

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Modificação de Superfícies Metálicas via Implantação Iônica para Tochas de Plasma e outras Aplicações

Ivan Jankov

SBI-IFUSP



305M81014179

Orientador:

Prof. Dr. Roberto Nunes Szente (IPT)

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Iuda Dawid Goldman vel Lejbman (IF-USP)
Prof. Dr. Máximo Siu Li (IFSC-USP)
Prof. Dr. Jean Albert Bodinaud (IEE-USP)
Prof. Dr. Adalberto Fazzio (IF-USP)
Prof. Dr. Hercílio Rodolfo Rechenberg (IF-USP)

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 4179

Tese apresentada ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

São Paulo
2004


Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

de 13/12/04

530.417
J33m
D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Jankov, Ivan

Modificação de superfícies metálicas via implantação
iônica para tochas de plasma e outras aplicações.
São Paulo - 2005

Tese (Doutoramento) – Universidade de São Paulo
Instituto de Física - Depto. de Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Roberto Nunes Szenté
Área de Concentração: Física

Unitermos

1. Superfície;
2. Física de plasmas - Aplicações;
3. Materiais metálicos.

USP/IF/SBI-002/2005

Agradecimentos

Desejo expressar meus sinceros agradecimentos:

Ao Prof. Roberto N. Szente pelo tempo dedicado (mesmo quando não tinha), pela paciência e apoio (pelas estórias otimísticas sempre quando eu precisava), pelas citações que comecei usar também.

Ao Prof. Iuda D. Goldman pelo acompanhamento, valiosas sugestões e estímulo.

Ao Prof. Dr. Marcelo N. P. Carreño por ter aberto incondicionalmente as portas do seu laboratório. Ao doutorando Alexandre Tavares Lopes pela inestimável ajuda nas preparações das máscaras. Ao pessoal do Laboratório de MicroEletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelo apoio.

Ao Prof. Dr. Márcio de A. Valle pela disposição na preparação de amostras.

Ao Prof. Moni Behar que com seu apoio profissional tornou possível este trabalho.

Ao Prof. Richard Landers pelas conversas que influenciaram minha percepção do mundo da física de superfícies. À Teresinha Aparecida Fazan e à Rita de Cássia Gragnane Vinhas pelas horas dedicadas nas análises das amostras.

Ao Prof. Dr. Fernando Galembeck por ter me dado a oportunidade de usar o equipamento do seu laboratório. Ao Dr. Carlos A.R. Costa por ter me ensinado muito sobre “a” equipamento de KPFM. À Maria do Carmo V. M. da Silva pela ajuda nas análises de amostras.

Ao Prof. Dr. Delson Torikai pelas análises de XrF.

À Clarice Terui Kuniooshi pelas análises de EDS.

Aos Prof. Dr. Aldo Felix Craievich e Profa. Dra. Márcia C. de A. Fantini pelas análises cristalográficas das amostras.

Às Profa. Dra. Sonia Frota-Pessôa e à Dra. Angela B. Klautau Crispino pelo interesse demonstrado pelo trabalho.

À minha família e amigos, por toda a compreensão dedicada.

À você, Ana K.F.J., pelo amor, carinho, compreensão, paciência, comida, alegria...TUDO. Volim te...BAŠ

Sumário

Agradecimentos	ii
Sumário	iii
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vii
Lista de Abreviaturas e Símbolos	viii
Resumo	ix
Abstract	x
1. Introdução	1
1.1. Tochas de Plasma	1
1.1.1. Generalidades e Conceitos Básicos	1
1.1.2. Erosão de Tochas de Plasma	2
1.2. Motivação para o Trabalho e o Objetivo	3
1.3. Modificação de Metais por Implantação Iônica	4
1.4. Organização da Tese	5
2. Revisão Bibliográfica	6
2.1. Função de Trabalho- Conceitos Básicos	6
2.1.1. Definição da Função de Trabalho	6
2.1.2. Influências da Topografia e Presença de Impurezas na Φ	9
2.1.3. Deposição de Átomos em Cobre- Revisão Bibliográfica	10
2.2. Implantação Iônica	12
2.2.1. Introdução	12
2.2.2. Conceitos Básicos	13
2.3. Técnicas de Análise	15
2.3.1. Microscopia de Força por Sonda Kelvin	15
2.3.2. Análise de Composição de Superfície	19
2.3.3. Fluorescência de Raios X	22
2.3.4. Espectroscopia de Retro-Espalhamento	23
2.3.5. Difração de Raios X	24
2.3.6. Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia	25
3. Estudos Teóricos	27
3.1. Modelagem da Função de Trabalho	27
3.1.1. Conceitos Básicos de Programas TB-LMTO-ASA (CPA)	28
3.1.2. Alterações de Função de Trabalho de Sistemas Metálicos	35
3.2. Cálculo de Concentração Superficial de Íons Implantados	36
4. Materiais e Metodologia	39
4.1. Procedimento Experimental	39
4.1.1. Preparação de Substratos	39
4.1.2. Produção da Máscara Mecânica	40
4.1.3. Implantação de Íons	43
4.1.4. Projeto e Construção de Câmaras	43
4.1.5. Análise de Amostras	44
4.2. Procedimento Teórico	46
4.2.1. Modelagem da Função de Trabalho	46
4.2.2. Modelagem da Concentração Superficial de Íons Implantados	48
4.3. Resumo dos Procedimentos Experimentais e Teóricos	48

5. Resultados	49
5.1. Estudos Experimentais	49
5.1.1. Apresentação Geral dos Resultados	49
5.1.2. Análises dos Substratos de Cobre	51
5.1.3. Lítio/Cobre	55
5.1.4. Sódio/Cobre	58
5.1.5. Potássio/Cobre	63
5.1.6. Rubídio/Cobre	70
5.1.7. Césio/Cobre	73
5.1.8. Oxigênio/Cobre	80
5.1.9. Cloro/Cobre	84
5.2. Estudos Teóricos	86
5.2.1. TB-LMTO-ASA (CPA)	86
5.2.2. Modelagem de Concentração Superficial de Íons Implantados	90
6. Discussão	93
6.1. Implantações de Íons em Cobre	93
6.1.1. Implantação de Metais Alcalinos	94
6.1.2. Implantação de Elementos não Metálicos	103
6.2. Simulações com TB-LMTO-ASA (CPA)	104
6.2.1. Sistema Ag/Cu(111)	104
6.2.2. Sistema Cs/Cu(111)	105
7. Conclusões e Trabalhos Futuros	107
7.1. Conclusões	107
7.2. Trabalhos Futuros	109
8. Bibliografia	111
Apêndice A- Deposição de Impurezas em Cobre- Revisão Bibliográfica	
Apêndice B- Preparação de Substratos de Cobre	
Apêndice C- Construção de Câmaras	
Apêndice D- Resultados Experimentais Complementares	
Apêndice E- Análises com RUMP	
Apêndice F- Análises de EDS	

Lista de Figuras

Fig.1.1. Representação esquemática da câmara de teste [10]	2
Fig.2.1. Efeito de um campo elétrico externo na função de trabalho de um metal	7
Fig.2.2. Esquema para distribuição de carga na superfície metálica rugosa	9
Fig.2.3a. Quimisorção covalente Fig.2.3b. Quimisorção iônica Fig.2.3c. Fisição	10
Fig.2.3. Representação esquemática da camada de dipolos criada pelo material adsorvido	
Fig.2.4. Função de trabalho vs. cobertura de MA e adsorção de O ₂	11
Fig.2.5. Interações balísticas de íon energético com o sólido [13]	14
Fig.2.6. Representação esquemática de distribuição de átomos implantados	15
Fig.2.7. Esquema do KPFM	17
Fig.2.8. Diagrama esquemático dos níveis da energia para AES	20
Fig.2.9. Diagrama esquemático dos níveis da energia para XPS	21
Fig.2.10. Diagrama esquemático dos níveis da energia para XrF	22
Fig.2.11. Difração de raios X pelo cristal	25
Fig.3.1. Representação esquemática de uma superfície no TB-LMTO-ASA (CPA)	34
Fig.3.2. Valores para α ; — valor teórico, --- interpolação dos resultado experimentais [34]	38
Fig.4.1. Esquema do processo de deposição de filmes de cobre	39
Fig.4.2. Processo de fabricação da máscara mecânica	41
Fig.4.3. Esquema do uso da máscara mecânica durante a implantação de íons	42
Fig.5.1. Resultado típico de AES para o substrato Cu1	52
Fig.5.2. Resultado típico de AES para o substrato Cu2 (região 30eV- 530eV)	52
Fig.5.3. Resultado típico de AES para o substrato Cu3 (região 30eV- 530eV)	53
Fig.5.4a. Pico de cobre Fig.5.4b. Pico de carbono Fig.5.4c. Pico de oxigênio	54, 55
Fig.5.4. Resultados de XPS para o substrato Cu2	
Fig.5.5. Resultado típico de AES para a amostra Cu2+1Li (região 25eV- 65eV)	56
Fig.5.6. Resultado típico de AES para a amostra Cu2+3Li (região 25eV- 65eV)	56
Fig.5.7. Resultado típico de AES para a amostra Cu2+5Li (região 25eV- 65eV)	57
Fig.5.8. Resultado típico de AES para a amostra Cu2+1Na (região 950eV- 1050eV)	58
Fig.5.9. Resultado típico de AES para a amostra Cu2+3Na (região 950eV- 1050eV)	59
Fig.5.10. Resultado típico de AES para a amostra Cu2+5Na (região 950eV- 1050eV)	59
Fig.5.11. Resultados de XPS para a amostra Cu2+1Na (pico de sódio)	60
Fig.5.12. Resultados de XPS para a amostra Cu2+3Na (pico de sódio)	61
Fig.5.13. Resultados de XPS para a amostra Cu2+5Na (pico de sódio)	61
Fig.5.14a. Espectros inteiros Fig.5.14b. Região de interesse (pico de O) Detector 1	62, 63
Fig.5.14c. Espectros inteiros Fig.5.14d. Região de interesse (pico de O) Detector 2	
Fig.5.14. Espectros de EBS- Na/Cu	
Fig.5.15. Resultado típico de AES para a amostra Cu2+1K (região 100eV- 300eV)	64
Fig.5.16. Resultado típico de AES para a amostra Cu2+3K (região 100eV- 300eV)	64
Fig.5.17. Resultado típico de AES para a amostra Cu2+5K (região 100eV- 300eV)	65
Fig.5.18. Resultado típico de AES para a amostra Cu3+1K20 (região 100eV- 300eV)	65
Fig.5.19. Resultado típico de AES para a amostra Cu3+1K30 (região 100eV- 300eV)	66
Fig.5.20. Resultados de XPS para a amostra Cu3+1K20 (pico de potássio)	67
Fig.5.21. Resultados de XPS para a amostra Cu3+1K30 (pico de potássio)	68
Fig.5.22a. Topografia Fig.5.22b. Potencial de superfície	68
Fig.5.22. Resultados típicos de KPFM para Cu2+3K (área 35x35 μm^2)	
Fig.5.23a. Topografia Fig.5.23b. Potencial de superfície	69
Fig.5.23. Ampliação 10,5x10,5 μm^2 da Fig.5.22.- resultados típicos de KPFM para Cu2+3K	
Fig.5.24a. Região 40eV- 240eV Fig.5.24b. Região 1400eV- 1700eV	70, 71
Fig.5.24. Resultado típico de AES para a amostra Cu2+1Rb	
Fig.5.25. Resultado típico de AES para a amostra Cu2+3Rb (região 40eV- 240eV)	71
Fig.5.26. Resultado típico de AES para a amostra Cu2+5Rb (região 40eV- 240eV)	72
Fig.5.27. Resultado típico de AES para a amostra Cu1+1Cs (região 530eV- 670eV)	73

Fig.5.28. Resultado típico de AES para a amostra Cu1+3Cs (região 530eV- 670eV)	74
Fig.5.29. Resultado típico de AES para a amostra Cu1+5Cs (região 530eV- 670eV)	74
Fig.5.30a. Topografia Fig.5.30b. Potencial de superfície	76
Fig.5.30. Resultados típicos de KPFM para Cu1+3Cs (área 35x35 μm^2)	76
Fig.5.31a. Topografia Fig.5.31b. Potencial de superfície	76
Fig.5.31. Ampliação 10.5x10.5 μm^2 da Fig.5.30.- resultados típicos de KPFM para Cu1+3Cs	77
Fig.5.32a. Região de interesse (pico de O)- Detector 1 Fig.5.32b. Região de interesse (pico de O)- Detector 2	77
Fig.5.32. Espectros de EBS depois de 1h de Ox1- Cs/Cu	78
Fig.5.33a. Região de interesse (pico de O)- Detector 1 Fig.5.33b. Região de interesse (pico de O)- Detector 2	78
Fig.5.33. Espectros de EBS depois de 2h de Ox1- Cs/Cu	79
Fig.5.34a. Espectros inteiros Fig.5.34b. Região de interesse (pico de Cs) Detector 1	
Fig.5.34c. Espectros inteiros Fig.5.34d. Região de interesse (pico de Cs) Detector 2	79
Fig.5.34. Espectros de RBS- Cs/Cu antes do processo Tox	
Fig.5.35a. Espectros inteiros Fig.5.35b. Região de interesse (pico de Cs) Detector 1	
Fig.5.35c. Espectros inteiros Fig.5.35d. Região de interesse (pico de Cs) Detector 2	80
Fig.5.35. Espectros de RBS- Cs/Cu Depois do processo Tox	
Fig.5.36. Resultado típico de AES para a amostra Cu3+1O	81
Fig.5.37. Resultado típico de AES para a amostra Cu3+3O	81
Fig.5.38. Resultados de XPS para a amostra Cu3+Ox3 (pico de oxigênio)	82
Fig.5.39. Resultados de XPS para a amostra Cu3+3O (pico de oxigênio)	83
Fig.5.40. Resultados de XPS para a amostra Cu3+3O+Ox3 (pico de oxigênio)	83
Fig.5.41. Resultado típico de AES para amostra Cu3+1Cl (região 30eV- 530eV)	84
Fig.5.42 Resultados de XPS para a amostra Cu3+1Cl (pico de cloro)	85
Fig.5.43. Alterações da função de trabalho de $\text{Ag}_{(p)}\text{Cu}_{(100-p)}/\text{Cu}(111)$	86
Fig.5.44. Alterações da função de trabalho de $\text{Ag}_{(p)}\text{ES}_{(100-p)}/\text{Cu}(111)$	87
Fig.5.45. Alterações da função de trabalho de $\text{Ag}_{(p)}\text{ES}_{(100-p)}/\text{Cu}(111)$ para formas diferentes de E_{xc}	87
Fig.5.46. Alterações da função de trabalho de $\text{Cs}_{(p)}\text{Cu}_{(100-p)}/\text{Cu}(111)$	88
Fig.5.47. Alterações da função de trabalho de $\text{Cs}_{(p)}\text{ES}_{(100-p)}/\text{Cu}(111)$	89
Fig.5.48. Alterações da função de trabalho de $\text{Cs}_{(p)}\text{ES}_{(100-p)}/\text{Cu}(111)$ para formas diferentes de E_{xc}	89
Fig.5.49a. Li^+ com energia de 20keV Fig.5.49b. O^- com energia de 20keV Fig.5.49c. Na^+ com energia de 20keV	90, 91
Fig.5.49d. Na^+ com energia de 30keV Fig.5.49e. Cl^- com energia de 20keV Fig.5.49f. K^+ com energia de 20keV	
Fig.5.49g. K^+ com energia de 30keV Fig.5.49h. Rb^+ com energia de 30keV Fig.5.49i. Cs^+ com energia de 50keV	
Fig.5.49. Implantação de íons em Cu- alcances (simulações de SRIM)	

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Resultados de comportamento de arco e erosão dos catodos para gases diferentes	3
Tabela 1.2. Medidas de função de trabalho	3
Tabela 2.1. Caminho livre médio nas análises de AES	21
Tabela 2.2. Caminho livre médio nas análises de XPS	22
Tabela 4.1. Condições experimentais de deposição dos filmes de cobre	40
Tabela 4.2. Condições experimentais para implantação iônica	43
Tabela 4.3. Procedimento experimental	48
Tabela 4.4. Procedimento teórico	48
Tabela 5.1. Valores médios dos resultados de AES - substratos de Cu	53
Tabela 5.2. Resultados de XPS- substratos de Cu	55
Tabela 5.3. Valores médios dos resultados de AES- Li/Cu	57
Tabela 5.4. Resultados de XPS- Li/Cu	57
Tabela 5.5. Valores médios dos resultados de KPFM- Li/Cu	58
Tabela 5.6. Valores médios dos resultados de AES- Na/Cu	60
Tabela 5.7. Resultados de XPS- Na/Cu	62
Tabela 5.8. Valores médios dos resultados de KPFM- Na/Cu	62
Tabela 5.9. Resultados de EBS- Na/Cu	63
Tabela 5.10. Valores médios dos resultados de AES- K/Cu	66
Tabela 5.11. Valores médios dos resultados de AES depois do processo de <i>baking</i> - K/Cu	67
Tabela 5.12. Resultados de XPS- K/Cu	68
Tabela 5.13. Valores médios dos resultados de KPFM- K/Cu	69
Tabela 5.14. Resultados de EBS- K/Cu	69
Tabela 5.15. Resultados de XrF- K/Cu	69
Tabela 5.16. Valores médios dos resultados de AES- Rb/Cu	72
Tabela 5.17. Valores médios dos resultados de KPFM- Rb/Cu	72
Tabela 5.18. Resultados de EBS- Rb/Cu	73
Tabela 5.19. Valores médios dos resultados de AES- Cs/Cu	75
Tabela 5.20. Resultados de AES antes e depois do processo de <i>sputtering</i> - Cs/Cu	75
Tabela 5.21. Valores médios dos resultados de KPFM- Cs/Cu	76
Tabela 5.22. Resultados de EBS- Cs/Cu	78
Tabela 5.23. Resultados de XrF- Cs/Cu	79
Tabela 5.24. Resultados de RBS- Cs/Cu	80
Tabela 5.25. Valores médios dos resultados de AES- O/Cu	82
Tabela 5.26. Resultados de XPS- O/Cu	84
Tabela 5.27. Valores médios dos resultados de KPFM- O/Cu	84
Tabela 5.28. Valores médios dos resultados de AES- Cl/Cu	85
Tabela 5.29. Resultados de XPS- Cl/Cu	85
Tabela 5.30. Valores médios dos resultados de KPFM- Cl/Cu	85
Tabela 5.31. Parâmetros para cálculos teóricos de Y	92
Tabela 5.32. Resultados teóricos e experimentais de Y, C_{EE} e D_{EE}	92
Tabela 6.1. Resumo de processos	93

Lista de Abreviaturas e Símbolos

AES	<i>Auger Electron Spectroscopy</i>
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i>
ASA	<i>Atomic Sphere Approximation</i>
C_{EE}	Concentração superficial para estado estável
CPA	<i>Coherent Potential Approximation</i>
D_{EE}	Dose necessária para se alcançar o estado estável
$\Delta\Phi$	Alteração na função de trabalho
$\Delta\phi$	Barreira de dipolo
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
EBS	<i>Elastic non-Rutherford Backscattering Spectroscopy</i>
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
EE	Estado estável
ES	<i>Empty Sphere</i>
E_{xc}	Energia de troca-correlação
F	Gradiente de forças entre a sonda e a amostra
FAP-IF-USP	Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física, Universidade de São Paulo
Φ_x	Função de trabalho do elemento X
ϕ_0	Potencial eletrostático da superfície
FMT-IF-USP	Departamento de Materiais e Mecânica, Instituto de Física, Universidade de São Paulo
KPFM	<i>Kelvin Probe Force Microscopy</i>
LCr-IF-USP	Laboratório de Cristalografia, Instituto de Física, Universidade de São Paulo
LII-IF-UFRGS	Laboratório de Implantação Iônica, Instituto de Física, Universidade Federal de Rio Grande do Sul
LIQC-FEM-UNICAMP	Laboratório Ciclo Integrado do Quartzo, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas
LME-EP-USP	Laboratório de MicroEletrônica, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo
LMEVM-PMT-EP-USP	Laboratório Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo
LMTO	<i>Linear Muffin-Tin Orbital</i>
LQES-IQ-UNICAMP	Laboratório de Química do Estado Sólido, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas
LSDA	<i>Local Spin Density Approximation</i>
LS-IFGW-UNICAMP	Laboratório de Superfícies, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas
M_x	Massa atômica do elemento X
MA	Metais alcalinos
$\bar{\mu}$	Potencial eletroquímico de elétrons
ML	<i>monolayer</i>
MT	metais de transição
N_x	Concentração volumétrica de átomos X
RA	<i>Random Alloy</i>
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectroscopy</i>
ρ	Densidade de elétrons
R_p	Máximo do pico do alcance de íons projetado
SRIM	<i>Stopping and Range of Ions in Matter</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscope</i>
TB	<i>Tight Binding</i>
U	Energia de <i>binding</i>
V_{cpt}	Diferença de potencial de contato
WS	Wigner-Seitz.
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
X_rD	<i>X-ray Diffraction</i>
X_rF	<i>X-ray Fluorescence</i>
Y	<i>sputtering yield</i>
Z	Número atômico

Resumo

O trabalho apresentado aqui visou estudar a implantação de elementos em superfícies metálicas (particularmente cobre) de maneira controlada, investigando-se as alterações que tal implante causou na estrutura da superfície, objetivando uma possível melhoria no comportamento desses metais a serem utilizados como catodos em tochas de plasma ou para várias outras aplicações, tais como em catálise, micro eletrônica, oxidação e corrosão de metais e outros.

Filmes finos de cobre policristalino foram implantados com íons (energia de 20keV até 50keV; doses da ordem de 10^{15} íons/cm²) de metais alcalinos (Li, Na, K, Rb e Cs) bem como de O e Cl. Foram realizadas diversas análises de superfície visando determinar as alterações ocorridas no cobre quando da implantação dos íons, tais como: composição de superfície (*Auger Electron Spectroscopy*, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), estrutura de superfícies em termos de topografia e do potencial de superfície (*Kelvin Probe Force Microscopy*), composição volumétrica (*X-ray Fluorescence*, *Rutherford Backscattering Spectroscopy* e *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), concentração de oxigênio (*Elastic non-Rutherford Backscattering Spectroscopy*) e estrutura cristalina (*X-ray Diffraction*). Modelos teóricos foram utilizados para se obter uma compreensão melhor das alterações estruturais que ocorrem durante a implantação iônica em uma superfície metálica (*Stopping and Range of Ions in Matter* e *Tight-Binding Linear Muffin-Tin Orbital Atomic Sphere Approximation (Coherent Potential Approximation)*).

As análises de composição superficial mostraram que as concentrações dos elementos C, N, Cl e S dos substratos de cobre não implantados e implantados foram similares e que a única alteração na composição superficial, causada pelo processo da implantação iônica, foi a introdução dos íons desejados nos filmes de cobre.

Observou-se que mesmo as pequenas doses de íons podem causar uma grande diminuição da função de trabalho (2-30%) em relação ao cobre puro; já a implantação de O e Cl gerou um aumento na função de trabalho de 300mV e 900mV, respectivamente.

As concentrações detectadas de íons implantados de metais alcalinos podem ser consideradas altas (tendo em vista as doses de implantação relativamente pequenas, da ordem de 10^{15} íons/cm²) diminuindo rápido na direção do *bulk* das amostras; esta distribuição se deve provavelmente a um processo de migração de íons na direção da superfície. Os resultados de EBS e KPFM indicam que uma maior dose não necessariamente gera uma concentração maior de íons implantados na primeira camada superficial. Observou-se também que somente uma parte da dose total dos íons é efetivamente implantada, devido ao processo de *sputtering*, que ocorre durante a implantação iônica.

A implantação iônica de diferentes íons alcalinos influencia diferentemente os processos de oxidação das amostras. A principal influência no aumento da oxidação é a estrutura topográfica das amostras; porém, a presença de íons implantados nas superfícies das amostras parece influenciar as etapas iniciais de oxidação, aumentando ou diminuindo a adsorção de oxigênio.

Para o caso da implantação dos íons de O e Cl, a concentração desses íons parece aumentar com a profundidade até um certo nível, o que, por sua vez, indica que não houve um processo de migração durante a implantação. Isto se deve provavelmente ao fato de que estes íons criam ligações com os elementos de substrato.

As alterações da função de trabalho de dois casos distintos de deposição de metais (Ag e Cs) sobre Cu(111), foi estudada com o programa TB-LMTO-ASA (CPA), utilizando-se, nas simulações, valores diferentes para o raio de Wigner-Seitz para esferas vazias (WS_{ES}); os resultados das alterações da função de trabalho durante a deposição foram aproximadamente 20% menores em comparação com os valores experimentais da literatura. O efeito de WS_{ES} , que é, em princípio, um artefato computacional, sobre o valor da função de trabalho do sistema é normalmente interpretado como uma não confiabilidade dos modelos baseados nos conceitos de ASA. Porém, os resultados obtidos durante este trabalho indicam a existência de uma relação entre WS_{ES} e a rugosidade da superfície; portanto, o sentido físico de esferas vazias pode ser visto como uma “medida” da rugosidade superficial.

Abstract

In this work, the controlled implantation of the different elements in the metallic surfaces (particularly copper) was performed, in order to study the changes that the implantation causes on the surface structure, aiming to improve the behaviour of those metals for their use as cathodes in plasma torches or other applications, such as: catalysis, microelectronics, oxidation and corrosion of metals and others.

Thin polycrystalline copper films were implanted with ions (energy 20-50keV; doses of order of 10^{15} ions/cm²) of alkaline metals (Li, Na, K, Rb and Cs) as well as of O and Cl. Different surface analyses were performed in order to determine the changes on copper due to the ion implantation, in terms of: surface composition (Auger Electron Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy), topographic and surface potential structure (Kelvin Probe Force Microscopy), bulk composition (X-ray Fluorescence, Rutherford Backscattering Spectroscopy e Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), oxygen concentration (Elastic non-Rutherford Backscattering Spectroscopy) and crystalline structure (X-ray Diffraction). Theoretical models were used to understand better the structural changes which occur on the metallic surface during the ion implantation process (Stopping and Range of Ions in Matter e Tight-Binding Linear Muffin-Tin Orbital Atomic Sphere Approximation (Coherent Potential Approximation)).

The surface composition analyses of implanted and non-implanted copper substrates showed similar concentration of C, N, Cl and S and that the only change in surface concentration, due to the ion implantation process, was the introduction of the desired ions in the surface of copper films.

It was observed that even small ion doses can cause relatively large decrease of work function (2-30%) in relation to the pure copper value; the implantation of O and Cl caused an increase in work function of 300mV and 900mV, respectively.

The detected concentration of implanted alkali metal ions was relatively high (taking into consideration relatively small implantation doses, of the order of 10^{15} ions/cm²), decreasing fast towards bulk of the samples; this distribution were probably caused by a migration process of implanted ions towards the surface. The EBS and KPFM results indicate that not always the largest dose produces the largest implanted ion concentration in the surface layer. It was also observed that only a part of the total ion dose is effectively implanted, due to the sputtering during the ion implantation process.

Implantation of different alkali ions influences the sample oxidation process in a different way. The principal influence in the increase of oxidation is the topographic structure of the samples; however, the presence of the implanted ions on the samples surface seems to influence the initial stages of the oxidation, increasing or decreasing the oxygen adsorption.

Of the cases of the O and Cl implantation, the concentration of these ions seems to increase with depth, which indicates that there were no migration process involved. This is probably due to the fact that these ions create bonds with the substrate elements.

The changes in the work function for two distinct cases of metal (Ag and Cs) deposition on Cu(111) was studied with the computational programme TB-LMTO-ASA (CPA), using, in the simulations, different values for the Wigner-Seitz radius for Empty Spheres (WS_{ES}); the results on the work function changes during the deposition were approximately 20% lower in comparison with the experimental data from the literature. The effect of WS_{ES} , which is, in principle, a computation artefact, on the work function value of the studied systems is normally interpreted as the non-reliability of the models based on the ASA concepts. However, the results obtained during this work indicate that there is a relation between the WS_{ES} and the surface roughness; therefore, physical meaning of the empty spheres can be understood as a "measure" of surface roughness.

1. Introdução

Neste capítulo, um resumo dos estudos de erosão de catodos de tochas de plasma, que foram uma das motivações iniciais para este trabalho, é apresentado. Como o objetivo do trabalho foi modificar, via implantação iônica, superfícies metálicas (particularmente cobre) de maneira controlada, investigando-se as alterações que tal implante causa na estrutura da superfície, uma introdução breve, sobre os métodos de feixe iônico, se encontra também neste capítulo. Na seção 1.4., a organização da tese de doutorado é descrita.

1.1. Tochas de Plasma

1.1.1. Generalidades e Conceitos Básicos

Sistemas a plasma térmico tem sido empregados em escala crescente no mundo inteiro. Processos industriais a plasma térmico incluem áreas distintas como metalurgia, meio ambiente e novos materiais [1-3]. A maior parte desses processos a plasma utiliza tochas de plasma, que podem ser classificadas em sistemas de arco transferido e de arco não transferido, de acordo com a maneira com que o arco elétrico (que origina o plasma térmico) é mantido (dentro da tocha- arco não transferido; parcialmente fora da tocha- arco transferido).

Tochas de plasma de arco não transferido consistem essencialmente em eletrodos de cobre (material comumente utilizado), apresentando geometria tubular e concêntrica. O gás de processo (em princípio qualquer gás pode ser utilizado) é injetado no espaço entre os eletrodos. O arco elétrico mantido entre os eletrodos interage com o gás de processo, aquecendo-o e ionizando-o, gerando um jato de plasma. Devido às condições desse plasma, em termos da temperatura das partículas que o compõem e do grau de ionização do plasma, denominamos esse plasma de térmico.

Comumente em tochas de plasma, o arco elétrico move-se nas superfícies dos eletrodos. Há vários modos de mover o arco elétrico; os dois métodos mais comuns utilizam ou um vórtice de gás ou um campo magnético externo. Tochas industriais normalmente utilizam uma combinação dos dois. O método do vórtice de gás baseia-se na injeção tangencial de gás entre os eletrodos (geometria tubular); o vórtice força o arco elétrico e o plasma circunvizinho a girar dentro dos tubos. No método do campo magnético externo, uma bobina localizada fora do reator cria um campo magnético perpendicular ao arco elétrico; a força de Lorentz resultante movimenta o arco e o plasma circunvizinho.

A emissão de elétrons para catodos de tochas de arco não transferido pode ser explicada pela teoria de emissão de Termo-Campo (*Thermo-Field*- TF). Essa teoria de emissão de elétrons baseia-se nos conceitos propostos originalmente por Fowler-Nordheim [4] em conjunto com os conceitos para emissão termiônica expressa pela equação de Richardson modificada pelo efeito de Schottky [5]. A equação geral descrevendo a emissão de TF foi primeiramente proposta por Murphy e Good [6]; diversas modificações para esse trabalho foram sugeridas posteriormente. Uma formulação genérica pode ser escrita como:

$$j_c = f(T, F_E, \Phi) \quad (1.1)$$

onde j_e é a densidade de corrente emitida, T é a temperatura de superfície, F_E é o campo elétrico sobre a superfície e Φ é a função de trabalho da superfície. Temperaturas e campos elétricos mais altos e funções de trabalho menores resultam em densidades de corrente emitida maiores.

1.1.2. Erosão de Tochas de Plasma

Um dos problemas que tochas de plasma de arco não transferido apresentam diz respeito à durabilidade dos eletrodos que compõem as tochas, particularmente do catodo. A erosão nos catodos de tochas de plasma é causada por calor localizado (dependente do mecanismo de emissão de elétrons) que não consegue ser dissipado por condução dentro dos catodos ou por radiação e convecção pela superfície dos mesmos. Para manter o balanço de energia, material volatiliza da superfície do catodo originando a erosão do mesmo.

O movimento do arco elétrico pode ser entendido da seguinte maneira: o arco se move discretamente de um ponto no catodo para outro, dependendo das características de emissão de catodo, i.e., o arco mudará para o próximo local se o potencial for menor do que no local presente. A voltagem do arco elétrico aumenta pelo alongamento do arco, por causa da interação com o campo magnético (força de Lorentz aplicada ao arco), de forma que em algum momento, o arco é forçado a se mudar para um novo local. Assim a facilidade com que um catodo emite elétrons afeta a velocidade do movimento do arco e, portanto, a erosão do catodo.

Extensos trabalhos na área de erosão de catodos foram realizados anteriormente [7-9], utilizando-se uma câmara cilíndrica de aço inox, simulando uma tocha de plasma de arco não transferido (ver Figura 1.1.). Observou-se que o comportamento do arco elétrico (voltagem, velocidade de rotação de arco elétrico e erosão de catodo; para alguns resultados dos estudos ver Tabela 1.1.) alterava-se significativamente quando, ao invés de se usar gás inerte (argônio de alta pureza), o gás de plasma foi alterado pela presença de contaminantes (N_2 , O_2 , CO , Cl_2 , CH_4 , H_2S).

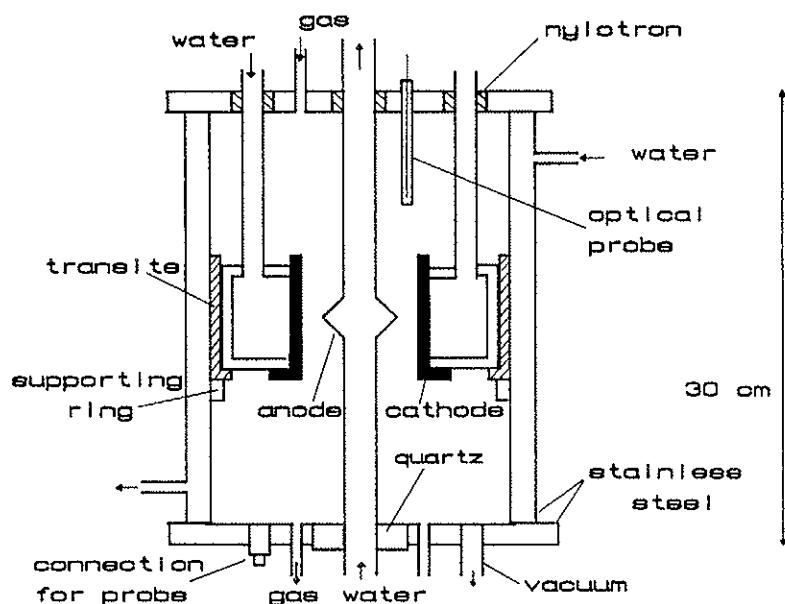


Fig.1.1. Representação esquemática da câmara de teste [10]

Tabela 1.1. Resultados de comportamento de arco e erosão dos catodos para gases diferentes

Gás	Velocidade [m/s]	Voltagem [V]	Taxa de erosão [$\mu\text{g/C}$]
Ar	2	44	13.5
Ar+4%CO	32	46	1.5
Ar+20%CO	44	65	1.7
Ar+50%CO	65	75	2.7
Ar+0.3%N ₂	34	38	3.0
Ar+0.04%O ₂	35	34	2.0
Ar+0.3%H ₂ S	63	22	1.5
Ar+0.3%Cl ₂	70	22	0.4
Ar+0.3%CH ₄	70	22	0.5

Determinou-se que essas mudanças no comportamento do arco elétrico eram na realidade causadas por alterações na superfície do catodo [10,11]; as moléculas de contaminantes eram decompostas provavelmente quando interagiam com o arco elétrico e os íons positivos eram atraídos para o catodo, contaminando-o e alterando suas características. O fato da superfície do eletrodo ser parcialmente derretida quando da passagem do arco elétrico possibilita uma maior penetração e mistura dos contaminantes com o material do eletrodo.

Como parte das análises da superfície do catodo, as alterações na função de trabalho, $\Delta\Phi$, foram determinadas; a função de trabalho apresentava alterações dependendo do tipo de íon de contaminante, sendo que essas variações poderiam explicar as alterações nas características do arco elétrico e de erosão encontradas (ver Tabela 1.2.). O valor $\Delta\Phi$ na Tabela 1.2. é a diferença entre a função de trabalho de amostras de catodos utilizados e uma amostra padrão de cobre limpo.

Tabela 1.2. Medidas de função de trabalho

Gás	$\Delta\Phi$ [eV]
Ar	0.00
Ar+0.3%N ₂	-0.18
Ar+0.3%CO	-0.70
Ar+10%Cl ₂	+1.00

Concluiu-se que a diminuição da função de trabalho indica uma maior facilidade de remoção de elétrons da superfície do catodo, que, por sua vez, induz uma maior mobilidade do arco elétrico, diminuindo assim a erosão dos catodos (o arco elétrico permanecendo menos tempo em uma determinada posição irá distribuir sua energia em uma área maior, resultando em menor aquecimento local da superfície).

1.2. Motivação para o Trabalho e o Objetivo

O “implante” de íons nos ensaios descritos acima não foi realizado de maneira controlada, já que a implantação era “indireta”; o processo da implantação era consequência da decomposição dos gases pelo arco elétrico e consequente atração dos íons positivos pelo catodo. Esses estudos também se limitaram a poucos casos de impurezas. No projeto de Mestrado “Implantação Iônica Controlada para Eletrodos de Tochas de Plasma” deu-se a continuação dessa pesquisa estabelecendo-se uma metodologia para investigar como uma superfície de cobre altera-se quando sofre um processo de implantação iônica.

O presente projeto, “Modificação de Superfícies Metálicas via Implantação Iônica para Tochas de Plasma e outras Aplicações”, visou estudar a implantação de elementos em superfícies metálicas (particularmente cobre) de maneira controlada, investigando-se as alterações que tal implante causa na estrutura da superfície, objetivando uma possível melhoria no comportamento desses metais a serem utilizados como catodos em tochas de plasma ou para várias outras aplicações, tais como em catálise, micro eletrônica, oxidação e corrosão de metais e outros. Para complementar os ensaios experimentais, modelos teóricos foram utilizados para se obter uma compreensão melhor das alterações estruturais que ocorrem durante a implantação iônica em uma superfície metálica.

1.3. Modificação de Metais por Implantação Iônica

A tecnologia moderna baseia-se em materiais com propriedades definidas precisamente. Além da tecnologia de circuitos integrals, onde feixes de íons são considerados como um dos métodos principais de processamento, feixes de íons também são usados para modificar as propriedades mecânicas, tribológicas e químicas de materiais metálicos, intermetálicos e cerâmicos sem alterar suas propriedades volumétricas (*bulk*). O processamento de materiais via feixes de íons é efetuado com a introdução de átomos na camada superficial e sub-superficial de substrato através do bombardeamento do sólido com íons com energias na faixa de eV até MeV. As alterações do substrato se devem ao fato de que várias propriedades físicas são sensíveis à presença de átomos diferentes dos da matéria principal, mesmo em quantidades muito pequenas.

Implantação iônica pertence a uma classe maior de processos de feixe iônico que utilizam íons como fonte primária de energia para iniciar modificações estruturais e/ou químicas em um material [12]. As primeiras utilizações de íons energéticos (>100keV) para modificar a química ou estrutura de camadas sub-superficiais foram utilizadas partindo-se de observações que tratamentos com íons de baixas energias (poucos keV) são suficientes para melhorar as propriedades macroscópicas das camadas superficiais. As fontes para produzir íons de baixa energia evoluíram rapidamente durante o programa espacial dos Estados Unidos, principalmente pela utilização de implantação iônica para os sistemas de propulsão espaciais no começo da década de sessenta. Porém, não se levou muito tempo para que feixes iônicos fossem utilizados em processos reativos visando-se modificar as características da superfície de materiais. No começo da década de setenta, pesquisadores ingleses começaram experimentos com aplicações de processos de feixes iônicos para alterar materiais metálicos. A área de pesquisa incluiu estudos sobre alterações de atrito e resistência ao uso de metais através de implantação iônica.

O interesse em áreas que não a de semicondutores se expandiu dos estudos iniciais sobre fricção e desgaste, para incluir outras áreas, tais como, corrosão, oxidação, fadiga, supercondutividade e aplicações ópticas. Na área de metalurgia, implantação iônica permite criar ligas na região superficial e sub-superficial de qualquer substrato com basicamente qualquer elemento, independentemente dos fatores termodinâmicos, tais como solubilidade e difusibilidade; essas ligas são muitas vezes impossível de ser produzidas de outra forma. As técnicas baseadas na implantação iônica, na maioria dos casos, modificam a região até no máximo da ordem de alguns micrômetros do substrato, freqüentemente modificando somente as primeiras centenas de Angströms. Maiores

detalhes sobre a diversidade de uso de processos baseados no método de feixes de íons, para aplicações tecnológicas, podem ser encontrados na Ref.13.

Implantação iônica utilizando-se cobre como substrato tem sido estudada por mais de 30 anos (as primeiras observações em cobre foram feitas por Crowder e Bronzeiam em 1971 [14]) como parte da pesquisa do efeito da implantação iônica na oxidação e corrosão de cobre e ligas de cobre. Os estudos foram incentivados pela necessidade de melhorar uma variedade de propriedades de superfície (corrosão, fricção, desgaste) de metais, utilizando a implantação iônica como um método versátil de introduzir impurezas, bem como em uma tentativa para prover meios modernos para melhorar nossa compreensão de mecanismos de corrosão metálicos. Recentemente, as modificações nas propriedades de oxidação de cobre, induzidas por implantação iônica, foram investigadas como parte de estudos para o desenvolvimento de dispositivos ultralargos de integração [15].

O presente trabalho é provavelmente um dos primeiros que utilizou a implantação iônica como técnica para melhorar as propriedades de emissão eletrônica (i.e., diminuir função de trabalho) de cobre.

Além disso, estudos de oxidação térmica e aquosa de vários metais implantados com uma gama de impurezas renderam resultados interessantes e freqüentemente contraditórios sobre o papel de uma espécie de íon específica nos mecanismos de oxidação [16-19]. Entretanto, nenhum parâmetro químico parece ser de importância dominante e uma impureza particular pode ter o efeito oposto para metais diferentes ou até pode resultar nos modos diferentes de oxidação para o mesmo metal. Adicionalmente, há evidência que parâmetros diferentes como as propriedades de migração dos íons implantados e os danos de radiação, influenciam como uma camada de óxido pode crescer. A maneira na qual a implantação de íons diferentes afeta a oxidação térmica de cobre policristalino pode ser vista na Ref.20. (31 espécies de íon de impurezas foram usadas naquele trabalho). Durante o trabalho apresentado aqui, em paralelo com a pesquisa na área da alteração de função de trabalho, estudos de oxidação de cobre foram também realizados.

1.4. Organização da Tese

Os conceitos físicos: de função de trabalho, dos processos que ocorrem durante a implantação iônica e das técnicas de análises usadas no trabalho estão descritos no capítulo 2. No capítulo 3, os modelos teóricos que foram empregados nas simulações das superfícies implantadas estão apresentados. A metodologia adotada neste trabalho e as condições de preparação das amostras analisadas se encontram na seção 4 (outros detalhes do processo da preparação de substratos de cobre estão apresentados no Apêndice B). Os resultados das atividades experimentais e teóricas realizados neste trabalho estão mostrados no capítulo 5 (os resultados complementares das análises se encontram no Apêndice D). Os resultados estão discutidos no capítulo 6. Na seção 7, as principais conclusões deste trabalho estão apresentadas. A bibliografia se encontra no capítulo 8. No Apêndice A, uma revisão bibliográfica das alterações de função de trabalho de cobre depositado com diferentes elementos está mostrada. Os projetos das duas câmaras (de acrílico e aço inoxidável) que foram construídas no trabalho se encontram no Apêndice C. As análises das concentrações de Cs nas amostras, utilizando-se programa RUMP, estão mostradas no Apêndice E.

2. Revisão Bibliográfica

Um resumo dos principais conceitos físicos envolvidos neste trabalho é mostrado a seguir. Neste capítulo, especial ênfase foi dada para a descrição da função de trabalho dentro de teorias de física de superfície. Como as alterações de função de trabalho de cobre foram induzidas por implantação iônica, os processos envolvidos utilizando esse método foram também estudados e um resumo das suas principais características se encontra no item 2.2. Os conceitos físicos das técnicas utilizadas neste projeto nas análises das amostras estão apresentados no item 2.3.

2.1. Função de Trabalho- Conceitos Básicos

2.1.1. Definição da Função de Trabalho

A função de trabalho pode ser definida como a diferença entre as energias do sistema antes e depois de um elétron ser removido e transferido através da superfície para uma região externa ao sólido. O estado inicial é o estado fundamental de um cristal neutro contendo N elétrons com energia E_N ; no estado final um elétron é removido para uma região externa ao sólido com potencial eletrostático ϕ_0 . O cristal com $N-1$ elétrons é considerado como em um novo estado fundamental com energia E_{N-1} . A função de trabalho, Φ , para temperatura zero pode ser escrita como:

$$e\Phi = E_{N-1} - e\phi_0 - E_N. \quad (2.1)$$

Como este processo da remoção do elétron é uma mudança termodinâmica de estado a uma determinada temperatura, a diferença entre E_N e E_{N-1} pode ser substituída pela derivada da energia livre, F , com relação ao número de elétrons (onde a temperatura e o volume são constantes). Esta derivada $(\partial F/\partial N)_{T,V}$ é o potencial eletroquímico de elétrons, $\bar{\mu}$, ou a energia de Fermi para uma temperatura diferente de zero. A equação (2.1) se transforma em [21]:

$$e\Phi = -e\phi_0 - \bar{\mu} = -e\phi_0 - E_F. \quad (2.2)$$

A expressão “uma região externa ao sólido” não é muito precisa. O potencial eletrostático de um elétron fora da superfície do metal depende da sua distância em relação à superfície. Se não existirem campos externos aplicados e se as distâncias à superfície não forem muito pequenas, o potencial sentido por um elétron pode ser aproximado pelo potencial de imagem (i.e., como se carga $-e$ fora do condutor fosse atraída por uma imagem da carga $+e$ posicionada no local da imagem óptica de $-e$ no plano condutor) dado por:

$$\phi_0(r) = -\frac{e}{16\pi\epsilon_0 r}, \quad (2.3)$$

onde ϵ_0 é a permeabilidade do vácuo e r é distância do plano. Como o potencial de imagem, ϕ_0 , é uma função de r , é necessário determinar o ponto no qual ϕ_0 será definido. Para um material com uma única orientação cristalina (monocristal), sem campos aplicados, o potencial $\phi_0 \rightarrow 0$ para $r \rightarrow \infty$; conseqüentemente “uma região externa ao sólido” no qual ϕ_0 é definido deveria ser infinito. Na prática, o potencial não muda significativamente para distâncias da superfície maiores que 10^{-7} m.

Na presença de um campo elétrico aplicado, F_E , a função de trabalho é menor do que quando não há campo externo (ver Figura 2.1.); essa redução é conhecida como efeito Schottky.

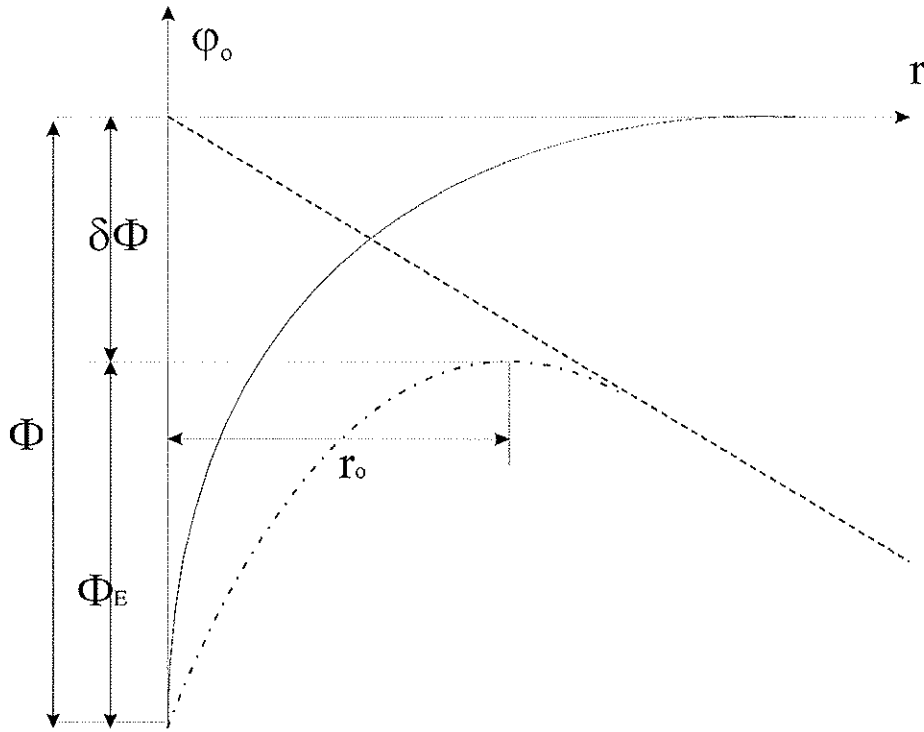


Fig.2.1. Efeito de um campo elétrico externo na função de trabalho de um metal

Se o potencial eletrostático da superfície de metal for aproximado pelo potencial de imagem, a redução da função de trabalho, $\delta\Phi$, e o valor de r_0 podem ser calculados. O potencial à distância r da superfície é dado por:

$$\varphi_0(r) = -F_E r - \frac{e}{16\pi\epsilon_0 r}, \quad (2.4)$$

e

$$\delta\Phi = -\varphi_0(r_0) = \Phi - \Phi_E, \quad (2.5)$$

onde Φ_E é a função de trabalho de superfície na presença de um campo externo. No ponto máximo da curva de energia potencial, onde $r=r_0$,

$$\left. \frac{d\varphi_0(r)}{dr} \right|_{r=r_0} = 0. \quad (2.6)$$

Conseqüentemente,

$$\frac{e}{16\pi\epsilon_0 r_0^2} - F_E = 0, \quad (2.7)$$

resultando em:

$$r_0 = \left(\frac{e}{16\pi\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} F_E^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.8)$$

e a diminuição da função de trabalho é determinada por:

$$\delta\Phi = -\varphi_0(r_0) = \left(\frac{eF_E}{4\pi\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.9)$$

Quando considerada uma superfície policristalina (acima considerou-se uma superfície monocristalina) é conveniente definir-se um parâmetro μ , que é o potencial químico de elétrons dentro do metal, dado pela equação:

$$\mu = \bar{\mu} - e\varphi_1, \quad (2.10)$$

onde φ_1 é o potencial eletrostático dentro do metal. A equação (2.2) pode ser então escrita como:

$$\Phi = -\varphi_o + \varphi_1 - \frac{\mu}{e} = \Delta\varphi - \frac{\mu}{e}. \quad (2.11)$$

A barreira de dipolo, $\Delta\varphi$, é a diferença entre o potencial eletrostático para um elétron dentro do metal e o potencial eletrostático para um elétron fora do metal em uma região determinada; $\Delta\varphi$ depende das condições da superfície do metal (estrutura e presença de impurezas).

Superfícies policristalinas consistem de várias áreas com diferentes orientações cristalinas, chamadas “retalhos”. O potencial eletrostático à distância da superfície, r_o (definida na equação (2.8)), do “retalho” i é dado por φ_{oi} . Pode ser mostrado que, a uma distância da superfície grande comparada com as dimensões do “retalho”, o potencial eletrostático possui um valor constante, φ_o , dado por:

$$\varphi_o = \sum_i f_i \varphi_{oi}, \quad (2.12)$$

onde f_i é a fração da área de superfície total ocupada pelo “retalho” i .

A função de trabalho do “retalho” i é definida por:

$$\Phi_i = -\varphi_{oi} - \frac{\bar{\mu}}{e}, \quad (2.13)$$

e a função de trabalho média para a superfície inteira pode ser definida como:

$$\bar{\Phi} = -\varphi_o - \frac{\bar{\mu}}{e} = \sum_i f_i \varphi_{oi} - \frac{\bar{\mu}}{e}, \quad (2.14)$$

e como $\bar{\mu}$ é independente de i e $\sum_i f_i = 1$, a equação (2.11) pode ser re-escrita como:

$$\bar{\Phi} = -\sum_i f_i \left(\varphi_{oi} + \frac{\bar{\mu}}{e} \right). \quad (2.15)$$

Das equações (2.13) e (2.15), obtém-se a função de trabalho média da superfície, $\bar{\Phi}$, determinada por:

$$\bar{\Phi} = \sum_i f_i \Phi_i. \quad (2.16)$$

Na presença de um campo elétrico aplicado devem ser considerados dois casos distintos:

1. O campo aplicado é pequeno comparado com os campos dos “retalhos”. Neste caso, se a distância r_o , calculada pela equação (2.8), for muito maior que as dimensões do “retalho”, a $\bar{\Phi}$ será reduzida de um valor determinado pela equação (2.5), como no caso de uma superfície monocristalina;

2. O valor do campo aplicado é maior que os campos dos “retalhos”. Neste caso, a função de trabalho média não tem mais significado. Se o campo elétrico for suficientemente grande (i.e., r_o é pequeno comparado com as dimensões do “retalho”), a

passagem dos elétrons de um lado para o outro da superfície depende somente das funções de trabalho dos “retalhos” individuais e não da função de trabalho média.

Deve-se salientar que a função de trabalho também é dependente da temperatura da superfície. Há dois efeitos principais responsáveis para alterações nos valores da função de trabalho com a temperatura: i) expansão térmica do cristal, e ii) vibrações térmicas dos átomos. De acordo com a análise de Herring e Nichols [5] cada um desses efeitos origina coeficientes da função de trabalho da ordem da constante de Boltzmann ($k_B=8.6 \times 10^{-5} \text{eV/K}$) mas com sinais opostos. Os outros efeitos são ordens de magnitude menores. Estudos mais detalhados sobre esses efeitos podem ser encontrados na Ref.22.

2.1.2. Influências da Topografia e Presença de Impurezas na Φ

Há duas contribuições para a função de trabalho de uma superfície: uma parte intrínseca do próprio metal (da orientação cristalina e da rugosidade da superfície), e outra, da camada elétrica dupla superficial, que depende da presença de impurezas na superfície.

Como na superfície de um metal, a nuvem de elétrons do seu interior não pode terminar abruptamente (isto corresponderia a uma energia cinética infinita), haverá um decaimento exponencial até zero (com um comprimento de Debye de 5-10nm) da função de onda, resultando em uma nuvem de elétrons que se estende para fora da superfície de metal, criando ao mesmo tempo uma deficiência de elétrons dentro do metal. Para uma superfície rugosa (ver Figura 2.2.), isto resultará em uma camada de dipolos (terminal negativo apontado para fora) [23]. Desta forma conclui-se que as faces cristalinas densamente empacotadas terão funções de trabalho altas; faces rugosas ou frouxamente empacotadas, terão funções de trabalho baixas.

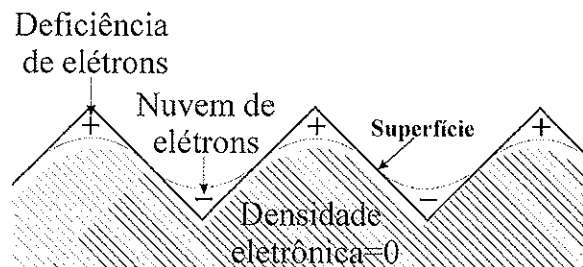


Fig.2.2. Esquema para distribuição de carga na superfície metálica rugosa

A adsorção afeta Φ , criando dipolos adicionais na superfície em função da afinidade do contaminante por elétrons. Como esta afinidade depende de cada elemento, a função de trabalho também dependerá do tipo de impureza. As espécies adsorvidas interagem de forma diferente com o substrato (ver Figura 2.3.). Se as espécies adsorvidas estiverem polarizadas com o polo negativo na direção do vácuo, o campo elétrico gerado aumentará a função trabalho; caso o polo positivo do material adsorvido esteja polarizado nessa mesma direção, a função de trabalho diminuirá. A adsorção de átomos ou moléculas pode resultar na transferência de carga para ou da superfície, o que também altera a função trabalho [24,25].

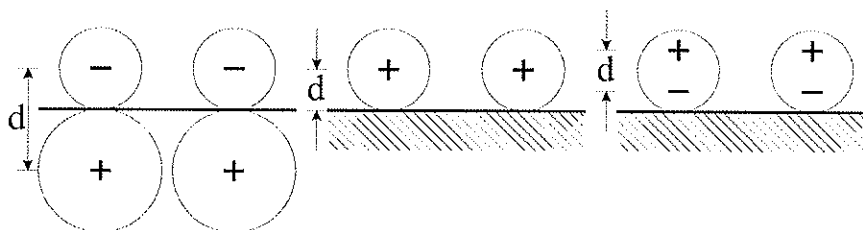


Fig.2.3a. Quimisorção covalente Fig.2.3b. Quimisorção iônica Fig.2.3c. Fisição
Fig.2.3. Representação esquemática da camada de dipolos criada pelo material adsorvido

A absorção de impurezas nas superfícies metálicas possibilita entender melhor os mecanismos envolvidos em processos de oxidação, através de estudos de adsorção de oxigênio. Porém, uma comparação direta destes resultados com os obtidos utilizando-se o método de implantação iônica para introduzir impurezas na superfície de metais não é possível devido aos seguintes fatores: a) estrutura do substrato é diferente (normalmente é policristalina no caso da implantação iônica e monocristalina, no caso de estudos de deposição); b) durante o processo de implantação, os impactos dos íons causa danos na rede cristalina do substrato, o que não é o caso da deposição; c) as impurezas depositadas tendem a ocupar preferencialmente certas posições no cristal do substrato—já para os íons implantados, a posição é influenciada por fatores diferentes (migração, concentração de vacâncias, temperatura de substrato, energia de implantação, espécie de íon, etc.). Mesmo assim, pode ser possível correlacionar esses dois métodos de introdução de impurezas, separando os efeitos da implantação iônica no processo da oxidação de amostras em duas contribuições separadas: i) presença de átomos de impureza na superfície (que deveria seguir o mesmo comportamento qualitativo que no caso de adsorção de oxigênio nas superfícies já com impurezas depositadas) e ii) alterações na topografia de superfície (rugosidade) causadas por processo de implantação.

2.1.3. Deposição de Átomos em Cobre- Revisão Bibliográfica

A adsorção de metais em substratos metálicos foi alvo de investigações experimentais e teóricas consideráveis, já que tais estudos contribuem para a compreensão de interfaces metal-metal, propriedades de camadas magnéticas nas superfícies não magnéticas (utilizadas em mídias magnéticas), emissão eletrônica de materiais e outros. Em particular, a adsorção de metais alcalinos (MA) em superfícies de metais de transição (MT) está sendo estudada há muitos anos; o interesse contínuo [26] surge do papel que os sistemas MA/MT tem em física e química aplicada (catálise heterogênea, eletroquímica e emissores de elétrons) e também em questões fundamentais em ligas de MA e substrato e interações entre os átomos adsorvidos de MA entre si.

A alteração da função de trabalho do cobre na presença de impurezas de metais alcalinos (MA) é, em geral, maior do que para os contaminantes do grupo dos metais de transição (MT). Ligas de MA com cobre sempre possuem funções de trabalho menores do que cobre puro; para os MT a função de trabalho pode ser maior ou menor dependendo da função de trabalho do metal depositado. Como a intenção do trabalho apresentado aqui foi tentar diminuir a função de trabalho de cobre policristalino (a erosão de eletrodos de tochas de plasma diminui com a diminuição da função de trabalho do catodo (ver capítulo 1)), isto tornou os MA mais atrativos para o presente trabalho.

Acredita-se que as alterações da função de trabalho causadas pela implantação de certo íon podem ser relacionadas com os resultados das alterações da função de trabalho obtidos nos estudos dos sistemas da deposição desse mesmo átomo em superfícies de metais. Portanto, realizou-se uma revisão bibliográfica dos resultados experimentais de deposições de impurezas de MA em cobre monocristalino, para serem comparados com os do presente trabalho, onde vários MA foram implantados em substratos de cobre. A seguir, o comportamento geral desses sistemas está apresentado; os detalhes experimentais encontrados na literatura estão apresentados no Apêndice A. Mais detalhes sobre o estado da arte dos fenômenos de adsorção de MA em superfícies metálicas podem ser vistos na Ref.27.

O gráfico $\Phi(\theta)$ (onde Φ é a função de trabalho do sistema e θ é a cobertura) exhibe uma forma característica para todos os sistemas de MA/Cu monocristalinos (ver Figura 2.4.): a partir da cobertura zero, há uma diminuição da função de trabalho íngreme, próxima a um comportamento linear. O valor mínimo, Φ_{\min} , é alcançado em uma cobertura θ_{\min} que corresponde a tipicamente 40-60% da cobertura da monocamada (*monolayer*- ML) completa. Continuando a deposição, depois de Φ_{\min} , a função de trabalho sobe e alcança um máximo, Φ_{ML} , indicando que a cobertura da ML está completa, θ_{ML} (às vezes não há nenhum ponto distinto que indica o aparecimento da primeira ML). Em seguida, o valor da função de trabalho estabiliza-se em um valor, Φ_{sat} , ligeiramente maior ou menor em relação à Φ_{ML} , que é próximo do valor da função de trabalho de MA *bulk* (normalmente consideravelmente menor do que a função de trabalho do substrato limpo); esta parte do gráfico $\Phi(\theta)$ é frequentemente chamado de regime de multi-camada.

