlado por  $V_{CPU}$ , é dividido por dez, agora suficientemente pequeno para controlar com precisão a energia do feixe em NRP. Assim, o papel de  $V_{USR}$  é determinar a energia

---

<sup>2</sup>12 *bits* de resolução significa que a saída analógica divide o intervalo de 0-10 V em  $2^{12} = 4096$  sub-intervalos de 2.44 mV.



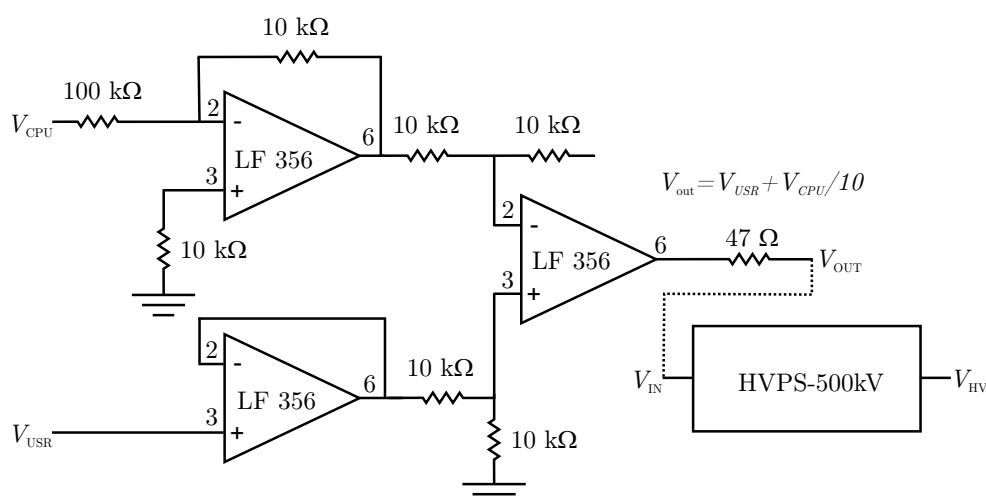


Figura 3.3: Circuito para interfaceamento entre o computador e fonte de alta tensão.

na qual é iniciada a aquisição da curva de excitação, restando ao computador o controle da energia do feixe sobre a amostra durante o restante da medida, controlando a tensão na saída da fonte, apenas variando  $V_{CPU}$ .

A determinação da tensão aplicada no terminal da fonte de íons,  $V_{HV}$ , é feita ligando-se os terminais de leitura do multímetro digital junto a  $V_{in}$ , ou seja, diretamente na tensão de controle da fonte de alta tensão. Como visto acima, esta tensão está relacionada com  $V_{HV}$  pela Eq. 3.1. Como o multímetro digital comunica-se com o PC através da porta COM2, o valor da tensão  $V_{in}$ , ou equivalentemente  $V_{HV}$ , pode ser conhecida pelo computador a qualquer instante.

## 3.2 Integração da carga e contagens dos produtos das reações nucleares

Para contar os produtos das reações nucleares necessita-se de uma série de módulos (conforme a seção 2.2), sendo que as partículas são finalmente contadas por um módulo contador. Para essa automação utilizou-se um módulo contador da EG&G Ortec composto de dois contadores independentes, denominados *A* e *B*. Esse módulo é capaz de interromper automaticamente as contagens de ambos

contadores  $A$  e  $B$ , quando o valor contado em  $A$  atinge um valor pré-definido. Esse valor pode estar relacionado com o tempo de medida, mas para a presente aplicação está relacionado com a fluência de prótons incidentes na amostra.

A maneira utilizada para estimar a fluência de prótons incidentes no alvo é integrar a corrente iônica sobre a amostra, resultando na carga total sobre a mesma. Valendo-se da carga do próton e do valor da carga total acumulada na amostra em um certo intervalo de tempo, pode-se estimar quantos prótons chegaram na amostra durante o intervalo em questão<sup>3</sup>. A carga total é então utilizada como parâmetro para interromper a contagem dos produtos das reações nucleares.

Para que o contador tenha acesso à carga total na amostra utilizou-se um integrador de carga ligado diretamente entre a amostra isolada e o potencial terra. Esse integrador emite um pulso de tensão a cada 1, 3 ou 10  $\mu C$  de carga acumulada na amostra, conforme a escala escolhida pelo operador. Esse pulso é levado, então, à entrada  $A$  do contador, o qual é programado para interromper as contagens quando o valor alcançar um valor pré-determinado.

Finalmente, para gerenciar a comunicação entre o computador e os equipamentos descritos acima, implementou-se um programa em C++ chamado de FEITICEIRA. Esse programa verifica constantemente se o valor do contador em  $A$  corresponde ao valor escolhido para a carga total por ponto medido. Em caso positivo, o programa indicará a finalização da medida anotando a tensão de controle da alta tensão, juntamente com o número de produtos da reação nuclear detectados pelo contador em  $B$ . Nessa etapa, o computador acresce à energia do feixe um passo de energia selecionado pelo operador e continua o processo de medida conforme o diagrama mostrado na Fig. 3.1. A seguir encontra-se uma

---

<sup>3</sup>Essa suposição não é totalmente válida pois, na realidade, quando um próton energético colide com a amostra pode ocorrer a emissão de elétrons secundários que contribuem para a corrente sobre a amostra. Porém, o número de elétrons ejetados por próton incidente, na média, é o mesmo e a carga total integrada na amostra ainda é proporcional ao número de prótons incidentes.

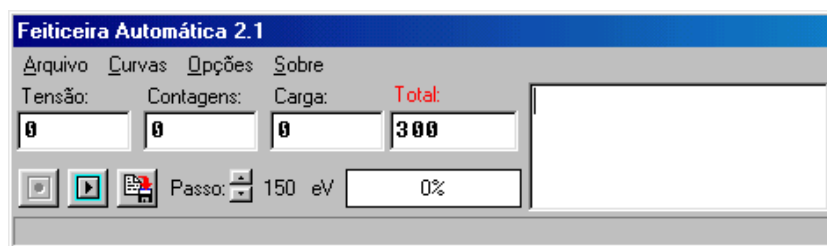





Figura 3.4: Janela de controle do programa FEITICEIRA.

breve descrição do programa.

### 3.3 Programa FEITICEIRA

A Fig. 3.4 mostra a janela de controle do programa FEITICEIRA, responsável pelo gerenciamento do equipamento para a obtenção de curvas de excitação. Nessa janela são mostradas informações ao usuário sobre a tensão de controle da fonte de alta tensão ("Tensão:"), o número de produtos da reação nuclear de interesse detectados ("Contagens:") e a carga integrada sobre a amostra ("Carga:"). A fluência total de prótons na amostra por ponto, assim como o passo em energia entre cada ponto experimental, devem ser informados pelo usuário, nos itens chamados "Total:" e "Passo:", respectivamente.

Para iniciar a obtenção de uma curva de excitação utilizando o programa FEITICEIRA deve-se ajustar adequadamente os módulos eletrônicos, as conexões de comunicação e também posicionar uma amostra diante do feixe de prótons. Em geral inicia-se a medida com energia dos prótons levemente abaixo à da ressonância, realizando passos na direção de aumento de energia (passos positivos). Após selecionar a carga total e os passos em energia, deve-se pressionar o botão . Assim, a aquisição da curva de excitação é iniciada, prosseguindo conforme o diagrama da Fig. 3.1. Cada ponto medido é adicionado a um gráfico, conforme mostra a Fig. 3.5. Para interromper o processo de aquisição, o usuário deve pressionar o botão , enquanto para guardar a curva de excitação medida no disco rígido deve-se pressionar o botão .

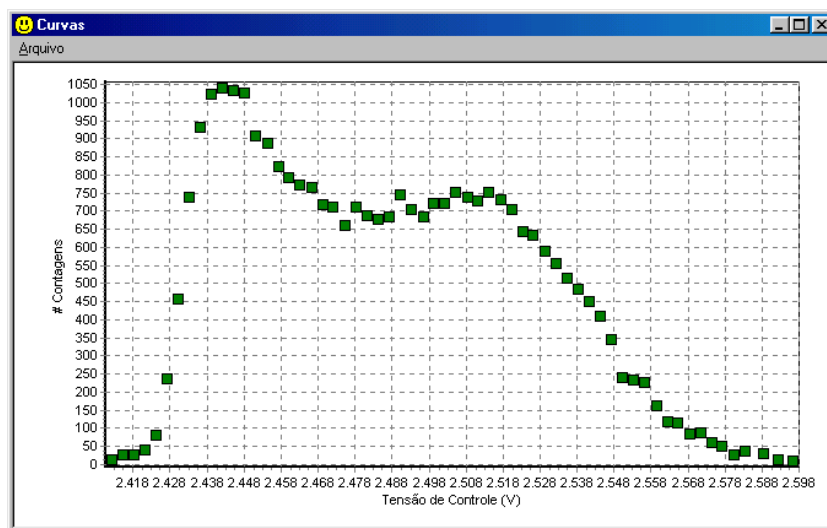


Figura 3.5: Curva de excitação medida no programa FEITICEIRA. O eixo horizontal corresponde a tensão de controle da fonte de alta tensão, que pode ser convertido na energia do feixe pela Eq. 2.2.

# Capítulo 4

## Análise das curvas de excitação

Neste capítulo discute-se o método computacional, desenvolvido baseado na teoria estocástica de perda de energia descrita na seção 2.3, que permite a determinação numérica da curva de excitação. A curva de excitação obtida em uma medida de NRP depende de uma série de parâmetros, entre eles a distribuição de energia do feixe, a seção de choque diferencial da reação nuclear de interesse, o perfil do nuclide em questão e o processo de perda de energia dos prótons na amostra analisada. Quando alguns desses parâmetros são conhecidos, pode-se estimar os demais analisando de modo adequado a curva de excitação experimental.

A seguir, a descrição de cada termo da eq. 2.13 é dada juntamente com a implementação de um código numérico que realiza o respectivo cálculo em linguagem de programação C. O método descrito neste capítulo foi implementado no programa FLATUS, cujo modo de utilização encontra-se descrito no Apêndice A. Esse programa foi desenvolvido tendo como inspiração o programa SPACES [1], escrito por Ian Vickridge. O intuito era de permitir maior flexibilidade para as possíveis distribuições  $C(x)$  e uma interface mais amigável com o usuário, aspectos que eram deficientes no SPACES.

## 4.1 Construindo a curva de excitação

Como descrito na seção 2.3, a curva de excitação esperada para um elemento com distribuição  $C(x)$  é dada pela eq. 2.13, mostrada novamente abaixo:

$$N(E_0) = n_0 \Omega \xi \sigma_{NR}(E) * h(E) * \sum_{n=0}^{\infty} k_n f^{*n}. \quad (4.1)$$

Partindo de uma curva de excitação experimental, pode-se estimar o perfil de concentração real correspondente resolvendo a eq. 4.1 para o perfil adequado, obtendo concordância entre a curva calculada e a obtida experimentalmente. Deve-se ressaltar que a determinação exata da distribuição  $C(x)$  é praticamente inviável devido a natureza probabilística do processo de perda de energia. Pode-se apenas estimar o perfil do nuclídeo em questão, porém, com alta sensibilidade em profundidade. Para determinar uma curva de excitação pela equação 4.1 devem-se conhecer todos seus termos, que serão discutidos a seguir.

### **Carga total, ângulo sólido, eficiência de detecção e intensidade da ressonância nuclear**

O número de partículas incidentes,  $n_0$ , o ângulo sólido do detector,  $\Omega$ , a sua eficiência,  $\xi$ , e a intensidade da ressonância da reação nuclear utilizada,  $\tau_{NR}$ , são variáveis totalmente dependentes da experiência, de modo que elas podem ser tratadas como uma única constante multiplicativa, que pode ser obtida através de medidas com um padrão conhecido ou com uma amostra de referência dentre uma série de amostras semelhantes.

### **Seção de choque da reação nuclear**

$\sigma_{NR}(E)$  é representada pela função matemática que descreve a ressonância utilizada. Ressonâncias não muito estreitas, tipicamente com  $\Gamma > 1000$  eV, podem apresentar formas complexas que devem ser determinadas experimentalmente.

