

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA**

**DETERMINAÇÃO DA POSIÇÃO RETICULAR DE F
EM Si**

FABIANO BERNARDI

Porto Alegre
2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Determinação da posição reticular de F em Si*

Fabiano Bernardi

Dissertação realizada sob a orientação dos Profs. José Henrique R. dos Santos e Moni Behar e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

PORTO ALEGRE – 2006

* Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Aos meus pais
Maria Gasparetto Bernardi e
Ademir Bernardi

The important thing is to not stop questioning.

Curiosity has its own reason for existing.

Albert Einstein

Agradecimentos

Ao Prof. José Henrique Rodrigues dos Santos pela orientação, dedicação, ensinamentos e, acima de tudo, pela grande amizade.

Ao Prof. Moni Behar pela orientação, aprendizado e amizade.

Aos Drs. Salvatore Mirabella, Francesco Priolo e Giuliana Impellizzeri da Università di Catania – Itália pelas proveitosas discussões.

Ao Dr. Andreas Kling do Instituto Tecnológico e Nuclear do Centro de Física Nuclear de Lisboa (ITN – CFNUL) – Portugal pelos ensinamentos e fornecimento do programa CASSIS utilizado nesse trabalho.

Ao Prof. Fernando Cláudio Zawislak pelo incentivo no trabalho e por ter-me proporcionado o período passado no Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) de Lisboa.

Aos Prof. Henri Ivanov Boudinov pelas discussões e possibilidade de utilização do Laboratório de Microeletrônica deste Instituto.

A todos os colegas de grupo pela amizade e ótima convivência.

Aos funcionários do Laboratório de Implantação Iônica, Agostinho Bulla, Clodomiro Castello, Paulo Borba, Manoel Pinheiro e Péricles Castello bem como do Laboratório de Microeletrônica, Leandro Lunardeli, pela ajuda e qualidade dos serviços prestados.

Aos meus pais, Maria Gasparetto Bernardi e Ademir Bernardi e a minha irmã, Andressa Bernardi, pelo apoio, compreensão e preocupação.

A todos os amigos que, direta ou indiretamente, contribuíram na construção desse trabalho.

Índice

Introdução	23
1 Aumento Transitório da Difusão (ATD)	
1.1 Difusão de impurezas em Si.....	27
1.2 O método de pré-amorfização.....	31
1.3 Formas de suprimir o ATD.....	34
1.4 Posição reticular de F em Si.....	36
2 Técnicas de análise empregadas e o programa CASSIS	
2. 1 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	42
2.2 Canalização de Íons.....	45
2.3 Distribuição de partículas dentro do canal.....	49
2.4 Localização de impurezas.....	53
2.5 Sítio do F em Si.....	56
2.6 Análise por Reação Nuclear (NRA).....	62
2.7 O programa CASSIS.....	65
3 Procedimento experimental e de simulação	
3.1 Procedimento experimental.....	71
3.2 Simulação do sítio através do programa CASSIS	80

4 Resultados e Discussões	83
5 Conclusões	105
Apêndice A – O Programa CASSIS.....	107

Relação de símbolos e abreviaturas

a - Raio de blindagem de Thomas-Fermi

AB – Sítio anti-ligante

$A(E_{\perp})$ - Área acessível aos íons incidentes com energia E_{\perp}

ATD – Aumento Transitório da Difusão

b - Parâmetro de impacto

BC – Sítio ligação centrada

B_I – Átomo de B intersticial

$B_n I_m$ – Complexo com n átomos de B e m auto-intersticiais

B_S – Átomo de B substitucional

CASSIS – Programa de simulação computacional chamado Simulação Adaptada de Canalização de Íons Rápidos em Sólidos

d - Espaçamento atômico médio

$\frac{dE}{dx}$ - Poder de freamento eletrônico

DFA – Defeitos de Fim de Alcance

DFT – Teoria de densidade funcional

d_p - espaçamento entre os planos

e - Carga elementar

E - Energia do íon imediatamente antes do retroespalhamento

E_{\perp} - “Energia transversal”

E_0 - Energia inicial do íon incidente

E_1 - Energia do íon incidente detectada após o retroespalhamento ocorrido na superfície

E_2 - Energia do íon incidente detectada após o retroespalhamento ocorrido em x

EFS – Epitaxia de Fase Sólida

E_R - Energia de ressonância de uma reação nuclear

EXAFS – Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios x

FI – Complexo com átomos de F e auto-intersticiais

$F(\vec{r}, \psi)$ - Fluxo de íons incidentes com um ângulo ψ em relação ao centro do canal na posição \vec{r}

$F_n V_m$ – Complexo com n átomos de F e m vacâncias

F–V – Complexo entre átomos de F e vacâncias

GGA – Aproximação de gradiente generalizada

H – Sítio hexagonal

H_A - Altura do espectro de RBS em condição aleatória

H_C - Altura do espectro de RBS em condição canalizada

I(s) – Auto-intersticial(is)

Interface a/c – Interface amorfo/cristal

K_1 - Função de Bessel modificada

l - Comprimento de ligação entre um átomo de Si e um átomo de F

M_1 - Massa do íon incidente

M_2 - Massa do átomo alvo

N - Número de átomos por unidade de volume da matriz

NRA – Análise por Reação Nuclear

$p_{//}$ - Momentum longitudinal do íon incidente

p_{\perp} - Momentum transversal do íon incidente

PAI – Método de pré-amorfização

PAS - Espectroscopia por Aniquilação de Pósitrons

PAW – Método do projetor de ondas aumentadas

$P_{CE}(\psi)$ - Probabilidade de interação com pequeno b para íons incidentes com um ângulo ψ em relação a uma determinada direção cristalina

p_i - i -ésima componente do momentum do íon incidente

PIXE – Emissão de Raios x Induzida por Partículas

$P(E_{\perp}, \vec{r})$ - Probabilidade de encontrar o íon com energia E_{\perp} em r

$P_{NRA}(r, d)$ - Probabilidade de ocorrer uma reação nuclear a uma profundidade x e em r

$P(\vec{r})$ - Probabilidade de encontrar a impureza em \vec{r}

\vec{r} - vetor posição de um átomo de impureza ou de um íon incidente na projeção transversal de um determinado canal

RBS – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford

\vec{r}_{en} - Posição do íon ao entrar em um dado canal

R_p - Alcance médio dos átomos implantados

r_x - Distância da impureza em relação ao centro do canal

Si-a – Silício amorfo

SRIM – Programa de simulação computacional chamado Freamento e Alcance de Íons na Matéria

T – Sítio tetraédrico

TTR – Tratamento Térmico Rápido

$U(\vec{r})$ - Potencial de Coulomb blindado em \vec{r}

u_{th} - Amplitude de vibração térmica unidimensional

$U_T(y)$ - Potencial total a uma distância y dos planos

v_0 - Velocidade inicial do íon incidente

v_1 - Velocidade do íon incidente após o retroespalhamento

v_2 - Velocidade do átomo alvo após a interação com o íon incidente

VASP – Pacote de simulação *ab-initio* Vienna

x - profundidade da amostra

Z - Ângulo de rotação (ou azimute) da amostra usado no CASSIS

Z_1 - Número atômico do íon incidente

Z_2 - Número atômico dos átomos da matriz

$Z_{impureza}$ - Número atômico dos átomos de impureza

Y - Ângulo de inclinação da amostra usado no CASSIS

Γ - Largura total a meia altura (FWHM) da curva da seção de choque em função da energia de uma reação nuclear ressonante

δx - Resolução em profundidade

ΔE - Diferença de energia detectada entre o íon que sofreu um retroespalhamento na profundidade x e o íon retroespalhado na superfície da amostra ou energia perdida pelo íon incidente antes de ocorrer uma reação nuclear

$\Delta \vec{p}_\perp$ - Troca em p_\perp devido a uma colisão binária com um átomo da matriz

θ - Ângulo de espalhamento

θ_1 - Ângulo do íon incidente em relação à normal da amostra

θ_2 - Ângulo de saída do íon incidente em relação à normal da amostra

ρ - Raiz quadrada da média quadrática da amplitude de vibração térmica

ρ_{th} - Afastamento do átomo em relação à posição de equilíbrio devido à vibração térmica

σ_{NRA} - Seção de choque da reação nuclear

ϕ - Ângulo de espalhamento do átomo alvo

χ_{min} - Razão mínima de contagens

ψ - Ângulo de incidência do feixe em relação a uma determinada direção cristalina

$\psi_{1/2}$ - Semi-ângulo axial

Ω_B - *Stragglings* de Bohr

Relação de Figuras

1	Crescimento do número de transistores para processadores Intel (linha pontilhada) e a Lei de Moore (linha tracejada acima) [1]24
1.1.1	Representação esquemática do mecanismo de difusão por vacância. Os números 1 e 2 representam dois átomos da estrutura cristalina entre os quais a impureza difunde. A seta indica o caminho de difusão da impureza [11].....27
1.1.2	Esquema representando o mecanismo de difusão intersticial. A seta representa a difusão da impureza da posição identificada pelo número 1 para a posição 2. Os números 3 e 4 representam os átomos da matriz [11].....28
1.1.3	Mecanismo indireto (a) de expulsão e (b) <i>interstitialcy</i> . Retirado da Ref. [12]29
1.1.4	Perfis de concentração de B em Si obtido por SIMS [13]29
1.2.1	Representação do processo de recristalização do Si através de EFS. (a) estado inicial (b) durante EFS e (c) estado final.....32
1.2.2	Etapas do método PAI: (a) processo de amorfização com a geração da interface a/c (b) implantação de B em Si amorfo (c) recristalização por EFS com a geração de laços de discordância e defeitos {311} e (d) tratamento térmico com a liberação de auto-intersticiais para a superfície.....33
1.4.1	Estrutura planar (à esquerda) e estrutura tridimensional (à direita) conforme proposto em [49]36
1.4.2	Fig. 1.4.2 – Estrutura 3D dos defeitos $F_n V_m$ e projeção no plano (100) vista ao longo do eixo $\langle 100 \rangle$. O ponto central da projeção corresponde à vacância [50].....37

1.4.3	Concentração de um determinado complexo como função da concentração de F [50].....	38
1.4.4	Representação 3D do complexo F_3V (à esquerda) e do complexo F_2V_2 (à direita) [53]	39
2.1.1	Representação da colisão binária de um íon incidente de massa M_1 e velocidade v_0 com um átomo alvo inicialmente em repouso de massa M_2	43
2.1.2	Representação esquemática da obtenção de um espectro de RBS mostrando um retroespalhamento que acontece na profundidade x da amostra	44
2.2.1	Representação esquemática de um íon entrando em um determinado canal [70]	46
2.2.2	Representação de um cristal: (a) aleatoriamente orientado, (b) orientado em um plano e (c) orientado em um eixo [63]	46
2.2.3	Representação das contagens observadas em função do ângulo para um cristal em (a) orientação aleatória, (b) canalização planar e (c) canalização axial [63]	47
2.2.4	Representação de um espectro de RBS em direção aleatória e canalizado	47
2.2.5	Gráfico do número de partículas detectadas como função do ângulo de inclinação em relação à direção do canal	49
2.3.1	Parte da trajetória de uma partícula canalizada mostrando uma seqüência correlacionada de colisões individuais resultando em uma trajetória que pode ser descrita pelo modelo de potencial contínuo [67]	50
2.3.2	Íon incidindo com um ângulo ψ em relação ao canal em \vec{r}_{en} . Cadeia de átomos representada como um contínuo (modelo de potencial contínuo)	51

2.3.3	Contornos equipotenciais calculados para o caso de He incidindo no canal <110> do Si segundo a aproximação de Molière para o potencial de Thomas-Fermi [67].....	52
2.3.4	Cálculo do fluxo de partículas de He ⁺ incidindo em W, usando a aproximação de Molière para os canais (a) axial <100> e (b) planar (100) [67]	53
2.5.1	Figura representando o sítio tetraédrico e o sítio hexagonal para impurezas em Si [73]	56
2.5.2	Figura mostrando os sítios de simetria BC (ligação centrada), AB (anti-ligante) e C. Os átomos da impureza estão em branco e, em preto, estão representados os átomos de Si.....	57
2.5.3	Representação dos sítios de simetria split <100>, split <110> e split <111>. Os átomos da impureza estão em branco e, em preto, estão representados os átomos de Si.....	58
2.5.4	Representação do resultado obtido para diferentes projeções de um sítio genérico em um determinado canal [74]	59
2.5.5	Simulação da dependência da forma do número de contagens normalizada obtido em função de ρ e do deslocamento em relação ao centro do canal r_x para a incidência de 0,7 MeV de He no canal <100> de Cr, segundo o potencial de Molière [67]	61
2.6.1	Número de partículas detectadas como função da energia para a reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ [74]	63

2.6.2	Representação da obtenção de um espectro de reação nuclear. Incidência de um íon (nesse caso H^+) com diferentes energias E_0, E_0' e E_0'' para a detecção de ^{19}F com produtos de reação sendo partículas α e raios γ	64
2.7.1	Definição dos ângulos Z e Y usados no programa CASSIS	66
2.7.2	Representação esquemática de um íon incidente com distância r até a corda atômica utilizado como critério para o cálculo do espalhamento devido a colisão. O íon incidente está representado por um círculo branco e o átomo da impureza por um círculo preto.....	67
2.7.3	Procedimento de busca realizado no programa CASSIS, para encontrar os átomos da impureza investigada. O íon incidente está representado por um círculo branco e o átomo da impureza por um círculo preto.....	69
3.1.1	Ressonâncias existentes para a reação $^{19}F(p, \alpha\gamma)^{16}O$ segundo [79]	73
3.1.2	Número de raios γ detectados como função de sua energia (canal) no experimento de NRA utilizado	74
3.1.3	Perfil em profundidade para F após recristalização. A seta indica o alcance do F antes do processo de EFS, conforme obtido pelo programa SRIM [64 e 65].....	76
3.1.4	Geometria usada para a realização do experimento de RBS em condição de canalização iônica	77
3.1.5	Espectro de RBS obtido com H^+ incidindo em Si à 350 keV para incidências não-alinhada e alinhadas com o eixo $\langle 100 \rangle$ para amostras virgem, pós-EFS e após a análise de NRA para detecção de F	80

- 4.1 (a) Medida da dependência angular da probabilidade de reação nuclear para determinação da posição reticular de átomos de F em torno do eixo $\langle 100 \rangle$ paralelamente ao plano $\{100\}$. Os círculos cheios referem-se aos pontos medidos para o F, enquanto que os correspondentes símbolos vazios foram obtidos por reflexão desses em relação a $\psi = 0^\circ$. Os quadrados são os pontos medidos para o Si. A linha serve apenas para guiar os olhos.....83
- (b) Medida da dependência angular da probabilidade de reação nuclear para determinação da posição reticular de átomos de F em torno do eixo $\langle 110 \rangle$ paralelamente ao plano $\{100\}$. Os círculos cheios referem-se aos pontos medidos para o F, enquanto que os correspondentes símbolos vazios foram obtidos por reflexão desses em relação a $\psi = 0^\circ$. Os quadrados são os pontos medidos para o Si. A linha serve apenas para guiar os olhos.....84
- (c) Medida da dependência angular da probabilidade de reação nuclear para determinação da posição reticular de átomos de F em torno do eixo $\langle 111 \rangle$ paralelamente ao plano $\{110\}$. Os círculos cheios referem-se aos pontos medidos para o F, enquanto que os correspondentes símbolos vazios foram obtidos por reflexão desses em relação a $\psi = 0^\circ$. Os quadrados são os pontos medidos para o Si. A linha serve apenas para guiar os olhos.....85
- (d) Medida da dependência angular da probabilidade de reação nuclear para determinação da posição reticular de átomos de F em torno do eixo $\langle 211 \rangle$ paralelamente ao plano $\{110\}$. Os círculos cheios referem-se aos pontos medidos para o F, enquanto que os correspondentes símbolos vazios foram obtidos por

	reflexão desses em relação a $\psi = 0^\circ$. Os quadrados são os pontos medidos para o Si. A linha serve apenas para guiar os olhos.....	86
	(e) Medida da dependência angular da probabilidade de reação nuclear para determinação da posição reticular de átomos de F em torno do plano {100}. Os círculos cheios referem-se aos pontos medidos para o F, enquanto que os correspondentes símbolos vazios foram obtidos por reflexão desses em relação a $\psi = 0^\circ$. Os quadrados são os pontos medidos para o Si. A linha serve apenas para guiar os olhos.....	87
	(f) Medida da dependência angular da probabilidade de reação nuclear para determinação da posição reticular de átomos de F em torno do plano {110}. Os círculos cheios referem-se aos pontos medidos para o F, enquanto que os correspondentes símbolos vazios foram obtidos por reflexão desses em relação a $\psi = 0^\circ$. Os quadrados são os pontos medidos para o Si. A linha serve apenas para guiar os olhos.....	88
4.2	Célula convencional do Si com o átomo de F em branco e de Si em preto. O círculo pontilhado representa uma vacância. Em tracejado temos a estrutura encontrada por Hirose et al. [49]. Comparação do: (a) sítio <i>split</i> <110> com a estrutura planar e (b) sítio <i>split</i> <111> com a estrutura 3D, ambas correspondentes à proposta teórica.....	89 e 90
4.3	(a) Simulação da combinação $(50 \pm 10)\%$ <i>split</i> <110> + $(50 \pm 10)\%$ <i>split</i> <111> com $l = (1,5 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no eixo <100> paralelo ao plano {100} (linha cheia).....	91

	(b) Simulação da combinação $(50 \pm 10)\%$ <i>split</i> $\langle 110 \rangle$ + $(50 \pm 10)\%$ <i>split</i> $\langle 111 \rangle$ com $l = (1,5 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no eixo $\langle 110 \rangle$ paralelo ao plano $\{100\}$ (linha cheia).	92
	(c) Simulação da combinação $(50 \pm 10)\%$ <i>split</i> $\langle 110 \rangle$ + $(50 \pm 10)\%$ <i>split</i> $\langle 111 \rangle$ com $l = (1,5 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no eixo $\langle 111 \rangle$ paralelo ao plano $\{110\}$ (linha cheia).....	93
	(d) Simulação da combinação $(50 \pm 10)\%$ <i>split</i> $\langle 110 \rangle$ + $(50 \pm 10)\%$ <i>split</i> $\langle 111 \rangle$ com $l = (1,5 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no eixo $\langle 211 \rangle$ paralelo ao plano $\{110\}$ (linha cheia).....	94
	(e) Simulação da combinação $(50 \pm 10)\%$ <i>split</i> $\langle 110 \rangle$ + $(50 \pm 10)\%$ <i>split</i> $\langle 111 \rangle$ com $l = (1,5 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no plano $\{100\}$ (linha cheia).....	95
	(f) Simulação da combinação $(50 \pm 10)\%$ <i>split</i> $\langle 110 \rangle$ + $(50 \pm 10)\%$ <i>split</i> $\langle 111 \rangle$ com $l = (1,5 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no eixo plano $\{110\}$ (linha cheia).....	96
4.4	(a) Simulação da combinação $(60 \pm 10)\%$ sítio BC + $(40 \pm 10)\%$ <i>split</i> $\langle 100 \rangle$ com $l = (0,9 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no eixo $\langle 100 \rangle$ paralelo ao plano $\{100\}$ (linha cheia).....	97
	(b) Simulação da combinação $(60 \pm 10)\%$ sítio BC + $(40 \pm 10)\%$ <i>split</i> $\langle 100 \rangle$ com $l = (0,9 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no eixo $\langle 110 \rangle$ paralelo ao plano $\{100\}$ (linha cheia).....	98

(c) Simulação da combinação $(60 \pm 10)\%$ sítio BC + $(40 \pm 10)\%$ <i>split</i> $\langle 100 \rangle$ com $l = (0,9 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no eixo $\langle 111 \rangle$ paralelo ao plano $\{110\}$ (linha cheia).....	99
(d) Simulação da combinação $(60 \pm 10)\%$ sítio BC + $(40 \pm 10)\%$ <i>split</i> $\langle 100 \rangle$ com $l = (0,9 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no eixo $\langle 211 \rangle$ paralelo ao plano $\{110\}$ (linha cheia).....	100
(e) Simulação da combinação $(60 \pm 10)\%$ sítio BC + $(40 \pm 10)\%$ <i>split</i> $\langle 100 \rangle$ com $l = (0,9 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no plano $\{100\}$ (linha cheia).....	101
(f) Simulação da combinação $(60 \pm 10)\%$ sítio BC + $(40 \pm 10)\%$ <i>split</i> $\langle 100 \rangle$ com $l = (0,9 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no plano $\{110\}$ (linha cheia).....	102
A.1 Janela de um dos arquivos de entrada do programa CASSIS onde são informadas as coordenadas dos átomos de impureza e da matriz.....	107
A.2 Arquivo de entrada “input.dat” do programa CASSIS.....	108
A.3 Arquivo onde é informada a seção de choque da reação como função da energia do íon incidente.....	110
A.4 Arquivo de saída do programa CASSIS.....	111
A.5 Simulação do sítio BC para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear para o eixo $\langle 110 \rangle$ no plano $\{100\}$	112

Relação de Tabelas

2.6.1 Exemplos de reações nucleares e suas respectivas E_R e Γ	65
---	----

Resumo

Neste trabalho, estudamos a posição de átomos de F na estrutura cristalina do Si. As amostras foram pré-amorfidizadas utilizando um feixe de Si de 200 keV e, após, implantadas com F. Então recristalizamos a camada amorfa através do processo de Epitaxia de Fase Sólida (EFS). Empregamos as técnicas de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford, na condição de canalização iônica, e de Análise por Reação Nuclear (NRA), através da reação ressonante $^{19}\text{F}(p,\alpha\gamma)^{16}\text{O}$, à 340,5 keV, para determinar a posição dos átomos de F e, depois, reproduzimos os resultados experimentais através do programa de simulação computacional chamado Simulação Adaptada de Canalização de Íons Rápidos em Sólidos (CASSIS - *Channeling Adapted Simulation of Swift Ions in Solids*).

Os resultados obtidos apontam para duas possíveis combinações lineares distintas de sítios. Uma delas concorda com a proposta teórica de Hirose et al. (*Materials Science & Engineering B* – 91-92, 148, 2002), para uma condição experimental similar. Nessa configuração, os átomos de F estão na forma de complexos entre átomos de flúor e vacâncias (F-V). A outra combinação ainda não foi proposta na literatura e também pode ser pensada como um tipo de complexo F-V.

Abstract

In this work, we have studied the lattice location of F atoms incorporated in Si. The samples were preamorphized by a 200-keV Si beam, and, afterwards, implanted with F. Next, we have recrystallized the amorphous layer by the Solid Phase Epitaxy (SPE) process. The Rutherford Backscattering Spectrometry in channeling condition was utilized to align the Si crystal, and the Nuclear Reaction Analysis (NRA) (through the $^{19}\text{F}(p,\alpha\gamma)^{16}\text{O}$ resonant reaction at 340,5 keV) was employed to measure the probability of close encounter between F nuclei and the incoming protons. The computational simulation code named Channeling Adapted Simulation of Swift Ions in Solids (CASSIS) was used to reproduce the experimental results.

The results point to two possible distinct linear combinations of sites. One of them coincides with the results of the theoretical work of Hirose et al. (*Materials Science & Engineering B* – 91-92, 148, 2002). In this configuration, the fluorine atoms form complexes with vacancies (F-V). The other combination has not yet been theoretically proposed in the literature. It may also be seen as a F-V complex.

Introdução

A invenção do primeiro transistor em 1947 e a fabricação do primeiro circuito integrado, doze anos depois, revolucionaram o mundo da eletrônica. A partir daí, houve um grande desenvolvimento nesse campo da tecnologia, com a descoberta de novos dispositivos e a miniaturização desses. Dessa forma, dos enormes e lentos computadores antigos, chegamos a uma era em que os computadores diminuíram em tamanho, mas aumentaram em memória e rapidez.

Para a miniaturização de dispositivos de tecnologia Metal-Óxido-Semicondutor Complementar (CMOS – *Complementary Metal Oxide Semiconductor*), é necessário o confinamento de dopantes em regiões próximas à superfície. Em 1965, um dos fundadores da Intel, Gordon Moore, publicou o que é conhecida como a Lei de Moore [1] (ver Fig. 1), baseada em observações empíricas. Estudando dados estatísticos sobre a evolução da indústria microeletrônica, Moore percebeu que o número total de transistores por polegada quadrada crescia exponencialmente com uma taxa constante, dobrando a cada 18 meses. O mundo estava interessado em menores custos, o que decorre de um maior número de transistores ocupando a mesma região da bolacha de Si. Com isso, consegue-se maior performance e menor consumo dos circuitos integrados.

Lei de Moore

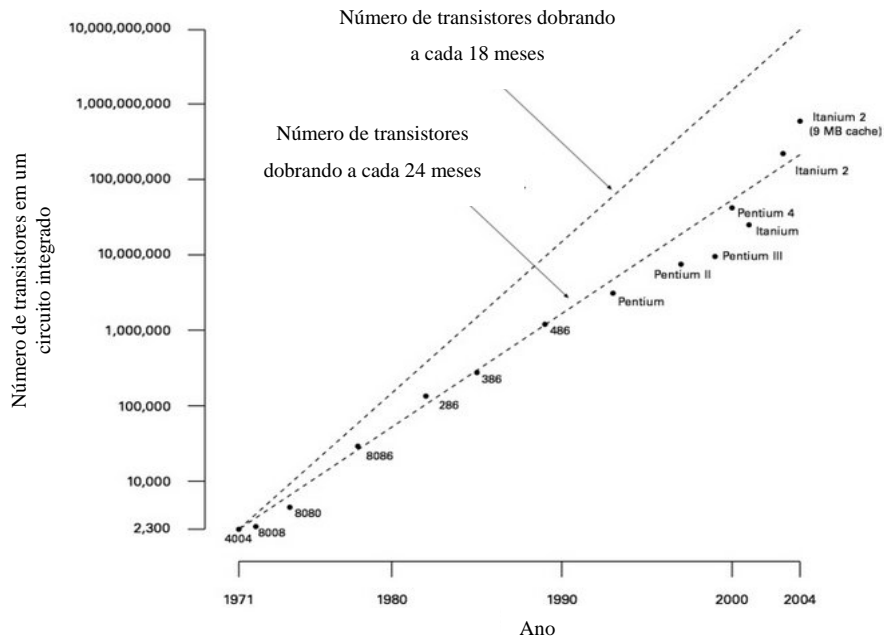


Fig. 1 – Crescimento do número de transistores para processadores Intel (linha pontilhada) e a Lei de Moore (linha tracejada acima) [1].

Na indústria microeletrônica, os dopantes são inseridos através da implantação iônica. Essa é a técnica amplamente usada, por causa da facilidade e do controle dos parâmetros associados (profundidade e concentração dos dopantes inseridos). Porém, com a implantação iônica, são gerados defeitos pontuais (auto-intersticiais e vacâncias) na matriz de Si em concentrações acima do equilíbrio termodinâmico. Esses defeitos aceleram indesejadamente a difusão dos dopantes. A esse fenômeno chamamos de aumento transitório da difusão (ATD). O ATD pode ser várias ordens de grandeza maior do que a difusão térmica normal. Em especial, esse fenômeno é particularmente dramático para o B (que é o dopante tipo p mais comum). Portanto, o ATD representa um obstáculo à

miniaturização dos futuros dispositivos CMOS, os quais exigirão o confinamento de dopantes em uma região desde a superfície até, no máximo, 10 nm [2].

Uma solução possível para o problema, e que é usada na indústria microeletrônica, é a co-implantação de F. Mostrou-se que o F tem efeitos benéficos não só para a redução do ATD, mas também nas propriedades elétricas dos dispositivos (ver, por exemplo, a Ref. [3]).

O papel do F na redução do ATD do B em Si ainda não é totalmente compreendido, mesmo após 23 anos da descoberta desse fato. A fim de entender o mecanismo da redução do ATD pelo F, muito esforço tem sido dispendido. Até o momento, sabe-se que essa redução ocorre por causa da interação do F com defeitos pontuais (auto-intersticiais e/ou vacâncias), provavelmente formando complexos com esses [4-9]. Ainda assim, o mecanismo exato não é entendido. Para isso, precisa-se de mais informações sobre o comportamento do F em Si. Uma delas, é a posição que esses átomos ocupam na estrutura cristalina do Si. O processo de diminuição do ATD pelo F ocorre durante um determinado tratamento térmico. Portanto, é importante conhecer a posição reticular do F antes e após esse tratamento térmico. Dessa forma, pode-se esclarecer o tipo de interação que ocorre entre o F e os defeitos pontuais. Assim, empregamos esse estudo após o processo de recristalização (temperatura ambiente), ou seja, antes de ocorrer a redução do ATD. Essas informações, apesar de não darem a posição reticular exatamente na condição em que ocorre a diminuição do ATD (diferente temperatura), são muito importantes, pois é o melhor que pode ser feito do ponto de vista experimental.