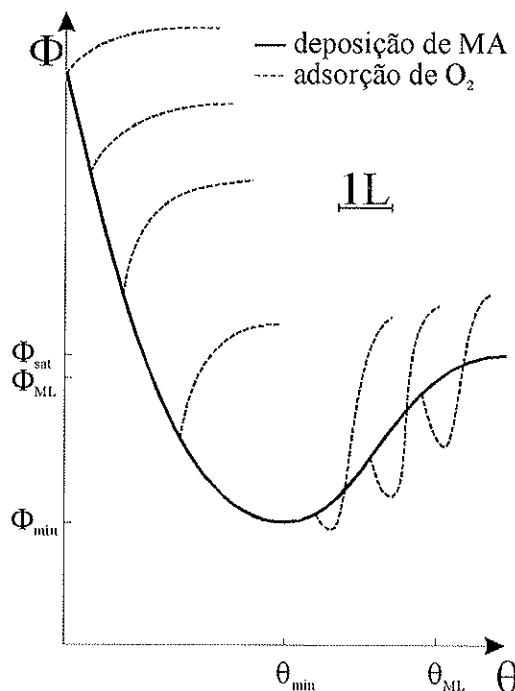


Fig.2.4. Função de trabalho vs. cobertura de MA e adsorção de O_2

A adsorção de oxigênio nas superfícies de cobre puro e de cobre depositado com MA se mostrou importante no trabalho desenvolvido aqui, já que essa adsorção influencia a dinâmica de oxidação das amostras e portanto, influencia os resultados de

medida da função de trabalho. Na Figura 2.4., é mostrado o comportamento geral das alterações de função de trabalho quando um substrato de cobre monocristalino, depositado com MA, é exposto ao oxigênio (a exposição é indicada em Langmuirs, L). Observa-se que a função de trabalho tende a aumentar depois de absorção de oxigênio, mas, mesmo assim, o valor final pode ser menor do que para cobre sem a presença de impurezas. Maiores detalhes da co-adsorção de MA e oxigênio podem ser encontrados na Ref.28.

A maneira que a adsorção de uma molécula influencia a função de trabalho do substrato varia de um sistema para outro. Na literatura, para o caso de deposição de cloro sobre um substrato de cobre puro (Cl foi também utilizado nas implantações durante o trabalho apresentado aqui), foi observado um comportamento similar ao caso de oxigênio adsorvido em cobre (ver o parágrafo anterior), mas com um aumento maior na função de trabalho.

No Apêndice A deste trabalho, os valores experimentais encontrados na literatura para deposição na superfície de cobre das mesmas impurezas utilizadas nas implantações iônicas realizadas durante os estudos de doutorado estão apresentados.

2.2. Implantação Iônica

2.2.1. Introdução

Implantações iônicas têm sido largamente utilizadas em indústrias e em diversas pesquisas nas áreas de materiais e fundamentos de estrutura da matéria. A implantação iônica pode ser realizada por plasmas ou por feixes de íons. Neste projeto foram implantados íons em cobre policristalino com o objetivo de se estudar, de maneira controlada, como esses íons alteram as características da superfície quanto a composição, a estrutura topográfica e a função de trabalho da mesma.

O processamento de materiais por feixes iônicos caracteriza-se pela introdução de íons na camada superficial de um substrato sólido [29]. Diversas propriedades de materiais como mecânicas, elétricas, supercondutoras, ópticas e magnéticas são afetadas pela presença de átomos introduzidos por implantação; essas propriedades podem até mesmo serem controladas pela presença desses átomos implantados. O uso de íons energéticos possibilita a introdução de uma grande quantidade de espécies atômicas diferentes, independentemente de critérios termodinâmicos, tornando possível a obtenção de concentrações e distribuições diversas desses átomos no substrato. A implantação iônica introduz estados de não equilíbrio nos substratos, permitindo assim a formação de ligas superficiais com propriedades físicas e químicas únicas que, em muitos casos, não seriam realizáveis de outra maneira [30].

A implantação iônica pode ser considerada como o método padrão para modificar a superfície e região de sub-superfície na indústria de semicondutores. A maior vantagem desta tecnologia é a possibilidade de se controlar e reproduzir o número de átomos dopantes em termos de profundidade e localização lateral.

Na área de pesquisa que não a de semicondutores, a implantação iônica tem-se mostrado um método bastante útil para modificar, de maneira controlada, as

propriedades de materiais, que são dependentes de condições superficiais. O processo de implantação iônica pode ser utilizado, por exemplo, como:

1. ferramenta metalúrgica para estudos dos mecanismos básicos em áreas de corrosão, oxidação a altas temperaturas, etc.;
 2. meio de modificação de propriedades mecânicas e químicas de materiais (modificação da superfície de filmes finos, etc.);
 3. processo de síntese de filmes finos de materiais com várias características controláveis (orientação e forma cristalina, tipo de ligas entre os átomos, etc.).
- Uma revisão das várias áreas de aplicações da técnica de implantação iônica em processos tecnológicos se encontra na Ref.13.

No processo de implantação iônica, diferentes propriedades da superfície podem ser otimizadas independentemente das propriedades *bulk* do sólido e, portanto, a implantação do substrato pode ser realizada a baixas temperaturas sem que alterações significativas nas dimensões do substrato ocorram. Além disso, a liga superficial produzida pela implantação iônica não sofre normalmente de problemas de adesão uma vez que não há interface, como, por exemplo, em processos de deposição.

Uma das limitações da implantação iônica através de feixes de íons é que superfícies com geometrias mais complicadas não podem ser tratadas. Entretanto, implantações iônicas via técnicas de plasma, denominadas Implantação Iônica por Imersão em Plasma ou Implantação Iônica por Fonte de Plasma, podem eliminar esse problema de implantação iônica em geometrias complexas.

2.2.2 Conceitos Básicos

Durante a irradiação iônica, muitos íons ou partículas energéticas interagem com muitos núcleos do alvo (substrato). Devido ao grande número de interações, métodos estatísticos e de probabilidade devem ser usados para os cálculos da transferência de energia e do ângulo de espalhamento das colisões (interações). A seção transversal diferencial, por unidade de área, é um parâmetro fundamental na teoria de colisões. Ela pode ser entendida como a probabilidade de transferência de energia E na faixa entre E e $E+dE$ para o átomo alvo, ou como a probabilidade do espalhamento de um projétil em um ângulo entre θ e $\theta+d\theta$. A seção transversal diferencial integrada sobre todos os ângulos é a seção transversal total, geralmente denominada simplesmente como seção de choque [31,32].

Quando um íon energético penetra em um sólido, ele sofre uma série de colisões com os átomos e elétrons do alvo. Nessas colisões, a partícula incidente perde energia a uma taxa de dE/dx . A taxa de perda de energia dE/dx de um íon energético movendo-se através de um sólido é determinada por interações de Coulomb “blindadas” com os átomos e elétrons do substrato. Dois mecanismos diferentes de perda de energia devem ser mencionados:

1. colisões eletrônicas, nas quais a partícula em movimento excita ou ejeta elétrons do átomo do substrato;
2. colisões nucleares, nas quais a energia é transferida como um movimento translacional para o átomo do substrato.

Colisões nucleares podem envolver perdas discretas de energia e uma deflexão angular significativa da trajetória do íon. Esse processo é responsável por uma desordem na rede cristalina através de deslocamentos dos átomos de suas posições na rede. Colisões

eletrônicas envolvem perdas de energia muito menores, causando uma desprezível deflexão da trajetória do íon, resultando em desordens da rede também desprezíveis. A importância relativa dos dois mecanismos de perda de energia muda rapidamente em relação a energia da partícula incidente e com seu número atômico Z : o freamento nuclear predomina para baixas energias e altos Z , enquanto que o freamento eletrônico é mais importante para altas energias e baixos Z [33].

Existem vários processos que podem ocorrer quando íons colidem com a superfície de um material (alvo): desde o retroespalhamento desses íons pela superfície do alvo até sua implantação no mesmo. A ocorrência de cada processo é função da massa e da carga dos íons, da natureza da superfície do alvo e, principalmente, da energia do íon. O processo de *sputtering* envolve energias da ordem de keV e ocorre quando átomos superficiais do alvo são arrancados devido a colisão de íons energéticos com o alvo (mais detalhes sobre modelos teóricos que envolvem *sputtering* ver no item 3.2.) [34,35]. À medida que um íon penetra no sólido, ele colide com átomos do substrato. Nessas colisões, suficiente energia pode ser transferida para mover os átomos de suas posições de equilíbrio. Os átomos da rede que foram deslocados pelos íons incidentes são chamados de átomos primários *knock-on*. Estes átomos podem deslocar outros átomos que são denominados átomos secundários *knock-on*, e assim por diante, criando então uma cascata atômica de colisões. Esse processo acarreta uma distribuição de vacâncias, átomos intersticiais e outros tipos de desordem de rede na região próxima ao caminho dos íons, mostrado esquematicamente na Figura 2.5.

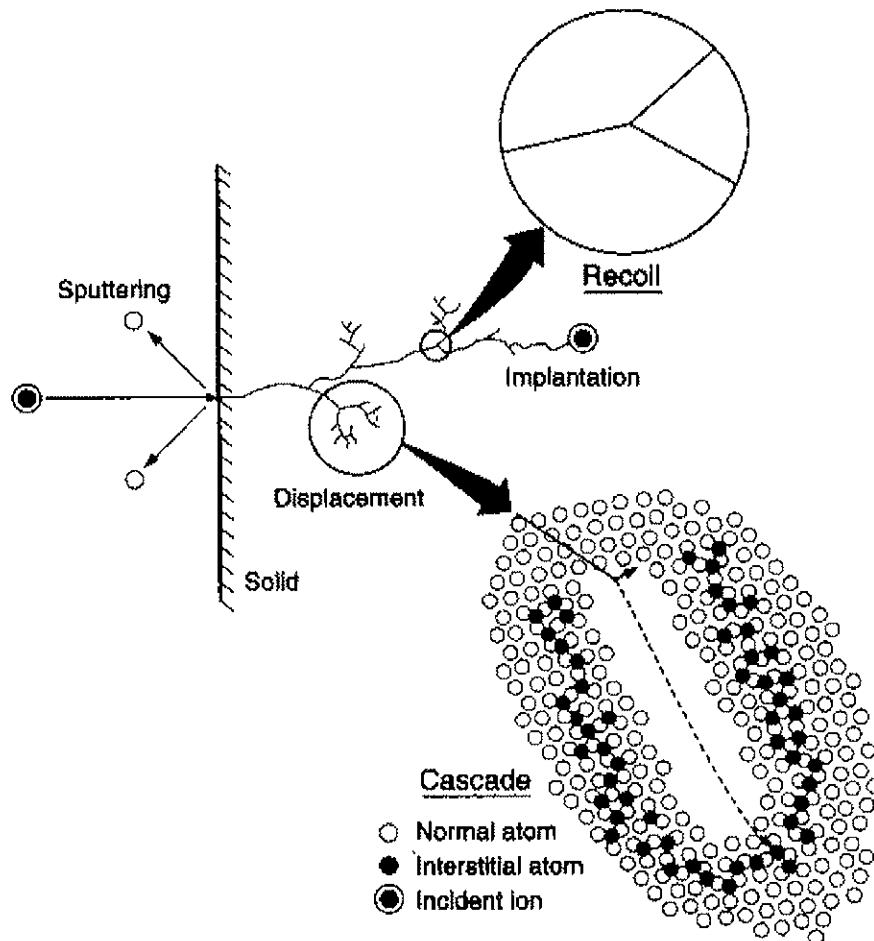


Fig.2.5. Interações balísticas de íon energético com o sólido [13]

À medida que o número de íons incidentes no cristal aumenta, a desordem de cada uma dessas regiões começa a se sobrepor, gerando grandes regiões bastante alteradas. A desordem total e sua distribuição no substrato dependem das espécies iônicas, temperatura, energia das partículas incidentes, dose total de radiação e efeitos de canal (*channeling*).

Uma das considerações mais importantes na descrição de interação íon-sólido é a distribuição do alcance dos íons implantados. A forma típica para um substrato amorfo bombardeado com íons monoenergéticos com uma dose moderada é aproximadamente de uma Gaussiana, e portanto, caracteriza-se com o alcance projetado, R_p , e o *straggling* do valor médio, ΔR_p , como mostrado na Figura 2.6. (Z e M são o número e massa atômica respectivamente).

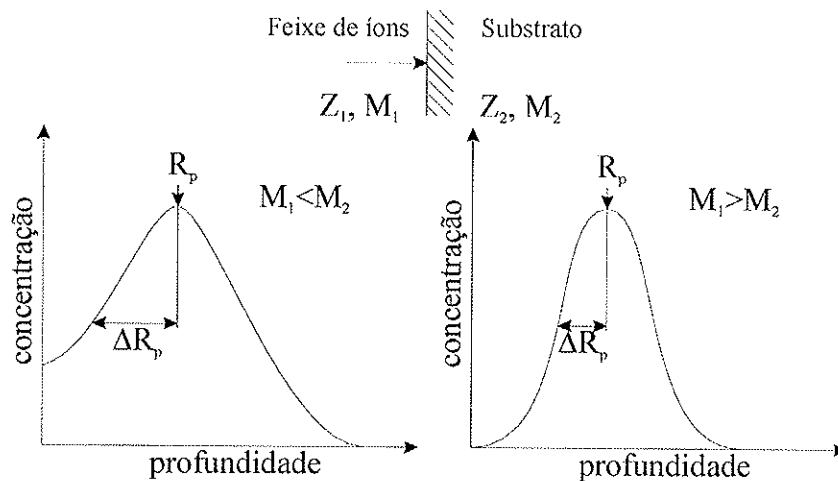


Fig.2.6. Representação esquemática de distribuição de átomos implantados

2.3. Técnicas de Análise

2.3.1. Microscopia de Força por Sonda Kelvin

Introdução

Com o aparecimento de uma nova classe de microscópios, os denominados microscópios de varredura por microsonda (*Scanning Probe Microscopy- SPM*), o estudo da superfície de materiais evoluiu significativamente na última década. Dentro dessa família de microscópios, podem ser destacados o microscópio de tunelamento de elétron (*Scanning Tunneling Microscope- STM*) e o microscópio de força atômica (*Atomic Force Microscope- AFM*), sendo possível com esses equipamentos obter-se resolução em escala atômica [36].

No STM, uma ponta fina (de tungstênio, platina-irídio, platina, ouro ou níquel), é colocada muito próxima à superfície de uma amostra condutora, induzindo o tunelamento dos elétrons entre os dois meios. A corrente de tunelamento formada, em função da ponta da sonda sobre a amostra, fornece uma imagem que reflete a estrutura eletrônica e topografia dos átomos da superfície da amostra.

No AFM [37] a amostra é varrida por uma ponta da sonda montada em uma mola. Quando os átomos mais afastados da ponta da sonda vão se aproximando dos átomos da amostra, forma-se uma nuvem eletrônica, devido à sobreposição de átomos, causando o aparecimento de uma força de repulsão. Forças atômicas obtidas em diferentes lugares da superfície fornecem informações sobre a topografia da superfície e outras propriedades da superfície.

A vantagem do AFM em comparação com o STM consiste no fato de que o AFM pode produzir imagens de materiais condutores, bem como de não condutores, com resolução atômica [37-39]; com AFM também é possível se realizarem análises em uma variedade de meios, dentre eles, em meio líquido [40], possibilitando o estudo de sistemas biológicos sob condições fisiológicas ou “nativa”.

Conceitos físicos do microscópio de força atômica

Para as análises das superfícies de amostras pode ser utilizado o microscópio de força atômica no modo de contato ou no modo de não contato (a diferença entre estes dois modos diz respeito à distância média entre a sonda e a superfície durante as medidas). Imagens com melhor resolução são obtidas a partir de forças repulsivas entre átomos no modo de contato, isso porque nessa distância pode-se dizer que outros átomos, além do ápice de sonda, não interagem significativamente com a superfície da amostra. Este modo é normalmente utilizado quando somente medidas de topografia são necessárias (se as medidas de topografia são feitas simultaneamente com outro tipo de medida, como, por exemplo, de potencial de superfície, o método de não contato é preferencialmente utilizado). Para as medidas de alteração de função de trabalho, o objetivo principal deste trabalho, o modo de não contato foi utilizado. Como uma distância maior entre a sonda e a superfície significa que um número maior de átomos (da sonda bem como da superfície) interage, somente um valor médio do potencial de superfície de uma determinada área (diâmetro de aproximadamente 30nm) da superfície pode ser obtido.

AFM de não contato é um método de operação onde através de piezoelementos, o conjunto sonda/armação é colocado a oscilar livremente, na vertical (direção z), em sua frequência natural de ressonância [37]. A seguir a sonda é aproximada da superfície da amostra, onde o gradiente de forças $F' = \partial F_z / \partial z$ entre a sonda e a superfície modifica a constante efetiva de mola da sonda:

$$c_{ef} = c - F', \quad (2.17)$$

onde c é a constante de mola na ausência de forças de interação sonda-amostra.

Forças atrativas $F' > 0$ resultam na diminuição da constante de mola efetiva $c_{ef} < c$, e forças repulsivas $F' < 0$ resultam no aumento da constante de mola efetiva $c_{ef} > c$. Estas variações resultam nas mudanças na frequência de ressonância da sonda:

$$\omega = (c_{ef}/m)^{1/2} = [(c - F')/m]^{1/2} = (c/m)^{1/2} (1 - F'/c)^{1/2} = \omega_0 (1 - F'/c)^{1/2}, \quad (2.18)$$

onde m é a massa efetiva e ω_0 é a frequência de ressonância da sonda na ausência do gradiente de forças. Se F' for relativamente pequeno em relação a c, a equação pode ser aproximada com $\omega \approx \omega_0 (1 - F'/2c)$, e então $\Delta\omega = \omega - \omega_0 \approx -F'/2c$. Forças atrativas ($F' > 0$) resultam no decréscimo da frequência de ressonância ($\omega < \omega_0$), e forças repulsivas ($F' < 0$) resultam no acréscimo da frequência de ressonância ($\omega > \omega_0$). Diferentes métodos são comumente usados para analisar o deslocamento da frequência de ressonância.

Mudanças na amplitude ou na fase da oscilação (causadas por mudanças nas frequências), resultantes das interações sonda-amostra, são obtidas através do uso de um feixe de laser refletido pela sonda em um fotodetector. Estas variações são utilizadas em uma malha fechada de realimentação para controlar o deslocamento do piezo z, mantendo constante o gradiente de forças. Percorrendo o plano de varredura x,y paralelo à superfície, a voltagem aplicada ao piezo z, devidamente calibrada, é plotada como imagem topográfica (Figura 2.7.). Este procedimento instrumental é igual para todas as técnicas pertencendo ao grupo de AFM de não contato. Os conceitos físicos para se medir potenciais de superfície, paralelamente com as medidas topográficas, são apresentados a seguir.

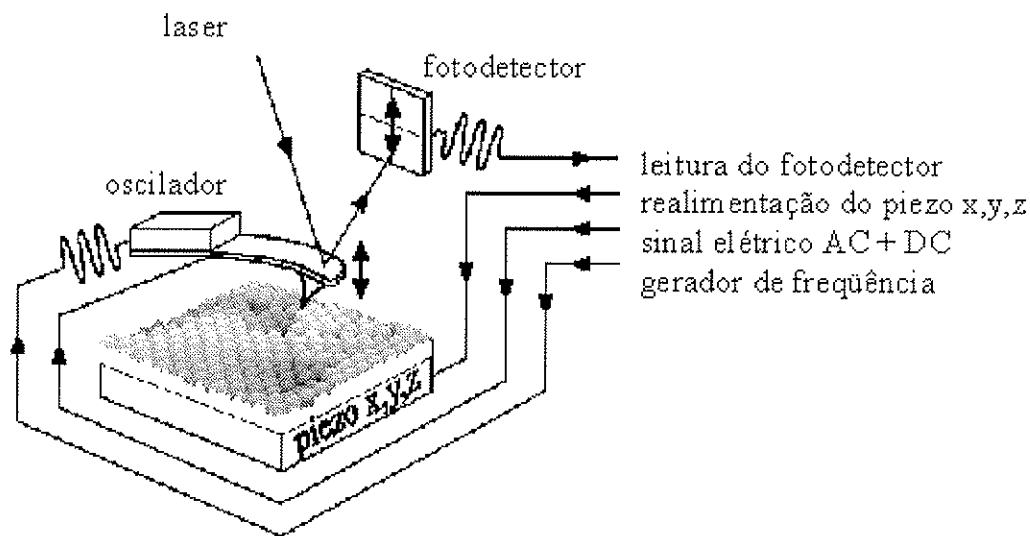


Fig.2.7. Esquema do KPFM

O método Microscópio de Força por Sonda Kelvin (*Kelvin Probe Force Microscopy*- KPFM), também conhecido como microscopia de varredura de potencial eletrostático (*Scanning Electro Potential Microscopy*- SEPM), que foi utilizado nas análises superficiais neste projeto para determinar a alteração da função de trabalho, permite simultaneamente e independentemente efetuar medidas de ambas topografia (ver o último parágrafo) e potencial eletrostático da amostra com resolução espacial de $\approx 20\text{nm}$ e com resolução de potencial de algumas dezenas de mV.

O princípio utilizado para medir a diferença de potencial entre a sonda e a amostra é análogo ao método do capacitor vibrante, ou método de Kelvin [41], onde a oscilação, na frequência ω , da distância entre duas placas paralelas, onde se aplica uma voltagem, resulta em uma corrente $i(t)$ dada por:

$$i(t) = V_{cpd} \omega \Delta C \cos \omega t, \quad (2.19)$$

onde V_{cpd} é a diferença de potencial de contato entre as duas placas, e ΔC é a mudança na capacitância. A existência do potencial do contato se deve ao seguinte processo: elétrons em diferentes materiais possuem energias químicas de ligação diferentes. Quando dois materiais diferentes são eletricamente conectados, os elétrons passam do material com menor função de trabalho para o material de maior função de trabalho. Essa difusão de corrente gera uma dupla camada na interface com uma diferença de potencial, V_{cpd} , entre os dois materiais. Essa diferença de potencial na interface desloca os níveis de energia dos elétrons até que os níveis de Fermi, E_F , dos materiais sejam iguais. Quando esse equilíbrio é atingido, o campo elétrico cancela a difusão na

interface e o potencial de contato é igual à diferença das funções de trabalho dos materiais. No método Kelvin, para determinar o valor de V_{cpd} , um potencial adicional é aplicado até anular o campo elétrico entre as placas e zerar a corrente $i(t)$.

No KPFM a força eletrostática é analisada ao invés da corrente. Os diferentes potenciais superficiais geram uma força eletrostática entre as superfícies [38]. A força eletrostática entre a ponta da sonda e a amostra é dada por:

$$F_{es} = \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} (V_{cpd})^2 \quad (2.20)$$

onde C é a capacitância entre a ponta da sonda e a superfície da amostra e z é a distância entre a ponta da sonda e a amostra.

Weaver e Abraham [42] propuseram um método, chamado método da força nula, para detectar o potencial da superfície (V_{cpd}), onde se aplica, em cada ponto da imagem, enquanto a medida topográfica é feita em modo não contato, uma voltagem externa (voltagem AC modulada, $V_{ac} \sin \omega t$ e a voltagem DC *feedback*, V_{fb}) entre a ponta da sonda e a amostra; o potencial total aplicado pode ser escrito como:

$$V = V_{dc} - V_{ac} \sin \omega t \quad (2.21)$$

onde V_{dc} é a voltagem DC total ($V_{dc} = V_{cpd} - V_{fb}$).

A força eletrostática pode ser escrita como:

$$F_{es} = \frac{1}{2} \left(\frac{dC}{dz} \right) \left(\left(V_{dc}^2 + \frac{V_{ac}^2}{2} \right) - 2V_{dc} V_{ac} \sin \omega t - \frac{V_{ac}^2}{2} \cos 2\omega t \right) \quad (2.22)$$

Pode-se determinar que a componente espectral ω dessa força é proporcional à voltagem V_{dc} [43]. No método da força nula, o nível DC é variado até que não existam oscilações detectáveis, o que significa que V_{dc} é também zero e, portanto, como neste caso $V_{cpd} = V_{fb}$, ao medir-se diretamente a voltagem externa, V_{fb} , detecta-se o potencial da superfície, V_{cpd} [44]. A vantagem da medida da diferença de potencial de contato com o método da força nula é que não é necessário calibração, pois a condição de força nula é detectada mais facilmente do que o valor absoluto da força.

O procedimento instrumental para a técnica de KPFM está apresentado a seguir (ver Figura 2.7.): um sistema padrão de aquisição de imagens por força atômica de não contato é utilizado para se obter a imagem topográfica da superfície (ver acima). Simultaneamente um segundo oscilador insere um sinal elétrico AC na sonda, em uma frequência cerca de 10kHz abaixo da frequência do primeiro oscilador, que está ajustado na frequência de oscilação natural da ponteira (este valor varia de uma ponteira para outra e normalmente se encontra na faixa entre 40 e 70 kHz). As sondas de Si, recobertas por um material condutor (geralmente platina), durante uma oscilação livre, vibram mecanicamente na frequência do primeiro oscilador e possuem um sinal elétrico AC na frequência do segundo oscilador. O sinal de leitura do fotodetector com as informações das interações sonda/amostra é desacoplado nas frequências originais através de dois amplificadores tipo *lock-in*. Na realimentação do segundo oscilador, as cargas presentes na superfície da amostra defasam o sinal de leitura na frequência do sinal elétrico AC, e um circuito eletrônico insere na ponteira um nível DC sobre o sinal AC, para anular a diferença de potencial entre a ponteira e a amostra, mantendo a fase constante. A monitoração do nível DC durante uma varredura fornece a imagem do potencial na superfície.

No trabalho aqui apresentado, utilizou-se a técnica de KPFM para determinar como o processo de implantação iônica altera a função de trabalho do substrato de cobre policristalino. Existem outras técnicas para determinar as alterações da função de trabalho do material, tais como: STM, método de diodo, método de diferença de potencial do contato, microscopia da emissão de campo, e outras (para mais detalhes sobre as técnicas experimentais, ver, por exemplo, Ref.45). As principais vantagens da KPFM em comparação com as outras técnicas são: i) alta resolução espacial; ii) conveniência na escolha da área de interesse nas análises; iii) a variedade de material analisado (i.e., pode ser condutor ou não condutor). A desvantagem é que, se as medidas não são realizadas em condições de ultra alto vácuo (*Ultra High Vacuum*- UHV), as possíveis contaminações ou modificações da amostra (por exemplo, por causa de oxidação) precisam ser consideradas nas análises.

2.3.2. Análise de Composição de Superfície

As técnicas de *Auger Electron Spectroscopy* (AES) e *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) foram utilizadas neste trabalho nas análises de composição de superfície das amostras. Nesta seção a descrição dos conceitos básicos destas técnicas é apresentada.

As técnicas de AES e XPS pertencem ao grupo de espectroscopias de elétrons que são largamente utilizadas para a determinação da composição química, estrutura eletrônica e de bandas, etc. Com tais técnicas, pode-se ainda determinar os estados químicos através da estrutura eletrônica, que pode variar dependendo da composição química ou da presença de um átomo ou molécula adsorvido na superfície ou inserido na matriz sólida. Atualmente, as técnicas de espectroscopia de elétrons são utilizadas pelos mais diversos setores como: metalurgia, micro-eletrônica, indústrias químicas, tecnologia de filmes finos e ultra-finos, entre outras.

A aplicabilidade das espectroscopias de elétrons em análises de materiais e mais particularmente no que concerne a superfícies, deriva da possibilidade de se poder escolher a região amostrada do material (superfície ou volume) através da energia dos elétrons; isto seria muito difícil para técnicas que medem fótons, por exemplo. No caso de fótons, a seção de choque do material é muito pequena, proporcionando um livre caminho médio grande destas partículas, impossibilitando obter informações apenas da superfície. Já no caso de elétrons, a seção de choque é muito maior, de forma que o livre caminho médio é muito pequeno e com uma forte dependência em relação à energia cinética dos mesmos. Para elétrons com energia cinética entre 40 e 1000eV medem-se elétrons portadores de informação de uma região de apenas algumas monocamadas, possibilitando o estudo da superfície sem a influência do volume.

Quando um átomo é excitado por um fóton incidente (como na técnica XPS) ou por um elétron incidente (como na técnica AES) com suficiente energia, para retornar ao seu estado original, o átomo emite um elétron (detectado nas análises de XPS), deixando um “buraco” na camada eletrônica interna (caroço); o elétron pode ter suficiente energia para escapar do átomo e do material sendo analisado e ainda continuar com suficiente energia cinética (até 2keV). Para preenchendo este “buraco” o íon perde parte de sua energia potencial, emitindo energia; essa energia pode aparecer como um fóton (detectado nas análises de *X-ray Fluorescence* (XrF)) ou como energia cinética dada a outro elétron por transição de Auger (detectado nas análises de AES). Os

últimos dois processos são competitivos e a emissão de fótons dominará somente quando o “buraco” inicial tiver uma energia maior do que aproximadamente 10keV.

AES e XPS são as técnicas de análise de superfície utilizadas mais freqüentemente. Ambas as técnicas possuem uma sensibilidade relativamente uniforme para todas as espécies químicas (menos para hidrogênio e hélio). Porém, a técnica AES é um pouco mais sensível (permitindo um tempo de análise menor) e possibilita a análise da superfície com uma resolução espacial melhor (portanto, como a área analisada é menor, esta técnica é indicada para fazer as análises de composição superficial vs. profundidade). Já as vantagens da técnica de XPS são que os danos na amostra são menores; a quantificação é realizada de uma forma mais precisa e, muitas vezes, pode-se concluir o estado químico do elemento detectado.

Espectroscopia de elétron de Auger

No efeito Auger, nomeado após seu descobridor, Pierre Auger, depois de perder o elétron da camada interna, o íon se acomoda em termos de energia, preenchendo o “buraco” com um elétron de nível mais raso e emitindo um elétron de caminho livre médio curto a com energias cinéticas relativamente baixas. A Figura 2.8. mostra um diagrama esquemático para transições envolvendo os níveis eletrônicos K, L₁ e L₂₃.

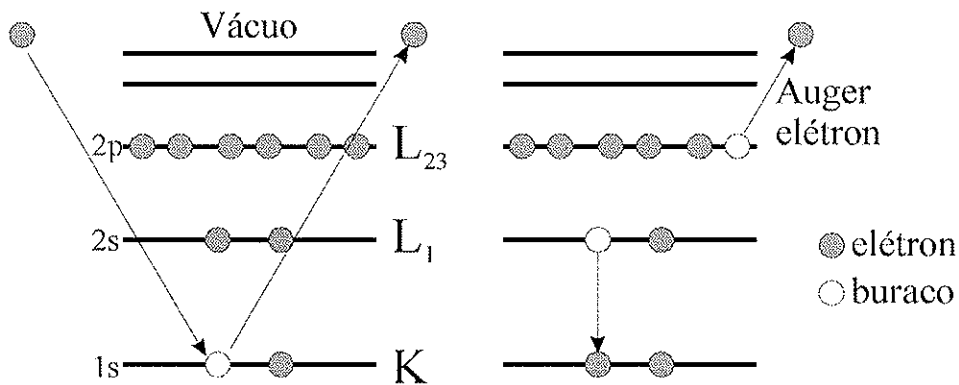


Fig.2.8. Diagrama esquemático dos níveis da energia para AES

A partícula emitida é característica de alguma combinação de níveis energéticos do átomo emissor; desta forma, detectando esses elétrons fora do sólido, podem-se determinar as energias das transições características para cada elemento. Os “buracos” iniciais em nível eletrônico interno podem ser criados por fótons ou elétrons incidentes; porém, a facilidade de produção de feixes eletrônicos suficientemente enérgicos (~1.5-5keV) e com altas intensidades (1-100mA) resulta em que a AES é invariavelmente realizada por feixes de elétrons incidentes.

A maioria dos estudos de AES usa o espectro de Auger simplesmente como “impressão digital” da composição química e não para uma compreensão detalhada dos processos básicos. Na técnica de AES, a análise quantitativa é feita comparando-se as alturas (em modo derivado do espectro) dos picos dos elementos, levando em conta a sensibilidade de detecção para cada elemento. Como cada elemento tem seu pico em uma posição diferente no espectro da energia Auger, o caminho livre médio de elétrons muda um pouco de um elemento para o outro. Para um livre caminho médio maior, os elétrons conseguem sair das regiões mais profundas e, portanto, o volume analisado é

maior. O livre caminho médio foi calculado para todos os elementos detectados nas análises de AES realizadas neste trabalho e os resultados estão mostrados na Tabela 2.1.

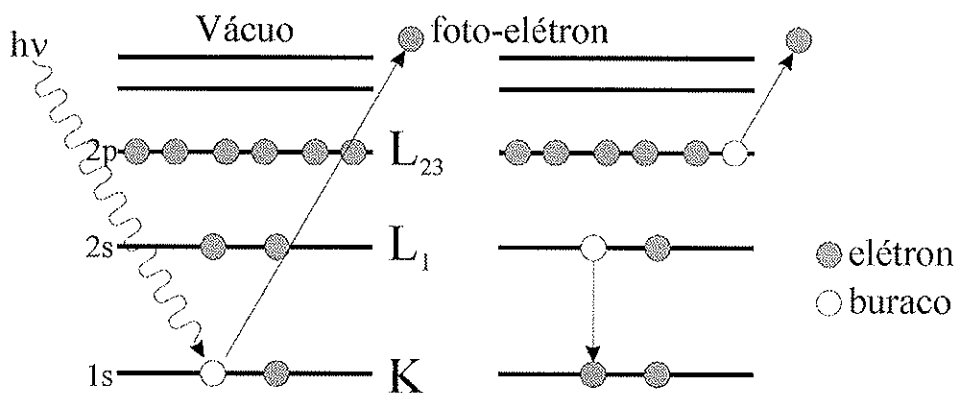
Tabela 2.1. Caminho livre médio nas análises de AES

Elemento	Pico característico	Posição do pico [eV]	Energia cinética de elétron detectado [eV]	Livre caminho médio [Å]
Cu	Cu(LMM)	920	920	13.9
Li	Li(KLL)	43	43	4.6
Na	Na(KLL)	990	990	14.5
K	K(LMM)	252	252	6.6
Rb	Rb(LMM)	1565	1565	17.8
Cs	Cs(MNN)	563	563	10.5
O	O(KLL)	503	503	9.8
N	N(KLL)	379	379	8.3
C	C(KLL)	272	272	6.8
Cl	Cl(LMM)	181	181	5.4
S	S(LMM)	152	152	5.0

Espectroscopia de foto-elétron de raio X

XPS, também conhecida como *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* (ESCA), foi desenvolvida na década cinquentista por K. Siegbahn. A característica mais importante da técnica é a possibilidade de se medir as variações da energia de ligação do elétron em relação ao nível do vácuo (*binding energy*) em consequência da química da superfície.

O conceito físico dessa técnica pode ser entendida como (ver Figura 2.9.): um fóton de raios X com determinada energia, $h\nu$, é adsorvido pelo átomo. Para voltar ao estado original de energia, o átomo emite um foto-elétron (deixando um “buraco” na camada eletrônica interna). Para determinar a energia de ligação do elétron (a diferença entre a energia da radiação do fóton incidente e a energia cinética do foto-elétron), os foto-elétrons são capturados e sua energia cinética é medida. Devido a impossibilidade experimental de se medir diretamente a energia cinética do foto-elétron em relação ao nível do vácuo, normalmente medimos a energia cinética em relação ao nível de Fermi, incluindo, na análise, a função de trabalho do material+analisador.



Ao contrário do caso dos elétrons de Auger (onde os elétrons são ejetados de um átomo sempre com a mesma energia determinada pela energia de transição entre os níveis eletrônicos) a energia cinética dos foto-elétrons (detectados na técnica de XPS)

depende da energia do fóton incidente. Considerando que, nas análises de XPS neste trabalho, a energia incidente de raios X foi de 1486.6eV (fonte de Al), o livre caminho médio foi calculado para todos os elementos detectados e os resultados estão mostrados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Caminho livre médio nas análises de XPS

Elemento	Pico característico	Posição do pico [eV]	Energia cinética de elétron detectado [eV]	Livre caminho médio [Å]
Cu	Cu2p ^{3/2}	932.4	554.2	10.4
Li	Li1s	55.5	1431.1	17.8
Na	Na1s	1071.4	415.2	8.7
K	K2p ^{3/2}	294.6	1192	16.3
C	C1s	284.6	1202.0	16.4
O	O1s	531.6	955.0	14.2
Cl	Cl2p ^{3/2}	198.0	1288.6	17.1

2.3.3. Fluorescência de Raios X

A espectrometria de fluorescência de raios X, XrF, é um método instrumental não destrutivo para análises elementares quantitativas e qualitativas baseado na medida dos comprimentos de onda e intensidades das linhas espectrais emitidas pela excitação secundária dos elementos. Os processos físicos de XrF se entendem da seguinte forma (ver Figura 2.10.): quando um fóton de raios X com determinada energia, $h\nu$, é adsorvido pelo átomo, emite-se um foto-elétron, deixando um “buraco” na camada eletrônica interna. Um elétron de nível mais raso preenche o “burco” e um fóton é emitido com a energia $h\nu_2 = E_K - E_{L1}$, onde E_K e E_{L1} são as energias de níveis eletrônicos K e L₁, respectivamente.

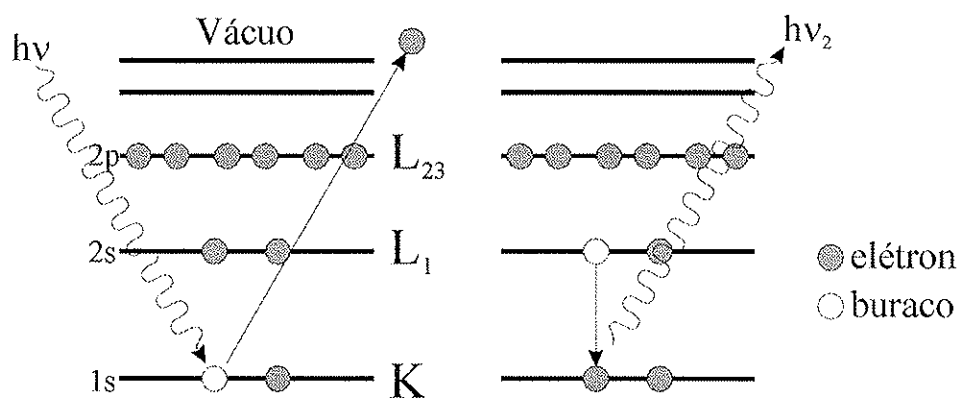


Fig.2.10. Diagrama esquemático dos níveis da energia para XrF

Estes raios X secundários, chamados raios X fluorescentes, excitados da amostra, são difratados através de um cristal analisador e são detectados por um contador através de um circuito eletrônico. Também são emitidos raios X espalhados Thompson (elásticos) e raios X espalhados Compton (inelásticos); estes raios X espalhados são a causa do sinal de “fundo” (*background*) do espectro dos raios X fluorescentes e são também convertidos em energia térmica ou foto-elétrica.

Cada elemento tem comprimento de onda característicos e as intensidades obtidas são função do ângulo do fóton incidente. Através da determinação do espectro de uma amostra, podem-se identificar os elementos que a compõem (análise

qualitativa). Análises quantitativas são possíveis porque a intensidade dos raios X fluorescentes depende da quantidade dos elementos. Uma vez que as análises são sempre medidas relativas, uma amostra padrão (referência) ou outro meio analítico indireto é necessário. Entre os fatores que afetam a precisão das medidas pode-se citar a rugosidade da superfície da amostra, a variação estatística dos raios X e a interação dos raios X com os elementos contidos na amostra.

No XRF, detectam-se fótons saindo do sólido; como a seção de choque do material para estas partículas é muito pequena, proporcionando um livre caminho médio grande, esta técnica foi utilizada neste trabalho para fornecer as informações da composição *bulk* das amostras.

2.3.4. Espectroscopia de Retro-Espalhamento

O método de análise *Rutherford Backscattering Spectroscopy* (RBS) faz parte de um conjunto de métodos nuclear-espectroscópicos mais amplo denominado genericamente de métodos de análise de materiais por feixe iônico. Esses métodos têm em comum a utilização de feixes de íons (H^+ , He^+ , He^{2+} ..) monoenergéticos, com energia da ordem de alguns MeV e dezenas de nA de corrente, sendo usados para a determinação da composição elementar e perfil elementar em profundidade de filmes finos e materiais em geral. A energia dos íons de até alguns MeV/u.m.a. limita a profundidade analisada a alguns microns; por isso essas técnicas são também conhecidas como de caracterização de filmes finos.

Em RBS, partículas monoenergéticas de um feixe de íons colidem com átomos de uma amostra, são retro-espalhadas e detectadas por um medidor que determina a energia dos íons. Na colisão, energia é transferida da partícula incidente para o átomo estacionário. A taxa de redução da energia da partícula espalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo e permite determinar a identidade do átomo alvo. Identificado o átomo alvo, sua densidade em átomos/cm² pode ser determinada a partir da probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos do alvo, medindo-se o número total de partículas detectadas, A, para um certo número, Q, de partículas incidentes. A relação entre A e Q é dada pela seção de choque de espalhamento.

A distância da superfície do local onde ocorreu a colisão pode ser inferida a partir da perda de energia da partícula em seu percurso no interior da amostra. Quando um íon se move através da matéria, ele perde energia por meio de inúmeras colisões com os elétrons no material. Devido à reduzida dimensão do núcleo atômico, a probabilidade de espalhamento nuclear é muito pequena quando comparada à da interação com elétrons, podendo por isso ser desprezada numa primeira aproximação. Sendo a perda de energia diretamente proporcional ao comprimento da trajetória percorrida pela partícula no interior da amostra, é possível estabelecer uma escala de profundidade e associar a energia da partícula detectada ao local em que ocorreu a colisão. O grande sucesso das análises RBS com feixes de H^+ e He^+ com energia da ordem de 2MeV, deve-se, entre outros, à possibilidade de modelar teoricamente os espectros experimentais com excelente precisão a partir de princípios básicos apenas supondo um espalhamento clássico em campo de forças centrais.

Ao contrário das técnicas de análise como *Secondary Ion Mass Spectroscopy* (SIMS) ou AES, a técnica de RBS é interessante porque fornece o perfil em relação a profundidade das alterações quantitativas de composição sem induzir um dano significativo ao material [46]. Porém, devido à baixa seção de choque de espalhamento para elementos leves, o RBS convencional (até 2MeV ^4He) é restrito pela baixa sensibilidade para esses elementos, especialmente no caso de detecção de elementos leves em substratos com Z alto porque o baixo sinal do elemento leve é sobreposto em um alto sinal de *background* do substrato.

A concentração dos elementos leves pode ser obtida por RBS com sensibilidade mais alta usando ressonâncias nucleares (esta técnica é também conhecida como *Elastic non-Rutherford Backscattering Spectroscopy* (EBS)). Embora o sinal de *background* do substrato ainda esteja presente, a razão do sinal do material e do sinal do *background* pode ser altamente aumentada. Comparado com as análises de reação nuclear, onde o sinal de *background* pode ser totalmente descartado em alguns casos, o EBS (i.e., RBS ressonante) tem a vantagem de que o mesmo equipamento de RBS convencional é suficiente para conduzir as análises. O sinal de *background* não ressonante pode ser obtido alterando a energia incidente de tal forma que o pico ressonante desapareça completamente. A área do pico, obtida subtraindo a contribuição não ressonante da área total embaixo do pico de elemento detectado, pode ser utilizada para determinar sua concentração.

Para as análises de concentração de oxigênio, especialmente em materiais com Z altos, utiliza-se frequentemente a ressonância $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ em 3045keV (na literatura, diferentes valores da energia desta ressonância são encontrados, variando de 3034 até 3045keV [47-51]), por ter-se mostrado que a seção de choque do retro-espalhamento perto da energia de ressonância é até 22 vezes maior do que a seção de choque de Rutherford comum [48]. Esta ressonância nuclear foi utilizada no presente trabalho para determinar a quantidade de oxigênio nas amostras.

2.3.5. Difração de Raios X

A difração de raios X, *X-ray Diffraction* (XrD), é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética e a matéria ordenada. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material analisado, ou seja, da ordem de Angströms. O fenômeno da difração de raios X por cristais resulta de um processo no qual os raios são espalhados pelos elétrons dos átomos que constituem o cristal, sem mudança no comprimento de onda (espalhamento coerente). O diagrama de difração de um cristal, que compreende as posições e intensidades dos efeitos de difração, é uma característica fundamental da substância servindo não somente para identificá-la rapidamente, mas também para uma elucidação de sua estrutura. A análise dos máximos de difração leva imediatamente ao conhecimento do tamanho, forma e orientação da cela unitária. Para localizar a posição dos átomos dentro da cela unitária, as intensidades devem ser medidas e analisadas. A relação entre as posições dos átomos e as intensidades difratadas é dada pela equação do fator de estrutura.

Durante os estudos de trabalho apresentados aqui, a técnica XrD foi utilizada para determinar a cristalinidade dos substratos (filmes finos de cobre).

Em um cristal, a seqüência ordenada e periódica de átomos, pode ser visualizada como um conjunto de planos, denominados planos cristalográficos e indexados através dos índices de Miller, (hkl). A representação esquemática de reflexão de raios X quando atingem com certo ângulo (θ) o cristal pode ser visto na Figura 2.11.

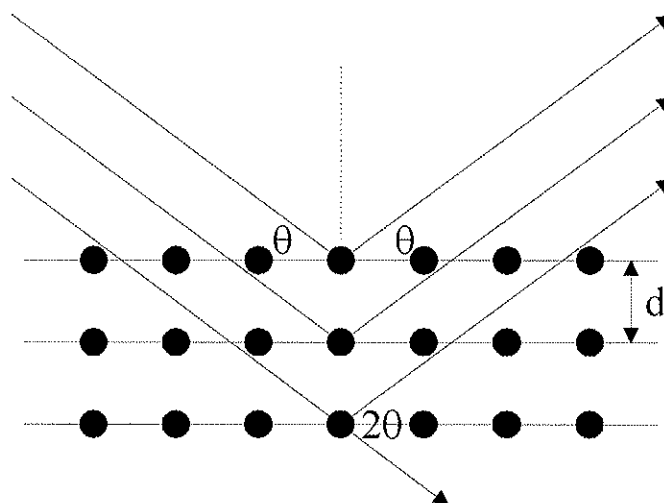


Fig.2.11. Difração de raios X pelo cristal

Para ocorrer a superposição construtiva dos raios refletidos é necessário que a diferença dos caminhos atravessados seja igual a um número inteiro de comprimento de ondas (Lei de Bragg):

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (2.44)$$

A penetração dos raios é definida como a profundidade quando a intensidade do feixe I cai por um fator e comparado com o valor inicial $I(0)$. Utilizando a fórmula para intensidade de feixe:

$$I = I(0)e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho t} = I(0)e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho \frac{p}{\text{sen}\theta}} \quad (2.45)$$

onde μ é constante do material (que depende de λ), ρ é densidade do material, t é o comprimento do caminho dos raios dentro do material, θ é o ângulo de incidência dos raios, p é a profundidade ($t/p=\text{sen}\theta$) quando a intensidade cai de $I(0)$ para $I=I(0)/e$; a penetração pode ser determinada como:

$$\frac{p}{\text{sen}\theta} = \frac{1}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho} \Rightarrow p = \frac{\text{sen}\theta}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho} \quad (2.46)$$

2.3.6. Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

A lei de Moseley, que relaciona o comprimento de onda da radiação característica de raios X com o elemento do qual se originou, constitui a base para o desenvolvimento da possibilidade de análise elementar de microregiões de um material. Esta técnica foi iniciada por Castaing em 1951, ao adaptar um espectrógrafo de raios X a um microscópio eletrônico de transmissão, utilizado como gerador de um feixe colimado de elétrons, com os quais uma região de cerca de $1\mu\text{m}^3$ foi excitada para produzir raios X. Deste trabalho originou-se a microsonda eletrônica, que junto com a microscopia eletrônica de varredura, que se desenvolvia simultaneamente, convergiram

para a atual geração de instrumentos capazes de fornecer tanto imagens como resultados analíticos.

A identificação e quantificação dos raios X são feitas por meio de espectrômetros. Estes podem ser de dois tipos: de dispersão de comprimento de onda (*Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer- WDS*) ou de dispersão de energia (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy- EDS*). Na verdade, como energia e comprimento de onda são diretamente relacionados, o que os distingue é a maneira de medir esta grandeza. Por isto, também são chamados de espectrômetros de cristal (ou λ -dispersivos), e espectrômetros não dispersivos, respectivamente.

A técnica de EDS baseia-se em um detector semicondutor, que emite um sinal proporcional à energia do fóton de raios X incidente (enquanto o contador no WDS fornece um sinal proporcional ao número de fótons incidentes). Raios X atravessam a janela de berílio e produzem um par elétron-vazio em um cristal de silício dopado com lítio. Cada par requer energia de 3.8eV para sua formação, e o número de pares produzidos por um fóton de energia $h\nu$ é $h\nu/3.8$. A corrente assim gerada (cuja intensidade é portanto proporcional à energia do fóton incidente) é pré-amplificada, e processada em um sistema eletrônico. Depois de ser amplificado, o sinal é encaminhado a um analisador multicanal; esta contagem é representativa da proporção de cada elemento presente, e dá origem a um espectro. O detector é mantido à temperatura de nitrogênio líquido em um dewar, para evitar a difusão do Li no Si, o que danifica o detector; aloja-se também neste criostato o pré-amplificador de emissão de campo, que assim tem seu ruído de fundo consideravelmente diminuído.

O poder de resolução espectral (capacidade de separar dois elementos vizinhos da tabela periódica) é aproximadamente 150eV e torna-se crítica para elementos contíguos de número atômico menor do que 12. Por este motivo, o EDS também discrimina com mais dificuldade a radiação de fundo, adquirindo radiação branca da amostra e prejudicando a relação sinal/ruído da medição, com conseqüente diminuição do limite de sensibilidade. Uma vantagem da técnica EDS é que devido à ausência de absorção pelo cristal difractor e a possibilidade de situar o detector próximo da amostra, a intensidade dos raios X adquiridos é grande. Assim, a intensidade de sinal necessária pode ser obtida com um feixe de elétrons menos intenso, e da mesma ordem de grandeza do usualmente utilizado no microscópio eletrônico de varredura para obtenção de imagens, o que resulta em menor dano e contaminação da amostra. Também, com EDS adquire-se ao mesmo tempo todo o espectro de raios X que emana da amostra, que permite obter-se muito rapidamente uma visão geral de sua composição.

3. Estudos Teóricos

A seguir, dois modelos teóricos, utilizados neste trabalho, para modelar uma superfície implantada, em termos de função de trabalho e concentração superficial de íons implantados, estão apresentados; os resultados obtidos estão mostrados nos itens 5.2.1. e 5.2.2., respectivamente.

3.1. Modelagem da Função de Trabalho

O objetivo principal deste trabalho é investigar como uma superfície de cobre altera-se quando sofre um processo de implantação iônica. Em particular a função de trabalho representa uma característica de superfície muito sensível a qualquer alteração que esta possa sofrer (para mais detalhes, ver item 2.1.).

Uma pesquisa na literatura sobre os programas utilizados nos cálculos de função de trabalho para materiais metálicos na presença de impurezas foi feita. Escolheu-se o programa mais adequado para simulações das amostras de cobre implantadas com vários íons; o resumo da teoria em que se baseia esse programa está descrito a seguir. Utilizando-se esse programa, é possível prever-se as alterações da função de trabalho devido a presença de impurezas na superfície de um metal, em particular de cobre. Os programas foram testados para dois sistemas metálicos (Ag depositado em cobre e Cs depositado em cobre); os resultados destas simulações, alterando-se parâmetros, se encontram na seção 5.2.

A vantagem mais importante do modelo teórico utilizado neste trabalho é a introdução, de uma maneira simples, da dependência da função de trabalho em relação à composição e rugosidade superficial. A facilidade em se obter resultados teóricos, das alterações da função de trabalho, torna esse conjunto de programa particularmente útil como guias para pesquisas experimentais.

As propriedades de superfícies de sólidos têm papel importante em fenômenos tão diversos quanto catálise, corrosão, absorção química e crescimento cristalino, que as torna cruciais em estudos científicos e tecnológicos. Uma grande parte das propriedades de um sólido pode ser determinada pelo comportamento de seus elétrons, particularmente na superfície do sólido.

Para se estudar a estrutura eletrônica e propriedades de materiais, existem diferentes métodos os quais podem ser divididos em semi-empíricos (ou parametrizados) e os de princípios básicos (*ab initio*). Os métodos semi-empíricos envolvem um grande número de aproximações e utilizam parâmetros determinados *a priori* e ajustados baseando-se em dados experimentais. Esses métodos fornecem um valioso conhecimento e podem até prever tendências das propriedades superficiais; entretanto, uma compreensão mais detalhada, baseada em um enfoque microscópico e sem a necessidade de introdução de parâmetros, é de grande importância para novos desenvolvimentos em física de estado sólido e ciência de materiais. Muitas propriedades estruturais e dinâmicas de sólidos podem ser obtidas com boa precisão a partir de cálculos *ab initio* oriundo de teorias quânticas. Os únicos dados empíricos (“dados de entrada”) utilizados nesses cálculos são os números atômicos dos átomos constituintes e informações estruturais.

Existem diferentes métodos a partir de princípios básicos para determinação da estrutura eletrônica em sólidos. Podemos dividi-los em três classes: métodos que expandem as funções de onda em termos de ondas parciais dependentes da energia como o Korringa-Kohn-Rastoker (KKR) [52,53] e o *Augment-Plane Wave* (APW) [54]; métodos usando funções de base fixas como *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO) [55]; e métodos lineares, como *Linear Muffin-Tin Orbital* (LMTO) [56-58] e o *Linear Augment-Plane Wave* (LAPW) [59]. Cada um desses métodos possui vantagens particulares que devem ser levadas em consideração dependendo do problema a ser resolvido. No caso de um cristal perfeito ou superfícies perfeitas, por exemplo, é bastante prático utilizar uma abordagem de espaço recíproco, considerando-se a periodicidade da estrutura. No entanto, na prática, os sistemas raramente são perfeitos: superfícies apresentam riscos, interfaces contêm rugosidades e outras irregularidades. Esses defeitos quebram a periodicidade bidimensional, resultando em sistemas cristalinos bastante complexos. Além disso, muitas vezes, defeitos são introduzidos propositalmente, por terem propriedades físicas interessantes ou úteis, como no caso de impurezas e grãos em superfícies. Caso a periodicidade cristalina seja interrompida, pode haver a necessidade de construir-se células unitárias, com grande número de átomos, para representar, de forma satisfatória, essas configurações (recurso de supercélulas). No entanto, este tipo de tratamento tem um tempo computacional variando com a potência de dois a três do número de átomos por célula, o que pode dificultar, ou até mesmo inviabilizar, o estudo de sistemas muito complexos do ponto de vista estrutural. Uma forma alternativa de contornar as dificuldades apresentadas pelos métodos de espaço recíproco é utilizar um método de espaço direto, onde a quebra da simetria dos sistemas pode ser tratada, não acarretando um aumento significativo de memória ou de tempo de computação.

3.1.1. Conceitos Básicos de Programas TB-LMTO-ASA (CPA)

O cálculo da estrutura eletrônica para um sólido consiste em encontrar os autoestados para um sistema de muitos férmions interagentes, resolvendo a equação de Schrödinger ou, se os efeitos relativísticos forem importantes, resolvendo a equação de Dirac. Para se obter a solução exata desse problema, é necessário a utilização de métodos aproximativos, escolhidos convenientemente de acordo com o sistema a ser estudado, de forma a não comprometer a análise final dos resultados e sem introduzir parâmetros empíricos. As aproximações mais importantes nos cálculos *ab initio* utilizado neste trabalho são brevemente descritas a seguir:

i) Aproximação de Born-Oppenheimer (ou aproximação Adiabática) [60] leva em conta o fato de existir uma grande diferença entre a massa de um elétron e a de um núcleo atômico, permitindo o desacoplamento da parte eletrônica e nuclear da solução da equação de Schrödinger.

ii) Outra aproximação visando simplificar os cálculos da estrutura eletrônica das superfícies de sólidos é frequentemente usada: aproximação de esfera atômica (*Atomic Sphere Approximation- ASA*) na qual é considerado que o cristal é totalmente preenchido por esferas centradas em cada átomo do material. A energia cinética dos elétrons não é considerada nas regiões entre as esferas (a região intersticial). O raio de cada esfera, s , é dado por um valor obtido de modo que a soma dos volumes de todas as esferas seja igual ao volume ocupado pelos átomos no material. No caso de um material

com apenas um tipo de átomo, utiliza-se o raio de Wigner-Seitz (WS) do sólido como raio da esfera.

iii) Os conceitos principais e aproximações do método LMTO, adotado neste trabalho foram desenvolvido por O.K. Andersen [56-58] e são mostrados a seguir:

$$\begin{aligned} &\text{A equação de Schrödinger,} \\ &[-\Delta + V(r) - \epsilon]\Psi(r) = 0, \end{aligned} \quad (3.1)$$

pode ser solucionada alternativamente utilizando-se o método variacional:

$$\delta \int \Psi(r)[- \Delta + V(r)]\Psi(r)d^3r = 0 \quad (3.2)$$

$$\int \Psi^2(r)d^3r = 1 \quad (3.3)$$

A equação (3.3) representa a normalização da função de onda.

As funções de onda Ψ_i podem ser escritas como uma combinação linear de um conjunto de funções de base $\{\psi_j\}$, independentes da energia (*Linear Orbitals- LO*):

$$\Psi_i = \sum a_{ij}\psi_j \quad (3.4)$$

onde a_{ij} são os coeficientes dessa expansão. Isto permite reduzir o problema eletrônico a um problema de autovalores do tipo:

$$\det(\mathbf{EO}_{ij} - \mathbf{H}_{ij}) = 0 \quad (3.5)$$

sendo H_{ij} a matriz hamiltoniana e O_{ij} a de sobreposição (*overlap*), ambas independentes da energia e dadas por:

$$H_{ij} = \int \psi_i(r)[- \Delta + V(r)]\psi_j(r)d^3r \quad (3.6)$$

$$O_{ij} = \int \psi_i(r)\psi_j(r)d^3r \quad (3.7)$$

A escolha do conjunto de funções de base, $\{\psi_j\}$, deve ser feita de maneira conveniente para que se obtenha uma matriz Hamiltoniana e uma matriz de sobreposição com as menores dimensões possíveis.

Se ASA é utilizada para a descrição de um sólido, cada esfera centrada nos sítios \mathbf{R} , com raio s , possui um potencial $V_{\mathbf{R}}$ que é esfericamente simétrico no interior dessa esfera e constante fora dela. O potencial com tais características é chamado de *Muffin-Tin* (MT). Na aproximação ASA, onde não são consideradas as regiões intersticiais, o potencial é dado por:

$$V = \sum_{\mathbf{R}} V_{\mathbf{R}} \quad (3.8)$$

A solução radial da equação de Schrödinger dentro dessa esfera \mathbf{R} (potencial esfericamente simétrico) depende da forma da solução fora da esfera (potencial constante), através da imposição de condições de continuidade da função de base e de sua derivada no contorno ($r=s$).

iv) O formalismo LMTO-ASA foi primeiramente desenvolvido na base canônica. Posteriormente foi mostrado por O.K. Andersen [57,58] que esse formalismo pode ser descrito em diversas bases; a base mais apropriada deveria ser escolhida para cada caso a ser estudado. Para o problema de imperfeições nas superfícies metálicas existem duas bases de maior interesse; a base ortogonal, onde as funções de onda são ortogonais entre si e a base mais localizada (*Tight Binding- TB*) obtida de maneira a ter-se as interações entre os sítios vizinhos com o menor alcance possível.

v) Um dos enfoques para o tratamento do problema de muitos corpos, no estudo teórico de um sólido, é a teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory- DFT*) de Hohenberg e Kohn [61], que prevê a existência de um funcional de energia; esse funcional tem valor mínimo para a densidade eletrônica correta. Uma aproximação que se usa nesta teoria é que a variação do potencial visto por elétrons é suficientemente lento de forma que a energia cinética local é igual à do gás de elétrons livres homogêneo com a mesma densidade de elétrons vista localmente. Desta forma um problema de muitos elétrons se torna vários problemas de um elétron; a equação de Kohn e Sham [62] (equação do tipo Schrödinger) é resolvida para elétrons individuais (não interagentes) que se movem no campo dos núcleos acoplado com o campo médio gerado pelos outros elétrons. Esse campo médio inclui as interações eletrostáticas e um termo que simula as energias de troca-correlação (*exchange-correlation- E_{xc}*). Uma aproximação encontrada freqüentemente na literatura é da aproximação do gradiente geral (*General Gradient Approximation- GGA*) [63,64], na qual a energia de troca-correlação depende da função e do gradiente da função da densidade de cargas. Nos cálculos da estrutura eletrônica de sólido, utilizados neste trabalho, adotou-se a aproximação da densidade local (*Local Spin Density Approximation- LSDA*) para obter-se o termo *E_{xc}*, na qual a energia de troca-correlação foi considerada como uma grandeza local cujo valor em um ponto foi determinado pelo valor da função da densidade de cargas do mesmo ponto.

O procedimento nos cálculos utilizado no TB-LMTO-ASA (CPA) pode ser resumido em dois passos principais:

1) A densidade eletrônica é calculada através do método de funções de Green de superfície adaptado para o TB-LMTO-ASA. No caso da presença de ligas aleatórias ou impurezas sem simetria nas superfícies metálicas, a densidade eletrônica média é calculada utilizando-se o *Coherent Potential Approximation* (CPA);

2) Nos cálculos de DFT essa densidade eletrônica é usada, obtendo-se assim as grandezas necessárias para a descrição das propriedades dos sólidos.