Ressonâncias estreitas ( $\Gamma < 200$  eV) aparecem usualmente isoladas de outras ressonâncias e podem ser aproximadamente descritas pela lei de Breit-Wigner<sup>1</sup>:

$$\sigma_{NR}(E) = \tau_{NR} \frac{(\Gamma/2)^2}{(\Gamma/2)^2 + (E - E_R)^2}, \quad (4.2)$$

onde  $\tau_{NR}$  é a intensidade total da ressonância nuclear utilizada e  $\Gamma$  é a largura à meia altura da ressonância. Na Tabela 2.1 foram mostradas algumas reações nucleares de interesse com suas respectivas energias de ressonância e as larguras correspondentes. Maiores detalhes sobre a origem e forma de linha das ressonâncias nucleares podem ser encontradas na literatura [13].

### Distribuição de energia e alargamento Doppler

$h(E)$  representa a distribuição de energia do feixe incidente, como vista pelo núcleo alvo. Essa dispersão do valor nominal é causada por flutuações da alta tensão de aceleração, somado ao efeito Doppler devido a agitação térmica dos átomos do alvo. Trabalhos anteriores [4, 5] mostraram que a dispersão devida ao efeito Doppler, bem como a dispersão intrínseca de energia das partículas do feixe, podem ser aproximadas por gaussianas de larguras  $\sigma_D$  e  $\sigma_b$ , respectivamente. A composição dessas gaussianas levam a uma dispersão  $h(E)$  também gaussiana, centrada na energia nominal do feixe,  $E_0$ , com largura  $\sigma_h = (\sigma_b^2 + \sigma_D^2)^{1/2}$ .

### Determinação os coeficientes $k_n$

Como visto anteriormente, no cálculo da curva de excitação cada uma das autoconvoluções do espectro de colisão é somada com peso  $k_n$  às demais, sendo  $k_n$  dado por

$$k_n = \frac{m^n}{n!} \int_0^\infty x^n e^{-mx} C(x) dx. \quad (4.3)$$

Expressões analíticas para  $k_n$  podem ser obtidas para diversas distribuições

---

<sup>1</sup>Também conhecida como distribuição de Cauchy em teoria de probabilidade, ou como Lorentzianas em espectroscopia.

$C(x)$  constantes, lineares e exponenciais [16]. No entanto, ao contrário do programa SPACES [1], que utiliza as soluções analíticas da referência [16], a determinação de tais coeficientes é feita numericamente pelo programa FLATUS, permitindo assim seu cálculo para qualquer perfil arbitrário.

Considerando que o perfil  $C(x)$  esteja armazenado numericamente no vetor `profile[]` entre os índices 0 e `xmax`, em intervalos igualmente espaçados por passos de `DELTA_X`, os coeficientes  $k_n$  podem ser calculados numericamente pelo seguinte código em C:

```
kn=0;
for(int x=0;x<=xmax;x++)
    kn+=powl(x*DELTA_X,n)*exp(-m*x*DELTA_X)*profile[x];
kn*=powl(m,n)/(fatorial(n)/DELTA_X);
```

lembrando que  $m$  é o número médio de colisões por unidade de comprimento, dado pela eq. 2.11.

#### 4.1.1 Cálculo das autoconvoluções do espectro de colisão

O primeiro passo para calcular as autoconvoluções do espectro de colisão é determinar a função adequada que possa ser usada como tal. No Capítulo 2, justifica-se a utilização de uma aproximação analítica desse espectro, a qual é utilizada na implementação do programa FLATUS (ver eq. 2.8). Conhecendo os valores do poder de freamento e da constante de *straggling* que caracterizam a interação do feixe incidente com a amostra, juntamente com a energia dos prótons incidentes, pode-se determinar os valores de  $E_{\min}$  e  $E_{\max}$  (eqs. 2.9 e 2.10). Como não existem expressões analíticas para as autoconvoluções do espectro de colisão da eq. 2.8, deve-se calculá-las numericamente. A seguir, discutem-se os aspectos mais relevantes que permitem o cálculo destas autoconvoluções.



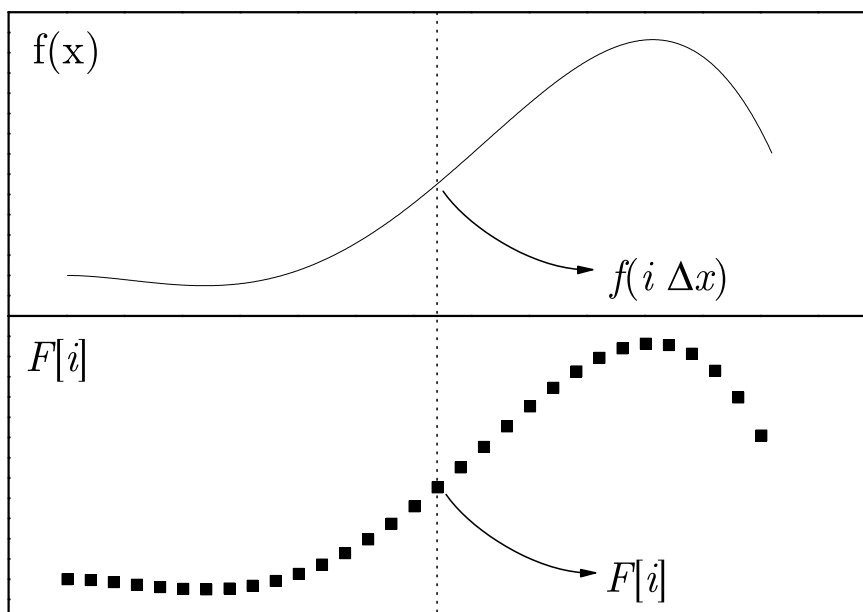


Figura 4.1: Discretização de uma função analítica.

### Discretização do espectro de colisão

Para calcular numericamente as autoconvoluções, a função analítica primária deve estar armazenada em uma matriz ou vetor. O método mais simples para representar um intervalo de uma função analítica por um conjunto finito e discreto de pontos é simplesmente associar pontos igualmente espaçados da função às componentes de um vetor. Essa discretização pode ser representada por

$$F[i] = f(x) \quad i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (4.4)$$

com  $x = i\Delta x$ , representado na Fig. 4.1. A vantagem de discretizar a função dessa maneira está no conhecimento do valor exato da função em pontos equidistantes. Porém dependendo da aplicação, ou do tipo de função, um método de discretização que reproduza exatamente a integral da função em um intervalo, ao invés de reproduzir o valor exato da função em um ponto, pode ser necessário. Esse é justamente o caso de interesse, como descrito a seguir.

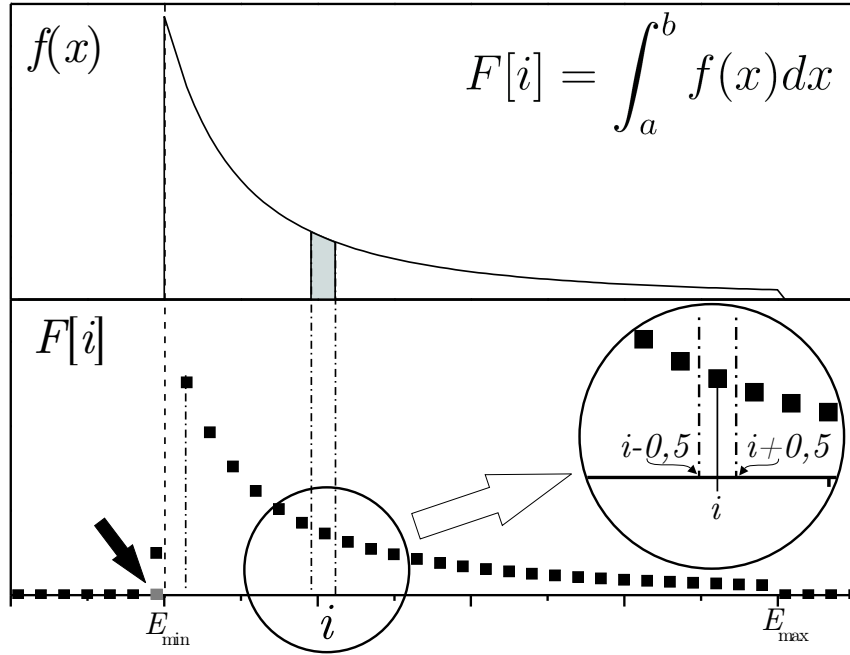


Figura 4.2: Discretização do espectro de colisão utilizando o método da Eq. 4.6. A seta preta indica como seria a discretização de um ponto na proximidade de  $E_{\min}$ , quando utilizado o método da Eq. 4.4.

O espectro de colisão aproximado apresenta duas descontinuidades nos pontos  $E_{\min}$  e  $E_{\max}$ , fazendo da discretização uma tarefa muito sutil. A utilização da discretização da eq. 4.4 para uma função do tipo

$$f^{*1}(\Delta E) = \begin{cases} \frac{1}{(\Delta E)^2} & \text{para } E_{\min} \leq \Delta E \leq E_{\max} \\ 0 & \text{para as demais energias} \end{cases} \quad (4.5)$$

implica na introdução de um erro na integral e nos momentos da função discretizada. Isso acontece devido ao descasamento entre os valores de  $E_{\min}$  e  $E_{\max}$  e os múltiplos inteiros do passo  $\Delta E$  (ver Fig. 4.2) correspondentes às componentes do vetor. Faz-se necessária, então, a utilização de passos  $\Delta E$  pequenos ou de uma abordagem alternativa para a discretização da função. A utilização de passos muito pequenos implica no aumento do tempo de execução do algoritmo, tornando-o impraticável, podendo levar semanas ou meses. O método alternativo

de discretização utilizado, ao invés de reproduzir o valor exato da função nos pontos do vetor, reproduz a integral da função em cada intervalo, podendo ser representado por

$$F[i] = \int_a^b f(x)dx, \quad (4.6)$$

sendo os limites de integração  $a = (i - 0,5)\Delta E$  e  $b = (i + 0,5)\Delta E$ . Utilizando esse método para uma função do tipo da eq. 4.5, obtém-se

$$F[i] = \int_a^b \frac{1}{(\Delta E)^2} d(\Delta E) = \frac{1}{a} - \frac{1}{b}, \quad (4.7)$$

conforme a Fig. 4.2. Esse método foi implementado no programa FLATUS pelo seguinte código:

```
imin=ceil(Emin/passo); imax=floor(Emax/passo);
for(i=imin;i<=imax;i++)
  curva[1][i]=(1.0/(1.0*i+0.5)-1.0/(1.0*i-0.5))*pow(passo,-2.0);
if((imin-0.5)*passo<Emin)
  curva[1][imin]--=(1.0/Emin-1.0/(passo*(imin-0.5)))/passo;
if((imin-0.5)*passo>Emin)
  curva[1][imin-1]=(1.0/(passo*(imin-0.5))-1.0/Emin)/passo;
if(Emax<(imax+0.5)*passo)
  curva[1][imax]--=(1.0/(passo*(imax+0.5))-1.0/Emax)/passo;
if(Emax>(imax+0.5)*passo)
  curva[1][imax+1]=(1.0/Emax-1.0/(passo*(imax+0.5)))/passo;
```

Esse código inclui uma correção ao valor da integral nos pontos próximos à  $E_{\min}$  e  $E_{\max}$ .

### Determinação do passo

Para que as autoconvoluções numéricas do espectro de colisão sejam suficientemente precisas, sem que seu cálculo numérico seja exageradamente demorado,

deve-se escolher um passo adequado para a discretização da função primária. A discretização pelo método da integral (eq. 4.6) permite a utilização de passos consideravelmente maiores do que quando utiliza-se o método correspondente à eq. 4.4, o que torna o método computacional mais rápido.

Não foi encontrado um método que determine o valor do passo mais adequado para a discretização de espectros de colisão arbitrários, porém, um passo de  $0,7 E_{\min}$  mostrou-se adequado para os casos estudados até então [1]. Devido à incerteza na qualidade das autoconvoluções antes da realização das convoluções numéricas propriamente ditas, deve-se verificar a sua estabilidade após a execução do algoritmo. Isso é feito verificando a razão entre os primeiros momentos numéricos e os momentos esperados analíticos, como apresentado a seguir.

### Convolução do espectro de colisão

Inicialmente foram testados alguns algoritmos rápidos de convolução, baseados na transformada rápida de Fourier [17], porém esses não são estáveis o suficiente após algumas dezenas de convoluções, implicando em erros nas autoconvoluções. O método de convolução que se mostrou mais estável, apesar de lento, foi a integração numérica a partir da definição de convolução. Isso permitiu o cálculo adequado das autoconvoluções.