Com essa idéia, empreendemos este estudo, que visa a saber a posição dos átomos de F na estrutura cristalina do Si. Para isso, usamos as técnicas de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford em condição de canalização iônica e de Análise por Reação

Nuclear (NRA). Simulamos os resultados experimentais da dependência angular da probabilidade de reação nuclear com o programa de simulação computacional denominado Simulação Adaptada de Canalização de Íons Rápidos em Sólidos (CASSIS – *Channeling Adapted Simulation of Swift Ions in Solids*) [10].

No Cap. 1 da presente dissertação descrevemos os fatos principais sobre o fenômeno do ATD. Nesse capítulo, abordamos brevemente a difusão de impurezas (de um ponto de vista geral). Também mostramos as teorias vigentes sobre a posição reticular do F em Si. Depois, no Capítulo 2, abordamos os conceitos físicos relacionados às técnicas empregadas em nosso trabalho. Elas incluem as técnicas experimentais de RBS em condição de canalização iônica e de NRA, bem como o programa de simulação computacional CASSIS. Depois, no Capítulo 3, são descritos os procedimentos experimentais e de simulação. No Capítulo 4, os resultados são mostrados e discutidos. Por fim, no Capítulo 5, apresentamos as nossas conclusões.

CAPÍTULO 1

Aumento Transitório da Difusão (ATD)

Neste capítulo, discutiremos a difusão de impurezas em Si e explicaremos o fenômeno conhecido como aumento transitório da difusão (ATD) de dopantes, que motiva o nosso trabalho.

1.1 Difusão de impurezas em Si

Abordaremos os mecanismos por vacância, intersticial, de *kick-out* (que traduzimos como mecanismo de expulsão) e *interstitialcy*.

No mecanismo de difusão por vacância, a impureza que ocupa uma posição substitucional, salta em direção à vacância mais próxima e assim sucessivamente, difundindo dessa forma através da matriz (Fig. 1.1.1).

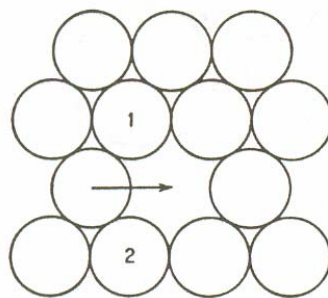


Fig. 1.1.1 – Representação esquemática do mecanismo de difusão por vacância. Os números 1 e 2 representam dois átomos da estrutura cristalina entre os quais a impureza difunde. A seta indica o caminho de difusão da impureza [11].

No caso da difusão intersticial, a impureza difunde através dos interstícios da estrutura cristalina. Ao difundir dessa forma, é gerada uma distorção não-permanente na rede cristalina. Esse mecanismo ocorre para átomos pequenos e que ocupem posições intersticiais e é classificado como um mecanismo direto (Fig. 1.1.2).

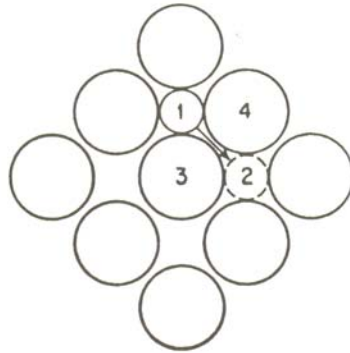


Fig. 1.1.2 – Esquema representando o mecanismo de difusão intersticial. A seta representa a difusão da impureza da posição identificada pelo número 1 para a posição 2. Os números 3 e 4 representam os átomos da matriz [11].

No mecanismo indireto de expulsão, um átomo de Si intersticial I “empurra” o átomo de impureza substitucional, ocupando sua posição e fazendo com que esse difunda intersticialmente, até encontrar uma vacância. Então ocorre o que é conhecido pelo termo em inglês *kick-in* (que traduzimos como substituição). Assim, o mecanismo ocorrerá repetidas vezes, bastando para isso a presença de auto-intersticiais em torno das novas posições ocupadas pela impureza. Esse processo está representado na Fig. 1.1.3 (a).

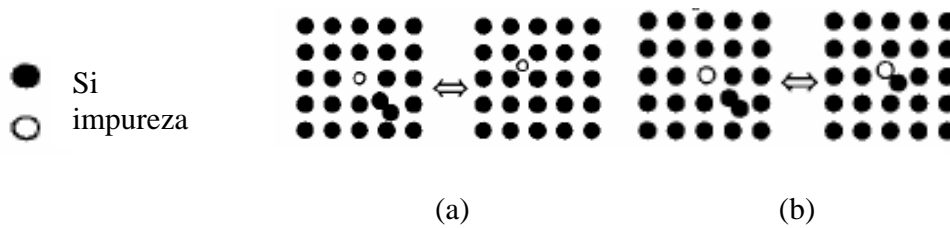


Fig. 1.1.3 – Mecanismo indireto (a) de expulsão e (b) *interstitialcy*. Retirado da Ref. [12].

No mecanismo de difusão *interstitialcy*, um auto-intersticial aproxima-se de uma impureza formando um par. Isso ocorre devido a minimização da tensão local e/ou atração Coulombiana. O par não se dissocia e possui uma grande mobilidade, difundindo na rede cristalina. Esse mecanismo está representado na Fig. 1.1.3 (b).

Ao aumento da difusão devido à presença em excesso de intersticiais, denominamos aumento transitório da difusão (ATD). O coeficiente de difusão devido ao ATD chega a ser várias ordens de grandeza maior que o coeficiente relativo à difusão térmica normal. Na Fig. 1.1.4, temos os perfis de difusão térmica e sob ATD para B em Si (obtidos experimentalmente por Stolk et al. [13]).

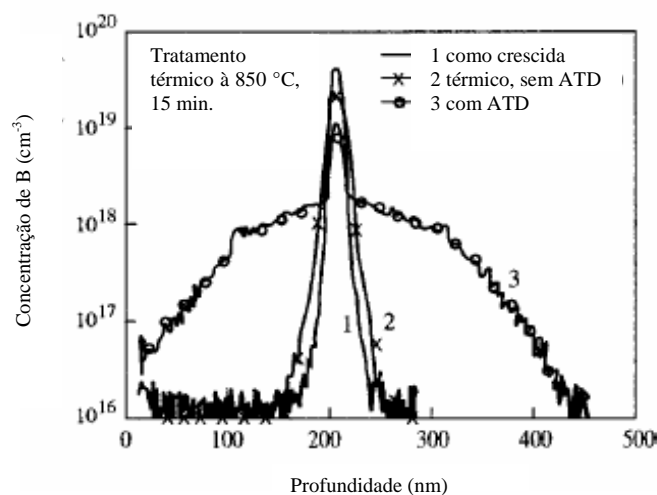


Fig. 1.1.4 – Perfis de concentração de B em Si obtido por SIMS [13].

Neste estudo particular, estamos interessados na difusão do B, que é o dopante tipo p mais usado a fim de fabricar dispositivos na indústria microeletrônica. A primeira observação do ATD de B em Si ocorreu em 1973 por Hofker et al. [14]. O fenômeno ocorre necessariamente com o excesso de I. O mecanismo exato, entretanto, ainda é motivo de discussões. Existem dois modelos principais na literatura. Um deles é o mecanismo de expulsão descrito acima [15-19]. Então, para esse caso,



Os símbolos B_S e B_I representam átomos de B substitucional e intersticial, respectivamente. O outro mecanismo para explicar o ATD, o *interstitialcy*, foi proposto por vários autores [20-23]. Aplicando-o ao caso da difusão de B,



O símbolo BI representa um complexo entre um átomo de B e um I.

Mais recentemente, surgiram outros modelos para explicar o ATD do B em Si [24 e 25]. Eles são baseados na formação de um par diboro [24] (válido para alta concentração de B ou alta temperatura de tratamento térmico) ou na formação de complexos B_nI_m [25]. Entretanto, pelo menos até o momento, acredita-se que o mecanismo de expulsão e o mecanismo de *interstitialcy* ocorram simultaneamente, conforme foi apresentado em [26] e [27], com o mecanismo de expulsão sendo o mais importante [26]. Independentemente disso, devemos ressaltar aqui que o ATD do B ocorre única e exclusivamente com a presença de auto-intersticiais, e isso é o mais importante por ora.

Nesse caso (difusão de B), o mecanismo de difusão por vacâncias pode ser desprezado devido à grande energia de ativação envolvida no processo. Esse mecanismo contribui com apenas 2% da difusividade total D_B .

1.2 O método de pré-amorfização

Como é conhecido, a implantação iônica gera defeitos pontuais (auto-intersticiais e vacâncias) no alvo. Conforme o íon incidente entra no material, esse perde sua energia através de colisões elásticas (poder de freamento nuclear) e inelásticas (poder de freamento eletrônico). No processo das colisões elásticas, geram-se pares de Frenkel (par intersticial-vacância). O átomo intersticial pode provocar a geração de outros pares de Frenkel, e assim sucessivamente. Este fenômeno é conhecido como geração de cascatas. O número de intersticiais gerados é igual ao número de vacâncias, se o íon que está incidindo não ocupar uma posição substitucional. Nesse processo, é gerada uma banda de defeitos estendidos em torno da trajetória do projétil. Essa banda é particularmente densa no final da trajetória do íon incidente e sua largura aumenta com o aumento da dose de implantação. Além disso, durante tratamento térmico posterior, há a recombinação entre intersticiais e vacâncias, restando em média 1 intersticial para cada íon implantado (modelo +1 [28]).

A amorfização pode ser realizada de várias formas, entre as quais destacamos a implantação iônica [29]. Os átomos são deslocados de suas posições por processos de recuo primários e secundários. Conforme os íons são inseridos, os aglomerados de defeitos tornam-se maiores e mais numerosos, até que ocorra a amorfização, isto é, até gerar uma alta concentração de auto-intersticiais, de modo que ocorra uma grande desordem na

estrutura cristalina. Isso ocorre dependendo da dose, da energia e do íon usado. A amorfização ocorrerá até uma determinada profundidade, dependendo desses parâmetros. Limitando a região amorfa e a região cristalina, existe a chamada interface amorfo/cristal (a/c). Isso está ilustrado na Fig. 1.2.1 (a).

O processo inverso da amorfização, isto é, da recristalização da fase amorfa ocorre com o fornecimento de energia ao material. Para o caso de epitaxia de fase sólida (EFS), a recristalização do Si ocorre com o fornecimento de calor. Observou-se que a recristalização é possível para temperaturas acima de 450 °C, sendo dependente, além da temperatura, da quantidade de impurezas e da orientação do substrato [30]. Para o Si, o substrato crescido na direção $\langle 100 \rangle$ é o que apresenta maior taxa de recristalização [31]. Na Fig. 1.2.1 temos esquematizado o processo de EFS.

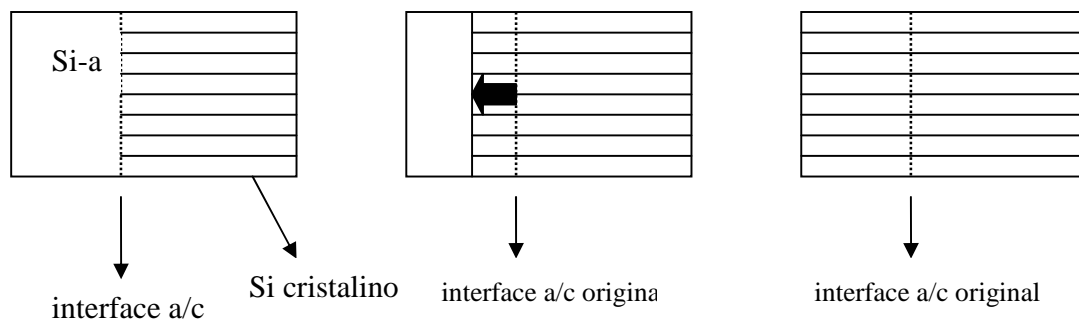


Fig. 1.2.1 Representação do processo de recristalização do Si através de EFS. (a) estado inicial (b) durante EFS e (c) estado final

Esse processo ocorre quando há uma camada amorfa sobre um substrato cristalino, cuja orientação cristalina determinará a orientação de recrescimento da parte amorfa (crescimento epitaxial). Com o tratamento térmico realizado na amostra, a recristalização começa a ocorrer com a conversão, camada por camada, de átomos da fase amorfa para a fase cristalina, porque a energia atômica associada à rede cristalina é menor do que a

energia do arranjo amorfo. Portanto, existe uma barreira energética entre os dois estados, de modo que, se não for fornecida energia térmica, muito poucos átomos conseguirão transpor essa barreira. Com o tratamento térmico, o fluxo de átomos do estado cristalino para o estado amorfo é desprezível em relação ao fluxo contrário. A recristalização começa a ocorrer a partir da interface a/c em direção à superfície.

Como veremos na próxima seção, a co-implantação de F reduz o ATD do B em Si. Com o objetivo de excluir os efeitos dos danos causados pela co-implantação foi sugerido o método de pré-amorfização (PAI – *pre-amorphization implant*) em [32], o qual está ilustrado na Fig. 1.2.2.

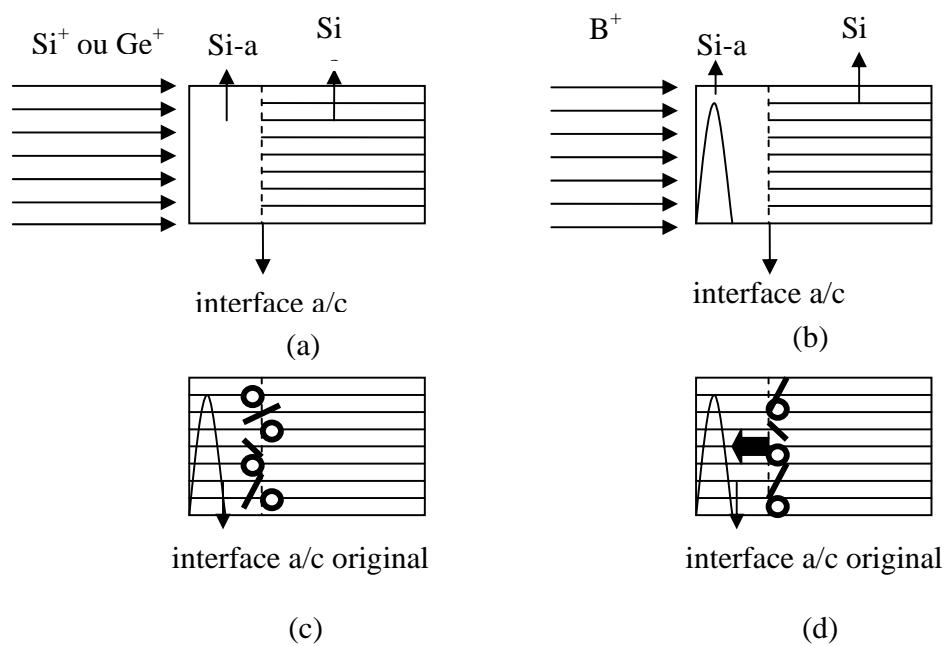


Fig. 1.2.2 Etapas do método PAI: (a) processo de amorfização com a geração da interface a/c (b) implantação de B em Si amorfo (c) recristalização por EFS com a geração de laços de discordância e defeitos $\{311\}$ e (d) tratamento térmico com a liberação de auto-intersticiais para a superfície.

Como mencionado anteriormente, o processo de amorfização gera um grande número de intersticiais na interface a/c [33]. Após o processo de EFS, são gerados defeitos estendidos nessa região, os quais são conhecidos como defeitos de fim de alcance (DFA) (ver Fig. 1.2.2 (c)). Existem vários trabalhos sobre a caracterização e a evolução desses defeitos estendidos [33 e 34]. Observou-se que os defeitos estendidos consistem de defeitos {311} e de laços de discordância [35]. Os parâmetros relacionados a esses defeitos são bastante sensíveis às condições utilizadas para amorfização e tratamento térmico.

Inicialmente, pensou-se que os DFA atuavam como uma barreira para os intersticiais, impedindo o fluxo daquela região e inclusive evitando o ATD do B [36 e 37]. Os estudos de Eaglesham et al. [38], entretanto, mostraram que esses defeitos são a fonte de intersticiais, liberando-os em direção à superfície (ver Fig. 1.2.2 (d)). Isso também foi verificado por outros autores [39-43]. O modelamento matemático que relaciona a evolução dos defeitos e o ATD do B foi realizado em [44]. Recentemente, Claverie et al. [33] mostraram que, na verdade, existem quatro tipos de DFA: aglomerados submicroscópicos, defeitos {311}, laços de discordância perfeitos e laços de discordância falhados.

1.3 Formas de suprimir o ATD

Conseguiu-se uma redução do ATD através da co-implantação de F (ver, por exemplo, as Refs. [3-5 e 45]). Esse fenômeno foi observado primeiramente por Wilson [3] e ocorre com a implantação na forma BF_2^+ ou $\text{B}^+ + \text{F}^+$. Implantando-se BF_2^+ , há a vantagem de o B possuir uma energia efetiva menor para a mesma energia de implantação, já que se utiliza uma molécula e, sendo assim, a energia é dividida entre os seus

constituintes. Isso permite que os átomos de B fiquem em regiões mais próximas da superfície (menor alcance) e conseqüentemente favorece a fabricação de junções rasas e, finalmente, a miniaturização de dispositivos microeletrônicos.

Ainda não se conhece o mecanismo pelo qual o F diminui o ATD do B em Si, o que motiva o estudo da posição reticular de átomos de F implantados em Si, que é o objeto deste trabalho.

Existiam, a priori, duas possibilidades de interação que explicaria essa redução. O mecanismo poderia ser através de uma interação F-B. Isso se daria, por exemplo, através da formação de aglomerados, de modo que o B, agora interagindo com os átomos de F, ficaria impedido de difundir como no ATD [46,47].

Alternativamente, pensou-se que os átomos de F interagiriam com os defeitos pontuais do Si [4-7, 9 e 48]. Isso poderia, a priori, ser de três formas. Os átomos de F poderiam interagir com estes defeitos impedindo a liberação de Is da zona de DFA em direção à superfície. Alternativamente, o F poderia formar complexos com auto-intersticiais, impedindo a interação destes com o B. Além disso, também haveria a possibilidade de formação de complexos F-V (fora da região de DFA), que atuariam como armadilhas para os auto-intersticiais.

É aceito atualmente, pela maioria dos pesquisadores, que não há uma interação F-B que reduza o ATD [5]. A redução dá-se através da interação entre o F e os defeitos pontuais, fora da região dos DFA [7]. Nesse sentido, foram realizados vários estudos teóricos e experimentais visando a saber qual é a posição reticular do F mais favorável energeticamente.

1.4 Posição reticular do F em Si

Hirose et al. [49] realizaram cálculos de primeiros princípios baseados na aproximação de gradiente generalizados. Foi utilizado o código de um pseudopotencial ultra-suave de ondas planas em uma supercélula de 64 átomos, com o corte da energia cinética da função de onda dos elétrons a 150 eV. Eles observaram, inicialmente, que a posição intersticial é mais estável que a substitucional por aproximadamente 0,94 eV. Então, foi suposto que existiam complexos F_1V . Os complexos mais estáveis exibiriam duas configurações possíveis (para $T = 820$ °C), sendo uma estrutura planar e uma estrutura tridimensional, as quais são mostradas na Fig. 1.4.1. A diferença energética entre as duas é pequena, com a estrutura planar possuindo uma energia 0,012 eV menor, pois a energia correspondente à essa temperatura é de 0,094 eV. Dessa forma, as duas configurações são praticamente equiprováveis. Essa configuração foi proposta como sendo aquela que ocorre após a recristalização da camada de Si amorfa. Para explicar a supressão do ATD do B em Si, eles propuseram a interação de F com Is. Entretanto, essa interação não foi especificada.

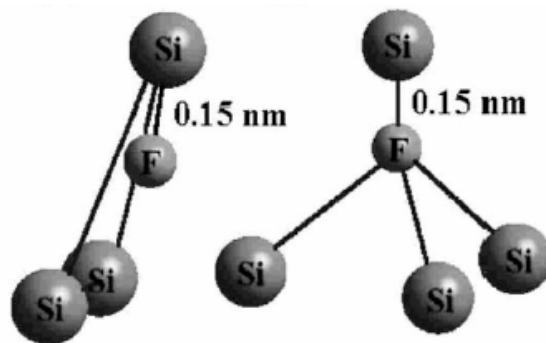


Fig. 1.4.1 –Estrutura planar (à esquerda) e estrutura tridimensional (à direita) conforme proposto em [49].

Diebel et al. [50] também realizaram cálculos de primeiros princípios, porém para $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, eles utilizaram o código DFT (*Density Functional Theory*) do programa VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) com a aproximação funcional de gradiente generalizado Perdew-Wang 1991 e pseudopotenciais ultra-suaves do tipo Vanderbilt em uma supercélula de 64 átomos [51,52]. Considerando a energia de formação e de ligação, eles obtiveram, como estruturas mais favoráveis, complexos F_nV_m para vários n e m . Na Fig. 1.4.2, estão ilustrados os complexos mais simples, os quais consistem de um ou mais átomos de F em torno de uma vacância.

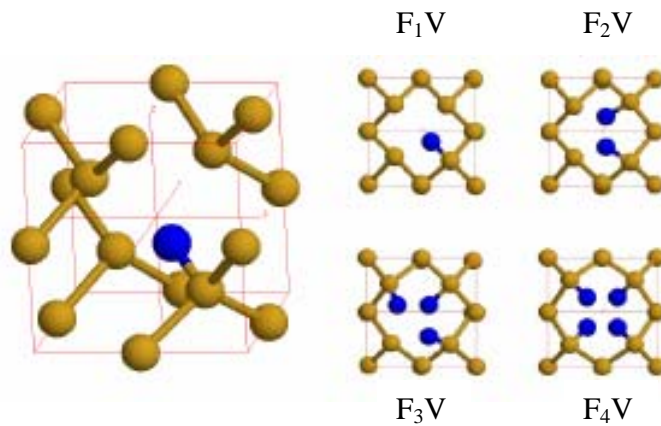


Fig. 1.4.2 – Estrutura 3D dos defeitos F_nV_m e projeção no plano (100) vista ao longo do eixo $\langle 100 \rangle$. O ponto central da projeção corresponde à vacância [50].

O complexo F_1V consiste de átomos de F ligados ao Si com um comprimento de ligação de $1,68 \text{ \AA}$. Com o aumento do número de átomos de F em torno da vacância, há uma repulsão entre os mesmos, pois estes possuem a mesma carga (negativa), de modo que o comprimento de ligação reduz-se a $1,57 \text{ \AA}$, para o complexo F_4V . Concomitantemente,

existem vários complexos F_nV_m , dependendo da concentração de átomos de F presentes (ver Fig. 1.4.3). Foi proposto que esses complexos formam-se após o processo de EFS.

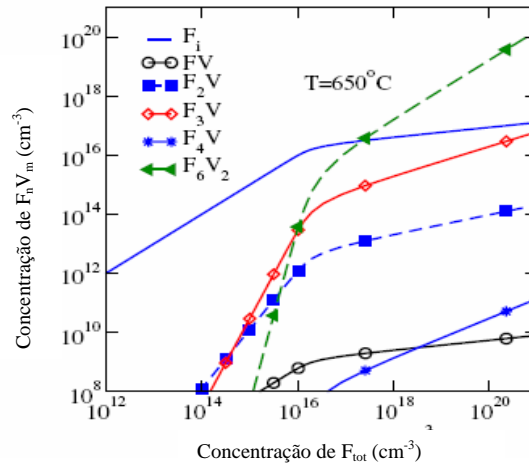


Fig. 1.4.3 – Concentração de um determinado complexo como função da concentração de F [50].

Encontrou-se que o caminho de migração de menor energia, no Si tipo p, ocorre com o F difundindo entre sítios de ligação centrada (BC – *bond center*), passando pelo sítio tetraédrico (sítio T), ou seja, $F_{BC}^+ \rightarrow F_T^+ \rightarrow F_{BC}^+$. Os sítios serão vistos com maiores detalhes no Cap.2.

Mais recentemente, surgiu outro trabalho [53] tentando explicar o comportamento do F. Foram estudados os casos de F intersticial, da interação F-F e F-B bem como complexos FI e F_nV_m . Os autores usaram cálculos de primeiros princípios, dentro da teoria de densidade funcional, na aproximação de gradiente generalizado (GGA – *Generalized Gradient Approximation*), usando o método do projetor de ondas aumentadas (PAW – *Projected Augmented Waves*) implementado no código VASP [51 e 54]. Os autores também consideraram supercélulas de 64 átomos. Mais uma vez, o caso mais favorecido

energeticamente é o de complexos F_nV_m . Esses possuem uma forma muito similar àquela proposta por Diebel et al. [50]. Para o complexo F_1V , temos exatamente o mesmo caso, com um comprimento de ligação levemente diferente, mudando de 1,68 Å para 1,7 Å. Para o caso mais genérico, F_nV , também ocorrerá a repulsão dos átomos de F. Porém, foi proposto que isso provoca uma rotação em torno da ligação original F-Si. Os autores não especificaram maiores detalhes do complexo, como direção e ângulo de rotação. Novamente, esses complexos formam-se após o processo de recristalização da camada amorfa.

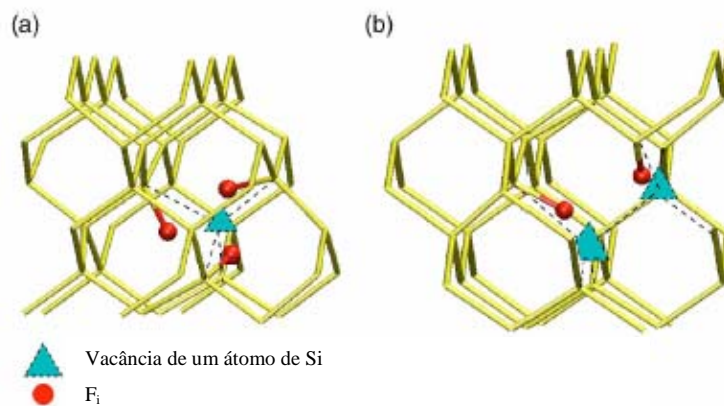


Fig. 1.4.4 – Representação 3D do complexo F_3V (à esquerda) e do complexo F_2V_2 (à direita) [53].

Todos esses modelos prevêm a existência de complexos F-V, os quais agiriam como armadilha para os Is. Com isso, os Is que surgem na região de DFA não conseguiriam interagir diretamente com os átomos de B, de forma que não seria observado o ATD. Esses complexos também explicariam o comportamento anômalo da difusão do F em Si. É interessante observar que, para situações que não a do ATD, o sítio mais provável para o F

é o sítio tetraédrico seguido do sítio hexagonal (sítio H), conforme foi publicado em [55 e 56].

Cowern et al. [6] estimaram a existência dos complexos F_nV_m (observados indiretamente através da medida de resistência de folha) com $n = 2$ ou 3 e $m = 1$. A técnica de espectroscopia por aniquilação de pósitrons (PAS – *Positron Annihilation Spectroscopy*), de outra forma, detecta a presença de complexos envolvendo impurezas e vacâncias de uma maneira direta. Entretanto, essa técnica não é sensível a complexos envolvendo impureza e Is, pois Is não são defeitos de “volume aberto”. Com base nisso, esses defeitos foram estudados em [8, 9 e 57]. Os complexos F_nV_m também foram obtidos em [8 e 9]. Em [9], a estimativa foi de $n = 2$ ou 3 e $m = 1$, assim como no trabalho de Cowern et al. [6]. Pi et al. [8], além de complexos F_nV_m , também observaram, de maneira indireta, a existência de complexos F-I. Por outro lado, em [57], esses defeitos não foram detectados, e os autores sugeriram que o F ocupasse uma posição substitucional no Si. Além disso, em [58], outros autores, através da formação de complexos F-Is, simularam a distribuição do F e do B, após tratamentos térmicos. É conhecido que o F apresenta um comportamento difusivo anômalo no Si (ver, por exemplo, a Ref. [57]). Para $T < 500$ °C, o F não difunde em Si cristalino e, acima dessa temperatura, há uma segregação em direção à superfície. Os estudos citados acima, apesar de não serem feitos exatamente nas mesmas condições (temperatura do tratamento térmico, dose, etc) deveriam ser consistentes, pois todos foram realizados à $T > 500$ °C, onde ocorre a diminuição do ATD dos dopantes e a segregação de F em direção à superfície. Como vemos, mais uma vez, os resultados são contraditórios e incompletos, pois ainda não se conhece o complexo F_nV_m exato (se é que existe). Nesse sentido, vemos a limitação da técnica de PAS, com a qual se consegue determinar a existência ou não de complexos relacionados a vacâncias, mas não é dada de

uma forma direta qual complexo F_nV_m está envolvido (apenas estimativas) e a sua orientação. Portanto, um esclarecimento sobre a posição do F em Si faz-se necessário.