No sistema não relativístico de elétrons e núcleos fixos com estruturas de spin colineares (onde os efeitos diamagnéticos e interações magnetostáticas de spin não são considerados) a energia total (considerando LSDA) pode ser escrita como:

$$E = T + U_{en} + U_{ee} + U_{nn} + E_{xc}, \quad (3.9)$$

onde

$$T = \sum_{i\sigma}^{\text{occ}} \int \psi_{i\sigma}^*(r) [-\Delta \psi_{i\sigma}(r)] d^3r \quad (3.10)$$

é a energia cinética ($\sigma = \uparrow, \downarrow$ é o índice de spin),

$$U_{en} = - \iint \frac{2\rho(r)v(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (3.11)$$

é a interação elétron-núcleo,

$$U_{ee} = \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (3.12)$$

é a interação elétron-elétron,

$$U_{nn} = \iint \frac{v(r)v(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (3.13)$$

é a interação núcleo-núcleo e

$$E_{xc} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)) d^3r \quad (3.14)$$

é a energia de troca-correlação.

As funções de onda $\Psi_{i\sigma}(r)$ (da equação (3.10)) são normalizados em:

$$\int \Psi_{i\sigma}^*(r) \Psi_{i\sigma}(r) d^3r = 1; \quad (3.15)$$

a densidade de carga eletrônica dependente de spin é:

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_i^{\text{occ}} \Psi_{i\sigma}^*(r) \Psi_{i\sigma}(r); \quad (3.16)$$

a densidade de carga eletrônica total é:

$$\rho(r) = \rho_{\downarrow}(r) + \rho_{\uparrow}(r); \quad (3.17)$$

$v(r)$ é a densidade de carga nuclear devido aos núcleos pontuais e $\epsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$ é a energia de troca-correlação por partícula de um gás homogêneo de elétrons polarizados por spin.

O método variacional para o funcional (3.9) com respeito às funções de onda $\Psi_{i\sigma}(r)$ (restringido à condição (3.15)) resulta nas equações de Schrödinger (Kohn-Sham) para cada elétron:

$$[-\Delta + V_{\sigma}(r)] \Psi_{i\sigma}(r) = \epsilon_{i\sigma} \Psi_{i\sigma}(r), \quad (3.18)$$

com autovalores $\epsilon_{i\sigma}$ e com o potencial efetivo para o elétron dependente do spin.

O potencial, $V_{\sigma}(r)$, pode ser escrito como:

$$V_{\sigma}(r) = - \int \frac{2v(r')}{|r-r'|} d^3r' + \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + V_{xc,\sigma}(r), \quad (3.19)$$

onde

$$V_{xc,\sigma}(r) = \frac{\delta}{\delta \rho_{\sigma}(r)} \int [\rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r)] \epsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)) d^3r. \quad (3.20)$$

Os três termos na equação (3.19) são: o primeiro termo representa o potencial Coulombiano dos núcleos, o segundo termo é o potencial de Hartree dos elétrons e o último termo é a contribuição de correlação-troca dependente do spin. Na literatura há diferentes parametrizações sugeridas para a descrição da energia de troca-correlação (no trabalho, utilizaram-se três formas diferentes de parametrização: Vosko-Wilk-Nusair [65], Ceperley-Alder [66] e von Barth-Hedin [67]; detalhes sobre outras formas podem ser encontrados em, por exemplo, Ref.68).

A expressão (3.19) para potenciais de elétrons é em princípio exata. Para cálculos práticos, as integrais em (3.19) são divididas em contribuições de células WS individuais centradas nos sítios da rede \mathbf{R} . Na ASA, as células de WS são substituídas pelas esferas atômicas e o potencial é aproximado pelo potencial esfericamente simétrico:

$$\tilde{V}_{R\sigma}(r) = -\frac{2Z_R}{r} - \sum_{R'} \frac{2Z_{R'}}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|} + \int_{(R)} \frac{2\tilde{\rho}_R(r')}{|r-r'|} d^3r' + \sum_{R'} \int_{(R')} \frac{2\rho_{R'}(r')}{|\mathbf{R}-r'-\mathbf{R}'|} d^3r' + \tilde{V}_{xc,R\sigma}(r), \quad (3.21)$$

onde

$$\tilde{\rho}_{R\sigma}(r) = \frac{1}{4\pi} \int \rho_{R\sigma}(r) d^2r, \text{ i.e.,} \quad (3.22)$$

$$\tilde{\rho}_R(r) = \tilde{\rho}_{R\uparrow}(r) + \tilde{\rho}_{R\downarrow}(r) \quad (3.23)$$

é a densidade de carga esfericamente média dentro das esferas atômicas.

O potencial esfericamente simétrico $\tilde{V}_{R\sigma}(r)$ (equação (3.21)) consiste de uma parte intra-atômica (o primeiro, terceiro e quinto termos) e de uma parte inter-atômica (segundo e quarto termos) constante para uma dada esfera atômica \mathbf{R} . O termo inter-atômico constante é chamado de contribuição de Madelung ao potencial do elétron e é descrito por:

$$V_{M,R}(r) = \sum_{R'} \left[\int_{(R')} \frac{2\rho_{R'}(r')}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}'|} d^3r' - \frac{2Z_{R'}}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \right]. \quad (3.24)$$

O potencial do elétron na equação (3.21) pode ser escrito como:

$$\tilde{V}_{R\sigma}(r) = -\frac{2Z_R}{r} + \int_{(R)} \frac{2\tilde{\rho}_R(r')}{|r - r'|} d^3r' + \tilde{V}_{xc,R\sigma}(r) + V_{M,R}. \quad (3.25)$$

A parte intra-atômica das equações do elétron consiste no potencial Coulombiano que corresponde à carga nuclear Z_R , no potencial de Hartree devido à densidade de carga eletrônica esfericamente simétrica dentro da esfera atômica \mathbf{R} , $\tilde{\rho}_R(r)$, e na contribuição de troca-correlação. A parte inter-atômica, $V_{M,R}$, tem caráter puramente eletrostático e pode ser reescrita em expansões de multipolos, baseadas na expansão de Neumann (escritas em termos dos harmônicos esféricos reais):

$$\frac{1}{|r_1 - r_2|} = \sum_L \frac{4\pi}{2l+1} r_1^l Y_L(\hat{r}_1) r_2^{-l-1} Y_L(\hat{r}_2), \quad (3.26)$$

que é válido para $r_1 < r_2$ [69]. A expressão resultante para a contribuição de Madelung é determinada por:

$$V_{M,R} = \sum_{R'L'} M_{R,R'L'} q_{R'L'}, \quad (3.27)$$

onde as quantidades q_{RL} são relacionadas aos momentos de multipolos Q_{RL} da densidade de carga $\rho_R(r)$:

$$Q_{RL} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int_{(R)} r^l Y_L(\hat{r}) \rho_R(r) d^3r, \quad (3.28)$$

$$q_{RL} = Q_{RL} - Z_R \delta_{L,s'}, \quad (3.29)$$

onde s' é uma abreviação para $l=0, m=0$. Deve ser notado que Q_{RL} e q_{RL} denotam o número total dos elétrons e a carga dentro da esfera centrada em \mathbf{R} , respectivamente.

Em cálculos considerando a ASA para os sistemas volumétricos (*bulk*), os multipolos de ordem mais altas (q_{RL} com $l > 0$) não são normalmente utilizados e a contribuição de Madelung é calculada somente para cargas $q_{R,s'}$ que refletem os efeitos de transferência de carga entre sítios diferentes. Essa simplificação resulta no desaparecimento de momentos dipolos (e possivelmente quadrupolos) em sistemas com simetria de grupo pontual especial (por exemplo, cúbico, hexagonal, tetraédrico) e também no fato das contribuições para a densidade de carga não esfericamente simétricas em sistemas metálicos densamente empacotados serem relativamente pequenas. Essa aproximação é imprópria para as superfícies onde uma redistribuição de carga nas camadas diferentes é acompanhada por um comportamento não esférico das densidades de carga perto da interface metal-vácuo. Como mostrado por Skriver e Rosengård [70], a inclusão de momentos de dipolo na soma (3.27) aproxima os resultados de LMTO-ASA de valores experimentais medindo-se propriedades eletrônicas de superfície (energia de superfície, função de trabalho).

Para sistemas com simetria translacional tridimensional (3D) ou bidimensional (2D), os sítios da rede cristalina podem ser escritos na forma $\mathbf{R}=\mathbf{B}+\mathbf{T}$ onde \mathbf{T} é um vetor de translação e \mathbf{B} é um vetor de base. Para sistemas 2D, o vetor \mathbf{T} representa um vetor 2D de translação, \mathbf{T}_{\parallel} , enquanto o vetor \mathbf{B} se refere a uma dada camada atômica e também a um dado vetor de base nessa camada. Os momentos de multipolos, q_{RL} , e as contribuições de Madelung, $V_{M,R}$, são invariantes para a translação:

$$q_{(\mathbf{B}+\mathbf{T})L} = q_{BL}; \quad (3.30)$$

$$V_{M,(\mathbf{B}+\mathbf{T})} = V_{M,B}. \quad (3.31)$$

O campo eletrostático gerado por todos os multipolos, q_{RL} , localizados nos sítios \mathbf{R} , pode ser escrito como:

$$V_{M,B} = \sum_{BL'} M_{BS',BL'} q_{BL'}. \quad (3.32)$$

Como os campos eletrostáticos devido a multipolos de ordem mais altas, q_{RL} ($l>0$), podem ser obtidos de campos gerados por monopolos, $q_{RS'}$ ($l=0$), derivando espacialmente os últimos, um campo eletrostático (3.32) pode ser univocamente determinado a menos de uma constante aditiva.

As superfícies reais são neutras, o que significa que as cargas $q_{BS'}$ cumprem a condição:

$$\sum_B q_{BS'} = 0. \quad (3.33)$$

Essa condição, em conjunto com o desaparecimento dos monopolos $q_{BS'}$ e dos dipolos q_{Bz} longe da superfície, assegura que o campo eletrostático, $\varphi(r)$, tem limites finitos $\varphi(\pm\infty)$ para $r_{\perp} \rightarrow \pm\infty$. O valor limitante que corresponde a um determinado local dentro do sólido (por exemplo, $\varphi(-\infty)$) pode ser considerado como um nível de referência para os potenciais eletrostáticos. A diferença desses limites define a barreira de potencial de dipolo da superfície, $\Delta\varphi=\varphi(+\infty)-\varphi(-\infty)$.

Em cálculos realísticos, a auto-consistência dos potenciais eletrônicos de uma partícula e das densidades de carga é obtida somente para um número finito de camadas na região intermediária perto da superfície, enquanto as propriedades eletrônicas locais dos sítios restantes nas duas regiões semi-infinitas adjacentes são fixas aos valores correspondentes do sistema *bulk* ou do vácuo e são mantidas “congeladas”. Isto significa que a condição de neutralidade de carga (3.33) não pode ser obedecida exatamente e a mudança dos pontos de referência de $r_{\perp}=\pm\infty$ para um ponto, r_{bulk} , na região *bulk* e um ponto, r_{vac} , na região de vácuo tem que ser feita para definir a barreira de dipolo, $\Delta\varphi=\varphi(r_{vac})-\varphi(r_{bulk})$. O ponto da referência, r_{bulk} (ou r_{vac}), pode ser escolhido na região semi-infinita *bulk* (ou vácuo) “congelada” na vizinhança da região intermediária. A constante aditiva do campo eletrostático pode ser determinada para que $\varphi(r_{bulk})=0$.

A barreira de potencial de dipolo pode ser expressa como uma combinação linear das cargas de monopolos $q_{BS'}$ e dos momentos de dipolos q_{Bz} . A barreira de dipolo calculada, $\Delta\varphi$, é relacionada à função de trabalho da superfície, através da equação (2.11). Os momentos de dipolos, q_{Bz} , são geralmente orientados na direção da região *bulk* reduzindo a barreira de dipolo e, assim, a função de trabalho. Esse resultado é intuitivamente esperado da expansão da carga eletrônica da superfície de metal para a região de vácuo, contribuindo para a parte do potencial não esféricamente simétrico. O

mesmo formalismo pode ser aplicado para a barreira de dipolo por uma interface de dois diferentes sistemas semi-infinitos *bulk* homogêneos.

No esquema de cálculo do método TB-LMTO-ASA (CPA), utilizado neste trabalho, a superfície de uma liga metálica semi-infinita é simulada por cinco camadas atômicas, que podem ser divididas em três regiões (ver Figura 3.1):

1) Liga (ou metal puro) homogênea, representado por esferas com os parâmetros de material/materiais de *bulk*;

2) Uma região homogênea de vácuo representada por uma camada de esferas vazias (*Empty Sphere- ES*) e caracterizada por um potencial constante. Para incluir a presença do nuvem de elétrons que se estende para fora da superfície de metal, quando os cálculos autoconsistentes de superfícies no formalismo LMTO-ASA são realizados, é usual incluir uma ou duas camadas de ES acima da superfície metálica, definida pelas esferas com raios de WS de átomos do substrato e valência zero. No trabalho apresentado aqui, atribuiu-se a estes artefatos de cálculo o significado de um “parâmetro de rugosidade” e estes foram utilizados para obter os resultados mais próximos aos experimentais, variando o valor de raio de WS para ES, conforme a composição da superfície simulada (ver ítem 5.2.);

3) Uma região intermediária, composta de várias camadas atômicas (no trabalho realizado aqui, utilizaram-se quatro camadas), onde todas as heterogeneidades (químicas ou eletrônicas) se encontram. Podem ser distinguidas duas sub-regiões diferentes aqui: primeira camada superficial (*Random Alloy- RA*), composta de esferas de dois tipos (cada um com seu próprio raio de WS e parâmetros da estrutura) representando uma liga bidimensional de dois componentes e as demais três camadas (S-1, S-2, S-3), que servem para uma transição gradual de propriedades eletrônicas entre RA e a região de *bulk*.

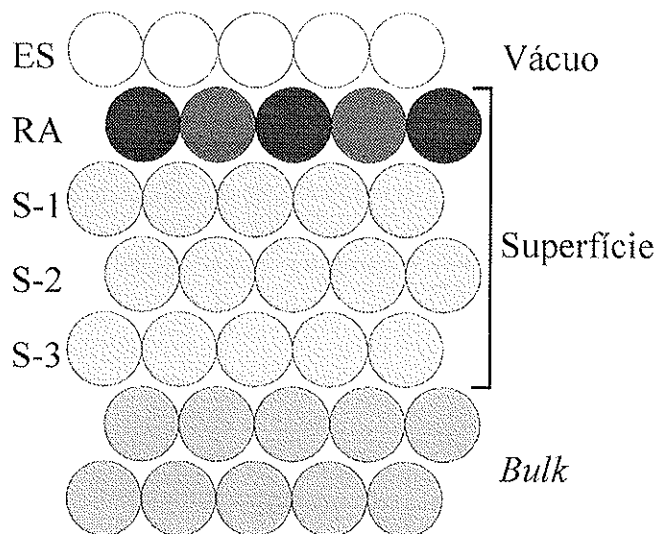


Fig.3.1. Representação esquemática de uma superfície no TB-LMTO-ASA (CPA)

É sabido que a função de trabalho diminui quando a rugosidade da superfície aumenta (efeito Smoluchowski [23]). Dentro do formalismo TB-LMTO-ASA (CPA), pode ser considerada também a influencia da rugosidade da superfície no valor da função de trabalho (modelo de rugosidade microscópica [71]). Uma superfície rugosa é modelada por uma camada aleatória de átomos de metal e esferas vazias sobre um substrato de metal perfeito, resultando em uma diminuição do valor calculado para a função de trabalho. Essa aproximação foi utilizada para se obter os resultados teóricos

da função de trabalho que são mais próximos dos valores experimentais encontrados na literatura.

Como mencionado acima, o modelo teórico utilizado nesse trabalho introduz, de uma maneira simples, a influência da composição superficial sobre a função de trabalho: em vez de “posicionar” cada átomo de sistema estudado, a função de trabalho é calculada para uma configuração “média” de todas as possíveis posições de duas espécies atômicas (em nosso caso, cobre e metal depositado). Entretanto, há algumas limitações inerentes nas simulações apresentadas neste trabalho: a posição de átomos não pode ser relaxada, a função de trabalho é sensível a um artefato computacional, ES, e somente as superfícies de uma liga substitucional podem ser simuladas. Apesar dessas limitações, os valores obtidos da função de trabalho, calculados neste trabalho, mostraram-se coerentes com dados experimentais obtidos por diferentes pesquisadores (ver item 5.2.1.). Todavia, para cálculos mais precisos da estrutura eletrônica da superfície, modelos mais avançados, como, por exemplo, de supercélulas, devem ser utilizados. Maiores detalhes sobre o método TB-LMTO-ASA (CPA) podem ser encontrados na Ref.68.

3.1.2. Alterações de Função de Trabalho de Sistemas Metálicos

As mudanças de função de trabalho que ocorrem durante a deposição de dois tipos de metais (de transição e alcalinos) sobre a superfície de cobre fcc(111) foram estudadas neste trabalho. Um elemento de cada grupo foi escolhido como representante desse grupo; valores experimentais, da literatura, das mudanças de função de trabalho devido a deposição dos elementos escolhidos em superfícies de cobre, foram comparados com os resultados de simulações obtidos e apresentados no item 5.2.1. A escolha do elemento representativo levou em conta os valores experimentais disponíveis na literatura e os fatos de que a versão dos programas TB-LMTO-ASA (CPA) disponíveis não incluíam códigos para todos os elementos metálicos (a maioria dos metais alcalinos e todos os metais leves (somente com orbitais *sp*) não encontram-se presentes) e somente as superfícies com certas estruturas e orientações cristalinas (i.e., fcc(111), fcc(001) e bcc(110)) podiam ser simuladas. Nos estudos apresentados neste trabalho, somente a estrutura fcc(111) foi utilizada nas simulações.

Metais de transição/Cu(111)

Prata foi escolhida aqui para representar a classe de MT depositada em superfícies de cobre. As seguintes características do sistema Ag/Cu(111) torna-o ideal para a modelagem com TB-LMTO-ASA (CPA):

1) O crescimento do filme de Ag é do tipo “camada a camada” (mecanismo Frank-van der Merwe) para pelo menos as duas primeiras camadas (i.e., a segunda camada não começa a crescer antes que a primeira esteja completa);

2) As ilhas de Ag, formadas durante a deposição, são paralelas aos eixos correspondentes do substrato;

3) Ag não forma nenhuma estrutura de superfície ordenada durante a deposição.

Prata foi depositada nas superfícies de cobre por diferentes grupos de pesquisa [72-74], que estudaram, entre outros aspectos, as mudanças de função de trabalho associadas com a deposição de Ag. Nas experiências conduzidas por Mroz e Stachnik [72], a função de trabalho do sistema foi continuamente medida, bem como a

composição da superfície, durante a deposição de Ag em superfícies de cobre orientadas; observou-se um comportamento similar ao mostrado na Figura 2.4., mas com uma alteração da função de trabalho muito menor. Para o sistema Ag/Cu(111), a diminuição máxima da função de trabalho determinada em experimentos (i.e., a diferença entre a função de trabalho da face cristalina (111) do substrato de cobre limpo, $\Phi_{\text{Cu}(111)}$, e o valor mínimo da função de trabalho) foi $\Delta\Phi=0.37\text{eV}$, e está em concordância com outros estudos do mesmo sistema ($\Delta\Phi=0.39\text{eV}$ [73] e $\Delta\Phi=0.35\text{eV}$ [74]).

Metais alcalinos/Cu(111)

Neste trabalho, céσιο foi escolhido para representar a classe de MA depositados em superfícies de cobre. Mudanças de função de trabalho devido a deposição de Cs em Cu(111) em temperatura ambiente foram determinadas em experimentos de S.Å. Lindgren e L. Walldén [75] e tem a forma apresentada na Figura 2.4. Para o sistema Cs/Cu(111), a diminuição máxima da função de trabalho (i.e., $\Delta\Phi=\Phi_{\text{Cu}(111)}-\Phi_{\text{min}}$) determinada nesses experimentos foi de 3.4eV [75], para uma cobertura de aproximadamente 0.14, onde $\theta=0.25$ foi definido como a primeira ocorrência da estrutura de superfície $p(2\times 2)$ durante a deposição (para as estruturas de superfície ordenadas de céσιο adsorvido durante sua deposição em superfícies de cobre ver, por exemplo, Ref.76). Os resultados mais detalhados do gráfico $\Phi(\theta)$ são mostrados no Apêndice A.

3.2. Cálculo de Concentração Superficial de Íons Implantados

Vários processos ocorrem quando íons colidem com a superfície de um substrato: retroespalhamento desses íons pela superfície, *sputtering* dos átomos do alvo, bem como da espécie implantada, penetração dos íons no substrato, criação de vacâncias, átomos intersticiais e outros tipos de desordem de rede cristalina do substrato na região próxima ao caminho dos íons, aquecimento da amostra, etc. Um conjunto de programas *Stopping and Range of Ions in Matter* (SRIM, versão 2003.10) foi utilizado neste trabalho para determinar as principais características dos íons implantados em substratos de cobre. SRIM leva em conta vários fatores, tais como: interações entre os íons sendo implantados e os átomos do substrato (do tipo Coulomb “blindado”); interações de troca-correlação entre níveis eletrônicos sobrepostos; interações de longa distância do íon implantado com os átomos do alvo criando excitações dos elétrons e plasmons dentro do alvo, e outros. O estado da carga do íon dentro do alvo é descrito usando-se o conceito de carga efetiva, que inclui o estado da carga dependente da velocidade e a “blindagem” de longa distância do conjunto de elétrons do alvo. Uma descrição completa do cálculo pode ser encontrada na Ref.33.

Utilizando-se do programa SRIM, foram simuladas as implantações de todos os íons implantados experimentalmente neste trabalho; os gráficos dos alcances de íons estão apresentados no ítem 5.2.2. Entretanto, deve-se salientar que, devido ao processo de migração dos íons pelos defeitos na rede cristalina de cobre produzidos durante o processo da implantação, a distribuição final dos íons dentro do substrato de cobre pode ter uma forma bastante diferente do que a obtida com SRIM. Os outros resultados obtidos e que foram utilizados nos cálculos da concentração superficial de íons implantados se encontram também na seção 5.2.2.

Durante a implantação iônica, o processo de *sputtering* remove os átomos do substrato, bem como os íons já implantados, que se encontram na superfície do material. Eventualmente, um estado estável (EE) é atingido, onde o número de átomos implantados sendo removido é o mesmo que o número de átomos sendo repostos pela implantação (i.e., a concentração *bulk* de íons implantados não aumenta mais com o aumento da dose de implantação). Nestas condições, a distribuição em profundidade de átomos implantados tipicamente possui um máximo na superfície, diminuindo com a distância da superfície, comparável com o alcance inicial de íons.

O “rendimento” (*yield*) de *sputtering*, Y , definido como o número de átomos removidos por íon incidente, é relacionado com a concentração em EE. Se N_1 e N_2 são as concentrações volumétricas de átomos implantados e de átomos do substrato e J_1 e J_2 são os fluxos de espécies de átomos removidos, respectivamente, então:

$$\frac{J_2}{J_1} = r \left(\frac{N_2}{N_1} \right), \quad (3.34)$$

onde r é a razão da probabilidade de que o átomo implantado na região da superfície seja removido pelo *sputtering* em relação à possibilidade de que o átomo do substrato seja removido; os valores medidos de r estão entre 0.5 e 2, mas normalmente, é considerado como sendo 1. O fluxo de partículas incidentes é J_1 e o *sputtering yield* total pode ser escrito como:

$$J_1 + J_2 = YJ_1. \quad (3.35)$$

No regime de EE, o número de átomos de o contaminante no substrato não se altera; portanto $J_1=J_i$, o que, combinando com equações (3.34) e (3.35), possibilita a obtenção da concentração superficial para EE, C_{EE} :

$$C_{EE} = \frac{N_1}{N_1 + N_2} = \frac{1}{Y}. \quad (3.36)$$

No enfoque teórico desenvolvido por Sigumund [34], o Y das partículas incidentes pode ser escrito como:

$$Y \cong \frac{4.2\alpha \left(\frac{dE}{dx} \right)_n}{N_2 U_2}, \quad (3.37)$$

onde U_2 é energia de *binding* do substrato, $(dE/dx)_n$ é a taxa de perda de energia nuclear e α é o fator de correção, que é uma função de M_2/M_1 (M_2 e M_1 são as massas atômicas do substrato e do contaminante, respectivamente) e leva em consideração o ângulo de incidência de feixe iônico em relação à superfície. O gráfico de $\alpha(M_2/M_1)$ pode ser visto na Figura 3.2a. e a dependência de α do ângulo de incidência, β , na Figura 3.2b.

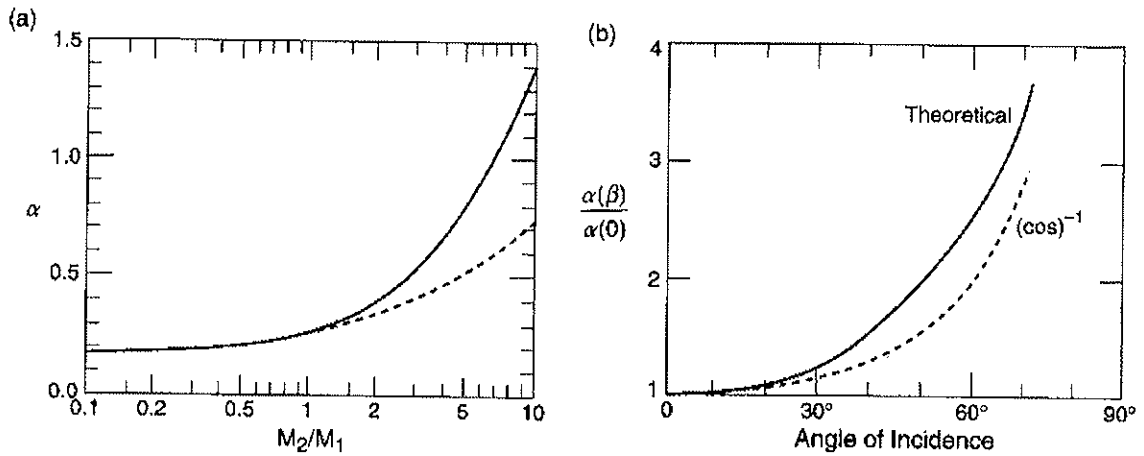


Fig.3.2. Valores para α ; — valor teórico, ---- interpolação dos resultado experimentais [34]

A dose necessária para se alcançar o EE, D_{EE} , pode ser escrita como:

$$D_{EE} [\text{íons/cm}^2] = 10^{14} \frac{N_2 R_p}{Y-1}, \quad (3.38)$$

onde R_p é o alcance projetado de íon.

No trabalho apresentado aqui, Y , C_{EE} e D_{EE} foram calculados utilizando-se os valores de parâmetros obtidos da seguinte forma: α foi estimado utilizando-se a Figura 3.2., $(dE/dx)_n$ e R_p foram calculados com o programa SRIM e U_{Cu} e N_{Cu} foram obtidas das tabelas [77]. Esses valores teóricos foram comparados com os resultados experimentais e estão mostrados no ítem 5.2.2.

4. Materiais e Metodologia

Neste capítulo, as condições experimentais para preparação e análises das amostras, estão apresentadas, bem como o procedimento teórico para as simulações das amostras estudadas.

4.1. Procedimento Experimental

4.1.1. Preparação de Substratos

Como as características topográficas da superfície do substrato, bem como sua composição, influenciam a função de trabalho, tentou-se obter superfícies de cobre as mais regulares possíveis e com a menor contaminação possível. Dois tipos de substrato de cobre foram testados no trabalho: cobre policristalino e filmes finos de cobre. Como a superfície dos substratos dos filmes finos mostrou-se ser mais uniforme (em termos de rugosidade e composição superficial) em comparação com os substratos de cobre policristalino, somente filmes finos foram usados neste trabalho (uma comparação entre as características dos substratos de cobre policristalino e filmes finos de cobre se encontra no Apêndice B).

Os filmes finos de cobre utilizados neste trabalho foram depositados sobre lâminas de silício com a técnica de *Electron-Beam* do seguinte modo: um feixe de elétrons bombardeia a superfície de uma amostra de cobre, causando sua evaporação; o vapor de cobre se condensa nas lâminas de silício formando o filme de cobre. A deposição dos filmes de cobre foi realizada utilizando-se como equipamento o *Balzers BAE 370* localizado no Laboratório de MicroEletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LME-EP-USP). O esquema do processo da deposição de filmes finos de cobre é mostrado na Figura 4.1.

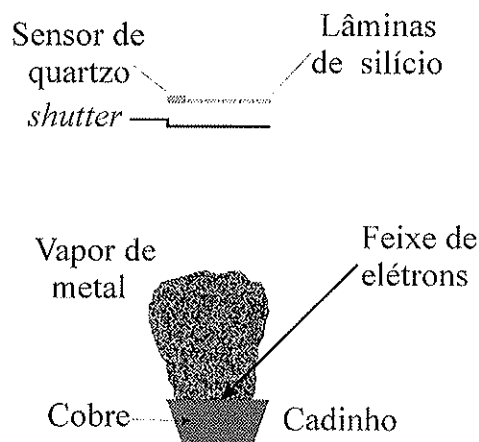


Fig.4.1. Esquema do processo de deposição de filmes de cobre

Os filmes de cobre foram depositados em uma câmara de vácuo, com uma pressão básica de aproximadamente 10^{-7} mbar. O sistema de bombeamento de vácuo é constituído por uma bomba mecânica e por uma bomba criogênica (*Cryo-Torr 8 F*) com a unidade de controle *Balzers RPS 501*. Depois de sair do gerador de elétrons (conectado com a fonte com a potência máxima de 5kW), o feixe de elétrons curva-se em 270° em relação à saída do gerador (modo *bent beam*) e atinge o material de evaporação (no caso desse trabalho, cobre), localizado no cadinho, aquecendo-o. O

material evapora-se, passa pelo espectrômetro de massa (*Balzers QMG 064*) e se condensa nas lâminas de substrato (no nosso caso, silício) criando os filmes finos. Um oscilador de cristal de quartzo foi utilizado neste trabalho para monitorar a taxa de deposição e controlar a espessura do filme. No entanto, este método fornece somente valores aproximados. Os valores reais da espessura dos filmes de cobre variam de uma amostra para outra dependendo da posição no porta-substrato durante a deposição do filme (ver Apêndice B); para obter-se estes valores, necessitam-se outras técnicas (no trabalho, o perfilômetro *Alpha Step 2000* do LME-EP-USP foi utilizado).

Dois tipos de cadinhos foram utilizados aqui: tipo padrão *Balzers BD 481650-T* e grafite usinado no LME-EP-USP (ver mais detalhes no Apêndice B). As amostras produzidas com o último apresentaram uma contaminação maior de carbono (ver item 5.1.).

Testes preliminares foram realizados para determinar as condições experimentais a serem adotadas na produção de substratos de cobre (mais detalhes se encontram no Apêndice B). As condições de deposição do filme de cobre, utilizadas neste trabalho, estão apresentadas na Tabela 4.1. Utilizando-se o equipamento de XrD, localizado no Laboratório de Cristalografia (LCr), IF-USP, verificou-se que os filmes finos de cobre possuíam estrutura policristalina (ver Apêndice B).

Tabela 4.1. Condições experimentais de deposição dos filmes de cobre

Pressão [mbar] (antes da deposição)	Pressão [mbar] (durante a deposição)	Corrente [mA]	Taxa de deposição [Å/s]	Espessura do filme de cobre [Å]
$4.2-9.7 \times 10^{-7}$	$1.5-2.4 \times 10^{-6}$	110-190	5.1-6.3	2000

4.1.2. Produção da Máscara Mecânica

Máscaras mecânicas foram projetadas e posteriormente fabricadas para serem utilizadas neste projeto (ver maiores detalhes sobre o método de fabricação de máscaras na dissertação de Mestrado [78]). Nesta seção uma breve descrição das principais características da máscara está apresentada.

A utilização da máscara visa proteger certas regiões do substrato, gerando assim uma superfície com regiões delimitadas que foram posteriormente expostas à implantação iônica. A produção da máscara foi realizada em duas etapas principais:

1. Produção de uma máscara padrão feita de cromo. Como não é possível passar o desenho feito em computador diretamente para a máscara mecânica, uma máscara intermediária deve ser produzida. Essa máscara, feita de cromo, possui o mesmo desenho do padrão feito em computador. Uma vez produzida, essa máscara padrão pode ser usada para a produção de inúmeras máscaras mecânicas. Esta etapa constitui-se de duas subetapas: produção de uma lâmina de cromo (limpeza de um substrato de vidro e deposição de cromo) e fabricação da fotomáscara padrão (limpeza da lâmina de cromo e passagem do desenho do computador para a lâmina de cromo);

2. Produção da máscara mecânica feita a partir da lâmina de silício (ver Figura 4.2.). O padrão nessa máscara é segue o da máscara de cromo (repetição induzida por luz utilizando-se a técnica de fotografação) e, por consequência, essa máscara mecânica tem o desenho igual àquele feito no computador. Uma camada de óxido é criada, em duas etapas (termo-oxidação e deposição de um óxido complexo, formando um composto contendo silício, oxigênio e nitrogênio), sobre a superfície dos dois lados da lâmina de silício; é exatamente nesta camada de óxido que o *lay-out* da máscara

mecânica é feito (e não no silício propriamente dito), criando regiões sobre o silício com ou sem óxido. Como a máscara mecânica não tem o mesmo desenho nos dois lados (i.e., há um lado com grade e um lado sem grade), duas diferentes máscaras padrão são necessárias para a fabricação das máscaras utilizados neste trabalho. A última sub-etapa consiste na corrosão do silício.

A fabricação da fotomáscara padrão de cromo e máscara mecânica a partir de silício foram realizadas no LME-EP-USP.

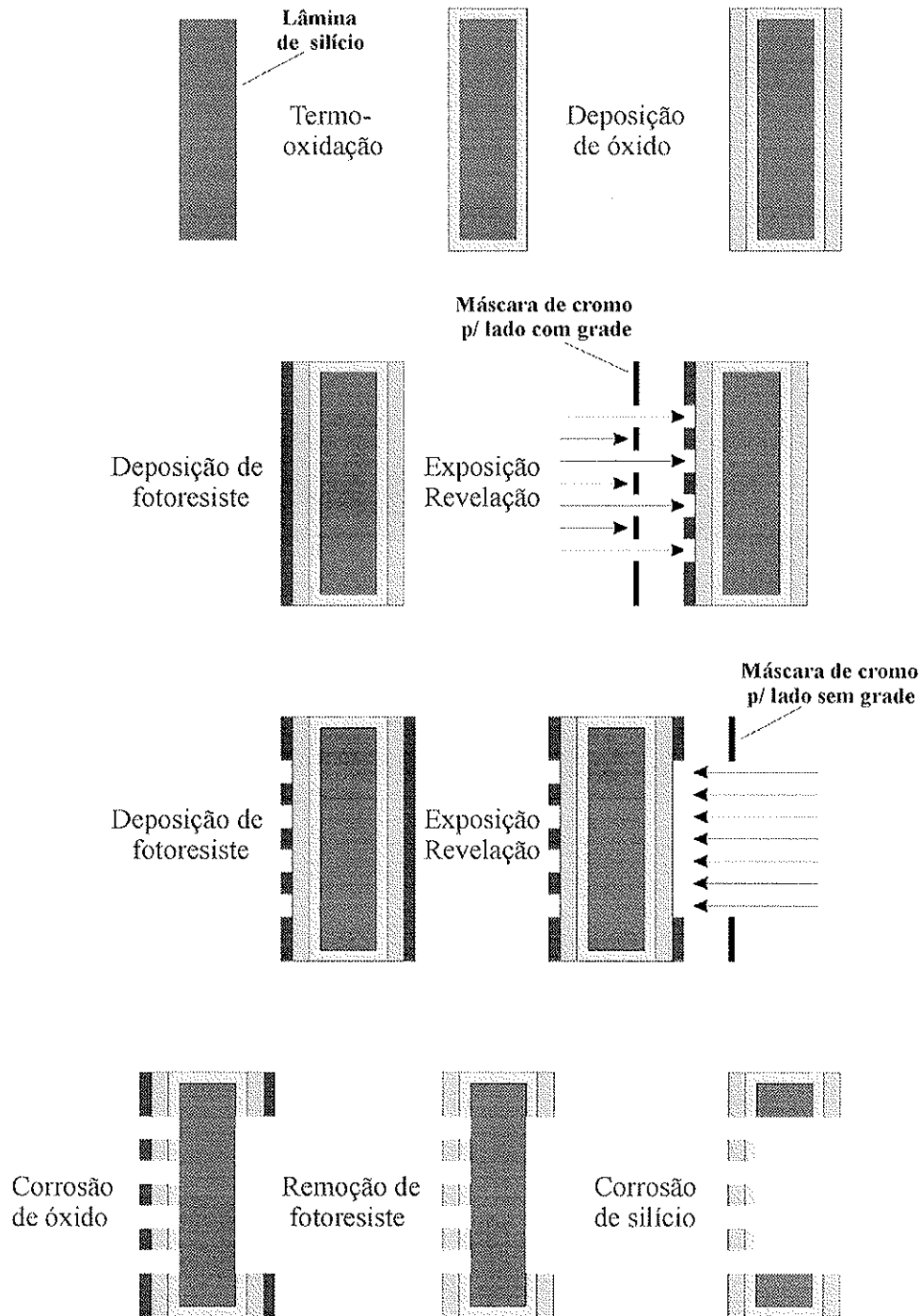


Fig.4.2. Processo de fabricação da máscara mecânica

As considerações principais no desenvolvimento do desenho da máscara mecânica, utilizada neste trabalho, estão apresentadas a seguir:

1. A máscara deve criar regiões implantadas e não implantadas da ordem de algumas dezenas de micrômetros, para que as diferenças de função de trabalho possam ser analisadas utilizando-se o equipamento KPFM. Este equipamento possui uma configuração onde somente regiões menores que $70 \times 70 \mu\text{m}^2$ podem ser medidas;

2. Como, em geral, dois tipos de análise de superfície iriam ser utilizados neste projeto (análise da composição da superfície e medidas das alterações da função de trabalho), a máscara deve permitir que amostras implantadas sejam produzidas aos pares. Uma amostra destinar-se-ia à análise de composição e a outra, para as medidas por KPFM;

3. Se as doses utilizadas nos processos de implantação iônica fossem pequenas, as regiões implantadas não seriam identificáveis. Isto poderia dificultar as medidas de mudanças da função de trabalho devido a impossibilidade de se determinar a borda entre a região implantada e a não implantada; desta forma, para evitar essa dificuldade de análise, a máscara deverá criar o maior número possível de bordas;

4. As dimensões da máscara foram limitadas pelo equipamento utilizado na sua produção (espessura máxima do filme de óxido complexo e geometria da grade).

As considerações apresentadas acima foram incluídas no desenho da máscara (ver Figura 4.3.), criando-se numa parte da máscara, “buracos” grandes ($8.5 \times 5.5 \text{mm}^2$) no filme de óxido, e na outra parte grupos de “buracos” na forma de retângulo ($60 \times 110 \mu\text{m}^2$ com espaçamento de $30 \mu\text{m}$ entre eles); durante o processo de implantação iônica, os íons passavam somente através desses “buracos” (os outros íons foram detidos dentro do filme de óxido), criando o mesmo padrão na superfície da amostra. Portanto, a camada de óxido dentro da qual a geometria foi criada, e que de fato forma a grade, teve que ser suficientemente espessa para impedir a passagem dos íons; neste trabalho determinou-se que uma espessura de $4.5 \mu\text{m}$ seria suficiente para reter os íons nas condições experimentais do trabalho apresentado aqui.

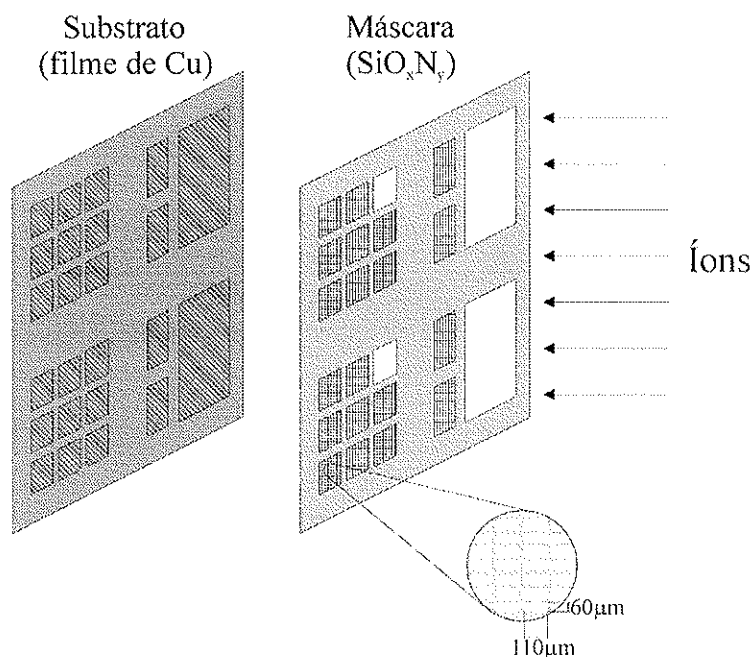


Fig.4.3. Esquema do uso da máscara mecânica durante a implantação de íons

4.1.3. Implantação de Íons

As implantações foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica, Instituto de Física, Universidade Federal de Rio Grande do Sul (LII-IF-UFRGS). O acelerador utilizado é do tipo eletrostático linear da *High Voltage Engineering Europa-HVEE* com arranjo Tandem e tensão máxima de 250kV. Nesse laboratório as análises de RBS e EBS foram também realizadas. As condições experimentais para implantação iônica realizada neste projeto podem ser vistas na Tabela 4.2.

Foram realizadas implantações variando-se a dose implantada (1, 3, e 5×10^{15} íons/cm²) e também em alguns experimentos, a voltagem aplicada (20 e 30keV) e a corrente de implantação (70-600nA/cm²). Os resultados serão apresentados posteriormente como Íon1 ou Íon3 ou Íon5 ou ainda Íon20 e Íon30 para diferentes doses ou acelerações (voltagem) respectivamente.

Tabela 4.2. Condições experimentais para implantação iônica

Tipo de íon	Energia [keV]	Dose [íons/cm ²]	Corrente [nA/cm ²]	Pressão [mbar]	Denominação no trabalho
Li ⁺	20	1×10^{15}	500	2×10^{-6}	Cu+1Li
Li ⁺	20	3×10^{15}	600	2×10^{-6}	Cu+3Li
Li ⁺	20	5×10^{15}	400	1×10^{-6}	Cu+5Li
O ⁻	20	1×10^{15}	70	2×10^{-6}	Cu+1O
O ⁻	20	3×10^{15}	70	6×10^{-7}	Cu+3O
Na ⁺	20	1×10^{15}	200	2×10^{-6}	Cu+1Na
Na ⁺	20	3×10^{15}	250-300	1×10^{-6}	Cu+3Na
Na ⁺	20	5×10^{15}	250	8×10^{-7}	Cu+5Na
Na ⁺	20	1×10^{15}	70	9×10^{-7}	Cu+1Na20
Na ⁺	30	1×10^{15}	70	1×10^{-6}	Cu+1Na30
Cl ⁻	20	1×10^{15}	70	7×10^{-7}	Cu+1Cl
K ⁺	20	1×10^{15}	70	1×10^{-6}	Cu+1K20
K ⁺	30	1×10^{15}	70	1×10^{-6}	Cu+1K30
K ⁺	30	1×10^{15}	150	$< 1 \times 10^{-6}$	Cu+1K
K ⁺	30	3×10^{15}	150	$< 1 \times 10^{-6}$	Cu+3K
K ⁺	30	5×10^{15}	150	6×10^{-7}	Cu+5K
Rb ⁺	30	1×10^{15}	100	6×10^{-7}	Cu+1Rb
Rb ⁺	30	3×10^{15}	100	6×10^{-7}	Cu+3Rb
Rb ⁺	30	5×10^{15}	150	5×10^{-7}	Cu+5Rb
Cs ⁺	50	1×10^{15}	125	8×10^{-7}	Cu+1Cs
Cs ⁺	50	3×10^{15}	125	4×10^{-7}	Cu+3Cs
Cs ⁺	50	5×10^{15}	125	4×10^{-7}	Cu+5Cs

4.1.4. Projeto e Construção de Câmaras

Para minimizar os efeitos de oxidação das amostras, foram projetadas e construídas duas câmaras que podiam manter uma atmosfera de gás inerte (Ar ou N₂, por exemplo). Nessas câmaras, os substratos de filmes de cobre foram colocados diretamente após sua preparação (no processo de deposição) e guardados até serem utilizados no processo da implantação iônica e recolocados na câmara até serem analisados (em termos de composição superficial, função de trabalho, etc.). Depois de cada etapa, um fluxo de gás inerte é deixado por mais de 20 minutos para minimizar a quantidade de ar dentro da câmara e, para controlar as condições da atmosfera dentro da câmara, a pressão da câmara é mantida levemente acima da pressão atmosférica, sendo que esta pressão foi monitorada por um manômetro. Uma das câmaras foi feita em aço

inoxidável e outra em acrílico (esta para possibilitar o transporte das amostras, já que a câmara de aço inoxidável é muito pesada); ver Apêndice C para os detalhes das câmaras.

4.1.5. Análise de Amostras

Nesta seção, as técnicas de análises das amostras utilizadas neste trabalho estão relatadas; o resumo dos resultados experimentais estão mostrados no capítulo 5.1., bem como alguns dos resultados obtidos diretamente; todos os resultados experimentais obtidos (*raw data*) se encontram no Apêndice D.

Para analisar a composição da superfície, foram utilizados os equipamentos AES e XPS, localizados no Laboratório de Superfícies, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (LS-IFGW-UNICAMP), com os seguintes procedimentos de medida:

i) as medidas por AES foram realizadas utilizando-se um feixe primário de elétrons de 3keV; a área analisada foi de aproximadamente 0.2mm^2 . Para cada amostra, pontos diferentes na superfície foram analisados (o maior desvio do valor médio para cada amostra foi determinado e o erro na medida para um elemento foi escolhido como o maior valor desses desvios entre as diferentes amostras). Deve se salientar, que isto não indica a resolução do equipamento (que é menor do que essa variação de medidas), mas sim as diferenças nas concentrações de um elemento entre os pontos diferentes da mesma amostra.

ii) para todas as medidas por XPS, a energia de raios X incidentes foi de 1486.6eV (fonte de Al) e a área analisada foi de aproximadamente 70mm^2 ; como a área analisada era relativamente grande, não foi necessário analisar as amostras em pontos diferentes (como no caso de AES).

Nas análises de KPFM (em termos de topografia e do potencial de superfície) utilizou-se o microscópio *Topometrix-Explorer* localizado no Laboratório de Química do Estado Sólido, Instituto de Química, UNICAMP (LQES-IQ-UNICAMP). Para cada amostra, várias áreas diferentes ($70 \times 70 \mu\text{m}^2$) foram analisadas com resolução de 300×300 pontos de medida (i.e., 300 pixels por linha e 300 linhas em cada imagem). Para cada área examinada, as alterações em termos de topografia e potencial de superfície foram analisadas. Nas análises dos resultados de KPFM, o valor médio para o degrau (medidas de topografia) e a alteração da função de trabalho (medidas do potencial de superfície) entre a região implantada e a não implantada, dentro de uma área foram obtidos (o valor médio da área). Esse procedimento foi repetido para todas as medidas feitas dentro de uma amostra e o valor final da amostra (valor médio da amostra) foi calculado como o valor médio de todos os valores médios das áreas. O erro de medida corresponde ao desvio máximo de todos os valores médios das áreas em uma amostra, comparando-se com o valor médio dessa amostra. O *sputtering yield*, Y , para a implantação de cada íon em cobre policristalino, foi determinado a partir dos dados obtidos com KPFM da seguinte maneira: o número de átomos removidos (de cobre) durante o processo da implantação iônica para cada dose foi estimado a partir do degrau entre a região implantada e não implantada, que, quando dividido pela dose implantada, fornece o valor de Y .

Para analisar a composição volumétrica das amostras, utilizaram-se as técnicas de XRF (*RIX 3100* da *Rigaku Corp.*, localizado no Laboratório Ciclo Integrado do

Quartzo, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP (LIQC-FEM-UNICAMP)), RBS (localizado no LII-IF-UFRGS) e EDS (XL30 da *Philips*, localizado no Laboratório Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, EP-USP (LMEVM-PMT-EP-USP)) com os seguintes procedimentos de medida:

i) a área analisada com a técnica XrF foi de 10mm em diâmetro e o volume analisado incluiu o filme de cobre inteiro e uma parte do substrato de Si (a estimada penetração dos raios X foi de aproximadamente 4 μ m); portanto, as medidas se referem às características *bulk* do filme. Primeiro, realizou-se uma análise completa (de todos os elementos da tabela periódica) do substrato de filme policristalino de cobre (não implantado). Baseando-se nessa análise, todas as outras amostras foram analisadas para um mesmo conjunto de elementos escolhidos, como um filme de cobre em cima de uma lâmina de silício (por isto Si não foi incluído no conjunto). Este procedimento foi adotado para eliminar a possibilidade de um pico no espectro ser interpretado de forma diferente entre as diferentes amostras.

ii) nas análises de RBS, utilizou-se o feixe de He⁺ com energia de 0.8MeV e corrente de 8nA; os espectros foram acumulados para certa dose de íons incidentes. A área analisada foi de 3mm². No equipamento localizado no LII-IF-UFRGS, os 2 detectores são localizados em um ângulo de 15° em relação à superfície e possuem resolução de 14keV; como esses detectores são iguais e posicionados de forma simétrica, são considerados como um só detector, cujas contagens se somam (i.e., o fato de existirem 2 detectores somente acelera a captação de partículas retro-espalhadas).

iii) a área analisada com a técnica EDS foi de aproximadamente 30mm², que é suficientemente grande para obter as concentrações “médias” da amostra, e o volume analisado incluiu o filme de cobre inteiro e uma parte do substrato de Si (a penetração dos raios X foi estimada em alguns micrômetros). Para eliminar a possibilidade de um pico no espectro ser interpretado de forma diferente entre as diferentes amostras, após a realização de uma análise completa (de todos os elementos da tabela periódica) do substrato de filme policristalino de cobre (não implantado), todas as outras amostras (implantadas ou não) foram analisadas para o mesmo conjunto de elementos escolhidos.

As concentrações de oxigênio nas amostras implantadas foram detectadas utilizando-se a ressonância ¹⁶O(α , α)¹⁶O em torno de 3.04MeV e corrente de 20nA (o equipamento de EBS está localizado no LII-IF-UFRGS; os espectros foram acumulados para certa dose de íons espalhados. A área analisada foi de 3mm². Nas medidas por EBS, a energia do feixe foi variada entre 3027keV até 3047keV com gradientes de 4keV para obter-se as alterações na altura e espessura do pico de ressonância (o pico aparece e desaparece); a energia do feixe na qual o pico de oxigênio é maior foi escolhida como padrão e comparações entre os picos (para essa energia) das amostras analisadas foram realizadas. A técnica de EBS foi utilizada para determinar a quantidade de oxigênio nas amostras, subtraindo o sinal de *background* (o valor médio das áreas abaixo de 10 canais à esquerda e de 10 canais à direita do pico; a diferença entre os valores das áreas e o valor médio foi utilizado como o valor do erro experimental para cada amostra) da área do pico (10 canais).

4.2. Procedimento Teórico

Nesta seção, os procedimentos para o uso dos modelos teóricos empregados no trabalho para as simulações de superfícies, estão descritos; os resultados estão mostrados no ítem 5.2.

4.2.1. TB-LMTO-ASA (CPA)

Os modelos TB-LMTO-ASA (CPA) foram usados para simular as superfícies obtidas durante o processo de deposição de metal em cobre, para dois sistemas, Ag/Cu(111) e Cs/Cu(111); os resultados obtidos foram comparados com dados experimentais da literatura (sobre os dados da literatura, ver seção 3.1.2.). Os cálculos foram executados em um computador ALFA 2000, com sistema operacional OSF1-4.0F. Os cálculos foram conduzidos para $T=0K$.

Os resultados dos cálculos das alterações da função de trabalho para todos os sistemas são apresentados na forma $M_{(p)}Cu_{(100-p)}/Cu(xyz)$, onde M representa o metal depositado (metal de transição ou metal alcalino), p é o parâmetro que varia de $p=0$ (i.e., Cu puro) até $p=100$ (i.e., metal depositado puro), e $Cu(xyz)$ mostra a orientação cristalina do substrato de cobre.

Nos casos onde é necessário incorporar nos cálculos a influência da rugosidade da superfície do sistema metálico obtido durante a deposição, os resultados são apresentados na forma, $M_{(p)}ES_{(100-p)}/Cu(111)$, seguindo a denominação mencionada acima (ES representa a esfera vazia; ver ítem 3.1.1.).

Em todos os ensaios conduzidos neste trabalho, foram mantidos sempre os mesmos valores para o raio de WS de metais: $WS_{Cu}= 2.669$, $WS_{Ag}= 3.005$ e $WS_{Cs}= 5.656$ (raio de WS é expresso como: valor do raio em Angström dividido pelo raio de Bohr, 0.529Å). O valor do raio de WS para ES foi variado nas simulações, para estudar como esse artefato computacional influencia a concordância entre os resultados teóricos e experimentais.

Foi sugerido por outros pesquisadores [79], que a função de trabalho calculada é sensível à escolha do termo de energia de troca-correlação (E_{xc} ; ver ítem 3.1.1.) e que o efeito é comparável ao efeito de polarização de spin. Durante este trabalho, investigou-se como a forma do termo de E_{xc} pode influenciar os resultados finais da alteração da função de trabalho; três formas diferentes foram utilizadas: Vosko-Wilk-Nusair [65], Ceperley-Alder [66] e von Barth-Hedin [67].

Sistema Ag/Cu(111)

Dois grupos de simulações utilizando TB-LMTO-ASA (CPA) foram realizados, no presente trabalho, para o sistema Ag/Cu:

- a) a primeira camada da superfície foi simulada com uma liga aleatória de Ag e Cu (ver Figura 3.1.), com três camadas de Cu (S-1, S-2, S-3) por baixo, representando o *bulk* da amostra, e uma camada de ES em cima, representando o vácuo (i.e., $Ag_{(p)}Cu_{(100-p)}/Cu(111)$);

b) a primeira camada da superfície foi simulada por uma liga aleatória de Ag e ES, com três camadas de Cu (S-1, S-2, S-3) por baixo e uma camada de ES em cima (i.e., $Ag_{(p)}ES_{(100-p)}/Cu(111)$).

As simulações do primeiro grupo (i.e., $Ag_{(p)}Cu_{(100-p)}/Cu(111)$), foram realizadas com diferentes valores do raio de WS_{ES} : $WS_{ES} = 3.005$ (i.e., $WS_{ES} = WS_{Ag}$) e $WS_{ES} = 2.669$ (i.e., $WS_{ES} = WS_{Cu}$). Para remover uma situação artificial de se ter uma camada de ES com certo raio de WS em cima de uma camada de metal com outro raio de WS (como para Ag_0Cu_{100} no caso anterior e $Ag_{100}Cu_0$ posteriormente), uma nova simulação foi conduzida, onde o valor do raio de WS de ES foi determinado de acordo com a composição da camada de liga aleatória:

$$WS_{ES} = \frac{P}{100} 3.005 + \frac{100-P}{100} 2.669 . \quad (4.1)$$

Deve-se notar que, como a solubilidade de prata em cobre é baixa em temperatura ambiente, não é razoável considerar o sistema de deposição de prata sobre o substrato de cobre como uma liga puramente metálica. Para melhorar as simulações, três cálculos diferentes para o segundo grupo (i.e., $Ag_{(p)}ES_{(100-p)}/Cu(111)$) foram conduzidos, com os seguintes valores do raio de WS_{ES} : $WS_{ES} = 3.005$, $WS_{ES} = 2.669$ e uma terceira simulação, onde o valor do raio de WS_{ES} foi determinado de acordo com a equação (4.1).

Sistema Cs/Cu(111)

Dois grupos de simulações utilizando TB-LMTO-ASA (CPA) foram realizados, no presente trabalho, para o sistema Cs/Cu:

- a) a primeira camada da superfície foi simulada por uma liga aleatória de Cs e Cu, com três camadas de Cu (S-1, S-2, S-3) por baixo e uma camada de ES em cima (i.e., $Cs_{(p)}Cu_{(100-p)}/Cu(111)$);
- b) a primeira camada da superfície foi simulada por uma liga aleatória de Cs e ES, com três camadas de Cu (S-1, S-2, S-3) por baixo e uma camada de ES em cima (i.e., $Cs_{(p)}ES_{(100-p)}/Cu(111)$).

Três simulações do primeiro grupo (i.e., $Cs_{(p)}Cu_{(100-p)}/Cu(111)$) foram realizadas variando os valores do raio de WS_{ES} : $WS_{ES} = 5.656$ (i.e., $WS_{ES} = WS_{Cs}$), $WS_{ES} = 2.669$ (i.e., $WS_{ES} = WS_{Cu}$); para obter-se uma transição suave entre estes dois casos com valores diferentes de WS_{ES} , uma nova simulação foi conduzida, onde o valor do raio de WS de ES foi determinado de acordo com a equação:

$$WS_{ES} = \frac{P}{100} 5.656 + \frac{100-P}{100} 2.669 . \quad (4.2)$$

O segundo grupo de cálculos (i.e., $Cs_{(p)}ES_{(100-p)}/Cu(111)$) foi realizado variando os valores do raio de WS_{ES} : $WS_{ES} = 5.656$ e $WS_{ES} = 2.669$. O mesmo sistema foi simulado uma terceira vez, onde o valor do raio de WS_{ES} foi determinado de acordo com a equação (4.2).

4.2.2. Modelagem da Concentração Superficial de Íons Implantados

No trabalho apresentado aqui, o *sputtering yield*, Y , para todos os sistemas experimentais estudados durante o doutorado, foi calculado utilizando-se os valores dos parâmetros (ver ítem 3.2.) obtidos da seguinte forma: α foi estimado utilizando-se a Figura 3.2. [34], $(dE/dx)_n$ foi calculado com o programa SRIM (ver ítem 3.2.) e $U_{Cu}=3.52\text{eV}$ e $N_{Cu}=84.53\text{átomos/nm}^3$ foram obtidos das tabelas [77]. Esses valores teóricos foram comparados com os resultados experimentais (para mais detalhes como se obteve o valor de Y nas análises de KPFM, ver ítem 4.1.5.).

Simulações de SRIM foram realizadas para determinar-se preliminarmente o perfil de íons implantados dentro do volume das amostras de cobre, determinando-se também os parâmetros R_p . Nessas simulações, para cada íon, as mesmas condições de implantação (energia e ângulo de incidência, i.e., 0°) dos experimentos realizados aqui, foram utilizadas (para as condições de preparação de amostras, ver seção 4.1.3.). Nas simulações SRIM somente uma dose de íons foi considerada (cem mil íons), embora experimentalmente diferentes doses tivessem sido utilizadas. A realização de simulações com apenas uma determinada dose de íons é justificada tendo em vista que duas das informações obtidas das simulações com SRIM, quais sejam, o perfil em profundidade de íons e o alcance dos íons, não variam significativamente para doses maiores que algumas centenas de íons.

A partir dos valores teóricos e experimentais de Y , as concentrações superficiais para o estado estável, C_{EE} , e as doses necessárias para se alcançar o estado estável, D_{EE} , foram calculadas (ver ítem 3.2.) utilizando-se os valores de parâmetros R_p e N_{Cu} .

4.3. Resumo dos Procedimentos Experimentais e Teóricos

Nas Tabelas 4.3. e 4.4. os procedimentos adotados aqui estão apresentados.

Tabela 4.3. Procedimento experimental

Processo	Local
Preparação de substratos (limpeza inicial de lâminas de silício, deposição de filmes finos de cobre e medidas de espessura com perfilômetro)	LME-EP-USP
Análise cristalográfica dos substratos (XrD)	LCr-IF-USP
Preparação de máscaras mecânicas (limpeza inicial de lâminas de silício, termo-oxidação de lâminas de silício, deposição de filmes finos de SiO_2N_x , fotogravação e corrosão)	LME-EP-USP
Implantação iônica	LII-IF-UFRGS
Análise de composição de superfície das amostras (AES, XPS)	LS-IFGW-UNICAMP
Análise da estrutura topográfica e do potencial de superfície das amostras (KPFM)	LQES-IQ-UNICAMP
Análise de composição <i>bulk</i> das amostras (RBS)	LII-IF-UFRGS
Análise de composição <i>bulk</i> das amostras (XrF)	LIQC-FEM-UNICAMP
Análise de composição <i>bulk</i> das amostras (EDS)	LMEVM-PMT-EP-USP
Análise de concentração de oxigênio das amostras (EBS)	LII-IF-UFRGS

Tabela 4.4. Procedimento teórico

Processo	Local
Cálculo de concentração superficial de íons implantados (SRIM, modelo de <i>sputtering</i>)	FAP-IF-USP
Cálculo de alteração da função de trabalho (TB-LMTO-ASA (CPA))	FMT-IF-USP

5. Resultados

Neste capítulo, os resultados experimentais estão apresentados no ítem 5.1. Os resultados teóricos se encontram no ítem 5.2.

5.1. Estudos Experimentais

5.1.1. Apresentação Geral dos Resultados

A seguir, as formas de apresentação dos resultados obtidos com as diferentes técnicas de análises, utilizadas durante o trabalho apresentado aqui, estão discutidos. Somente os resultados mais característicos estão apresentados neste capítulo; os resultados completos se encontram no Apêndice D. Nas Tabelas com os resultados de análises das amostras, apresentadas neste ítem, a sigla ND significa “não detectado” e a sigla NA “não analisado”.