No programa FLATUS, a convolução é realizada pelo seguinte código:

```
for(int n=2;n<=Nc;n++)
{
for(int i=0;i<Npontos;i++)
for(int j=0;j<i;j++)
curva[n][i]+=curva[1][j]*curva[n-1][i-j];
}
```

onde as variáveis `Nc` e `Npontos` são inteiras e indicam, respectivamente, o número total de autoconvoluções a serem calculadas e o número total de pontos do vetor

que abriga cada curva autoconvoluída. `Nc` é escolhida pelo usuário, enquanto `Npontos` é determinada na compilação e vale 5000. Essa quantidade de pontos demonstrou-se suficiente para todas as aplicações práticas até o momento, sendo que esse valor pode ser modificado em caso de necessidade.

### Verificação dos momentos das autoconvoluções

Após o cálculo das curvas de autoconvolução deve-se verificar a precisão do cálculo realizado. Essa verificação pode ser realizada pela comparação dos primeiros momentos das distribuições calculadas numericamente com os respectivos momentos esperados analiticamente. Os primeiros três momentos do espectro de colisão aproximado, dado pela eq. 4.5, são dados analiticamente por

$$\mu_1(\Delta E) = \frac{E_{\max}E_{\min}}{E_{\max} - E_{\min}} \ln\left(\frac{E_{\max}}{E_{\min}}\right) \quad (4.8)$$

$$\mu_2(\Delta E) = E_{\max}E_{\min} \quad (4.9)$$

$$\mu_3(\Delta E) = \frac{1}{2}(E_{\max} + E_{\min})(E_{\max}E_{\min}). \quad (4.10)$$

Já os momentos das suas autoconvoluções podem ser obtidos a partir da definição do momento de uma distribuição:

$$\mu_n = \langle p(x) \rangle_n = \int_{-\infty}^{+\infty} x^n p(x) dx. \quad (4.11)$$

Lembrando da definição de convolução de duas funções

$$f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x - \sigma)g(\sigma) d\sigma. \quad (4.12)$$

Assim, obtém-se os primeiros momentos da convolução de duas funções  $f$  e  $g$ ,

representada por  $\langle f * g \rangle$ , como

$$\langle f * g \rangle_0 = \langle f \rangle_0 \langle g \rangle_0, \quad (4.13)$$

$$\langle f * g \rangle_1 = \langle f \rangle_1 \langle g \rangle_0 + \langle g \rangle_1 \langle f \rangle_0, \quad (4.14)$$

$$\langle f * g \rangle_2 = \langle f \rangle_2 \langle g \rangle_0 + 2 \langle f \rangle_1 \langle g \rangle_1 + \langle g \rangle_2 \langle f \rangle_0, \quad (4.15)$$

$$\langle f * g \rangle_3 = \langle f \rangle_3 \langle g \rangle_0 + 3 \langle f \rangle_2 \langle g \rangle_1 + 3 \langle f \rangle_1 \langle g \rangle_2 + \langle g \rangle_3 \langle f \rangle_0. \quad (4.16)$$

Combinando as equações 4.8, 4.9 e 4.10 com 4.14, 4.15 e 4.16, pode-se comparar o momento analítico de qualquer autoconvolução do espectro de colisão com os valores obtidos numericamente. Essa comparação é realizada automaticamente no programa Autoconvolution Generator, implementado juntamente com o FLATUS para convoluir o espectro de colisão. Mais detalhes são apresentados no Apêndice A.

## 4.2 Determinação do perfil de concentração

A determinação exata de  $C(x)$  é um problema mau posto, uma vez que envolve operações de deconvolução (veja eq. 4.1). Tal dificuldade é consequência direta da natureza probabilística do processo de perda de energia. No entanto, esse fato não impede alguém de utilizar a técnica para estimar a distribuição  $C(x)$  de um certo nuclídeo. O procedimento para estimar o perfil de concentração, partindo de uma curva de excitação experimental, consiste, então, em calcular a eq. 4.1 para um perfil de concentração tentativa e modificá-lo até obter concordância entre a curva experimental e a calculada numericamente. Esse procedimento foi utilizado para a obtenção das distribuições encontradas no próximo capítulo. Detalhes também são dados no Apêndice A.

# Capítulo 5

## Aplicação para filmes dielétricos ultrafinos

Para demonstrar a funcionalidade do sistema de automação da aquisição das curvas de excitação e do programa de sua simulação, realizou-se um estudo sobre a estabilidade térmica de filmes dielétricos ultrafinos depositados sobre silício. A seguir, encontra-se uma breve introdução ao uso do óxido de silício na indústria microeletrônica, ilustrando a necessidade da incorporação de materiais alternativos ao  $\text{SiO}_2$  como dielétrico de porta em dispositivos do tipo MOSFET<sup>1</sup>. Em específico, estudou-se a estabilidade térmica de filmes ultrafinos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nitrados por plasma após a sua deposição sobre substratos de silício monocristalino. Esse estudo foi realizado utilizando a técnica de traçagem isotópica aliada ao uso da técnica de NRP. O processo de aquisição das curvas de excitação foi realizado automaticamente, como descrito no Capítulo 3. A análise das curvas de excitação foi realizada utilizando o programa FLATUS, conforme descrito no Capítulo 4 e no Apêndice A.

---

<sup>1</sup>*Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*, transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor.

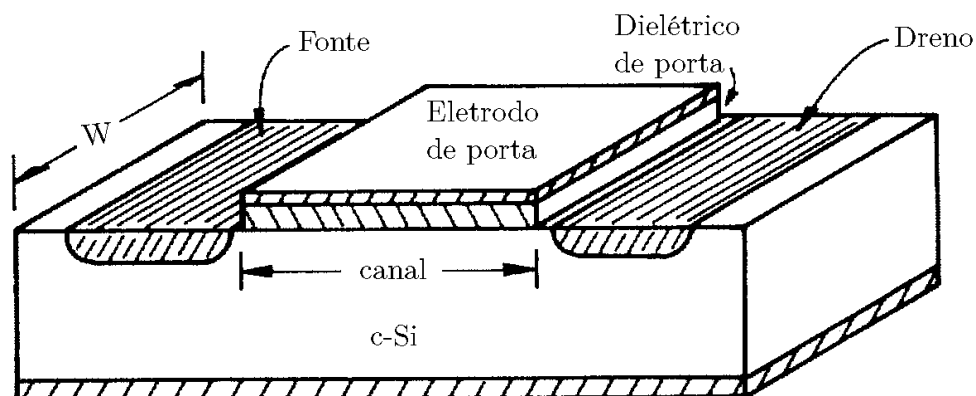


Figura 5.1: Esquema básico de um MOSFET.

## 5.1 Motivação

### 5.1.1 Transistores de efeito de campo metal-óxido-semicondutor

A indústria microeletrônica progrediu continuamente desde seu início, há 40 anos. Essa evolução é comumente quantificada pelo aumento do desempenho de dispositivos lógicos e de memórias em função do tempo. Tais dispositivos são compostos principalmente por transistores do tipo MOSFET. Na Fig. 5.1 pode ser visto um esboço de um MOSFET, composto pela porta (metal), dielétrico de porta (óxido) e silício cristalino (semicondutor). Apesar de ainda ser chamado de "metal", o eletrodo de porta é atualmente constituído por Si policristalino fortemente dopado com boro. No semicondutor encontram-se regiões com diferentes dopagens, chamadas de fonte, dreno e canal. Em circuitos lógicos um transistor funciona como chave, de modo que a aplicação de uma tensão na porta controla a passagem de corrente entre a fonte e o dreno. Detalhes sobre a utilização e o funcionamento dos transistores podem ser encontrados na literatura [18].

Atenção deve ser dada ao dielétrico de porta, cujas principais funções são: *i*) isolamento elétrico entre a porta e o substrato semicondutor; *ii*) passivação elé-



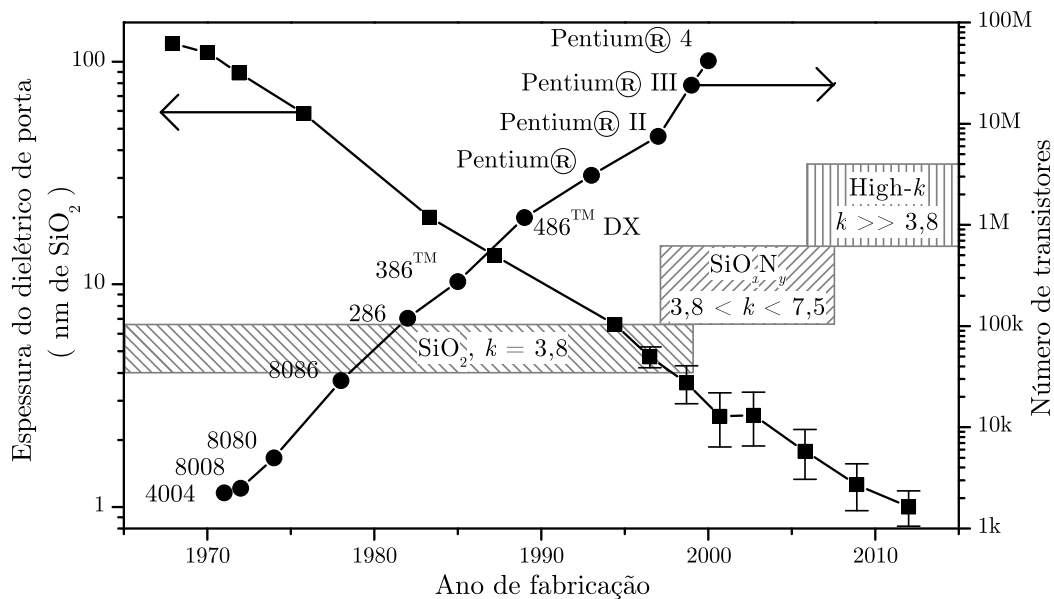


Figura 5.2: Ilustração da lei de Moore. O eixo da direita representa o número de transistores por microprocessador, enquanto o eixo da esquerda representa a espessura do dielétrico de porta utilizado. Os retângulos hachurados indicam uma estimativa do intervalo de tempo no qual cada material deve ser utilizado.

trica, eliminando estados eletrônicos espacialmente localizados na interface entre o substrato semiconductor e o dielétrico e energeticamente localizados na banda proibida do silício, que podem comprometer o controle da porta sobre a corrente no canal. É justamente nesse elemento do transistor que o presente trabalho é focalizado.

Desde os primórdios da indústria microeletrônica,  $\text{SiO}_2$  vem sendo utilizado como material dielétrico na porta dos dispositivos MOS. Sua utilização deve-se às ótimas propriedades de passivação da interface  $\text{SiO}_2\text{-Si}$ , além da fácil obtenção do filme dielétrico estável sobre Si, de maneira controlada, pela simples exposição de um substrato de silício a um ambiente oxidante a alta temperatura. O contínuo avanço da indústria microeletrônica deveu-se essencialmente, até agora, ao desenvolvimento gradual dos projetos dos dispositivos, sem mudanças radicais nos materiais básicos que constituem o coração do MOSFET: Si e  $\text{SiO}_2$ .

O desempenho dos dispositivos está diretamente relacionado com a quantidade

de transistores por unidade de área, implicando em grande esforço na redução das suas dimensões. Esse esforço foi enunciado pela lei de Moore, indicando a tendência do número transistores por unidade de área dobrar a cada 12-18 meses. Na Fig. 5.2 o eixo vertical à direita (no qual está apresentado o número de transistores MOSFET por circuito integrado) indica que essa lei tem sido obedecida desde sua formulação. De acordo com o eixo vertical à esquerda, a miniaturização vem sendo acompanhada de drástica redução na espessura do filme de óxido de silício utilizado como dielétrico de porta. Os retângulos hachurados indicam qual o principal material utilizado como dielétrico de porta nos diferentes estágios do desenvolvimento.