Como vimos, a co-implantação de F é útil para evitar o ATD do B em Si. Isso é utilizado na indústria microeletrônica para a obtenção de junções rasas. Portanto, é interessante também que o F inserido não piore as propriedades elétricas do dispositivo em relação à implantação de B somente. Existem trabalhos na literatura que investigaram a influência dessa inserção adicional [3, 59-62]. Os autores observaram que o F melhora as propriedades elétricas dos dispositivos. A principal propriedade influenciada pelo F é a ativação elétrica do B (diminuição da resistência de folha), mas também verificou-se o aumento da estabilidade térmica dos dispositivos.

CAPÍTULO 2

Técnicas de análise empregadas e o programa CASSIS

Neste capítulo, discutiremos a técnica de canalização de íons e de NRA. Daremos ênfase aos conceitos físicos relacionados bem como à localização de impurezas na estrutura cristalina. Abordaremos também as idéias principais sobre o funcionamento do programa de simulação CASSIS.

2.1 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS – *Rutherford Backscattering Spectrometry*) [63] é uma técnica de análise que nos dá informação sobre a identidade e a distribuição atômica de impurezas em função da profundidade, para regiões próximas à superfície ($\sim 1\mu\text{m}$).

A técnica consiste da incidência de um feixe de íons monoenergético e colimado sobre um alvo. Ao penetrar no material, o íon incidente sofre uma série de colisões com os átomos, sendo espalhado para cada colisão por um ângulo θ (veja a Fig. 2.1.1). Apenas uma pequena fração dos íons incidentes terá uma colisão frontal com os átomos do alvo, da qual resulta um retroespalhamento desse íon com $\theta = 180^\circ$. Nessa técnica, interessa-nos os íons espalhados com um ângulo $\theta \approx 180^\circ$. Desses íons, apenas aqueles que chegarão na região definida pelo ângulo sólido do detector serão coletados. Isso significa que somente uma pequena fração dos íons incidentes será analisada (da ordem de 1 em 10^4).

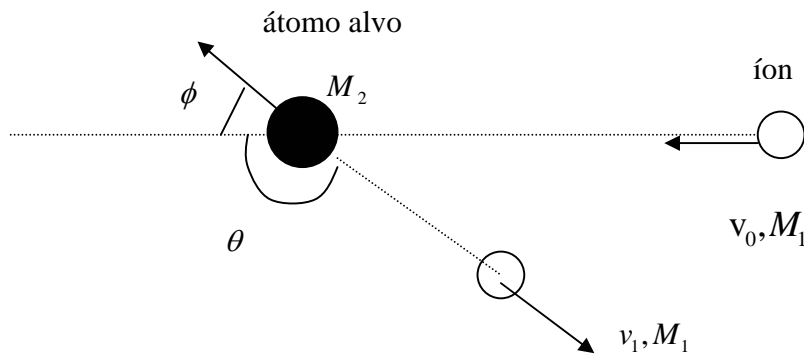


Fig. 2.1.1 Representação da colisão binária de um íon incidente de massa M_1 e velocidade v_0 com um átomo alvo inicialmente em repouso de massa M_2 .

Os íons são detectados tipicamente por um detector de estado sólido, o qual gera um sinal de corrente analógico proporcional à energia da partícula retroespalhada. Esse sinal chega a um pré-amplificador que transforma o pulso de corrente em um pulso de tensão. Além disso, o pré-amplificador aumenta a relação sinal-ruído. Depois, o sinal é amplificado em um amplificador e chega a um analisador multicanal, que armazena e processa a informação gerada pelo detector bem como converte o sinal de analógico para digital (ADC – *Analogic Digital Converter*). No analisador multicanal existe um número finito de canais que estarão associados às energias dos íons retroespalhados. Cada canal é relacionado a um intervalo de energia. Desta forma, é acrescida uma contagem a um dado canal, cada vez que um íon chega com uma energia dentro do intervalo correspondente (ver Fig. 2.1.2). Ao final da medida, cada canal possui um certo número de contagens (partículas detectadas), que constitui o espectro de RBS.

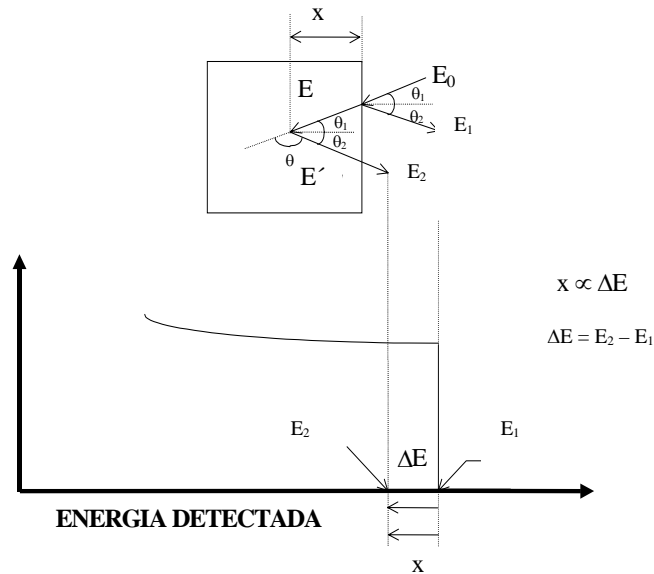


Fig. 2.1.2 Representação esquemática da obtenção de um espectro de RBS mostrando um retroespalhamento que acontece na profundidade x da amostra

Para a análise de dados de RBS, é necessário o conhecimento da perda de energia do íon incidente. À energia média perdida por unidade de comprimento dá-se o nome de poder de freamento. Esse é constituído por perdas decorrentes de interações íon-elétron e íon-átomo. O poder de freamento eletrônico ou inelástico ocorre através de excitações e ionizações do alvo ou até mesmo do próprio íon. O poder de freamento nuclear ou elástico refere-se àquelas interações cuja energia é transferida na forma de energia cinética para os átomos do alvo. Os valores para a perda de energia de um íon no alvo podem ser obtidos, por exemplo, pelo programa tipo Monte Carlo chamado SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) [64 e 65]. Entretanto, esse programa informa os valores para um alvo amorfo ou aleatoriamente orientado, os quais podem ser diferentes do caso de íons canalizados.

2.2 Canalização de íons

O fenômeno conhecido como canalização iônica foi primeiramente verificado em simulações computacionais por Robinson e Oen em 1963 [66]. Quando um feixe de íons incide sobre um material, ele sofre uma série de espalhamentos, os quais mudam sua trajetória, além de causar uma diminuição da energia do íon, conforme foi visto na seção 2.1. Quando a amostra for de um material cristalino, existirão situações particularmente interessantes para a análise de materiais. Essas situações ocorrem se o feixe iônico estiver alinhado com um dos eixos principais do cristal. Nesse caso, o íon incidente tem uma grande probabilidade de sofrer uma colisão de pequeno ângulo. Por causa da periodicidade cristalina, ocorrerá uma série de colisões de pequenos ângulos, fazendo com que o íon seja guiado ao longo do canal, seguindo uma trajetória oscilante (ver Fig. 2.2.1). A este fenômeno denominamos canalização de íons [63, 67-69].

Na Fig. 2.2.2 temos arranjos cristalinos de átomos em diferentes situações. Vemos que, no caso de orientação aleatória (Fig. 2.2.2 (a)), o íon sofre mais espalhamentos que no caso de canalização planar e axial (Fig. 2.2.2 (b) e (c)).

Então, como estamos interessados nas partículas retroespalhadas, também é razoável imaginar que o número de partículas detectadas será diferente nas situações mostradas acima. Como vemos da Figura 2.2.3 (a), para uma amostra amorfa, o número de contagens será o mesmo independentemente da sua orientação. Para o “cristal planar” (caso (b)), há uma série de planos atômicos superpostos paralelamente. Quando o cristal for orientado de forma que o feixe incida paralelamente à família de planos, teremos uma diminuição drástica no número de contagens. Para o caso (c), temos dois conjuntos de

planos formando um ângulo reto entre si (cristal cúbico). Quando o íon incidir na intersecção desses dois planos, haverá uma diminuição adicional em relação ao caso planar. Dessa forma, distingue-se uma canalização axial de uma canalização planar.

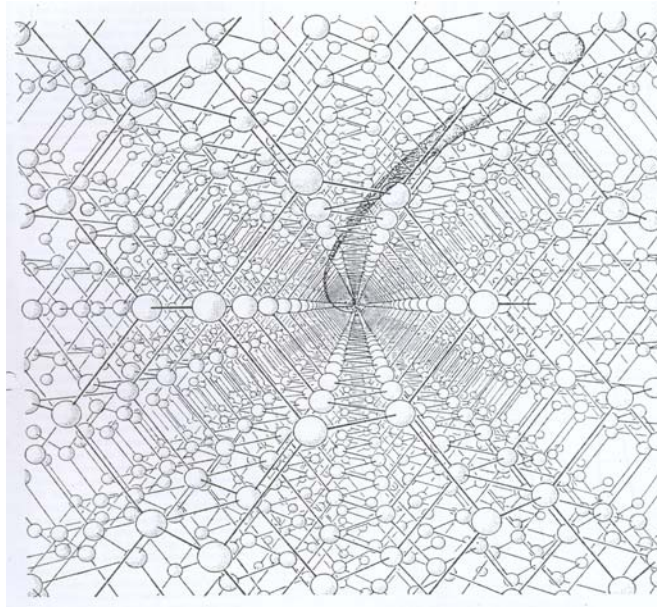


Fig. 2.2.1 Representação esquemática de um íon entrando em um determinado canal [70].

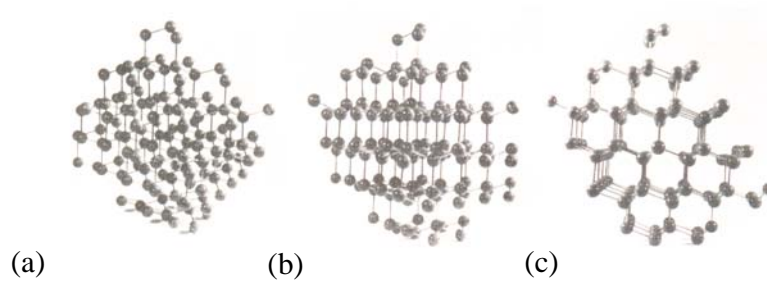


Fig. 2.2.2 Representação de um cristal: (a) aleatoriamente orientado, (b) orientado em um plano e (c) orientado em um eixo [63].

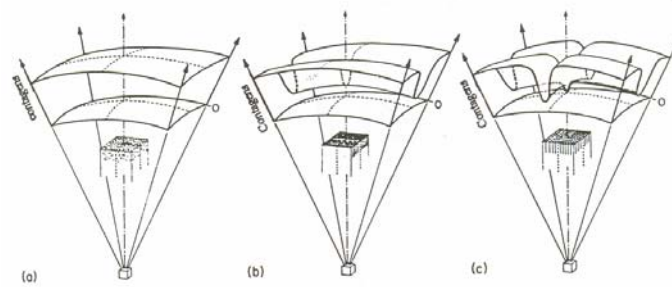


Fig. 2.2.3 Representação das contagens observadas em função do ângulo para um cristal em (a) orientação aleatória, (b) canalização planar e (c) canalização axial [63].

Na Fig. 2.2.4, é mostrado um espectro de RBS obtido com um feixe iônico não alinhado com nenhuma direção cristalográfica (chamado um tanto quanto erradamente de espectro aleatório) e um espectro obtido com um feixe alinhado com uma direção cristalina.

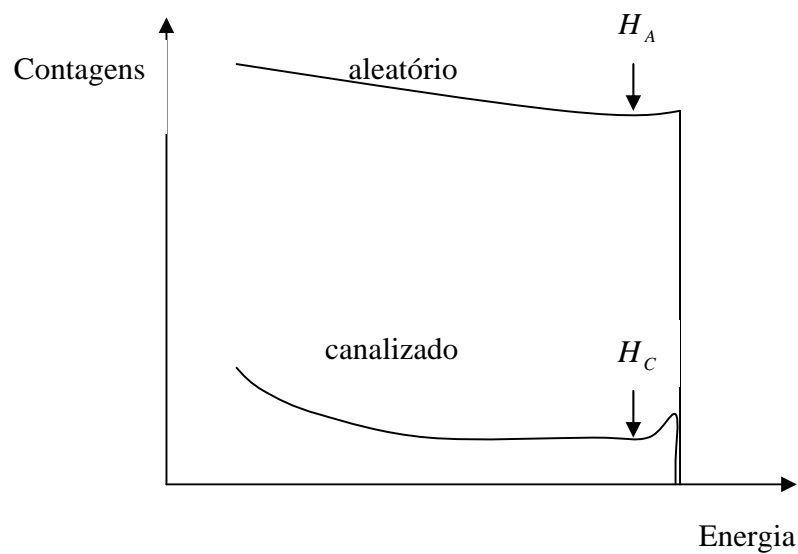


Fig. 2.2.4 Representação de um espectro de RBS em direção aleatória e canalizado.

Define-se a razão mínima de contagens χ_{\min} como

$$\chi_{\min} \equiv \frac{H_C}{H_A} \quad (2.2.1).$$

O valor de χ_{\min} é obtido com H_C e H_A provenientes de uma região estreita e próxima à superfície. Essa razão é $\sim 4 \times 10^{-2}$ para prótons com energia ~ 100 keV incidindo em uma das direções principais do Si. Como vemos da Fig. 2.2.4, o número de partículas retroespalhadas em condição de canalização aumenta com a profundidade. Isso ocorre, porque as partículas que penetram mais no cristal sofrem mais desvios na sua trajetória, fazendo com que aumente a probabilidade da partícula sair do canal (decanalização). Além disso, a seção de choque de retroespalhamento de Rutherford é inversamente proporcional ao quadrado da energia do feixe incidente [63].

Com os valores de χ_{\min} para diferentes ângulos de incidência ψ em relação a uma determinada direção cristalina, obtém-se o gráfico da dependência angular da probabilidade de retroespalhamento, como na Fig. 2.2.5.

Conforme o feixe é desalinhado, o número de contagens começa a aumentar, chegando a um máximo e, depois, tende a um valor constante para uma incidência perfeitamente não-alinhada. O ângulo $\psi_{1/2}$, conhecido como semi-ângulo axial, fornece informação sobre o valor de ψ abaixo do qual a maioria das partículas entram canalizadas. Para $\psi > \psi_{1/2}$, há um grande número de partículas não-canalizadas, já nas primeiras camadas. Mostra-se que

$$\psi_{1/2} = \alpha \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{E_0 \cdot d}} \quad (2.2.2),$$

onde α é uma constante, Z_1 é o número atômico do íon incidente, Z_2 é o número atômico dos átomos da matriz, E_0 é a energia do íon incidente e d é o espaçamento atômico médio.

O valor de $\psi_{1/2}$ é tipicamente da ordem de 1° para íons de He incidindo com $E_0 = 1 \text{ MeV}$ em Si $\langle 100 \rangle$.

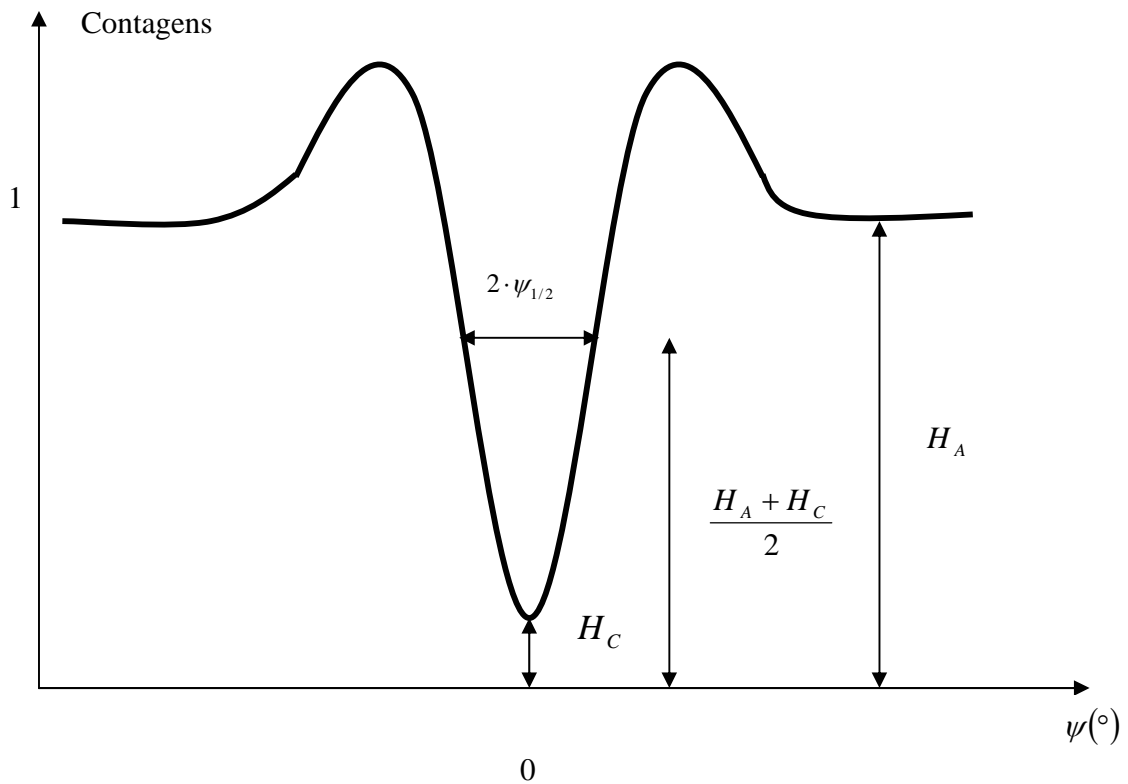


Fig. 2.2.5 Gráfico do número de partículas detectadas como função do ângulo de inclinação em relação à direção do canal.

2.3 Distribuição de partículas dentro do canal

Os fenômenos relacionados à canalização podem ser explicados através do modelo de potencial contínuo. Esse modelo foi proposto por Lindhard [71]. A deflexão angular que o íon sofre numa colisão binária deve-se ao potencial de Coulomb da carga nuclear blindado pelos elétrons dos átomos. Numa colisão desse tipo, o ângulo de espalhamento é

pequeno e aproximadamente igual ao ângulo de incidência. Como ocorrem muitas colisões, considera-se que a carga nuclear é distribuída de forma uniforme e contínua ao longo da coluna ou plano de átomos (ver Fig. 2.3.1 abaixo para canalização axial). Ou seja, substitui-se a cadeia atômica, de natureza discreta, por uma corda atômica, de natureza contínua. Esse modelo é válido para íons que estão relativamente longe da corda atômica e cujo momento forma um ângulo pequeno com a mesma. A aproximação falha quando ocorrem grandes ângulos de espalhamentos causados por interações individuais .

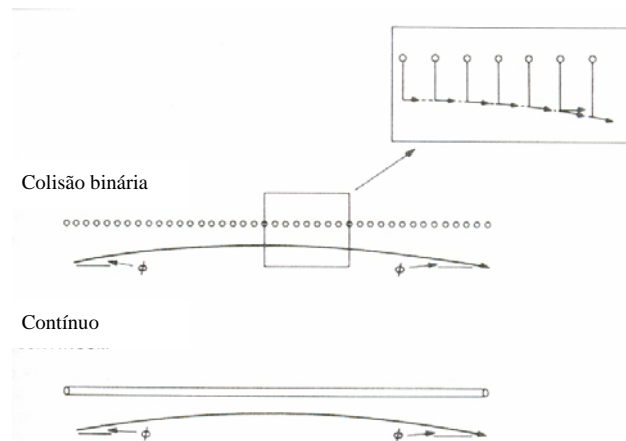


Fig. 2.3.1 Parte da trajetória de uma partícula canalizada mostrando uma seqüência correlacionada de colisões individuais resultando em uma trajetória que pode ser descrita pelo modelo de potencial contínuo [67].

Na Fig. 2.3.2 vemos a notação utilizada para os parâmetros de um íon incidente em um canal axial.

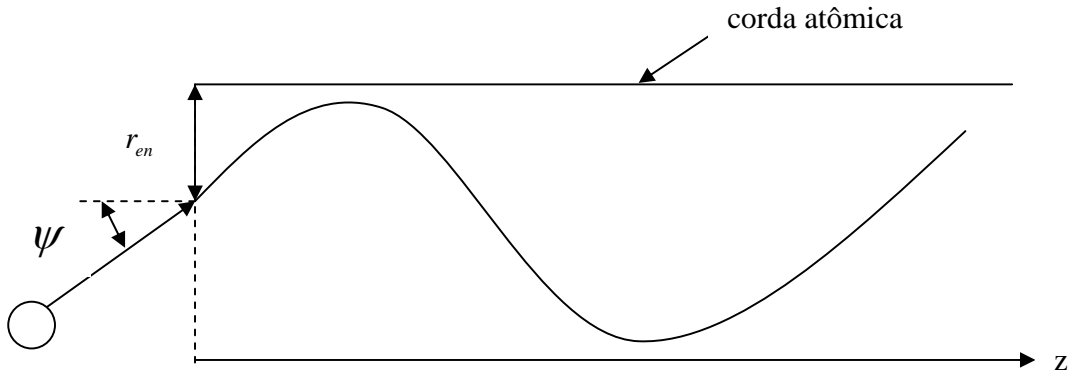


Fig. 2.3.2 Íon incidindo com um ângulo ψ em relação ao canal em \vec{r}_{en} . Cadeia de átomos representada como um contínuo (modelo de potencial contínuo).

Ao entrar no material com um ângulo ψ em relação à direção cristalina, o íon possui uma energia total dada por

$$E = U(\vec{r}_{en}) + \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2 \cdot M_1} \quad (2.3.1),$$

onde $U(\vec{r}_{en})$ é o potencial de Coulomb blindado, p_i são as componentes dos momenta ($i = x, y$ e z) e M_1 é a massa do íon incidente. Define-se também E_{\perp} como

$$E_{\perp} = U(\vec{r}) + \frac{p_x^2 + p_y^2}{2 \cdot M_1} \quad (2.3.2).$$

E_{\perp} é chamada de “energia transversal” por estar relacionada ao movimento do íon na direção transversal ao eixo cristalino. Como $U(\vec{r})$ não depende explicitamente do tempo e da velocidade, E_{\perp} deve ser conservado. Isso significa que a linha equipotencial $U(\vec{r}) = \text{constante}$ define a área $A(E_{\perp})$ acessível aos íons incidentes com energia E_{\perp} . Esses íons têm uma energia cinética e uma energia potencial cujos valores oscilam durante o trajeto, de forma a manter E_{\perp} constante e a respeitar a condição

$$U(\vec{r}) \leq E_{\perp} \quad (2.3.3).$$

A Fig. 2.3.3 mostra contornos equipotenciais para o canal <110> do Si.

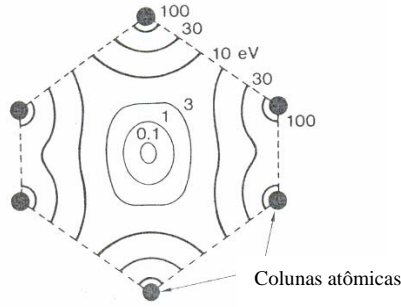


Fig. 2.3.3 Contornos equipotenciais calculados para o caso de He incidindo no canal <110> do Si segundo a aproximação de Molière para o potencial de Thomas-Fermi [67].

Analisamos agora o que acontece após o íon ter atingido o equilíbrio estatístico. Nessa condição (ensemble microcanônico), mostra-se que, para canalização axial, a probabilidade de encontrar um íon com E_{\perp} à distância \vec{r} da coluna atômica é

$$P(E_{\perp}, \vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{A(E_{\perp})}, & E_{\perp} \geq U_T(\vec{r}) \\ 0, & E_{\perp} < U_T(\vec{r}) \end{cases} \quad (2.3.4).$$

Ou seja, essa probabilidade é uma constante, a priori diferente para cada íon, e cujo valor é definido em $\vec{r} = \vec{r}_{en}$. Como o centro do canal é um ponto comum para todas as áreas, espera-se que, no equilíbrio estatístico, os íons concentrem-se nessa região. Esse fenômeno é de fato verificado e recebe o nome em inglês de *flux peaking* (traduzido como concentração de fluxo).

Para o caso da canalização planar, temos como resultado para $P(E_{\perp}, y)$,

$$P(E_{\perp}, y) = \begin{cases} \frac{B}{d_p} \cdot \frac{E_{\perp}}{\sqrt{E_{\perp} - U_T(y)}}, & E_{\perp} \geq U_T(\vec{r}) \\ 0, & E_{\perp} < U_T(\vec{r}) \end{cases} \quad (2.3.5)$$

onde B é uma constante de normalização, U_T é o potencial total a uma distância y dos planos e d_p é o espaçamento entre planos. Aqui, também temos a formação da concentração de fluxo no centro no canal para $\psi = 0^\circ$. Entretanto, esse tem uma dependência com a distância à cadeia atômica distinta em relação ao caso de canalização axial (mesmo para outros valores de ψ 's). A Fig. 2.3.4 mostra um exemplo da distribuição de fluxo de íons.

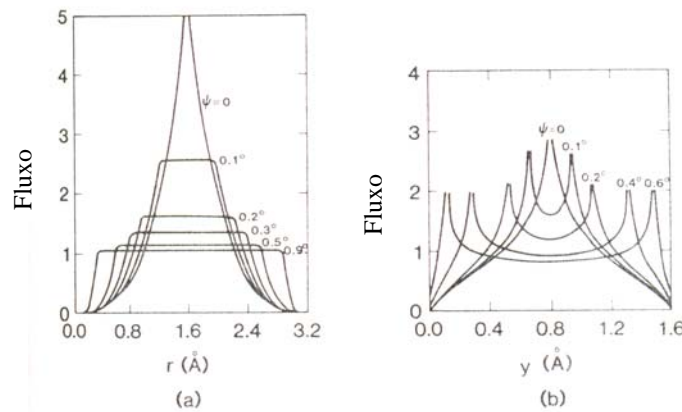


Fig. 2.3.4 Cálculo do fluxo de partículas de He^+ incidindo em W, usando a aproximação de Molière para os canais (a) axial $\langle 100 \rangle$ e (b) planar $\{100\}$ [67].

2.4 Localização de impurezas

O efeito da canalização dos íons incidentes possibilita a análise de materiais em diversas aplicações [67]. Uma delas, é a localização de impurezas. Apesar de ser possível a localização de impurezas por outras técnicas, como de interações hiperfinas (por exemplo,

espectroscopia Mössbauer) e de Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios x (EXAFS – *Extended X-ray Absorption Fine Structure*), a técnica de canalização é a mais usada por apresentar vantagens em relação às outras. A técnica de Mössbauer, por exemplo, é aplicável para um número limitado de impurezas, enquanto que o EXAFS é aplicável para regiões próximas à superfície. A desvantagem da canalização de íons é que a medida inclui, no caso da ocupação de mais de um sítio pela impureza, a soma das contagens individuais de cada sítio. Logo, para a ocupação simultânea de vários sítios pela impureza, essa técnica nos dá informação duvidosa.

Para determinar a posição de uma impureza, mede-se a probabilidade de interação próxima em função da orientação do cristal (conforme Seção 2.2 e Fig. 2.2.5). Isso pode ser obtido através de RBS em condição de canalização iônica, Análise por Reação Nuclear (NRA – *Nuclear Reaction Analysis*) ou Emissão de Raios x Induzida por Partículas (PIXE – *Particle Induced X-ray Emission*).