Espectroscopia de elétron de Auger

Na técnica de AES, a análise quantitativa é feita comparando-se as alturas dos picos de elementos plotados em modo derivado. As quantidades de O, N, C, Cl e S foram determinadas medindo-se as alturas de picos O(KLL), N(KLL), C(KLL), Cl(LMM) e S(LMM), que são posicionados nos espectros em torno de 503eV, 379eV, 272eV, 181eV e 152eV, respectivamente. Os resultados de todos os elementos foram normalizados em relação ao cobre (o valor do pico de cada elemento é dividido pelo valor do pico de cobre Cu(LMM), que se encontra em torno de 920eV). Isto não tem um significado físico, mas possibilita a comparação relativa entre amostras diferentes. É importante notar que para cada elemento existe uma sensibilidade de detecção diferente, i.e., não se podem comparar diretamente os valores de AES (apresentados nas Tabelas nessa seção) para elementos diferentes.

Nas Tabelas com valores médios de resultados de AES (cada amostra foi analisada em três ou quatro pontos diferentes nas superfícies; os resultados completos para cada ponto se encontram no Apêndice D), apresentadas no ítem 5.1., os valores em % estão apresentados em parênteses; estes valores levam em conta as diferenças de livre caminho médio (i.e., como se cada elemento fosse distribuído uniformemente dentro do seu volume analisado de amostra (determinado pelo livre caminho médio de elétrons Auger característicos de cada elemento) e a concentração é dada pelo número de átomos por Angström).

Como a técnica de KPFM determina somente valores relativos (i.e., as modificações entre as regiões implantadas e não implantadas) e a presença de elementos implantados influencia a função de trabalho e o processo de oxidação, para os casos onde o íon implantado foi detectado, as últimas duas colunas das Tabelas contendo valores médios de resultados de AES, mostram a razão entre Cu e o íon implantado.

Espectroscopia de foto-elétron de raio X

Nas análises de XPS, realizadas neste trabalho, as concentrações superficiais de Cu, O e C foram obtidas a partir das áreas de picos $\text{Cu}2p^{3/2}$, O1s e C1s,

respectivamente, simulando as curvas como Gaussianas e subtraindo o sinal de *background*. Nas Tabelas com os resultados de XPS se encontram as áreas de picos característicos (levando em conta a seção de choque, livre caminho médio e a resolução do analisador) e os valores em % estão apresentados nos parênteses. Para os casos onde o íon implantado foi detectado, as últimas duas colunas das Tabelas com dados de XPS mostram a razão entre Cu e o íon implantado. Os picos dos elementos, obtidos nas análises de XPS, para todas as amostras analisadas neste trabalho, se encontram no Apêndice D.

Microscopia de força por sonda Kelvin

As estruturas de todas as amostras foram semelhantes, distinguindo-se (no microscópio óptico) as regiões em forma de retângulo onde houve a implantação de íons. Esta forma retangular das regiões implantadas é consequência da geometria da máscara mecânica utilizada no processo da implantação (para maiores detalhes sobre o projeto da máscara mecânica, ver ítem 4.1.2.).

Durante a implantação iônica, camadas superficiais da amostra são removidas devido ao processo de *sputtering*, aumentando também a rugosidade da superfície. O *sputtering yield*, Y , para cada sistema experimental (implantação de um certo íon, com uma determinada energia, em cobre policristalino) foi estimado a partir do degrau entre a região implantada e a não implantada. Para alguns casos, não foi possível determinar com precisão o degrau entre as regiões implantadas e não implantadas, devido a ter-se uma pequena remoção de material. Para determinar o aumento da rugosidade nas regiões implantadas, os dados obtidos com KPFM foram analisados utilizando-se o programa SPMLab (versão 4.0), i.e., o valor médio de RMS da região implantada foi comparada com o valor médio de RMS da região não implantada. Foi possível quantificar esses aumentos somente para o caso de implantação de Cs e os resultados (aumentos em %) estão apresentados em Tabela com os resultados de KPFM.

Nas Tabelas com os resultados de KPFM, o sinal negativo ou positivo do valor médio da amostra para o potencial de superfície indica se a implantação iônica induziu uma diminuição ou um aumento na função de trabalho em relação ao valor de cobre (que não sofreu a implantação). Para cada amostra, vários pontos foram analisados; no ítem 5.1., estão apresentados os valores médios (para uma amostra) das alterações da função de trabalho (medidas do potencial de superfície) em pontos diferentes entre regiões implantadas e não implantadas (os resultados completos para cada ponto analisado se encontram no Apêndice D). Uma das contribuições para o erro nas medidas de função de trabalho é o fato do substrato ter uma estrutura policristalina, o que pode gerar, para o caso de cobre, variações de potencial de superfície relativamente grandes (cada face cristalina tem um valor próprio de função de trabalho) [77].

Fluorescência de raios X

Uma análise quantitativa por XRF obtém-se comparando os picos do espectro da amostra com os respectivos picos do espectro do elemento puro (o equipamento de XRF dispõe de uma biblioteca de resultados obtidos a partir de elementos puros). A separação dos picos é efetuada por deconvolução e modelos adequados devem ser introduzidos para avaliar e eliminar o ruído de fundo das medições. Nas Tabelas com

resultados de XrF (em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$), somente os valores para Cu, O e íon implantado estão mostrados.

Espectroscopia de retro-espalhamento

A técnica de RBS mostrou-se mais adequada nos estudos de Cs (como o pico Cu “blinda” o sinal de todos os elementos mais leves que ele mesmo, não foi possível analisar as outras espécies de íons implantadas) para determinar a quantidade de íon na amostra (i.e., a dose “efetiva” de implantação). Os espectros obtidos com a técnica RBS foram analisados utilizando-se o programa RUMP [80] da seguinte maneira: o espectro da amostra foi simulado (controlando-se vários parâmetros, tais como a concentração dos elementos, espessura do filme e outros) e comparado com os espectros obtidos experimentalmente até obter-se uma concordância satisfatória entre eles; essa concordância resulta em que os parâmetros nas simulações passem a ter significado físico. O programa RUMP mostrou-se útil para obter-se as doses efetivas implantadas, mas não é confiável para obter-se as distribuições de espécies de íons implantados e as concentrações superficiais; as simulações detalhadas das amostras com Cs, utilizando-se o programa RUMP, se encontram no Apêndice E.

Como nenhuma amostra de referência foi utilizada nas análises de EBS, as áreas dos picos de oxigênio estão apresentadas na forma de contagem (e não em unidades de átomos/ cm^2). Nas Tabelas com os resultados de EBS, as alterações no processo de oxidação (em %, i.e., $100 \times (\text{valor da amostra} - \text{valor do substrato}) / \text{valor do substrato}$) causados pela implantação iônica estão também apresentadas; o sinal negativo ou positivo do valor indica se a implantação iônica induziu uma diminuição ou um aumento na quantidade de oxigênio em relação ao valor do substrato de filme de cobre não implantado.

Espectroscopia de raios X por dispersão de energia

Concluiu-se que a técnica de EDS não é e suficientemente sensível para detectar a dose total de íons implantados; os resultados das análises das amostras implantadas com Li, Na, K, Rb e Cs estão apresentados no Apêndice D.

5.1.2. Análises dos Substratos de Cobre

As composições das superfícies de todos os substratos de cobre utilizados no trabalho foram determinadas (três distintos lotes de substratos foram produzidos durante o trabalho, indicados aqui por Cu1, Cu2 e Cu3). Um espectro típico de AES, plotado no modo derivado, da amostra Cu1 está mostrado na Figura 5.1. Nas Figuras 5.2. e 5.3., uma parte dos espectros (de 30eV até 530eV) para as amostras Cu2 e Cu3 está mostrada.

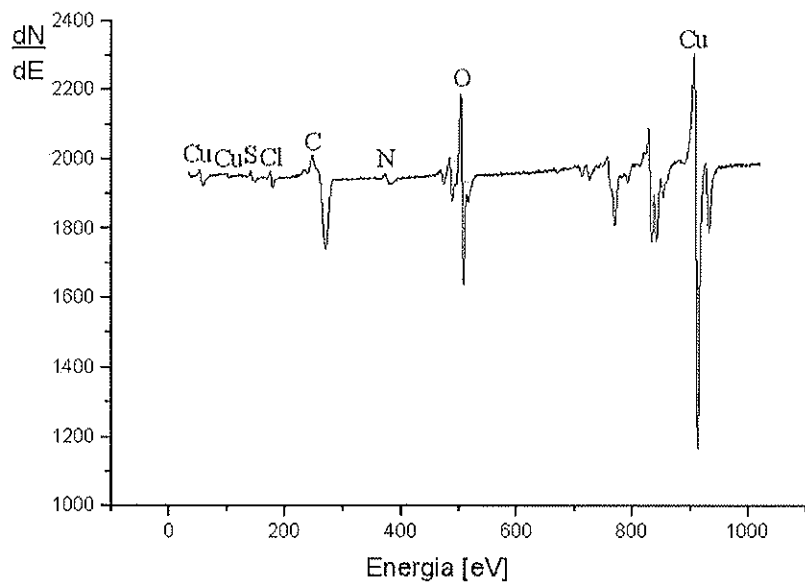


Fig.5.1. Resultado típico de AES para o substrato Cu1

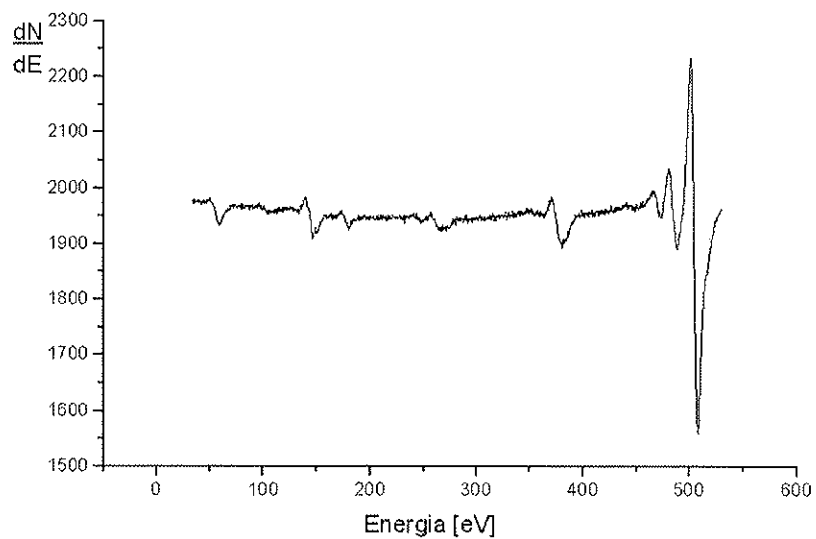


Fig.5.2. Resultado típico de AES para o substrato Cu2 (região 30eV- 530eV)

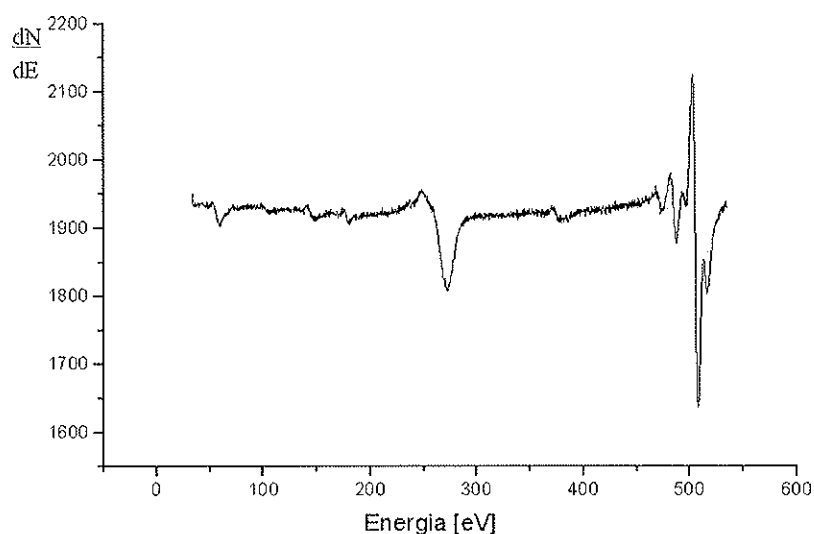


Fig.5.3. Resultado típico de AES para o substrato Cu3 (região 30eV- 530eV)

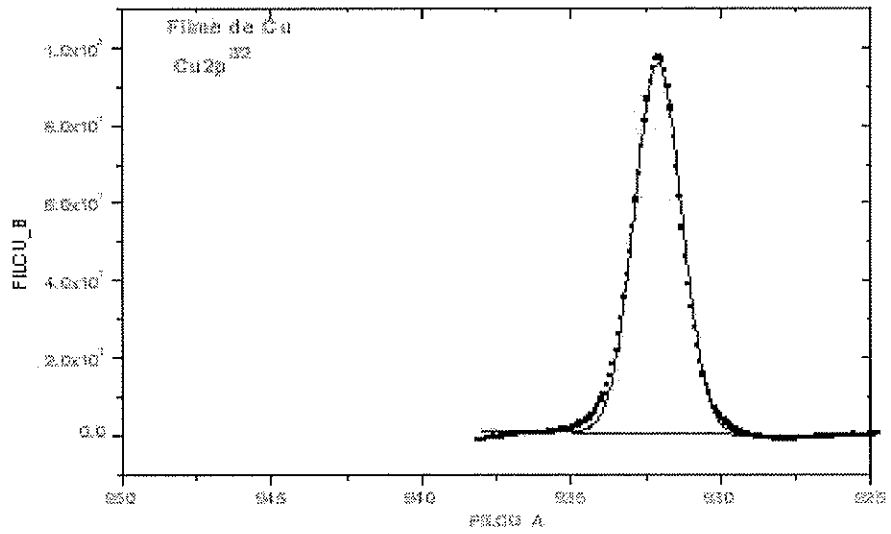
Na Tabela 5.1., encontram-se os valores médios dos resultados de AES para os substratos de cobre (os resultados para cada ponto se encontram no Apêndice D); os resultados de todos os elementos foram normalizados em relação ao cobre (o valor do pico de cada elemento é dividido pelo valor do pico de cobre Cu(LMM); ver ítem 5.1.1.). Nos parênteses, os valores em % estão apresentados. O erro da medida (o maior desvio do valor médio para cada amostra foi determinado e o erro na medida para um elemento foi escolhido como o maior valor desses desvios entre as diferentes amostras) está indicado no topo das colunas.

Para facilitar a comparação das alterações induzidas pelo processo da implantação iônica, nas Tabelas de composição superficial de amostras implantadas, encontram-se também os dados do respectivo substrato de cobre utilizado na implantação.

Tabela 5.1. Valores médios dos resultados de AES - substratos de Cu

Amostra	Elementos (valor médio)					
	Cu	O ±0.09	N ±0.02	C ±0.09	Cl ±0.08	S ±0.03
Cu1	1.00 (48.8%)	0.48 (14.7%)	0.03 (1.7%)	0.26 (32.3%)	0.05 (1.3%)	0.03 (1.2%)
Cu2	1.00 (65.5%)	0.52 (21.4%)	0.07 (5.1%)	0.03 (4.3%)	0.02 (0.8%)	0.06 (2.9%)
Cu3	1.00 (59.3%)	0.44 (16.3%)	0.02 (1.5%)	0.14 (21.1%)	0.02 (0.7%)	0.02 (1.1%)

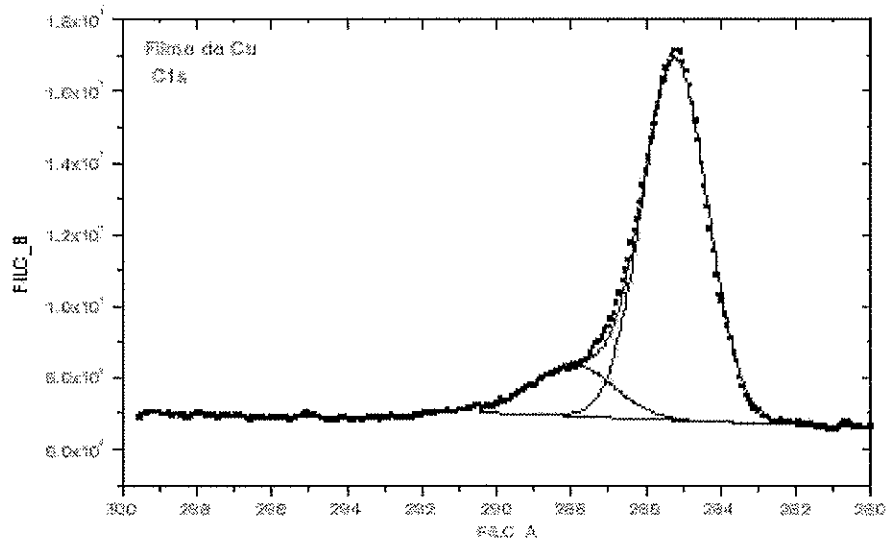
Nas Figuras 5.4a-c., os picos dos elementos encontrados na superfície de substrato Cu2, obtidos nas análises de XPS, estão mostrados.



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFrac	FWHM	Asymmetry	CenterEnergy	AreaFrac
1	Gaussian	98.72671	1.82256	0.00000	932.6942	100

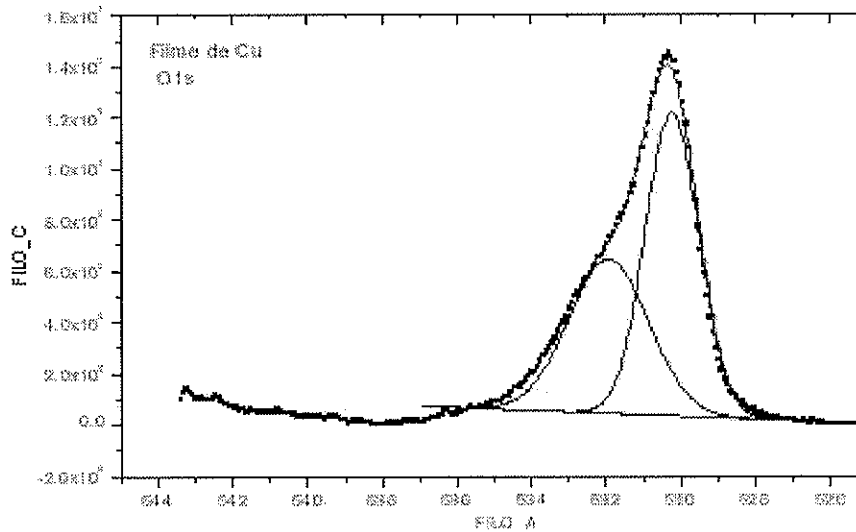
Fig.5.4a. Pico de cobre



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFrac	FWHM	Asymmetry	CenterEnergy	AreaFrac
1	Gaussian	99.4317	0.99927	0.00000	285.2828	99.2851
2	Gaussian	0.56824	0.6	1.43304	287.54243	0.71489

Fig.5.4b. Pico de carbono



Fitling Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	Position	Concentration	AreaPct
1	Gaussian	21.42257	1.7	530.004	63.03433	67.02534
2	Gaussian	75.14053	2.53	532.919	69.92555	32.97466
		96.56310				

Fig.5.4c. Pico de oxigênio

Fig.5.4. Resultados de XPS para o substrato Cu2

Sabe-se que a forma do pico $\text{Cu}2p^{3/2}$ é igual para Cu e Cu_2O ; já esta forma é diferente para o caso de CuO. Como a forma desse pico foi igual para todas as amostras analisadas, concluiu-se que o óxido de cobre, presente nas superfícies, foi do tipo Cu_2O . Na Tabela 5.2., os resultados de XPS (área de pico e % de cada elemento), para os substratos de Cu estão apresentados. O substrato Cu1 não foi analisado com a técnica de XPS.

Tabela 5.2. Resultados de XPS- substratos de Cu

Amostra	Elementos		
	Cu	O	C
Cu2	55.03 (19.7%)	71.16 (25.5%)	153.08 (54.8%)
Cu3	48.88 (28.6%)	37.94 (22.2%)	84.19 (49.2%)

5.1.3. Lítio/Cobre

Três substratos de cobre foram implantados com Li com energia de 20keV e com doses diferentes ($1, 3$ e 5×10^{15} íons/cm²); para mais detalhes, ver ítem 4.1.3. Nas análises de AES, as composições de três pontos diferentes nas superfícies das amostras foram medidas e os espectros típicos das regiões de 25eV até 65eV (as quantidades de Li podem ser determinadas medindo-se as alturas dos picos Li(KLL), posicionados nos espectros em torno de 43eV) de cada amostra implantada com Li estão mostrados nas Figuras 5.5.- 5.7. (os resultados completos se encontram no Apêndice D). Os valores médios das alturas dos picos, normalizados em relação ao pico de cobre, de cada elemento encontrado na superfície das amostras implantadas com Li, bem como do substrato de cobre sem implantação, estão mostrados na Tabela 5.3.; nos parênteses, os valores em % estão apresentados. Lítio não foi detectado na superfície, provavelmente devido à pequena concentração superficial (o alcance dos íons de Li é grande, ver

Figura 5.49a.) e/ou “blindagem” do pico de Li pelo pico de Cu (um dos picos característicos do Cu se encontra em torno de 60eV, impossibilitando a detecção do pico do Li, qual é em torno de 43eV).

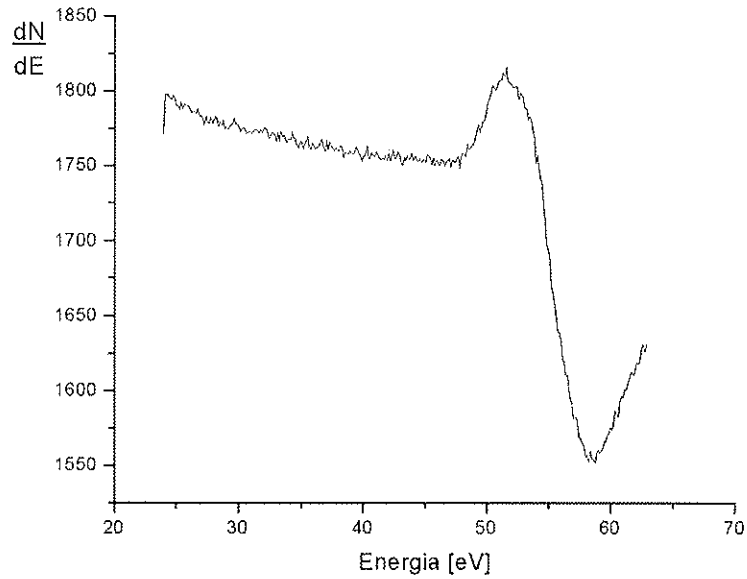


Fig.5.5. Resultado típico de AES para a amostra Cu₂+1Li (região 25eV- 65eV)

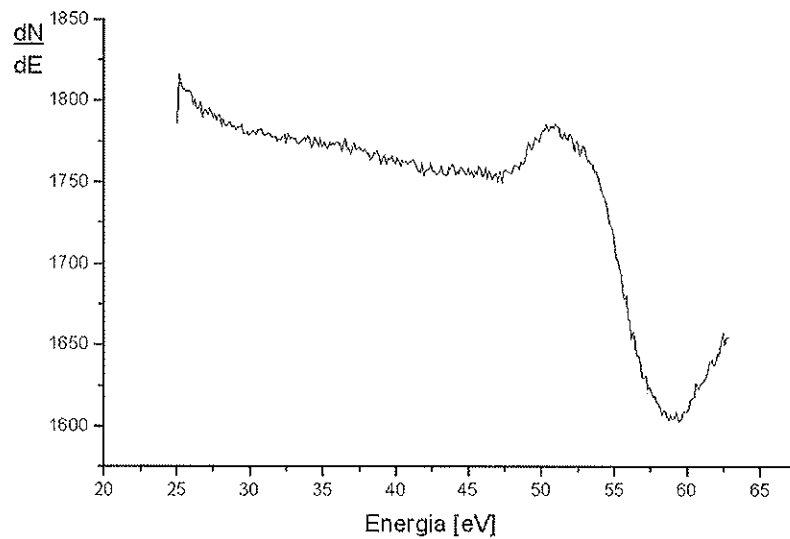


Fig.5.6. Resultado típico de AES para a amostra Cu₂+3Li (região 25eV- 65eV)

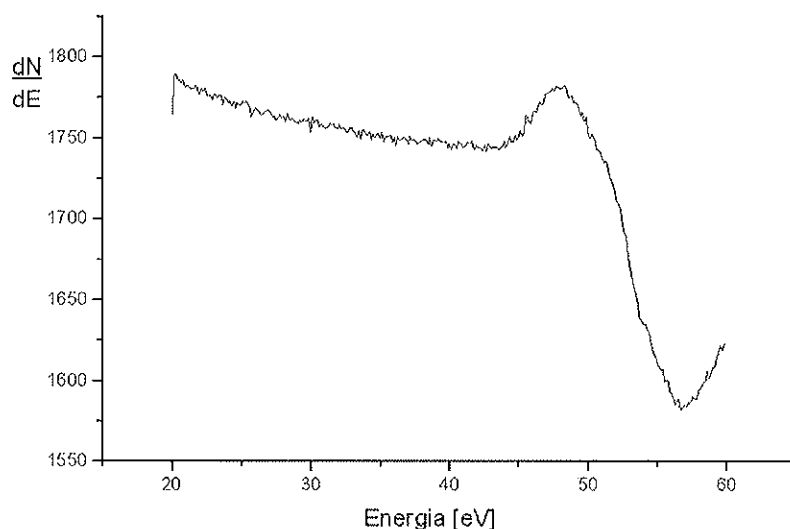


Fig.5.7. Resultado típico de AES para a amostra Cu₂+5Li (região 25eV- 65eV)

Tabela 5.3. Valores médios dos resultados de AES- Li/Cu

Amostra	Elementos (valor médio)						
	Cu	Li	O	N	C	Cl	S
Cu ₂	1.00 (65.5%)	ND	0.52 (21.4%)	0.07 (5.1%)	0.03 (4.3%)	0.02 (0.8%)	0.06 (2.9%)
Cu ₂ +1Li	1.00 (67.6%)	ND	0.55 (23.0%)	0.05 (4.2%)	0.02 (3.4%)	0.02 (0.6%)	0.02 (1.2%)
Cu ₂ +3Li	1.00 (67.3%)	ND	0.55 (22.9%)	0.05 (4.1%)	0.02 (3.6%)	0.02 (0.7%)	0.03 (1.4%)
Cu ₂ +5Li	1.00 (66.3%)	ND	0.57 (23.3%)	0.06 (4.8%)	0.02 (3.7%)	0.02 (0.6%)	0.03 (1.3%)

Os resultados da composição superficial (área de pico e % de cada elemento), obtidos utilizando-se a técnica XPS se encontram na Tabela 5.4. (os resultados completos de XPS se encontram no Apêndice D). Similarmente ao obtido por AES, o lítio não foi detectado na superfície, provavelmente devido à pequena concentração superficial e/ou “blindagem” do pico de Li pelo pico de Cu.

Tabela 5.4. Resultados de XPS- Li/Cu

Amostra	Elementos			
	Cu	Li	O	C
Cu ₂	55.03 (19.7%)	ND	71.16 (25.5%)	153.08 (54.8%)
Cu ₂ +1Li	63.26 (15.6%)	ND	89.92 (22.2%)	251.99 (62.2%)
Cu ₂ +3Li	53.66 (13.6%)	ND	87.27 (22.1%)	254.35 (64.3%)
Cu ₂ +5Li	55.90 (16.2%)	ND	68.86 (19.9%)	220.79 (63.9%)

Como o *sputtering yield*, Y , é pequeno para este sistema (Li com 20keV em Cu), nas análises de KPFM, não foi possível determinar com precisão se houve ou não a formação de um degrau entre as regiões implantadas e não implantadas. Os resultados dos valores médios das alterações da função de trabalho obtidos nas análises com

KPFM estão apresentados na Tabela 5.5.; os resultados completos (i.e., para cada ponto de análise) se encontram no Apêndice D.

Tabela 5.5. Valores médios dos resultados de KPFM- Li/Cu

Amostra	Alteração da Função de Trabalho [mV]
Cu2+1Li	-210±60
Cu2+3Li	NA
Cu2+5Li	-130±40

5.1.4. Sódio/Cobre

Cinco substratos de cobre foram implantados com Na com energias de 20keV e 30keV e com doses diferentes ($1, 3$ e 5×10^{15} íons/cm²); para mais detalhes, ver ítem 4.1.3. Três pontos diferentes nas superfícies das amostras implantadas com Na foram analisados com AES e os espectros típicos das regiões de 950eV até 1050eV (as quantidades de Na foram determinadas medindo-se as alturas dos picos Na(KLL), posicionados nos espectros em torno de 990eV) de cada amostra estão mostrados nas Figuras 5.8.- 5.10.

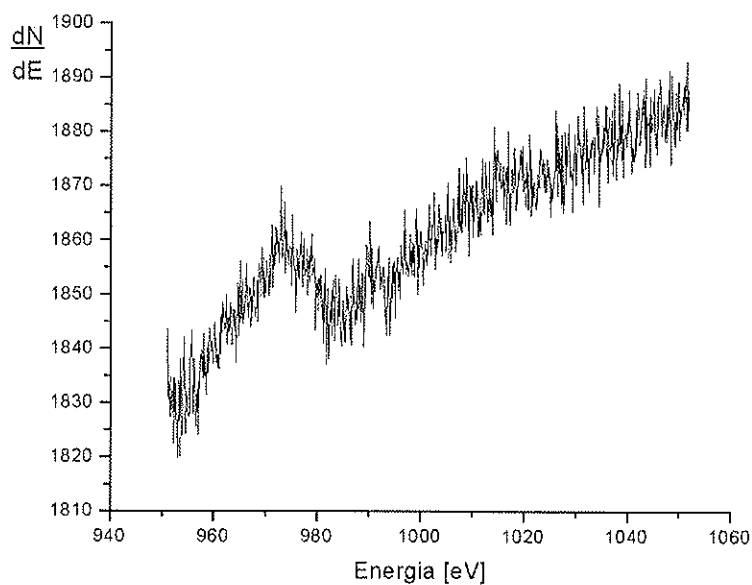


Fig.5.8. Resultado típico de AES para a amostra Cu2+1Na (região 950eV- 1050eV)

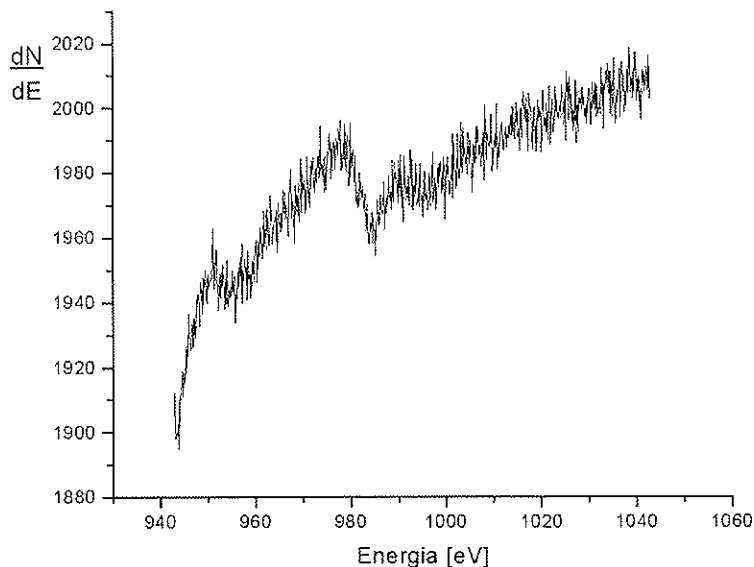


Fig.5.9. Resultado típico de AES para a amostra Cu₂+3Na (região 950eV- 1050eV)

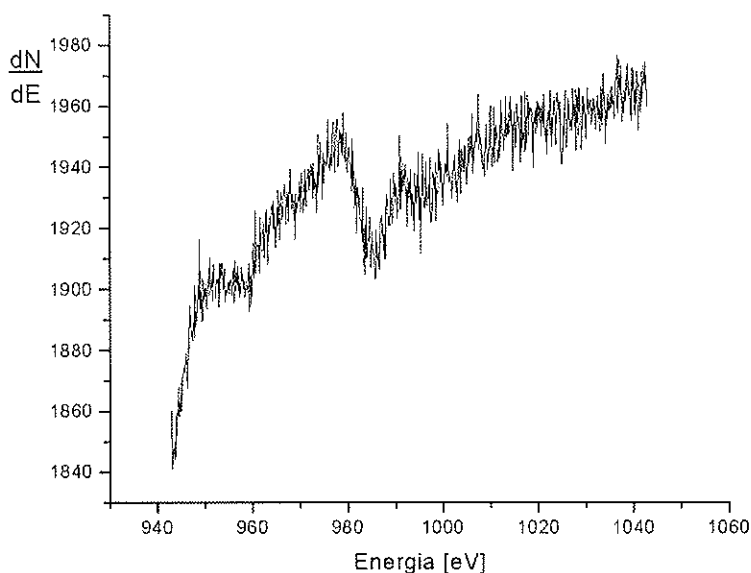


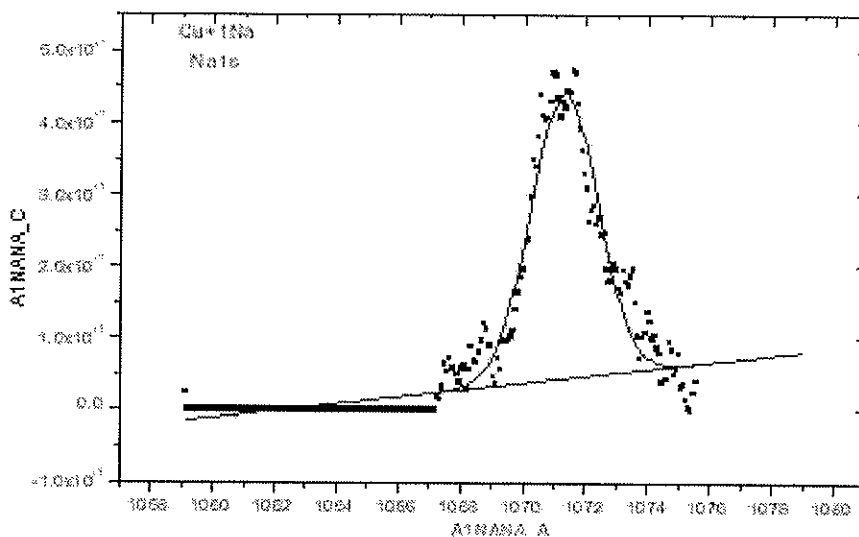
Fig.5.10. Resultado típico de AES para a amostra Cu₂+5Na (região 950eV- 1050eV)

Algumas amostras permaneceram cerca de um ano na câmara de aço inoxidável (ver Apêndice C), em atmosfera de Ar; este processo de oxidação não controlado (caso tenha ocorrido) foi denominado no trabalho de Ox2. Um substrato Cu₂ também foi analisado por AES em três pontos diferentes, depois de ter passado pelo processo Ox2 (amostra Cu₂+Ox2). Na Tabela 5.6., se encontram os valores médios das alturas dos picos, normalizados em relação ao pico de cobre, de cada elemento encontrado na superfície das amostras implantadas com Na, bem como dos substratos de cobre sem implantação; nos parênteses, os valores em % estão apresentados.

Tabela 5.6. Valores médios dos resultados de AES- Na/Cu

Amostra	Elementos (valor médio)							Elementos [%]	
	Cu	Na	O	N	C	Cl	S	Cu	Na
Cu2	1.00 (65.5%)	ND	0.52 (21.4%)	0.07 (5.1%)	0.03 (4.3%)	0.02 (0.8%)	0.06 (2.9%)	100.0	0.0
Cu2+1Na	1.00 (66.1%)	0.0054 (0.4%)	0.52 (21.4%)	0.06 (4.7%)	0.03 (5.3%)	0.03 (0.9%)	0.02 (1.2%)	99.5	0.5
Cu2+3Na	1.00 (63.0%)	0.0052 (0.3%)	0.59 (23.2%)	0.08 (5.5%)	0.03 (4.6%)	0.04 (1.2%)	0.04 (2.2%)	99.5	0.5
Cu2+5Na	1.00 (65.6%)	0.0058 (0.4%)	0.61 (25.1%)	0.05 (3.6%)	0.02 (3.3%)	0.03 (0.9%)	0.02 (1.1%)	99.4	0.6
Cu2+Ox2	1.00 (43.2%)	ND	0.37 (9.9%)	0.03 (1.3%)	0.41 (44.4%)	0.02 (0.4%)	0.02 (0.8%)	100.0	0.0
Cu3	1.00 (59.3%)	ND	0.44 (16.3%)	0.02 (1.5%)	0.14 (21.1%)	0.02 (0.7%)	0.02 (1.1%)	100.0	0.0
Cu3+1Na20	1.00 (52.8%)	0.0048 (0.3%)	0.40 (13.2%)	0.03 (1.7%)	0.23 (30.4%)	0.02 (0.6%)	0.02 (1.0%)	99.5	0.5
Cu3+1Na30	1.00 (56.7%)	0.0041 (0.2%)	0.37 (12.9%)	0.03 (1.7%)	0.19 (27.2%)	0.01 (0.3%)	0.02 (1.0%)	99.6	0.4

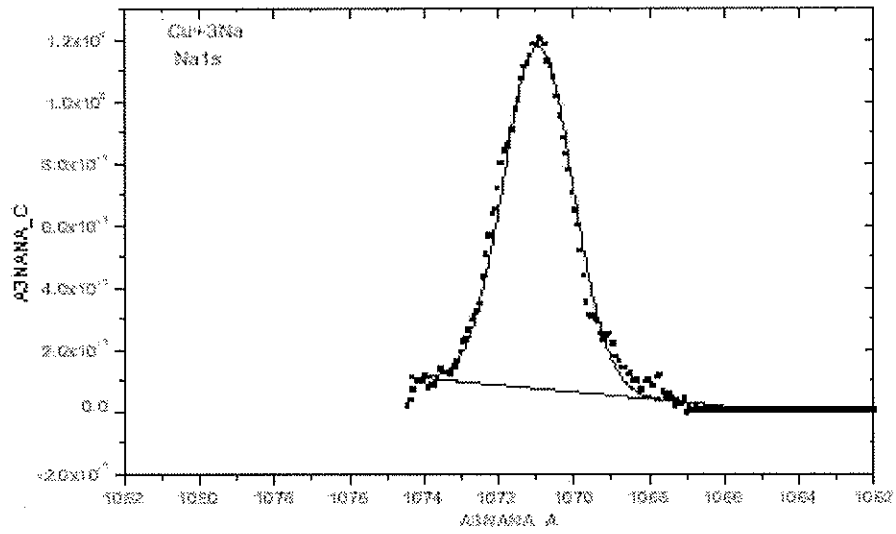
Os resultados da composição superficial (área de pico e % de cada elemento), obtidos utilizando-se a técnica XPS se encontram na Tabela 5.7.; os picos de Na estão apresentados nas Figuras 5.11.- 5.13. Não foi possível detectar Na na superfície da amostra Cu3+1Na30, provavelmente devido a uma concentração pequena do elemento.



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CountRate	AreaFit%
1	Gaussian	1.0763	2.2807	0.3855	22126437	100

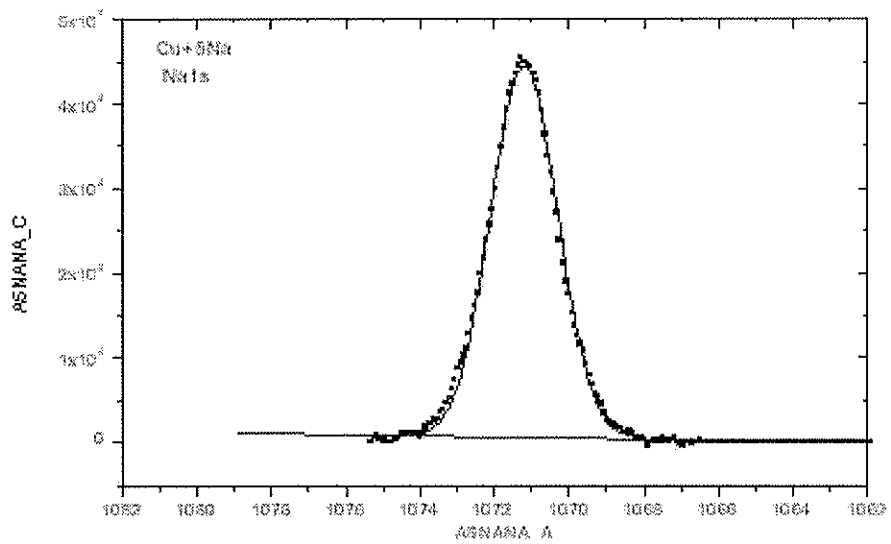
Fig.5.11. Resultados de XPS para a amostra Cu2+1Na (pico de sódio)



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFrac	FWHM	MaxHeight	CenterEnergy	AreaFracFit
1	Classical	0.00007	2.00571	1.00638	1071.5007	0.0

Fig.5.12. Resultados de XPS para a amostra Cu₂+3Na (pico de sódio)



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFrac	FWHM	MaxHeight	CenterEnergy	AreaFracFit
1	Classical	0.07507	2.14337	4.00002	1071.49338	0.0

Fig.5.13. Resultados de XPS para a amostra Cu₂+5Na (pico de sódio)

Tabela 5.7. Resultados de XPS- Na/Cu

Amostra	Elementos				Elementos [%]	
	Cu	Na	O	C	Cu	Na
Cu2	55.03 (19.7%)	ND	71.16 (25.5%)	153.08 (54.8%)	100.0	0.0
Cu2+1Na	32.23 (12.7%)	0.58 (0.2%)	49.35 (19.5%)	171.33 (67.6%)	98.2	1.8
Cu2+3Na	55.49 (20.8%)	1.38 (0.5%)	55.03 (20.7%)	154.26 (58.0%)	97.6	2.4
Cu2+5Na	64.28 (21.0%)	5.25 (1.7%)	73.06 (23.9%)	163.09 (53.4%)	92.5	7.5
Cu3	48.88 (28.6%)	ND	37.94 (22.2%)	84.19 (49.2%)	100.0	0.0
Cu3+1Na30	71.10 (22.3%)	ND	86.51 (27.2%)	160.73 (50.5%)	----	ND

Como o *sputtering yield*, Y , é pequeno para o sistema Na com 20keV em Cu, nas análises de KPFM, não foi possível determinar com precisão c entre as regiões implantadas e não implantadas. Os resultados dos valores médios das alterações da função de trabalho obtidos nas análises com KPFM estão apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Valores médios dos resultados de KPFM- Na/Cu

Amostra	Alteração da Função de Trabalho [mV]
Cu2+1Na	-1000±400
Cu2+3Na	-300±200
Cu2+5Na	-400±200

As análises da concentração de oxigênio foram realizadas depois das amostras passarem pelo processo Ox2.. Nas análises de EBS os espectros foram acumulados para 300.000 partículas retro-espalhadas e estão apresentados na Figura 5.14.; os valores das áreas de picos (soma dos valores obtidos com dois detectores; os resultados separados para cada detector se encontram no Apêndice D) e a alteração do processo de oxidação devido a implantação de Na se encontram na Tabela 5.9.

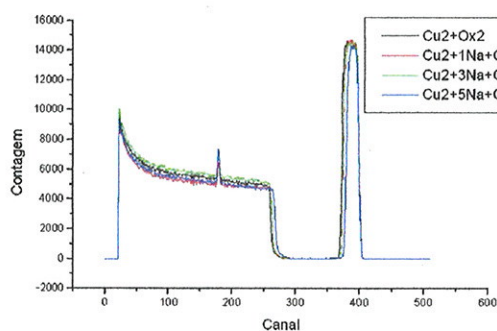


Fig.5.14a. Espectros inteiros

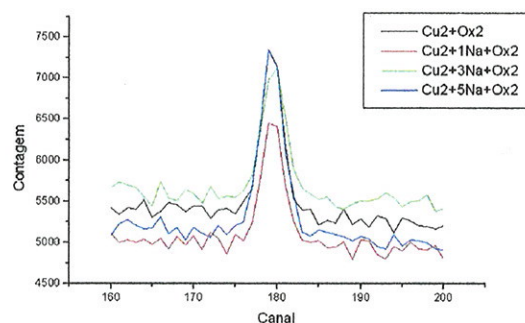


Fig.5.14b. Região de interesse (pico de O)

Detector 1

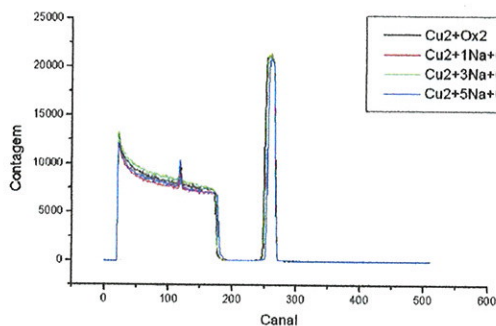


Fig.5.14c. Espectros inteiros

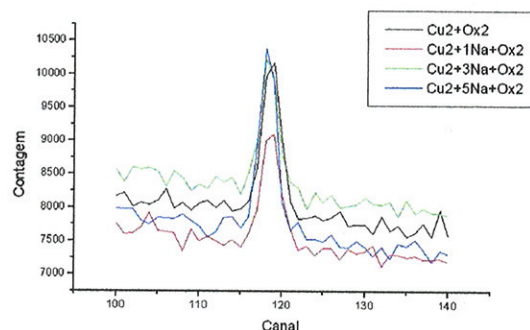


Fig.5.14d. Região de interesse (pico de O)

Detector 2

Fig.5.14. Espectros de EBS- Na/Cu

Tabela 5.9. Resultados de EBS- Na/Cu

Amostra	Área de pico	Alteração na oxidação [%]
Cu ₂ +Ox ₂	12900±2200	0.0
Cu ₂ +1Na+Ox ₂	10000±1700	-29.0
Cu ₂ +3Na+Ox ₂	10900±2000	-18.3
Cu ₂ +5Na+Ox ₂	15600±2200	+17.3

5.1.5. Potássio/Cobre

Cinco substratos de cobre foram implantados com K com energias de 20keV e 30keV e com doses diferentes ($1, 3$ e 5×10^{15} íons/cm²); para mais detalhes, ver ítem 4.1.3. Três regiões distintas em cada uma das superfícies das amostras implantadas com K foram analisadas com AES e os espectros típicos das regiões de 100eV até 300eV (as quantidades de K foram determinadas medindo-se as alturas dos picos K(LMM), posicionados nos espectros em torno de 252eV) de cada amostra estão mostrados nas Figuras 5.15.- 5.17. O potássio não foi detectado nas amostras Cu₃+1K₂₀ e Cu₃+1K₃₀ provavelmente devido a “blindagem” do pico de K pelo pico de C (posicionado em torno de 272eV), já que estas apresentam uma concentração de C mais elevada em comparação com as amostras produzidas a partir do substrato Cu₂ (ver Figuras 5.18. e 5.19.).

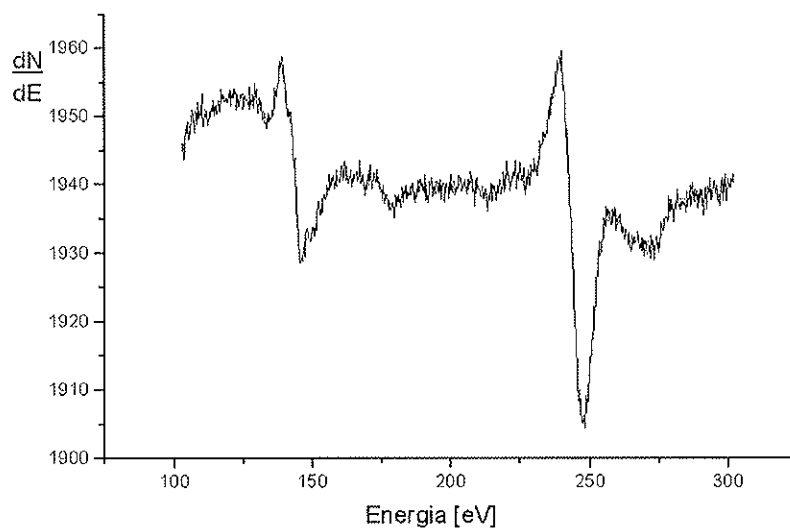


Fig.5.15. Resultado típico de AES para a amostra Cu2+1K (região 100eV- 300eV)

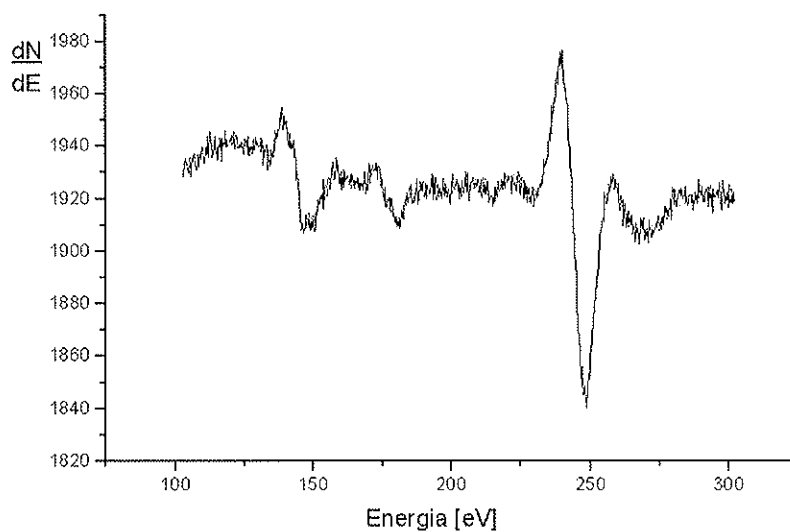


Fig.5.16. Resultado típico de AES para a amostra Cu2+3K (região 100eV- 300eV)

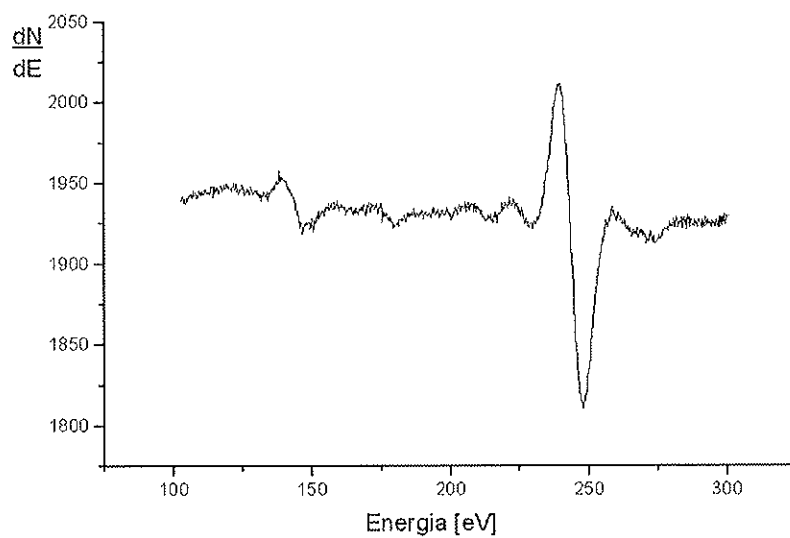


Fig.5.17. Resultado típico de AES para a amostra Cu2+5K (região 100eV- 300eV)

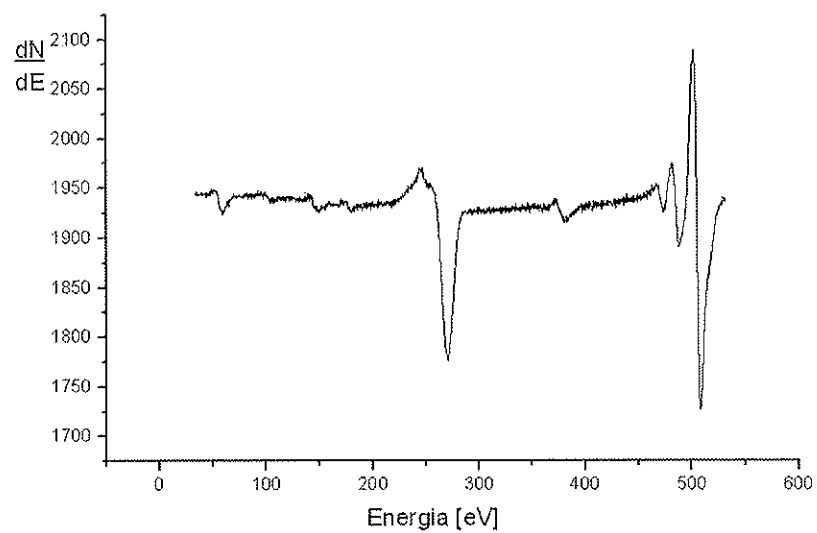


Fig.5.18. Resultado típico de AES para a amostra Cu3+1K20 (região 100eV- 300eV)

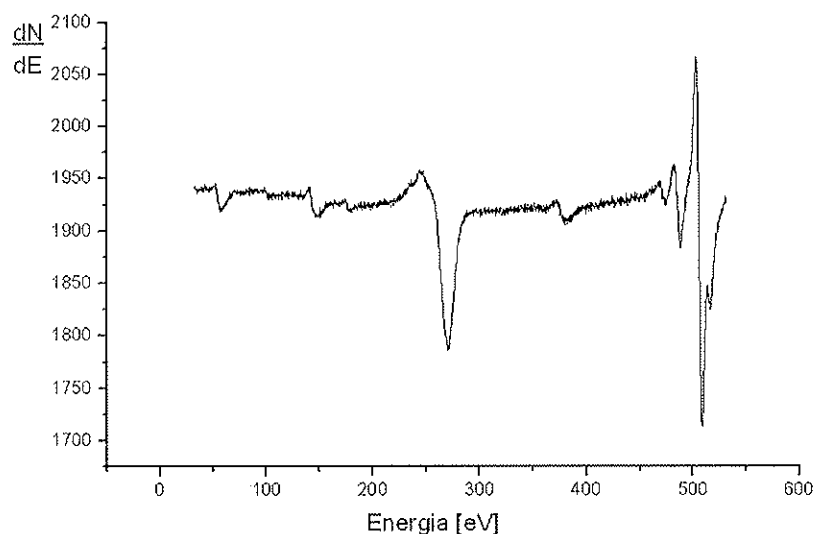


Fig.5.19. Resultado típico de AES para a amostra Cu3+1K30 (região 100eV- 300eV)

Na Tabela 5.10., se encontram os valores médios das alturas dos picos, normalizados em relação ao pico de cobre, de cada elemento encontrado nas superfícies das amostras implantadas com K, bem como dos substratos de cobre sem implantação; nos parênteses, os valores em % estão apresentados.

Tabela 5.10. Valores médios dos resultados de AES- K/Cu

Amostra	Elementos (valor médio)							Elementos [%]	
	Cu	K	O	N	C	Cl	S	Cu	K
Cu2	1.00 (65.5%)	ND	0.52 (21.4%)	0.07 (5.1%)	0.03 (4.3%)	0.02 (0.8%)	0.06 (2.9%)	100.0	0.0
Cu2+1K	1.00 (71.0%)	0.0474 (2.0%)	0.43 (18.9%)	0.04 (3.6%)	0.02 (2.7%)	0.02 (0.6%)	0.02 (1.2%)	97.3	2.7
Cu2+3K	1.00 (71.0%)	0.0796 (3.3%)	0.41 (18.0%)	0.04 (3.2%)	0.02 (2.7%)	0.02 (0.7%)	0.02 (1.1%)	95.6	4.4
Cu2+5K	1.00 (61.9%)	0.1170 (4.2%)	0.62 (23.9%)	0.06 (4.0%)	0.02 (3.6%)	0.03 (1.0%)	0.03 (1.4%)	93.7	6.3
Cu2+Ox2	1.00 (43.2%)	ND	0.37 (9.9%)	0.03 (1.3%)	0.41 (44.4%)	0.02 (0.4%)	0.02 (0.8%)	100.0	0.0
Cu3	1.00 (59.3%)	ND	0.44 (16.3%)	0.02 (1.5%)	0.14 (21.1%)	0.02 (0.7%)	0.02 (1.1%)	100.0	0.0
Cu3+1K20	1.00 (54.9%)	ND	0.40 (13.6%)	0.03 (1.6%)	0.21 (28.6%)	0.02 (0.5%)	0.02 (0.8%)	----	ND
Cu3+1K30	1.00 (57.3%)	ND	0.37 (13.2%)	0.03 (1.9%)	0.18 (25.5%)	0.02 (0.5%)	0.04 (1.6%)	----	ND

Algumas amostras foram submetidas ao processo de *baking*, na câmara de AES, em vácuo, à temperatura de T=150°C por 2h (no trabalho, este processo foi denominado de B) e os valores médios dos picos normalizados para as amostras implantadas com K estão mostrados na Tabela 5.11.; os valores nos parênteses mostram as alterações de valores (em %) depois do *baking*.

Tabela 5.11. Valores médios dos resultados de AES depois do processo de *baking*- K/Cu

Amostra	Elementos (valor médio)					
	K	O	N	C	Cl	S
Cu2	ND	0.52	0.07	0.03	0.02	0.06
Cu2+B	ND	0.38 (-27%)	0.02 (-67%)	0.02 (-42%)	0.00 (-100%)	0.07 (+30%)
Cu2+3K+B	0.0249 (-69%)	0.33 (-18%)	0.03 (-33%)	0.02 (-0%)	0.00 (-100%)	0.02 (+10%)
Cu2+5K+B	0.0977 (-16%)	0.36 (-42%)	0.03 (-43%)	0.04 (+57%)	0.00 (-100%)	0.05 (+66%)

Os resultados da composição superficial (área de pico e % de cada elemento), obtidos utilizando-se a técnica XPS se encontram na Tabela 5.12.; os espectros dos picos de K estão apresentados nas Figuras 5.20. e 5.21. (os resultados completos podem ser vistos no Apêndice D). Nas análises de XPS para as amostras Cu3+1K20 e Cu3+1K30, a concentração superficial foi muito pequena e apenas foi possível detectar a presença de K, mas não quantificá-la.

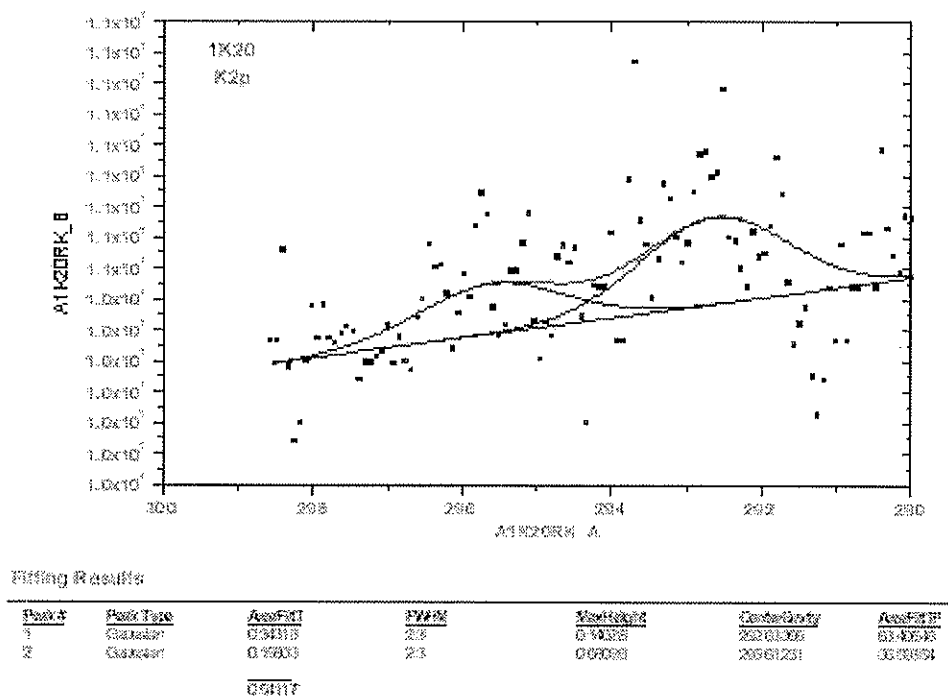
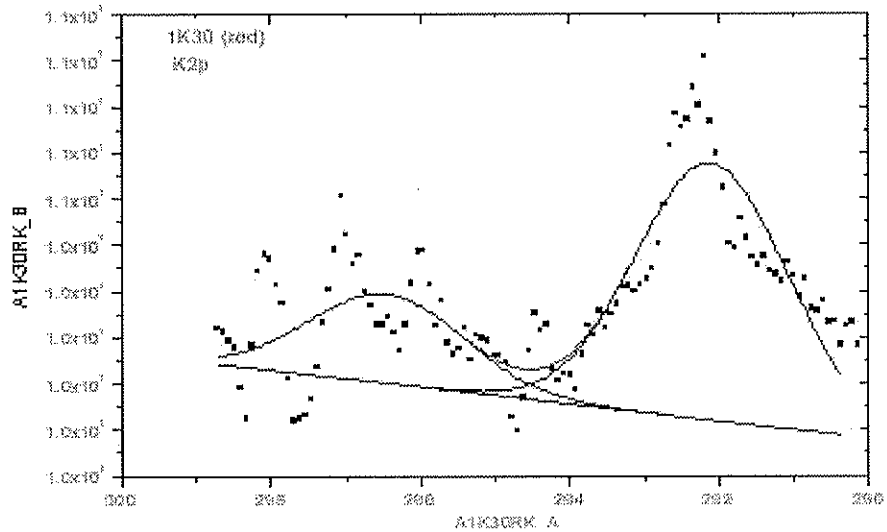


Fig.5.20. Resultados de XPS para a amostra Cu3+1K20 (pico de potássio)



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxIntensity	CenterEnergy	AreaFit%
1	Gaussian	0.32754	2.4	0.27781	292.45208	73.03247
2	Gaussian	0.24223	2.4	0.00663	295.45208	36.43753
		0.56977				

Fig.5.21. Resultados de XPS para a amostra Cu3+1K30 (pico de potássio)

Tabela 5.12. Resultados de XPS- K/Cu

Amostra	Elementos			
	Cu	K	O	C
Cu3	48.88 (28.6%)	ND	37.94 (22.2%)	84.19 (49.2%)
Cu3+1K20	90.21 (23.2%)	D*	91.06 (23.5%)	206.07 (53.3%)
Cu3+1K30	89.92 (23.5%)	D*	85.37 (22.3%)	206.07 (54.2%)

D* - detectado, mas não quantificado

Na Figura 5.22., um exemplo das medidas, obtidas com KPFM, da topografia e do potencial de superfície de uma área de $35 \times 35 \mu\text{m}^2$ da amostra Cu2+3K estão mostradas; na Figura 5.23., uma ampliação de uma área ($10.5 \times 10.5 \mu\text{m}^2$) de interesse da Figura 5.22. está apresentada.