### 5.1.2 Dielétricos de porta

A redução da espessura do filme de  $\text{SiO}_2$  não pode ser continuada indefinidamente, pois as características de isolamento elétrica e passivação são degradadas no limite de filmes ultrafinos. A principal preocupação refere-se à corrente de fuga (corrente entre a porta e o substrato semiconductor), que aumenta exponencialmente com a diminuição da espessura do dielétrico de porta. Para continuar o desenvolvimento da capacidade de armazenamento e processamento dos dispositivos baseados em silício, uma das possibilidades é a introdução de materiais alternativos com constantes dielétricas maiores que a do  $\text{SiO}_2$  ( $\kappa_{\text{SiO}_2} \simeq 3,8$ ), chamados materiais *high- $\kappa$* .

Além de apresentar uma constante dielétrica superior à do  $\text{SiO}_2$ , o possível substituto, além de isolamento elétrica e passivação da interface, ainda deve satisfazer outros pré-requisitos para ser utilizado como dielétrico de porta, tais como: *i*) largura da banda proibida comparável à do  $\text{SiO}_2$  (9 eV), *ii*) densidades de carga fixa no interior do óxido e de estados eletrônicos comparáveis às do  $\text{SiO}_2$  ( $\sim 10^{10}/\text{cm}^2$  e  $\sim 10^{10}/\text{cm}^2\text{eV}$ , respectivamente) e *iii*) estabilidade termodinâmica sobre silício, visando manter a integridade do dispositivo durante e

após a sua fabricação [8,19]. Por estabilidade termodinâmica entende-se que não devem ocorrer reações químicas no dielétrico e entre o dielétrico alternativo e o substrato, em que sejam formados compostos que prejudiquem o funcionamento do dispositivo. Essas reações não devem ocorrer tanto durante a deposição do dielétrico, quanto durante as etapas posteriores de fabricação do dispositivo, que requerem ao menos uma etapa de tratamento térmico em alta temperatura (até  $\sim 1050^\circ\text{C}$ ).

Estudos anteriores [20] restringiram a lista de candidatos a dielétricos alternativos eliminando óxidos cujas reações com o silício do substrato eram mais prováveis. Tais estudos mostraram que apenas alguns óxidos binários apresentam estabilidade sobre silício, combinada com uma constante dielétrica razoavelmente superior à do  $\text{SiO}_2$ . Esses óxidos têm sido exaustivamente estudados e entre eles estão  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [21],  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  [22,23].

Outra questão importante, além da estabilidade química, é a possível cristalização do filme durante o tratamento térmico, ou em alguns casos até mesmo durante a deposição. Em contraste com o  $\text{SiO}_2$ , muitos candidatos a dielétricos alternativos tendem a cristalizar em altas temperaturas, tornando a corrente de fuga inaceitavelmente alta devido à condução pelos contornos de grão. A adição de Si ou Al ao filme dielétrico pode reduzir, ou até mesmo eliminar esta tendência à cristalização dos filmes. Nesse sentido, dielétricos como  $\text{ZrSi}_x\text{O}_y$  [24,25],  $\text{ZrAl}_x\text{O}_y$  [26,27],  $\text{HfSi}_x\text{O}_y$  [28,29],  $\text{GdSi}_x\text{O}_y$  [30] e  $\text{AlHf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$  [31] foram também estudados.

### **Oxinitretos de Silício**

Para evitar a degradação do dispositivo devido à difusão de boro do eletrodo de porta até a região do canal, o que modificaria as propriedades elétricas do transistor, pequenas concentrações de nitrogênio foram incorporadas ao filme de  $\text{SiO}_2$ . A adição de nitrogênio cria uma forte barreira à difusão de boro, além

Tabela 5.1: Relação dos filmes, depositados sobre Si(100), estudados.

Amostra	Material	Espessura (nm)
A11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (N)	10
A12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (N)	6

de aumentar sensivelmente sua constante dielétrica. Tal preocupação pode-se estender aos materiais high- $\kappa$ , sugerindo a investigação dos efeitos causados pela adição de N aos materiais alternativos.

Para verificar o comportamento de dielétricos alternativos contendo N quando submetidos a tratamentos térmicos, escolheu-se Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cujo comportamento durante aquecimento é razoavelmente bem conhecido [32–34].

## 5.2 Preparação e tratamento das amostras

Filmes ultrafinos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram depositados por um grupo americano, instalado na Carolina do Norte, pelo método de PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) sobre substratos de Si(001) atacados por uma solução de HF diluída e enxaguados em H<sub>2</sub>O, a fim de remover o óxido nativo. Após a deposição, os filmes foram nitretados em plasma [35], utilizando nitrogênio enriquecido no isótopo de massa 15 (<sup>15</sup>N<sub>2</sub>) como fonte. A nitretação utilizando esse isótopo, que corresponde a 0,37% do nitrogênio encontrado na natureza, permite a utilização da ressonância com energia próxima a 429 keV na curva de seção de choque da reação <sup>15</sup>N(p,αγ)<sup>12</sup>C para a obtenção dos perfis de concentração de <sup>15</sup>N nas amostras. Na Tabela 5.1 encontra-se a relação dos filmes estudados, com as espessuras estimadas a partir de calibrações prévias do equipamento utilizado para a deposição dos filmes.

Para verificar a estabilidade dos filmes durante aquecimento, simulando etapas térmicas posteriores do processo de fabricação dos dispositivos MOSFET, cada uma das amostras foi submetida a tratamentos térmicos rápidos, cujas condições estão descritas na Tabela 5.2. O forno de pressão estática utilizado nos trata-

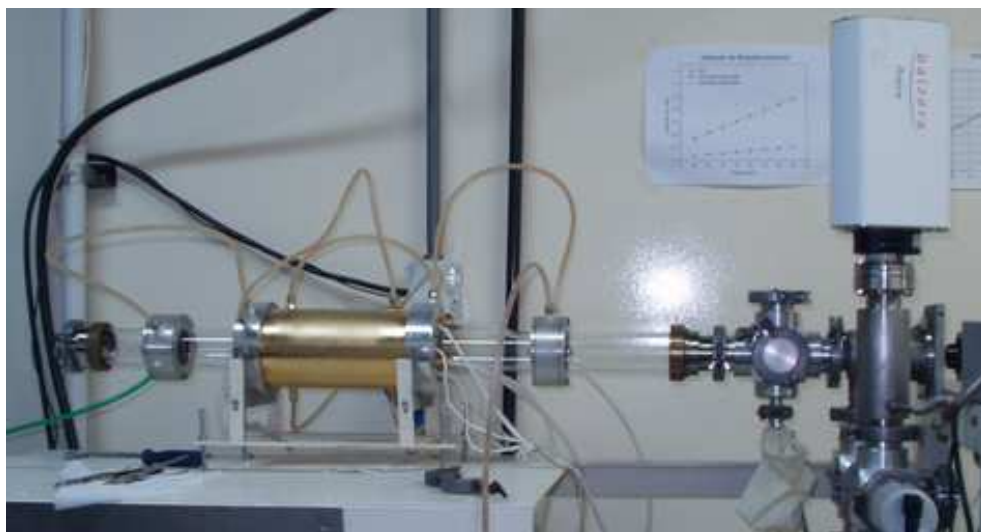


Figura 5.3: Reator de tratameto rápido. O aquecimento nesse equipamento se dá por 6 lâmpadas halógenas totalizando 6000 W de potência.

mentos, construído pela própria equipe local, pode ser visto na Fig. 5.3. Nele o aquecimento é obtido por lâmpadas halógenas, com potência total máxima de 6000 W. Os tratamentos em atmosfera oxidante foram realizados utilizando gás com enriquecimento isotópico de 98,5% no isótopo de massa 18 do oxigênio ( $^{18}\text{O}_2$ ), cuja abundância natural é 0,2%. Isso permite a distinção entre o oxigênio previamente existente no filme, oxigênio natural – que contém 99,762% do isótopo de massa 16 ( $^{16}\text{O}_2$ ) – e aquele incorporado durante o tratamento térmico. Os tratamentos em vácuo foram realizados na pressão de base do equipamento, aproximadamente  $2 \times 10^{-7}$  mbar. Além disso, pode-se determinar os perfis do  $^{18}\text{O}$  incorporado na amostra utilizando a ressonância próxima a 151 keV na curva de seção de choque da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ .

As medidas das curvas de excitação foram realizadas com pressão de  $5 \times 10^{-7}$  mbar, incidindo o feixe de prótons com inclinação de  $60^\circ$  relativo à normal

Tabela 5.2: Condições de tratamento dos filmes.

Tratamento	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Tempo (s)	Atmosfera
A	600	60	vácuo
B	1000	10	10 mbar $^{18}\text{O}_2$

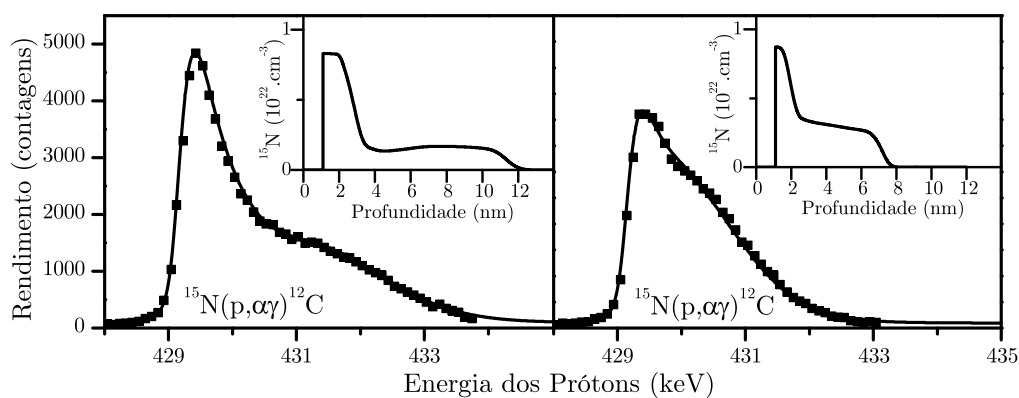


Figura 5.4: Curvas de excitação obtidas com a reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  correspondentes às amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$  como preparadas. Os quadrados correspondem aos pontos experimentais, enquanto a linha cheia corresponde ao resultado da simulação utilizando o programa FLATUS. As distribuições de  $^{15}\text{N}$  correspondente a cada amostra é mostrada no respectivo detalhe.

da amostra. As partículas  $\alpha$  provenientes da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  foram detectadas conforme a figura 2.4 (a), enquanto os raios  $\gamma$  provenientes das reações  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  e  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  foram detectadas conforme 2.4 (b).

### 5.3 Resultados

A utilização da técnica de NRP permite a verificação dos efeitos de tratamentos térmicos nas distribuições de oxigênio, nitrogênio e alumínio nos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$ . A seguir encontram-se curvas de excitação obtidas utilizando o sistema de automação descrito no capítulo 3. As simulações correspondentes foram obtidas utilizando o programa FLATUS, descrito no capítulo 4.

#### Distribuições de $^{15}\text{N}$

Na Fig. 5.4 são mostradas as curvas de excitação correspondentes à ressonância em 429 keV da reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  obtidas das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$

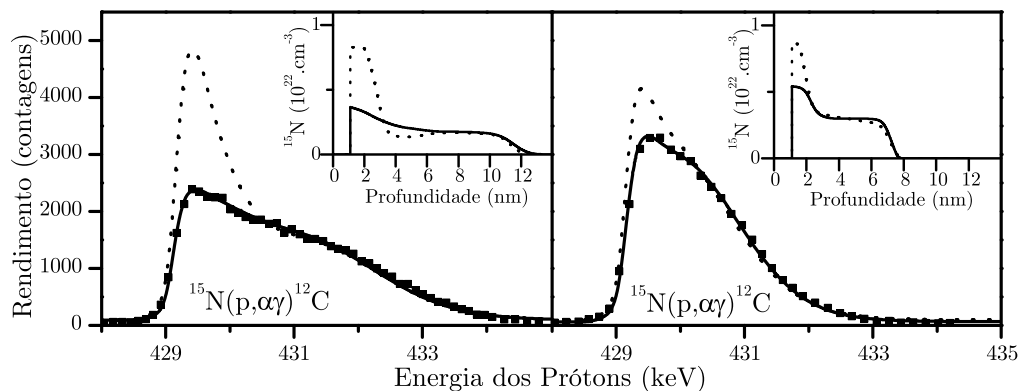


Figura 5.5: Curvas de excitação da reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  correspondentes às amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$  após tratamento em vácuo por 60 segundos a  $600^\circ\text{C}$ . A simbologia é idêntica à da Fig. 5.4. As linhas pontilhadas correspondem ao perfil das respectivas amostras como depositadas.

como preparadas. Os quadrados representam os pontos experimentais, enquanto as linhas contínuas correspondem aos resultados calculados numericamente pelo programa FLATUS utilizando as distribuições em profundidade de  $^{15}\text{N}$  mostradas nos detalhes. A simulação revela um acúmulo de nitrogênio em regiões próximas à superfície dos filmes de ambas as espessuras, seguida de uma região de concentração praticamente constante até regiões próximas à interface do filme. A ausência de átomos de  $^{15}\text{N}$  na superfície do filme se deve à existência de uma camada de contaminação cobrindo a amostra. Essa camada de contaminação degrada a resolução da técnica e só pode ser evitada em experimentos realizados *in-situ*, portanto, todas as simulações apresentadas nesse capítulo apresentam essa característica. Mesmo estando presente na maioria dos casos, esta camada de contaminação é usualmente omitida nos gráficos encontrados na literatura.