Em todos os casos, temos eventos de colisões com pequeno parâmetro de impacto (b) que gerarão as contagens a serem analisadas. Em geral, utiliza-se RBS sempre que $Z_{impureza} > Z_2$, onde Z_2 é o número atômico dos átomos da matriz, devido a sua maior seção de choque. Em caso contrário e, se existir uma reação nuclear ressonante para a impureza a ser analisada, pode-se utilizar a técnica de NRA. Eventualmente utiliza-se também PIXE. Em particular, neste estudo utilizamos a técnica de NRA, visto que o F é mais leve que o Si e apresenta reações ressonantes.

O número de contagens obtido (normalizado) é igual a probabilidade de colisão com pequeno b , $P_{CE}(\psi)$. Ela corresponde à integral da probabilidade de encontrar a partícula

em \vec{r} , $P(\vec{r})$, multiplicada pelo fluxo de íons na posição \vec{r} , quando o feixe incidiu com um ângulo ψ , $F(\vec{r}, \psi)$,

$$P_{CE}(\psi) = \int P(\vec{r}) \cdot F(\vec{r}, \psi) \cdot d\vec{r} \quad (2.4.1).$$

O fluxo $F(\vec{r}, \psi)$ é conhecido. Para a condição de equilíbrio estatístico, temos uma relação analítica para $F(\vec{r}, \psi)$, mas esse também pode ser obtido mediante simulações computacionais. Assim, é proposta uma probabilidade $P(\vec{r})$ para encontrar a impureza em \vec{r} . Então, realizando a integral (2.4.1), obtém-se a $P_{CE}(\psi)$ calculada. Esse resultado deve ser comparado com aquele obtido experimentalmente. O procedimento deve ser feito com o mesmo $P(\vec{r})$ para vários canais distintos, pois só assim conseguimos diferenciar seguramente os sítios em que a impureza se encontra. Se, em alguma medida da dependência angular da probabilidade de reação nuclear, a $P_{CE}(\psi)$ calculada for diferente daquela obtida experimentalmente, o sítio deve ser descartado e uma outra proposta para $P(\vec{r})$ deve ser feita. Isso é feito sucessivamente até ser encontrado um acordo total com os resultados medidos.

O cálculo de (2.4.1) pode ser feito analiticamente ou por simulações. Analisaremos as distintas situações em ordem crescente de acurácia.

Em casos simples, pode-se inferir, baseado na forma qualitativa da curva, o sítio de ocupação da impureza e fazer estimativas de primeira ordem. Por exemplo, para uma impureza com uma grande fração ocupando o sítio substitucional, temos a forma de $P_{CE}(\psi)$ muito parecida com aquela dos átomos da matriz para todos os canais.

Pode-se determinar também o sítio da impureza através de cálculos analíticos. Para tal, é necessário que as medidas experimentais sejam realizadas na condição de equilíbrio estatístico, pois é conhecida uma fórmula analítica para $F(\vec{r}, \psi)$ apenas nessas condições.

Aperfeiçoando o caso anterior, pode-se realizar cálculos analíticos usando o modelo contínuo com um potencial de multicordas, em que as contribuições de várias cordas atômicas são levadas em conta.

O método com maior acurácia e mais utilizado atualmente é o de simulações do tipo Monte Carlo do perfil do fluxo, o que permite obter $P_{CE}(\psi)$ por (2.4.1) [10 e 72]. Esse foi o método que utilizamos neste trabalho. O programa de simulação utilizado será discutido no Cap. 3.

2.5 Sítio do F em Si

As impurezas podem estar em um único sítio ou não. Além disso, os sítios ocupados podem ou não ser de grande simetria. Para o Si, temos alguns sítios intersticiais de simetria mostrados abaixo (ver Fig. 2.5.1).

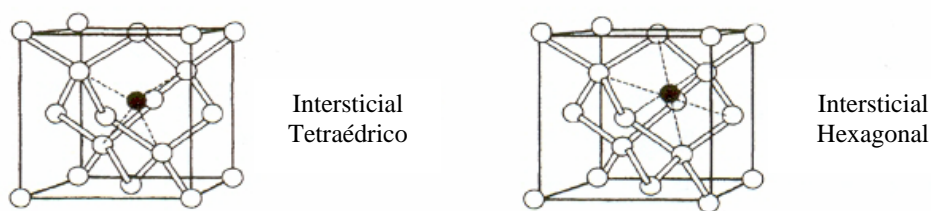


Fig. 2.5.1 Figura representando o sítio tetraédrico e o sítio hexagonal para impurezas em Si [73].

Portanto, em um sítio tetraédrico, a impureza está localizada no centro de um tetraedro imaginário formado com os átomos de Si nos vértices. De forma análoga, temos essa definição para o sítio hexagonal acima. Também existe o sítio ligação centrada (BC – *bond center*) (Fig. 2.5.2), em que a impureza está exatamente no meio de uma ligação entre os átomos de Si. No sítio anti-ligante (AB – *antibonding*), ao contrário, a impureza está localizada no prolongamento da ligação Si-Si, mas não em uma ligação como no sítio BC. No sítio C, os átomos da impureza localizam-se no centro das faces da célula convencional.

Outra classe de sítios para o Si é o *split*. Nesse sítio, dois átomos da impureza estão localizados em torno de um átomo de Si e orientados em uma dada direção. Por exemplo, no sítio *split* $\langle 100 \rangle$, as impurezas estão orientadas ao longo do eixo $\langle 100 \rangle$ (e todas as formas simetricamente equivalentes); para o *split* $\langle 110 \rangle$, ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ e assim sucessivamente. Esses sítios são mostrados na Fig. 2.5.3.

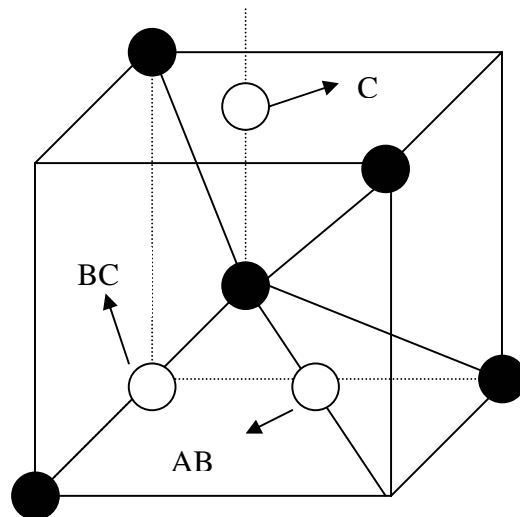


Fig. 2.5.2 Figura mostrando os sítios de simetria BC (ligação centrada), AB (anti-ligante) e C. Os átomos da impureza estão em branco e, em preto, estão representados os átomos de Si.

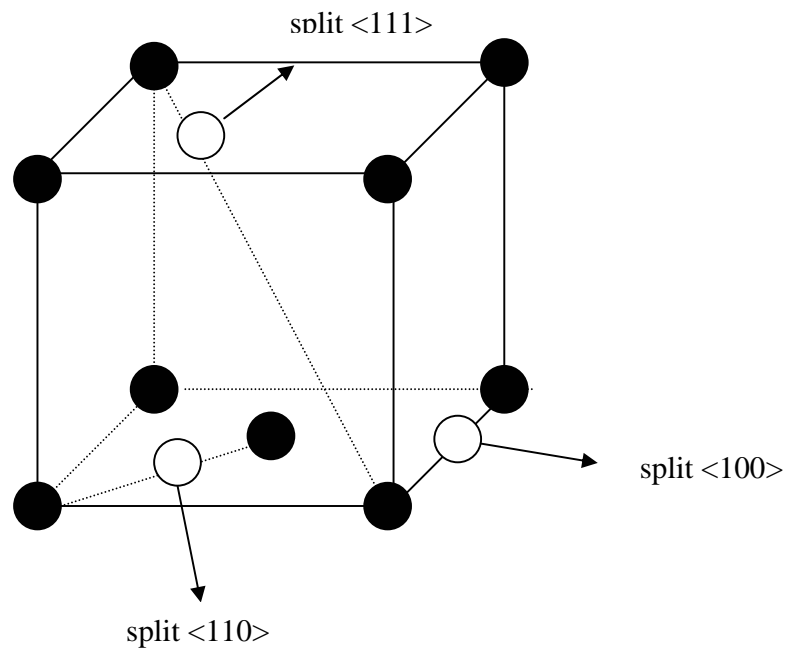


Fig. 2.5.3 Representação dos sítios de simetria split $\langle 100 \rangle$, split $\langle 110 \rangle$ e split $\langle 111 \rangle$. Os átomos da impureza estão em branco e, em preto, estão representados os átomos de Si.

Esses sítios apresentados são os principais, porém não são os únicos para impurezas em Si. Vemos que, para diferentes eixos, há diferentes projeções dos sítios na seção reta transversal do canal. Existe a possibilidade de dois sítios distintos darem a mesma projeção em um dado canal. Mas, como são realizadas medidas em torno de várias direções cristalinas, os sítios podem, em princípio, ser distingüidos.

Na Fig. 2.5.4, mostramos diferentes projeções de um sítio genérico sobre um dado canal e o correspondente resultado da medida observado [74]. Então, apenas da análise qualitativa dos resultados, podemos ter uma idéia do sítio no qual está localizada a impureza. Isso serve de base para a proposta de $P(\vec{r})$.

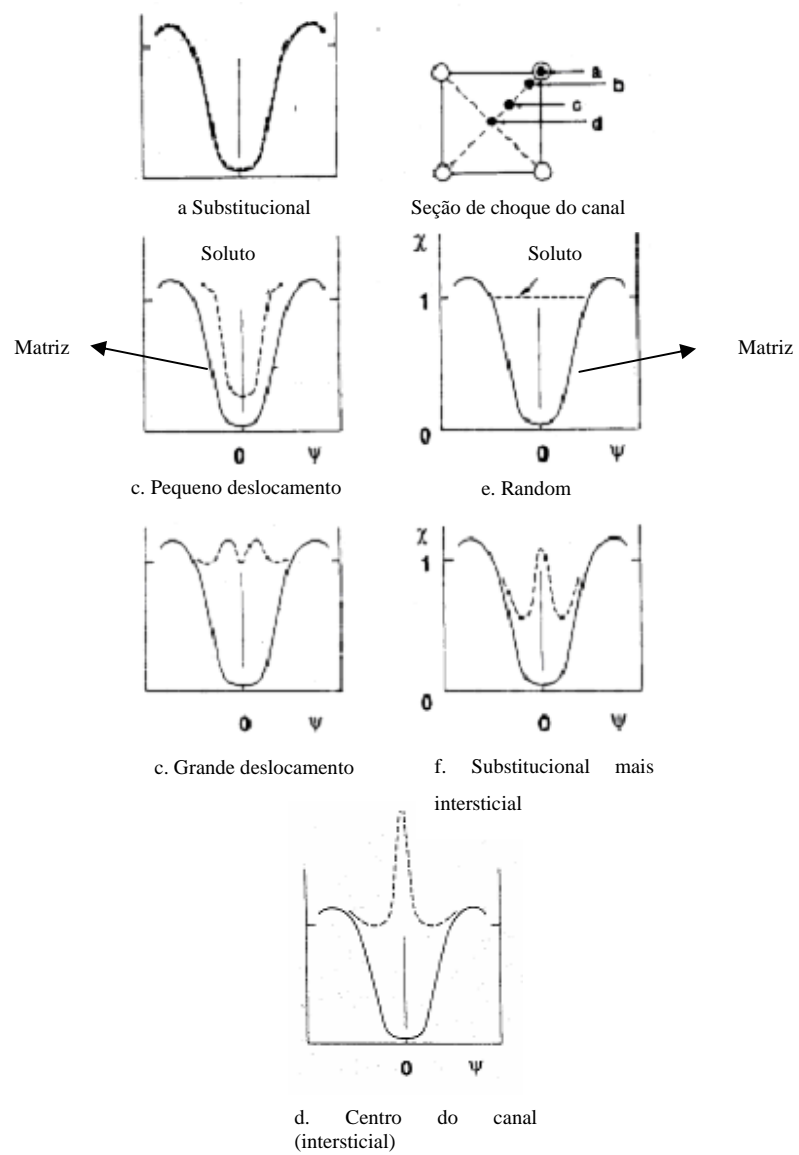


Fig. 2.5.4. Representação do resultado obtido para diferentes projeções de um sítio genérico em um determinado canal [74].

Para o caso (a), temos todos os átomos de impureza dissolvidos substitucionalmente na matriz. Então $P_{CE}(\psi)$ deve coincidir com aquele obtido para a matriz, com pequenas diferenças, porque as amplitudes de vibração térmica não são as mesmas. Em (b), temos um aumento de χ_{min} e uma diminuição de $\psi_{1/2}$ para a impureza em relação ao caso anterior. Esse efeito resulta do fato de que a impureza está com um pequeno deslocamento ($< 0,5 \text{ \AA}$) da posição substitucional. Em (c), temos grandes deslocamentos do sítio substitucional ($> 0,5 \text{ \AA}$) e, em (d), o átomo encontra-se no centro do canal. Nesse caso, há um grande pico central com valor > 1 , por causa da concentração do fluxo iônico. Em (e), a impureza está aleatoriamente distribuída e, finalmente, em (f), uma parte está substitucional, enquanto que a outra parte está no centro do canal. $P_{CE}(\psi)$ pode, em princípio, ser medida com os íons incidentes estando em equilíbrio estatístico ou não. Entretanto, utiliza-se o caso com os íons em equilíbrio estatístico, pois, como vemos, é mais fácil de diferenciar a projeção do íon em um canal por causa da concentração do fluxo de íons.

Quando temos um sítio de grande simetria, podemos dizer a posição com uma incerteza $< 0,1 \text{ \AA}$. Por outro lado, se as impurezas estiverem distribuídas em vários sítios (mais de dois), existirão várias combinações que podem reproduzir os resultados. Nesses casos, a análise por RBS em condição de canalização iônica começa a tornar-se duvidosa. Em geral, se as impurezas estiverem localizadas em sítios de grande simetria, a varredura em torno de 2 ou 3 eixos é suficiente para uma boa análise. Se, de outra forma, tivermos um sítio de baixa simetria ou uma combinação de vários sítios, é necessário a canalização em vários eixos e planos.

É importante perceber que a probabilidade de interação próxima em função da orientação do cristal da impureza e da matriz devem ser provenientes da mesma profundidade pois, como vimos, o fluxo é função dessa.

Se for utilizado o método de simulação computacional, é necessário conhecer o valor da raiz quadrada da média quadrática da amplitude de vibração térmica ρ . Esse valor pode ser calculado para os átomos da matriz segundo a teoria de Debye. Entretanto, para a impureza, esse valor não é conhecido. Daí resulta uma fonte de erro desse tipo de análise. A forma de $P_{CE}(\psi)$ pode, em alguns casos, ser bastante dependente de ρ . A Fig. 2.5.5 ilustra um exemplo. Como vemos, existem diferentes combinações de ρ e de r_x que produzem o mesmo resultado.

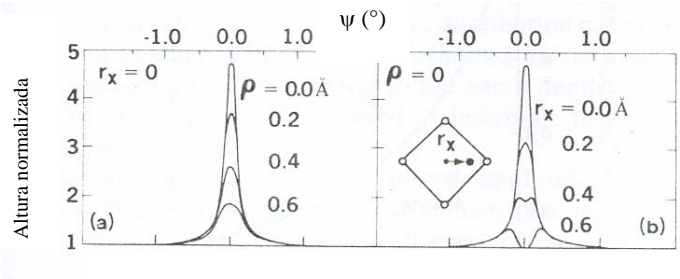


Fig. 2.5.5 Simulação da dependência da forma do número de contagens normalizada obtido em função de ρ e do deslocamento em relação ao centro do canal r_x para a incidência de 0,7 MeV de He^+ no canal $\langle 100 \rangle$ de Cr, segundo o potencial de Molière [67].

Em geral, utiliza-se como valor inicial o mesmo valor de ρ dos átomos da matriz (para impurezas com massa atômica parecida).

2.6 Análise por Reação Nuclear (NRA)

A técnica de Análise por Reação Nuclear (NRA – *Nuclear Reaction Analysis*) serve principalmente para analisar impurezas leves em matrizes pesadas, pois, nesse caso, a técnica de RBS torna-se de quase impossível aplicação. Além disso, ela é seletiva, sendo possível, inclusive, diferenciar isótopos, enquanto que o RBS fornece as contagens simultâneas de vários elementos. Por outro lado, a desvantagem do NRA é a baixa seção de choque, da ordem de mbarn.

A técnica consiste da incidência de um feixe de partículas monoenergético sobre um alvo, com o intuito de produzir uma determinada reação nuclear. Com isso, detecta-se o(s) produto(s) da reação, que em baixas energias de incidência podem ser raios γ , prótons, partículas α ou raios x. No caso da radiação γ , utiliza-se um detector cintilador do tipo BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), que está acoplado a uma eletrônica convencional, como a utilizada na detecção da partícula α .

Uma reação nuclear ressonante é aquela em que a seção eficaz atinge um máximo pronunciado a uma determinada energia, como ilustrado na Fig. 2.6.1.

O pico da ressonância da reação, com largura total a meia altura (FWHM) Γ , tem uma seção de choque σ_{NRA} em função da energia incidente E_0 dada por uma função Lorentziana:

$$\sigma_{NRA} = \frac{cte.}{(E - E_R)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \quad (2.6.1).$$

A relação (2.6.1) é conhecida como fórmula de Breit-Wigner. Como vemos, Γ é a largura da ressonância, que está associada com a resolução da técnica. Tipicamente, Γ equivale a alguns nanômetros.

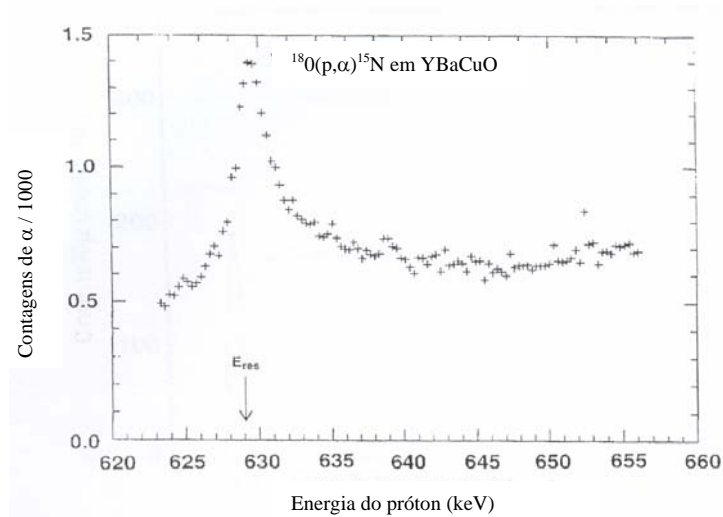


Fig. 2.6.1 – Número de partículas detectadas como função da energia para a reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ [74].

A reação nuclear ressonante pode ser usada para fazer o perfilamento de impurezas em uma matriz (veja a fig. 2.6.2). No caso do íon incidir exatamente com $E_0 = E_R$, a reação ocorrerá na superfície da amostra. Se, de outra forma, o feixe incidir com uma energia $E_0' > E_R$, o íon penetrará na amostra, perdendo energia até ter E_R em uma profundidade x' , onde produzirá a reação nuclear. Ainda, se o íon incidente possuir uma energia $E_0'' > E_0'$, esse penetrará mais na amostra, até x'' , onde ocorrerá a reação e assim sucessivamente. O número de contagens detectadas será proporcional à quantidade de impurezas presente em uma dada profundidade. Com isso, é possível extrair o perfil de concentração.

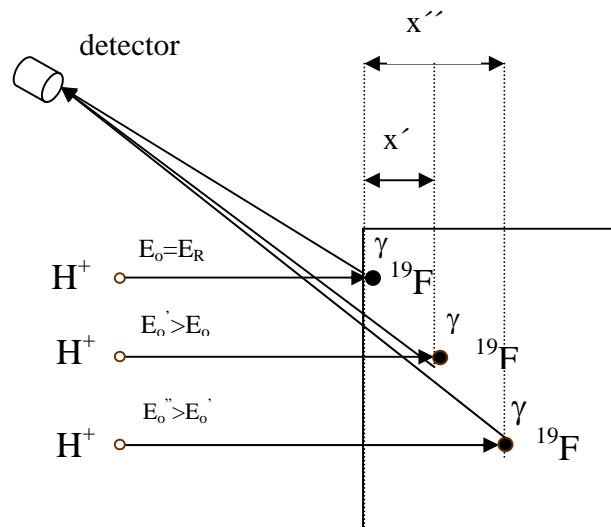


Fig. 2.6.2 – Representação da obtenção de um espectro de reação nuclear. Incidência de um íon (nesse caso H^+) com diferentes energias E_0, E_0' e E_0'' para a detecção de ^{19}F com produtos de reação sendo partículas α e raios γ .

Se o íon incidente perder uma energia ΔE antes de produzir a reação, sua energia E_0 será dada por

$$E_0 = E_R + \Delta E \quad (2.6.2).$$

Assim, conhecendo o valor do poder de freamento eletrônico $\frac{dE}{dx}$, podemos relacionar ΔE com a profundidade Δx por

$$\Delta x = \frac{\Delta E}{\left(\frac{dE}{dx}\right)} \quad (2.6.3).$$

O poder de freamento depende da energia do íon incidente, tendo, portanto, um valor que, a rigor, varia com a profundidade. Entretanto, para impurezas próximas à superfície, despreza-se essa dependência, usando-se $\frac{dE}{dx}$ constante.

A tabela (2.6.1) mostra algumas reações nucleares de interesse. O símbolo * indica que a seção de choque é muito baixa ($< 0,1$ mbarn).

Reação Nuclear	E_R (keV)	Γ (keV)	σ (mbar)
$^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$	340.5	~ 3	~ 162
$^{18}\text{O}(p, \gamma)^{19}\text{F}$	630	~ 2	$\sim 0,38$
$^{29}\text{Si}(p, \gamma)^{30}\text{P}$	414	$\sim 0,1$	*
$^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$	429	$\sim 0,9$	~ 300

Tabela 2.6.1 – Exemplos de reações nucleares e suas respectivas E_R e Γ [74].

2.7 O programa CASSIS

O programa de simulação computacional chamado Simulação Adaptada de Canalização de Íons Rápidos em Sólidos (CASSIS - *Channeling Adapted Simulation of Swift Ions in Solids*) [10] é um programa do tipo Monte Carlo que serve para determinar a posição reticular de impurezas através da canalização de íons. Ele pode ser utilizado inclusive para altas concentrações de impureza (> 1 at.%), redes cristalinas complexas e para o caso de PIXE em condição canalizada.

O centro da célula primitiva da matriz é escolhido como a origem do sistema de coordenadas. Como entrada, é necessário informar as posições dos átomos que constituem a matriz. Com isso, o cristal é gerado através de translações da célula primitiva, definidas no programa. Além disso, também é necessário informar a posição proposta para os átomos da

impureza, $P(\vec{r})$. No CASSIS, são definidos os ângulos de rotação (ou azimute) Z e de inclinação Y , mostrados na Fig. 2.7.1.

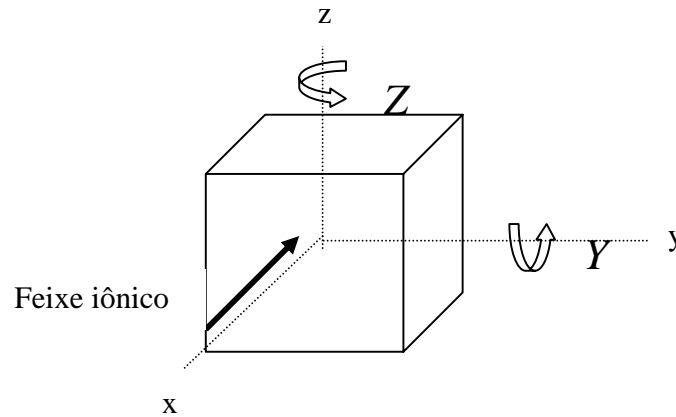


Fig. 2.7.1 – Definição dos ângulos Z e Y usados no programa CASSIS.

A vibração térmica dos átomos também é considerada. Para isso, utiliza-se a amplitude de vibração térmica unidimensional u_{th} para o caso a ser estudado. O programa avalia u_{th} usando uma distribuição gaussiana de posições em torno da posição de equilíbrio do átomo, para cada dimensão. É possível simular a altura normalizada em função do ângulo para três técnicas de obtenção da probabilidade de interação próxima da impureza: RBS, NRA e PIXE. Para NRA, é necessário informar a seção de choque da reação nuclear em função da energia. Além disso, devemos informar a energia inicial E_0 , a divergência do feixe, o intervalo de profundidade e o perfil de concentração da impureza.

O íon incidente com energia E_0 possui momentum longitudinal $p_{||}$ e transversal p_{\perp} . O momentum transversal é escolhido de forma aleatória, com uma distribuição gaussiana em torno de $p_{\perp} = 0$, de acordo com a divergência do feixe que é informada.

A trajetória é composta por segmentos de linha reta de comprimento igual a $1,5 \text{ \AA}$. O canal é visto como sendo composto por uma corda atômica de acordo com o modelo do potencial contínuo (ver Seç. 2.3). Seja r a distância entre o íon e o átomo a ser considerado na interação (sem vibração térmica) e ρ_{th} o afastamento unidimensional do átomo em relação à posição de equilíbrio devido à vibração térmica ($0 < \rho_{th} < u_{th}$). Veja a Fig. 2.7.2.

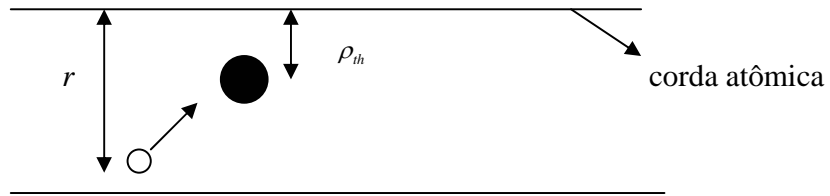


Fig. 2.7.2 Representação esquemática de um íon incidente com distância r até a corda atômica utilizado como critério para o cálculo do espalhamento devido a colisão. O íon incidente está representado por um círculo branco e o átomo da impureza por um círculo preto.

Para o caso em que $r < 1,2 \text{ \AA}$, é considerada uma colisão binária através do espalhamento em um potencial de Coulomb blindado do tipo Molière [75]. Portanto, p_{\perp} sofre uma mudança dada por [75],

$$\Delta \vec{p}_{\perp} = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{a \cdot E} \cdot p_{//} \cdot \left(\frac{\vec{\rho}_{th}}{\rho_{th}} \right) \cdot \sum_{i=1}^3 \alpha_i \cdot \beta_i \cdot K_1 \left(\frac{\beta_i \cdot \rho_{th}}{a} \right) \quad (2.7.2),$$

onde Z_1 é o número atômico do íon incidente, Z_2 , o número atômico do átomo do cristal, a , o raio de blindagem de Thomas-Fermi, E , a energia do íon incidente na profundidade em questão, K_1 , a função de Bessel modificada,

$$\alpha = \begin{cases} 0,1 & \text{se } i = 1 \\ 0,35 & \text{se } i = 2 \\ 0,55 & \text{se } i = 3 \end{cases} \quad (2.7.3)$$

e

$$\beta = \begin{cases} 6,0 & \text{se } i = 1 \\ 0,3 & \text{se } i = 2 \\ 1,2 & \text{se } i = 3 \end{cases} \quad (2.7.4).$$

Com isso, determina-se a nova direção do íon. Quando $r - \rho_{th} > 1,2 \text{ \AA}$, o programa considera que não houve colisão entre o íon incidente e os átomos, porque a deflexão nesse caso é pequena, de modo que pode ser desprezada. Assim, apenas a interação íon-elétron é considerada. A perda de energia eletrônica é considerada através da fórmula de Bethe [76]. O pequeno ângulo de espalhamento causado pelas interações com os elétrons também é levado em conta [69]. Esse ângulo afeta p_{\perp} e é obtido através da geração de números aleatórios de distribuição gaussiana.

Para a matriz, o número de partículas retroespalhadas em função do ângulo de inclinação é obtido através do cálculo de probabilidades. Considera-se que a distribuição de amplitudes de vibração térmica $P(r)$ é do tipo gaussiana,

$$P(r) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \langle u_{th} \rangle}} \exp\left(\frac{-(r)^2}{2 \cdot \langle u_{th} \rangle^2}\right) \quad (2.7.5).$$

Dessa forma, a probabilidade de retroespalhamento será obtida, considerando-se (2.7.5) e a seção de choque de Rutherford [77] (tratada como uma função δ), ou seja,

$$P(r, E) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \langle u_{th} \rangle}} \cdot \exp\left(\frac{-(r)^2}{2 \cdot \langle u_{th} \rangle^2}\right) \cdot \left(\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{4 \cdot E \cdot \text{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}\right)^2 \quad (2.7.6),$$

onde θ é o ângulo de espalhamento. O resultado de saída do programa será a soma de (2.7.6) para todas as interações íon-átomo.