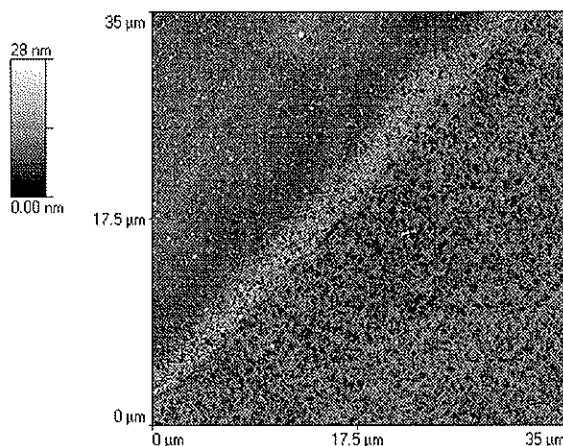


Fig.5.22a. Topografia

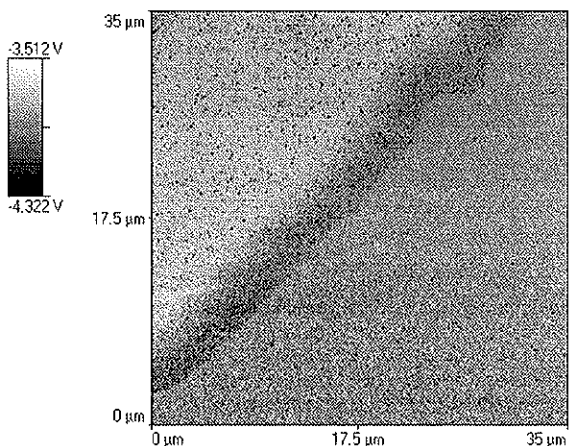


Fig.5.22b. Potencial de superfície

Fig.5.22. Resultados típicos de KPFM para Cu2+3K (área $35 \times 35 \mu\text{m}^2$)

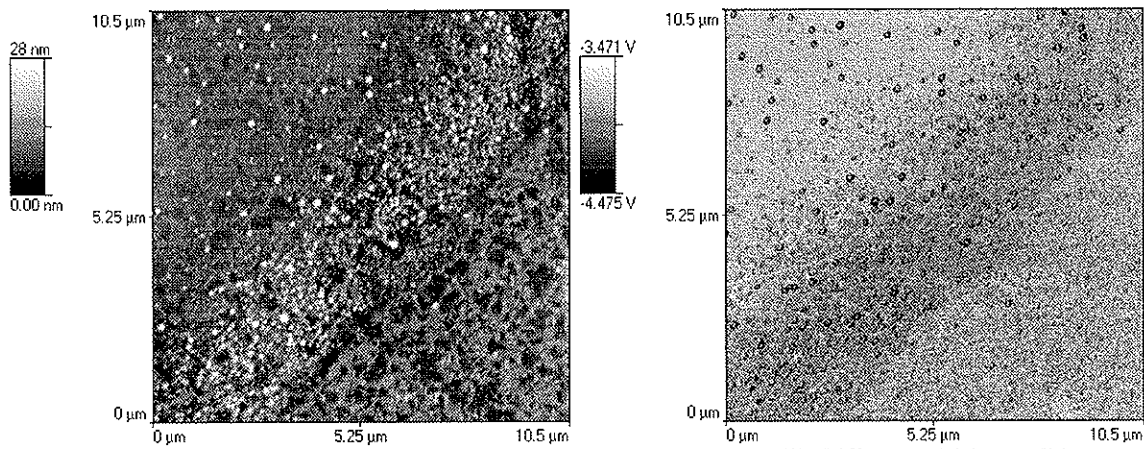


Fig.5.23. Ampliação 10.5x10.5 μm^2 da Fig.5.22.- resultados típicos de KPFM para Cu₂+3K

Os resultados dos valores médios das alterações da função de trabalho obtidos nas análises com KPFM estão apresentados na Tabela 5.13. (um exemplo de análise de uma linha da topografia e potencial de superfície, obtidas com KPFM, estão mostradas no Apêndice D, Figura D.57.).

Tabela 5.13. Valores médios dos resultados de KPFM- K/Cu

Amostra	Degrau (Topografia) [Å]	Alteração da Função de Trabalho [mV]	Y [átomos/íon]
Cu ₂ +1K	ND	-80±20	----
Cu ₂ +3K	ND	-130±60	----
Cu ₂ +5K	70±20	-200±100	11.8

As análises de concentração de oxigênio foram realizadas depois das amostras passarem pelo processo Ox2. Nas análises de EBS os espectros foram acumulados para 300.000 partículas retro-espalhadas; os espectros completos se encontram no Apêndice D; os valores das áreas dos picos e alteração do processo de oxidação devido à implantação de K se encontram na Tabela 5.14.

Tabela 5.14. Resultados de EBS- K/Cu

Amostra	Área de pico	Alteração na oxidação [%]
Cu ₂ +Ox2	12900±2200	0.0
Cu ₂ +1K+Ox2	11600±2800	-11.2
Cu ₂ +3K+Ox2	25100±1400	+48.6
Cu ₂ +5K+Ox2	49500±6200	+73.9

As quantidades de K nas amostras foram determinadas por XrF e os resultados estão apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15. Resultados de XrF- K/Cu

Amostra	Elementos [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]		
	Cu	O	K
Cu ₂	144.04	ND	ND
Cu ₂ +1K	72.95	ND	0.09
Cu ₂ +3K	122.02	ND	0.25
Cu ₂ +5K	185.81	11.37	0.32

5.1.6. Rubídio/Cobre

Três substratos de cobre foram implantados com Rb com energia de 30keV e com doses diferentes ($1, 3$ e 5×10^{15} íons/cm²); para mais detalhes, ver ítem 4.1.3. Três pontos diferentes na superfície de cada uma das amostras implantadas com Rb foram analisados com AES e os espectros típicos das regiões de 40eV até 240eV (as quantidades de Rb foram determinadas medindo-se as alturas dos picos Rb(KLL) posicionados nos espectros em torno de 76eV) de cada amostra estão mostrados nas Figuras 5.24a., 5.26. e 5.27. Os valores das alturas dos picos, normalizados em relação ao pico de cobre, de cada elemento encontrado na superfície das amostras implantadas com Rb estão mostrados na Tabela 5.16. Rubídio não foi detectado na superfície, provavelmente devido a “blindagem” do pico de Rb pelo pico de Cu (em torno de 60eV); não foi possível detectar Rb analisando-se outra região do espectro AES (o pico Rb(LMM), em torno de 1565eV); ver Figura 5.24b.

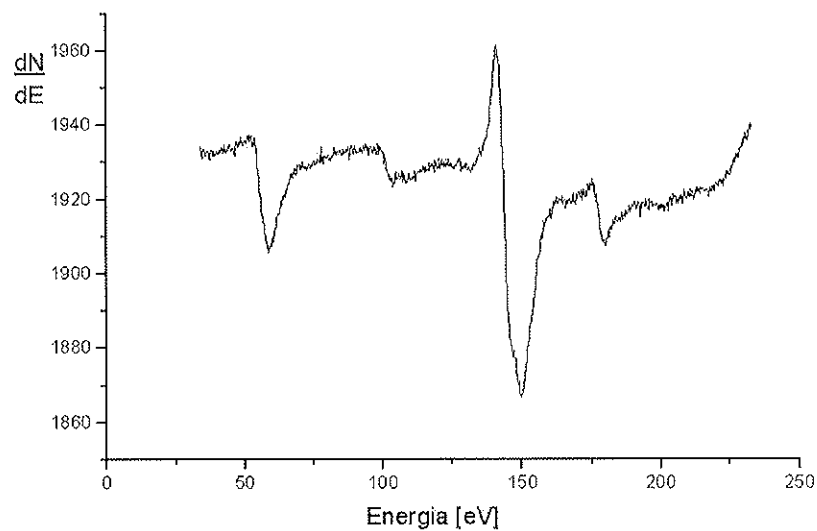


Fig.5.24a. Região 40eV- 240eV

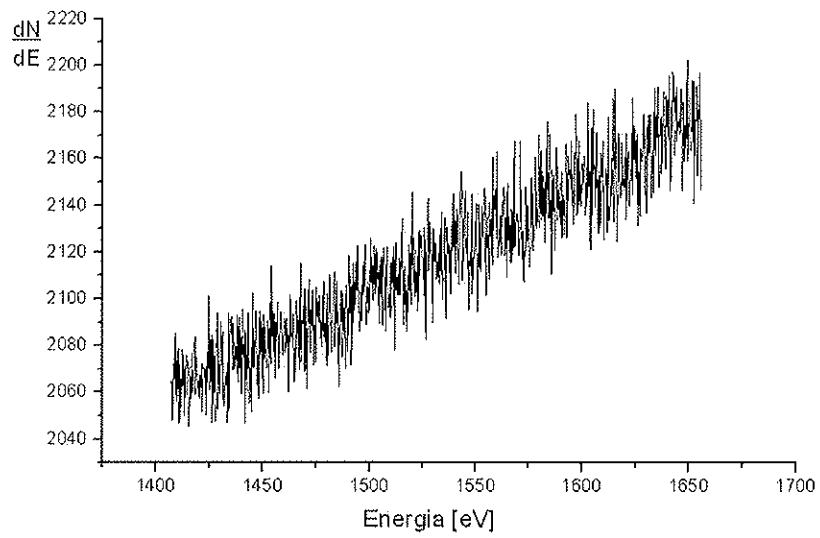


Fig.5.24b. Região 1400eV- 1700eV
Fig.5.24. Resultado típico de AES para a amostra Cu2+1Rb

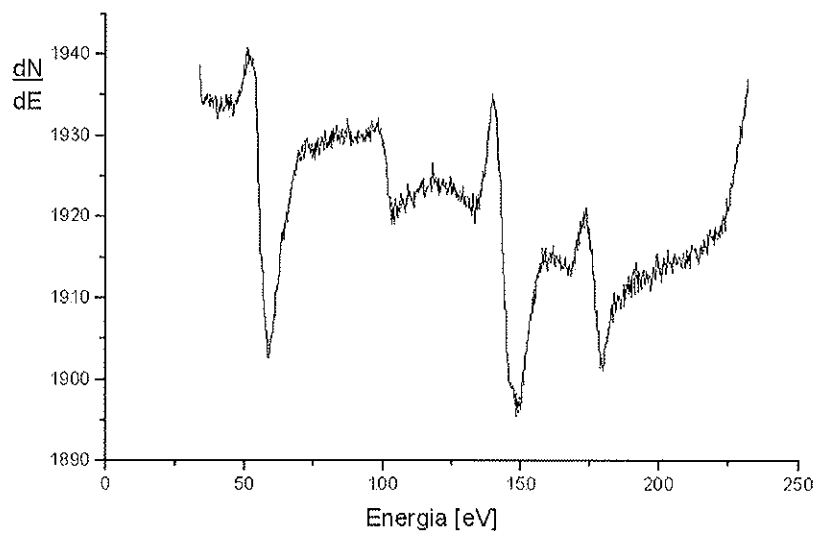


Fig.5.25. Resultado típico de AES para a amostra Cu2+3Rb (região 40eV- 240eV)

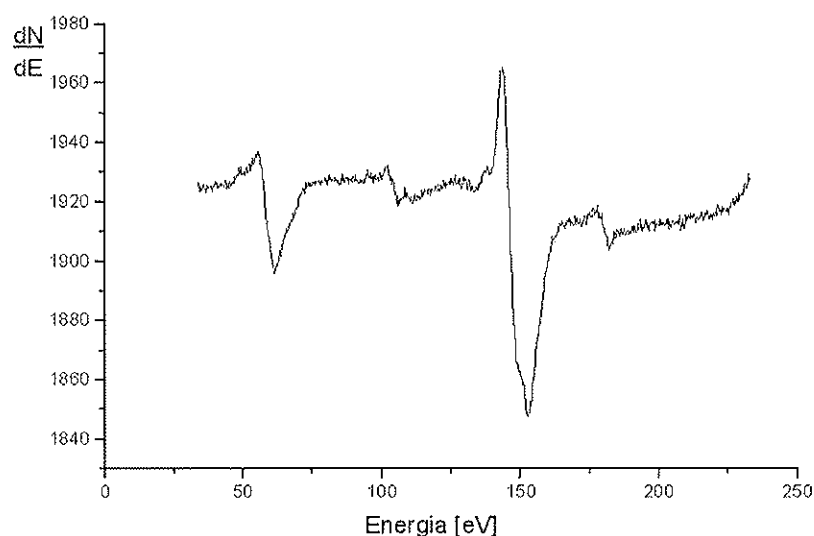


Fig.5.26. Resultado típico de AES para a amostra Cu₂+5Rb (região 40eV- 240eV)

Na Tabela 5.16., se encontram os valores médios das alturas dos picos de cada elemento encontrado na superfície das amostras implantadas com Rb, bem como dos substratos de cobre sem implantação, normalizados em relação ao pico de cobre; nos parênteses, os valores em % estão apresentados.

Tabela 5.16. Valores médios dos resultados de AES- Rb/Cu

Amostra	Elementos (valor médio)						
	Cu	Rb	O	N	C	Cl	S
Cu ₂	1.00 (65.5%)	ND	0.52 (21.4%)	0.07 (5.1%)	0.03 (4.3%)	0.02 (0.8%)	0.06 (2.9%)
Cu ₂ +Ox ₂	1.00 (43.2%)	ND	0.37 (9.9%)	0.03 (1.3%)	0.41 (44.4%)	0.02 (0.4%)	0.02 (0.8%)
Cu ₂ +1Rb+Ox ₂	1.00 (55.7%)	ND	0.30 (10.4%)	0.03 (1.8%)	0.21 (28.8%)	0.02 (0.6%)	0.06 (2.7%)
Cu ₂ +3Rb+Ox ₂	1.00 (52.1%)	ND	0.48 (15.8%)	0.02 (1.4%)	0.22 (28.9%)	0.02 (0.6%)	0.03 (1.2%)
Cu ₂ +5Rb+Ox ₂	1.00 (55.7%)	ND	0.38 (13.1%)	0.04 (2.4%)	0.17 (24.2%)	0.02 (0.6%)	0.08 (4.0%)

Os resultados dos valores médios das alterações da função de trabalho obtidos nas análises com KPFM estão apresentados na Tabela 5.17.

Tabela 5.17. Valores médios dos resultados de KPFM- Rb/Cu

Amostra	Degrau (Topografia) [Å]	Alteração da Função de Trabalho [mV]	Y [átomos/íon]
Cu ₂ +1Rb	ND	-300±200	----
Cu ₂ +3Rb	70±20	-200±100	19.7
Cu ₂ +5Rb	90±20	-160±90	15.2

As análises de concentração de oxigênio foram realizadas depois das amostras passarem pelo processo Ox₂. Nas análises de EBS os espectros foram acumulados para 300.000 partículas retro-espalhadas; os espectros estão mostrados no Apêndice D; os valores das áreas dos picos e alteração do processo de oxidação devido à implantação de Rb se encontram na Tabela 5.18.

Tabela 5.18. Resultados de EBS- Rb/Cu

Amostra	Área de pico	Alteração na oxidação [%]
Cu ₂ +Ox ₂	12900±2200	0.0
Cu ₂ +1Rb+Ox ₂	15200±2600	+15.1
Cu ₂ +3Rb+Ox ₂	25200±1400	+48.8
Cu ₂ +5Rb+Ox ₂	24200±2400	+46.7

5.1.7. Césio/Cobre

Três substratos de cobre foram implantados com Cs com energia de 50keV e com doses diferentes ($1, 3$ e 5×10^{15} íons/cm²); para mais detalhes, ver ítem 4.1.3. Cinco pontos diferentes na superfície de cada uma das amostras implantadas com Cs foram analisados com AES e os espectros típicos das regiões de 530eV até 670eV (as quantidades de Cs foram determinadas medindo-se as alturas dos picos Cs(MNN), posicionados nos espectros em torno de 563eV) de cada amostra estão mostrados nas Figuras 5.27.- 5.29.

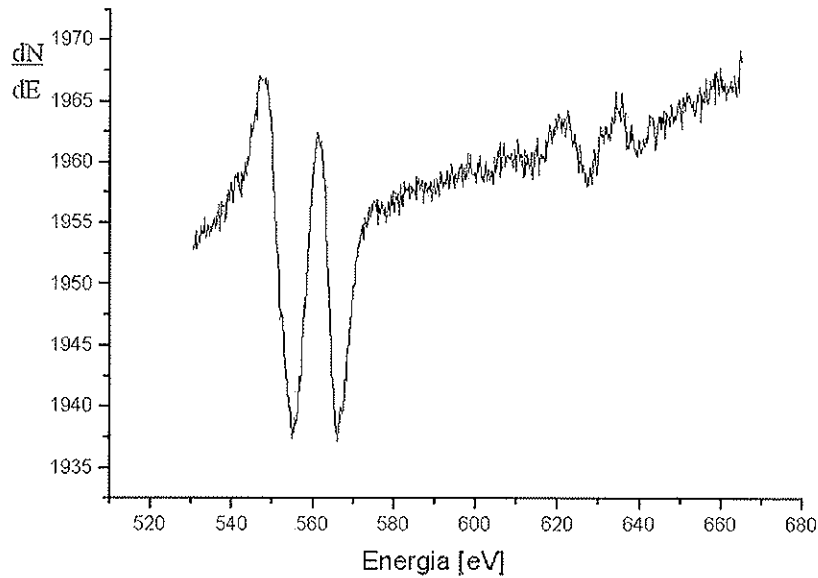


Fig.5.27. Resultado típico de AES para a amostra Cu1+1Cs (região 530eV- 670eV)

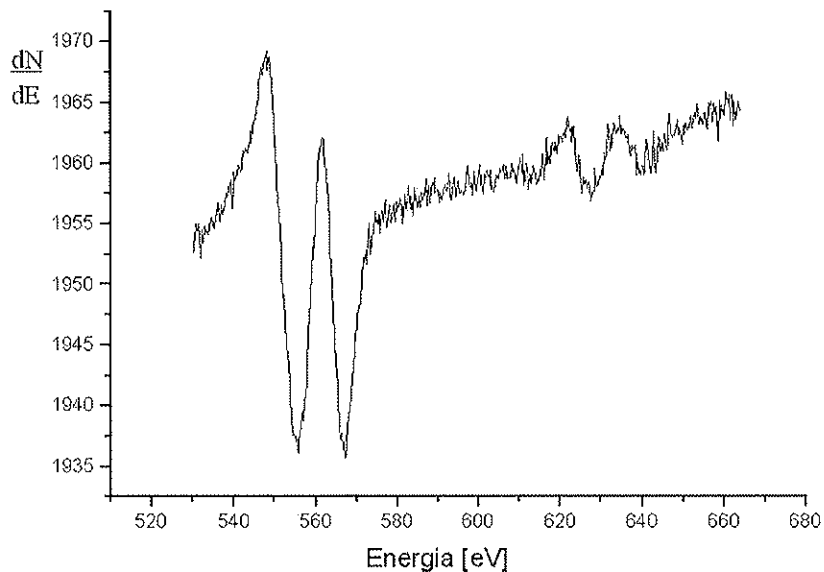


Fig.5.28. Resultado típico de AES para a amostra Cu1+3Cs (região 530eV- 670eV)

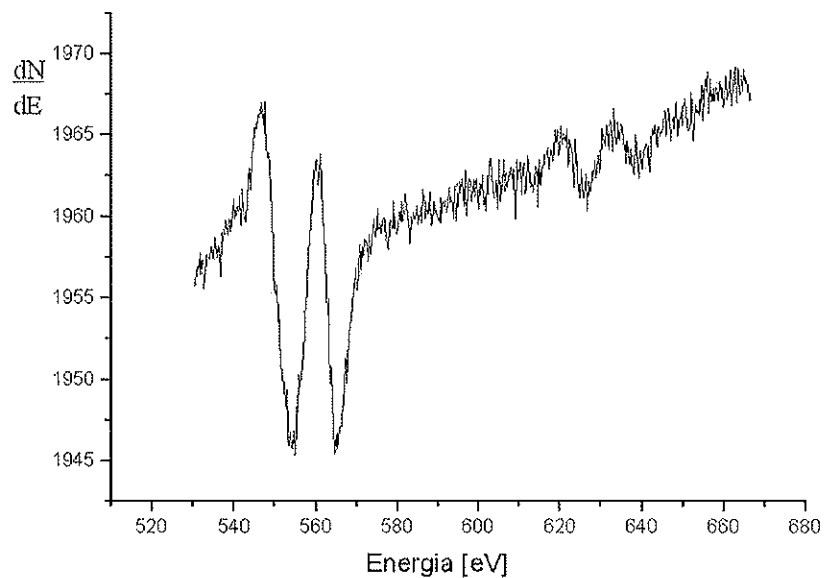


Fig.5.29. Resultado típico de AES para a amostra Cu1+5Cs (região 530eV- 670eV)

Para estudar as fases de oxidação, as amostras foram submetidas a uma atmosfera controlada (O_2 ultrapuro (99.999%), fluxo de 3 litros/min, $T=18^\circ C$; neste trabalho esse processo foi denominado de Ox1) por 1h. Depois desse processo, as amostras foram cortadas em duas partes; uma parte foi exposta a um processo de oxidação não controlado na câmara de Ar por alguns meses (todas as amostras foram expostas às mesmas condições) e a outra parte foi submetida a um processo de oxidação térmica (O_2 puro (99.9%), fluxo de 0.5 litros/min, $T=200^\circ C$; neste trabalho, esse processo foi denominado de Tox) por 1h. As amostras que passaram pelo processo de oxidação não controlado foram analisadas novamente. Comparando-se o aumento na

concentração de oxigênio para o substrato de cobre antes e depois do processo Ox1 por 1h, de um lado, e antes do processo de oxidação e depois do processo de oxidação não controlado (sem ter passado pelo processo de Ox1 por 1h), por outro lado, observa-se que os resultados foram similares. Portanto, neste trabalho, esses dois processos foram considerados como um processo só, Ox1 (O₂ ultrapuro (99.999%), fluxo de 3 litros/min, T=18°C), com duração de 1h e 2h, respectivamente.

Na Tabela 5.19., se encontram os valores médios das alturas dos picos, normalizados em relação ao pico de cobre, de cada elemento encontrado na superfície das amostras implantadas com Cs, bem como no substrato de cobre sem implantação; nos parênteses, os valores em % estão apresentados.

Tabela 5.19. Valores médios dos resultados de AES- Cs/Cu

Amostra	Elementos (valor médio)							Elementos [%]	
	Cu	Cs	O	N	C	Cl	S	Cu	Cs
Cu1+Ox1	1 (46.5%)	ND	0.47 (13.7%)	0.03 (1.7%)	0.30 (34.4%)	0.11 (2.5%)	0.03 (1.2%)	100.0	0.0
Cu1+1Cs+Ox1	1 (48.2%)	0.033 (2.7%)	0.36 (10.9%)	0.03 (1.5%)	0.27 (32.7%)	0.11 (2.7%)	0.03 (1.3%)	94.6	5.4
Cu1+3Cs+Ox1	1 (50.1%)	0.034 (2.9%)	0.38 (11.8%)	0.03 (1.4%)	0.24 (30.3%)	0.09 (2.3%)	0.03 (1.2%)	94.5	5.5
Cu1+5Cs+Ox1	1 (45.4%)	0.025 (1.9%)	0.32 (9.0%)	0.02 (1.1%)	0.32 (36.1%)	0.24 (5.6%)	0.03 (0.9%)	95.9	44.1

As amostras implantadas com Cs, bem como o substrato não implantado, foram submetidas a um processo de *sputtering*, na câmara de AES, utilizando-se um feixe de Ar (com ângulo 10° em relação à superfície) com fluxo de 3×10^{13} íons/cm²s por 1 minuto (estimando-se o *sputtering yield*, $Y=2.8\text{at}/\text{ion}$ (calculado da eq.(4), utilizando-se os parâmetros $\alpha \approx 0.35$, $(dE/dx)_n=558.8\text{eV}/\text{nm}$ e $N_{\text{Cu}}=84.53\text{átomos}/\text{nm}^3$), determinou-se que aproximadamente 6Å da superfície das amostras foram removidos durante o processo; neste trabalho, esse processo foi denominado de S) e os resultados estão mostrados na Tabela 5.20. Os picos são normalizados em relação ao do cobre e os valores nos parênteses mostram as alterações de valores (em %) depois do processo de *sputtering*; para facilitar a análise das alterações devido a esse processo, na Tabela 5.20., os valores antes e depois do processo S são apresentados.

Tabela 5.20. Resultados de AES antes e depois do processo de *sputtering*- Cs/Cu

Amostra	Elementos					
	Cs	O	N	C	Cl	S
Cu1+Ox1	ND	0.49	0.03	0.25	0.13	0.03
Cu1+Ox1+S	ND	0.49 (-0%)	0.02 (-47%)	0.07 (-72%)	0.02 (-85%)	0.01 (-57%)
Cu1+1Cs+Ox1	0.035	0.34	0.03	0.22	0.11	0.04
Cu1+1Cs+Ox1+S	0.009 (-74%)	0.17 (-50%)	0.02 (-32%)	0.07 (-68%)	0.02 (-82%)	0.02 (-35%)
Cu1+3Cs+Ox1	0.029	0.30	0.02	0.17	0.05	0.03
Cu1+3Cs+Ox1+S	0.006 (-79%)	0.09 (-70%)	0.01 (-56%)	0.04 (-76%)	0.00 (-94%)	0.01 (-67%)
Cu1+5Cs+Ox1	0.027	0.29	0.02	0.33	0.16	0.02
Cu1+5Cs+Ox1+S	0.009 (-67%)	0.11 (-62%)	0.01 (-50%)	0.08 (-76%)	0.03 (-81%)	0.02 (-21%)

Na Figura 5.30., um exemplo das medidas, obtidas com KPFM, da topografia e do potencial de superfície de uma área de $35 \times 35 \mu\text{m}^2$ da amostra Cu1+3Cs estão

mostradas; na Figura 5.31. uma ampliação de uma área de interesse ($10.5 \times 10.5 \mu\text{m}^2$) da Figura 5.30. está apresentada.

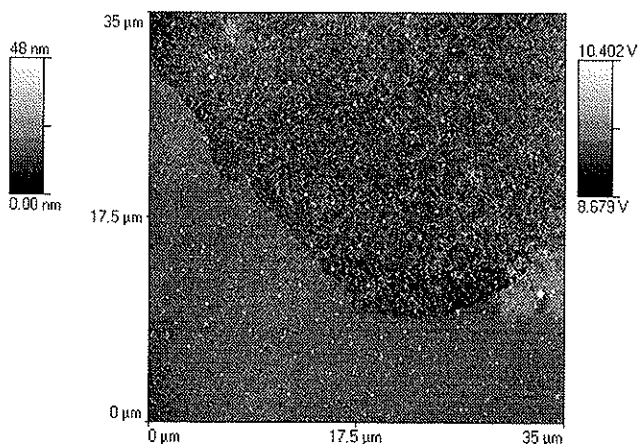


Fig.5.30a. Topografia

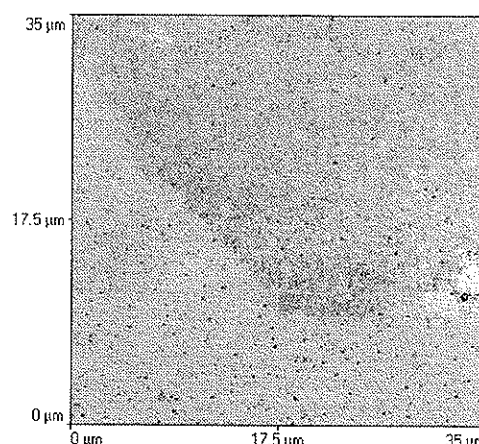


Fig.5.30b. Potencial de superfície

Fig.5.30. Resultados típicos de KPFM para CuI+3Cs (área $35 \times 35 \mu\text{m}^2$)

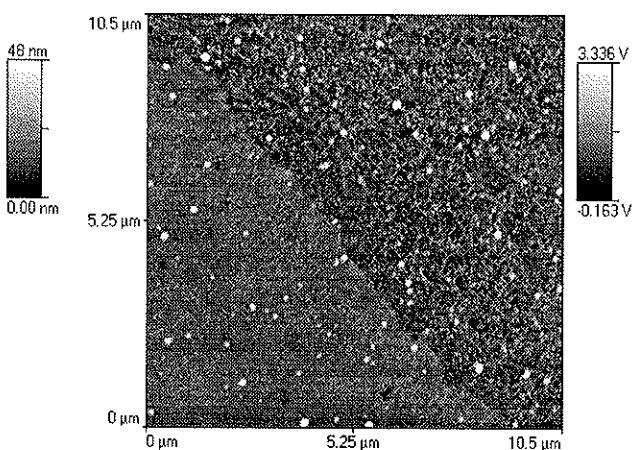


Fig.5.31a. Topografia

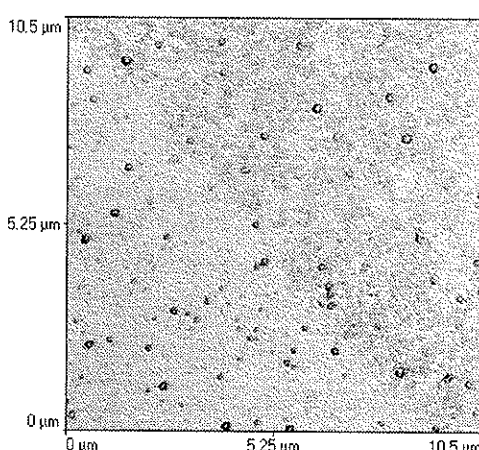


Fig.5.31b. Potencial de superfície

Fig.5.31. Ampliação $10.5 \times 10.5 \mu\text{m}^2$ da Fig.5.30.- resultados típicos de KPFM para CuI+3Cs

Os resultados dos valores médios das alterações da função de trabalho obtidos nas análises com KPFM estão apresentados na Tabela 5.21. (um exemplo de análise de linha da topografia e potencial de superfície, das Figuras 5.31a. e 5.31b., está mostrado no Apêndice D, Figura D.57.).

Tabela 5.21. Valores médios dos resultados de KPFM- Cs/Cu

Amostra	Degrau (Topografia) [Å]	Alteração da Função de Trabalho [mV]	Aumento de Rugosidade [%]
CuI+1Cs	20 ± 10	-500 ± 200	40 ± 30
CuI+3Cs	70 ± 30	-400 ± 200	100 ± 40
CuI+5Cs	100 ± 30	-150 ± 100	140 ± 40

As análises de concentração de oxigênio foram realizadas depois das amostras passarem pelo processo Ox1. Nas análises de EBS os espectros foram acumulados para 400.000 partículas retro-espalhadas e as regiões de interesse (i.e., pico de oxigênio) estão apresentados nas Figuras 5.32. e 5.33.; os valores das áreas dos picos e alterações do processo de oxidação devido à implantação de Cs encontram-se na Tabela 5.22.

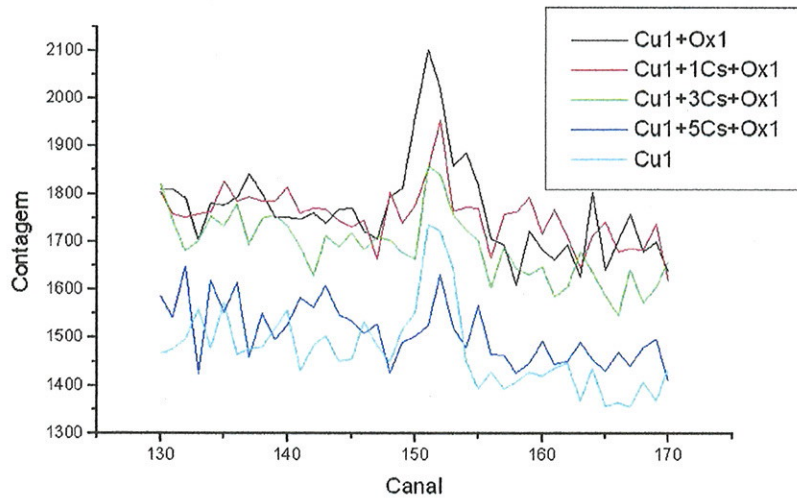


Fig.5.32a. Região de interesse (pico de O)- Detector 1

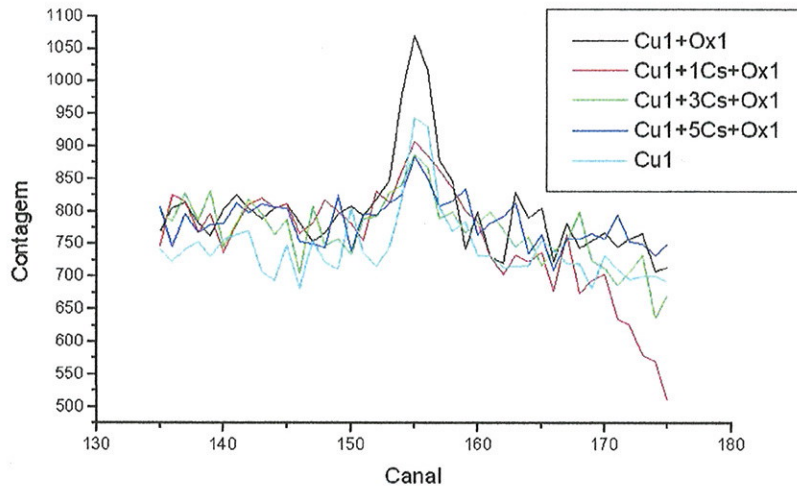


Fig.5.32b. Região de interesse (pico de O)- Detector 2

Fig.5.32. Espectros de EBS depois de 1h de Ox1- Cs/Cu

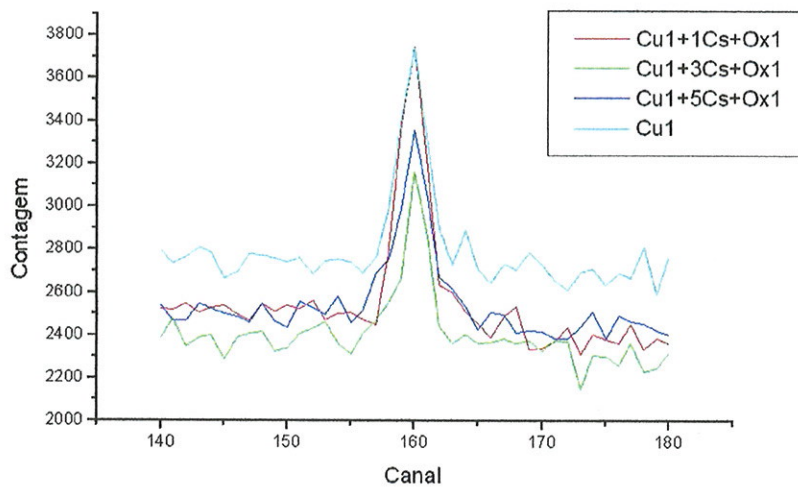


Fig.5.33a. Região de interesse (pico de O)- Detector 1

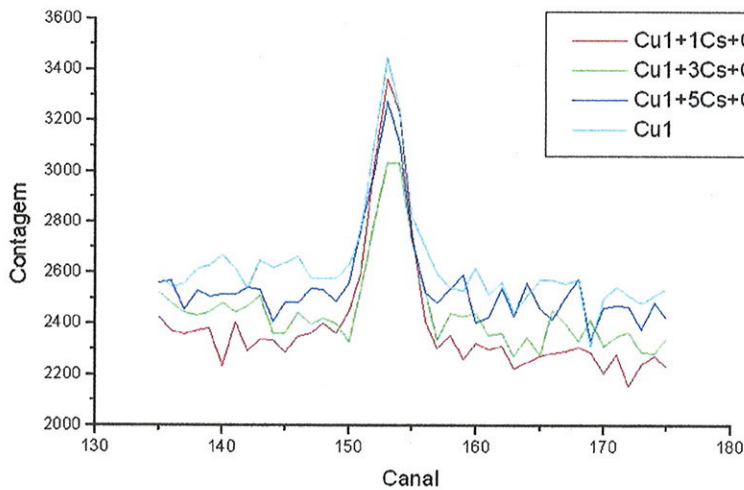


Fig.5.33b. Região de interesse (pico de O)- Detector 2

Fig.5.33. Espectros de EBS depois de 2h de Ox1- Cs/Cu

Tabela 5.22. Resultados de EBS- Cs/Cu

Amostra	Área abaixo do pico de O		
	Antes do processo O ₂	Depois de 1h	Depois de 2h
Cu1	1760±500	NS	2040±280
Cu1+Ox1	1760±500	2160±460	NA
Cu1+1Cs+Ox1	NA	1030±590	2430±350
Cu1+3Cs+Ox1	NA	970±410	1730±220
Cu1+5Cs+Ox1	NA	770±440	1790±300

NS- não submetido à fase Ox1

As quantidades de O nas amostras, antes e depois do processo Tox, foram determinadas utilizando-se a técnica XrF e os resultados estão apresentados na Tabela 5.23.

Tabela 5.23. Resultados de XrF- Cs/Cu

Amostra	Elementos [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]		
	Cu	O	Cs
Cu1	172.1	ND	ND
Cu1+Tox	154.2	9.7	ND
Cu1+Ox1	137.3	ND	ND
Cu1+Ox1+Tox	142.8	16.6	ND
Cu1+1Cs+Ox1	150.4	ND	ND
Cu1+1Cs+Ox1+Tox	146.7	16.3	ND
Cu1+3Cs+Ox1	167.4	ND	ND
Cu1+3Cs+Ox1+Tox	166.4	24.3	ND
Cu1+5Cs+Ox1	159.2	ND	ND
Cu1+5Cs+Ox1+Tox	153.4	24.5	ND

A quantidade de Cs nas amostras antes e depois do processo Tox foi determinada utilizando-se a técnica de RBS e os espectros estão apresentados nas Figura 5.34. e 5.35.; os valores das doses detectadas, obtidos nas análises com o programa RUMP (para maiores detalhes ver Apêndice E), encontram-se na Tabela 5.24.

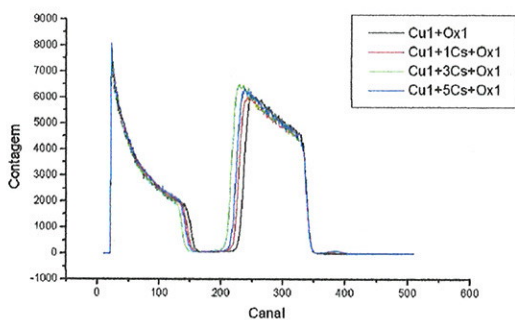


Fig.5.34a. Espectros inteiros

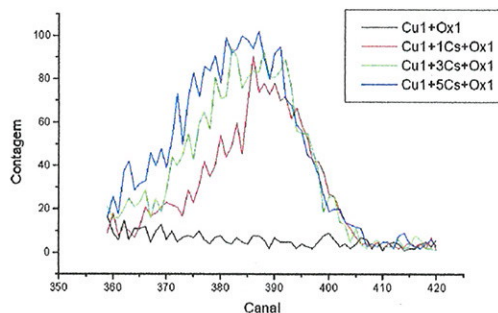


Fig.5.34b. Região de interesse (pico de Cs)

Detector 1

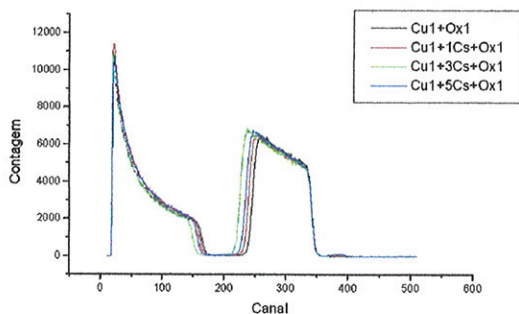


Fig.5.34c. Espectros inteiros

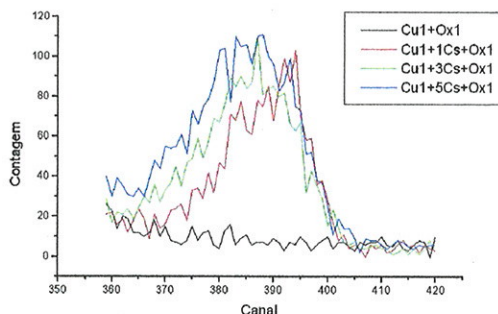


Fig.5.34d. Região de interesse (pico de Cs)

Detector 2

Fig.5.34. Espectros de RBS- Cs/Cu antes do processo Tox

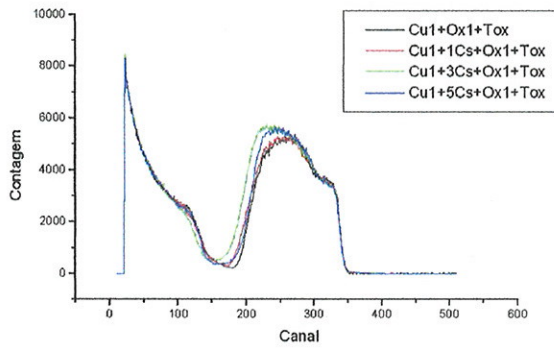


Fig.5.35a. Espectros inteiros

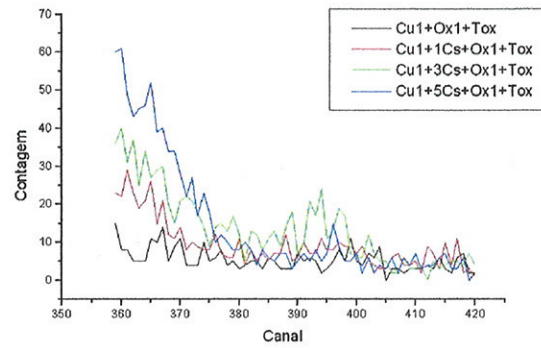


Fig.5.35b. Região de interesse (pico de Cs)

Detector 1

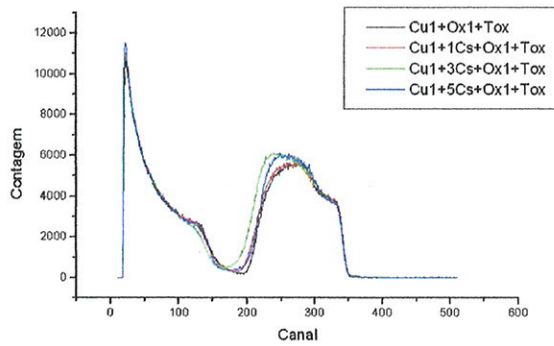


Fig.5.35c. Espectros inteiros

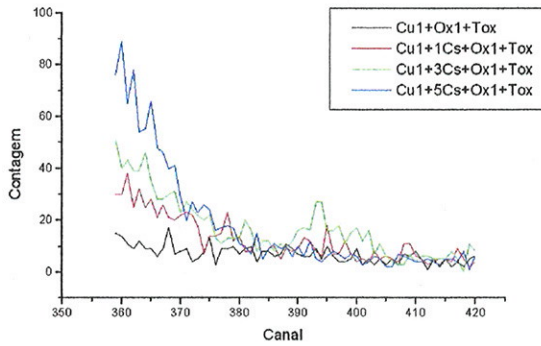


Fig.5.35d. Região de interesse (pico de Cs)

Detector 2

Fig.5.35. Espectros de RBS- Cs/Cu Depois do processo Tox

Tabela 5.24. Resultados de RBS- Cs/Cu

Amostra	Dose implantada [íons/cm ²]	Dose detectada [íons/cm ²]
Cu1+1Cs+Ox1	1×10^{15}	1.0×10^{15}
Cu1+3Cs+Ox1	3×10^{15}	1.4×10^{15}
Cu1+5Cs+Ox1	5×10^{15}	1.7×10^{15}
Cu1+1Cs+Ox1+Tox	1×10^{15}	ND
Cu1+3Cs+Ox1+Tox	3×10^{15}	ND
Cu1+5Cs+Ox1+Tox	5×10^{15}	ND

5.1.8. Oxigênio/Cobre

Dois substratos de cobre foram implantados com O com energia de 20keV e com doses diferentes (1 e 3×10^{15} íons/cm²); para mais detalhes, ver item 4.1.3. Nas análises de AES, as composições de três regiões distintas nas superfícies de cada amostra foram determinadas e os espectros típicos de cada amostra implantada com O estão mostrados nas Figuras 5.36. e 5.37. (as quantidades de O foram determinadas medindo-se as alturas dos picos O(KLL), posicionados nos espectros em torno de 503eV).

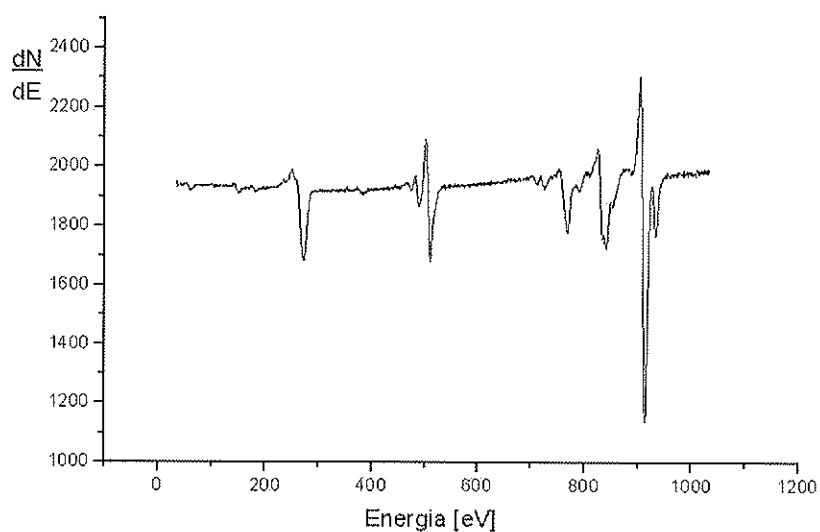


Fig.5.36. Resultado típico de AES para a amostra Cu₃+1O

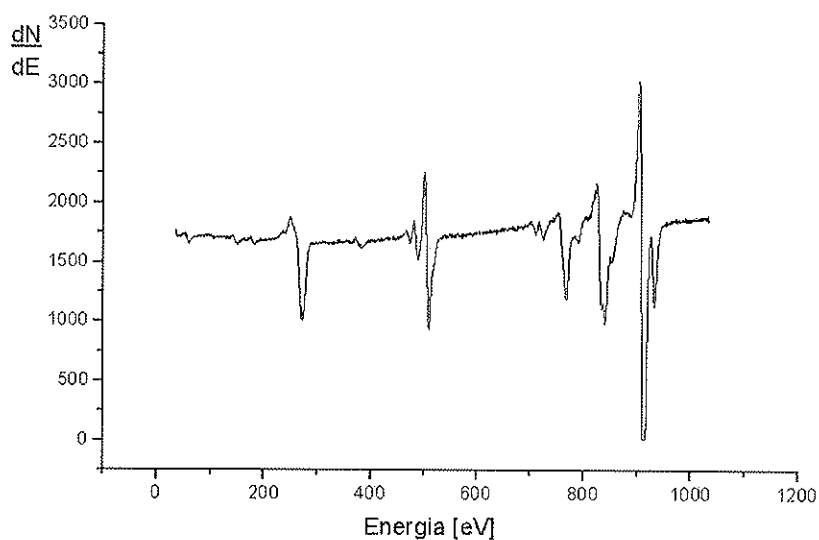


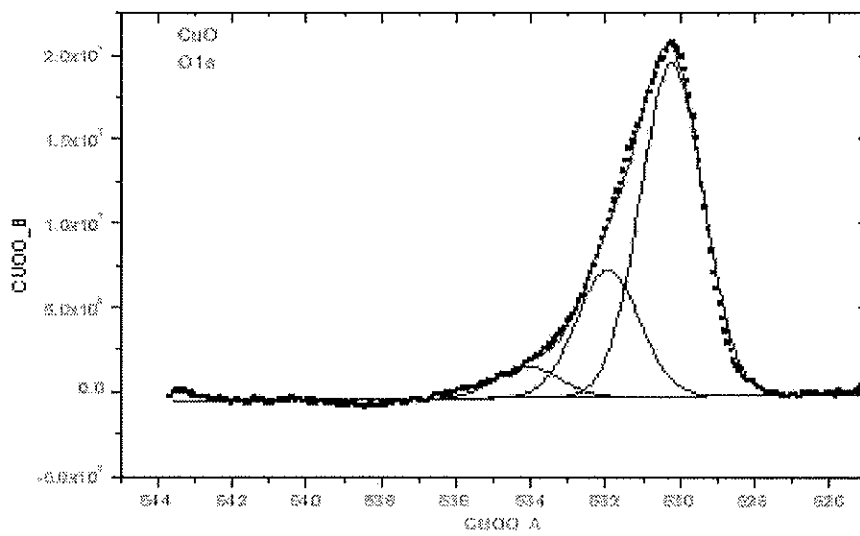
Fig.5.37. Resultado típico de AES para a amostra Cu₃+3O

Para estudar como a oxidação influencia os resultados da função de trabalho, algumas amostras foram expostas às condições ambientes por 8h (para simular um dia de análise no equipamento de KPFM); neste trabalho este processo de oxidação foi denominado de Ox3. Na Tabela 5.25., se encontram os valores médios das alturas dos picos, normalizados em relação ao pico de cobre, de cada elemento encontrado na superfície das amostras implantadas com O, bem como dos substratos de cobre; nos parênteses, os valores em % estão apresentados.

Tabela 5.25. Valores médios dos resultados de AES- O/Cu

Amostra	Elementos (valor médio)						Elementos [%]	
	Cu	O	N	C	Cl	S	Cu	O
Cu3	1.00 (59.3%)	0.44 (16.3%)	0.02 (1.5%)	0.14 (21.1%)	0.02 (0.7%)	0.02 (1.1%)	78.4	21.6
Cu3+Ox3	1.00 (57.6%)	0.44 (15.8%)	0.03 (1.7%)	0.16 (23.6%)	0.02 (0.5%)	0.02 (0.8%)	78.4	21.6
Cu3+1O	1.00 (54.0%)	0.36 (12.1%)	0.02 (1.4%)	0.23 (30.8%)	0.02 (0.5%)	0.03 (1.2%)	81.6	18.4
Cu3+3O	1.00 (51.4%)	0.35 (11.0%)	0.03 (1.5%)	0.27 (34.6%)	0.02 (0.6%)	0.02 (0.9%)	82.3	17.7
Cu3+3O+Ox3	1.00 (51.2%)	0.32 (10.2%)	0.02 (1.3%)	0.28 (35.9%)	0.02 (0.5%)	0.02 (0.9%)	83.4	16.6

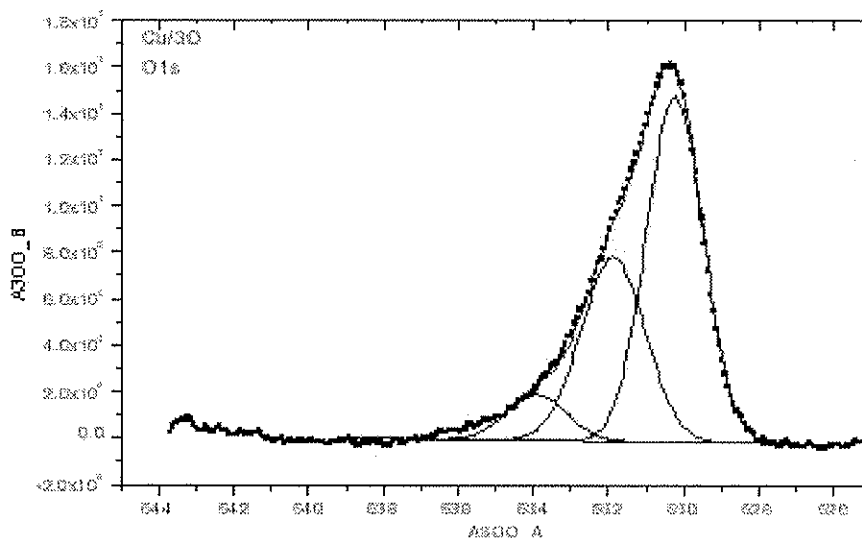
Os resultados da composição superficial (área de pico e % de cada elemento), obtidos utilizando-se a técnica XPS se encontram na Tabela 5.26.; os espectros do pico de O estão apresentados nas Figuras 5.38.- 5.40. (os resultados completos podem ser vistos no Apêndice D).



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit1	FWHM	AreaFitTotal	CenterGravity	AreaFitFit
1	Gaussian	42.34303	2	28.78531	533.25444	67.83227
2	Gaussian	16104.103	2	1.83357	533.01458	85.54348
3	Gaussian	3.66636	2	1.83357	534.05193	6.26522

Fig.5.38. Resultados de XPS para a amostra Cu3+Ox3 (pico de oxigênio)

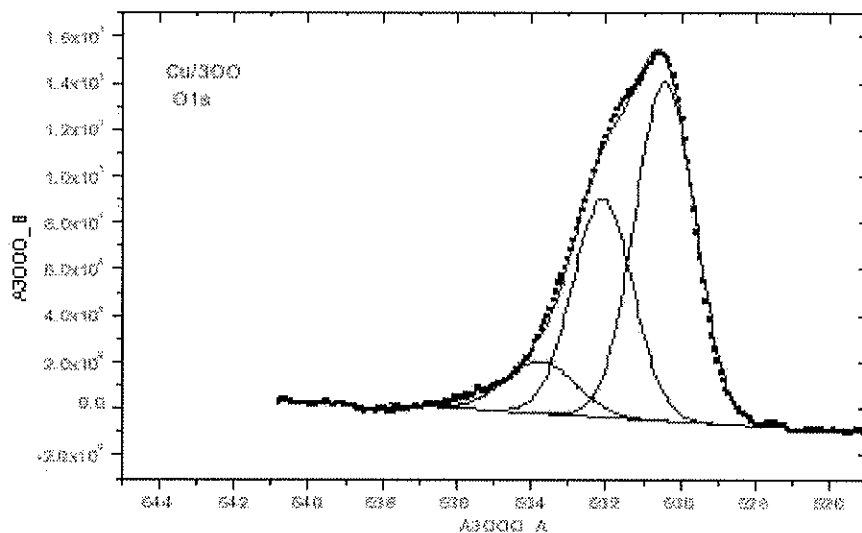


Fitlog Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	Position	CountRate	AreaFit %
1	Gaussian	26.23446	1.77541	529.942	6302574	67.03761
2	Gaussian	10.67654	2	532.737	6312645	66.40000
3	Gaussian	11.09476	1.27	532.93	63310294	73.98763

45.0297						

Fig.5.39. Resultados de XPS para a amostra Cu3+3O (pico de oxigênio)



Fitlog Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	Position	CountRate	AreaFit %
1	Gaussian	26.44333	1.5	529.931	63244264	64.79056
2	Gaussian	10.69421	1.6	531.163	6320676	26.42102
3	Gaussian	5.28246	2.2	534.516	63276024	6.78842

33.754						

Fig.5.40. Resultados de XPS para a amostra Cu3+3O+Ox3 (pico de oxigênio)

Tabela 5.26. Resultados de XPS- O/Cu

Amostra	Elementos			Elementos [%]	
	Cu	O	C	Cu	O
Cu3	48.88 (28.6%)	37.94 (22.2%)	84.19 (49.2%)	56.3	43.7
Cu3+Ox3	80.12 (22.4%)	117.62 (32.9%)	160.14 (44.7%)	40.5	59.5
Cu3+3O	79.77 (22.2%)	92.96 (25.9%)	186.05 (51.9%)	46.2	53.8
Cu3+3O+Ox3	75.56 (20.8%)	101.87 (28.4%)	185.46 (51.4%)	42.6	57.4

Como Y é pequeno para esse sistema (O com 20keV em Cu), nas análises de KPFM, não foi possível determinar com precisão se houve ou não a formação de um degrau entre as regiões implantadas e não implantadas. Os resultados dos valores médios das alterações da função de trabalho obtidos nas análises com KPFM estão apresentados na Tabela 5.27.

Tabela 5.27. Valores médios dos resultados de KPFM- O/Cu

Amostra	Alteração da Função de Trabalho [mV]
Cu3+3O	+300±200

5.1.9. Cloro/Cobre

Um substrato de cobre foi implantado com Cl com energia de 20keV e com dose 1×10^{15} íons/cm²; para mais detalhes, ver ítem 4.1.3. Nas análises de AES, as composições de três regiões distintas na superfície da amostra implantada foram medidas e o espectro típico da região de 30eV até 530eV da amostra implantada com Cl está mostrada na Figura 5.41. (as quantidades de Cl foram determinadas medindo-se as alturas dos picos Cl(LMM), posicionados nos espectros em torno de 181eV).

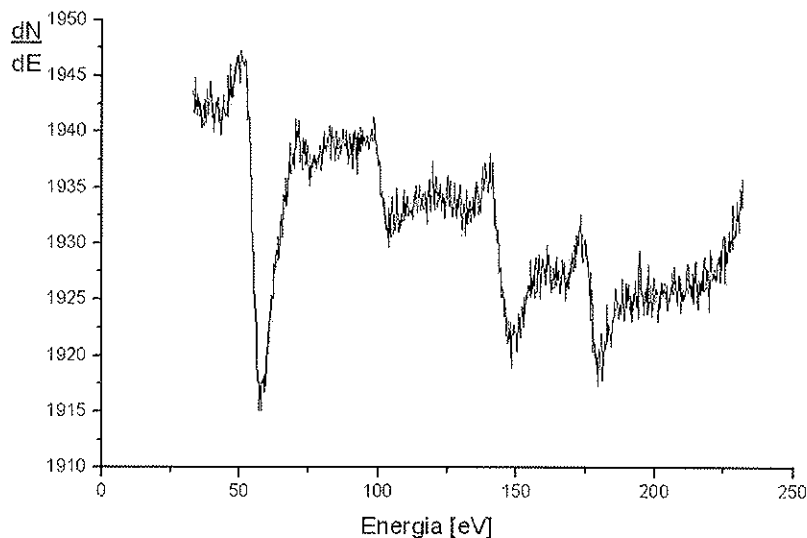


Fig.5.41. Resultado típico de AES para amostra Cu3+1Cl (região 30eV- 530eV)

Na Tabela 5.28., se encontram os valores médios das alturas dos picos, normalizados em relação ao pico de cobre, de cada elemento encontrado na superfície

da amostra implantada com Cl, bem como do substrato de cobre não implantado; nos parênteses, os valores em % estão apresentados.

Tabela 5.28. Valores médios dos resultados de AES- Cl/Cu

Amostra	Elementos (valor médio)						Elementos [%]	
	Cu	O	N	C	Cl	S	Cu	Cl
Cu3	1.00 (59.3%)	0.44 (16.3%)	0.02 (1.5%)	0.14 (21.1%)	0.02 (0.7%)	0.02 (1.1%)	98.8	1.2
Cu3+1Cl	1.00 (62.7%)	0.37 (14.3%)	0.03 (2.0%)	0.12 (19.2%)	0.02 (0.7%)	0.02 (1.1%)	98.8	1.2

Os resultados da composição superficial (área de pico e % de cada elemento), obtidos utilizando-se a técnica XPS se encontram na Tabela 5.29.; os espectros do pico de Cl estão apresentados na Figura 5.42. (os resultados completos podem ser vistos no Apêndice D).

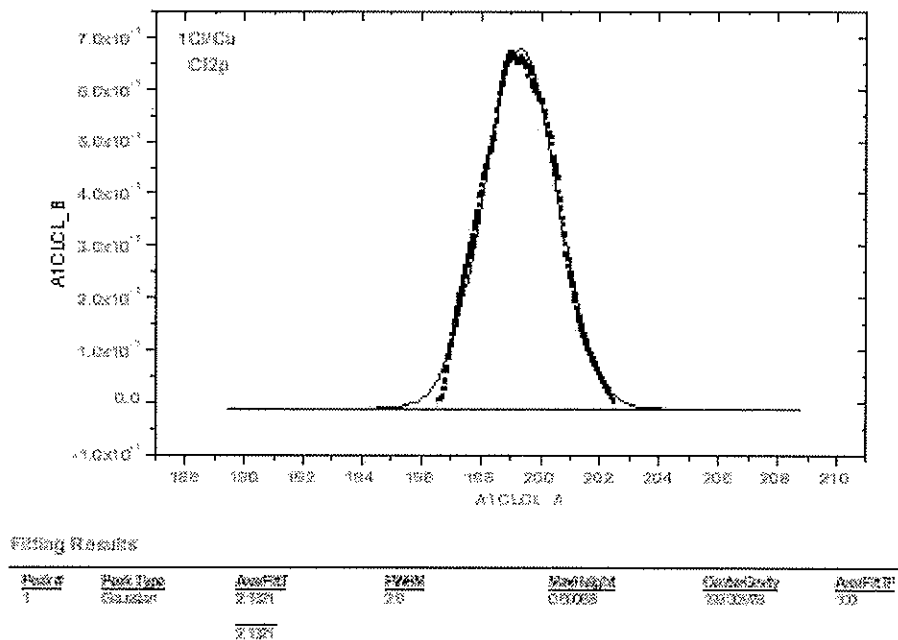


Fig.5.42 Resultados de XPS para a amostra Cu3+1Cl (pico de cloro)

Tabela 5.29. Resultados de XPS- Cl/Cu

Amostra	Elementos				Elementos [%]	
	Cu	Cl	O	C	Cu	Cl
Cu3	48.88 (28.6%)	ND	37.94 (22.2%)	84.19 (49.2%)	100.0	0.0
Cu3+1Cl	92.82 (23.5%)	5.24 (1.3%)	106.24 (26.9%)	191.35 (48.3%)	94.7	5.3

Como Y é pequeno para esse sistema (Cl com 20keV em Cu), nas análises de KPFM, não foi possível determinar com precisão se houve ou não a formação de um degrau entre as regiões implantadas e não implantadas. Os resultados dos valores médios das alterações da função de trabalho obtidos nas análises com KPFM estão apresentados na Tabela 5.30.