Após o aquecimento em vácuo a  $600^\circ\text{C}$  por 60 segundos (tratamento A conforme Tabela 5.2), verificou-se uma perda do nitrogênio localizado na superfície das estruturas de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$ , conforme a simulação das curvas de excitação mos-

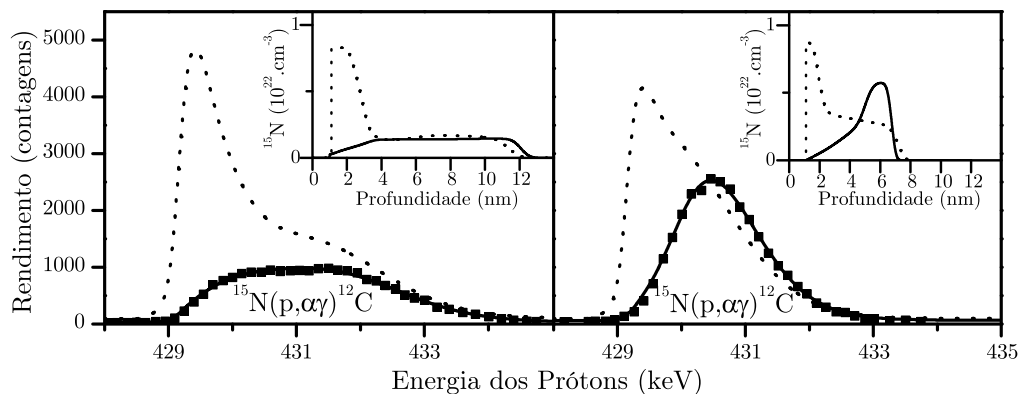


Figura 5.6: Curvas de excitação da reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  correspondentes às amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$  após tratamento em 10 mbar de  $^{18}\text{O}_2$  por 10 segundos a  $1000^\circ\text{C}$ . A simbologia é idêntica à da Fig. 5.4. As curvas pontilhadas correspondem ao perfil das respectivas amostras como depositadas.

tradas na Fig. 5.5. Tal mobilidade indica que o excesso de nitrogênio observado nas estruturas como preparadas encontra-se em um estado fracamente ligado. Note que a forma das distribuições em regiões mais profundas dos filmes antes e depois dos tratamento em vácuo permanecem inalteradas.

A Fig. 5.6 mostra as curvas de excitação experimentais com suas respectivas simulações correspondentes aos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$  após aquecimento em atmosfera de  $^{18}\text{O}_2$  – tratamento B conforme Tabela 5.2. Nota-se que o comportamento das distribuições de nitrogênio após tratamento em  $^{18}\text{O}_2$  diferem para os filmes de diferentes espessuras. O filme de 10 nm apresentou apenas uma perda de  $^{15}\text{N}$  na superfície, similarmente ao tratamento em vácuo, enquanto os átomos de  $^{15}\text{N}$  difundiram pelo filme de 6 nm, acumulando-se próximo à interface com o substrato.



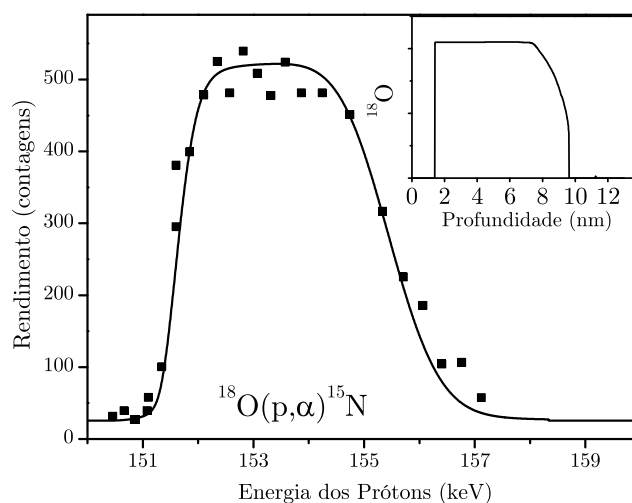


Figura 5.7: Curva de excitação da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  correspondente à amostra contendo 10 nm de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$  sobre silício como preparada. Esta medida foi realizada medido o  $^{18}\text{O}$  presente no oxigênio natural. A simbologia é idêntica à da Fig. 5.4.

### Distribuições de $^{18}\text{O}$

A utilização da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  permite estimar a distribuição em profundidade de  $^{18}\text{O}$  nas amostras que contenham esse nuclídeo. Utilizando altas doses de prótons é possível a obtenção da curva de excitação correspondente a essa reação para filmes crescidos com oxigênio natural. Deve-se ressaltar que o isótopo de massa 18 do oxigênio é encontrado com abundância de 0,2% no oxigênio natural. Dessa maneira, a curva de excitação da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  correspondente a um filme crescido em oxigênio natural é muito delicada, requerendo altas correntes para que a medida seja realizada em tempo viável. Por esse motivo tal medida foi realizada apenas para o filme de 10 nm como preparado, ainda assim apresentando uma estatística pobre, como mostra a Fig. 5.7. Os quadrados referem-se aos dados experimentais, enquanto a linha cheia refere-se à curva de excitação calculada pelo programa FLATUS supondo o perfil mostrado no detalhe.

Os espectros mostrados na Fig. 5.8 indicam que o tratamento das estruturas

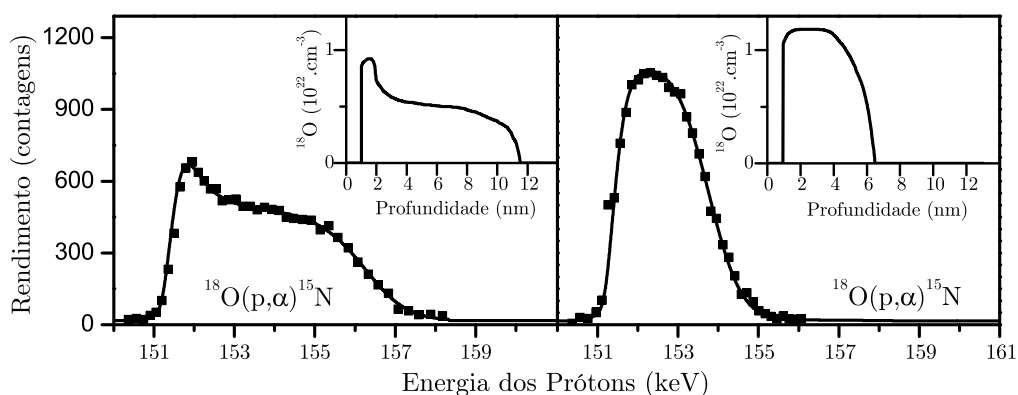


Figura 5.8: Curvas de excitação da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  correspondentes às amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$  sobre silício após tratamento em atmosfera de  $^{18}\text{O}_2$ . A simbologia é idêntica à da Fig. 5.4.

em atmosfera de  $^{18}\text{O}_2$  enriquecida causa a incorporação de oxigênio proveniente da fase gasosa em toda a extensão do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$ . Novamente as estruturas de diferentes espessuras apresentam comportamentos distintos. A estrutura correspondente ao filme de 10 nm claramente apresenta um acúmulo preferencial de átomos de  $^{18}\text{O}$  em regiões próximas à superfície, enquanto a estrutura correspondente ao filme de 6 nm, o oxigênio é incorporado homogeneamente pelo filme.

### Distribuições de $^{27}\text{Al}$

A reação  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  apresenta uma ressonância muito estreita ( $\Gamma < 40$  eV) em sua seção de choque para prótons de aproximadamente 405 keV. As curvas de excitação correspondentes a essa ressonância obtidas das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$  como preparadas são mostradas na Fig. 5.9. A simulação dessas curvas indica que o alumínio encontra-se homogeneamente distribuído pelo filme, com uma interface abrupta com o substrato de silício, dentro da resolução da medida. Repare que as curvas de excitação mostradas não são afetadas pela existência do

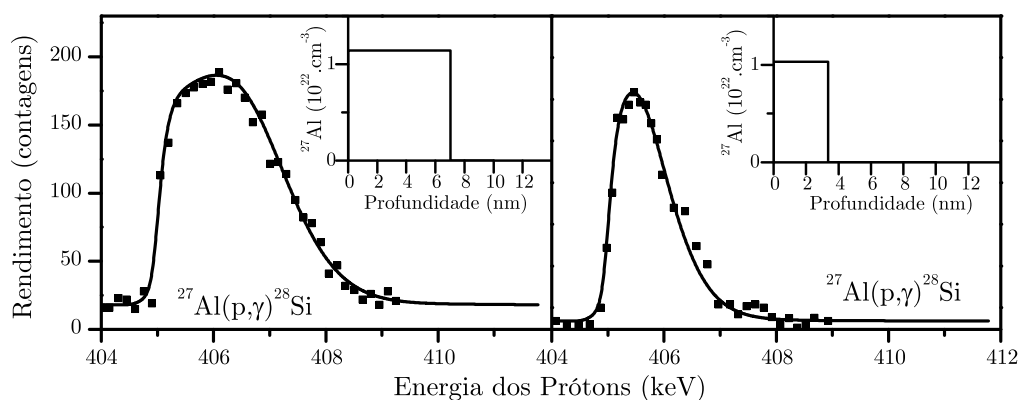


Figura 5.9: Curvas de excitação da reação  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  correspondentes aos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$  sobre silício como preparados. A simbologia é idêntica à da Fig. 5.4.

silício presente no substrato, demonstrando a seletividade da reação nuclear. Os perfis mostrados nos detalhes não poderiam ser obtidos a partir da análise de espectros de MEIS, pois o sinal correspondente aos átomos de alumínio (massa 27) estaria sobreposto ao sinal proveniente do silício (massa 28) na interface do filme. Isso faz com que a técnica de NRP seja a mais indicada para monitorar o comportamento do alumínio em situações similares [9].

Após tratamento em vácuo das estruturas de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$  não foram observadas alterações nas curvas de excitação correspondentes ao alumínio, e portanto não serão mostradas, porém, após tratamento em  $^{18}\text{O}$ , a amostra correspondente ao filme de 10 nm não pode mais ser ajustada com uma distribuição homogênea de alumínio no filme, conforme a figura 5.10. As causas de tal comportamento não foram identificadas até o momento.

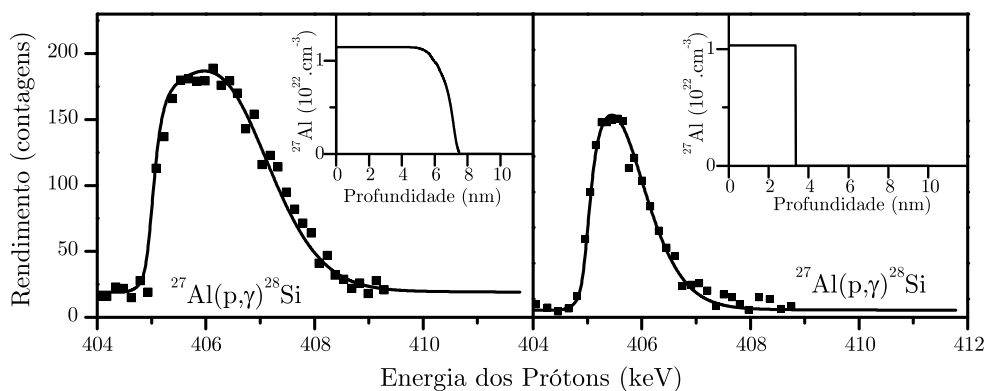


Figura 5.10: Curvas de excitação da reação  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  correspondentes aos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$  sobre silício após tratamento em atmosfera de  $^{18}\text{O}_2$ . A simbologia é idêntica à da Fig. 5.4.