Para obter a dependência angular da probabilidade de reação nuclear do íon incidente com a impureza, o programa realiza um procedimento de procura através de um cilindro imaginário em torno do átomo (ver Fig. 2.7.3).

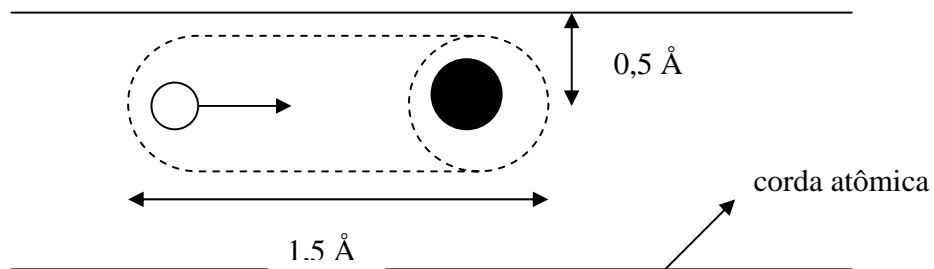


Fig. 2.7.3 Procedimento de busca realizado no programa CASSIS, para encontrar os átomos da impureza investigada. O íon incidente está representado por um círculo branco e o átomo da impureza por um círculo preto.

Para o caso da medida através de NRA, a probabilidade da reação nuclear ocorrer é dada por

$$P_{NRA}(r, x) = P(r) \cdot \sigma_{NRA}(x) \quad (2.7.7)$$

onde $\sigma_{NRA}(x)$ é a seção de choque da reação nuclear em função da profundidade x e $P(r)$ é dada por (2.7.5).

Novamente, o cálculo da probabilidade é realizado cada vez que o íon encontrar um átomo da impureza e para todos os íons incidentes. Se não for encontrada a impureza dentro deste cilindro imaginário, o íon avança $1,5 \text{ \AA}$ (em linha reta), e o procedimento é repetido.

Dessa forma, é gerada computacionalmente a concentração do fluxo de íons através do conjunto das trajetórias dos íons individuais, sem o cálculo explícito de $F(\vec{r}, \psi)$, como

usado no programa de simulação de canalização clássico [72]. Com isso, pode-se simular a posição reticular de impurezas mesmo para altas concentrações dessas. Para o caso em que a probabilidade de interação próxima em função da orientação do cristal da impureza é obtida através de RBS e PIXE, a Eq. (2.7.7) deve ser reformulada com base nas seções de choque correspondentes.

No Apêndice A, mostramos um exemplo de simulação (sítio BC de F em Si para o eixo $\langle 110 \rangle$ sobre o plano $\{100\}$) com os parâmetros de entrada necessários.

CAPÍTULO 3

Procedimento experimental e de simulação

Neste capítulo, descreveremos o procedimento utilizado para a medida e a simulação do número de partículas detectadas em função do ângulo de incidência em relação a uma determinada direção cristalina.

3.1 Procedimento experimental

As amostras utilizadas foram de Si monocristalino <100> do tipo n. A resistividade estava no intervalo 10-25 Ω .cm. Essas amostras foram submetidas ao método PAI descrito na Seção 1.2. Para esse fim, utilizou-se um feixe de Si^+ no acelerador de partículas Tandatron de 3 MV do Instituto de Física da UFRGS à energia $E_0 = 200$ keV e até uma dose $\Phi = 3 \times 10^{15}$ $\text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$. A irradiação foi realizada à temperatura de N_2 líquido, para garantir uma boa amorfização, em uma pressão menor do que 5×10^{-6} mbar e com uma densidade de corrente de 100 nAcm⁻². Com isso, cria-se uma camada amorfa, desde a superfície até uma profundidade de 4380 Å, conforme verificado através da técnica de difração de raios x (XRD – *X-Ray Diffraction*) na Universidade de Catânia – Itália.

Após a amorfização, as amostras foram implantadas à temperatura ambiente com F^+ no implantador de 500 kV do Instituto de Física da UFRGS à energia $E_0 = 80$ keV com $\Phi = 4 \times 10^{14}$ $\text{F}^+ \text{cm}^{-2}$. O vácuo da câmara foi melhor do que 5×10^{-6} mbar, e a densidade de corrente foi de 50 nAcm⁻². A distribuição dos átomos de F estava centrada em uma

profundidade de aproximadamente 1750 Å, com largura de 640 Å e concentração de pico de $\approx 0,05$ at.%, conforme obtido através do programa SRIM (versão 2003) [64 e 65]. Essas condições foram escolhidas de modo que a cauda do perfil dos átomos de F não atingisse a região cristalina. Além disso, as condições de preparação das amostras aqui empregadas são coerentes com a referência [5], onde temos a supressão total do ATD do B em Si pela co-implantação de F.

Após a implantação de F, as amostras foram recristalizadas por EFS usando o forno de Tratamento Térmico Rápido (TTR) do Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS. Para tal, inicialmente as amostras foram submetidas a um processo de limpeza. O processo foi empregado com o intuito de evitar a contaminação do forno TTR. Não exploramos a região próxima à superfície em nossas medidas, de forma que o estado dessa não interfere nos nossos resultados. O processo de limpeza consiste em deixar a amostra em uma solução de água deionizada, hidróxido de amônio (NH_3) e água oxigenada (H_2O_2) na proporção 4:1:1, à temperatura de 80 °C por ≈ 10 min. Nessas condições o F fica praticamente imóvel, conforme sabemos através do conhecimento do coeficiente de difusão do F em Si amorfo [78]. Depois disso, as amostras foram lavadas com água deionizada e secas. Então, o tratamento térmico foi realizado em um ambiente de N_2 (fluxo de 1 NL/min (*normal liter per minute* – 1 litro por minuto na CNTP)) e a temperatura da amostra foi obtida através de um termopar do tipo Cromel-Alumel. O tratamento térmico no forno TTR subdividiu-se em duas etapas, uma com temperatura de 450 °C por 30 min. e, após, outra à $T = 700$ °C por 80 s. O primeiro tratamento térmico foi empregado para definir melhor a interface amorfo/cristal. No segundo, ocorre a recristalização propriamente dita, da forma discutida na Seção 1.2. Essa temperatura e esse tempo são suficientes para uma

recristalização de boa qualidade, conforme é conhecido [30] e verificado por nós através da técnica de RBS em condição de canalização iônica.

A seguir, medimos o perfil em profundidade do F através da técnica de NRA (descrita na Seq. 2.6), detectando o número de fótons γ produzidos na reação ressonante $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$, à energia de $E_R = (340.46 \pm 0.04)$ keV com $\Gamma = (2.4 \pm 0.2)$ keV [79] e $\sigma(E_R) \approx 162$ mbarn [74]. Na Fig. 3.1.1, vemos todas as ressonâncias existentes para essa reação.

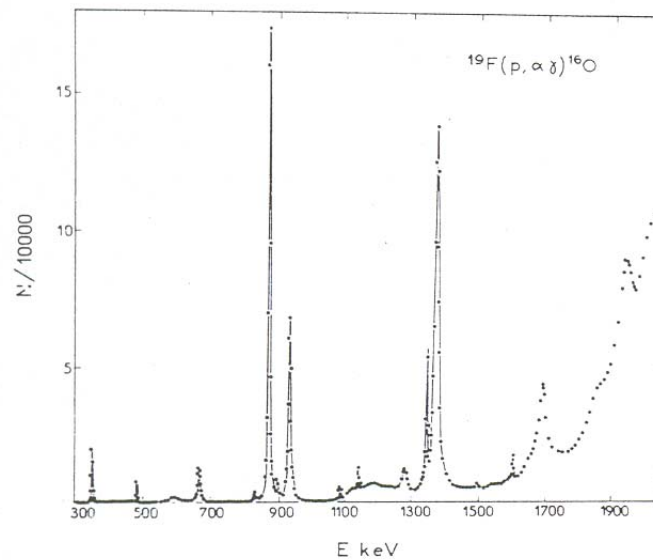


Fig. 3.1.1 – Ressonâncias existentes para a reação $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$ segundo [79].

Um espectro medido típico tem a forma mostrada na Fig. 3.1.2 (para uma amostra de teflon - $(\text{F}_4\text{C}_2)_n$), onde os raios γ detectados possuem uma energia de $\sim 6,4$ MeV.

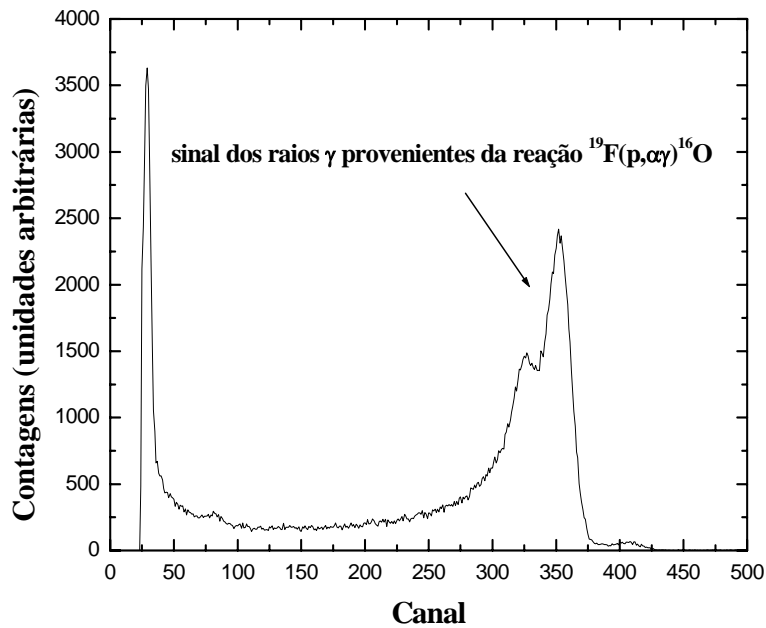


Fig. 3.1.2 – Número de raios γ detectados como função de sua energia (canal) no experimento de NRA utilizado.

A incerteza na profundidade, no nosso caso, advém basicamente da largura Γ da ressonância e da dispersão estatística da energia do feixe à profundidade x (*energy straggling*). A dispersão em energia pode ser estimada através da fórmula de Bohr (*straggling* de Bohr) [63]:

$$\Omega_B^2(x) = 4 \cdot \pi \cdot (Z_1 \cdot e^2)^2 \cdot N \cdot Z_2 \cdot x \quad (3.1.1),$$

onde N é o número de átomos por unidade de volume do material. Com isso, obtém-se a resolução em profundidade como

$$\delta x \cong \frac{\sqrt{\Gamma^2 + \Omega_B^2}}{\left(\frac{dE}{dx}\right)} \quad (3.1.2).$$

Portanto, como vemos da Eq. (3.1.2), a resolução em profundidade é dependente da mesma, sendo melhor para regiões próximas à superfície. Para a medida do perfil de concentração, a resolução esteve no intervalo entre 315 Å, para a região próxima à superfície, e 575 Å, para os últimos pontos medidos.

A Fig. 3.1.3 mostra o perfil de F em Si obtido após a recristalização e a seta indica o correspondente alcance inicial R_p (antes do processo de EFS). Como vemos, ocorre a segregação dos átomos de F em direção à superfície, conforme esperado. A conversão da energia incidente para a profundidade do evento de reação nuclear foi feita mediante as Eqs. (2.6.2) e (2.6.3). O valor do poder de freamento foi obtido do programa SRIM (versão 2003) [64 e 65]. Na aproximação da energia de superfície [63], para prótons incidindo em Si à energia em torno de $E_R = 340,5$ keV, temos $\left(\frac{dE}{dx}\right) \approx 7,6$ eV/Å.

Para determinar a posição reticular de F em Si, medimos a probabilidade de reação nuclear [$^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$] entre os núcleos de F e os prótons do feixe de análise em função da orientação do cristal de Si. Empregou-se a mesma ressonância utilizada para medir o perfil de concentração em profundidade. O nosso estudo foi realizado em torno das direções axiais $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ e $\langle 211 \rangle$ e planares $\{100\}$ e $\{110\}$. As medidas axiais foram realizadas ao longo de um plano de referência. Esse procedimento foi realizado com o intuito de facilitar a simulação dos resultados experimentais e a reprodutibilidade dos experimentos. Assim, as medidas ao longo dos eixos $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ foram paralelas ao plano $\{100\}$, enquanto àquelas correspondentes aos eixos $\langle 111 \rangle$ e $\langle 211 \rangle$ foram paralelas ao plano $\{110\}$. Normalizou-se os resultados segundo o valor do número de contagens da amostra não-alinhada e para o caso planar puro.

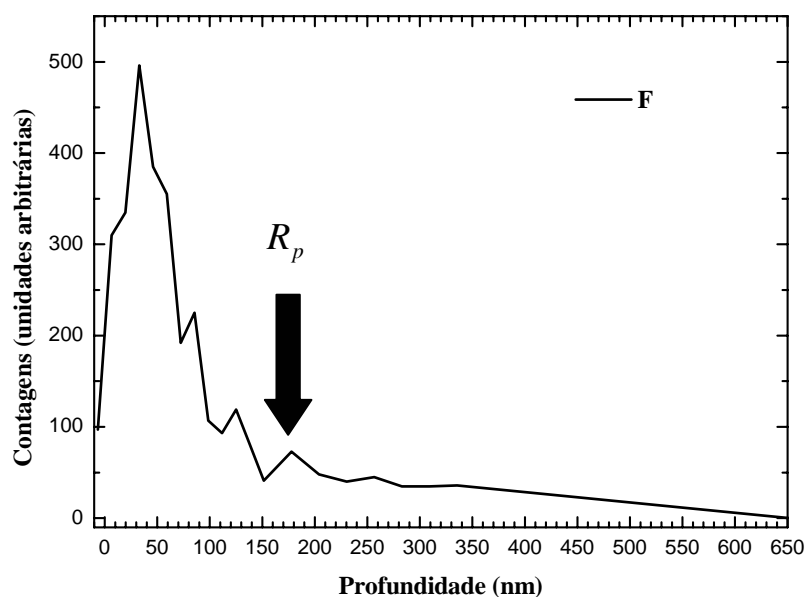


Fig. 3.1.3 – Perfil em profundidade para F após recristalização. A seta indica o alcance do F antes do processo de EFS, conforme obtido pelo programa SRIM [64 e 65].

Para a determinação das direções cristalinas do Si, empregamos a técnica de RBS em condição de canalização iônica com um feixe de prótons. A corrente usada foi de ≈ 10 nA, e a divergência do feixe de $0,03^\circ$. A geometria usada está mostrada na Fig. 3.1.4, onde vemos que o detector de estado sólido está a 10° da direção do feixe incidente. A resolução do sistema foi de ≈ 7 keV. Os espectros foram normalizados ao número de cargas incidentes.

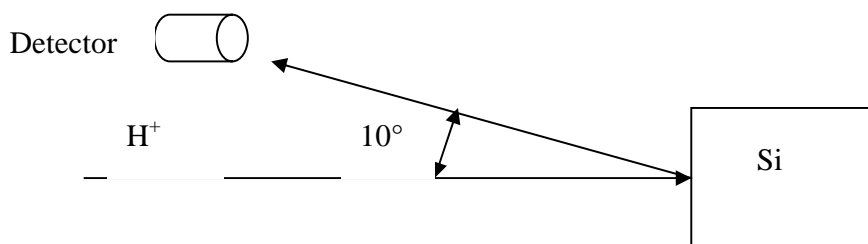


Fig. 3.1.4 – Geometria usada para a realização do experimento de RBS em condição de canalização iônica.

Nas medidas realizadas com NRA, a energia do feixe foi $E_0 = 350$ keV. Escolhemos essa energia, porque ela acarreta que a reação nuclear ressonante ocorra a uma profundidade tal que possibilita o alcance do equilíbrio estatístico do feixe de íons no cristal e a conseqüente concentração do fluxo de íons no centro do canal (“*flux-peaking*”). Como abordado anteriormente (Seç. 2.4), essa condição permite distinguir os sítios de uma maneira mais fácil. Para a ocorrência desse fenômeno, no caso de prótons incidindo em Si, é suficiente que o íon perca ≈ 10 keV [71]. Incidindo o íon com essa energia, garante-se que a reação, que acontece à $E_R \approx 340,5$ keV, ocorra após o fluxo de prótons atingir o equilíbrio estatístico (formação da concentração de fluxo dos íons incidentes).

A corrente usada para análise de NRA foi de $I \approx 500$ nA e a divergência do feixe de $\approx 0,08^\circ$. A abertura das fendas foi escolhida de modo a manter um equilíbrio entre a dose (íons/cm²) de prótons implantados e a divergência do feixe de análise. Outra condição que deve ser respeitada é a de que, ao analisar a amostra, a dose de prótons que está sendo implantada não ultrapasse 10^{17} H⁺cm⁻² [80], pois acima dessa dose o feixe influencia significativamente nas medidas. Assim, a cada medida feita, tiramos a amostra e a

reposicionamos, com o intuito de medir a dependência angular da probabilidade de reação nuclear para cada direção sempre sobre uma região fresca. Para uma determinada medida, começamos na condição de alinhamento perfeito e, após, afastamo-nos dessa condição em direção ao caso planar puro (varreduras em torno de um eixo) ou aleatório (varreduras em torno de um plano). Com esse procedimento, minimizamos a influência do feixe, pois quanto mais próximo do caso aleatório, maior a probabilidade de interação dos prótons com os átomos e maior o dano. Para assegurar a qualidade das medidas, voltamos freqüentemente ao alinhamento perfeito, remedindo aquele ponto (onde a danificação é mínima), e observamos se o valor obtido era consistente com o inicial. É importante observar que a concentração de átomos de F utilizada está no limiar de detecção de F por NRA, apesar da alta seção de choque da reação nuclear ressonante utilizada.

Fisicamente, esperamos que a curva da dependência angular da probabilidade de reação nuclear seja simétrica em relação a $\psi = 0^\circ$ (alinhamento perfeito). Assim, optamos por medir apenas metade da curva com uma estatística maior e rebater os resultados para a outra metade. Inicialmente, porém, realizamos algumas medidas (não mostradas aqui) da curva inteira com menos estatística e observamos a simetria esperada. Outro cuidado que tivemos foi o de medir os pontos próximos a $\psi = 0^\circ$ com maior estatística. Isso foi feito, porque esses pontos são mais importantes na definição de estruturas na curva, enquanto que os pontos próximos do caso planar puro ou aleatório tendem a estabilizar, conforme o esperado. Finalmente, obtivemos os valores correspondentes aos casos aleatório e planar puro para efeitos de normalização. Eles foram obtidos nos mesmos ângulos usados para obter a normalização do Si.

Para mensurar o efeito do feixe de análise de próton sobre a cristalinidade do Si, adquirimos espectros de RBS antes e depois da análise por NRA. Na Fig. 3.1.5, temos espectros de RBS para distintas situações. Temos um espectro tomado quando o feixe incidente não está alinhado com nenhuma direção cristalográfica da amostra recristalizada (“espectro aleatório”) para o caso de canalização no eixo $\langle 100 \rangle$ de um alvo de Si virgem (para referência), da amostra após o processo de EFS e após a análise por NRA. Comparando os espectros canalizados e o valor do χ_{\min} da amostra (após o processo de EFS) com aquele correspondente a um Si virgem, podemos ver a boa qualidade da recristalização. O valor do χ_{\min} após o tratamento térmico é de 6,8%. Também vemos que os dois espectros são basicamente idênticos para a região de interesse, ou seja, em torno de 2000 Å. Para a amostra após a medida por NRA, obtivemos $\chi_{\min} \approx 10\%$, o que assegura que a qualidade cristalina da amostra não foi significativamente afetada no transcorrer da medida.

Utilizamos a Eq. (2.6.3) para conversão da energia detectada para a profundidade do evento de retroespalhamento. O poder de freamento para o caso não alinhado é obtido através do programa SRIM (versão 2003) [64 e 65] e vale $\left(\frac{dE}{dx}\right) \approx 7,6 \text{ eV/Å}$ para $E_R = 350 \text{ keV}$. Entretanto, o poder de freamento para o caso de íons incidindo em condição canalizada não pode ser obtido dessa forma, pois esse considera um alvo amorfo. Em termos de medidas experimentais, também não há um valor medido, mas fizemos uma extrapolação dos valores obtidos por Cembali et al. [81] no intervalo (80–300) keV.

Assim, temos $\left(\frac{dE}{dx}\right) \approx 5 \text{ eV/\AA}$ (para $E_0 = 350 \text{ keV}$), no caso de canalização no eixo $\langle 100 \rangle$.

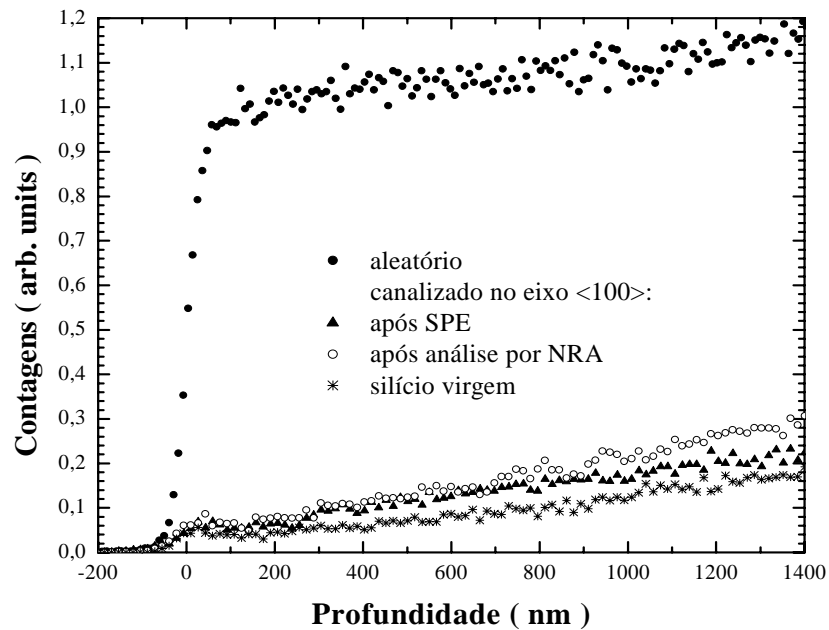


Fig. 3.1.5 – Espectro de RBS obtido com H^+ incidindo em Si à 350 keV para incidências não-alinhada e alinhadas com o eixo $\langle 100 \rangle$ para amostras virgem, pós-EFS e após a análise de NRA para detecção de F.

3.2 Simulação do sítio através do programa CASSIS

Com os resultados obtidos, tratamos de descobrir a posição reticular dos átomos de F em Si através do programa de simulação CASSIS (descrito na Seção 2.7). Para isso, consideramos o perfil em profundidade do F constante, o que é uma aproximação bastante boa para a região de interesse, conforme visto na Fig. 3.1.3. A seção de choque em função

da energia foi obtida com o valor de Γ , E_R e σ (na ressonância) através da Eq. (2.6.1). Obtivemos os resultados correspondentes a uma região desde a superfície (onde a seção de choque é pequena) até uma profundidade de 2400 Å. Esse intervalo foi escolhido porque inclui apenas a região com uma concentração considerável de F e também inclui a região correspondente à largura Γ da reação.

Para o poder de freamento, utilizamos $\left(\frac{dE}{dx}\right) \approx 5 \text{ eV/Å}$, o qual foi obtido através da extrapolação dos valores de Cembali et al. [81] no intervalo (80–300) keV. A priori, esse valor é diferente para diferentes canais, já que o canal $\langle 110 \rangle$ é o mais largo (menor poder de freamento) e o canal $\langle 211 \rangle$ é o mais estreito (maior poder de freamento) entre os canais estudados. Acreditamos que essa diferença não deve ser muito grande nessa região de energia, devido à mesma tendência apresentada em [81] para os canais $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. Para o caso de canalização planar, não existem valores na literatura e, por isso, usamos o mesmo valor acima. O poder de freamento também não deve mudar radicalmente para essa condição. Para reproduzir a dependência angular da probabilidade de retroespalhamento do Si, foi suficiente simular a incidência de 50.000 íons por ponto. Entretanto, como dito anteriormente, uma limitação da reação usada é a baixa seção de choque. Dessa forma, foi necessário simular a incidência de 5.000.000 de íons para cada ângulo de uma determinada medida. Com isso, obtivemos uma dependência angular da probabilidade de reação nuclear bastante simétrica e, por questões de estética, fizemos a média dos valores positivos com os negativos, usando esse resultado. O passo utilizado foi de $0,1^\circ$ para as simulações axiais, $0,05^\circ$ para o plano $\{100\}$ e $0,06^\circ$ para o plano $\{110\}$. A divergência usada para o feixe foi igual à experimental.

As simulações foram realizadas com $u_{thF} = 0,1 \text{ \AA}$ e $u_{thSi} = 0,07 \text{ \AA}$. O valor para a amplitude de vibração térmica unidimensional do Si é conhecido da teoria de Debye. A possível dúvida que pode surgir nos resultados por causa de diferentes combinações de r_x (Fig. 2.5.5) e amplitude de vibração térmica (conforme discutido no final da Seç. 2.5) não ocorre. Os resultados da simulação são fracamente dependentes de u_{thF} e obtivemos simulações aceitáveis para $u_{thF} < 0,2 \text{ \AA}$. Porém, os resultados com $u_{thF} = 0,1 \text{ \AA}$ simulam melhor as medidas.

CAPÍTULO 4

Resultados e discussões

As medidas da dependência angular da probabilidade de reação nuclear em torno dos eixos $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ e $\langle 211 \rangle$ bem como nos planos $\{100\}$ e $\{110\}$ estão ilustradas na Fig. 4.1.

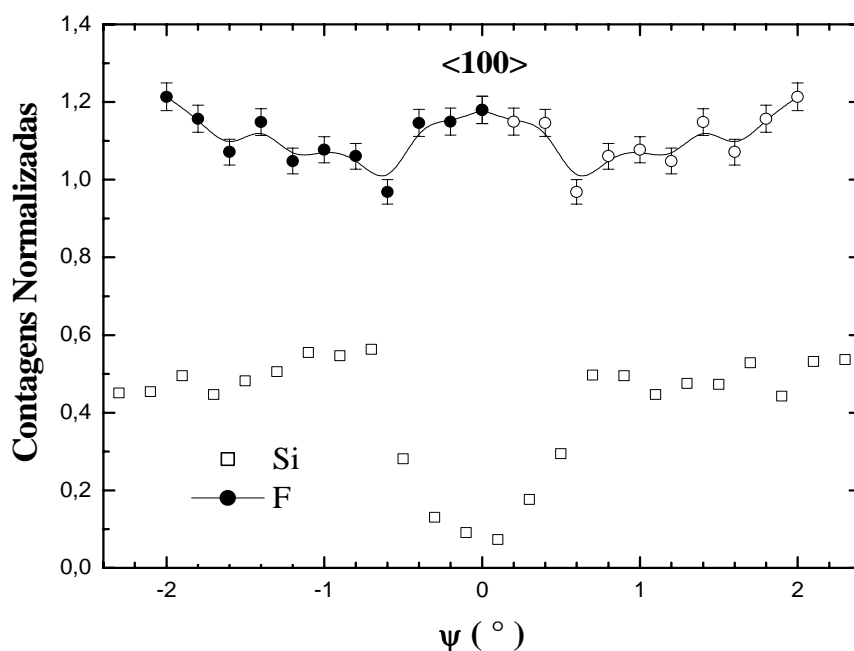


Fig. 4.1(a) - Medida da dependência angular da probabilidade de reação nuclear para determinação da posição reticular de átomos de F em torno do eixo $\langle 100 \rangle$ paralelamente ao plano $\{100\}$. Os círculos cheios referem-se aos pontos medidos para o F, enquanto que os correspondentes símbolos vazios foram obtidos por reflexão desses em relação a $\psi = 0^{\circ}$. Os quadrados são os pontos medidos para o Si. A linha serve apenas para guiar os olhos.