Tabela 5.30. Valores médios dos resultados de KPFM- Cl/Cu

Amostra	Alteração da Função de Trabalho [mV]
Cu3+1Cl	+900±500

5.2. Estudos Teóricos

5.2.1. TB-LMTO-ASA (CPA)

Os modelos TB-LMTO-ASA (CPA) foram usados para simular as superfícies obtidas durante um processo de deposição de metal em cobre, para dois sistemas, Ag/Cu(111) e Cs/Cu(111); os resultados obtidos foram comparados com dados experimentais da literatura. Deve-se salientar que o processo de deposição pode apresentar características distintas do processo de implantação iônica, conforme mencionado no capítulo 2.; desta forma, somente comparações de resultados teóricos, obtidos aqui, com resultados experimentais de deposição, da literatura, devem ser realizadas.

Sistema Ag/Cu(111)

Os resultados das alterações da função de trabalho, obtidos nas simulações dos sistemas $Ag_{(p)}Cu_{(100-p)}/Cu(111)$ e $Ag_{(p)}ES_{(100-p)}/Cu(111)$, para diferentes valores do raio de WS_{ES} são mostrados nas Figuras 5.43. e 5.44., respectivamente. Na Figura 5.44., os resultados experimentais de deposição de Ag na superfície de Cu [72] estão também mostrados.

Como resultados experimentais das alterações da função de trabalho ao longo de um processo de deposição somente foram publicados para os primeiros dez minutos de deposição (décimo minuto corresponde a uma concentração de Ag de aproximadamente 70% [72]), os cálculos aqui somente foram conduzidos para a concentração de Ag na faixa de 0-70%.

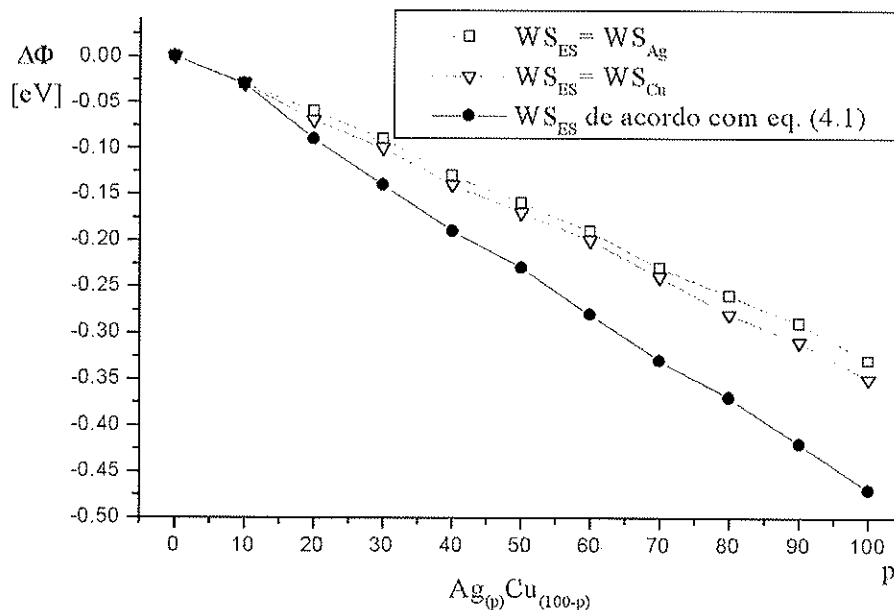


Fig.5.43. Alterações da função de trabalho de $Ag_{(p)}Cu_{(100-p)}/Cu(111)$

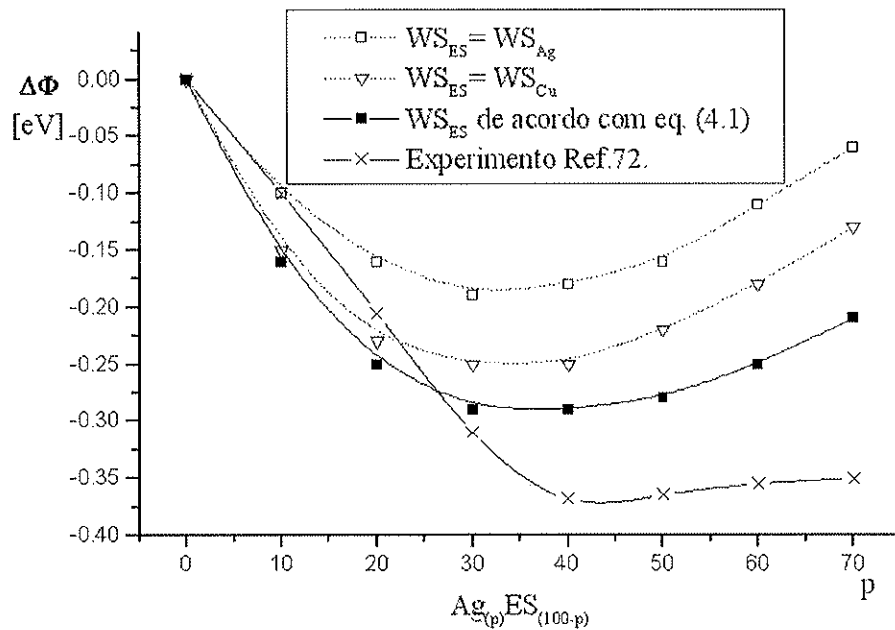


Fig.5.44. Alterações da função de trabalho de $Ag_{(p)}ES_{(100-p)}/Cu(111)$

Os resultados das alterações da função de trabalho calculadas para o sistema $Ag_{(p)}ES_{(100-p)}/Cu(111)$, utilizando-se os valores de raio de WS de acordo com a equação (4.1), para formas diferentes de E_{xc} (Vosko-Wilk-Nusair (previamente usada), Ceperley-Alder e von Barth-Hedin) estão mostrados na Figura 5.45.

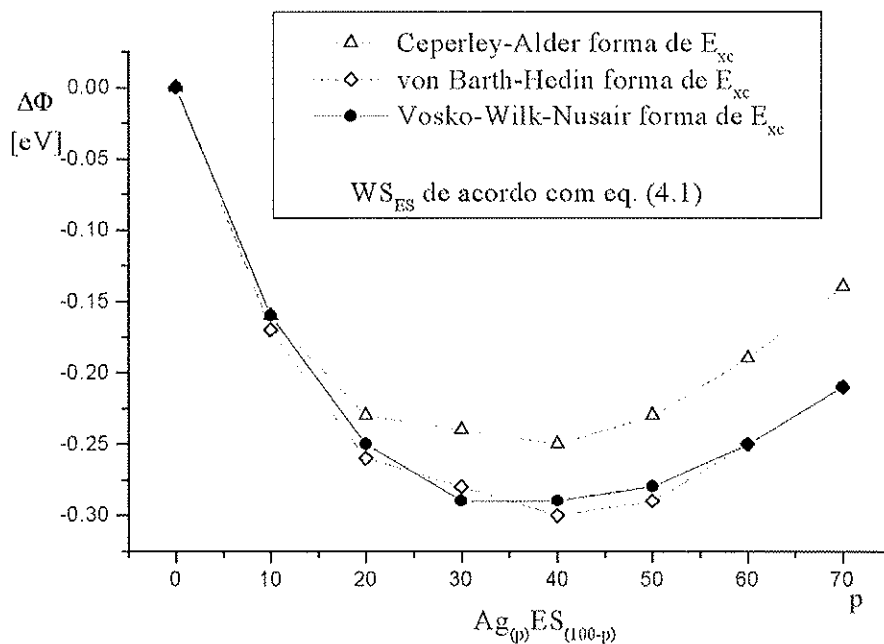


Fig.5.45. Alterações da função de trabalho de $Ag_{(p)}ES_{(100-p)}/Cu(111)$ para formas diferentes de E_{xc}

Sistema Cs/Cu(111)

Os resultados das alterações da função de trabalho, obtidos nas simulações dos sistemas $Cs_{(p)}Cu_{(100-p)}/Cu(111)$ e $Cs_{(p)}ES_{(100-p)}/Cu(111)$, para diferentes valores do raio de WS_{ES} são mostrados nas Figuras 5.46. e 5.47., respectivamente. Na Figura 5.47., os resultados experimentais de deposição de Cs na superfície de Cu [75] estão também mostrados.

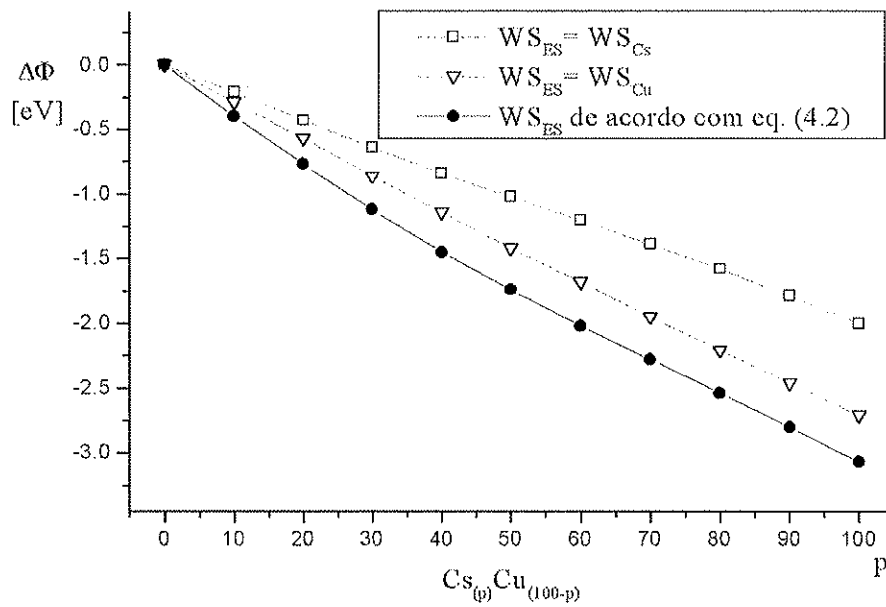


Fig.5.46. Alterações da função de trabalho de $Cs_{(p)}Cu_{(100-p)}/Cu(111)$

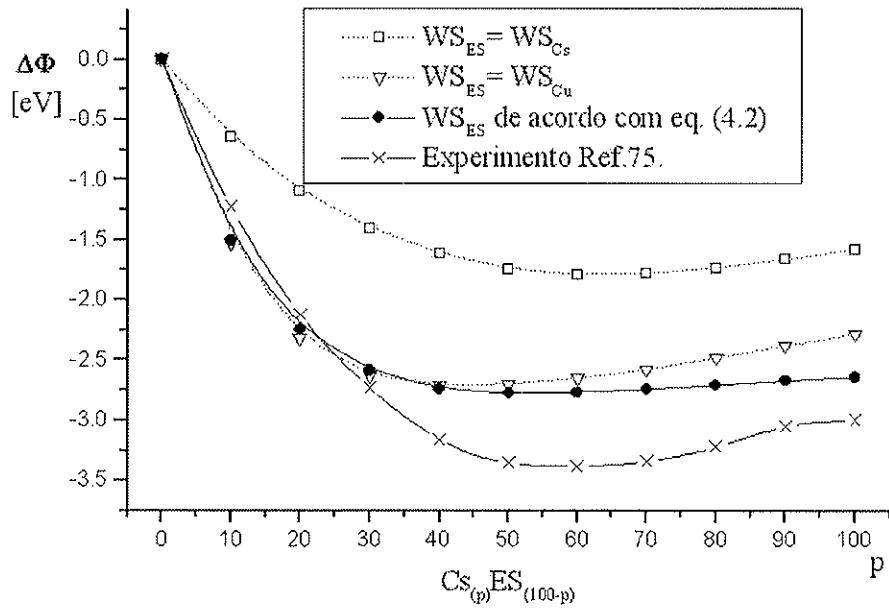


Fig.5.47. Alterações da função de trabalho de $Cs_{(p)}ES_{(100-p)}/Cu(111)$

Os resultados das alterações da função de trabalho calculadas para o sistema $Ag_{(p)}ES_{(100-p)}/Cu(111)$, utilizando-se os valores de raio de WS de acordo com a equação (4.2), para formas diferentes de E_{xc} (Vosko-Wilk-Nusair (previamente usada), Ceperley-Alder e von Barth-Hedin) estão mostrados na Figura 5.48.

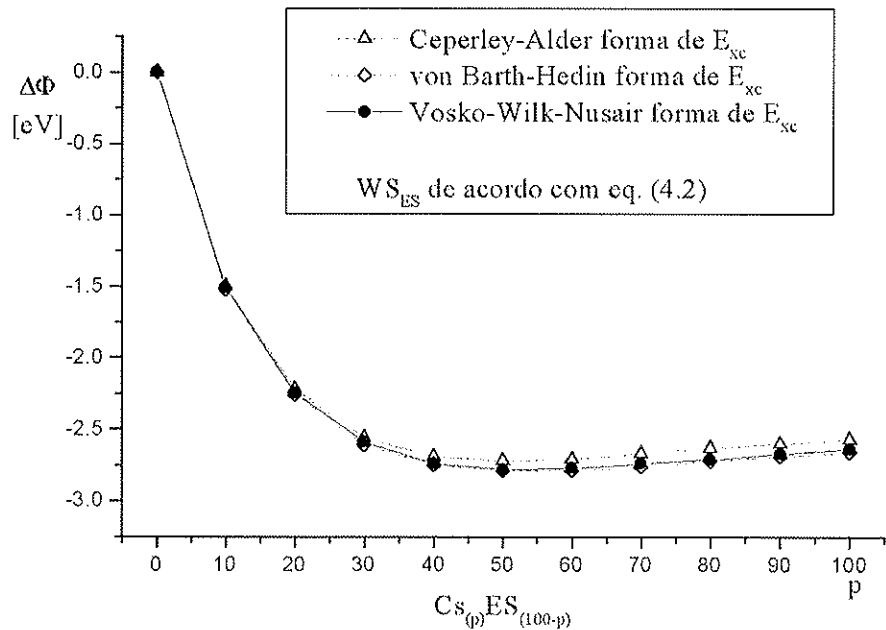


Fig.5.48. Alterações da função de trabalho de $Cs_{(p)}ES_{(100-p)}/Cu(111)$ para formas diferentes de E_{xc}

5.2.2. Modelagem de Concentração Superficial de Íons Implantados

SRIM

A energia de implantação influencia a distribuição de íons implantados no cobre. O programa SRIM foi usado para simular o alcance dos íons implantados (para mais detalhes sobre SRIM, ver a seção 3.2.) e os resultados estão mostrados na Figura 5.49. Para obter a densidade (em átomos/cm³) dos íons implantados em substratos de cobre (a densidade do cobre utilizado no SRIM foi de 8.453×10^{22} at/cm³), o eixo “y” nos resultados das simulações (ver Figura 5.49.) deve ser multiplicado pela dose total implantada (neste trabalho, três doses de implantação foram utilizadas: 1, 3 ou 5×10^{15} íons/cm², dependendo da amostra). Deve-se salientar que, depois do processo da implantação iônica, a distribuição dos íons dentro do substrato de cobre não é somente determinado pelo alcance dos íons no substrato. Processos de migração, por exemplo, modificam a distribuição tornando-a bastante diferente do que a obtida com SRIM.

Os valores das profundidades onde ocorrem os máximos das concentrações dos íons implantados, R_p , obtidos com SRIM, estão também apresentados na Tabela 5.31. Da Figura 5.49., observa-se que para todas as espécies de íons, a espessura do filme de cobre (de aproximadamente 2000Å; ver Apêndice B) foi suficiente para deter todos os íons (i.e., os íons não chegaram até a lâmina de silício).

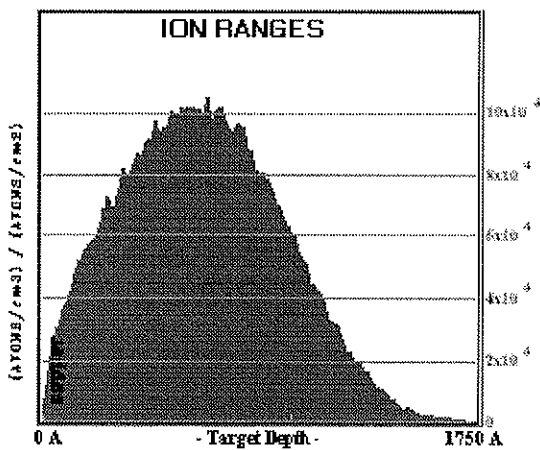


Fig.5.49a. Li⁺ com energia de 20keV

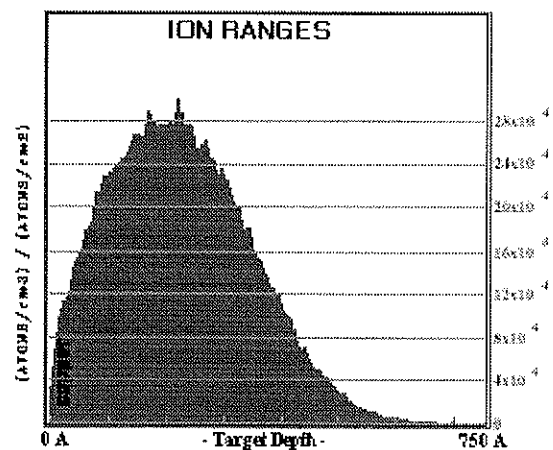


Fig.5.49b. O⁺ com energia de 20keV

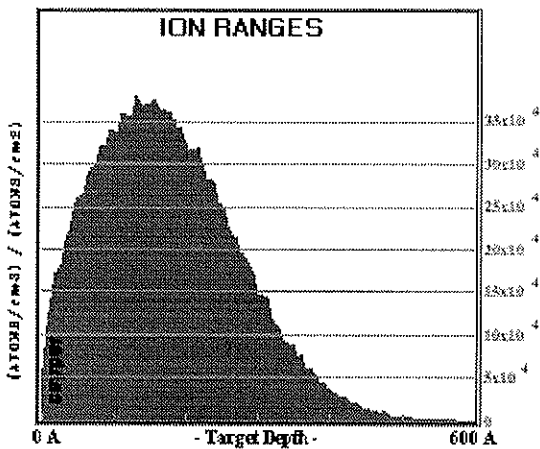


Fig.5.49c. Na⁺ com energia de 20keV

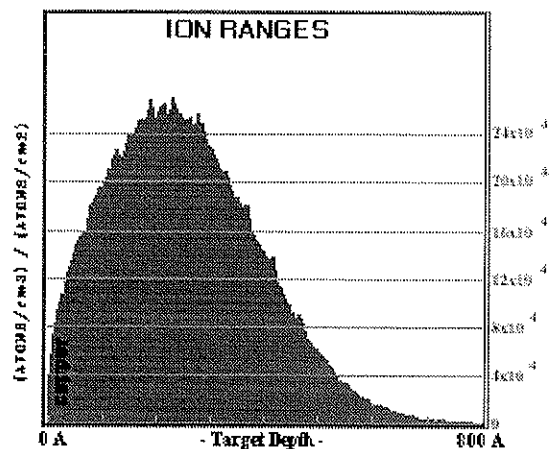


Fig.5.49d. Na⁺ com energia de 30keV

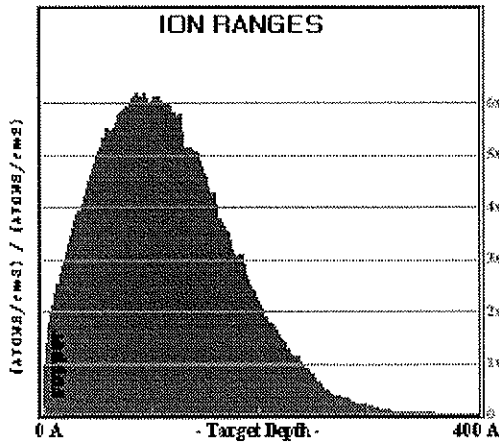


Fig.5.49e. Cl⁺ com energia de 20keV

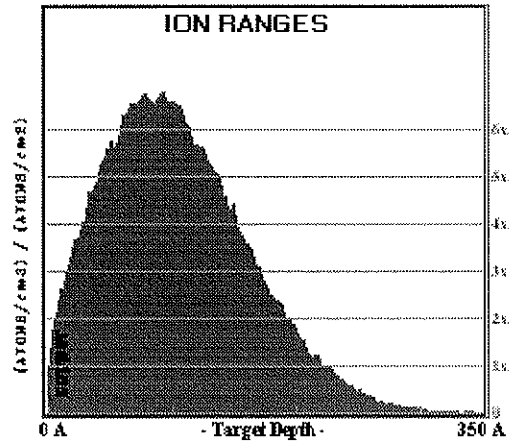


Fig.5.49f. K⁺ com energia de 20keV

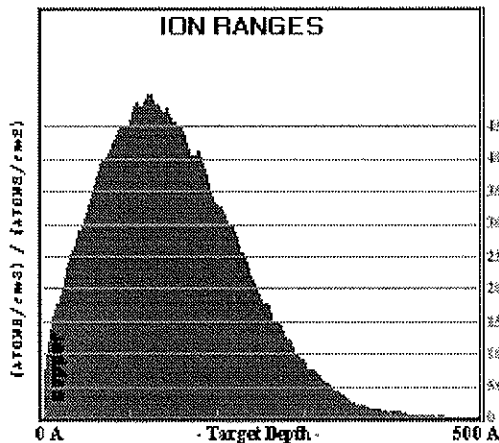


Fig.5.49g. K⁺ com energia de 30keV

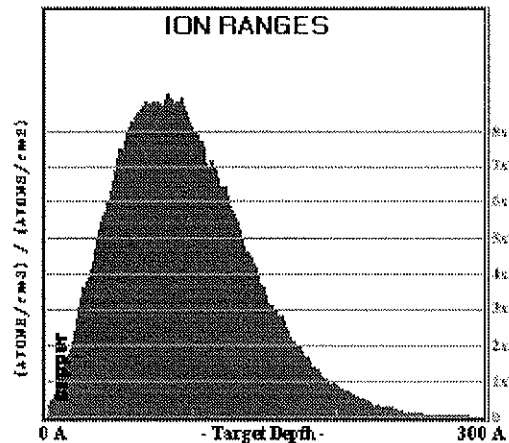


Fig.5.49h. Rb⁺ com energia de 30keV

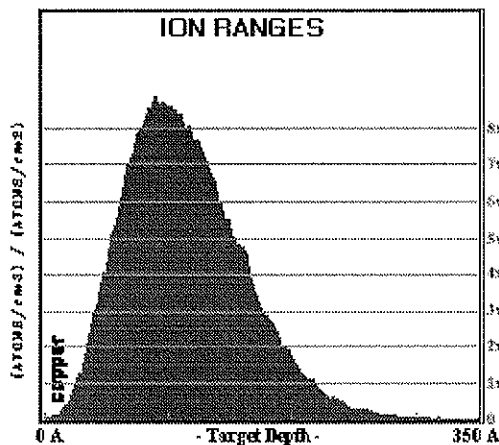


Fig.5.49i. Cs⁺ com energia de 50keV

Fig.5.49. Implantação de íons em Cu- alcances (simulações de SRIM)

Modelo do sputtering da superfície

O modelo desenvolvido por Sigumund e apresentado na seção 3.2. foi utilizado para calcular: o *sputtering yield*, Y (Tabela 5.31.), as concentrações superficiais para o estado estável, C_{EE} , e as doses necessárias para se alcançar o estado estável, D_{EE} (Tabela 5.32.). Os resultados teóricos foram comparados com os dados calculados a partir de valores de Y obtidos nos experimentos (análises de KPFM); ver Tabela 5.32.

Tabela 5.31. Parâmetros para cálculos teóricos de Y

Sistema		α	$(dE/dx)_n$ [eV/nm]	R_p [nm]	ΔR_p [nm]	Y [at/ion]
Íon	Energia [keV]					
Li	20	0.7	47	54.7	46.7	0.5
Na	20	0.4	546	15.3	11.6	3.1
	30	0.4	533	22.5	16.5	3.0
K	20	0.3	1240	9.6	6.3	5.3
	30	0.3	1272	13.5	8.5	5.4
Rb	30	0.2	3049	8.9	4.5	8.6
Cs	50	0.2	4901	10.9	4.5	13.8
O	20	0.5	302	19.5	15.7	2.1
Cl	20	0.3	1062	10.2	6.9	4.5

Tabela 5.32. Resultados teóricos e experimentais de Y, C_{EE} e D_{EE}

Sistema		Y [at/ion]		C_{EE} [%]	D_{EE} [10^{15} ions/cm ²]
Íon	Energia [keV]				
K	30	Teórico	5.4	18.6	26.0
		Experimental (Cu2+5K)	11.8	8.5	10.6
Rb	30	Teórico	8.6	11.6	9.9
		Experimental (Cu2+3Rb)	19.7	5.1	4.0
		Experimental (Cu2+5Rb)	15.2	6.6	5.3
Cs	50	Teórico	13.8	7.2	7.2
		Experimental (Cu1+3Cs)	19.7	5.1	4.9
		Experimental (Cu1+5Cs)	16.9	5.9	5.8

6. Discussão

Neste capítulo, estão discutidos os dados experimentais, bem como os resultados teóricos, obtidos neste trabalho e apresentados no último capítulo. Como várias amostras passaram por diferentes processos (de oxidação, aquecimento, *sputtering*), um resumo do significado de cada sigla está apresentado na Tabela 6.1., bem como quais foram as amostras que passaram por qual processo.

Tabela 6.1. Resumo de processos

Sigla	Amostras	Descrição do processo
Ox1	Cs	oxidação em atmosfera de O ₂ ultrapuro (99.999%), fluxo de 3 litros/min, T=18°C, por 1h ou 2h
Ox2	Na, K, Rb	oxidação “não controlada” por um ano na câmara com atmosfera de Ar
Ox3	O	oxidação “não controlada” em condições ambiente por 8h
Tox	Cs	oxidação térmica em atmosfera de O ₂ puro (99.9%), fluxo de 0.5 litros/min, T=200°C, por 1h
B	K	<i>baking</i> , na câmara de AES, em vácuo com temperatura de T=150°C por 2h
S	Cs	<i>sputtering</i> , na câmara de AES, com feixe de Ar (aproximadamente 6Å do material foi removido)

6.1. Implantações de Íons em Cobre

Cobre

Foi observada uma variação na espessura do filme de cobre durante a deposição de cobre na lâmina de silício utilizando-se a técnica do *Electron-Beam* (ver Apêndice B), devido à não uniformidade de condensação do vapor de cobre na câmara do equipamento (XrF- Tabelas 5.15. e 5.23. e RBS- Figura 5.34.). Transformando os resultados da quantidade de Cu, obtidos por XrF, em espessura de filme (adotando os valores de densidade e massa atômica de cobre como $\rho=8.92\text{g/cm}^3$ e $M_{\text{Cu}}=63.5$, respectivamente) obtém-se valores de espessura para os filmes entre aproximadamente 800Å e 2100Å. Esses números parecem um pouco subestimados (em comparação aos resultados de espessura de filmes depositados, obtidos com o perfilômetro *Alpha Step 2000*, que variavam entre 1200Å e 2400Å; ver Apêndice B); os resultados podem ser explicados pelo fato da densidade do cobre *bulk*, encontrada na literatura (e utilizada nos cálculos para se obter a espessura do filme), pode ser diferente do que a de filme de cobre policristalino. De qualquer maneira, pode-se concluir que as espessuras dos substratos de cobre, usados na implantação, foram suficientes para impedir a passagem de íons até a lâmina de silício, i.e., todos os íons implantados se encontram no filme de Cu, como pode ser confirmado nas simulações de alcance de íons obtidos com SRIM (ver Figura 5.49.). A única exceção poderia ser Li⁺ (neste caso, o alcance máximo (obtido com SRIM) seria de 1750Å, que é maior do que a espessura do filme de cobre mínima, 1200Å, que, eventualmente, pode ter sido produzida no equipamento de *Electron-beam*; ver Apêndice B); como, infelizmente, a energia da implantação mínima para se obter um feixe estável no equipamento de implantação (ver item 4.1.3.) foi de 20keV, não foi possível alterar o valor do possível alcance máximo de Li⁺ para evitar uma eventual penetração na lâmina de silício.

Elementos contaminantes

Os resultados de AES mostram que as concentrações de nitrogênio, cloro e enxofre são constantes (dentro do erro experimental) para todas as amostras. Há uma indicação que a implantação de Rb e Cs aumenta a adsorção de moléculas contendo S e Cl, respectivamente (ver análises de AES das amostras Cu₂+5Rb+Ox₂ (Tabela 5.16.) e Cu₁+5Cs+Ox₁ (Tabela 5.19.)), mas os resultados obtidos neste trabalho, não permitem uma conclusão definitiva.

Quanto ao carbono, nas análises de AES observou-se uma variação de até 10 vezes nas concentrações entre os substratos de cobre (i.e., Cu₁, Cu₂ e Cu₃; ver Tabela 5.1.), o que se atribuiu a: i) contaminação pelo cadinho de grafite utilizado durante o processo da deposição de filmes de cobre (ver Apêndice B) e b) períodos diferentes entre a preparação da amostra e sua análise em termos de composição, podendo ocorrer adsorção de CO₂ da atmosfera (ver amostras Cu₂ e Cu₂+Ox₂ (Tabela 5.6.)).

As análises de XPS indicam um aumento na concentração de C para todas as amostras implantadas (foram analisados os substratos implantados com Li, Na, K, O e Cl). A diferença entre os resultados de AES (onde somente pequenas diferenças entre as concentrações de C entre os substratos implantados e não implantados foram obtidas) e XPS, provavelmente se deve aos diferentes volumes de amostra analisados (para AES, analisam-se aproximadamente os primeiros 7Å da superfície e para XPS, aproximadamente 16Å; ver item 2.3.2.). Deve-se salientar que o potencial da superfície é determinado pelas primeiras duas camadas da superfície aproximadamente, e, portanto, considera-se que os resultados obtidos com AES descrevem melhor as concentrações de contaminantes na superfície.

Como as concentrações dos elementos C, N, Cl e S dos substratos de cobre não implantados e implantados foram similares, nota-se que a única alteração na composição superficial, causada pelo processo da implantação iônica, foi a introdução dos íons desejados nos filmes de cobre. Esta observação é importante, já que isto significa que as análises utilizando-se a técnica de KPFM (ver item 2.3.1.), que mostram somente as alterações da função de trabalho entre as regiões implantadas e não implantadas (e não o valor da função de trabalho absoluto), são influenciadas principalmente pela presença dos íons implantados nas superfícies das regiões implantadas (além da influência de rugosidade superficial; ver mais adiante).

Os resultados de AES, depois do processo S (*sputtering* de aproximadamente 6Å do material) mostraram que os contaminantes foram concentrados na superfície (ver Tabela 5.20.); o processo B (*baking* por 2h em vácuo, T=150°C) mostrou que a maior parte dos contaminantes foi adsorvida na superfície (ver Tabela 5.11.).

6.1.1. Implantação de Metais Alcalinos

Concentração superficial de íons implantados

Lítio e rubídio foram implantados em superfícies de cobre (ver Tabela 4.2.), mas não foram detectados na superfície (ver Figuras 5.5.- 5.7. e 5.24.- 5.26., respectivamente), provavelmente devido à “blindagem” dos picos característicos desses elementos pelos picos de Cu; a concentração superficial desses elementos deve ter sido

pequena (para os alcances de íons de Li e Rb ver Figuras 5.49a. e 5.49h., respectivamente), o que também dificulta sua detecção.

Comparando as concentrações de íons implantados em cobre, obtidos com AES e XPS para Na (Tabelas 5.6. e 5.7., respectivamente) e K (Tabelas 5.10. e 5.12., respectivamente), observa-se que a técnica XPS é mais indicada para detectar Na na superfície e a técnica AES, para K, devido às diferenças no livre caminho médio (para Na- aproximadamente 15Å (AES) e 9Å (XPS) e para K- aproximadamente 7Å (AES) e 16Å (XPS)). Para os dois casos, a concentração detectada foi maior quanto menor o volume analisado, i.e., quanto menor o livre caminho médio (K foi detectado nas análises de XPS nas amostras Cu₃+1K20 e Cu₃+1K30 (ver Figuras 5.20. e 5.21.), mas em quantidades muito pequenas, impossibilitando sua quantificação (Tabela 5.12.). Estes resultados indicam que os íons de Na e K encontram-se concentrados na superfície e que sua quantidade diminui rapidamente na direção do *bulk* das amostras. Observou-se também, que as concentrações superficiais foram maiores para a maior dose de implantação (i.e., para as doses 1x10¹⁵íons/cm², 3x10¹⁵íons/cm², 5x10¹⁵íons/cm², as concentrações foram 1.8%, 2.4% e 7.5% (para Na) e 2.7%, 4.4% e 6.3% (para K), respectivamente).

Comparando as concentrações de Cu₂+1Na e Cu₃+1Na20 (Tabela 5.6.), observa-se que a corrente de íons, utilizada na implantação (200nA para Cu₂+1Na e 70nA para Cu₃+1Na20), parece influenciar a concentração superficial detectada (maior corrente causando maior concentração). Infelizmente, a concentração elevada de C, detectada nas amostras com Cu₃ como substrato, “blindou” o pico de K nas análises de AES (ver Figuras 5.18. e 5.19.), impossibilitando a comparação de Cu₂+1K e Cu₃+1K30 em termos de concentração superficial de K (ver Tabela 5.10.). Portanto, os resultados obtidos neste trabalho, não permitem uma conclusão definitiva de como a corrente de íons, usada durante o processo da implantação, influencia a composição superficial. A pequena diferença nas quantidades de Na detectadas com AES nas superfícies de Cu₃+1Na20 e Cu₃+1Na30 (0.5% e 0.4% respectivamente; ver Tabela 5.6.) indica que, como esperado, uma maior energia de implantação gera uma concentração superficial menor, devido ao alcance de íons maior (para Cu₃+1Na30, a concentração superficial foi tão pequena que Na não foi detectado nas análises de XPS (Tabela 5.7.)).

As análises de AES para os substratos implantados com Cs (Tabela 5.19.), indicam uma concentração relativamente similar para as três amostras (5.4%, 5.5% e 4.1%, para as doses 1x10¹⁵íons/cm², 3x10¹⁵íons/cm², 5x10¹⁵íons/cm², respectivamente). Como nas análises utilizando-se a técnica AES, Cs é detectado aproximadamente nos primeiros 10Å, é interessante notar que, por exemplo, para obter a concentração de Cs de 5.4%, observada na amostra Cu₁+1Cs, é necessário ter-se em um volume de 10Åx1cm² (que contém 8.453x10¹⁵ de átomos de Cu [77]) 4.83x10¹⁴átomos/cm², o que representa quase 50% da dose total implantada (i.e., quase 50% da dose total implantada se encontra nas primeiras 3-4 camadas superficiais). O fato de Cs estar concentrado na superfície, diminuindo na direção de *bulk* das amostras, também pode ser verificado comparando-se os resultados de AES, para as três amostras implantadas com Cs, antes e depois do processo S (quando aproximadamente 6Å da superfície foi removida), onde a concentração superficial de Cs diminuiu entre 67-79%. Como a concentração de íons implantados muda rapidamente, concluiu-se que não foi viável obter experimentalmente a distribuição de íons em relação à profundidade (*depth profile*) utilizando-se a técnica

AES; deve se salientar que não se pode obter o *depth profile* nem com a técnica de XPS (região de análise é muito grande e a remoção do material utilizando se o feixe de Ar não é uniforme para áreas grandes) nem com o programa RUMP analisando os espectros obtidos com RBS (para maiores detalhes ver Apêndice E).

Dose efetiva de íons implantados

Durante a implantação iônica, as camadas superficiais (tanto os átomos de Cu, quanto os átomos de íons implantados) são removidas constantemente devido a um processo de *sputtering*. Portanto, somente uma parte da dose total dos íons é efetivamente implantada. Os resultados de RBS, para as amostras Cu1+3Cs e Cu1+5Cs (ver Figura 5.34. e Tabela 5.24.), indicam que a dose detectada foi menor do que a implantada, i.e., 1.4×10^{15} íons/cm² e 1.7×10^{15} íons/cm², para as doses 3×10^{15} íons/cm², 5×10^{15} íons/cm², respectivamente; a dose detectada na amostra Cu1+1Cs foi igual à implantada, provavelmente devido a que apenas uma pequena quantidade de material foi removido (aproximadamente 20Å; ver Tabela 5.21.). Comportamento similar foi observado para o caso de K (ver Tabela 5.15.); transformando as concentrações de µg/cm² para o número de átomos/cm² (adotando o valor do número atômico de K como $A_K=39.098$ e o número de Avogadro $N_A=6.022 \times 10^{23}$), os seguintes resultados foram calculados: 1.42×10^{15} , 3.82×10^{15} e 4.87×10^{15} íons/cm² para as amostras Cu+1K, Cu+3K e Cu+5K, respectivamente. Esses números parecem um pouco superestimados para todas as amostras (i.e., foram detectadas doses maiores do que as implantadas para Cu+1K, Cu+3K), provavelmente porque a densidade de K em Cu não é igual à de K policristalino (utilizado no cálculo). A relação entre as concentrações de K detectadas, para as amostras Cu+1K, Cu+3K e Cu+5K, é de 1.0:2.7:3.4. Supondo que a mínima dose implantada (1×10^{15} íons/cm²) foi absorvida integralmente pelo substrato (i.e., não houve nenhuma perda do K durante ou depois da implantação), pode se concluir que as doses efetivas de K nas amostras Cu+1K, Cu+3K e Cu+5K foram, 1.0×10^{15} , 2.7×10^{15} e 3.4×10^{15} íons/cm², respectivamente.

O processo de *sputtering*, que ocorre durante a implantação iônica, remove os íons na superfície da amostra de uma maneira crescentemente progressiva: a amostra se aquece cada vez mais, provocando uma migração maior dos íons implantados na direção da superfície, que, por sua vez, aumenta a concentração superficial dos íons e conseqüentemente a sua remoção através do processo de *sputtering*. Portanto, a diferença entre a dose efetiva e a dose implantada de íons deve ser crescentemente progressiva. Observou-se que os resultados de RBS para as amostras implantadas com Cs (Tabela 5.24.) mostraram as doses efetivas implantadas como sendo 1.0:1.4:1.7. Como uma massa atômica maior contribui para um aquecimento e um processo de *sputtering* maior, parece razoável assumir que, para energias de aceleração parecidas (no nosso caso 30keV para K e 50keV para Cs), a dose efetiva implantada seria maior para o metal mais leve, justamente o que foi observado (para as doses implantadas de 1×10^{15} íons/cm², 3×10^{15} íons/cm² e 5×10^{15} íons/cm² as doses efetivas foram: para K- 1.0:2.7:3.4 e, para Cs- 1.0:1.4:1.7).

Migração de íons

Como a penetração e o posicionamento inicial dos íons implantados dentro do volume do substrato de cobre devem estar em concordância com os cálculos do SRIM (ver Figura 5.49.), uma possível explicação para as concentrações medidas por AES e

XPS deve levar em consideração outros processos que ocorrem durante a implantação, como: adsorção de Gibbs (*Gibbsian Adsorption- GA*), difusão ampliada por radiação (*Radiation Enhanced Diffusion- RED*), remoção preferencial de material por *sputtering* (*Preferential Sputtering- PS*). Isto é especialmente importante quando os íons implantados podem ser considerados imiscíveis (como para os casos de K, Rb e Cs em Cu) ou pouco miscíveis (para os casos de Li e Na em Cu) no substrato. Sabe-se que Li, em temperatura ambiente, migra para superfície de cobre e forma uma monocamada, mesmo para concentrações *bulk* baixas. Esta monocamada se preserva (através da constante migração de lítio do *bulk* para a superfície) mesmo durante um processo de *sputtering* com Ar [81].

Se a concentração superficial não for somente relacionada com o *sputtering yield* (ver equação (3.36) do modelo teórico utilizado para calcular-se a concentração superficial de íons implantados apresentado na seção 3.2.), mas aumenta devido aos processos de migração mencionados acima, pode-se esperar que a dose necessária para se alcançar o EE (estado estável), D_{EE} , deve ser menor do que o estimado na equação (3.38). Mesmo assim, o valor da concentração superficial para EE, C_{EE} (i.e., a concentração máxima que pode ser atingida com a implantação, independentemente da dose aplicada), deve permanecer igual. Comparando-se os dados experimentais de concentrações superficiais de Cs (5.4%, 5.5% e 4.1%, para as doses 1×10^{15} íons/cm², 3×10^{15} íons/cm², 5×10^{15} íons/cm², respectivamente), com os valores de $C_{EE}=5.1-5.9\%$ obtidas nos cálculos, utilizando-se os valores de Y experimentais (ver Tabela 5.32.), observa-se que o EE já foi atingido para a dose 1×10^{15} íons/cm². Para o caso de K, pode-se extrapolar, baseando-se nos resultados de AES (para as doses 1×10^{15} íons/cm², 3×10^{15} íons/cm², 5×10^{15} íons/cm², as concentrações foram 2.7%, 4.4% e 6.3%; ver Tabela 5.10.), que $C_{EE}=8.5\%$ seria atingido para uma dose de aproximadamente 9×10^{15} íons/cm², que é menor do que $D_{EE}=10.6 \times 10^{15}$ íons/cm², obtidos nos cálculos (ver Tabela 5.32.). Estes resultados indicam que a migração possivelmente está relacionada com a energia que os íons sendo implantados transferem ao substrato.

O fato da composição superficial ser influenciada por processos térmicos pode ser observada na Tabela 5.24., onde, depois do aquecimento (o processo de *Tox-T=200°C* por 1h), Cs não foi mais detectado nas amostras. Acredita-se que a migração de Cs na direção da superfície foi acelerada com a temperatura elevada durante a etapa *Tox*, o que resultou em uma concentração superficial de Cs ainda maior. O aumento de Cs na superfície e o aquecimento da superfície provocaram a evaporação de Cs e, portanto, o desaparecimento do pico do Cs nos espectros de RBS (ver Figura 5.35.). Processo similar ocorreu quando as amostras *Cu2+3K* e *Cu2+5K* foram submetidas ao processo de *B (baking, T=150°C* por 2h; ver Tabela 5.11.), resultando em uma diminuição na concentração superficial de K em 16-69%; a diminuição foi menor para a amostra *Cu2+5K* possivelmente por haver mais K no filme de Cu (ver Tabela 5.15.), o que resultou na substituição, por um tempo maior, do K evaporado, pelo K vindo do *bulk*. Pode se concluir que, apesar de diminuir a concentração de elementos contaminantes (C, N, Cl e S), o processo do *baking* não é adequado para tratamento de amostras, devido à aceleração do processo de migração de íons implantados.

Características gerais das amostras nas análises por KPFM

Nas análises por KPFM, a estrutura de todas as amostras implantadas com metais alcalinos apresentou-se semelhante no sentido de se poder distinguir as regiões

em forma de retângulo onde houve a implantação de íons. Para todas as amostras, as regiões implantadas com íons de metais alcalinos tornaram-se mais escuras em comparação às não implantadas, em termos do potencial de superfície, o que indica que houve uma diminuição da função de trabalho causada pela implantação iônica. Já as medidas de topografia mostraram que as regiões implantadas estão em um nível mais baixo em comparação com as regiões não implantadas (cobre). Uma característica típica das medidas por KPFM, presente em todas as amostras, é que as regiões implantadas são menos uniformes, em comparação com as regiões não implantadas, ambos em termos de topografia e potencial de superfície. Deve-se salientar que cada face cristalina tem sua própria função de trabalho, o que pode gerar, para o caso de cobre, variações de potencial de superfície relativamente grandes (ver Ref.77.), mesmo em superfícies de substratos não implantados (para um exemplo das variações do potencial de superfície para a região não implantada, ver, no Apêndice D, Figura D.57b.).

Nas medidas de potencial de superfície (ver Figuras 5.23b. e 5.31b.), obtidas com KPFM, observam-se certas não uniformidades nas regiões implantadas, onde “ilhas” de regiões mais claras aparecem na matriz mais escura (para um exemplo das variações do potencial de superfície para a região implantada, ver, no Apêndice D, Figura D.57b.). Como o potencial das “ilhas” é similar ao do filme de cobre não implantado, a estrutura do potencial de superfície pode ser entendida da seguinte maneira: durante o processo da implantação iônica, a superfície passa por mudanças radicais em termos de composição e topografia. O bombardeamento iônico produz vacâncias na rede cristalina e possivelmente aquecimento da amostra, levando a uma redistribuição dos íons implantados, o que gera uma alta concentração superficial de íons (que se concentram nas interfaces dos grãos do cobre policristalino, criando a estrutura de “ilhas”), mesmo para uma dose de implantação relativamente baixa (a mesma estrutura foi observada para cobre implantado com 1×10^{15} íons/cm² de Cs). Observa-se que o potencial de superfície, nas regiões implantadas, parece ser mais uniforme no caso de K (Figura 5.23b.) do que para Cs (Figura 5.31.), provavelmente devido às diferenças no processo da migração de íons implantados (i.e., tamanho do íon, energia de implantação, corrente utilizada, etc.).

A não uniformidade da topografia era esperada, já que durante a implantação iônica, ocorre um processo de *sputtering* de cobre causado pelo bombardeamento de íons (para um exemplo de análise por KPFM de uma linha de topografia, ver, no Apêndice D, Figura D.57b.). As rugosidades das regiões implantadas foram mais altas em comparação com as regiões não implantadas (ver Tabela 5.21.). Comparando a rugosidade média nas amostras implantadas, nota-se que a menor dose (1×10^{15} íons/cm²) gerou um menor aumento na rugosidade em comparação com as outras doses (i.e., 3×10^{15} íons/cm² e 5×10^{15} íons/cm²).

Nas medidas por KPFM, observou-se que para as maiores doses, os degraus entre as regiões implantadas e não implantadas foram maiores; este resultado era esperado, já que, sendo o *sputtering yield*, Y, constante durante o processo da implantação, quanto maior a dose, maior a quantidade do material de superfície removido. Portanto, acredita-se que os valores experimentais de Y, estimados a partir destes degraus, para doses de 5×10^{15} íons/cm², sejam os mais confiáveis. Os valores do Y, calculados utilizando-se o modelo teórico apresentado na seção 3.2., parecem subestimados em relação aos obtidos medindo o degrau entre as regiões implantadas e não implantadas nas análises de KPFM (ver Tabela 5.32.). Esta diferença entre os

valores teóricos e experimentais para Y era esperada já que o mesmo é muito sensível quanto a energia de *binding* (nas simulações de SRIM, o valor usado para cobre foi de 3.52eV). Para superfícies reais, essa energia é influenciada pela rugosidade e pela composição superficial. Nas estimativas de concentração superficial de íons implantados, utilizando-se a equação (3.36), consideraram-se os valores calculados a partir de Y determinado nas análises de KPFM como os mais confiáveis.

Presença de carbono e óxido de cobre nas amostras

Em todas as medidas de topografia, os pontos altos (claros) parecem estar uniformemente distribuídos dentro das áreas analisadas (ver Figuras 5.22a. e 5.30a.). A altura desses pontos foi determinada como sendo 150-200nm. Nas Figuras 5.22b. e 5.30b., esses pontos correspondem, nas análises de potencial de superfície, a estruturas escuras. Porém, quando se observa a mesma região com aumento de $10.5 \times 10.5 \mu\text{m}^2$, esses pontos escuros aparecem com o centro claro, de potencial aproximadamente 300-400mV mais alto do que o do filme de cobre (Figuras 5.23b. e 5.31b.). Acredita-se que esses pontos claros podem ser carbono policristalino. A presença de carbono nos filmes de cobre deve-se provavelmente à contaminação pelo cadinho utilizado durante o processo de deposição de cobre sobre as lâminas de silício com a técnica *Electron-Beam* (ver ítem 4.1.1.). Essa conclusão baseou-se nas seguintes observações: i) o aumento do potencial de superfície nos centros claros é de 300-400mV (a diferença entre as funções de trabalho do cobre policristalino e do carbono policristalino é de 350mV [77]); ii) as barras de grafite, material usado na fabricação do cadinho, são produzidas comprimindo-se partículas de grafite de aproximadamente 200nm de tamanho (altura dos picos é de aproximadamente 200nm); iii) em todas as amostras (implantadas e não implantadas), uma concentração de carbono elevada foi detectada com as técnicas AES, XPS e XrF.

O aparecimento de dos anéis escuros em volta das partículas de carbono, nas medidas de potencial de superfície, pode ser entendido da seguinte maneira: quando a ponta de KPFM se move acima de uma partícula de grafite, o aumento na altura é muito íngreme; para manter o *set-point* (i.e., a distância entre a ponta e a amostra), o *z-piezo* puxa para baixo a amostra, o que é interpretado no *feedback loop* do sinal DC (que fornece o potencial de superfície) como um aumento súbito no potencial ponta-amostra. Dependendo dos parâmetros de varredura (taxa de varredura, ganhos, *set-point*, etc.), usados durante as medidas de KPFM, o tempo necessário para restabelecer-se o equilíbrio varia e, portanto, nos resultados do potencial de superfície, a aparência da região da partícula de grafite varia entre a de um ponto completamente escuro até a de um ponto claro, com um anel estreito escuro em volta.

Na Figura 5.30., observa-se na região não implantada (borda direita, centro) uma estrutura elevada (na medida de topografia) com um potencial de superfície mais alto, em relação ao filme de cobre. O fato que essas estruturas crescem e se espalham no substrato de cobre e também que o potencial é 200-300mV mais alto nessas estruturas, indicam que se trata de óxido de cobre; essa conclusão é corroborada pela observação com microscópio óptico de uma cor vermelha-escura nessa região. A adsorção de O_2 nas superfícies ordenadas de Cu (com ou sem metal alcalino previamente adsorvido) tem sido estudada por diferentes pesquisadores em catálise (ver ítem 2.1.3.); os valores encontrados na literatura, de aumento da função de trabalho da superfície de cobre devido à adsorção de O_2 , variam de 230 a 370mV [82-84] (ver ítem A.2.). Na Figura

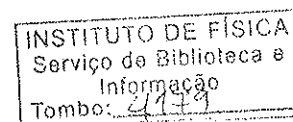
5.30., uma partícula de grafite parece estar circundada por óxido de cobre. Isto mostraria as primeiras etapas de oxidação de cobre, onde o óxido começa a crescer numa área com estrutura eletrônica favorável e depois se espalha na superfície.

Alteração da função de trabalho

Apesar de todas as incertezas que as estruturas mencionadas anteriormente (estrutura policristalina do filme do substrato, presença de partículas de grafite, não uniformidade das regiões implantadas e oxidação das regiões não implantadas) ocasionam nas medidas do potencial de superfície, observa-se claramente que mesmo pequenas quantidades de íons alcalinos nas regiões implantadas podem causar uma grande alteração da função de trabalho em relação às regiões não implantadas. Mesmo para os casos onde não foi possível determinar qual a concentração superficial de íons implantados (Li e Rb), foi observada uma diminuição de função de trabalho (Tabelas 5.5. e 5.17., respectivamente).

Comparando os resultados da função de trabalho para todos os MA (metais alcalinos) implantados (ver Tabelas 5.5. (para Li), 5.8. (para Na), 5.13. (para K), 5.17. (para Rb) e 5.21. (para Cs)), observa-se que para a maior parte dos resultados, a diminuição da função de trabalho foi entre 100-500mV. Como o valor da função de trabalho diminui ao longo da coluna da tabela periódica (ver Tabela A.2.), parece razoável obter-se a maior alteração de função de trabalho para o caso da implantação de Cs. Porém, como a função de trabalho é também influenciada pela concentração do metal alcalino na superfície, e a quantidade máxima de íon implantado (i.e., a concentração no estado estável, C_{EE}) é limitada pelo processo de *sputtering*, conclui-se que, mesmo implantando um íon alcalino com uma maior função de trabalho que outro íon alcalino, pode-se obter um efeito grande em termos de diminuição da função de trabalho do cobre (a maior alteração de função de trabalho de 1eV, foi observado para o caso do substrato de cobre implantado com 1×10^{15} íons/cm² de Na).

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que parece não existir uma relação direta e fácil entre a composição da superfície (obtida por AES e XPS) e o potencial da superfície (medida por KPFP). Por outro lado, para o caso de implantação de Cs, as alterações da função de trabalho parecem estar relacionadas com os resultados obtidos com EBS (ver Tabela 5.22.), onde, nas etapas iniciais de oxidação (processo Ox1 por 1h) para a amostra Cu1+1Cs+Ox1 foi detectada uma maior presença de oxigênio (a menor foi detectada para Cu1+5Cs+Ox1). Como a adsorção de oxigênio é praticamente somente influenciada pelas condições da primeira camada superficial (rugosidade e composição superficial) e na literatura já foi descrito que a presença de Cs aumenta a adsorção de oxigênio em até 100 vezes [85], concluiu-se que a concentração de Cs nas primeiras duas camadas superficiais foi maior para a amostra Cu1+1Cs+Ox1 e menor para Cu1+5Cs+Ox1; esses resultados estão em acordo com as análises por KPFP (Tabela 5.21.). Uma possível explicação para os resultados de AES e XPS, de um lado e KPFP, do outro, é que as técnicas de AES e XPS detectam as concentrações dos elementos em um volume maior (dependendo do livre caminho médio de elétrons característicos) da amostra e a função de trabalho é mais sensível às condições das primeiras duas camadas superficiais.



Alteração de processo de oxidação

A implantação iônica de diferentes íons alcalinos influenciou diferentemente os processos de oxidação das amostras. Depois de um período relativamente longo de oxidação, os resultados de EBS (Tabelas 5.9., 5.14., 5.18. e 5.22.) e de XrF (5.15. e 5.23.) indicam que, de um modo geral, quanto maior a dose implantada, maior é a concentração de oxigênio medida. Observa-se que para todos os substratos implantados com uma dose de 1×10^{15} íons/cm², a quantidade de oxigênio detectada foi similar à do cobre não implantado (ou um pouco menor, por exemplo, para Na e K). Comparando esses resultados com o aumento da rugosidade da superfície (obtidos nas análises de KPFM), das regiões implantadas em relação ao filme de cobre (ver Tabela 5.21.), pode-se concluir que a principal influência para o aumento da oxidação das amostras é a sua estrutura topográfica. Porém a presença de íons implantados nas superfícies das amostras parece influenciar as etapas iniciais de oxidação (i.e., adsorção de oxigênio). Para investigar esse fato, a oxidação de substratos implantados com Cs foi estudada mais detalhadamente e os resultados das análises estão apresentados a seguir.

Analisando os resultados apresentados nas Tabelas 5.19. (AES) e 5.22. (EBS), observa-se que após o processo de oxidação Ox1 (O₂ ultrapuro (99.999%), fluxo de 3 litros/min, T=18°C) por 1h, foi detectado mais oxigênio nas amostras não implantadas do que nas amostras implantadas com Cs. Esses resultados podem ser explicados da seguinte maneira: durante a implantação iônica, material da superfície é removido pelo processo de *sputtering* (20Å, 70Å e 100Å para as doses implantadas 1×10^{15} íons/cm², 3×10^{15} íons/cm² e 5×10^{15} íons/cm², respectivamente; ver resultados de KPFM na Tabela 5.21.), removendo-se também, dos substratos de cobre, a camada de óxido que cresceu no período entre a preparação das amostras e a implantação iônica. A primeira etapa de oxidação (processo Ox1) aumentou a quantidade de óxido nas superfícies para todas as amostras; o aumento foi maior para as amostras implantadas, devido ao fato que, imediatamente após o processo de implantação iônica, as amostras podem ser consideradas “limpas” (i.e., sem nenhuma camada de óxido) e, portanto, as superfícies são muito reativas, ao contrário do substrato de Cu, onde a camada de óxido “nativa” (i.e., presente antes do processo Ox1) ocasiona uma diminuição na taxa de oxidação posterior.

Observou-se que a amostra implantada com Cs que teve o maior aumento na concentração de oxigênio foi a implantada com a menor dose (i.e., Cu1+1Cs+Ox1). Nas Refs. 85. e 86., foi relatado um aumento na adsorção de O₂ quando as superfícies ordenadas de cobre (Cu(100) [85] e Cu(111) [86]) haviam sido previamente expostas à adsorção de Cs. Porém, comparando-se os resultados de AES de concentração de Cs na superfície (ver Tabela 5.19.) com os resultados de EBS (apresentados na Tabela 5.22.), a quantidade de oxigênio não parece estar diretamente relacionada com a concentração de Cs. Por outro lado, as alterações da função de trabalho (ver Tabela 5.21.), nas regiões implantadas em comparação com as regiões não implantadas, mostram também um comportamento que não pode ser explicado diretamente pelos resultados de AES, onde a maior alteração da função de trabalho ocorreu para o substrato que recebeu a menor dose implantada, seguido pelas amostras Cu1+3Cs+Ox1 e Cu1+5Cs+Ox1, o que segue exatamente a mesma ordem da quantidade de oxigênio detectada (por EBS). A adsorção de oxigênio é influenciada fortemente pelas condições da primeira camada superficial (topografia e composição), ao contrário dos resultados obtidos por AES e XPS, que refletem características de camadas mais profundas; desta forma os resultados obtidos

de oxidação das amostras implantadas com Cs deveriam ter tendências similares aos observados por KPFM (função de trabalho).

Os resultados de EBS (Tabela 5.22.), após a segunda hora do processo Ox1, indicam que existem duas influências competitivas determinando o processo de oxidação das amostras implantadas: composição e topografia (i.e., rugosidade) superficial. Na fase inicial de oxidação, a presença de Cs na superfície é importante para o aumento na adsorção de oxigênio. Entretanto, o fato de mais átomos de Cu estarem expostos à atmosfera (de ar, contendo oxigênio) começa a influenciar a oxidação das amostras, como pode ser visto a partir das seguintes observações: os resultados de KPFM (ver Tabela 5.21.) indicam que as amostras Cu1+3Cs+Ox1 e Cu1+5Cs+Ox1 têm rugosidades similares, ambas maiores do que para a amostra Cu1+Ox1; já o aumento na rugosidade da amostra Cu1+1Cs+Ox1 é pequeno em comparação com o estado original do substrato de cobre. Portanto, a amostra Cu1+5Cs+Ox1 “compensa” a “falta” de Cs na superfície com uma rugosidade maior e atinge quantidades de oxigênio similares ao da amostra Cu1+3Cs+Ox1 (que tem rugosidade parecida). Deve-se notar que a amostra Cu1+1Cs+Ox1 apresentou um crescimento de óxido maior (em comparação com as outras amostras com Cs), atingindo, em um período relativamente curto (aproximadamente 2h exposta a oxigênio em temperatura ambiente), quantidade similar de óxido ao do substrato de cobre (os crescimentos para a amostra Cu1 durante a primeira hora do processo Ox1 foi de 400 e para a segunda hora foi de 280 (ver Tabela 5.22.); baseando-se no valor médio desses crescimentos (340), estima-se que depois das duas horas do processo, a quantidade de oxigênio detectado na amostra Cu1+Ox1 seria de aproximadamente 2500).

Nas medidas por XrF (ver Tabela 5.23.), oxigênio foi observado somente nas amostras que passaram pelo processo de oxidação térmica, Tox (O₂ puro (99.9%), fluxo de 0.5 litros/min, T=200°C, por 1h), indicando que o filme de óxido de cobre (a provável forma de oxigênio nas amostras) depois da primeira etapa da oxidação (O₂) ainda era bastante fino. Depois do processo Tox, no substrato que recebeu a maior dose de Cs implantado, foi detectada a maior quantidade de oxigênio; observou-se um aumento de 46% para Cu1+3Cs+Ox1+Tox e de 48% para Cu1+5Cs+Ox1+Tox em relação ao cobre não implantado depois da primeira e segunda etapa da oxidação Cu+Ox1+Tox, enquanto que a amostra Cu1+1Cs+Ox1+Tox teve um comportamento parecido ao do cobre não implantado. Esses resultados indicam a influência da topografia da superfície sobre a quantidade de oxigênio detectada, i.e., para as amostras com rugosidade maior foi observada a maior oxidação durante o processo Tox. Com o aquecimento, os resultados de RBS indicam que Cs desaparece da superfície (ver Tabela 5.24.) e a topografia começa a ter um papel principal no processo da oxidação.

Essas observações estão em acordo com trabalhos realizados [18] para determinar como a implantação iônica influencia a oxidação térmica de cobre policristalino; foi observado que a implantação de Cs (com dose de 2×10^{16} íons/cm² e energia de 290keV) em Cu, depois do aquecimento (200°C por 1h em uma câmara com fluxo de oxigênio) gera uma oxidação maior (58% de aumento) comparando-se com cobre puro [18]. Naquele artigo, o aumento da oxidação do cobre implantado com Cs foi associado com os danos na superfície induzidos pela radiação e/ou com perturbações locais da rede cristalina de cobre induzidos pela presença de íons nas posições intersticiais.