## 5.4 Conclusões

Nesse capítulo, demonstrou-se a funcionalidade do sistema de aquisição das curvas de excitação implementado e do programa de simulação dos dados experimentais. Tal investigação foi realizada aplicando os métodos discutidos nos Capítulos 2, 3 e 4 no estudo da estabilidade termodinâmica de filmes dielétricos alternativos ao  $\text{SiO}_2$ , depositados sobre Si. A utilização da técnica de NRP, permitiu o estudo da difusão de oxigênio, nos materiais estudados, juntamente com a mobilidade do nitrogênio e do alumínio previamente existente no material.

Verificou-se a existência de excesso de nitrogênio em regiões próximas a superfície dos filmes após a nitretação pelo plasma remoto. Além do mais, mostrou-se que esse excesso encontra-se em um estado fracamente ligado ao material, sendo ejetado do material durante aquecimento em vácuo. Observou-se também que o comportamento dos filmes diferem quando submetidos a tratamento em atmosfera oxidante. Nesse caso, o comportamento do nitrogênio nos filmes de 10 nm foi semelhante ao tratamento em vácuo, porém, os átomos de oxigênio do gás apre-

sentaram uma tendência a incorporar na superfície do filme. Já para as amostras mais finas, 6 nm, verificou-se uma incorporação homogênea de oxigênio pelo filme, juntamente com o acúmulo de nitrogênio em regiões mais profundas dos filmes, próximas a interface com o silício.

A utilização de outras técnicas de análise, como, por exemplo, RBS, XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), ISS, permitiu um estudo mais completo do comportamento dos filmes descritos nesse capítulo, porém tal abordagem não está apresentada nessa dissertação pois foge ao escopo do presente trabalho. Os interessados podem consultar a literatura [36].

Além da breve discussão apresentada neste capítulo referente ao  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$ , a automação da obtenção e a simulação das curvas de excitação utilizando os programas FEITICEIRA e FLATUS, respectivamente, já foram empregados na análise de outros materiais. Alguns dos resultados já encontram-se publicados [36].

# Capítulo 6

## Conclusões e Perspectivas

Nessa dissertação, aprimoraram-se os procedimentos utilizados na técnica de obtenção do perfil de concentração utilizando ressonâncias estreitas na curva de seção de choque. Criou-se um sistema completo de automação para a obtenção das curvas de excitação, que *i*) resulta em curvas de excitação mais precisas e confiáveis, *ii*) reduz tempo de medida, ou seja, aumenta significativamente o rendimento do equipamento, *iii*) torna o processo de aquisição menos cansativo, necessitando de apenas um operador.

Além do desenvolvimento do procedimento experimental, implementou-se um programa que permite a simulação das curvas de excitação baseado na teoria estocástica, cujos resultados podem ser muito mais realistas quando comparados com os resultados obtidos pelo procedimento existente anteriormente, baseado apenas em soluções analíticas para os coeficientes  $k_n$  (eq. 4.3).

Deve-se ressaltar que o sistema de automação já é utilizado como método padrão para a aquisição das curvas de excitação por diversos membros do laboratório de implantação iônica. A simulação das curvas de excitação obtidas são feitas pelo programa FLATUS, que também já é utilizado por outros grupos estrangeiros.

O estudo da estabilidade termodinâmica de filmes ultrafinos depositados so-

bre silício demonstrou a funcionalidade do sistema de automação, bem como a do programa FLATUS, utilizado para a simulação das curvas obtidas experimentalmente.

Como possível continuidade ao presente trabalho, pode-se citar a utilização da teoria estocástica da perda de energia dos íons na matéria para descrever espectros de espalhamento de íons a médias energias (MEIS), que até o presente momento é descrito pela aproximação do limite contínuo. Essa aproximação considera as flutuações na perda de energia dos íons ao atravessar uma camada infinitesimal de matéria como sendo gaussianas. Tal aproximação é válida apenas para descrever a perda de energia em alvos espessos, porém vem sendo utilizada, por conveniência, na interpretação de espectros de partículas retroespalhadas por filmes finos. Além disso, existem algoritmos de minimização que poderiam ser implementados no programa FLATUS, visando a obtenção automática da distribuição em profundidade correspondente a uma curva de excitação fornecida ao programa.

# Apêndice A

## Utilização do programa FLATUS

Este apêndice pode ser considerado como um pequeno manual para a utilização do programa FLATUS, descrevendo cada passo para a análise de curvas de excitação obtidas experimentalmente. Para ilustrar o processo de utilização, cada passo é descrito aplicado a uma amostra real, analisada no capítulo 5. Sugere-se que a leitura deste apêndice seja realizada junto a um computador, executando o programa Autoconvolution Generator (AUTOS.EXE) e FLATUS (FLATUS.EXE), testando cada passo descrito.

### A.1 Autoconvoluções do espectro de colisão

O primeiro passo para iniciar a análise das curvas de excitação de um conjunto de amostras é a determinação numérica das autoconvoluções do espectro de colisão, conforme descreve o capítulo 4. Para isso, deve-se executar o programa chamado *Autoconvolution Generator*, cujas janelas iniciais são mostradas na Fig. A.1. Na Tabela A.1 descreve-se cada item da janela principal do programa, que apresenta diversas caixas de texto e opções que podem ser modificadas.

A janela “Log” apresenta um relatório de verificação das curvas calculadas numericamente, fornecido por um algoritmo executado após o término do cálculo das autoconvoluções. Esse relatório deve ser conferido para verificar a qualidade



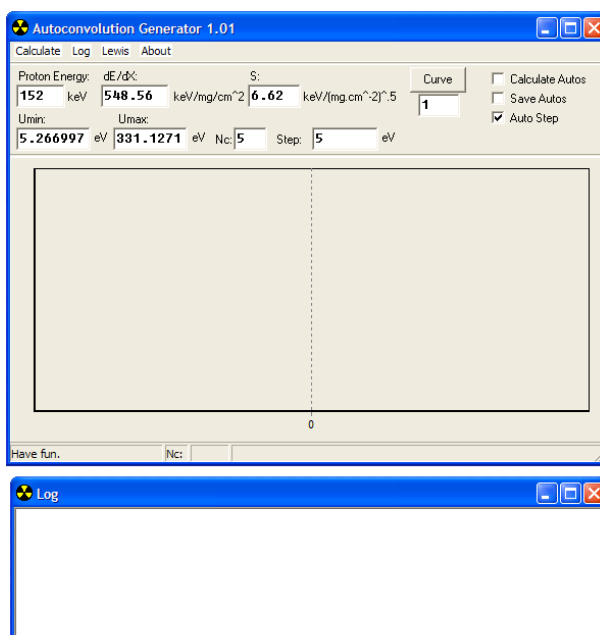


Figura A.1: Janelas do programa que calcula as autoconvoluções do espectro de colisão.

das curvas calculadas através da comparação dos primeiros três momentos numéricos com os respectivos analíticos.

Como ilustração da utilização do programa, utilizar-se-á o processo de análise para a curva de excitação da reação nuclear  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ , correspondente à amostra Al3 como depositada (Tabela 5.1), como exemplo. Os arquivos correspondentes a amostra Al3 podem ser encontrados junto com o programa FLATUS.

Como descrito no Cap. 2, para a determinação da forma do espectro de colisão, deve-se conhecer os valores da perda de energia ( $\frac{dE}{dx}$ ), da constante de *stragglng* ( $S$ ) e da energia dos prótons incidentes na amostra (energia da ressonância utilizada), que devem ser preenchidas nos campos correspondentes. Com o fornecimento desses parâmetros o programa pode determinar os valores de  $E_{\min}$  e de  $E_{\max}$  para o espectro de colisão, eq. 2.8, ao pressionar o item *Calculate* do menu.

No caso da amostra Al3, a perda de energia de prótons de 429 keV foi calculada pela aproximação ZBL [11], considerando uma matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , resultando

Tabela A.1: Descrição de cada item presente na janela principal do programa que calcula as autoconvoluções.

<b>Título</b>	<b>Descrição</b>
Proton Energy	Fornece ao programa a energia do próton incidente na amostra, em geral utiliza-se a energia da ressonância.
dE/dX	Deve ser preenchido com a perda de energia dos prótons na amostra.
S	Constante de <i>Straggling</i> .
$E_{\min}$ e $E_{\max}$	Mostram ao usuário os valores de $E_{\min}$ e $E_{\max}$ utilizados para o espectro de colisão que será convoluido, que foram estimados a partir dos parâmetros acima.
Nc	Indica ao programa o número total de autoconvoluções que devem ser calculadas.
Step	Passo de energia utilizado na discretização e convolução do espectro de colisão.
Calculate Autos	Indica ao programa se as autoconvoluções devem ser calculadas. Caso esse item não seja selecionado, o programa apenas calcula os valores de $E_{\min}$ e $E_{\max}$ .
Save Autos	Indica ao programa se as autoconvoluções do espectro de colisão calculadas devem ser gravadas em um arquivo no computador.
Curve	Desenha no gráfico a autoconvolução indicada na caixa de texto localizada abaixo do botão.
Auto Step	Indica ao programa que ele deve utilizar o tamanho de passo sugerido ( $0,7 * E_{\min}$ ).

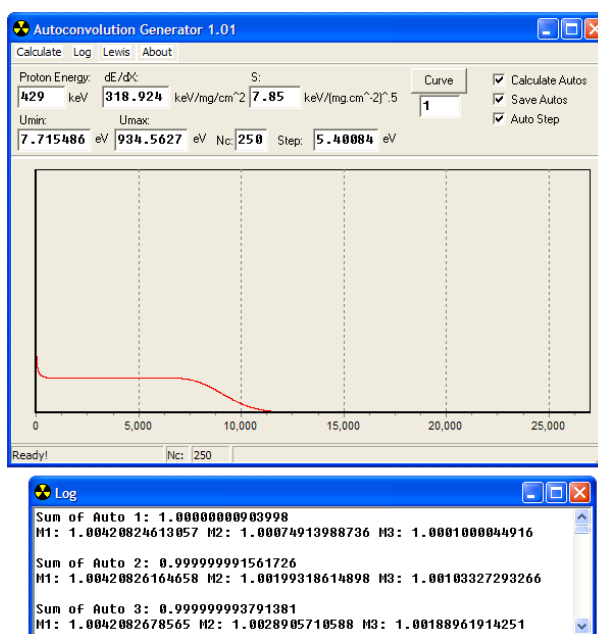


Figura A.2: Janelas do programa FLATUS após o cálculo das autoconvoluções do espectro de colisão.

na perda de energia de  $\frac{dE}{dx} = 318,94 \text{ keV}/(\mu\text{gcm}^2)$ . A constante de *Straggling* foi estimada pela aproximação de Chu [12], resultando em  $S^2 = 7,85 \text{ keV}/(\mu\text{gcm}^2)^{\frac{1}{2}}$ . Fornecendo esses valores para o programa e pressionando o item *Calculate*, o programa retorna os seguintes valores:  $E_{\min} = 7,715486 \text{ eV}$  e  $E_{\max} = 934,5627 \text{ eV}$ , que são utilizados na discretização do espectro de colisão. Caso se tenha escolhido a opção de passo automático, o programa retorna um passo de  $5,40084 \text{ eV}$ . No presente exemplo foram utilizadas 250 autoconvoluções. Um número maior de curvas pode ser necessário no estudo de amostras espessas (superiores a 20 nm para esse caso). Em geral esse valor varia entre 100 e 500 curvas.

Para efetivamente iniciar o cálculo das autoconvoluções e gravar o resultado em um arquivo, deve-se selecionar os itens *Calculate Autos* e *Save Autos* e finalmente pressionar *Calculate*. Nesse instante surgirá uma caixa de diálogo, solicitando a escolha de um local e um nome para o arquivo no qual ficarão armazenadas as curvas calculadas. Escolhido o arquivo, inicia-se o cálculo das curvas de autoconvolução, cujo progresso pode ser verificado na barra que se encontra na região inferior da janela principal do programa. Após o término da execução do

algoritmo, deve-se pressionar o item *Sum* do menu, que mostrará a soma das autoconvoluções calculadas. A saída do programa nessa etapa pode ser vista na Fig. A.2<sup>1</sup>.