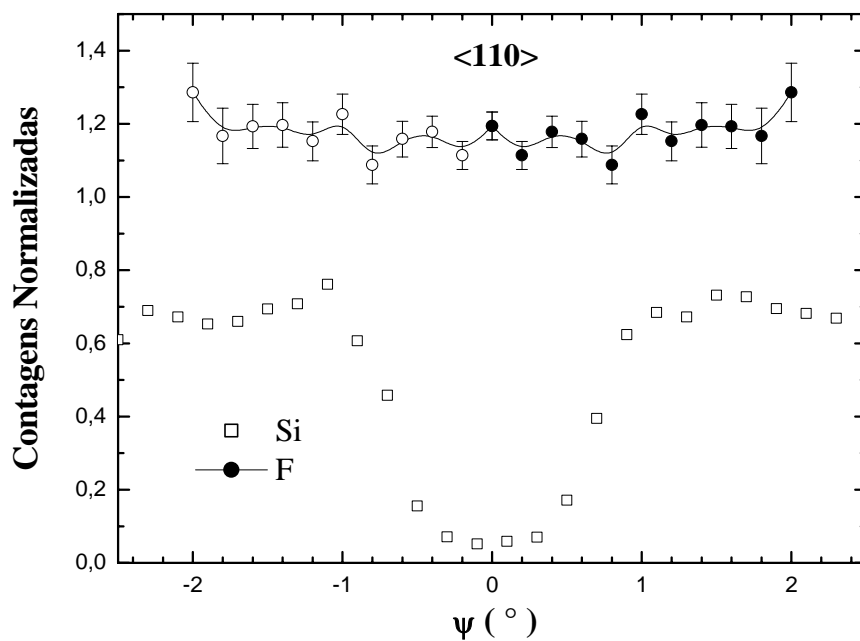


Fig. 4.1(b) - Medida da dependência angular da probabilidade de reação nuclear para determinação da posição reticular de átomos de F em torno do eixo $\langle 110 \rangle$ paralelamente ao plano $\{100\}$. Os círculos cheios referem-se aos pontos medidos para o F, enquanto que os correspondentes símbolos vazios foram obtidos por reflexão desses em relação a $\psi = 0^{\circ}$. Os quadrados são os pontos medidos para o Si. A linha serve apenas para guiar os olhos.

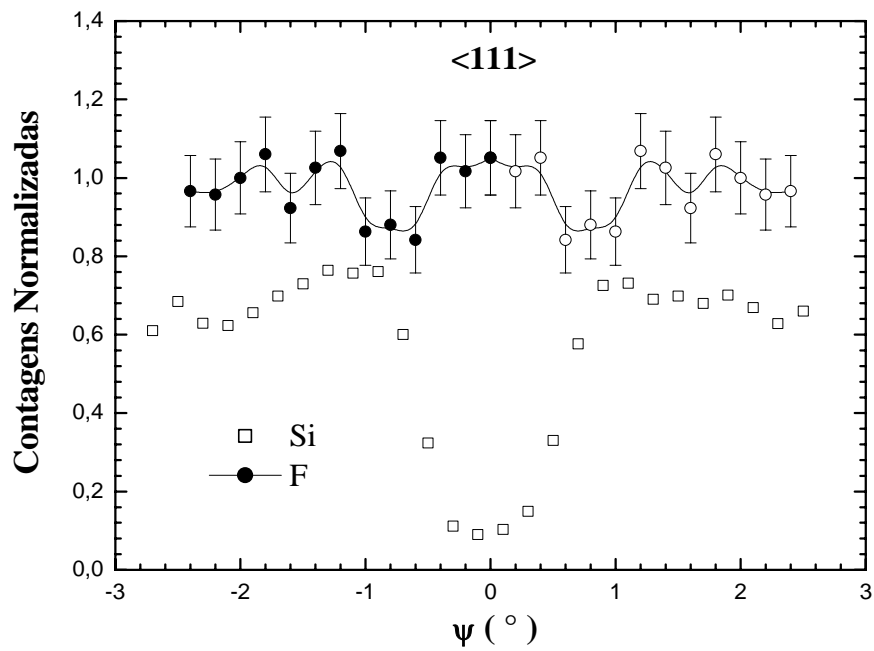


Fig. 4.1(c) - Medida da dependência angular da probabilidade de reação nuclear para determinação da posição reticular de átomos de F em torno do eixo $\langle 111 \rangle$ paralelamente ao plano $\{110\}$. Os círculos cheios referem-se aos pontos medidos para o F, enquanto que os correspondentes símbolos vazios foram obtidos por reflexão desses em relação a $\psi = 0^\circ$. Os quadrados são os pontos medidos para o Si. A linha serve apenas para guiar os olhos.

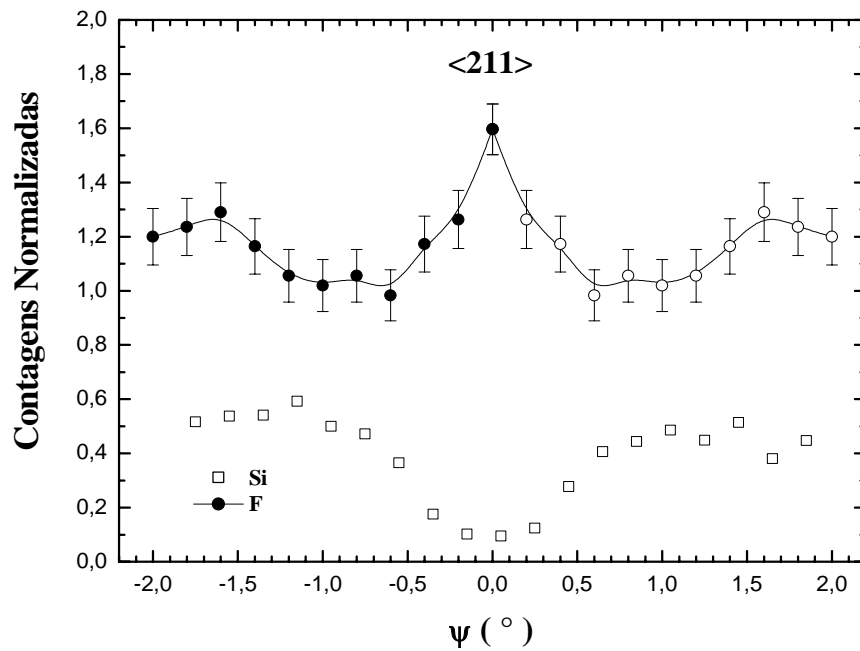


Fig. 4.1(d) - Medida da dependência angular da probabilidade de reação nuclear para determinação da posição reticular de átomos de F em torno do eixo $\langle 211 \rangle$ paralelamente ao plano $\{110\}$. Os círculos cheios referem-se aos pontos medidos para o F, enquanto que os correspondentes símbolos vazios foram obtidos por reflexão desses em relação a $\psi = 0^\circ$. Os quadrados são os pontos medidos para o Si. A linha serve apenas para guiar os olhos.

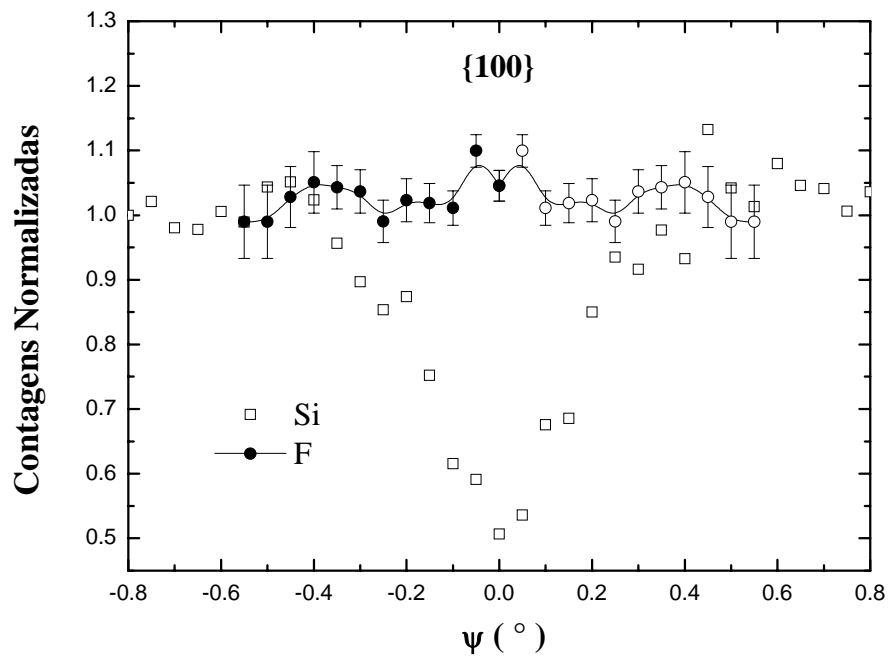


Fig. 4.1(e) - Medida da dependência angular da probabilidade de reação nuclear para determinação da posição reticular de átomos de F em torno do plano {100}. Os círculos cheios referem-se aos pontos medidos para o F, enquanto que os correspondentes símbolos vazios foram obtidos por reflexão desses em relação a $\psi = 0^\circ$. Os quadrados são os pontos medidos para o Si. A linha serve apenas para guiar os olhos.

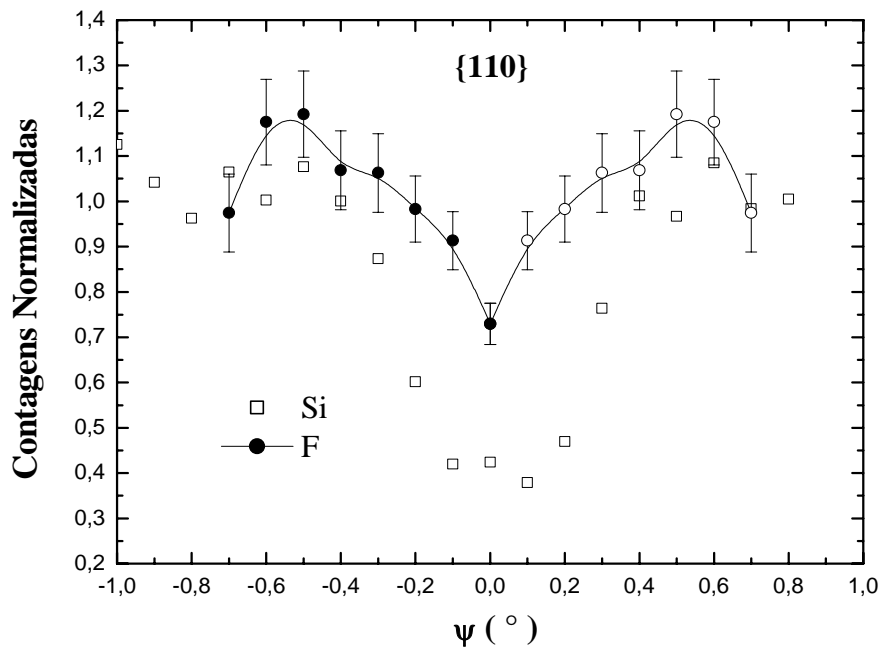


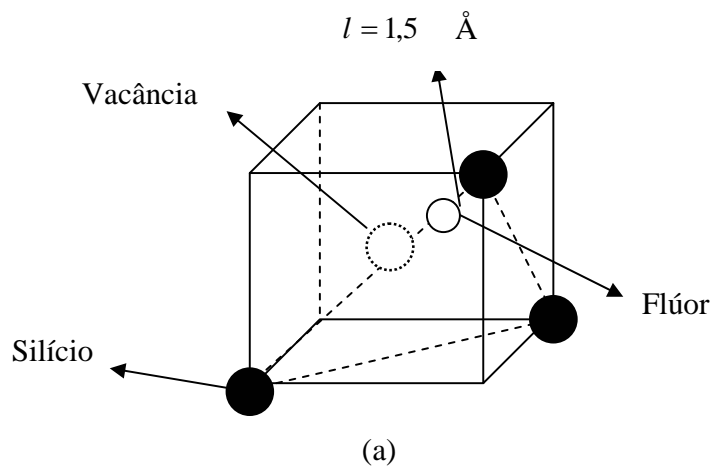
Fig. 4.1(f) - Medida da dependência angular da probabilidade de reação nuclear para determinação da posição reticular de átomos de F em torno do plano {110}. Os círculos cheios referem-se aos pontos medidos para o F, enquanto que os correspondentes símbolos vazios foram obtidos por reflexão desses em relação a $\psi = 0^\circ$. Os quadrados são os pontos medidos para o Si. A linha serve apenas para guiar os olhos.

Dos resultados obtidos experimentalmente, a primeira informação que se pode inferir é que o F não esteja inteiramente substitucional. O sítio a ser simulado deve ser um dos sítios intersticiais. Os sítios tetraédrico e hexagonal são de grande simetria, possuindo curvas bastante características. Então, esses sítios sozinhos claramente não estão de acordo com os resultados medidos. Entretanto, por ora, não podemos descartar a sua presença simultânea com outros sítios. Os sítios BC e *split* possuem curvas da dependência angular

da probabilidade de colisão com baixo parâmetro de impacto que podem ser compatíveis com os resultados axiais medidos. Essas características claramente não estão de acordo com os resultados experimentais, mas uma combinação deles pode dar o resultado desejado.

Tentamos várias possibilidades (sítio C, AB, BC, *split* <100>, *split* <110> e *split* <111> para diferentes distâncias l entre Si e F) e verificamos que o F não se encontra em apenas um sítio. Para reproduzir os resultados medidos para as 6 medidas da dependência angular da probabilidade de reação nuclear, é necessária uma combinação de 2 ou mais sítios.

Vemos que os sítios *split* <110> e *split* <111> são idênticos àqueles propostos por Hirose et al. [49] (estrutura planar e estrutura 3D, respectivamente). Na Fig. 4.2, temos em tracejado a estrutura proposta (Fig. 1.4.1). Olhando apenas para o F e o Si mais próximo, vemos a estrutura *split* da Fig. 2.5.3. Note que aqui temos o F na forma de um complexo FV.



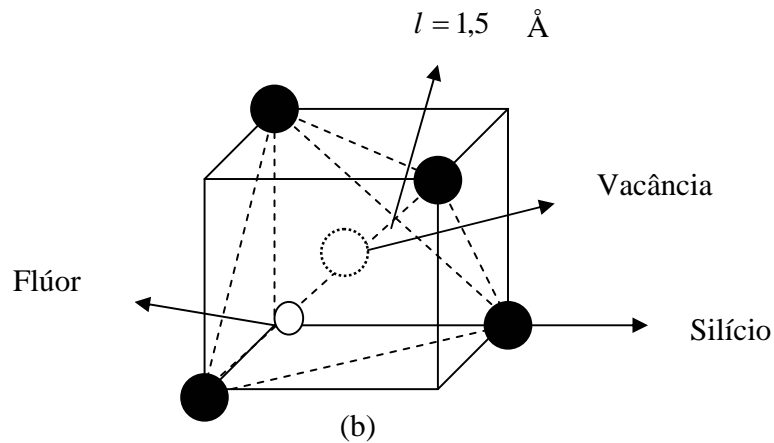


Fig. 4.2 – Célula convencional do Si com o átomo de F em branco e de Si em preto. O círculo pontilhado representa uma vacância. Em tracejado temos a estrutura encontrada por Hirose et al. [49]. Comparação do: (a) sítio *split* <110> com a estrutura planar e (b) sítio *split* <111> com a estrutura 3D, ambas correspondentes à proposta teórica.

A combinação de sítios $(50 \pm 10)\%$ *split* <110> + $(50 \pm 10)\%$ *split* <111> com $l = (1,5 \pm 0,2)$ Å para ambos, reproduz bem as medidas experimentais. A Fig. 4.3 mostra os resultados dessa simulação juntamente com os resultados experimentais.

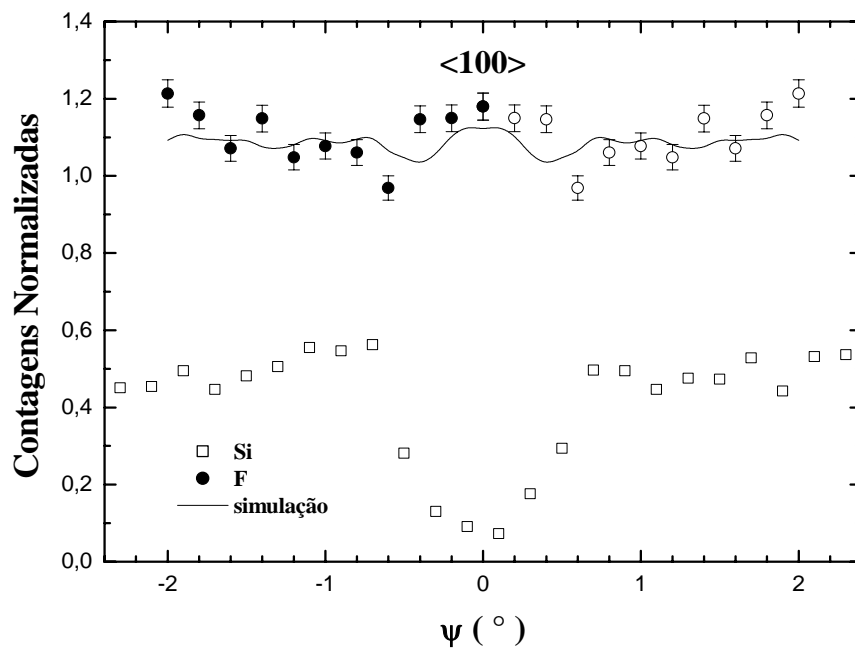


Fig. 4.3(a) - Simulação da combinação $(50 \pm 10)\%$ *split* $\langle 110 \rangle$ + $(50 \pm 10)\%$ *split* $\langle 111 \rangle$ com $l = (1,5 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no eixo $\langle 100 \rangle$ paralelo ao plano $\{100\}$ (linha cheia).

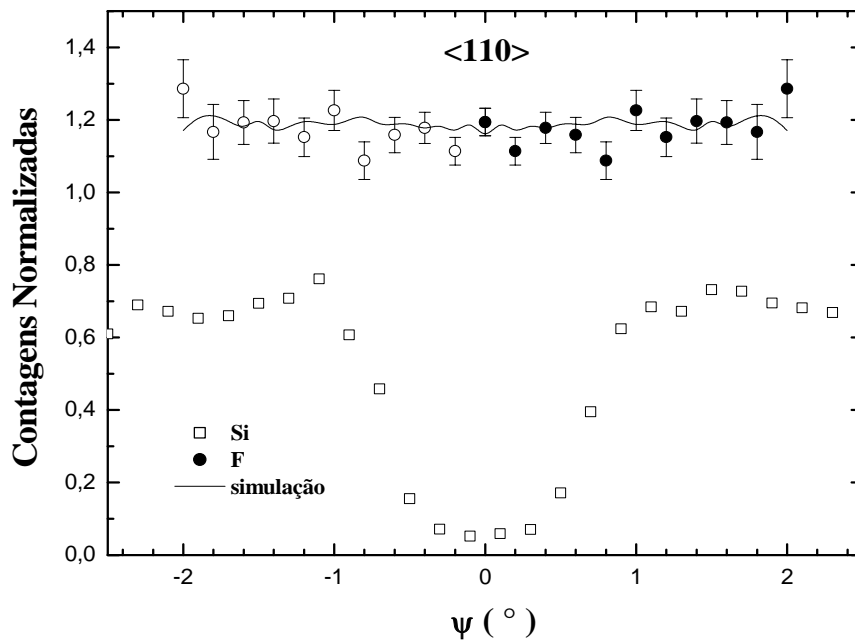


Fig. 4.3(b) - Simulação da combinação $(50 \pm 10)\%$ *split* $\langle 110 \rangle$ + $(50 \pm 10)\%$ *split* $\langle 111 \rangle$ com $l = (1,5 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no eixo $\langle 110 \rangle$ paralelo ao plano $\{100\}$ (linha cheia).

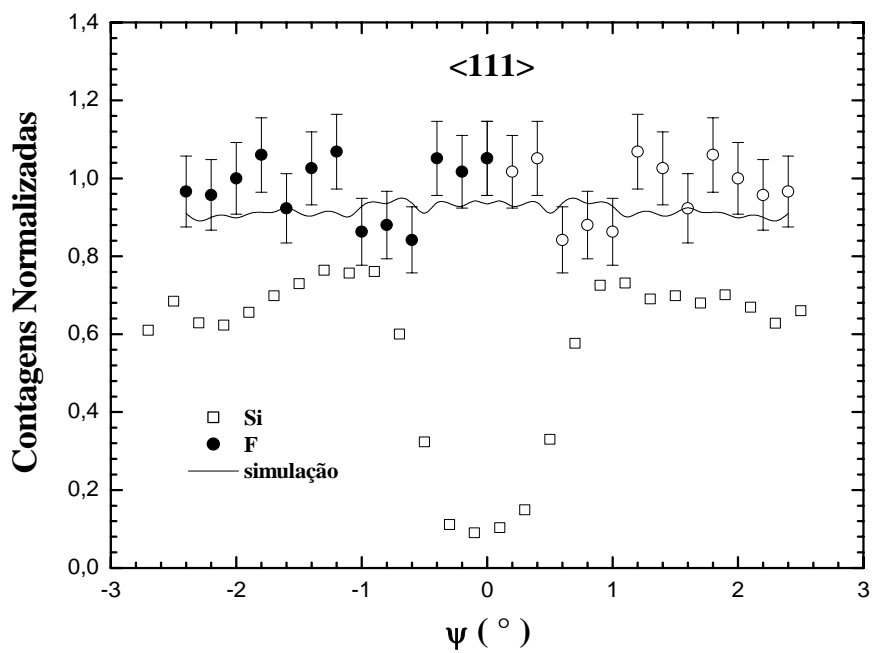


Fig. 4.3(c) - Simulação da combinação $(50 \pm 10)\%$ *split* $\langle 110 \rangle$ + $(50 \pm 10)\%$ *split* $\langle 111 \rangle$ com $l = (1,5 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no eixo $\langle 111 \rangle$ paralelo ao plano $\{110\}$ (linha cheia).

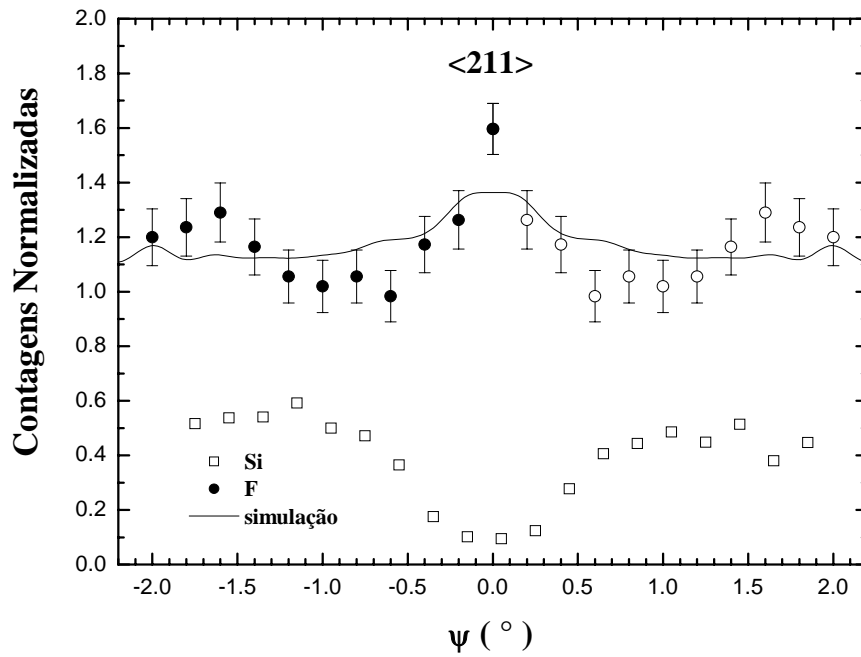


Fig. 4.3(d) - Simulação da combinação $(50 \pm 10)\%$ *split* $\langle 110 \rangle$ + $(50 \pm 10)\%$ *split* $\langle 111 \rangle$ com $l = (1,5 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no eixo $\langle 211 \rangle$ paralelo ao plano $\{110\}$ (linha cheia).

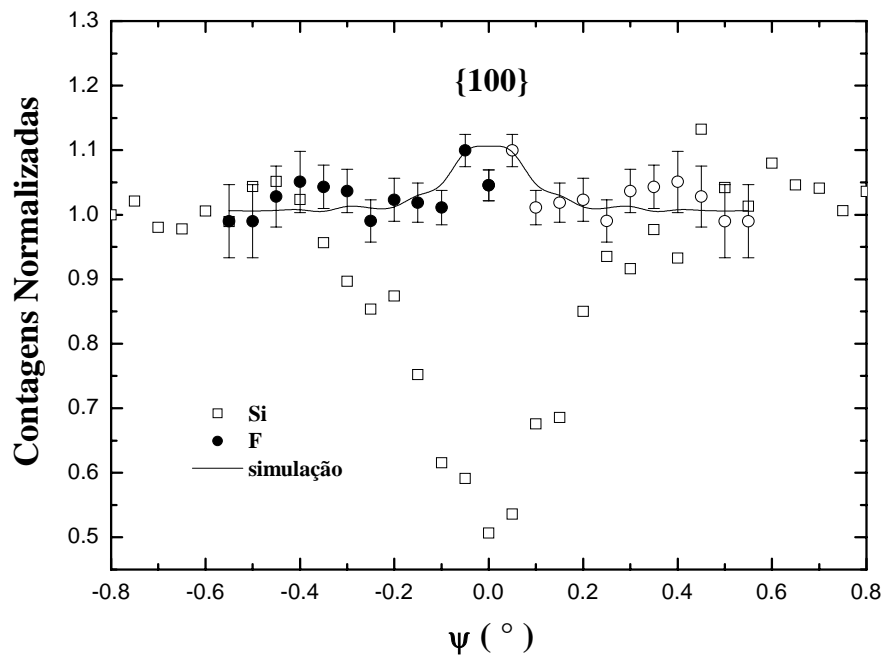


Fig. 4.3(e) - Simulação da combinação $(50 \pm 10)\%$ *split* $\langle 110 \rangle$ + $(50 \pm 10)\%$ *split* $\langle 111 \rangle$ com $l = (1,5 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no plano {100} (linha cheia).

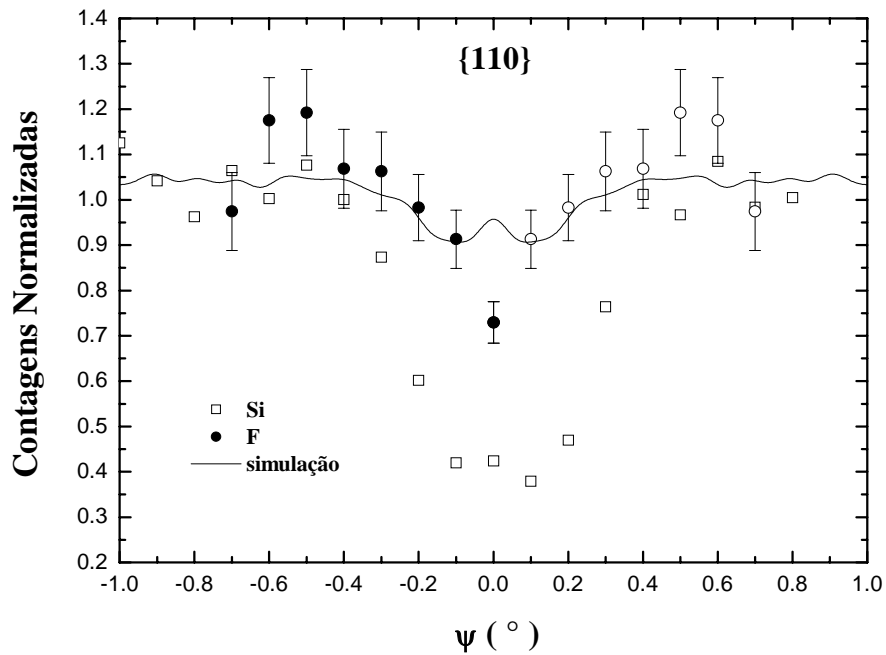


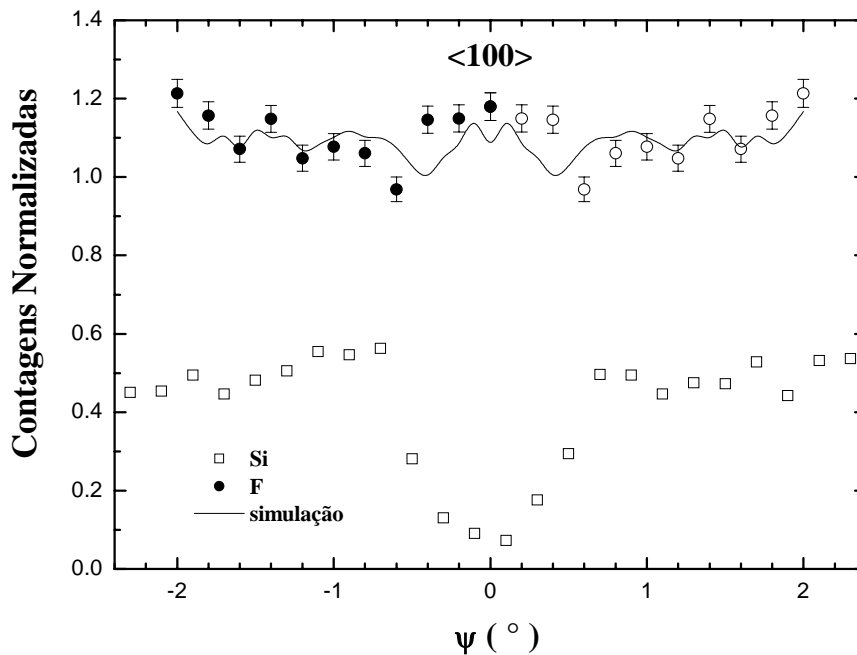
Fig. 4.3(f) - Simulação da combinação $(50 \pm 10)\%$ *split* $\langle 110 \rangle$ + $(50 \pm 10)\%$ *split* $\langle 111 \rangle$ com $l = (1,5 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no plano {110} (linha cheia).