Em outro trabalho do mesmo grupo de pesquisa [20], foram estudados os efeitos da implantação iônica de Na e Rb (com a dose 2×10^{16} íons/cm² e energia de 250keV) na oxidação térmica de cobre policristalino e observou-se que, depois do aquecimento das amostras (200°C por 1h em uma câmara com fluxo de oxigênio) a quantidade de oxigênio na amostra implantada com Na foi 50% menor do que na amostra de cobre puro, mas que a implantação de Rb, praticamente não alterou o processo de oxidação do cobre. Análises de EBS realizadas no presente trabalho para as amostras implantadas com Na e Rb (ver Tabelas 5.9. e 5.18., respectivamente), mostraram uma pequena diminuição da oxidação para as amostras Cu₂+1Na+Ox₂ e Cu₂+3Na+Ox₂ e um pequeno aumento na oxidação para a amostra Cu₂+5Na+Ox₂ e também um pequeno aumento para todas as amostras implantadas com Rb, em comparação ao substrato de cobre. Como as amostras implantadas com Na e Rb não foram aquecidas neste trabalho (mas somente oxidaram na temperatura ambiente, porém por um período longo), uma comparação direta com os resultados da literatura não é possível.

6.1.2. Implantação de Elementos não Metálicos

As análises por XPS mostraram que depois da implantação de O e Cl, a concentração superficial desses elementos aumentou aproximadamente de 10% e 5% respectivamente (comparando-se com os resultados antes da implantação; ver Tabelas 5.26. e 5.29., respectivamente); os resultados de AES (ver Tabela 5.25. e 5.28., respectivamente) não indicaram nenhuma diferença nas concentrações destes elementos, provavelmente devido ao menor volume analisado (9.8Å e 5.4Å (para AES) e 14.2Å e 17.1Å (para XPS), respectivamente). Pode-se concluir que, ao contrário do caso da implantação de metais alcalinos, a concentração de íons de O e Cl parece aumentar com a profundidade até um certo nível, que, por sua vez, indica que não houve processo de migração durante a implantação.

Para as amostras implantadas com elementos não metálicos: i) as superfícies das regiões implantadas estão um nível mais baixo, mas devido à pequena dose implantada (conseqüentemente com uma pequena remoção de material), não foi possível determinar com precisão a profundidade desse degrau; ii) ao contrário dos casos de implantação iônica de metais alcalinos, a implantação de O e Cl gerou um aumento na função de trabalho de aproximadamente 300mV e 900mV, respectivamente (ver Tabelas 5.27. e 5.30.).

Estudos de como a oxidação influencia os resultados da função de trabalho foram realizados; expôs-se o substrato Cu₃ e a amostra implantada com 3×10^{15} íons/cm² de oxigênio, ambos, ao processo Ox₃ (condições ambiente por 8h). Os resultados das análises por XPS (ver Tabela 5.26.) mostraram que durante o período, a amostra não implantada oxidou mais (aumento de 16%) em comparação à implantada (aumento de aproximadamente 4%), indicando uma saturação no processo de oxidação da amostra implantada com O. Concluiu-se que o aumento da função de trabalho de 300mV foi induzido pela diferença inicial (de 10%) na concentração de oxigênio entre a região implantada e a não implantada. Portanto, os valores da função de trabalho, obtidas por KPFM, para todas as amostras implantadas com metais alcalinos, podem estar subestimados por causa do aumento da função de trabalho devido à oxidação (especialmente para os substratos que receberam as maiores doses de implantação, i.e., 3×10^{15} íons/cm² e 5×10^{15} íons/cm²).

6.2. Simulações com TB-LMTO-ASA (CPA)

6.2.1. Sistema Ag/Cu(111)

Simulações $\text{Ag}_{(p)}\text{Cu}_{(100-p)}/\text{Cu}(111)$

Como pode ser visto nos resultados obtidos com o primeiro grupo de simulações (i.e., $\text{Ag}_{(p)}\text{Cu}_{(100-p)}/\text{Cu}(111)$; ver Figura 5.43.), a função de trabalho exibiu uma diminuição linear ao aumentar-se a concentração de Ag. Esse comportamento indica que a primeira camada superficial influencia o valor da função de trabalho significativamente. Deve-se salientar que o sistema experimental que corresponde à simulação $\text{Ag}_{(p)}\text{Cu}_{(100-p)}/\text{Cu}(111)$ não seria uma superfície formada por deposição, mas sim um material formado como uma liga (através de difusão ou *bulk mixing*).

O uso de diferentes valores do raio de WS_{ES} resultou em inclinações da “reta” de alteração da função de trabalho ligeiramente diferentes. Os resultados para a função de trabalho de Cu(111) ($\text{Ag}_0\text{Cu}_{100}$, i.e., cobre puro) e Ag(111) ($\text{Ag}_{100}\text{Cu}_0$, i.e., prata puro) foram ligeiramente menores, não somente comparando-se com os observados experimentalmente ($\Phi_{\text{Cu}(111)} = 4.94\text{eV}$ e $\Phi_{\text{Ag}(111)} = 4.74\text{eV}$ [77]), mas também comparado-se com os valores obtidos por outros grupos teóricos utilizando programas semelhantes (por exemplo, o valor da função de trabalho de Cu(111) calculado no nosso trabalho foi de 4.35eV; o valor de $\Phi_{\text{Cu}(111)} = 5.01\text{eV}$ foi relatado na Ref.68.). Porém, a diferença entre os valores da função de trabalho de elementos puros simulada aqui encontra-se próxima ao valor obtido experimentalmente. Para ambos os casos ($\text{WS}_{\text{ES}} = \text{WS}_{\text{Ag}}$ e $\text{WS}_{\text{ES}} = \text{WS}_{\text{Cu}}$), as diferenças entre o valor da função de trabalho inicial ($\text{Ag}_0\text{Cu}_{100}$) e o final ($\text{Ag}_{100}\text{Cu}_0$) obtidas nas simulações foram de 0.33eV e 0.35eV respectivamente, encontrando-se próximas do valor experimental, 0.20eV.

O uso do valor do raio de WS_{ES} de acordo com a equação (4.1) (resultados mostrados na Figura 5.43.), resultou em um aumento da diferença da função de trabalho entre cobre puro ($\text{Ag}_0\text{Cu}_{100}$) e a camada de prata pura ($\text{Ag}_{100}\text{Cu}_0$) para 0.47eV. Esse resultado apresenta uma diferença do valor experimental (de 0.20eV) ainda maior; isto pode ser explicado pelo fato de que, como não há nenhuma mudança na rugosidade da superfície do sistema $\text{Ag}_{(p)}\text{Cu}_{(100-p)}/\text{Cu}(111)$ (i.e., para qualquer composição da liga a superfície é sempre “perfeitamente” lisa), não é razoável assumir uma mudança do raio de WS_{ES} de acordo com a composição da camada aleatória (RA).

Simulações $\text{Ag}_{(p)}\text{ES}_{(100-p)}/\text{Cu}(111)$

Os valores da função de trabalho obtidos nas simulações do segundo grupo (i.e., $\text{Ag}_{(p)}\text{ES}_{(100-p)}/\text{Cu}(111)$; ver Figura 5.44.) mostraram que, quando os ES foram incluídos na camada aleatória (RA), foi possível obter-se um comportamento semelhante, das alterações da função de trabalho, às observadas experimentalmente [72].

Para os casos do valor de raio de WS constante ($\text{WS}_{\text{ES}} = \text{WS}_{\text{Ag}}$ e $\text{WS}_{\text{ES}} = \text{WS}_{\text{Cu}}$), as curvas das alterações da função de trabalho exibiram formas semelhantes. Como pode ser visto na Figura 5.44., o mínimo da função de trabalho, observado experimentalmente, ocorreu para a concentração de prata de cerca de 40%; os valores obtidos nas simulações da função de trabalho exibiram um mínimo ao redor de 30-40% de concentração de Ag. Os dados experimentais das alterações da função de trabalho

exibem um mínimo menor ($\Delta\Phi=0.37\text{eV}$) do que o calculado aqui (i.e., a diferença entre os valores da função de trabalho para $\text{Ag}_0\text{ES}_{100}$ e $\text{Ag}_{30}\text{ES}_{70}$: $\Delta\Phi=0.19\text{eV}$, para $\text{WS}_{\text{ES}}=\text{WS}_{\text{Ag}}$, e $\Delta\Phi=0.25\text{eV}$, para $\text{WS}_{\text{ES}}=\text{WS}_{\text{Cu}}$).

Como pode ser visto na Figura 5.44., o uso da equação (4.1) para WS_{ES} nos cálculos para o sistema $\text{Ag}_{(p)}\text{ES}_{(100-p)}/\text{Cu}(111)$ resultou em uma diminuição do mínimo da função de trabalho de $\Delta\Phi=0.29\text{eV}$ (i.e., a diferença entre os valores da função de trabalho entre $\text{Ag}_0\text{ES}_{100}$ e $\text{Ag}_{40}\text{ES}_{60}$) que é mais próximo do valor experimental ($\Delta\Phi=0.37\text{eV}$) do que os resultados utilizando-se com valores fixos de WS_{ES} ($\Delta\Phi=0.19\text{eV}$, para $\text{WS}_{\text{ES}}=\text{WS}_{\text{Ag}}$, e $\Delta\Phi=0.25\text{eV}$, para $\text{WS}_{\text{ES}}=\text{WS}_{\text{Cu}}$).

Ao contrário do caso com $\text{Ag}_{(p)}\text{Cu}_{(100-p)}/\text{Cu}(111)$, o uso da equação (4.1) no cálculo da função de trabalho para $\text{Ag}_{(p)}\text{ES}_{(100-p)}/\text{Cu}(111)$, melhorou a concordância entre os resultados teóricos e experimentais para as alterações da função de trabalho. Isto mostra que a rugosidade da superfície (simulada incluindo as ES na camada RA; ver Figura 3.1.) tem um papel importante nas alterações da função de trabalho durante o processo de deposição do metal.

Na curva experimental das alterações da função de trabalho (Figura 5.44.) pode-se observar que, a partir de aproximadamente 60% de Ag na superfície de cobre, o valor da função de trabalho não se altera mais (parece estar “saturada”). Este comportamento não foi observado nos resultados teóricos obtidos neste trabalho.

Na Figura 5.45., observa-se que os resultados utilizando as formas de E_{xc} de Vosko-Wilk-Nusair e von Barth-Hedin apresentam uma melhor concordância com os dados experimentais do que com a forma de Ceperley-Alder; entretanto, pode-se concluir que a forma do termo de energia de troca-correlação não influencia significativamente os resultados finais da alteração da função de trabalho.

De modo geral, os resultados das simulações das alterações da função de trabalho durante a deposição de Ag sobre a superfície de cobre foram aproximadamente 20% menores do que os observados experimentalmente.

6.2.2. Sistema Cs/Cu(111)

Simulações $\text{Cs}_{(p)}\text{Cu}_{(100-p)}/\text{Cu}(111)$

Os resultados para o sistema $\text{Cs}_{(p)}\text{Cu}_{(100-p)}/\text{Cu}(111)$ (Figura 5.46.) mostraram uma diminuição quase-linear com o aumento da concentração de átomos de Cs na liga, semelhante ao caso da liga de prata/cobre. Porém, a mudança do valor do raio de WS_{ES} nos cálculos gerou resultados com inclinações das retas bastante diferentes para os casos $\text{WS}_{\text{ES}}=\text{WS}_{\text{Cs}}$ e $\text{WS}_{\text{ES}}=\text{WS}_{\text{Cu}}$. Pode-se concluir que quanto maior o raio de WS dos elementos constituintes, mais importante é a escolha do valor apropriado do raio de WS_{ES} .

A diferença entre os valores da função de trabalho inicial ($\text{Cs}_0\text{Cu}_{100}$, i.e., cobre puro) e final ($\text{Cs}_{100}\text{Cu}_0$, i.e., césio puro) obtidos nas simulações foram: 2.00eV ($\text{WS}_{\text{ES}}=\text{WS}_{\text{Cs}}$) e 2.71eV ($\text{WS}_{\text{ES}}=\text{WS}_{\text{Cu}}$) (ver Figura 5.46.). Não existem na literatura dados experimentais para a função de trabalho de Cs(111) (somente o valor da função de trabalho para césio policristalino, $\Phi_{\text{Cs}(\text{polyc.})}=1.95\text{eV}$ [77], encontra-se disponível).

Porém, levando-se em consideração que a diferença entre os valores experimentais $\Phi_{\text{Cu}(\text{polyc.})} = 4.65\text{eV}$ e $\Phi_{\text{Cs}(\text{polyc.})} = 1.95\text{eV}$ é de 2.70eV , os resultados experimentais e teóricos seriam semelhantes. Os valores da função de trabalho absolutos dos elementos puros parecem ser subestimados nas simulações (comparando-se com os observados experimentalmente e os obtidos por outros grupos teóricos utilizando programas semelhantes [68]).

Semelhantemente ao caso de prata, quando foi utilizado o valor do raio de WS_{ES} de acordo com a equação (4.2), obteve-se um aumento (de 2.71 (no caso de $WS_{\text{ES}} = WS_{\text{Cu}}$) para 3.07eV) na diferença da função de trabalho entre os elementos puros (cobre, i.e., $\text{Cs}_0\text{Cu}_{100}$, e césio, i.e., $\text{Cs}_{100}\text{Cu}_0$) em relação aos casos com valores de WS_{ES} fixos. Como não há nenhuma mudança na rugosidade da superfície no sistema $\text{Cs}_{(p)}\text{Cu}_{(100-p)}/\text{Cu}(111)$, não é razoável assumir uma mudança do raio de WS_{ES} de acordo com a composição da camada aleatória (RA).

Simulações $\text{Cs}_{(p)}\text{ES}_{(100-p)}/\text{Cu}(111)$

Os valores da função de trabalho obtidas nas simulações do segundo grupo (i.e., $\text{Cs}_{(p)}\text{ES}_{(100-p)}/\text{Cu}(111)$) mostraram que, quando os ES foram incluídos na camada aleatória (RA), foi possível obter-se um comportamento semelhante trabalho às observadas experimentalmente [75] das alterações da função de. Como as superfícies das amostras obtidas depois da implantação têm características (rugosidade, estrutura cristalina, composição, etc.) diferentes das superfícies que sofreram deposição de átomos, não foi possível comparar diretamente os resultados obtidos com KPFM e nas simulações utilizando-se programas TB-LMTO-ASA (CPA).

Ao contrário do caso com prata, os diferentes valores do raio de WS_{ES} ($WS_{\text{ES}} = WS_{\text{Cs}}$ e $WS_{\text{ES}} = WS_{\text{Cu}}$) geraram diferenças relativamente grandes nos resultados com Cs (ver Figura 5.47.). Em ambos os casos, os valores calculados da função de trabalho exibem um mínimo, mas os valores de $\Delta\Phi$ são bastante diferente (1.79eV e 2.71eV respectivamente) e o valor mínimo ocorre para concentrações diferentes: $\text{Cs}_{60}\text{ES}_{40}$ (no caso $WS_{\text{ES}} = WS_{\text{Cu}}$) e $\text{Cs}_{40}\text{ES}_{60}$ (no caso $WS_{\text{ES}} = WS_{\text{Cs}}$). Comparando esses resultados com os dados experimentais, pode-se concluir que a diminuição da função de trabalho, obtida nas simulações para ambos os casos, foi menor do que observada em experimentos ($\Delta\Phi = 3.4\text{eV}$) e que a posição do mínimo da função de trabalho experimental (64% de Cs) é próxima para o caso $WS_{\text{ES}} = WS_{\text{Cu}}$, mas é subestimada para o caso $WS_{\text{ES}} = WS_{\text{Cs}}$. Os resultados das alterações da função de trabalho para esse sistema usando a equação (4.2) nas simulações mostram algumas melhorias comparado com os casos de valores fixos de WS_{ES} (ver Figura 5.47.): o mínimo da função de trabalho acontece a uma concentração ligeiramente diferente do que a observada experimentalmente e decréscimo da função de trabalho (diferença entre $\text{Cs}_0\text{ES}_{100}$ e $\text{Cs}_{50}\text{ES}_{50}$) foi de $\Delta\Phi = 2.78\text{eV}$.

Na Figura 5.48., observa-se que a forma do termo de energia de troca-correlação não influencia significativamente os resultados da alteração de função de trabalho.

De modo geral, os resultados das simulações das alterações da função de trabalho durante a deposição de Cs sobre a superfície de cobre foram aproximadamente 20% menores do que os observados experimentalmente.

7. Conclusões e Trabalhos Futuros

7.1. Conclusões

A implantação de íons nos substratos de cobre pode ser entendida da seguinte maneira: durante a implantação iônica, a superfície passa por mudanças radicais em termos de composição e estrutura. Bombardeando o substrato, os íons removem parte do material da superfície (inclusive a camada fina de óxido, que cresceu durante o período entre a preparação e a implantação dos substratos de cobre). Como o *sputtering yield*, Y , pode ser considerado constante durante o processo de implantação (i.e., a quantidade do material de superfície removido é uma função linear da dose implantada), quanto maior a dose implantada, o valor experimental de Y (obtido medindo-se o degrau entre a região implantada e a não implantada) pode ser estimado com mais precisão. Os valores calculados de Y , utilizando-se o modelo teórico apresentado neste trabalho, parecem subestimados em relação aos obtidos nas análises por KPFM; essa diferença entre os valores teóricos e os experimentais era esperada já que Y é muito sensível à energia de ligação, que, por sua vez, depende da rugosidade e da composição superficial. O processo de *sputtering* cria também um aumento na rugosidade da superfície (menor para a menor dose implantada, i.e., 1×10^{15} íons/cm², mas similar para as doses 3×10^{15} íons/cm² e 5×10^{15} íons/cm², indicando que depois de certa dose implantada, a rugosidade do substrato não é alterada significativamente.).

As concentrações de íons implantados de metais alcalinos (MA) detectadas nas análises de superfícies podem ser consideradas altas (tendo em vista as doses de implantação relativamente pequenas, da ordem de 10^{15} íons/cm²). Como a penetração e o posicionamento inicial dos íons implantados dentro do volume do substrato de cobre devem estar em acordo com os cálculos de SRIM, conclui-se que houve um processo de migração de íons na direção da superfície. Os íons implantados transferem uma grande energia à superfície dos substratos, destruindo a rede cristalina de cobre e possivelmente aquecendo a amostra. Através das vacâncias criadas, os íons que já se encontram dentro da amostra migram para superfície e agrupam-se nas interfaces de grãos de cobre criando a estrutura de “ilhas”. Os resultados de EBS e KPFM indicam que uma dose maior de íons não necessariamente gera uma concentração maior de íons implantados na primeira camada superficial. Já os resultados de AES e XPS, que também incluem a contribuição de algumas camadas mais profundas, mostram que esta redistribuição de íons implantados gera uma concentração superficial de MA relativamente alta que diminui rapidamente na direção do *bulk* das amostras. Essa característica de MA, de se concentrarem na superfície, devido ao processo de migração, mesmo para doses relativamente pequenas de íons implantados, pode ser interessante do ponto de vista de aplicações tecnológicas.

Durante a implantação iônica, as camadas superficiais são removidas constantemente pelo processo de *sputtering*. Portanto, somente uma parte da dose total dos íons MA foi efetivamente implantada. Como o processo de *sputtering* remove os íons na superfície da amostra de uma maneira progressiva (a amostra se aquece cada vez mais, provocando uma migração maior dos íons implantados na direção da superfície, que, por sua vez, aumenta a concentração superficial dos íons e conseqüentemente a sua remoção através do processo de *sputtering*), a diferença entre a dose efetiva e a dose implantada deve ser progressiva. Como uma massa atômica maior contribui para um

aquecimento e um processo de *sputtering* maior, parece razoável assumir que, para energias de aceleração parecidas, a dose efetiva implantada seria maior para o metal mais leve, justamente o que foi observado comparando-se os casos de implantação de K e Cs (para as doses implantadas de 1×10^{15} íons/cm², 3×10^{15} íons/cm² e 5×10^{15} íons/cm² as doses efetivas foram 1.0:2.7:3.4 para K e 1.0:1.4:1.7 para Cs). Os experimentos mostraram que um aquecimento externo das amostras (para temperaturas acima de 150°C) por um período curto (até 2h) provoca a contínua migração de MA na direção da superfície e gradativamente, todos os átomos evaporam das amostras.

Como as concentrações dos elementos contaminantes C, N, Cl e S dos substratos de cobre não implantados e implantados foram similares, nota-se que a única alteração na composição superficial, causada pelo processo de implantação iônica, foi a introdução de íons desejados nos filmes de cobre. Esta observação é importante, já que isto significa que as análises utilizando-se a técnica de KPFM, que fornece somente os valores das alterações da função de trabalho entre as regiões implantadas e as não implantadas (e não o valor de função de trabalho absoluto), são influenciadas principalmente pela presença dos íons desejados na superfície das regiões implantadas. Apesar de todas as incertezas que as estruturas observadas e discutidas no trabalho trazem para as medidas do potencial da superfície (estrutura policristalina do filme do substrato, presença de partículas de grafite, não uniformidade das regiões implantadas e oxidação das regiões não implantadas), observou-se claramente que mesmo pequenas doses de íons alcalinos nas regiões implantadas podem causar uma significativa diminuição da função de trabalho em relação às regiões não implantadas.

O valor da função de trabalho diminui ao longo da coluna da tabela periódica; portanto parece razoável obter-se a maior alteração da função de trabalho para o caso da implantação de Cs. Porém, como a função de trabalho é também influenciada pela concentração de metal alcalino na superfície, e a quantidade máxima de íon implantado é limitada pelo processo de *sputtering*, conclui-se que, mesmo implantando um íon com uma função de trabalho maior, pode-se obter um efeito maior de diminuição da função de trabalho de cobre.

Baseando-se na forma do pico de Cu, observado nas análises de XPS, concluiu-se que a forma do óxido nas amostras é Cu₂O. De um modo geral, para todos os substratos implantados com doses de íons de 1×10^{15} íons/cm², a quantidade de oxigênio detectada foi similar à do cobre não implantado; a quantidade de oxigênio aumenta com a dose implantada. Comparando esses resultados com os aumentos de rugosidades, obtidos nas análises por KPFM, das regiões implantadas em relação ao filme de cobre, pode-se concluir que a principal influência no aumento da oxidação é a estrutura topográfica das amostras. Porém, a presença de íons implantados nas superfícies de amostras, pode influenciar as etapas iniciais de oxidação por um processo de adsorção.

Pode-se concluir que, ao contrário do caso de implantação de MA, a concentração de íons não metálicos (O e Cl) gerou um aumento na função de trabalho de 300mV e 900mV, respectivamente. Outra diferença importante (em comparação com MA) é que a implantação de O e Cl parece aumentar com a profundidade até um certo nível, o que, por sua vez, indica que não houve um processo de migração significativo durante a implantação. Isto se deve provavelmente ao fato de que esses íons criam ligações com os elementos do substrato, óxido e cloreto de cobre, respectivamente.

As alterações da função de trabalho de dois casos distintos de deposição de metais (Ag e Cs) sobre cobre, foram simuladas com o modelo TB-LTMO-ASA (CPA) utilizando-se de valores diferentes para WS_{ES} . O efeito do raio de WS_{ES} , que é, em princípio, um artefato computacional, sobre o valor da função de trabalho do sistema, é normalmente interpretado como uma não confiabilidade dos modelos baseados nos conceitos de ASA. Porém, os resultados obtidos durante este trabalho indicam a existência de uma relação entre WS_{ES} e a rugosidade da superfície; portanto, o sentido físico de esferas vazias pode ser visto como uma “medida” da rugosidade superficial.

Apesar das limitações e restrições inerentes do modelo teórico, as funções de trabalho obtidas nas simulações estão em boa concordância com os resultados experimentais. A principal vantagem do modelo teórico utilizado neste projeto é a introdução, de uma maneira simples, da influência da rugosidade e da composição superficial sobre a função de trabalho. A relativa facilidade para obter-se os resultados teóricos torna esse conjunto de programa particularmente útil como guias teóricos para grupos de pesquisa experimentais. Entretanto, para cálculos mais precisos da estrutura eletrônica da superfície, modelos mais avançados devem ser utilizados.

Mesmo obtendo-se as alterações das funções de trabalho em concordância geral com os observados experimentalmente, as simulações utilizando-se dos programas TB-LMTO-ASA (CPA) apresentam resultados em termos de valores absolutos das funções de trabalho menores do que os esperados, não somente comparando-se com os dados experimentais, mas também em relação aos valores obtidos por outros grupos teóricos utilizando programas semelhantes.

Deve-se salientar que no caso de uma superfície que sofreu um processo de implantação iônica, o aumento na rugosidade superficial induzida pelo *sputtering* durante o processo de implantação, deve ser incluído nas simulações. Como essa rugosidade superficial não aumenta de forma linear durante o processo de *sputtering*, o processo de implantação iônica não é igual ao da deposição metálica; esse fato dificulta a comparação dos resultados teóricos calculados utilizando-se TB-LTMO-ASA (CPA) com os dados experimentais obtidos por KPFM.

7.2. Trabalhos Futuros

Como todas as amostras implantadas com MA apresentaram características similares (concentração de MA grande na superfície, diminuindo rapidamente na direção do *bulk* das amostras), para se estimar mais detalhadamente quanto um íon afeta a função de trabalho do material do substrato, os processos de migração de MA na direção da superfície durante o processo de implantação deveriam ser estudados. Uma análise complementar, de como a topografia influencia os valores de função de trabalho (determinados por KPFM) deveria ser realizada para distinguir as contribuições da composição e topografia de superfície.

Uma alternativa ao uso de metais alcalinos poderia ser o uso de alguns elementos do grupo de terras raras. Apesar de terem os valores de função de trabalho maiores em comparação com os MA (4.98eV, 3.66eV, 2.87eV, 2.59eV e 2.52eV para Be, Mg, Ca, Sr e Ba, respectivamente [77]), o fato de serem mais fáceis de serem manipulados (por exemplo, não são inflamáveis em contato com oxigênio) poderia torná-los interessantes do ponto de vista tecnológico.

Concluiu-se que os programas que foram utilizados neste trabalho, devem ser trocados por versões mais avançadas. Para futuros trabalhos, seria importante obterem-se os parâmetros adequados para simular elementos alcalinos mais leves (Li, Na, K).

Para simular as superfícies obtidas depois do processo de implantação iônica, deve-se desenvolver um modelo de superfície $M_{(p)}ES_{(r)}Cu_{(100-p-r)}/Cu(xyz)$, onde M representaria o metal implantado, p e r seriam os parâmetros que variam de 0 até 100, alterando-se assim a composição da liga aleatória de cobre e o metal, bem como a rugosidade da superfície, sendo que Cu(xyz) mostraria a orientação cristalina do substrato de cobre.

8. Bibliografia

- [1] R.N. Szente, AIP Conf. Proc. 345, 487 (1995)
- [2] G. Laroche, *Les plasma dans l'industrie*, ed. M. Orfeuill (Electricité de France, Electra, 1991)
- [3] P. Cowx, J. Goodwill, *Industrial Plasma Application in North America*, Sec. Int. Plasma Symp.: World Progress in Plasma Applications, Palo Alto, USA, February 1993
- [4] R.H. Fowler, L.W. Nordheim, Proc. Roy. Soc. Lond. Ser A 119, 173, 1928
- [5] C. Herring, M.H. Nichols, Rev. Mod. Phys. 21(2), 185 (1949)
- [6] E.L. Murphy, R.H. Good, Phys. Rev. 102(6), 1464 (1956)
- [7] R.N. Szente, R.J. Munz, M.G. Drouet, J. Phys. D: Appl. Phys. 27, 1443 (1994)
- [8] R.N. Szente, R.J. Munz, M.G. Drouet, Plasma Chem. Plasma Proc. 12(6), 327 (1992)
- [9] R.N. Szente, R.J. Munz, M.G. Drouet, Pure Appl. Chem. 64(5), 657 (1992)
- [10] R.N. Szente, *Erosion of Plasma Torch Electrodes*, Ph.D. Thesis, McGill University, Canada, 1990
- [11] R.N. Szente, R.J. Munz, M.G. Drouet, J. Phys. D: Appl. Phys. 25, 1193 (1990)
- [12] J.J. Cuomo, S.M. Rossnagel, H.R. Kaufman, *Perspective on the Past, Present and Future Uses of Ion Beam Technology in Handbook of Ion Beam Processing Technology* (Park Ridge- New Jersey, Noyes Publications, 1989)
- [13] M. Nastasi, J.W. Mayer, J.K. Hirvonen, *Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 1996)
- [14] B.L. Crowder, S.I. Tan, IBM Tech. Discl. Bull. 14, 198 (1971)
- [15] X.Q. Zhao, Y.F. Han, B.X. Liu, J. Appl. Phys. 90(3), 1638 (2001)
- [16] D.K. Sood, G. Dearnaley, J. Vac. Sci. Technol. 12, 463 (1975)
- [17] H.M. Naguib, R.J. Krieglner, J.A. Davies, J.B. Mitchell, J. Vac. Sci. Technol. 13(1), 396 (1976)
- [18] J.R. Morris, R.A. Collins, G. Dearnaley, J. Phys. F: Metal Phys. 8(6), 1333 (1978)
- [19] D.C. Kothari, L. Guzman, S. Girardi, A. Tomasi, S. Gialanella, P.M. Raole, P.D. Prabhawalkar, Mater. Sci. Eng. A 116, 135 (1989)
- [20] P.J. Ratcliffe, R.A. Collins, Phys. Stat. Sol. A 78, 547 (1983)
- [21] H.M. Rosenberg, *The Solid State* (Clarendon Press, Oxford, 1975)
- [22] A. Kiejna, Surf. Sci. 178, 349 (1986)
- [23] R. Smoluchowski, Phys. Rev. 60, 661 (1941)
- [24] J. Topping, Proc. R. Soc. London A 144, 67 (1927)
- [25] A. Spitzer, H. Lüth, Surf. Sci. 120, 376 (1982)
- [26] H.P. Bonzel, A.M. Bradshaw, G. Ertl, *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption*, Material Science Monographs 57 (Elsevier, Amsterdam, 1989)
- [27] R.D. Diehl, R. McGrath, J. Phys.: Condensed Matter 9, 951 (1997)
- [28] G.E. Rhead, Appl. Surf. Sci. 47, 35 (1991)
- [29] H. Solnick- Legg, K.O. Legg, *Ion Beam-Based Techniques for Surface Modification in Surface Modification Technologies*, ed. T.S. Sudarshan (New York, Marcel Dekker Inc., 1989)
- [30] E. Rimini, *Ion Implantation: Basics to Device Fabrication* (Kluwer Academic, Boston, 1995)
- [31] J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff, Mat. Fys. Medd. Dan Vid. Selsk. 36(10) (1968)
- [32] H. Goldstein, *Classical Mechanics* (Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Mass, 1959)

- [33] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon Press, Inc., New York, 1985)
- [34] P. Sigmund, *Sputtering by Particle Bombardment I: Physical Sputtering of Single Element Solids*, eds. R. Behrisch, Topics in Applied Physics Vol. 47 (Springer-Verlag, Berlin, 1981)
- [35] R.S. Averback, J. Nucl. Mater. 108/109, 33 (1982)
- [36] S.N. Magonov, Appl. Spectr. Rev. 28(1-2), 1 (1993)
- [37] G. Binnig, C.F. Quate, Gerber, Ch. Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986)
- [38] G.M. McClelland, R. Erlandsson, S. Chiang, Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation 6, Plenum : New York, 1987
- [39] O. Marti, H.O. Ribi, B. Drake, T.R. Albrecht, C.F. Quate, P.K. Hansma, Science 50, 239 (1988)
- [40] C.J. Roberts, P.M. Williams, M.C. Davies, D.E. Jackson, S.J.B. Tendler, *Atomic force microscopy and scanning tunnelling microscopy: refining techniques for studying biomolecules*, Trends in Biotechnology Vol. 12. (Elsevier Science Ltd, 1994)
- [41] Kelvin, Phil. Mag. 46, 82 (1898)
- [42] J.M.R. Weaver, D.W. Abraham, J. Vac. Sci.&Technol. B 9, 1559 (1991)
- [43] H.O. Jacobs, P. Leuchtmann, O.J. Homan, A. Stemmer, J. Appl. Phys. 84(3), 1168 (1998)
- [44] M. Nonnenmacher, M.P. O'Boyle, H.K. Wickramasinghe, Appl. Phys. Lett. 58(25), 2921 (1991)
- [45] D.P. Woodruff, T.A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994)
- [46] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry* (Academic Press, New York, 1978)
- [47] J.R. Cameron, Phys. Rev. 90(5), 839 (1953)
- [48] J.A. Leavitt, L.C. McIntyre Jr., M.D. Ashbaugh, J.G. Oder, Z. Lin, B. Dezfouly-Arjomandy, Nucl. Instr. Meth. B 44, 260 (1990)
- [49] Z.L. Wang, J.F.M. Westendorp, F.W. Saris, Nucl. Instr. Meth. 211, 193 (1983)
- [50] P. Berning, R.E. Benenson, Nucl. Instr. Meth. B 36, 335 (1989)
- [51] S.H. Sie, D.R. McKensie, G.B. Smith, C.G. Ryan, Nucl. Instr. Meth. B 15, 525 (1986)
- [52] J. Korringa, Physica (Wtrecht) 13, 392 (1947)
- [53] W. Kohn, J. Rostocker, Phys. Rev. 94, 1111 (1954)
- [54] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 151 (1937)
- [55] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, 1976)
- [56] O.K. Andersen, Solid State Commun. 13, 133 (1973)
- [57] O.K. Andersen, O. Jepsen, D. Glötzel, *Highlights of Condensed Matter Theory*, eds. F. Bassani, F. Funi, M.P. Tosi (North Holland, Amsterdam, 1985)
- [58] O.K. Andersen, O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. 53, 2571 (1984)
- [59] O.K. Andersen, *The Electronic Structure of Complex Systems*, eds. Phariseau, W.M. Temmerman (Plenum Pubis. Corp., 1984)
- [60] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927)
- [61] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- [62] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- [63] J. Perdew, *Electronic Structure of Solids*, eds. P. Ziesche, H. Eschrig (Academic Verlag, Berlin, 1991)
- [64] J.D. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992)

- [65] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980)
- [66] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980)
- [67] U. Von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 5, 1629 (1972)
- [68] I. Turek, V. Drchal, J. Kudrnovský, M. Šob, P. Weinberger, *Electronic Structure of Disordered Alloys, Surfaces and Interfaces* (Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, 1997)
- [69] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (John Wiley & Sons, New York, 1975)
- [70] H.L. Skriver, N.M. Rosengaard, *Phys. Rev. B* 43, 9538 (1991)
- [71] J. Kudrnovsky, I. Turek, V. Drchal, P. Weinberger, N.E. Christensen, S.E. Bose, *Phys. Rev. B* 46, 4222 (1992)
- [72] S. Mroz, B. Stachnik, *Acta Phys. Pol. A* 81(2), 233 (1992)
- [73] M. Naparty, A. Dittmar-Wituski, J. Skonieczny, *Surf. Phys.* 6, 47 (1989)
- [74] W. Wallauer, Th. Fauster, *Surf. Sci.* 331-333, 731 (1995)
- [75] S.Å. Lindgren, L. Walldén, *Solid St. Comm.* 25(1), 13 (1978)
- [76] J. Cousty, R. Riwan, P. Soukiasian, *Surf. Sci.* 152/153, 297 (1985)
- [77] *CRC Handbook*, 78th edition, 1997-1998
- [78] I. Jankov, *Implantação Iônica Controlada para Eletrodos de Tochas de Plasma*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Brasil, 2000
- [79] M. Aldén, S. Mirbt, H.L. Skriver, N.M. Rosengaard, B. Johansson, *Phys. Rev. B* 46, 6303 (1992)
- [80] L.R. Doolittle, *Nucl. Instr. Meth. B* 9, 344 (1985)
- [81] A.R. Krauss, O. Auciello, A. Uritani, M. Valentine, M. Mendelsohn, D.M. Gruen, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 27, 209 (1987)
- [82] A. Spitzer, H. Lüth, *Surf. Sci.* 118, 121 (1982)
- [83] K. Bange, D.E. Grider, T.E. Madey, J.K. Sass, *Surf. Sci.* 136, 38 (1984)
- [84] O. Benka, J. Pürstinger, A. Koyama, *Phys. Rev. A* 58(4), 2978 (1998)
- [85] C.A. Papageorgopoulos, *Phys. Rev. B* 25(6), 3740 (1982)
- [86] S.Å. Lindgren, L. Walldén, *Phys. Rev. B* 22(12), 5967 (1980)
- [87] S. Mizuno, H. Tochihara, T. Kadowaki, H. Minagawa, K. Hayakawa, I. Toyoshima, C. Oshima, *Surf. Sci.* 264, 103 (1992)
- [88] H. Tochihara, S. Mizuno, *Surf. Sci.* 357/358, 10 (1996) and the references therein
- [89] S. Mizuno, H. Tochihara, T. Kawamura, *Phys. Rev. B* 50(23), 17540 (1994)
- [90] D. Tang, D. McIlroy, X. Shi, C. Su, D. Heskett, *Surf. Sci. Lett.* 255, L497 (1991)
- [91] S.Å. Lindgren, L. Walldén, *Solid St. Comm.* 34(8), 671 (1980)
- [92] N. Fischer, S. Schuppler, R. Fischer, Th. Fauster, W. Steinmann, *Phys. Rev. B* 43(18), 14722 (1991)
- [93] R. Dudde, L.S.O. Johansson, B. Reihl, *Phys. Rev. B* 44(3), 1198 (1991)
- [94] X. Shi, D. Tang, D. Heskett, K.-D. Tsuei, H. Ishida, Y. Morikawa, K. Terakura, *Phys. Rev. B* 47(7), 4014 (1993)
- [95] N. Fischer, S. Schuppler, Th. Fauster, W. Steinmann, *Surf. Sci.* 314, 89 (1994)
- [96] C. Su, X. Shi, D. Tang, D. Heskett, K.-D. Tsuei, *Phys. Rev. B* 48(16), 12146 (1993)
- [97] C. Schwab, G. Meister, A. Goldmann, E. Bertel, *Surf. Sci.* 469, 93 (2000)
- [98] L. Walldén, *Surf. Sci.* 134, L513 (1983)
- [99] P. Fouquet, G. Witte, *Phys. Rev. Lett.* 83(2), 360 (1999)
- [100] W.C. Fan, A. Ignatiev, *Phys. Rev. B* 37, 5274 (1988)
- [101] R. Dudde, K.H. Frank, B. Reihl, *Phys. Rev. B* 41(8), 4897 (1990)
- [102] G. Wang, H.-Y. Li, Y.-B. Xu, Wuli Xuebao, *Acta Phys. Sin.* 39(12), 1989 (1990)
- [103] N. Fischer, S. Schuppler, R. Fischer, Th. Fauster, W. Steinmann, *Phys. Rev. B* 47(8), 4705 (1993)

- [104] S. Hadenfeldt, C. Benndorf, Surf. Sci. 331-333, 110 (1995)
- [105] H.-Y. Li, Li Zhu, Y.-B. Xu, Appl. Surf. Sci. 126, 342 (1998)
- [106] I.A. Bönicke, F. Thieme, W. Kirstein, Surf. Sci. 395, 138 (1998)
- [107] B. Woratschek, W. Sesselmann, J. Küppers, G. Ertl, H. Haberland, Phys. Rev. Lett. 55(11), 1231 (1985)
- [108] E.V. Thomsen, B. Jørgensen, J. Onsgaard, Surf. Sci. 304, 85 (1994)
- [109] S.V. Christensen, J. Nerlov, P.J. Godowski, J. Onsgaard, J. Chem Phys. 104(23), 9613 (1996)
- [110] T. Aruga, H. Tochihara, Y. Murata, Phys. Rev. B 34(12), 8237 (1986)
- [111] T. Aruga, H. Tochihara, Y. Murata, Surf. Sci. 158, 490 (1985)
- [112] L.H. Dubois, B.R. Zegarski, H.S. Luftman, J. Chem. Phys. 87(2), 1367 (1987)
- [113] G.A. Kimmel, D.M. Goodstein, Z.H. Levine, B.H. Cooper, Phys. Rev. B 43(12), 9403 (1991)
- [114] C. Argile, G.E. Rhead, Surf. Sci. 279, 244 (1992)
- [115] H. Schief, Diploma Thesis, University Göttingen, Göttingen, 1990; os valores apresentados na Tabela A.1. foram adquiridos do gráfico $\Phi(\theta)$ para o sistema Rb/Cu(100) relatado em: P. Senet, J.P. Toennies, G. Witte, Chem. Phys. Lett. 299, 389 (1999)
- [116] W.D. Clendening, J.A. Rodriguez, J.M. Campbell, C.T. Campbell, Surf. Sci. 216, 429 (1989)
- [117] W.C. Fan, A. Ignatiev, Phys. Rev. B 38(1), 366 (1988)
- [118] D. Lackey, J. Schott, B. Straehler, J.K. Sass, J. Chem Phys. 91(2), 1365 (1989)
- [119] S.Å. Lindgren, L. Walldén, J. Rundgren, P. Westrin, J. Neve, Phys. Rev. B 28(12), 6707 (1983)
- [120] C.A. Papageorgopoulos, Solid St. Comm. 27(11), 1069 (1978)
- [121] A.R. Koymen, K.H. Lee, D. Mehl, A. Weiss, K.O. Jensen, Phys. Rev. Lett. 68(15), 2378 (1992)
- [122] D.A. Arena, F.G. Curti, R.A. Bartynski, Phys. Rev. B 56(23), 15404 (1997)
- [123] P.J. Goddard, R.M. Lambert, Surf. Sci. 67, 180 (1977)

Apêndice A

Apêndice A- Deposição de Impurezas em Cobre- Revisão Bibliográfica

Neste capítulo está apresentado um resumo dos resultados experimentais, encontrados na literatura, de deposição de vários elementos (escolheram-se os mesmos utilizadas nas implantações iônicas realizadas durante o trabalho apresentado aqui) em superfícies de cobre monocristalino, bem como os valores de função de trabalho de metais alcalinos puros. Acredita-se que o estudo de absorção de impurezas nas superfícies metálicas possibilita entender melhor as alterações de função de trabalho (em relação à amostra de cobre puro) causadas pela implantação, bem como os mecanismos envolvidos em processos de oxidação das amostras de cobre.

A.1. Metais Alcalinos em Cobre

O comportamento do sistema MA/Cu foi apresentado com mais detalhes na seção 2.1.3. e aqui, será somente brevemente abordado. A forma típica do gráfico das alterações da função de trabalho em função da cobertura, $\Phi(\theta)$, para sistema MA/Cu pode ser visto na Figura A.1., onde θ_{\min} é a cobertura em qual ocorre o mínimo da função de trabalho, Φ_{\min} , e a θ_{ML} é a cobertura da monocamada (ML). Φ_{sat} é o valor de saturação, próximo do valor da função de trabalho de MA *bulk*.

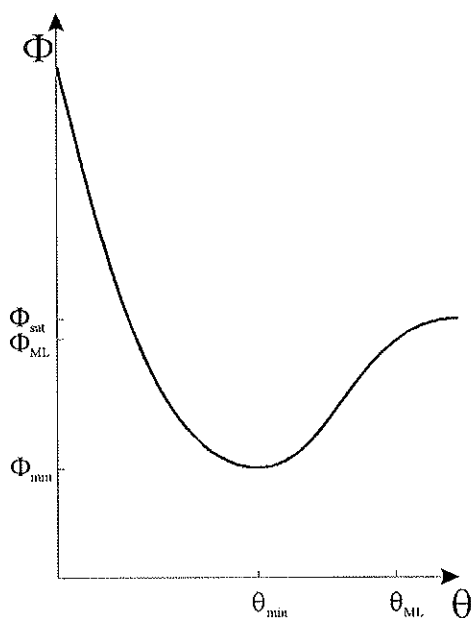


Fig.A.1. Gráfico típico da função de trabalho do sistema MA/Cu vs. cobertura de MA

Na Tabela A.1., os dados para MA depositados em cobre com diferentes orientações monocristalinas estão mostrados, expressados como $\Delta\Phi_{\min}=\Phi_{\text{Cu}}-\Phi_{\min}$, $\Delta\Phi_{ML}=\Phi_{\text{Cu}}-\Phi_{ML}$, $\Delta\Phi_{\text{sat}}=\Phi_{\text{Cu}}-\Phi_{\text{sat}}$, onde Φ_{Cu} representa a função de trabalho da face cristalina utilizada no ensaio respectivo (para funções de trabalho de elementos puros ver Tabela A.2.; os resultados correspondem aos publicados na Ref.77.). Algumas publicações mostram o gráfico $\Phi(\theta)$ inteiro (ou pelo menos para $\theta<\theta_{ML}$), o que possibilitou determinar os parâmetros da Tabela A.1., mesmo não sendo mencionados de forma explícita no texto (nestes casos, estes valores aproximados são indicados com $\approx(\text{valor})$). A temperatura na qual foram realizados os experimentos é também incluída no resumo abaixo (quando foi possível obtê-la de resultados publicados).

Na maioria dos experimentos, os valores de θ foram determinados em acordo com a aparência de certa estrutura ordenada superficial quando a camada de MA foi depositada em cobre (esta estrutura é relacionada ou com a ML completa, ou com uma fração de ML). Um cuidado especial precisa ser tomado quando comparar os resultados de grupos de pesquisa diferentes, pois nem todos utilizaram a mesma estrutura para definir ML. Na Tabela A.1., para cada sistema, se houver, as referencias para artigos relatando as estruturas ordenadas superficiais estão indicadas.

Tabela A.1. Resumo de experimentos de MA depositados em Cu encontrados na literatura

MA	Substrato	Estudo de $\Phi(\theta)$	$\Delta\Phi_{\min}$	θ_{\min}	$\Delta\Phi_{ML}$	θ_{ML}	$\Delta\Phi_{sat}$	Gráfico $\Phi(\theta)$	T [K]	Estrutura Superficial
Li	Cu(001)	[87]	2.3	0.3	----	0.5	----	----	300	[88]
		[89]	2.1	0.5	1.7	0.8	----	SIM	180	
Na	Cu(111)	[90]	2.4 (2.6) ^a	$\approx 0.22^b$	≈ 1.8	0.44	≈ 2.0	SIM	Ambiente	[90]
		[91]	2.7	----	----	----	2.2	----	----	
		[86]	≈ 2.7	≈ 0.12	≈ 2.1	≈ 0.5	----	SIM	Ambiente	
		[92]	----	----	2.17	----	----	----	----	
		[93]	2.3	≈ 0.10	----	----	----	----	----	
		[94]	2.75	≈ 0.2	2.25	0.44	≈ 2.3	SIM	Ambiente	
		[95]	2.75	≈ 0.18	≈ 2.2	0.44	≈ 2.4	SIM	----	
		[95]	2.75	≈ 0.18	≈ 2.2	0.44	≈ 2.4	SIM	----	
	Cu(110)	[96]	2.15	0.55ML ^c	1.9	----	≈ 1.85	SIM	Ambiente	[96]
		[97]	≈ 2.4	$\approx 0.5ML^c$	≈ 2.1	----	----	SIM	100	
		[97]	≈ 2.25	$\approx 0.5ML^c$	≈ 2.1	----	----	SIM	300	
	Cu(100)	[89]	2.5	≈ 0.2	2.15	0.5	----	SIM	180	[89]
		[98]	≈ 2.2	----	----	----	≈ 1.75	SIM	100	
[99]		≈ 1.9	≈ 0.27	≈ 1.5	0.5	----	SIM	120		
K	Cu(111)	[95]	3.24	----	----	----	----	----	----	[100]
		[101]	≈ 3.0	----	----	----	≈ 2.5	SIM	----	
		[102]	3.14	0.18	----	----	----	----	----	
		[103]	----	----	2.68	----	----	----	----	
		[104]	3.2	0.19	≈ 2.3	0.38	2.5	SIM	90-100	
		[105]	≈ 3.05	0.18	≈ 2.5	0.38	≈ 2.5	SIM	Ambiente	
	Cu(332) ^d	[106]	2.9	----	≈ 2.75	----	≈ 2.3	SIM	95	[106]
	Cu(110)	[107]	3.1	0.25	≈ 2.6	0.52	≈ 2.4	SIM	----	----
		[108]	≈ 2.8	----	≈ 2.4	----	----	SIM	110	
		[109]	2.9	≈ 0.17	≈ 2.5	0.34	----	SIM	<118	
	Cu(100)	[110]	≈ 3.0	0.18	≈ 2.5	0.37	----	SIM	330	[111]
		[112]	3.7	≈ 0.14	≈ 2.5	0.37	----	SIM	120	
		[113]	≈ 3.0	0.14	≈ 2.2	0.37	----	SIM	330-370	
		[114]	≈ 2.8	----	≈ 2.25	----	≈ 1.9	SIM	Ambiente	
Rb	Cu(100)	[115]	≈ 2.85	≈ 0.15	≈ 2.5	0.29	----	SIM	----	----
Cs	Cu(111)	[75]	3.4	≈ 0.14	≈ 3.0	0.25	----	SIM	Ambiente	[76]
		[116]	3.1	----	2.36	0.48	----	----	110	[117]
	Cu(100)	[118]	≈ 3.2	≈ 0.26	≈ 2.6	0.4	----	SIM	110-130	[119]
		[99]	≈ 2.9	≈ 0.14	≈ 2.5	0.27	----	SIM	120	
		[120]	2.94	0.135	2.52	0.27	≈ 2.5	SIM	Ambiente	
		[121]	≈ 3.05	≈ 0.09	≈ 2.9	0.14	----	SIM	163	
		[121]	≈ 2.95	≈ 0.08	≈ 2.7	0.14	----	SIM	303	
[122]	≈ 3.1	≈ 0.14	≈ 2.6	0.27	----	SIM	Ambiente			

^a os autores utilizaram dois critérios diferentes para *cut-off* de elétrons;

^b este mínimo não é bem definido e θ_{\min} varia de 0.18 até 0.25;

^c como nenhuma estrutura ordenada não foi observada, para a densidade de Na para ML o valor 8.4×10^{14} at/cm² foi usado;

^d utilizando-se a nomenclatura de Van Hove, esta superfície é definida como (332)= $2_4(111)+1_1(110)$.

Tabela A.2. Função de trabalho para elementos puros (da Ref.77.)

Elemento	Face cristalina	Função de trabalho [eV]
Li	policristalino	2.93
Na	policristalino	2.36
K	policristalino	2.29
Rb	policristalino	2.26
Cs	policristalino	1.95
Cu	policristalino	4.65
	(100)	5.10
	(110)	4.48
	(111)	4.94

A.2. Adsorção de Oxigênio e Cloro em Cobre

Como uma molécula influencia a função de trabalho do substrato, varia de um sistema para o outro. Para o caso de adsorção de oxigênio e cloro nas superfícies de cobre puro, a função de trabalho aumenta (e depois uma certa exposição ao gás, se satura), devido a formação de dipolo com o polo negativo na direção do vácuo.

Para o sistema $O_2/Cu(100)$, o aumento da função de trabalho (definido para o valor de saturação) em relação a de cobre puro, $\Delta\Phi$, é 0.28eV [82]. Porém, para $O_2/Cu(110)$, $\Delta\Phi$ varia de 0.26eV [82] até 0.37eV [83]. Já no caso de deposição de oxigênio sobre o filme de cobre policristalino o $\Delta\Phi$ foi 0.23eV [84].

Para o caso de Cl, comportamento similar ao caso de oxigênio depositado em cobre puro foi observado, mas com um aumento na função de trabalho maior; no sistema $Cl_2/Cu(111)$, o aumento observado foi de 1.2eV [123].

Apêndice B

Apêndice B- Preparação de Substratos de Cobre

Nesta seção, encontra-se uma descrição dos processos de preparação dos substratos de cobre (cobre policristalino e filmes finos de cobre). Os testes preliminares para determinar as condições de deposição para substratos de filmes finos de cobre, com a técnica de *Electron-Beam*, para serem utilizados no trabalho de doutorado nos experimentos de implantação iônica, estão também apresentados neste ítem.

B.1. Substratos de Cobre Policristalino

Os substratos de cobre policristalino foram usinados com 10mm de diâmetro e 1mm de espessura. O polimento dos substratos foi realizado em duas etapas: primeiro, usando-se lixas de várias rugosidades e depois utilizando-se pastas de diamantes (fabr. *KG Sorensen*) com diferentes granulometrias (de 6 μ m, 3 μ m e 1 μ m sucessivamente). Para se ter um melhor controle da uniformidade do polimento, os substratos foram embutidos em um porta-amostra de baquelite. Depois desse processo de polimento, o porta-amostra foi removido sem causar danos (riscos) na superfície do cobre. Após o polimento, os substratos foram imersos em várias soluções (à temperatura ambiente), tais como acetona, isopropanol e água destilada, para que a gordura e impurezas existentes pudessem ser retiradas. Os substratos foram posteriormente secos em uma corrente de ar. Para maiores detalhes ver a dissertação de Mestrado [78].

As medidas da rugosidade de superfície foram realizadas no equipamento *NanoScope IIIA- Digital Instruments* do Laboratório de Filmes Finos (LFF), IF-USP. Na Figura B.1., pode-se observar que a maior diferença na topografia foi de aproximadamente 300nm.

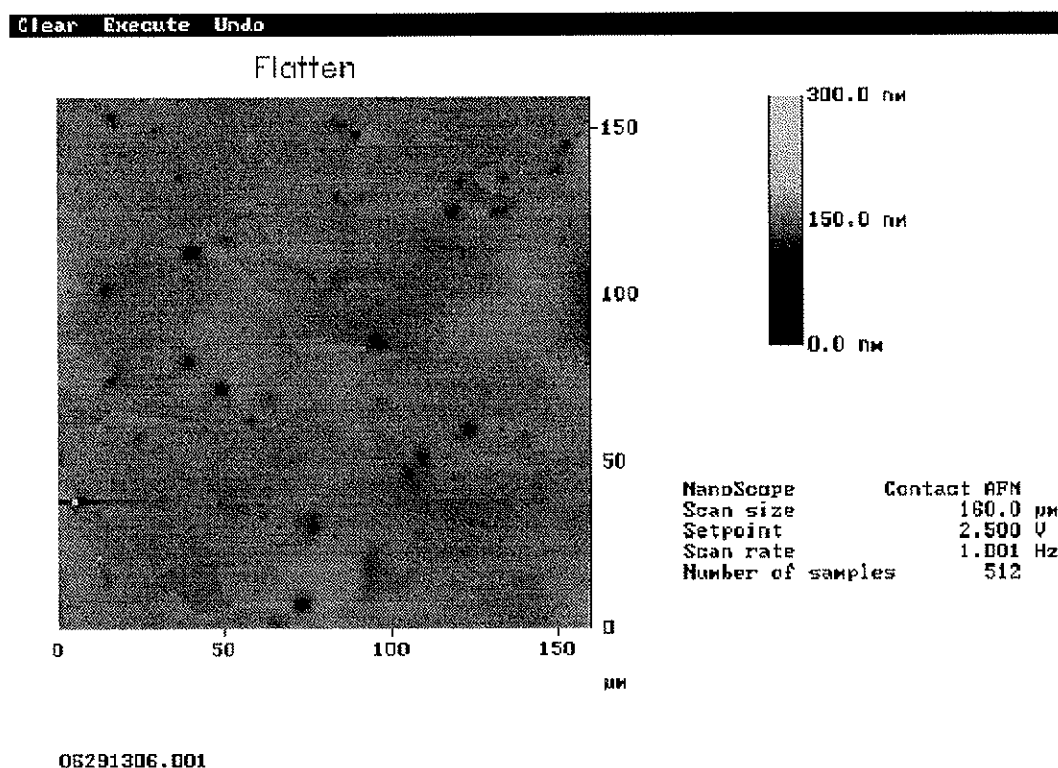


Fig.B.1. Superfície de cobre policristalino (imagem obtida por AFM)

Deve se salientar que o procedimento descrito neste parágrafo foi utilizado no trabalho de Mestrado e apenas nos testes preliminares do trabalho de doutorado, já que o outro tipo de substrato (filmes finos de cobre) apresentou propriedades melhores (ver ítem B.3.).

B.2. Testes Preliminares para Deposição de Filmes de Cobre

Antes de preparar os substratos utilizados nos experimentos de implantação iônica, foram conduzidos os testes de como a taxa de deposição de cobre influencia a estrutura cristalina e rugosidade da superfície do filme; os resultados estão apresentados a seguir. As análises da estrutura cristalina foram realizadas no equipamento de XrD no LCr-IF-USP. As medidas da rugosidade de superfície foram conduzidas no LFF-IF-USP.

Os filmes de cobre foram depositados sobre as lâminas de silício; entretanto as lâminas de silício necessitaram ser limpas antes da deposição de cobre. Essas etapas de limpeza, de amostras (25x25mm²) incluíram:

- 15 minutos banho em H₂SO₄ e H₂O₂ (proporção 3:1), temperatura de 105°C;
- 10 minutos lavagem em água corrente;
- 5 minutos lavagem em água deionizada filtrada com *Millipore Milli-Q Plus* (água com a resistividade de 18.2MΩcm);
- 15 minutos banho em H₂O, NH₄OH e H₂O₂ (proporção 5:1:1) em temperatura de até 75°C;
- 10 minutos lavagem em água corrente;
- 5 minutos lavagem em água deionizada filtrada com *Millipore Milli-Q Plus*;
- 15 segundos banho em NH₄F (40%) e HF (49%) (proporção 25:4) *BOE[®] Etchant*;
- 15 minutos lavagem em água corrente;
- 15 minutos banho em H₂O, H₂O₂ e HCl (proporção 6:1:1) à temperatura de 80°C;
- 10 minutos lavagem em água deionizada filtrada com *Millipore Milli-Q Plus*; secagem com jato de N₂.

Nos testes preliminares, duas taxas diferentes de deposição de cobre foram utilizadas, 3Å/s e 6Å/s (valores médios), obtendo-se assim dois tipos de amostras. Em ambos os casos, a mesma espessura de filme foi depositada. Na Tabela B.1. estão apresentados as condições experimentais de deposição dos filmes de cobre. As espessuras dos filmes de cobre foram estimados utilizando-se um oscilador de cristal de quartzo.

Tabela B.1. Condições experimentais de deposição dos filmes de cobre para testes preliminares

Pressão [mbar] (antes da deposição)	Pressão [mbar] (durante a deposição)	Corrente [mA]	Taxa de deposição [Å/s]	Espessura do filme de cobre [Å]
1.8x10 ⁻⁶	4.0x10 ⁻⁶	110	2.8-3.2	1000
1.5x10 ⁻⁷	3.5x10 ⁻⁶	135	5.8-6.1	1000

As análises de XrD dos filmes de cobre foram conduzidas para ambos os casos de taxa de deposição (ver Figura B.2.) para determinar a cristalinidade de substratos.

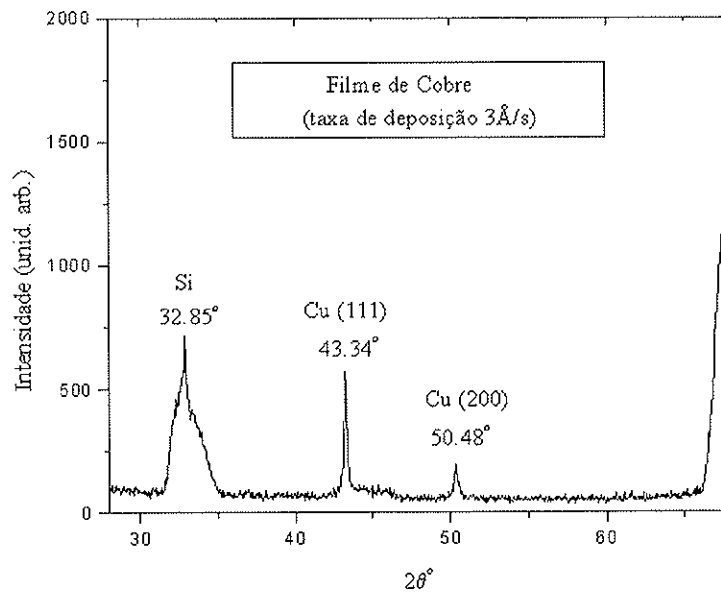


Fig.B.2a. Taxa de deposição 3Å/s

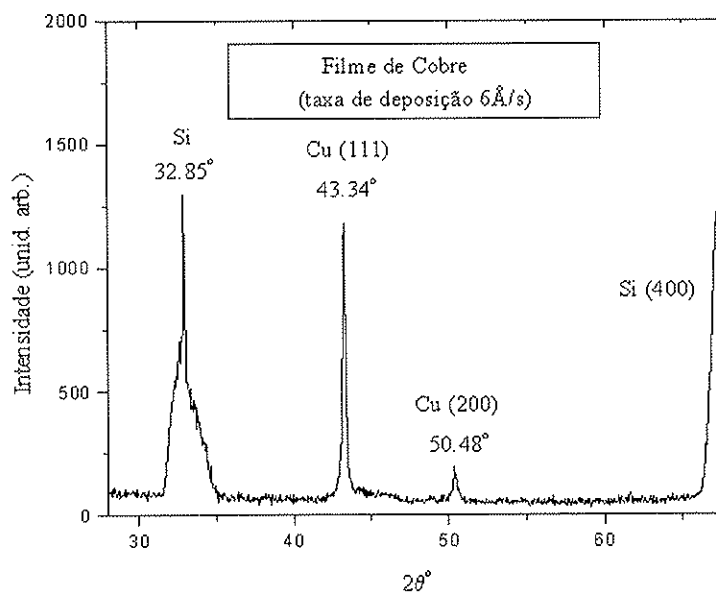


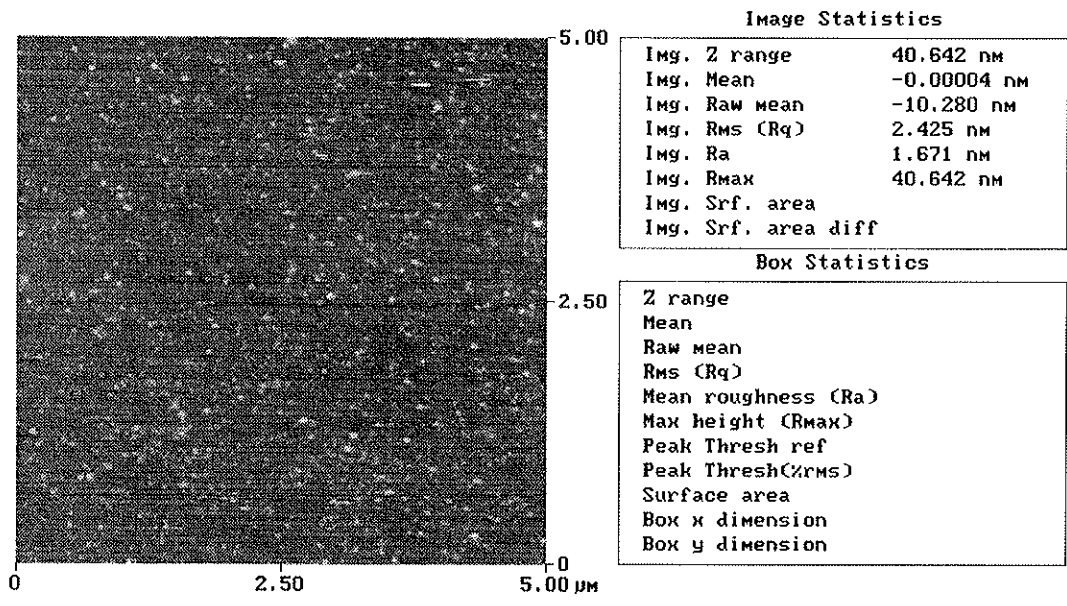
Fig.B.2b. Taxa de deposição 6Å/s
Fig.B.2. Análise XrD do filme de cobre

Como os dois tipos de filme tiveram a mesma espessura, as diferenças em altura dos picos de cobre nas Figuras B.2a. e B.2b. podiam ser interpretados como diferenças nas estruturas cristalinas. O filme criado com a taxa de deposição menor (3Å/s) parecia ter uma estrutura mais amorfa.