Na janela “Log”, Fig. A.2, é mostrado o resultado da razão entre os três primeiros momentos das autoconvoluções calculadas numericamente e os respectivos momentos esperados analiticamente. São aceitáveis valores próximos a 1. Caso o erro relativo dos momentos apresentem um erro superior a 5% (menos de 0,95 ou mais de 1,05), deve-se verificar os valores dos parâmetros utilizados, e/ou buscar outro valor para o passo. Após o cálculo das curvas, e da verificação da estabilidade do algoritmo, pode-se seguir utilizando o programa FLATUS.

### Carregando os arquivos no FLATUS

Nessa etapa, com as autoconvoluções adequadas armazenadas em um arquivo, pode-se utilizar o programa FLATUS para realizar a simulação das curvas de excitação. Logo ao executar o programa FLATUS tem-se duas janelas na tela, como mostradas na Fig. A.3. A janela principal apresenta diversas abas, sendo a aba principal, chamada “Autos”. Essa apresenta uma aparência semelhante à do programa utilizado para calcular as autoconvoluções, onde encontram-se os detalhes utilizados para a geração das autoconvoluções carregadas pelo programa.

Para carregar as curvas de autoconvolução pressione o botão *Load* e selecione o arquivo no qual encontram-se armazenadas as curvas. O próximo passo é o carregamento da curva de excitação obtida experimentalmente. Para isso, selecione a aba intitulada “Excitation Curve”. Nessa aba são mostradas as curvas de excitação teórica e experimental, as larguras da dispersão de energia do feixe somada ao efeito Doppler, com forma Gaussiana, e da ressonância, cuja forma é dada pela

---

<sup>1</sup>Nessa etapa pode-se verificar se um número suficiente de curvas foi suficiente para a análise da curva de excitação em questão: deve-se verificar se a região plana do espectro obtido cobre toda a região de energia da curva de excitação experimental obtida, caso isso não ocorra deve-se repetir o procedimento utilizando um número maior de curvas de autoconvolução.

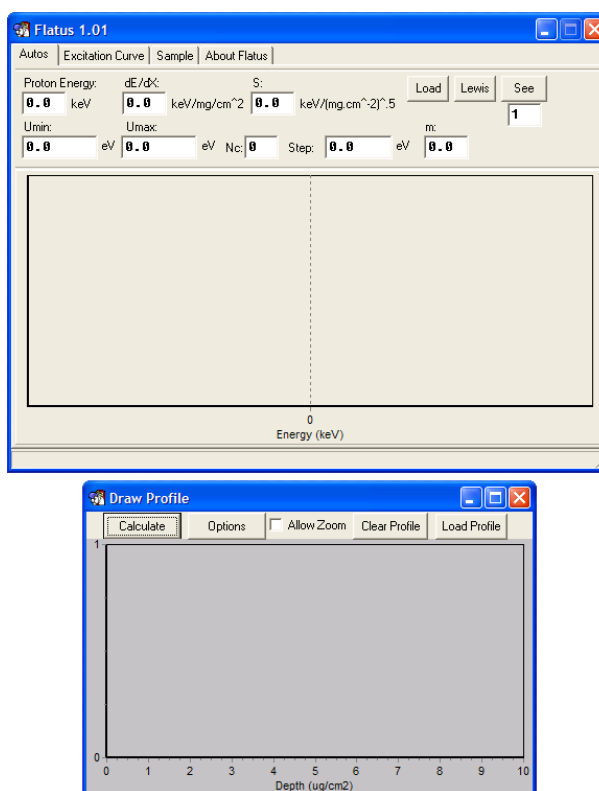




Figura A.3: Janelas do programa FLATUS como mostrado quando executado.

lei de Breig-Wigner. Essas larguras são necessárias para determinação da curva de excitação. Para carregar uma curva de excitação experimental pressione o botão  e escolha o arquivo correspondente<sup>2</sup>. A Fig. A.4 mostra a saída do programa após a modificação da largura da lorentziana<sup>3</sup> da reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ , e do carregamento da curva de excitação correspondente à amostra Al<sub>3</sub> como depositada.

Ao pressionar o botão , surge uma janela de opções, que permite corrigir a energia do feixe de íons (*Shift*), adicionar um fundo constante na curva de excitação (*Background*) e também determinar a constante de escala da curva de excitação (*Multiply*). Ao estudar uma série de amostras, medidas nas mesmas

<sup>2</sup>A curva de excitação deve encontrar-se em um arquivo ASCII, com duas colunas: energia e contagens, correspondendo à primeira e segunda colunas, respectivamente. Esse é o formato dos arquivos salvos pelo programa Feiticeira.

<sup>3</sup> $\Gamma = 120$  eV, conforme a Tabela 2.1. No campo correspondente à largura da gaussiana, manteve-se 100 eV, correspondente à dispersão de energia do feixe utilizado.

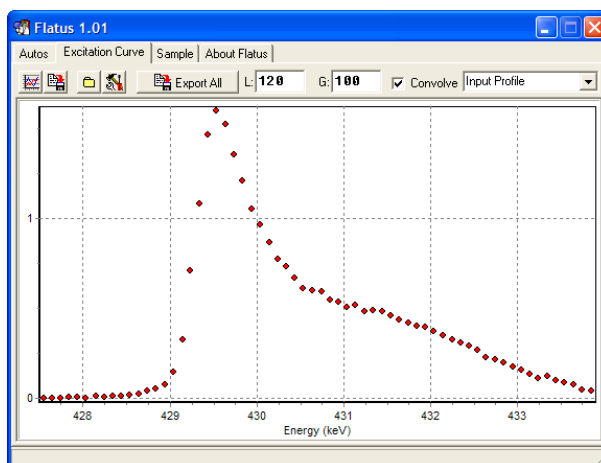


Figura A.4: Curva de excitação mostrada no programa FLATUS após o carregamento de uma curva de excitação experimental.

condições<sup>4</sup>, os valores utilizados nesses campos devem ser únicos para toda a série. Em particular, a constante de multiplicação deve ser determinada com cuidado, simulando uma amostra padrão (ou de referência), de modo que as curvas correspondentes às demais amostras tenham uma escala de concentração relativa ao padrão. No caso da amostra A11, utilizou-se 8,5 no campo *Multiply*.

Outra facilidade do programa FLATUS refere-se à possibilidade de modificar as escalas do gráfico onde é desenhada a curva de excitação e o perfil, conforme descreve a Tabela A.2<sup>5</sup>. Estas opções só estão disponíveis na janela *Draw Profile* quando a opção *Allow Zoom* estiver selecionada.

Para iniciar a simulação da curva de excitação experimental utiliza-se a janela intitulada *Draw Profile*, mostrada na parte inferior da Fig. A.3, onde se pode desenhar o perfil desejado com o mouse, pressionando o botão esquerdo. Para incluir uma camada de contaminação, sempre presente na superfície de amostras expostas ao ambiente atmosférico, pressione o botão *Options*. Na janela que surge, pode-se incluir uma camada de contaminação (*Contamination Layer*). Os outros campos dessa janela correspondem à máxima espessura da

<sup>4</sup>Inclusive fatores externos como interferências e radiações de fundo.

<sup>5</sup>As mudanças de escalas na janela onde se desenha o perfil é ativada apenas quando a caixa *Allow Zoom* estiver marcada.

Tabela A.2: Instruções para modificar a escala do gráfico da curva de excitação.

Ação	Procedimento
Modificar a escala	Pressione o botão esquerdo do mouse sobre o gráfico, selecione uma região do gráfico e solte o botão. Esse procedimento deve ser realizado da esquerda para a direita e de cima para baixo.
Escala Automática	Pressione o botão esquerdo do mouse sobre o gráfico, e selecione qualquer caixa, procedendo da direita para a esquerda, ou de baixo para cima.
Arrastar gráfico	Pressione o botão direito do mouse sobre o gráfico, e movimente-o.

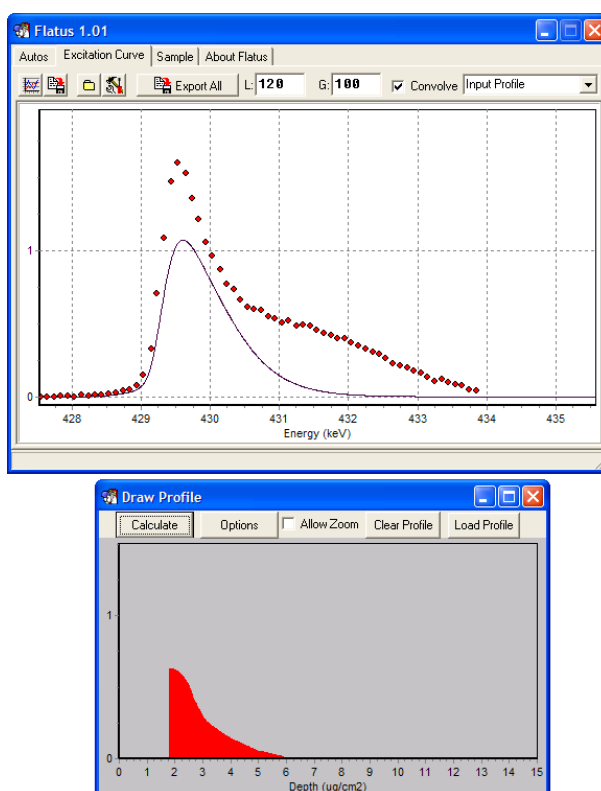


Figura A.5: Iniciando o processo de simulação da curva de excitação.

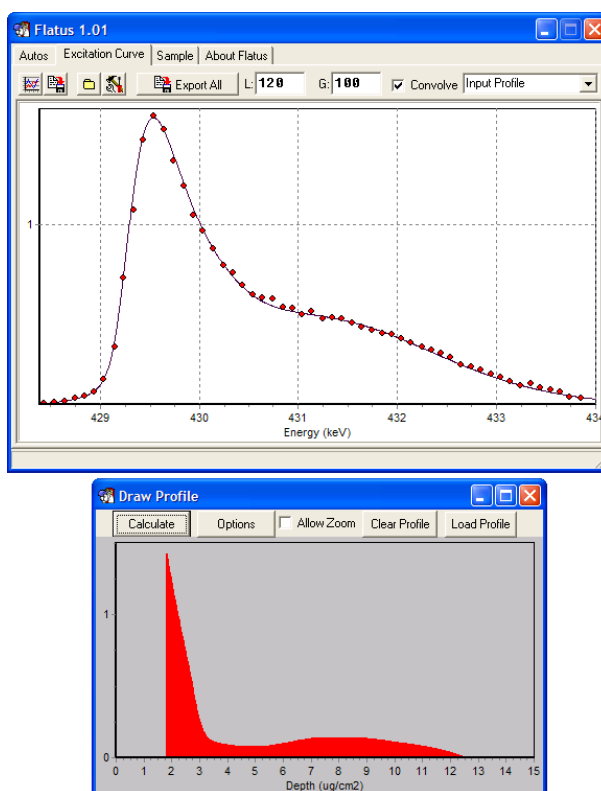


Figura A.6: Exemplo para a simulação do perfil de  $^{15}\text{N}$  pela curva de excitação correspondente ao filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N})$  de 10 nm sobre Si como preparado. Repare que a curva de excitação teórica (linha cheia) ajusta bem a curva de excitação experimental (círculos vermelhos).

amostra ( $X_{max}$ ) e máxima concentração ( $C_{max}$ ), mostradas no gráfico. Para a amostra Al1 foram utilizados os seguinte valores:  $X_{max} = 1,5$ ,  $C_{max} = 1,5$  e  $Contamination\ Layer = 1,8$ . Nessa etapa inicia-se o processo de simulação, desenhando o perfil tentativa na janela correspondente e pressionando o botão *Calculate*. A aparência das janelas do programa flatus após essa operação é mostrada na Fig. A.5. A região indicada nas opções como sendo camada de contaminação sempre é completada com concentração nula no perfil desenhado. O perfil deve ser modificado até que a curva de excitação calculada numericamente esteja em acordo com os dados experimentais. Para isso deve-se fazer modificações no perfil e pressionar o botão *Calculate*. A Fig. A.6 mostra o término da simulação da amostra Al1.