O valor de l que otimiza os resultados da simulação é igual àquele calculado por Hirose et al. [49], o qual produz uma minimização da energia do F. Além disso, os cálculos apontam para uma diferença energética de 0,012 eV entre os dois complexos, que é baixa para $T = 820^\circ\text{C}$. Assim, os dois sítios são praticamente equiprováveis. Isso está de acordo com aquilo que obtivemos. Na simulação, as vacâncias não são consideradas por não influenciarem no valor obtido da contagem normalizada ou probabilidade de reação nuclear. As vacâncias influenciam apenas no potencial médio em que o feixe de prótons

está sujeito, porém a técnica usada não é sensível o suficiente para perceber essa diferença. Portanto, os resultados desse trabalho são consistentes com aqueles de Hirose et al. [49].

Foram simulados também os complexos propostos por Diebel et al. [50] e por Lopez et al. [53], conforme discutidos na Seção 1.4. Os resultados obtidos não estão de acordo com as nossas medidas.

Entretanto, existe uma outra combinação de sítios que reproduz igualmente bem os resultados. Essa outra configuração não foi ainda obtida por cálculos teóricos. Ela consiste de $(60 \pm 10)\%$ sítio BC + $(40 \pm 10)\%$ *split* $\langle 100 \rangle$ com $l = (0,9 \pm 0,2)$ Å. Na Fig. 4.4 vemos esses resultados.



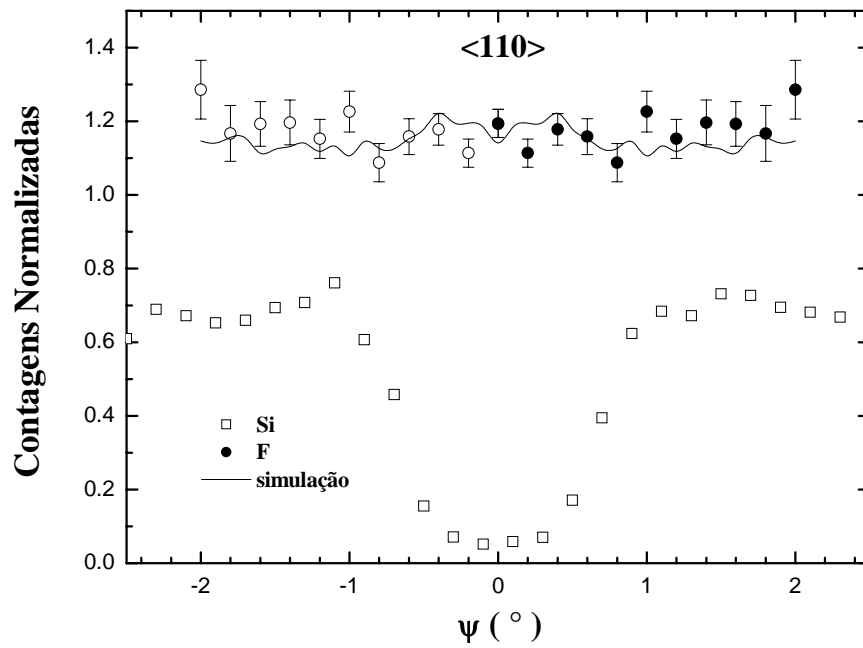


Fig. 4.4(b) - Simulação da combinação $(60 \pm 10)\%$ sítio BC + $(40 \pm 10)\%$ *split* $\langle 100 \rangle$ com $l = (0,9 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no eixo $\langle 110 \rangle$ paralelo ao plano $\{100\}$ (linha cheia).

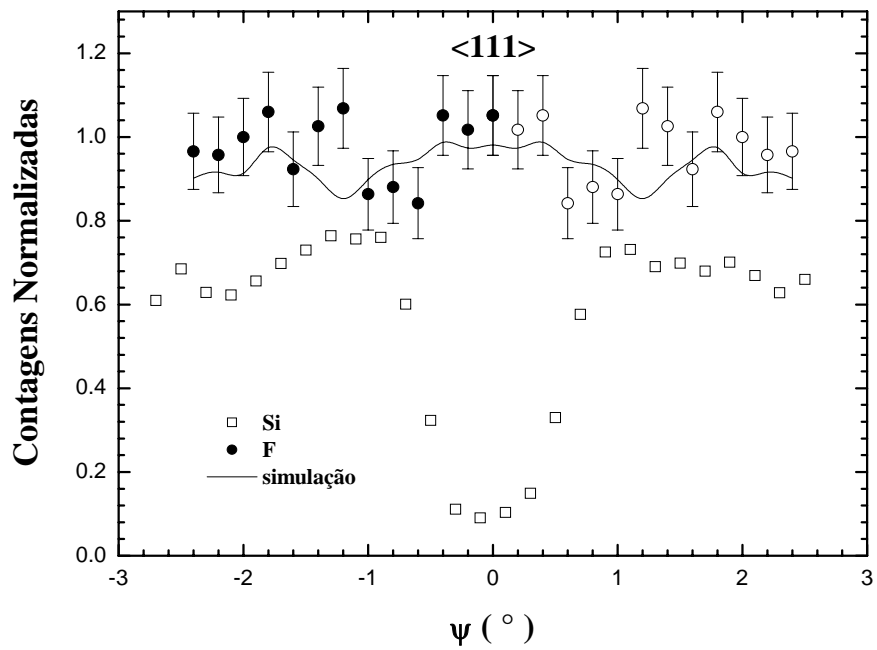


Fig. 4.4(c) - Simulação da combinação $(60 \pm 10)\%$ sítio BC + $(40 \pm 10)\%$ *split* $\langle 100 \rangle$ com $l = (0,9 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no eixo $\langle 111 \rangle$ paralelo ao plano $\{110\}$ (linha cheia).

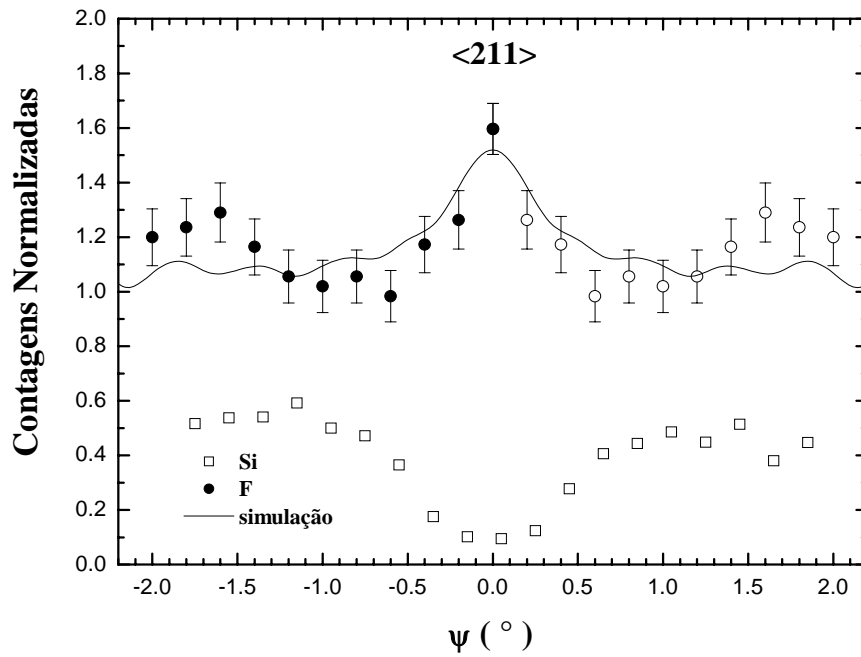


Fig. 4.4(d) - Simulação da combinação $(60 \pm 10)\%$ sítio BC + $(40 \pm 10)\%$ *split* $\langle 100 \rangle$ com $l = (0,9 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no eixo $\langle 211 \rangle$ paralelo ao plano $\{110\}$ (linha cheia).

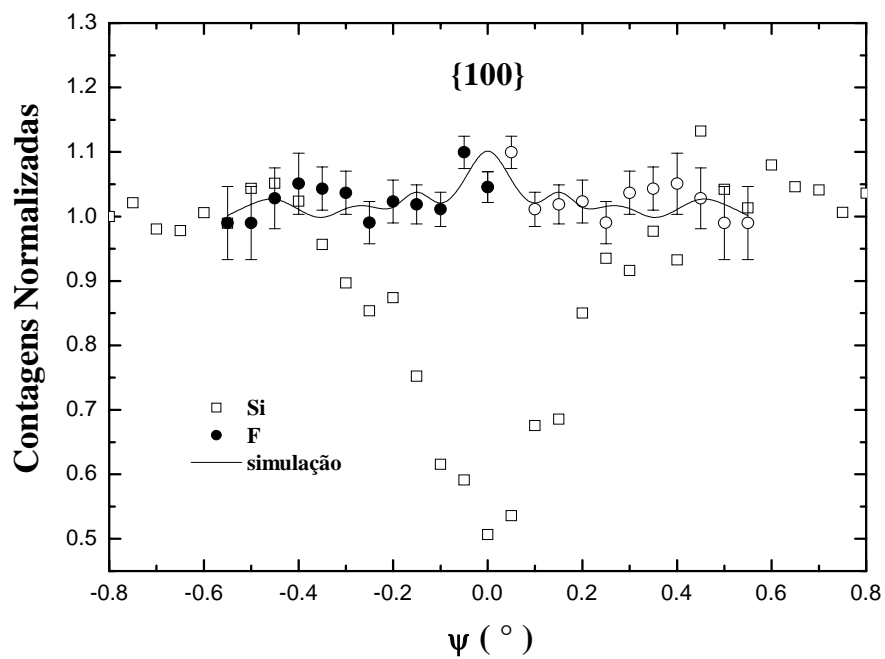


Fig. 4.4(e) - Simulação da combinação $(60 \pm 10)\%$ sítio BC + $(40 \pm 10)\%$ *split* $\langle 100 \rangle$ com $l = (0,9 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no plano $\{100\}$ (linha cheia).

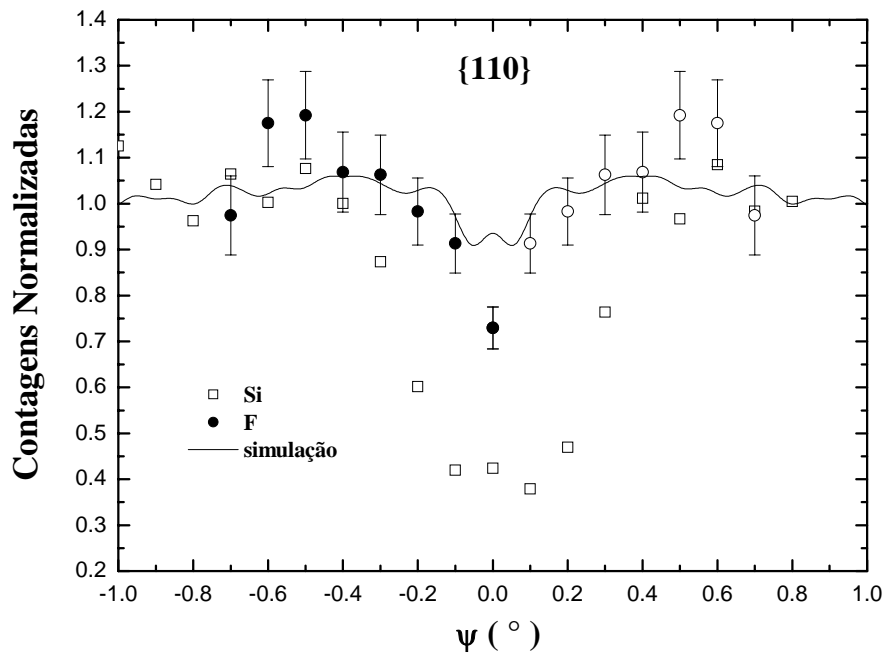


Fig. 4.4(f) - Simulação da combinação $(60 \pm 10)\%$ sítio BC + $(40 \pm 10)\%$ *split* $\langle 100 \rangle$ com $l = (0,9 \pm 0,2)$ Å para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear no plano $\{110\}$ (linha cheia).

A combinação acima, que também é consistente com a presença de complexos F-V (pois, como dito anteriormente, as vacâncias não são consideradas na simulação por não influenciarem na medida da reação) ainda não foi obtida por cálculos de primeiros princípios. É possível que essa configuração seja mais favorável energeticamente, bem como esse resultado pode não fazer sentido (do ponto de vista energético). Para isso, são necessários cálculos teóricos explorando essa situação.

Tentamos diversas outras combinações entre os sítios *split* $\langle 100 \rangle$, *split* $\langle 110 \rangle$, *split* $\langle 111 \rangle$ e BC diferentes daquelas mostradas. Os resultados, apesar de não poderem ser descartados, possuem um acordo pior do que os mostrados acima.

As combinações simuladas reproduzem de forma bastante satisfatória os resultados medidos, possuindo acordo em vários ângulos. As discrepâncias são pequenas. Como vemos, existem duas combinações que são igualmente satisfatórias. Quando dois sítios produzem medidas iguais da dependência angular da probabilidade de colisão com b pequeno em torno de uma dada direção cristalina, devemos recorrer a outra(s) direção(ões), para distingüir entre esses dois sítios. Entretanto, todas as direções de grande simetria foram medidas, com exceção do plano $\{111\}$. Esse plano não pode ser medido com uma amostra de Si crescida na direção $\langle 100 \rangle$, pois, para isso, seria necessária uma variação simultânea de Y e Z . Para medir esse plano, seria preciso uma amostra de Si crescida ao longo da direção $\langle 111 \rangle$. Entretanto, evitamos fazer essa medida para não mudar as condições experimentais iniciais. Os outros canais existentes são secundários, ou seja, χ_{\min} é grande, de forma que a análise por canalização de íons começa a não fazer mais sentido nesses casos. Então, através da técnica que usamos, não podemos distingüir qual combinação é a verdadeira. Esse é um caso em que a técnica atinge seu limite, gerando resultados ambivalentes. Ainda assim, é o melhor que pode ser feito experimentalmente a respeito desse assunto.

Para a simulação, uma fonte de erro importante foi a seção de choque da reação utilizada. Existem controvérsias na literatura a respeito dos valores de σ (na energia da ressonância usada) e de Γ . Utilizamos os valores medidos mais recentes [79]. O valor da amplitude de vibração térmica unidimensional para os átomos de F, u_{thF} , que não

conhecemos exatamente, não tem muita importância nos resultados porque esses são aceitáveis para um grande intervalo de u_{ihF} , conforme discutido anteriormente. Uma outra possível fonte de erro, no caso dos resultados da dependência angular da probabilidade de reação nuclear em torno de direções planares e da direção axial $\langle 211 \rangle$, surgiu na conversão da seção de choque em função da energia para a seção de choque em função da profundidade. O motivo é que o poder de freamento de H em Si, para direções planares não é conhecido. Esse valor não foi medido e consideramos igual ao valor obtido nas direções $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. Um erro desse tipo poderia influenciar no resultado, porque a distribuição de partículas simulada seria diferente da real. A principal dificuldade encontrada foi a ausência de estruturas características nas curvas da dependência angular da probabilidade de reação nuclear, sendo necessário avaliar diversas possibilidades para diferentes combinações dos parâmetros u_{ihF} e l e da porcentagem presente de cada sítio.

CAPÍTULO 5

Conclusões

Este trabalho teve como objetivo a determinação da posição de átomos de F na estrutura cristalina do Si. Um dos interesses é auxiliar na determinação do mecanismo de redução do aumento transitório da difusão (ATD) do B em Si pelo F. Realizamos este estudo após o processo de Epitaxia de Fase Sólida (EFS).

Com esse intuito, utilizamos as técnicas de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford em condição de canalização iônica e de Análise por Reação Nuclear (NRA), para medir a dependência angular da probabilidade de colisão com baixo b da matriz e da impureza. O programa de simulação computacional chamado Simulação Adaptada de Canalização de Íons Rápidos em Sólidos (CASSIS) foi empregado para identificar a posição reticular dos átomos de F em Si.

Qualitativamente, vê-se que o F ocupa uma posição intersticial. Como as curvas da dependência angular da probabilidade de reação nuclear não possuem formas bastante características, o F não se encontra em apenas um sítio, mas em uma combinação de sítios. Portanto, esse é um caso em que, em particular, a análise por canalização de íons torna-se de difícil interpretação. Ainda assim, essa é a técnica mais adequada para esse tipo de estudo.

Vimos que existem duas combinações de sítios que reproduzem os resultados obtidos experimentalmente. Uma delas, a configuração $(50 \pm 10)\%$ *split* $\langle 110 \rangle + (50 \pm$

10)% *split* <111> com $l = (1,5 \pm 0,2)$ Å, é a mesma combinação proposta por Hirose et al. [49] para o caso pós-EFS.

Porém, uma outra combinação de sítios também está de acordo com os resultados medidos. Ela consiste de $(60 \pm 10)\%$ sítio BC + $(40 \pm 10)\%$ *split* <100> com $l = (0,9 \pm 0,2)$ Å. Essa configuração ainda não foi proposta na literatura. Entretanto, ela não pode ser descartada por ora. É necessário algum tipo de estudo teórico que investigue a viabilidade energética dessa configuração.

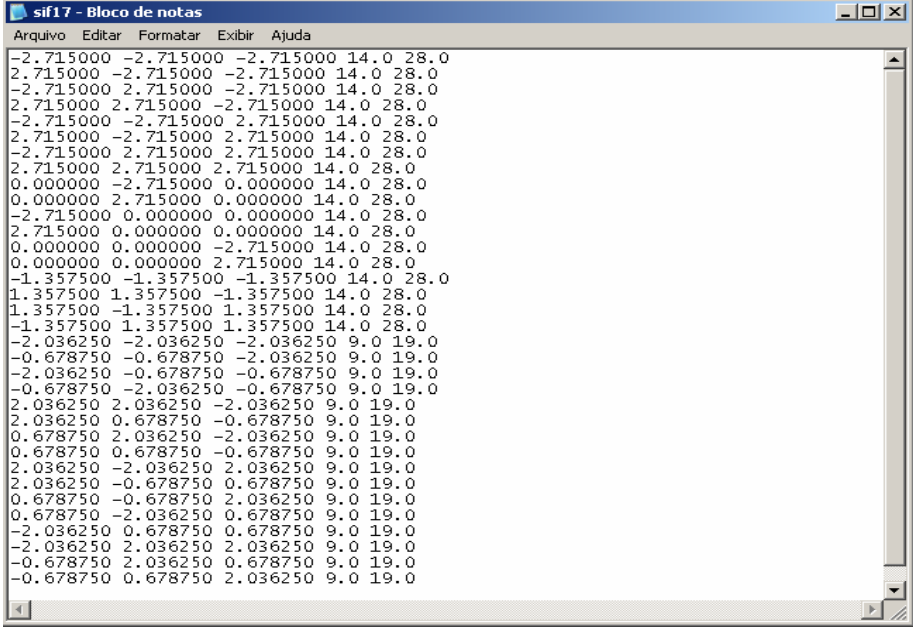
Vemos que é necessário continuar este trabalho realizando o mesmo tipo de medida após o F ter atuado para reduzir o aumento transitório da difusão (ATD) do B em Si.

Apêndice A

O Programa CASSIS

Na Seq. 2.7 apresentamos as idéias básicas do programa de simulação computacional CASSIS [10]. Neste apêndice, com o intuito de facilitar o uso do programa para futuros usuários, apresentaremos um exemplo de simulação computacional da probabilidade de reação nuclear como função de ψ para uma determinada direção cristalina. Mostraremos a simulação referente a átomos de F em Si ocupando o sítio BC para o eixo $\langle 110 \rangle$ sobre o plano $\{100\}$.

O programa CASSIS está escrito na linguagem “C++ Builder 6.0”. Em um dos arquivos de entrada, é informada a posição dos átomos da matriz e da impureza (veja a Fig. A.1).

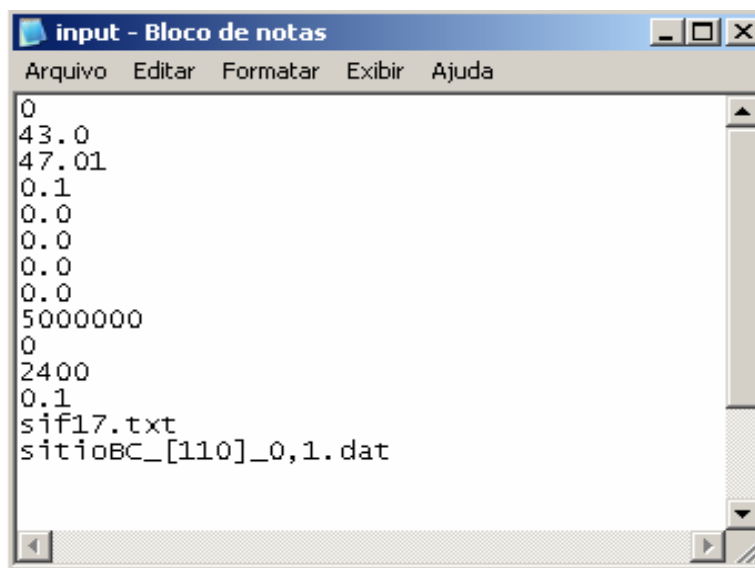


```
sif17 - Bloco de notas
Arquivo  Editar  Formatar  Exibir  Ajuda
-2.715000 -2.715000 -2.715000 14.0 28.0
2.715000 -2.715000 -2.715000 14.0 28.0
-2.715000 2.715000 -2.715000 14.0 28.0
2.715000 2.715000 -2.715000 14.0 28.0
-2.715000 -2.715000 2.715000 14.0 28.0
2.715000 -2.715000 2.715000 14.0 28.0
-2.715000 2.715000 2.715000 14.0 28.0
2.715000 2.715000 2.715000 14.0 28.0
0.000000 -2.715000 0.000000 14.0 28.0
0.000000 2.715000 0.000000 14.0 28.0
-2.715000 0.000000 0.000000 14.0 28.0
2.715000 0.000000 0.000000 14.0 28.0
0.000000 0.000000 -2.715000 14.0 28.0
0.000000 0.000000 2.715000 14.0 28.0
-1.357500 -1.357500 -1.357500 14.0 28.0
1.357500 1.357500 -1.357500 14.0 28.0
1.357500 -1.357500 1.357500 14.0 28.0
-1.357500 1.357500 1.357500 14.0 28.0
-2.036250 -2.036250 -2.036250 9.0 19.0
-0.678750 -0.678750 -2.036250 9.0 19.0
-2.036250 -0.678750 -0.678750 9.0 19.0
-0.678750 -2.036250 -0.678750 9.0 19.0
2.036250 2.036250 -2.036250 9.0 19.0
2.036250 0.678750 -0.678750 9.0 19.0
0.678750 2.036250 -2.036250 9.0 19.0
0.678750 0.678750 -0.678750 9.0 19.0
2.036250 -2.036250 2.036250 9.0 19.0
2.036250 -0.678750 0.678750 9.0 19.0
0.678750 -0.678750 2.036250 9.0 19.0
0.678750 -2.036250 0.678750 9.0 19.0
-2.036250 0.678750 0.678750 9.0 19.0
-2.036250 2.036250 2.036250 9.0 19.0
-0.678750 2.036250 0.678750 9.0 19.0
-0.678750 0.678750 2.036250 9.0 19.0
```

Fig. A.1 – Janela de um dos arquivos de entrada do programa CASSIS onde são informadas as coordenadas dos átomos de impureza e da matriz.

Os três primeiros números correspondem às coordenadas x , y e z . As coordenadas da impureza são dadas com relação ao centro da célula convencional do Si, a qual é formada pelas posições dos átomos da matriz informados. O quarto número de uma dada linha é o número atômico e o quinto, a massa atômica. O primeiro conjunto de linhas (mesmo número atômico e massa atômica) corresponde aos átomos da matriz e o segundo, aos átomos da impureza. Lembramos novamente que a posição da impureza é uma proposta, de forma que, em geral, são necessários vários arquivos com diferentes sítios. Nesse caso, temos a impureza no sítio BC, o qual foi explicado na Seção 2.5. É importante notar que temos todas as posições simetricamente equivalentes entre os átomos da matriz nesse sítio.

Grande parte dos parâmetros é informada no arquivo de entrada “input.dat”. Na Fig. A.2 vemos uma janela mostrando esse arquivo.



```
input - Bloco de notas
Arquivo  Editar  Formatar  Exibir  Ajuda
0
43.0
47.01
0.1
0.0
0.0
0.0
0.0
0.0
5000000
0
2400
0.1
sif17.txt
sítioBC_[110]_0,1.dat
```

Fig. A.2 – Arquivo de entrada “input.dat” do programa CASSIS.

O primeiro número do arquivo é um código que informa o tipo de simulação da probabilidade de interação com baixo b como função de ψ para uma determinada direção cristalina. O tipo de simulação é escolhido entre os números 0, 1 ou 2, que significam:

0: possibilidade de variação do ângulo Z e Y (ou de apenas um desses ângulos).

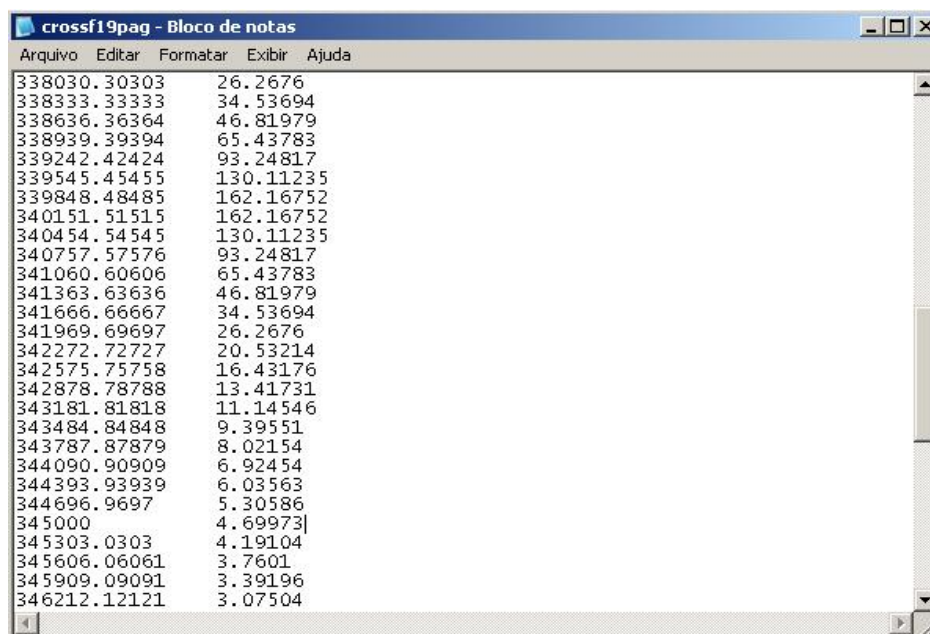
1: para cada ângulo Y , o ângulo Z varia em uma determinada região escolhida pelo simulador. Isso é feito para um intervalo do ângulo Y .