Para armazenar os resultados obtidos para posterior utilização, pressione o



botão *Export All* e escolha o nome do arquivo onde ficarão armazenados os dados. Essa operação gera três arquivos, um arquivo com extensão *.asc*, onde é armazenada a curva de excitação calculada numericamente, um com extensão *.dat*, contendo a curva de excitação experimental com a escala em energia corrigida, e um terceiro arquivo com extensão *.txt*, onde é armazenado o perfil utilizado na simulação.

# Apêndice B

## Análise quantitativa das curvas de excitação

Neste apêndice encontra-se a demonstração matemática, conforme indicada na seção 2.3.3, que relaciona a área sob a curva de excitação com a quantidade total do elemento correspondente na amostra. Deseja-se mostrar que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} N(E)dE \propto \int_0^{\infty} C(x)dx. \quad (\text{B.1})$$

Para isso, utiliza-se a expressão da curva de excitação da eq. 2.13, resultando em

$$\int_{-\infty}^{+\infty} N(E)dE = n_0\Omega\xi \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_{NR}(E) * h(E) * \sum_{n=0}^{\infty} k_n f^{*n}(E)dE. \quad (\text{B.2})$$

Como as distribuições  $h(E)$  e  $f^{*n}(E)$  são unitárias, e  $\sigma_{NR}(E)$  tem norma  $\tau_{NR}$ , utilizando a propriedade

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) * g(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx \int_{-\infty}^{+\infty} g(x')dx', \quad (\text{B.3})$$

a eq. B.2 é equivalente a

$$\int_{-\infty}^{+\infty} N(E)dE = n_0\Omega\xi\tau_{NR} \sum_{n=0}^{\infty} k_n. \quad (\text{B.4})$$

Utilizando a forma dos coeficientes dados na eq. 2.6, chega-se à

$$\int_{-\infty}^{+\infty} N(E)dE = n_0\Omega\xi\tau_{NR} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{m^n}{n!} \int_0^{\infty} x^n e^{-mx} C(x)dx. \quad (\text{B.5})$$

Simplesmente rearranjando os termos, encontra-se

$$\int_{-\infty}^{+\infty} N(E)dE = n_0\Omega\xi\tau_{NR} \int_0^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(mx)^n}{n!} e^{-mx} C(x)dx. \quad (\text{B.6})$$

Reconhecendo a expansão de  $e^{mx}$ , chega-se à

$$\int_{-\infty}^{+\infty} N(E)dE = n_0\Omega\xi\tau_{NR} \int_0^{\infty} C(x)dx. \quad (\text{B.7})$$

Como as constantes  $n_0$ ,  $\Omega$ ,  $\xi$  e  $\tau_{NR}$  são parâmetros experimentais, que independem da composição da amostra, a demonstração acima justifica que NRP pode também ser usada para a determinação de quantidades totais dos elementos analisados na amostra.

# Referências

- [1] VICKRIDGE, I.; AMSEL, G. SPACES: a PC implementation of the stochastic theory of energy loss for narrow-resonance depth profiling. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 45, n. 1/4, p. 6–11, Jan. 1990.
- [2] KRUG, C. *Filmes finos dielétricos para dispositivos microeletrônicos avançados*. 2003. 136 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- [3] AMSEL, G.; NADAI, J. P.; D'ARTEMARE, E.; DAVID, D.; GIRARD, E.; MOULIN, J. Microanalysis by the direct observation of nuclear reactions using a 2 MeV Van de Graaff. *Nuclear Instruments and Methods*, Amsterdam, v. 92, n. 4, p. 481–498, Apr. 1971.
- [4] MAUREL, B.; AMSEL, G.; NADAI, J. P. Depth profiling with narrow resonances of nuclear reactions: theory and experimental use. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Amsterdam, v. 197, n. 1, p. 1–13, June 1982.
- [5] MAUREL, B. *Théorie stochastique de la perte d'énergie dans la matière des particules chargées rapides. application aux courbes d'excitation autour de résonances nucléaires étroites et a la mesure de profils de concentration près de la surface des solides*. 1980. 322 p. Thèse (Doutorado em Física) - Groupe de Physique des Solides, Université Paris 7, Paris, 1980.
- [6] LORENZ-WIRZBA, H.; SCHMALBRODK, P.; TRAUUVETTER, H. P.; WIESCHER, M.; ROLFS, C. The  $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$  reaction at stellar energies. *Nuclear Physics A*, Amsterdam, v. 313, n. 3, p. 346–362, Jan. 1979.
- [7] CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M.-A. *Backscattering spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [8] BAUMVOL, I. J. R. Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics on silicon. *Surface Science Reports*, Amsterdam, v. 36, n. 1/8, p. 1–166, Nov. 1999.
- [9] FRANK, M. M.; CHABAL, Y. J.; GREEN, M. L.; DELABIE, A.; BRIJS, B.; WILK, G. D.; HO, M.-Y.; ROSA, E. B. O. da; BAUMVOL, I. J. R.; STEDILE, F. C. Enhanced initial growth of atomic-layer-deposited metal

- oxides on hydrogen-terminated silicon. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 83, n. 4, p. 740–742, July 2003.
- [10] GRANDE, P. L.; HENTZ, A.; SCHIWETZ, G.; SCHULTE, W. H.; BUSCH, B. W.; STARODUB, D.; GUSTAFSSON, T. Nonperturbative treatment of medium-energy proton scattering under shadowing-blocking conditions in Al(110). *Physical Review B*, Melville, v. 69, n. 10, p. 104112 8 p., Mar. 2004.
- [11] ZIEGLER, J. P.; BIRSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon, 1985.
- [12] CHU, W. K. Calculation of energy straggling for protons and helium ions. *Physical Review A*, New York, v. 23, n. 6, p. 2057–2060, June 1979.
- [13] ROLFS, C. E.; RODNEY, W. S. *Cauldrons in the cosmos*. Chicago: University of Chicago Press, 1988.
- [14] KNOLL, G. L. *Radiation detection and measurement*. New York: John Wiley, 1989.
- [15] VICKRIDGE, I. *Théorie stochastique de la perte d'énergie des ions rapides et sa mise en oeuvre pour le profilage à haute résolution en profondeur par résonances nucléaires étroites. applications à des expériences de traçage par isotopes stables en sciences des matériaux*. 1990. 103 p. Thèse (Doutorado em Física) - Grupe de Physique des Solides, Université Paris 7, Paris, 1990.
- [16] AMSEL, G.; VICKRIDGE, I. Analytic calculation for some useful depth profiles of the linear expansion coefficients used in SPACES. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 45, n. 1/4, p. 12–15, June 1990.
- [17] PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. P. *Numerical recipes in C: the art of scientific computing*. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.
- [18] DIMITRIJEV, S. *Understanding semiconductor devices*. New York: Oxford University Press, 2000.
- [19] ALMEIDA, R. C. M. de; BAUMVOL, I. J. R. Reaction-diffusion in high- $\kappa$  dielectrics on Si. *Surface Science Reports*, Amsterdam, v. 49, n. 1/3, p. 1–114, Feb. 2003.
- [20] HUBBARD, K. J.; SCHLOM, D. G. Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon. *Journal of Materials Research*, Pittsburg, v. 11, n. 11, p. 2757–2776, Nov. 1996.
- [21] PEZZI, R. P.; KRUG, C.; ROSA, E. B. O. da; MORAIS, J.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R. Ion beam studies of high-k ultrathin films deposited on Si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 190, n. 1, p. 510–513, May 2002.

- [22] BASTOS, K. P.; MORAIS, J.; MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; SOARES, G. V.; BAUMVOL, I. J. R.; HEDGE, R. I.; TSENG, H. H.; TOBIN, P. J. Oxygen reaction-diffusion in metalorganic chemical vapor deposition HfO<sub>2</sub> films annealed in O<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 81, n. 9, p. 1669–1671, Aug. 2002.
- [23] CHO, H. J.; KANG, C.; ONISHI, K.; GOPALAN, S.; NIEH, R.; R., C.; KRISHNAN, S.; LEE, J. C. Structural and electrical properties of HfO<sub>2</sub> with top nitrogen incorporated layer. *IEEE Elect. Dev. Lett.*, New York, v. 23, n. 5, p. 249–251, May 2002.
- [24] MORAIS, J.; ROSA, E. B. O. da; MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; BAUMVOL, I. J. R.; ROTONDARO, A. L. P.; BEVAN, M. J.; COLOMBO, L. Stability of zirconium silicate films on Si under vacuum and O<sub>2</sub> annealing. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 78, n. 17, p. 2446–2448, Apr. 2001.
- [25] WILK, G. D.; WALLACE, R. M. Stable zirconium silicate gate dielectrics deposited directly on silicon. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 76, n. 1, p. 112–114, May 2000.
- [26] ROSA, E. B. O. da; MORAIS, J.; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R. Annealing of ZrAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ultrathin films on Si in a vacuum or in O<sub>2</sub>. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 148, n. 12, p. G695–703, Dec. 2001.
- [27] MORAIS, J.; ROSA, E. B. O. da; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; BAUMVOL, I. J. R. Composition, atomic transport, and chemical stability of ZrAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ultrathin films deposited on Si(001). *Applied Physics Letters*, Melville, v. 79, n. 13, p. 1998–2000, Sept. 2001.
- [28] MORAIS, J.; MIOTTI, L.; SOARES, G. V.; TEIXEIRA, S. R.; PEZZI, R. P.; BASTOS, K. P.; BAUMVOL, I. J. R.; ROTONDARO, A. L. P.; CHAMBERS, J. J.; VISOKAY, M. R.; COLOMBO, L. Integrity of hafnium silicate/silicon dioxide ultrathin films on Si. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 81, n. 16, p. 2995–2997, Oct. 2002.
- [29] WILK, G. D.; WALLACE, R. M. Electrical properties of hafnium silicate gate dielectrics deposited directly on silicon. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 74, n. 19, p. 2854–2856, May 1999.
- [30] LANDHEER, D.; WU, X.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; LENNARD, W. N.; KIM, J. K. Thermal stability and diffusion in gadolinium silicate gate dielectrics films. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 79, n. 16, p. 2618–2620, Oct. 2001.
- [31] PEZZI, R. P.; MORAIS, J.; DAHMEN, S. R.; BASTOS, K. P.; MIOTTI, L.; SOARES, G. V.; BAUMVOL, I. J. R.; FREIRE Jr., F. L. Thermal behavior of hafnium-based ultrathin films on silicon. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Melville, v. 21, n. 4, p. 1424–1430, July/Aug. 2003.

- [32] KRUG, C.; ROSA, E. B. O. da; ALMEIDA, R. M. C. de; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; SALGADO, T. D. M.; STEDILE, F. C. Atomic transport and chemical stability during annealing of ultrathin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films on Si. *Physical Review Letters*, Melville, v. 85, n. 19, p. 4120–4123, Nov. 2000.
- [33] COPEL, M.; CARTIER, E.; GUSEV, E. P.; GUHA, S.; BOJARCZUK, N.; POPPELLER, M. Robustness of ultrathin aluminum oxide dielectrics on Si(001). *Applied Physics Letters*, Melville, v. 78, n. 18, p. 2670–2672, Apr. 2001.
- [34] ROSA, E. B. O. da; BAUMVOL, I. J. R.; MORAIS, J.; ALMEIDA, R. C. M. de; PAPALETTO, R. M.; STEDILE, F. C. Diffusion reaction of oxygen in aluminum oxide films on silicon. *Physical Review B*, Melville, v. 65, n. 12, 121303 4 p., Mar. 2002.
- [35] HINKLE, C.; LUCOVSKY, G. Remote plasma-assisted nitridation (RPN): applications to Zr and Hf silicate alloys and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Appl. Surf. Sci.*, Amsterdam, v. 216, n. 1, p. 124–132, June 2003.
- [36] BASTOS, K. P.; PEZZI, R. P.; MIOTTI, L.; SOARES, G. V.; DRIEMEIER, C.; MORAIS, J.; BAUMVOL, I. J. R.; HINKLE, C.; LUCOVSKY, G. Thermal stability of plasma-nitrided aluminum oxide films on Si. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 84, n. 1, p. 97–99, Jan. 2004.