2: variação do ângulo Z e Y simultaneamente. Esse caso diferencia-se do caso 0 porque o valor final de Y é igual ao seu valor inicial, o que não poderia ser feito com o código 0.

O programa considera o cristal crescido na direção $\langle 100 \rangle$ e orientado de forma que se variarmos apenas o ângulo Z estaremos sobre o plano $\{100\}$. Os números 43.0 e 47.01 do exemplo (segunda e terceira linha) são os valores inicial e final do ângulo Z . O mesmo é válido para os valores da quinta e sexta linha para o ângulo Y (nesse caso 0.0 pois é para o eixo $\langle 110 \rangle$ sobre o plano $\{100\}$). O correspondente valor, abaixo desses dois ângulos (linhas 4 e 7), é o passo utilizado para a respectiva variação do ângulo. A oitava linha também refere-se a um passo do ângulo Y , entretanto para o caso de uma simulação do tipo 2 (como a simulação é do tipo 0 esse valor é nulo nesse caso). O número de íons incidentes na simulação é dado na nona linha, onde temos 5.000.000 de íons. O intervalo em profundidade no qual o programa calcula a probabilidade de interação com baixo b em função de ψ é dado em Å e, para esse exemplo, é indicado pelos números 0 e 2400 do arquivo. Depois, temos a amplitude de vibração térmica unidimensional da impureza também em Å. A correspondente vibração térmica para os átomos da matriz, por não ser um parâmetro (conhecida da teoria de Debye), está no código fonte. Na penúltima linha chamamos o arquivo em que está a posição dos átomos da matriz e da impureza. Por

último, informamos o nome do arquivo em que desejamos que os resultados sejam salvos. A cada valor obtido, o arquivo é atualizado com o novo resultado de forma que se, por algum motivo, o programa parar de funcionar, os resultados até então obtidos estão salvos. Outros dados de entrada, como o tipo de íon incidente, energia e divergência do feixe, etc. estão no código fonte pois não foram usados como parâmetros (supostos conhecidos).

A leitura do arquivo que informa a seção de choque como função da energia do íon incidente está no código fonte do programa e não no arquivo “input.dat”. Dessa forma, se quisermos mudar a reação utilizada, é preciso alterar o arquivo com a correspondente seção de choque. Nesse arquivo temos duas colunas, como mostrado na Fig. A.3. A primeira coluna corresponde à energia em eV e a segunda, à seção de choque em mbarn nessa energia.



Energia (eV)	Seção de choque (mbarn)
338030.30303	26.2676
338333.33333	34.53694
338636.36364	46.81979
338939.39394	65.43783
339242.42424	93.24817
339545.45455	130.11235
339848.48485	162.16752
340151.51515	162.16752
340454.54545	130.11235
340757.57576	93.24817
341060.60606	65.43783
341363.63636	46.81979
341666.66667	34.53694
341969.69697	26.2676
342272.72727	20.53214
342575.75758	16.43176
342878.78788	13.41731
343181.81818	11.14546
343484.84848	9.39551
343787.87879	8.02154
344090.90909	6.92454
344393.93939	6.03563
344696.9697	5.30586
345000	4.69973
345303.0303	4.19104
345606.06061	3.7601
345909.09091	3.39196
346212.12121	3.07504

Fig. A.3 – Arquivo onde é informada a seção de choque da reação como função da energia do íon incidente.

O arquivo de saída, em formato “.dat” (mostrado na Fig. A.4), apresenta cinco colunas. A primeira corresponde à etapa do cálculo. Os valores da segunda e terceira coluna correspondem ao ângulo Z e Y respectivamente. A quarta coluna é o valor da probabilidade de retroespalhamento para um dado ψ (ou seja, um dado Z e Y) dos átomos da matriz. A última coluna é o valor da probabilidade de interação com baixo b para os átomos da impureza. Como dito anteriormente, essa pode ser calculada considerando um retroespalhamento (RBS), uma reação nuclear ressonante (NRA) ou produção de raios x (PIXE). Nesse caso, temos a probabilidade de reação nuclear.

Etapa	Y	Z	Probabilidade de retroespalhamento (ψ)	Probabilidade de interação com baixo (b)
1	43.000000	0.000000	5644349.712009	254527.247549
2	43.100000	0.000000	5804150.655909	282007.921007
3	43.200000	0.000000	5919635.566237	271997.578991
4	43.300000	0.000000	6020221.233119	283423.211061
5	43.400000	0.000000	6080303.755686	271007.581292
6	43.500000	0.000000	6173026.634842	249917.942792
7	43.600000	0.000000	6235600.736582	258635.351394
8	43.700000	0.000000	6255166.334552	263125.759579
9	43.800000	0.000000	6187864.865143	241333.486507
10	43.900000	0.000000	5943366.865704	297032.699547
11	44.000000	0.000000	5526278.911434	247612.672270
12	44.100000	0.000000	4935132.184102	268874.037352
13	44.200000	0.000000	3995590.076776	258498.635644
14	44.300000	0.000000	2932943.668868	251239.610253
15	44.400000	0.000000	1897282.407746	273453.079511
16	44.500000	0.000000	1062780.879264	271614.183423
17	44.600000	0.000000	537302.783232	293282.078611
18	44.700000	0.000000	284804.117265	260676.897170
19	44.800000	0.000000	188816.096393	292567.103237
20	44.900000	0.000000	161673.268549	281086.206769
21	45.000000	0.000000	157227.871952	244483.271582
22	45.100000	0.000000	170408.486094	249197.721045
23	45.200000	0.000000	222638.970863	245060.460232
24	45.300000	0.000000	379329.839870	269235.719492
25	45.400000	0.000000	750091.764228	274017.646161
26	45.500000	0.000000	1415703.001736	257651.372369

Fig. A.4 – Arquivo de saída do programa CASSIS.

Com os resultados acima obtidos, pode-se comparar os cálculos com as medidas como na Fig. A.5.

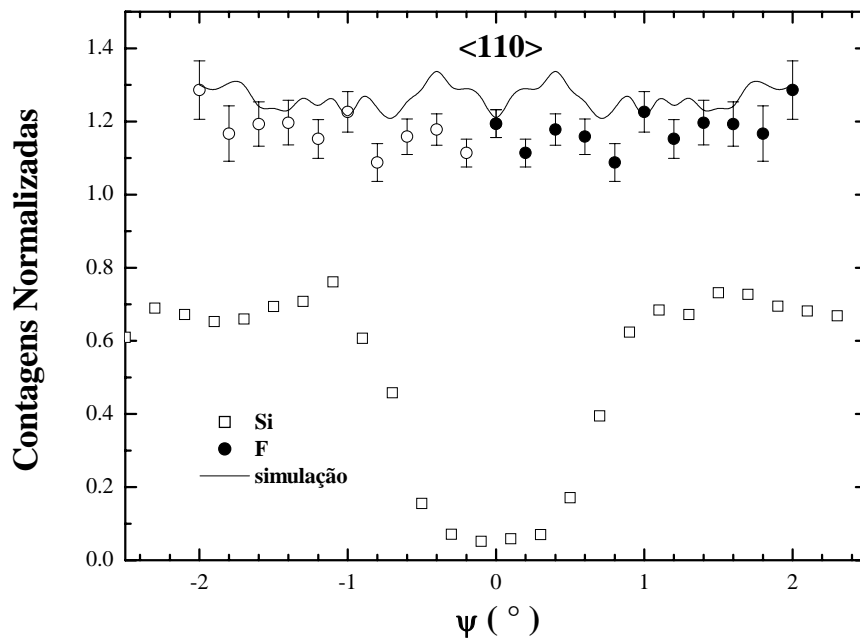


Fig. A.5 – Simulação do sítio BC para a dependência angular da probabilidade de reação nuclear para o eixo $\langle 110 \rangle$ no plano $\{100\}$.

Como já discutido anteriormente no Cap. 4, esse sítio sozinho não simula bem os resultados experimentais, como pode ser visto na Fig. A.5.

Bibliografia

- [1] Sítio da enciclopédia Wikipedia: http://en.wikipedia.org/wiki/Moore's_law
- [2] Sítio do *International Technology Roadmap for Semiconductor* (ITRS): <http://public.itrs.net>
- [3] WILSON, R. G. Boron, fluorine, and carrier profiles for B and BF₂ implants into crystalline and amorphous Si. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 54, n. 12, p. 6879-6889, Dez. 1983.
- [4] DOWNEY, D. F.; CHOW, J. W.; ISHIDA, E.; JONES, K. S. Effect of fluorine on the diffusion in ion implanted Si. *Applied Physics Letters*, New York, v. 73, n. 9, p. 1263-1265, Ago. 1998.
- [5] IMPELLIZZERI, G.; dos SANTOS, J. H. R.; MIRABELLA, S.; PRIOLO, F.; NAPOLITANI, E.; CARNERA, A. Role of fluorine in suppressing boron transient enhanced diffusion in preamorphized Si. *Applied Physics Letters*, New York, v. 84, n. 11, p. 1862-1864, Mar. 2004.
- [6] COWERN, N. E. B.; COLOMBEAU, B.; BENSON, J.; SMITH, J.; LERCH, W.; PAUL, S.; GRAF, T.; CRISTIANO, F.; HEBRAS, X.; BOLZE, D. Mechanisms of B deactivation control by F co-implantation. *Applied Physics Letters*, New York, v. 86, n. 10, p. 101905-1 - 101905-3, Mar. 2005.
- [7] IMPELLIZZERI, G.; dos SANTOS, J. H. R.; MIRABELLA, S.; NAPOLITANI, E.; CARNERA, A.; PRIOLO, F. Interaction between implanted fluorine atoms and point defects in preamorphized silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 230, n. 1-4, p. 220-224, Abr. 2005.
- [8] PI, X. D.; BURROWS, C. P.; COLEMAN, P. G. Fluorine in silicon: diffusion, trapping, and precipitation. *Physical Review Letters*, Melville, v. 90, n. 15, p. 155901-1 - 155901-4, Abr. 2003.

[9] SIMPSON, P. J.; JENEI, Z.; ASOKA-KUMAR, P.; ROBISON, R. R.; LAW, M. E. Observation of fluorine-vacancy complexes in silicon. *Applied Physics Letters*, New York, v. 85, n. 9, p. 1538-1540, Ago. 2004.

[10] KLING, A. CASSIS – a new Monte-Carlo computer program for channeling simulation of RBS, NRA and PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 102, n. 1-4, p. 141-144, Ago. 1995.

[11] SCHEWMON, Paul. Atomic theory of diffusion. In: *Diffusion in Solids*. 2.ed. Pennsylvania : The Minerals, Metals & Materials Society, 1989, cap.2, p. 57-60. 246 p.

[12] BRACHT, H.; Diffusion mechanisms and intrinsic point-defect properties in silicon. *MRS Bulletin*, Warrendale, v. 25, n. 6, p. 22-27, Jun. 2000.

[13] STOLK, P. A.; GOSSMANN, H. -J.; EAGLESHAM, D. J.; POATE, J. M. Implantation and transient boron diffusion: the role of the silicon self-interstitial. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 96, n. 1-2, p. 187-195, Mar. 1995.

[14] HOFKER, W. K.; WERNER, H. W.; OOSTHOEK, D. P.; de-GREFTE, H. A. M. Influence of annealing on the concentration profiles of boron implantations in silicon. *Applied Physics*, New York, v. 2, n. 5, p. 265-278, Nov. 1973.

[15] NICHOLS, C. S.; VAN de WALLE, C. G.; PANTELIDES, T. Mechanisms of equilibrium and nonequilibrium diffusion of dopants in silicon. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 62, n. 9, p. 1049-1052, Fev. 1989.

[16] ZHU, J.; dela RUBIA, T. D.; YANG, L. H.; MAILHIOT, C.; GILMER, G. H. *Ab initio* pseudopotential calculations of B diffusion and pairing in Si. *Physical Review B*, Woodbury, v. 54, n. 7, p. 4741-4747, Ago. 1996.

[17] ZHU, J. *Ab initio* pseudopotential calculations of dopant diffusion in Si. *Computational Materials Science*, Amsterdam, v. 12, n. 8, p. 309-318, Nov. 1998 e referências neste citadas.

[18] COWERN, N. E. B.; JANSSEN, K. T. F.; VAN de WALLE, G. F. A.; GRAVESTIJN, D. J. Impurity diffusion via an intermediate species: the B-Si system. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 65, n. 19, p. 2434-2437, Nov. 1990.

[19] COWERN, N. E. B.; VAN de WALLE, G. F. A.; GRAVESTIJN, D. J.; VRIEZEMA, C. J. Experiments on atomic-scale mechanisms of diffusion. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 67, n. 2, p. 212-215, Jul. 1991.

[20] SADIGH, B.; LENOSKY, T. J.; THEISS, S. K.; CATURLA, M.-J.; de la RUBIA, T. D.; FOAD, M. A. Mechanism of boron diffusion in silicon: an *ab initio* and kinetic monte carlo study. *Physical Review Letters*, Melville, v. 83, n. 21, p. 4341-4344, Nov. 1999.

[21] WINDL, W.; BUNEA, M. M.; STUMPF, R.; DUNHAM, S. T.; MASQUELIER, M. P. First-principles study of boron diffusion in silicon. *Physical Review Letters*, Melville, v. 83, n. 21, p. 4345-4348, Nov. 1999.

[22] ALIPPI, P.; COLOMBO, L.; RUGGERONE, P.; SIECK, A.; SEIFERT, G.; FRAUENHEIM, Th. Atomic-scale characterization of boron diffusion in silicon. *Physical Review B*, Melville, v. 64, n. 7, p. 075207-1 - 075207-4, Jul. 2001.

[23] JEONG, J.-W.; OSHIYAMA, A. Atomic and electronic structures of a boron impurity and its diffusion pathways in crystalline Si. *Physical Review B*, Melville, v. 64, n. 23, p. 235204-1 - 235204-9. Nov. 2001 e referências neste citadas.

[24] HWANG, G. S.; GODDARD III, W. A. Diffusion of the diboro pair in silicon. *Physical Review Letters*, Melville, v. 89, n. 5, p. 055901-1 - 055901-4, Jul. 2002.

[25] SHISHKIN, M. P.; de SOUZA, M. M. Structure and diffusion of interstitial boron pairs in silicon. *Physical Review B*, Melville, v. 69, n. 3, p. 033201-1 - 033201-4, Jan. 2004.

[26] COWERN, N.; RAFFERTY, C. Enhanced diffusion in silicon processing. *MRS Bulletin*, Warrendale, v. 25, n.6, p. 39-44, Jun. 2000.

[27] JAIN, S. C.; SCHOENMAKER, W.; LINDSAY, R.; STOLK, P. A.; DECOUTERE, S.; WILLANDER, M.; MAES, H. E. Transient enhanced diffusion of boron in Si. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 91, n. 11, p. 8919-8941, Jun. 2002.

[28] GILES, M. D. Transient phosphorus diffusion below the amorphization threshold. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 138, n. 4, p. 1160-1165, Abr. 1991.

[29] MAYER, James W.; ERIKSSON, Lennart; DAVIES, John A. Lattice disorder and radiation damage. In: *Ion Implantation in Semiconductors – Silicon and Germanium*. 1. ed. New York : Academic Press, 1970. cap. 3, p. 97-101.

[30] OLSON, G. L.; ROTH, J. A. Kinetics of solid phase crystallization in amorphous silicon. *Materials Science Reports*, Lausanne, v. 3, n. 1, p. 1-78, Maio 1988 e referências neste citadas.

[31] CSEPREGI, L.; KENNEDY, E. F.; MAYER, J. W.; SIGMON, T. W. Substrate-orientation dependence of the epitaxial regrowth rate from Si-implanted amorphous Si. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 49, n. 7, p. 3906-3911, Jul. 1978.

[32] SOLMI, S.; ANGELUCCI, R.; CEMBALI, F.; SERVIDORI, M.; ANDERLE, M. Influence of implant induced vacancies and interstitials on boron diffusion in silicon. *Applied Physics Letters*, New York, v. 51, n. 5, p. 331-333, Ago. 1987

[33] CLAVERIE, A.; COLOMBEAU, B.; de MAUDUIT, B.; BONAFOS, C.; HEBRAS, X.; BEN ASSAYAG, G.; CRISTIANO, F. Extended defects in shallow implants. *Applied Physics A*, New York, v. 76, n. 7, p. 1025-1033, Fev. 2003.

[34] de MAUDUIT, B.; LAÂNAB, L.; BERGAUD, C.; FAYE, M. M.; MARTINEZ, A.; CLAVERIE, A. Identification of EOR defects due to the regrowth of amorphous layers created by ion bombardment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 84, n. 2, p. 190-194, Fev. 1994.

[35] JONES, K. S.; MOLLER, K.; CHEN, J.; PUGA-LAMBERS, M.; FREER, B.; BERSTEIN J.; RUBIN, L. Effect of implant temperature on transient enhanced diffusion of boron in regrown silicon after amorphization by Si⁺ or Ge⁺ implantation. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 81, n. 9, p. 6051-6055, Maio 1997.

[36] SEDGWICK, T. O.; MICHEL, A. E.; DELINE, V. R.; COHEN S. A.; LASKY, J. B. Transient boron diffusion in ion-implanted crystalline and amorphous silicon. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 63, n. 5, p. 1452-1463, Mar. 1988.

[37] CHAO, H. S.; GRIFFIN, P. B.; PLUMMER, J. D.; Influence of dislocation loops created by amorphizing implants on point defect and boron diffusion in silicon. *Applied Physics Letters*, New York, v. 68, n. 25, p. 3570-3572, Jun. 1996.

[38] EAGLESHAM, D. J.; STOLK, P. A.; GOSSMANN, H. -J.; POATE, J. M. Implantation and transient B diffusion in Si: the source of the interstitials. *Applied Physics Letters*, New York, v. 65, n. 18, p. 2305-2307, Oct. 1994.

[39] ROBERTSON, L. S.; JONES, K. S.; RUBIN, L. M.; JACKSON, J. Annealing kinetics of {311} defects and dislocation loops in the end-of-range damage region of ion implanted silicon. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 87, n. 6, p. 2910-2913, Mar. 2000.

[40] CLAVERIE, A.; LAÂNAB, L.; BONAFOS, C.; BERGAUD, C., MARTINEZ, A.; MATHIOT, D. On the relation between dopant anomalous diffusion in Si and end-of-range defects. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 96, n. 1-2, p. 202-209, Mar. 1995.

[41] JONES, K. S.; ZHANG, L. H.; KRISHNAMOORTHY, V.; LAW, M.; SIMONS, D. S.; CHI, P.; RUBIN, L.; ELLIMAN, R. G. Diffusion of ion implanted boron in preamorphized silicon. *Applied Physics Letters*, New York, v. 68, n. 19, p. 2672-2674, Maio 1996.

[42] JONES, K. S.; ELLIMAN, R. G.; PETRAVIC, M. M.; KRINGHØJ, P. Using doping superlattices to study transient-enhanced diffusion of boron in regrown silicon. *Applied Physics Letters*, New York, v. 68, n. 22, p. 3111-3113, Maio 1996.

[43] ROBERTSON, L. S.; LAW, M. E.; JONES, K. S.; RUBIN, L. M.; JACKSON, J.; CHI, P.; SIMONS, D. S. Correlation of end-of-range damage evolution and transient enhanced diffusion of boron in regrown silicon. *Applied Physics Letters*, New York, v. 75, n. 24, p. 3844-3846, Dez. 1999.

[44] BONAFOS, C.; MATHIOT, D.; CLAVERIE, A. Ostwald ripening of end-of-range defects in silicon. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 83, n.6, p. 3008-3017, Mar. 1998.

[45] DOWNEY, D. F.; OSBURN, C. M.; MARCUS, S. D. Ultrashallow junction formation by ion implantation and RTA. *Solid State Technology*, Northbrook, v. 40, n. 12, p. 1-6, Dez. 1997.

[46] MOKHBERI, A.; KASNAVI, R.; GRIFFIN, P. B.; PLUMMER, J. D. Fluorine interaction with point defects, boron, and arsenic in ion-implanted Si. *Applied Physics Letters*, New York, v. 80, n. 19, p. 3530-3532, Maio 2002.

- [47] KRASNOBAEV, L. Y.; OMELYANOVSKAYA, N. M.; MAKAROV, V. V. The effect of fluorine on the redistribution of boron in ion-implanted silicon. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 74, n. 10, p. 6020-6022, Nov. 1993.
- [48] EL MUBAREK, H. A. W.; WANG, Y.; PRICE, R.; BONAR, J. M.; ZHANG, J.; HEMMENT, P. L. F.; ASHBURN, P. Suppression of boron transient enhanced diffusion in silicon and silicon germanium by fluorine implantation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Oxon, v. 8, n. 1-3, p. 103-109, Oct. 2005.
- [49] HIROSE, T.; SHANO, T.; KIM, R.; TSUJI, H.; KAMAKURA, Y.; TANIGUCHI, K. Atomic configuration study of implanted F in Si based on experimental evidences and ab initio calculations. *Materials Science & Engineering B*, Lausanne, v. 91-92, p. 148-151, Abr. 2002.
- [50] DIEBEL, M.; DUNHAM, S. T. *Ab Initio* Calculations to model anomalous fluorine behaviour. *Physical Review Letters*, Melville, v. 93, n. 24, p. 245901-1 - 245901-4, Dez. 2004.
- [51] PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOLETTI, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, Woodbury, v. 46, n. 11, p. 6671-6687, Set. 1992.
- [52] BLÖCHL, P.E. Projected augmented-wave method. *Physical Review B*, Woodbury, v. 50, n. 24, p. 17953-17979, Dez. 1994.
- [53] LOPEZ, G. M.; FIORENTINI, V.; IMPELLIZZERI, G.; MIRABELLA, S.; NAPOLITANI, E. Fluorine in Si: native-defect complexes and the suppression of impurity diffusion. *Physical Review B*, Melville, v.72, n. 4, p. 045219-1 - 045219-7, Jul. 2005.
- [54] KRESSER, G.; HAFNER, J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, Woodbury, v. 47, n.1, p. 558-561, Jan. 1993.
- [55] VAN de WALLE, C. G.; McFEELY, F. R.; PANTELIDES, S. T. Fluorine-silicon reactions and the etching of crystalline silicon. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 61, n. 16, p. 1867-1870, Oct. 1988.

[56] TAGUSHI, A.; HIRAYAMA, Y. Stable site and stable charge state of a fluorine atom in Si. *Solid State Communications*, Oxford, v. 116, n. 11, p. 595-597, Oct. 2000.

[57] SZELES, C.; NIELSEN, B.; ASOKA-KUMAR, P.; LYNN, K. G.; ANDERLE, M.; MA, T. P.; RUBLOFF, G. W. Role of implantation-induced defects in surface-oriented diffusion of fluorine in silicon. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 76, n. 6, p. 3403-3409, Set. 1994.

[58] PARK, Y.- J.; KIM, J. J. Fluorine implantation effect on boron diffusion in Si. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 85, n. 2, p. 803-806, Jan. 1999.

[59] TSAI, M. Y.; STREETMAN, B. G. Recrystallization of implanted amorphous silicon layers. I. Electrical properties of silicon implanted with BF_2^+ or $\text{Si}^+ + \text{B}^+$. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 50, n. 1, p.183-187, Jan. 1979.

[60] HUANG, T. H.; KINOSHITA, H.; KWONG, D. L. Influence of fluorine preamorphization on the diffusion and activation of low-energy implanted boron during thermal annealing. *Applied Physics Letters*, New York, v. 65, n. 14, p. 1829-1831, Oct. 1994.

[61] PAWLAK, B. J.; SURDEANU, R.; COLOMBEAU, B.; SMITH, A. J.; COWERN, N. E. B.; LINDSAY, R.; VANDERVORST, W.; BRIJS, B.; RICHARD, O.; CRISTIANO, F. Evidence on the mechanism of boron deactivation in Ge-preamorphized ultrashallow junctions. *Applied Physics Letters*, New York, v. 84, n. 12, p. 2055-2057, Mar. 2004.

[62] SHAULY, E. N.; LACHMAN-SHALEM, S. Activation improvement of ion implanted boron in silicon through fluorine co-implantation. *Journal of Vacuum Science and Technologies B*, New York, v. 22, n. 2, p. 592-596, Mar/Abr. 2004.

[63] CHU, Wei-K.; MAYER, James W.; NICOLET, Marc-A. *Backscattering Spectrometry*. 1.ed. New York: Academic Press, 1978. 384 p.

[64] BIERSACK, J. P.; HAGGEMARK, L. G. A monte carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets. *Nuclear Instruments and Methods*, Amsterdam, v. 174, n. 1-2, p. 257-269, Ago. 1980.

[65] ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; LITTMARK, U. Stopping powers and ranges in all elements. In: ZIEGLER, J. F. (Ed.). *The stopping and ranges of ions in matter*. 1. ed. New York: Pergamon, 1977. v.2. p. 1-317.

[66] ROBINSON, M. T.; OEN, O. S. Computer studies of slowing down of energetic atoms in crystals. *Physical Review*, Woodbury, v. 132, n. 6, p. 2385-2398, Dez. 1963.

[67] FELDMAN, Leonard C.; MAYER John W.; PICRAUX, S. Thomas., *Materials Analysis by Ion Channeling – Submicron Crystallography*. 1.ed. New York: Academic Press, 1982. 300 p.

[68] MORGAN, D. V. *Channeling: theory, observations and applications*. 1. ed. London: John Willey, 1973. 486 p.

[69] GEMMELL, D. S. Channeling and related effects in the motion of charged particles through crystals. *Reviews of Modern Physics*, Woodbury, v. 46, n. 1, p. 129-227, Jan. 1974.

[70] BRANDT, W. Channeling in crystals, *Scientific American*, New York, v. 218, n. 3, p. 91-98, Mar. 1968.

[71] LINDHARD, J. Influence of crystal lattice on motion of energetic charged particles. *Matematisk-fysiske Meddelelser*, Copenhagen, v. 34, n. 14, p.1-64, 1965.

[72] SMULDERS, P. J. M.; BOERMA, D. O. Computer simulation of channeling in single crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 29, n. 3, p. 471-489, Dez. 1987.

[73] FAHEY, P. M.; GRIFFIN, P. B.; PLUMMER, J. D. Point defects and dopant diffusion in silicon. *Reviews of Modern Physics*, Woodbury, v. 61, n. 2, p. 289-384, Abr. 1989.

[74] TESMER, Joseph R.; NASTASI, Michel; BARBOUR, J. Charles; MAGGIORE, Carl J.; MAYER, James W. *Handbook of Ion Beam Analysis*. 1. ed. Pittsburg: Materials Research Society, 1995. 704p.

[75] MOLIÈRE, G. Theorie der streuung schneller geladener teilchen I Einzelstreuung am abgeschirmten Coulomb-feld. *Zeitschrift fur Naturforschung*, Tübingen, v. 2a, n. 3, p. 133-145, Mar. 1947.

[76] Sítio da enciclopédia Wikipedia: http://en.wikipedia.org/wiki/Bethe-Bloch_formula.

[77] GOLDSTEIN, Herbert; POOLE, Charles; SAFKO, John. The central force problem. In: *Classical Mechanics*. 3.ed. New York : Addison-Wesley Publishing Company, 2002. cap. 3, p. 106-114.

[78] NASH, G. R.; SCHIZ, J. F. W.; MARSH, C. D.; ASHBURN, P.; BOOKER, G. R. Activation energy for fluorine transport in amorphous silicon. *Applied Physics Letters*, New York, v. 75, n. 23, p. 3671-3673, Dez. 1999.

[79] DIEUMEGARD, D.; MAUREL, B.; AMSEL, G. Microanalysis of fluorine by nuclear reactions. I. $^{19}\text{F}(p,\alpha_0)^{16}\text{O}$ and $^{19}\text{F}(p,\alpha\gamma)^{16}\text{O}$ reactions. *Nuclear Instruments & Methods*, Amsterdam, v. 168, n. 1-3, p. 93-103, Jan. 1980.

[80] PIRO, A. M.; ROMANO, L.; MIRABELLA, S.; GRIMALDI, M. G. Room-temperature boron displacement in crystalline silicon induced by proton irradiation. *Applied Physics Letters*, New York, v. 86, n. 8, p. 081906-1 - 081906-3, Fev. 2005.

[81] CEMBALI, F.; ZIGNANI, F. Determination of random and aligned stopping powers for 80-300 keV protons in silicon by backscattering measurements. *Radiation Effects and Defects in Solids*, Berks, v. 31, n. 3, p. 169-173, Fev. 1977.