As análises das superfícies das amostras obtidas com as diferentes taxas de deposição foram realizadas em termos de rugosidade (Figuras B.3.). Comparando os resultados, pode ser visto que a taxa de deposição mais lenta cria a superfície mais rugosa (o valor de RMS é 2.425nm e 1.519nm, respectivamente).

Peak Surface Area Summit Zero Crossing Stopband Execute Clear

Roughness Analysis



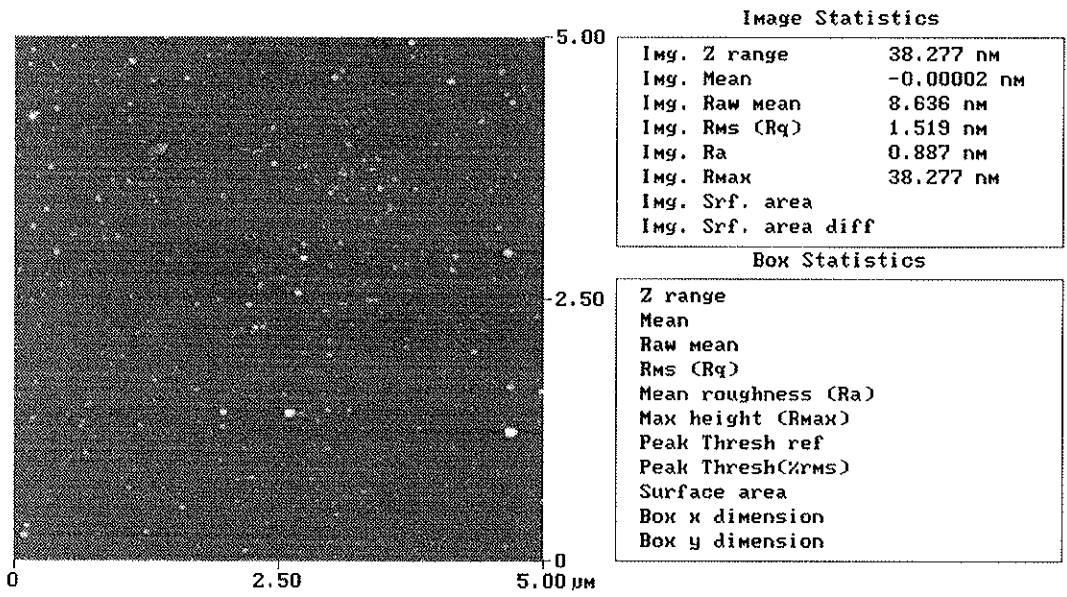
06131055.001

Peak off Area off Summit off Zero Cross off

Fig.B.3a. Taxa de deposição 3Å/s

Peak Surface Area Summit Zero Crossing Stopband Execute Clear

Roughness Analysis



06131119.001

Peak off Area off Summit off Zero Cross off

Fig.B.3b. Taxa de deposição 6Å/s

Fig.B.3. Análise da rugosidade do filme de cobre

Como os filmes com a taxa de deposição de 6Å/s apresentaram uma rugosidade menor e também uma estrutura cristalina mais similar ao cobre policristalino *bulk*, utilizado nos catodos de tochas de

plasma, escolheu-se essa taxa de deposição para os substratos a serem utilizados no processo de implantação iônica.

A posição de amostra no porta-substrato do equipamento de *Electron-Beam* influencia a espessura do filme de cobre depositada. Para determinar esta distribuição, um teste foi realizado, analisando as espessuras com o perfilômetro *Alpha Step 2000* para um lote de lâminas de silício (ver as condições experimentais na Tabela B.2.).

Tabela B.2. Condições experimentais para testes de distribuição de espessura de deposição filmes de cobre

Pressão [mbar] (antes da deposição)	Pressão [mbar] (durante a deposição)	Corrente [mA]	Taxa de deposição [Å/s]	Espessura do filme de cobre [Å]
19.7×10^{-7}	2.4×10^{-6}	110	5.8-6.3	2000

Os resultados da variação de espessura são mostrados na Figura B.4. Observou-se uma desvio de aproximadamente $\pm 800 \text{Å}$ de valores de perfilometria (considerados mais precisos) em relação ao valor estimado com um oscilador de cristal de quartzo (2000Å).

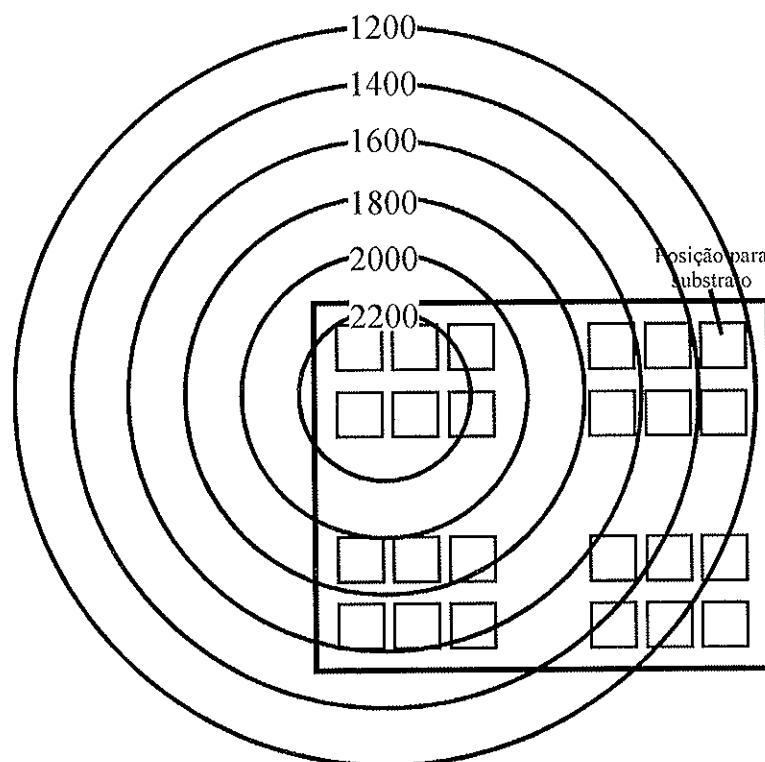


Fig.B.4. Distribuição de espessura de filme no potra-substrato

Os cadinhos normalmente utilizados no equipamento do *Electron-Beam* (ver seção 4.1.) são do tipo *Balzers BD 481650-T*. Para os ensaios realizados neste trabalho, cadinhos de grafite com as mesmas dimensões foram usinados no LME-EP-USP (ver Figura B.5.). As amostras produzidas com o último apresentaram uma contaminação elevada de carbono (ver os resultados de AES da amostra Cu1, no capítulo 5.1.).

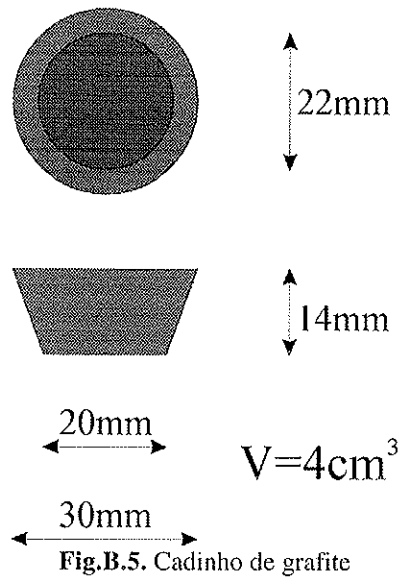


Fig.B.5. Cadinho de grafite

B.3. Comparação das Propriedades de Substratos

Comparando os resultados de estrutura topográfica do cobre policristalino e dos filmes finos de cobre (ver Figuras B.1. e B.3.), concluiu-se que os filmes finos de cobre apresentam resultados melhores, i.e., superfície mais lisa que os com cobre policristalino. Outra vantagem dos substratos de filmes finos de cobre é que estes são criados durante um mesmo processo, i.e., todos os filmes são criados de uma só vez nas mesmas condições (umidade, contaminação etc.), ao contrário do caso de cobre policristalino, onde cada amostra é preparada individualmente; as amostras são assim expostas a várias condições da atmosfera. Acredita-se que isso possa resultar no fato que o substrato de cobre criado durante o processo da deposição tenha uma uniformidade de superfície (em termos da composição) maior quando comparado com o substrato de cobre policristalino. Os filmes finos também são mais adequados a serem analisados com a técnica de RBS porque para os substratos de cobre policristalino o sinal de cobre é muito maior do que qualquer outro elemento, impedindo assim a detecção com uma precisão boa de todos os elementos mais leves do cobre (ver seção 2.3.4.).

As condições experimentais para produção de substratos de filmes finos de cobre, adotadas como padrão no trabalho de doutorado, foram: a taxa de $6\text{\AA}/\text{s}$ (por produzir uma rugosidade menor (comparando com o caso de $3\text{\AA}/\text{s}$) e uma estrutura cristalina mais similar ao cobre policristalino *bulk*) e a espessura do filme de $2000\text{\AA}/\text{s}$ (por garantir que os íons ficariam completamente retidos no filme de cobre, não atingindo o substrato de silício mesmo com *sputtering* do material de cobre que ocorre durante o processo de implantação (sobre os alcance de íons, obtidos nas simulações utilizando-se programas SRIM, ver ítem 5.2.2.)).

Apêndice C

Apêndice C- Construção de Câmaras

Duas câmaras (de aço inoxidável e de acrílico, somente com a tampa de aço inoxidável) para conter uma atmosfera de gás inerte, que visam proteger as amostras (principalmente da contaminação e oxidação), foram projetadas e construídas no Instituto de Pesquisas Tecnológicas em São Paulo durante o trabalho apresentado aqui; os projetos estão mostrados nas Figuras C.1. e C.2. (todas as medidas são em mm). As câmaras mostraram um comportamento satisfatório, podendo manter a atmosfera de gás inerte acima da pressão atmosférica por mais de quatro semanas.

Câmara de aço inoxidável

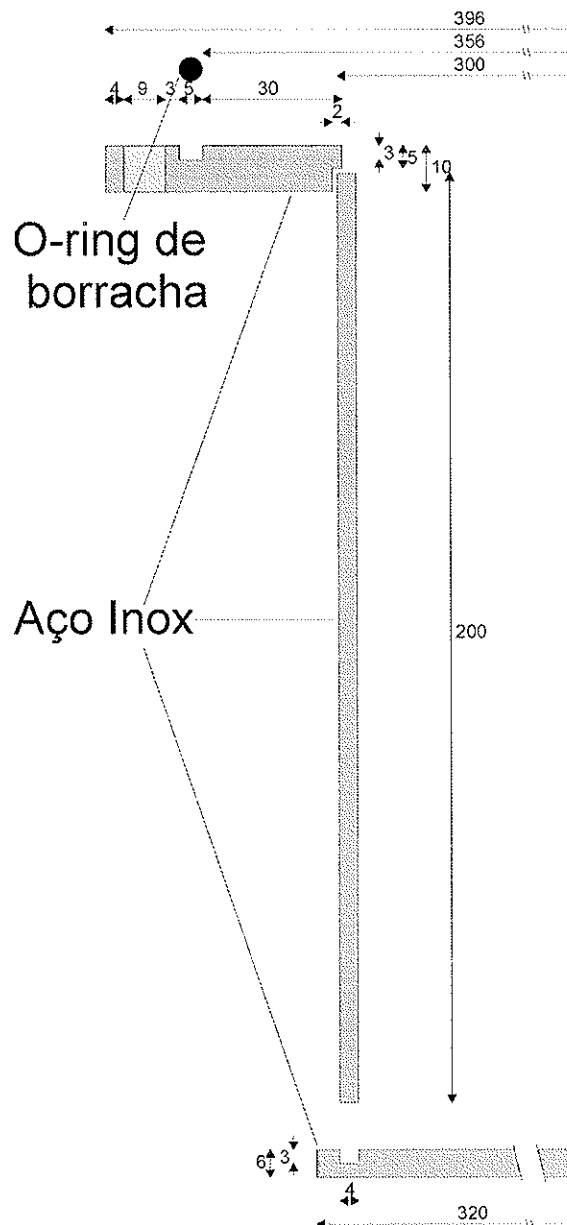


Fig.C.1a. Projeto da câmara de aço inoxidável- parte central

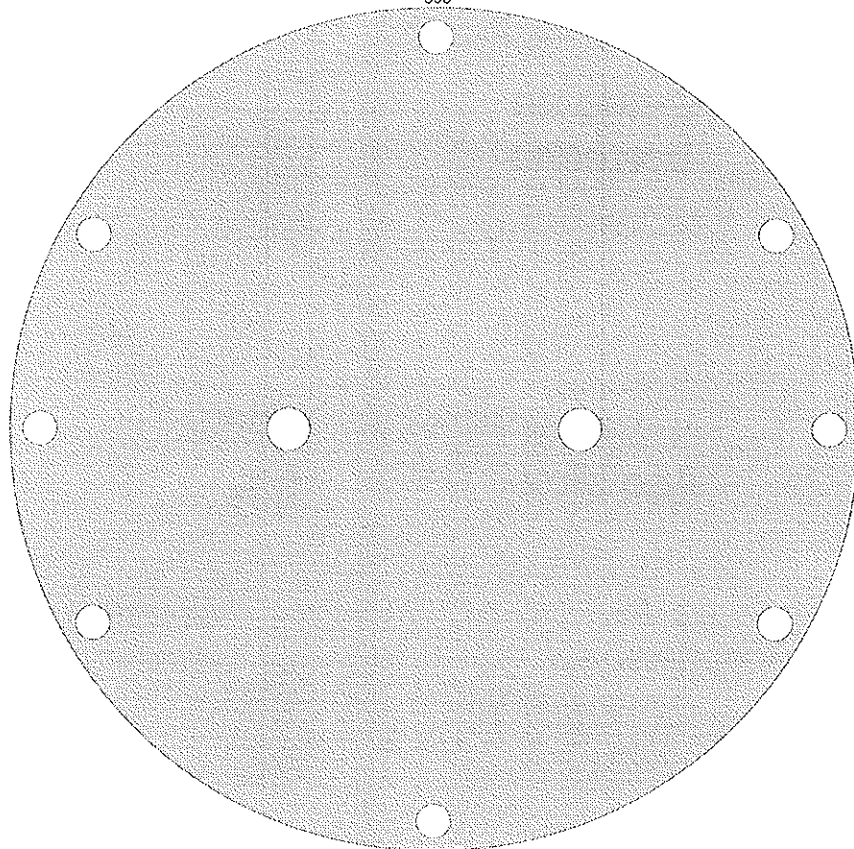
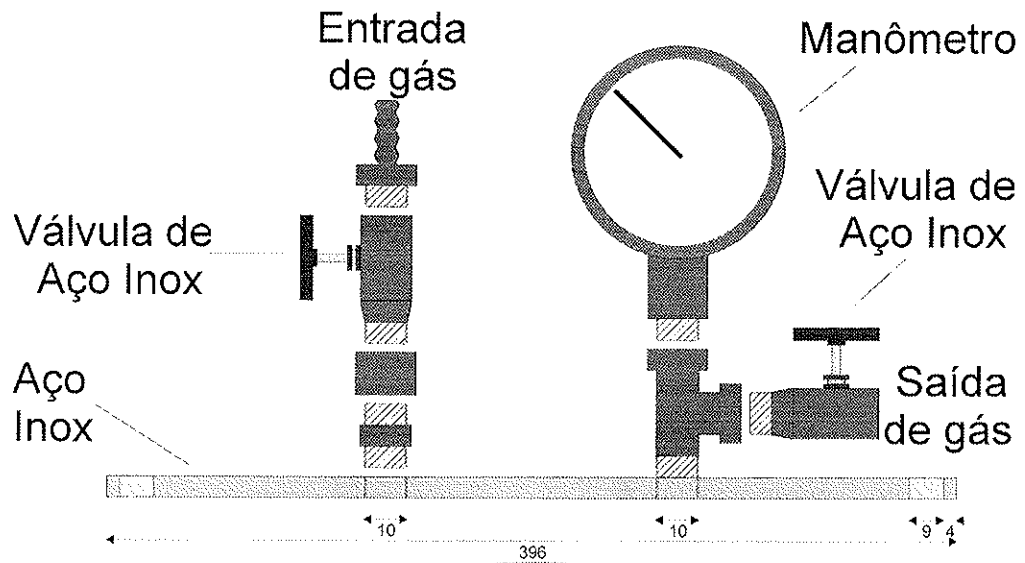


Fig.C.1b. Projeto da tampa da câmara de aço inoxidável
 Fig.C.1. Projeto da câmara de aço inoxidável

Câmara de acrílico

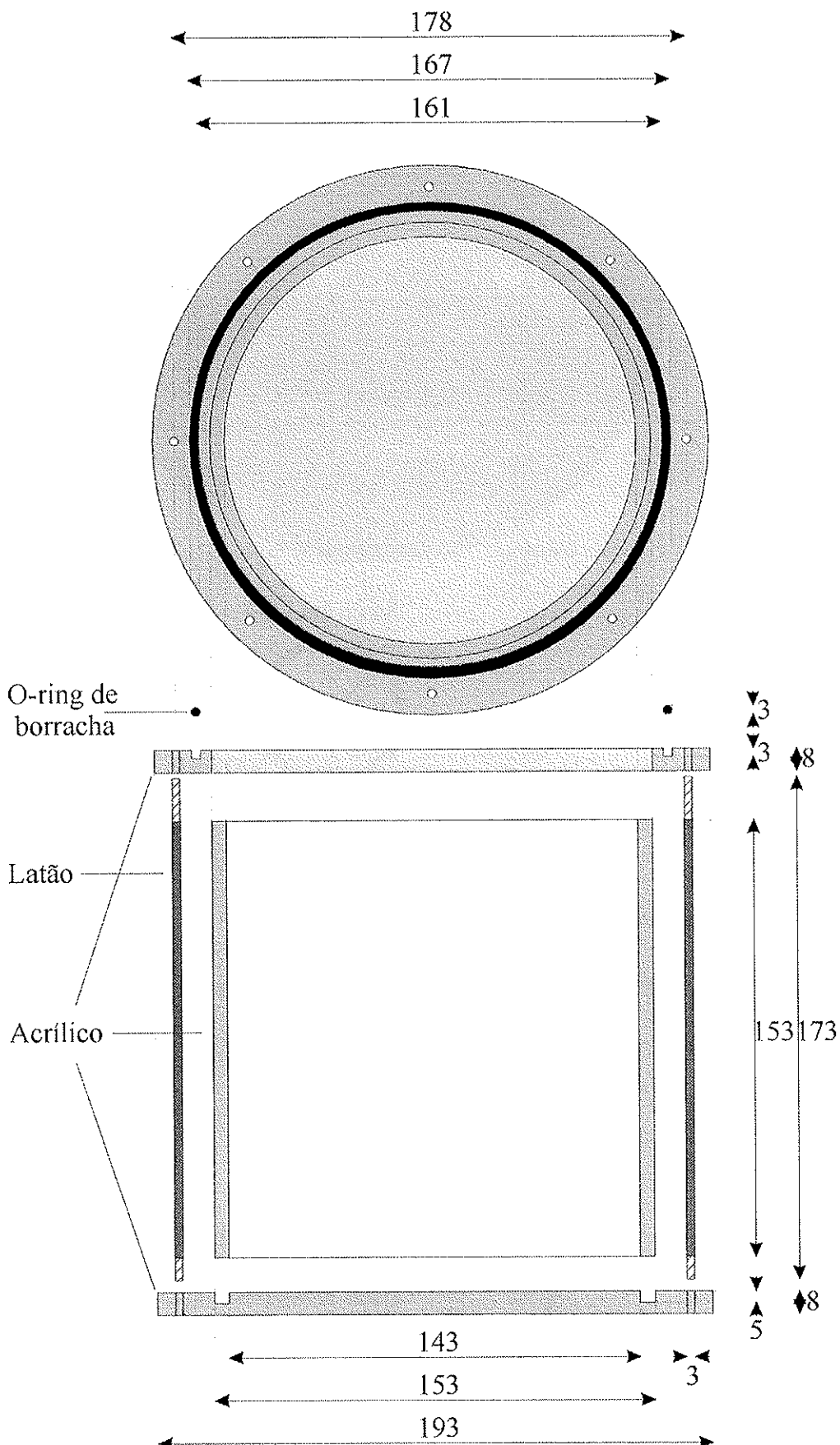


Fig.C.2a. Projeto da câmara de acrílico- parte central

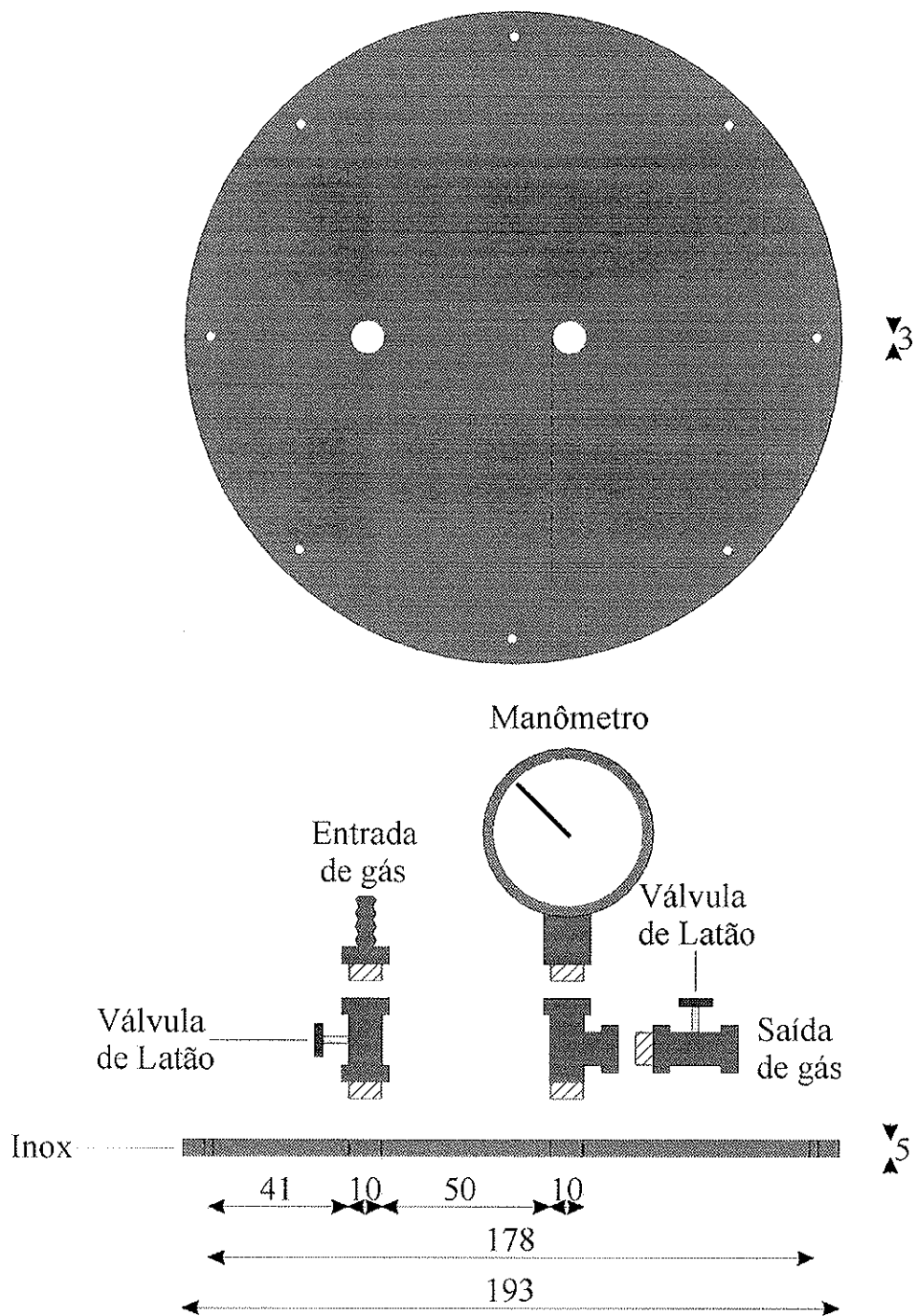


Fig.C.2b. Projeto da tampa da câmara de acrílico
 Fig.C.2. Projeto da câmara de acrílico

Entre as tampa de aço inoxidável e a parte central, um *o-ring* de borracha foi colocado, para vedação da câmara. As partes adicionais nas Figuras C.1b. e C.2b. (válvulas, manômetro etc.) foram coladas na tampa da câmara e entre si, permitindo uma vedação melhor.

Apêndice D

Apêndice D- Resultados Experimentais Complementares

D.1. AES

D.1.1. Substratos de Cobre

Tabela D.1. Resultados de AES- CuI

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)			
	Ponto de análise			
	1	2	3	4
O	0.473	0.488	0.485	0.487
N	0.034	0.030	0.028	0.029
C	0.294	0.237	0.239	0.284
Cl	0.052	0.050	0.044	0.057
S	0.034	0.029	0.030	0.030

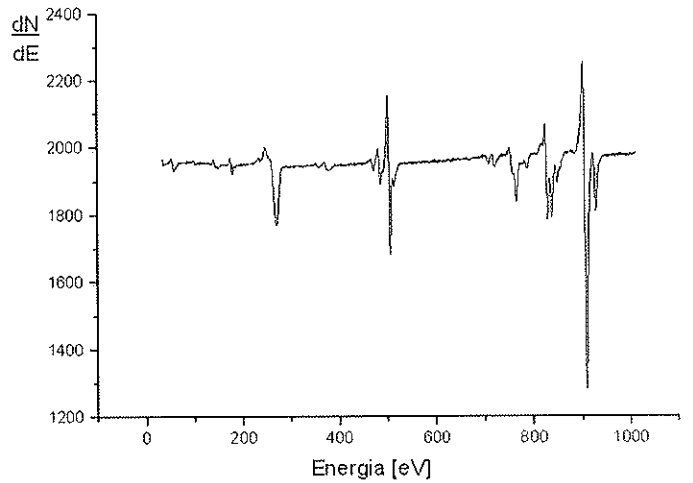


Fig.D.1. Resultados típicos de AES para CuI (ponto 2)

Tabela D.2. Resultados de AES- CuI+Ox1

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)			
	Ponto de análise			
	1	2	3	4
O	0.470	0.463	0.458	0.479
N	0.034	0.034	0.032	0.027
C	0.260	0.253	0.426	0.284
Cl	0.091	0.131	0.081	0.100
S	0.033	0.041	0.033	0.029

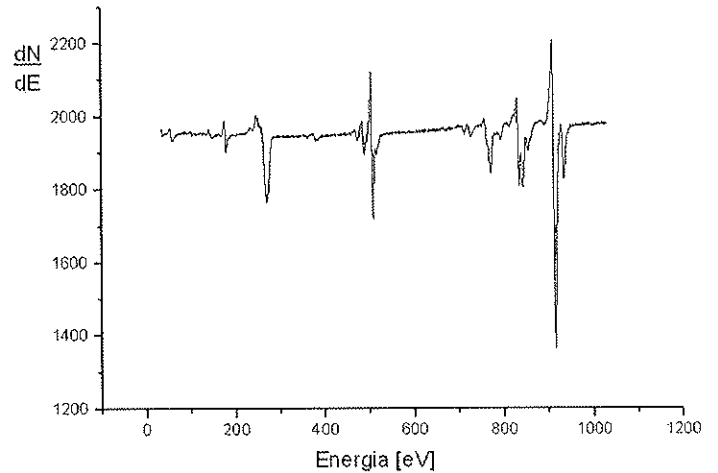


Fig.D.2. Resultados típicos de AES para CuI+Ox1 (ponto 4)

Tabela D.3. Resultados de AES- CuI+OxI+S

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)	
	Ponto de análise	
	1	
O	0.489	
N	0.018	
C	0.068	
Cl	0.021	
S	0.012	

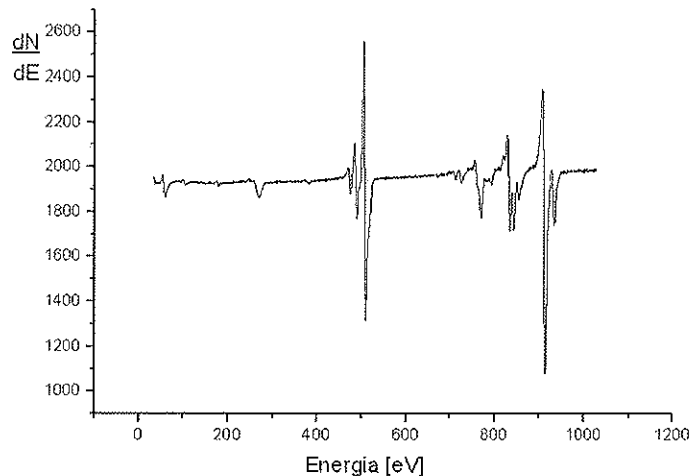


Fig.D.3. Resultados típicos de AES para CuI+OxI+S (ponto 1)

Tabela D.4. Resultados de AES- Cu2

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
O	0.436	0.626	0.509
N	0.059	0.082	0.060
C	0.022	0.032	0.023
Cl	0.018	0.032	0.022
S	0.049	0.069	0.053

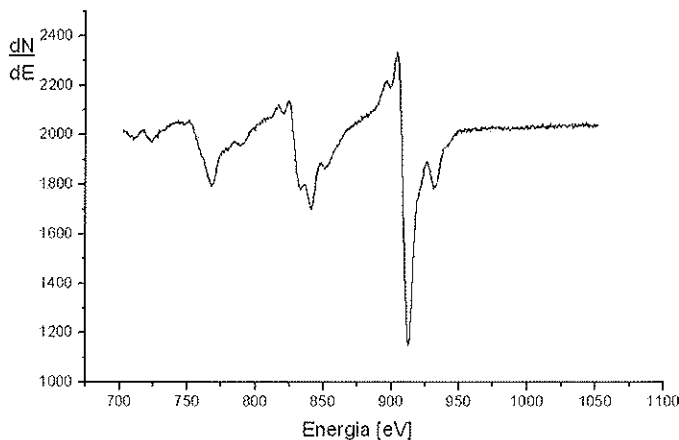
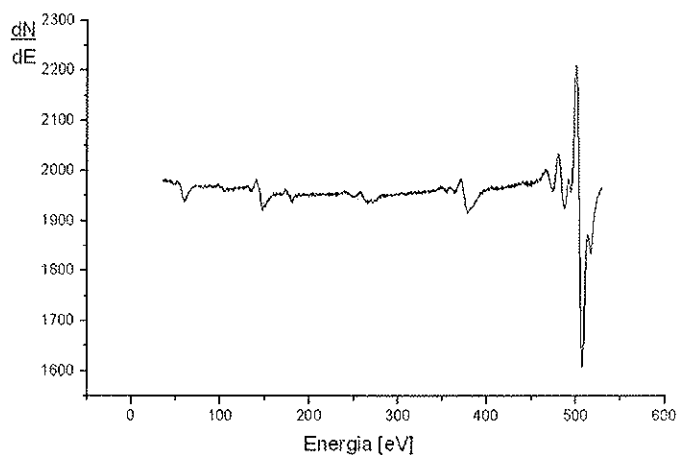


Fig.D.4. Resultados típicos de AES para Cu2 (ponto 3)

Tabela D.5. Resultados de AES- Cu₂+Ox₂

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
O	0.376	0.372	0.362
N	0.026	0.026	0.029
C	0.413	0.403	0.420
Cl	0.021	0.013	0.019
S	0.026	0.023	0.022

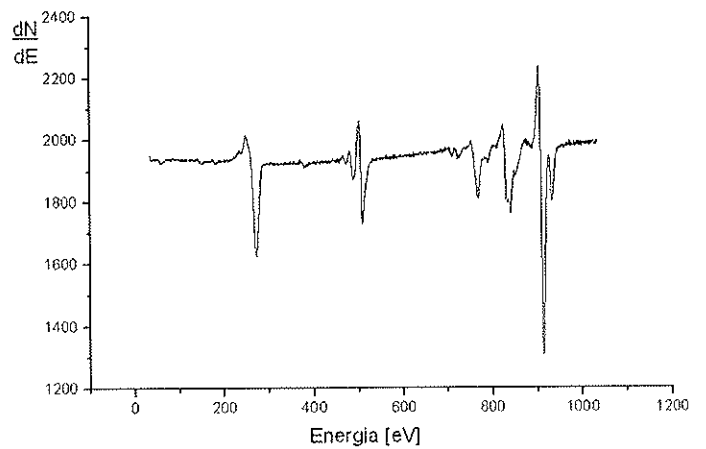


Fig.D.5. Resultados típicos de AES para Cu₂+Ox₂ (ponto 3)

Tabela D.6. Resultados de AES- Cu₂+B

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
O	0.332	0.413	0.394
N	0.019	0.024	0.024
C	0.013	0.016	0.017
Cl	ND	ND	ND
S	0.071	0.080	0.071

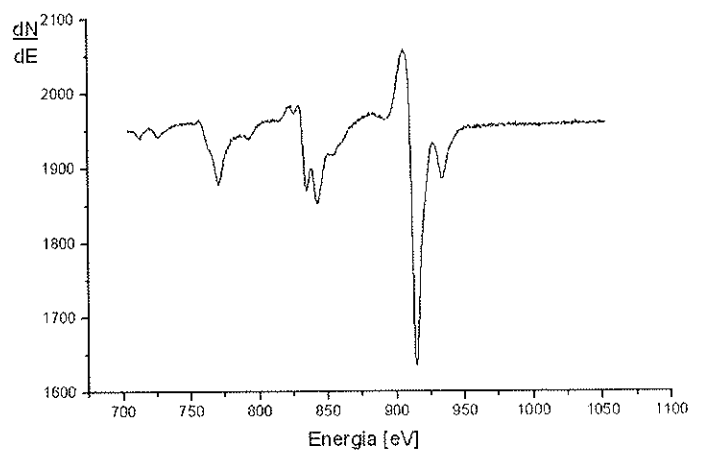
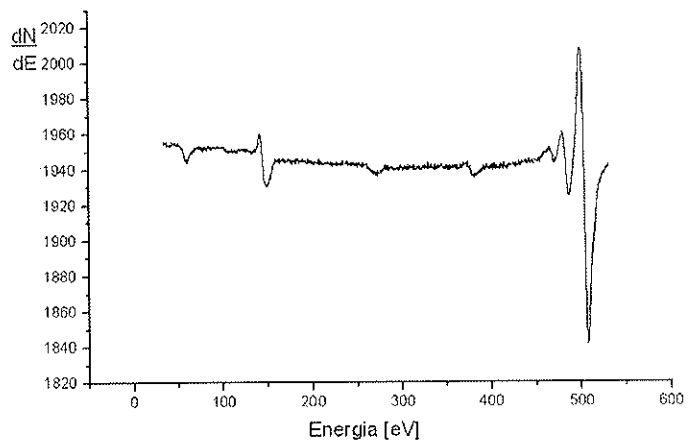


Fig.D.6. Resultados típicos de AES para Cu₂+B (ponto 3)

Tabela D.7. Resultados de AES- Cu3

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
O	0.443	0.444	0.440
N	0.023	0.025	0.019
C	0.139	0.137	0.151
Cl	0.024	0.020	0.024
S	0.022	0.024	0.026

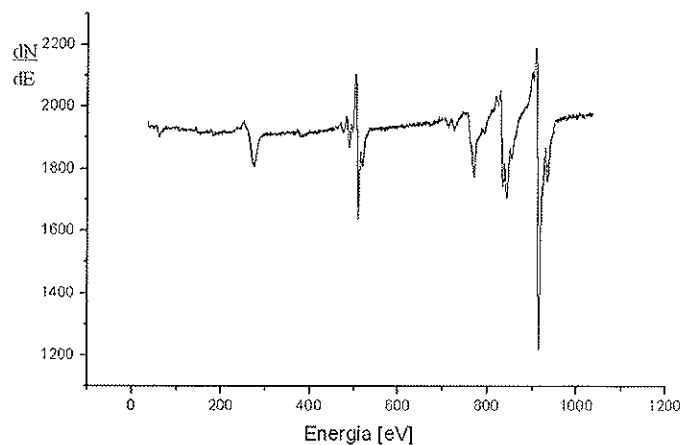


Fig.D.7. Resultados típicos de AES para Cu3 (ponto 1)

Tabela D.8. Resultados de AES- Cu3+Ox3

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
O	0.419	0.406	0.506
N	0.026	0.026	0.026
C	0.138	0.189	0.167
Cl	0.013	0.017	0.018
S	0.016	0.015	0.023

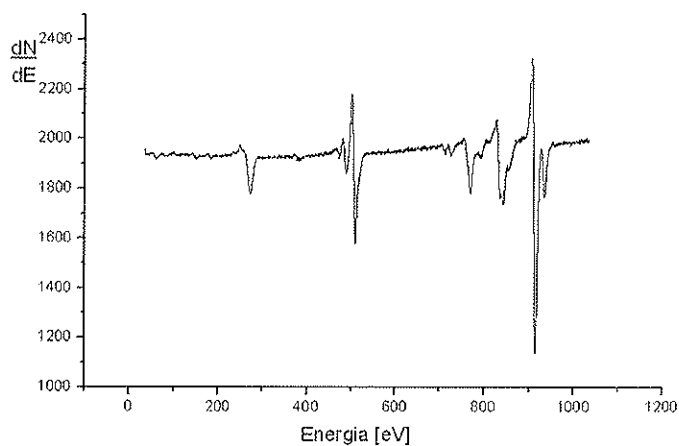


Fig.D.8. Resultados típicos de AES para Cu3+Ox3 (ponto 3)

D.1.2. Lítio/Cobre

Tabela D.9. Resultados de AES- Cu2+1Li

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
Li	ND	ND	ND
O	0.542	0.543	0.558
N	0.046	0.047	0.070
C	0.021	0.018	0.267
Cl	0.020	0.013	0.103
S	0.021	0.023	0.022

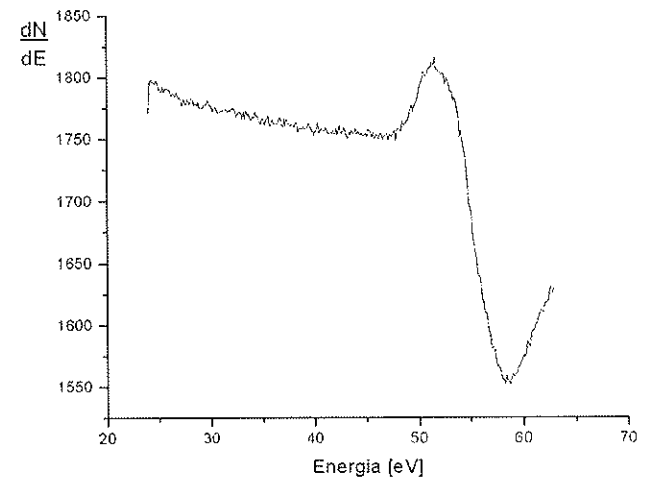
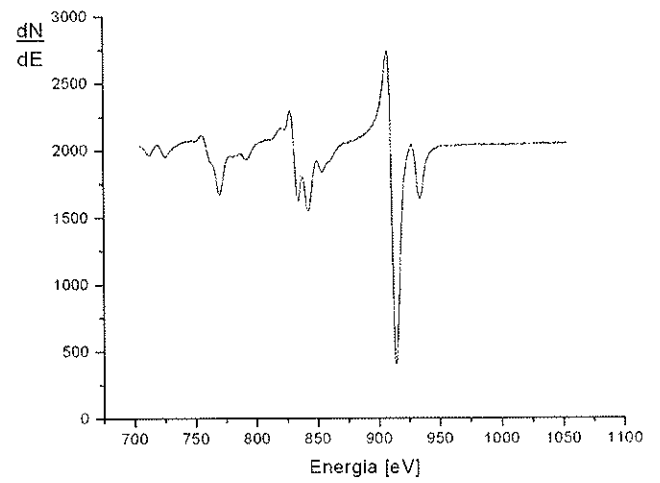
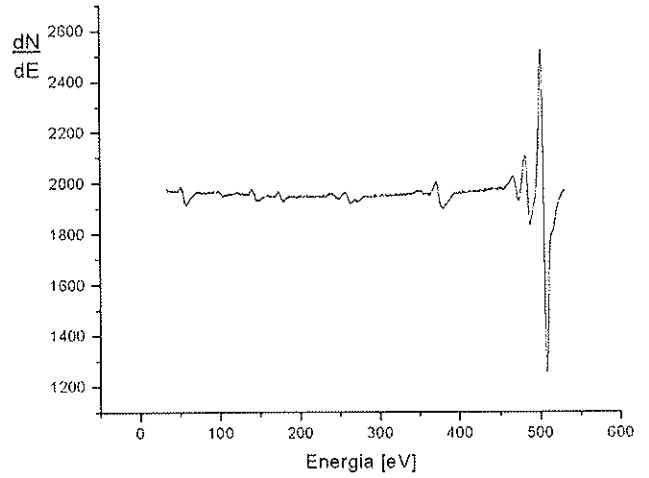


Fig.D.9. Resultados típicos de AES para Cu2+1Li (ponto 1)

Tabela D.10. Resultados de AES- Cu₂+3Li

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
Li	ND	ND	ND
O	0.636	0.536	0.465
N	0.057	0.055	0.045
C	0.025	0.024	0.015
Cl	0.021	0.024	0.008
S	0.025	0.031	0.021

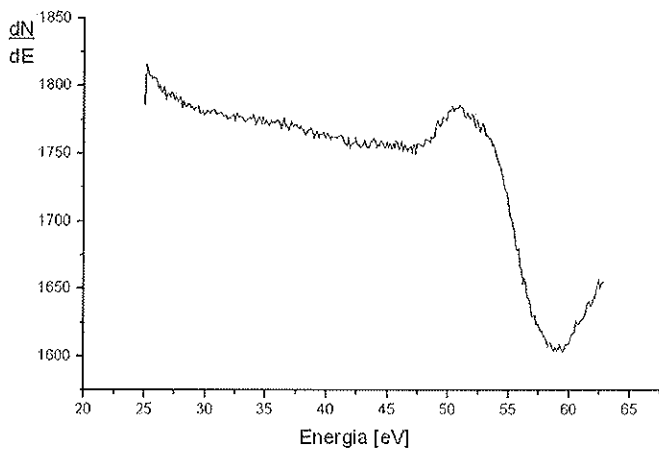
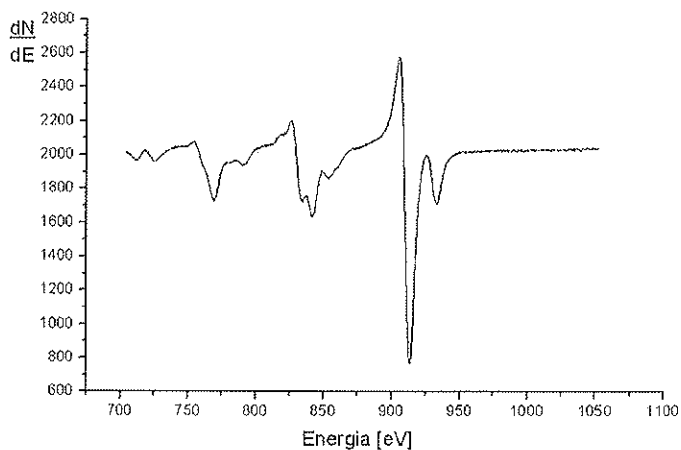
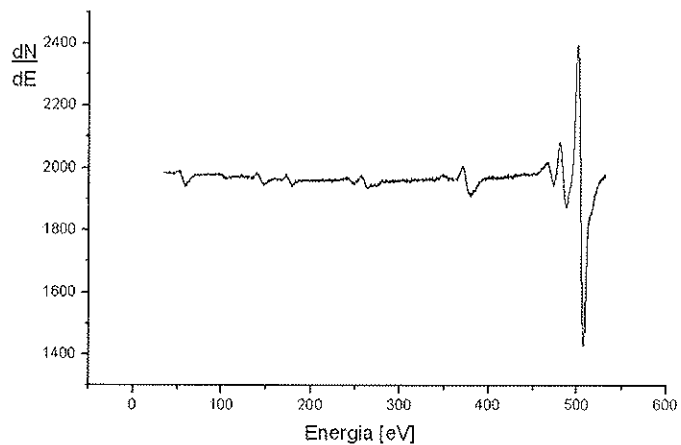


Fig.D.10. Resultados típicos de AES para Cu₂+3Li (ponto 2)

Tabela D.11. Resultados de AES- Cu₂+5Li

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
Li	ND	ND	ND
O	0.549	0.519	0.627
N	0.062	0.059	0.065
C	0.018	0.025	0.024
Cl	0.014	0.020	0.018
S	0.026	0.024	0.029

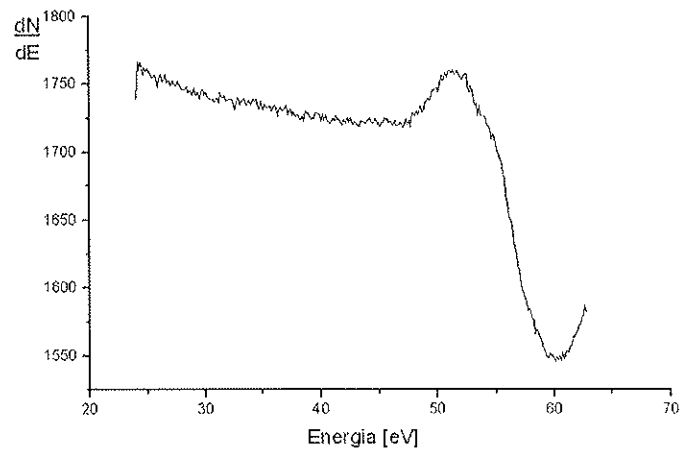
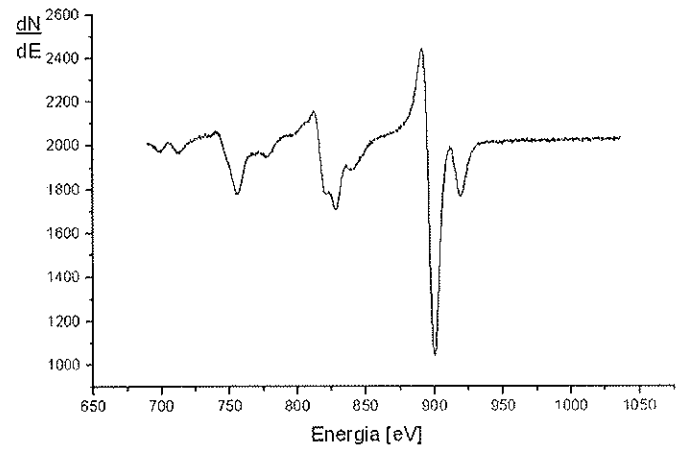
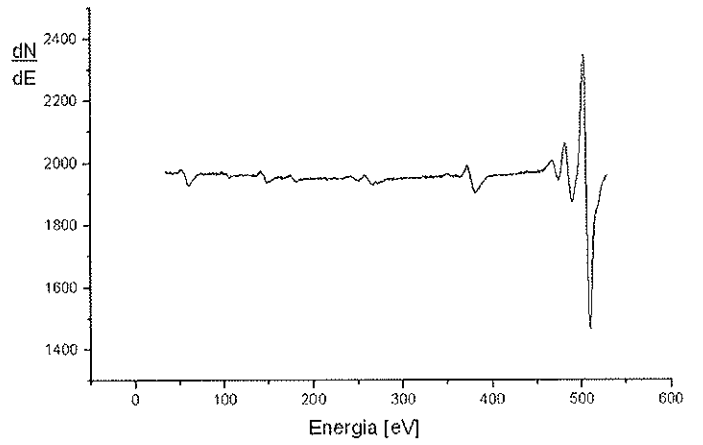


Fig.D.11. Resultados típicos de AES para Cu₂+5Li (ponto 3)

D.1.3. Sódio/Cobre

Tabela D.12. Resultados de AES- Cu2+INa

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
Na	0.0047	0.0056	0.0058
O	0.541	0.538	0.481
N	0.061	0.058	0.066
C	0.026	0.026	0.043
Cl	0.025	0.027	0.025
S	0.024	0.026	0.021

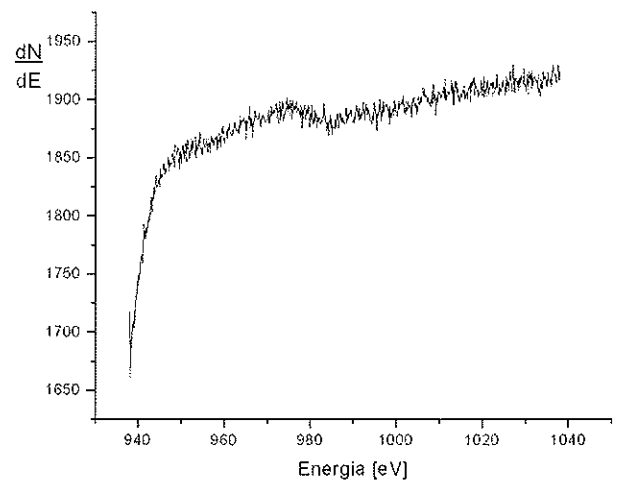
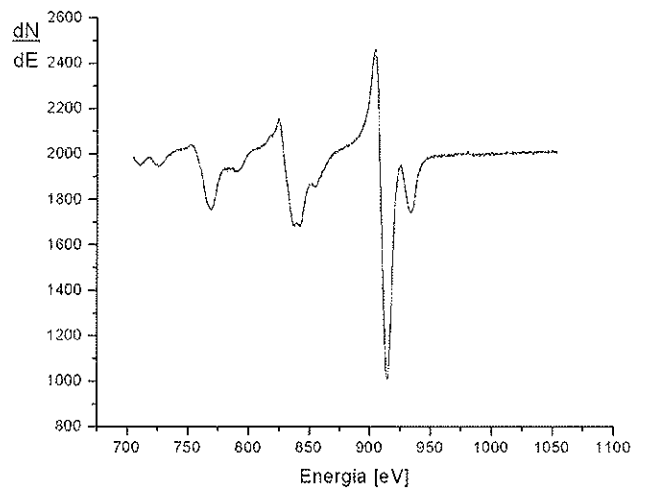
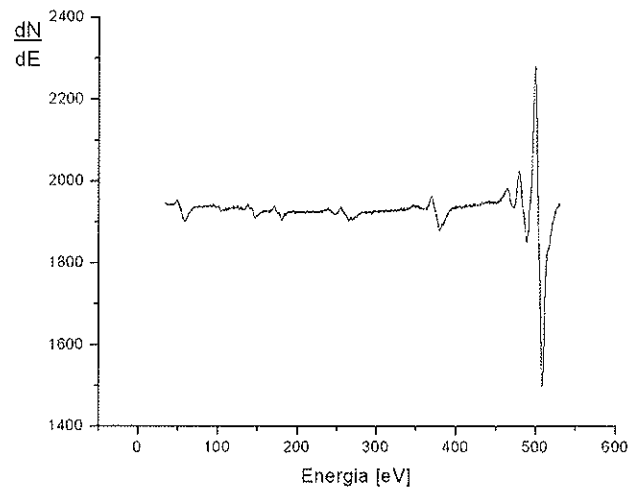


Fig.D.12. Resultados típicos de AES para Cu2+INa (ponto 2)

Tabela D.13. Resultados de AES- Cu₂+3Na

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
Na	0.0034	0.0059	0.0063
O	0.575	0.413	0.787
N	0.081	0.054	0.091
C	0.033	0.020	0.033
Cl	0.046	0.022	0.043
S	0.039	0.032	0.061

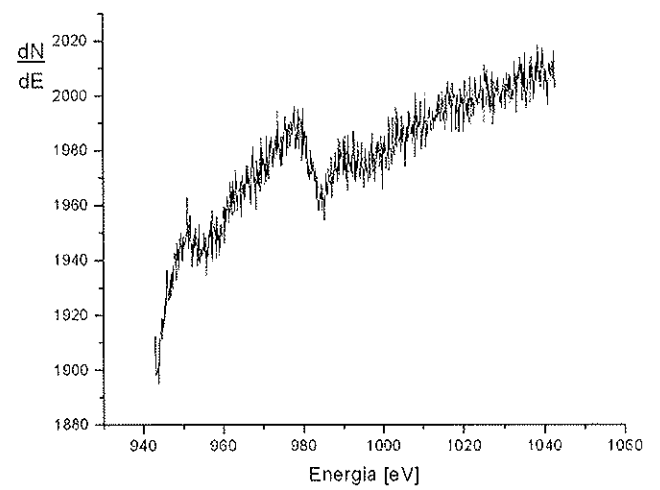
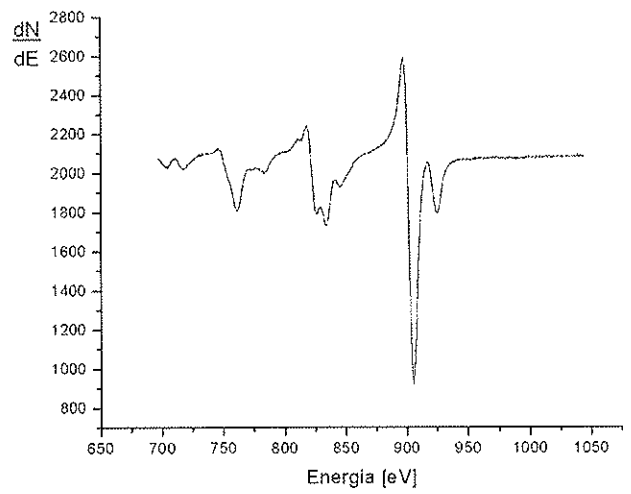
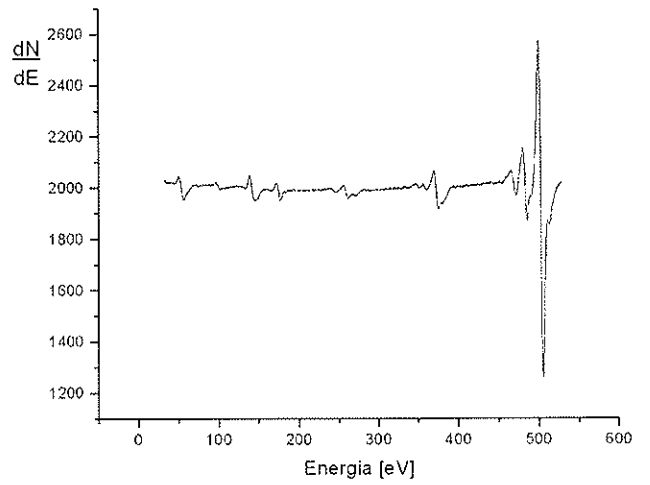


Fig.D.13. Resultados típicos de AES para Cu₂+3Na (ponto 3)

Tabela D.14. Resultados de AES- Cu₂+5Na

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
Na	0.0035	0.0070	0.0070
O	0.484	0.760	0.599
N	0.042	0.059	0.042
C	0.015	0.028	0.016
Cl	0.011	0.054	0.013
S	0.017	0.027	0.020

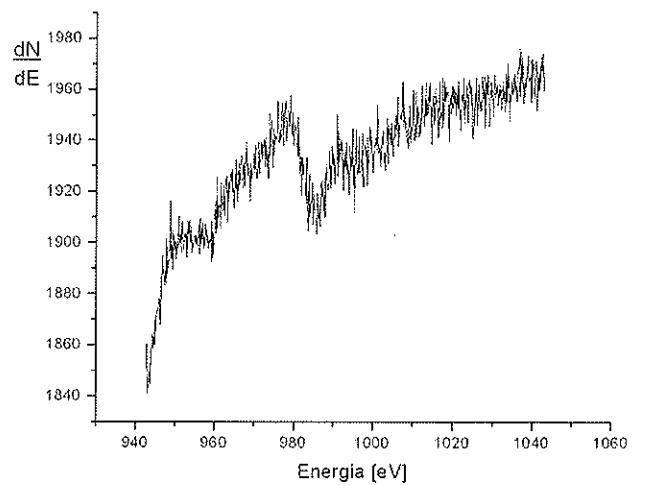
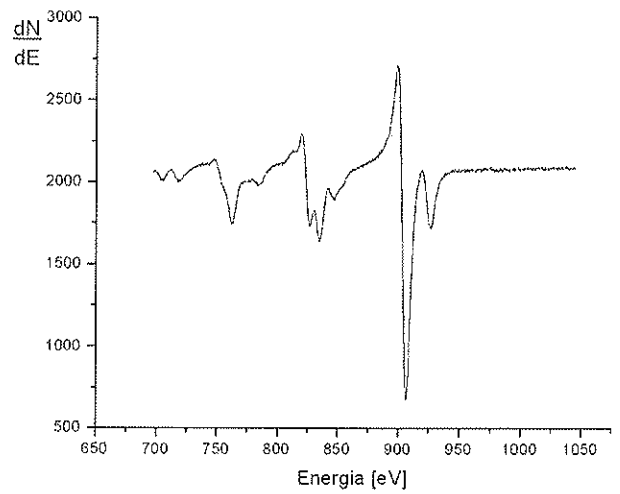
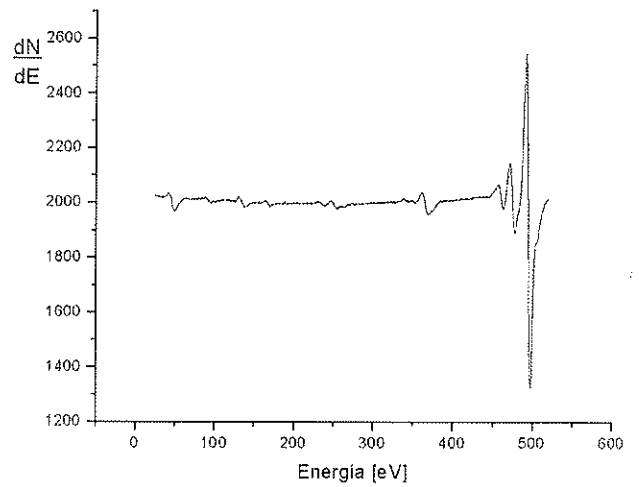


Fig.D.14. Resultados típicos de AES para Cu₂+5Na (ponto 3)

Tabela D.15. Resultados de AES- Cu₃+1Na₂O

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
Na	0.0057	0.0038	0.0049
O	0.438	0.334	0.424
N	0.031	0.023	0.026
C	0.278	0.164	0.234
Cl	0.024	0.018	0.022
S	0.025	0.021	0.025

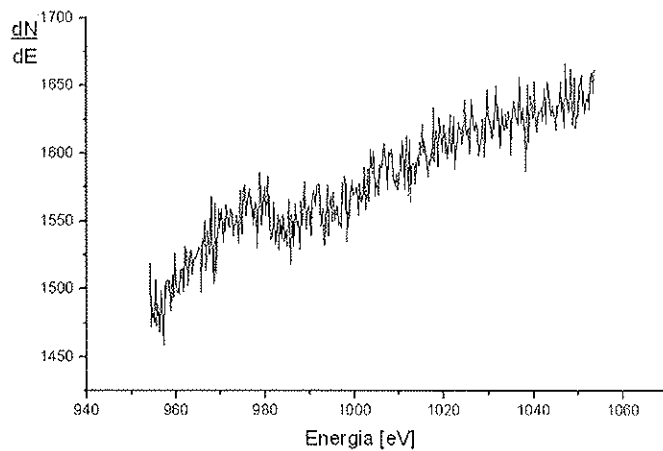
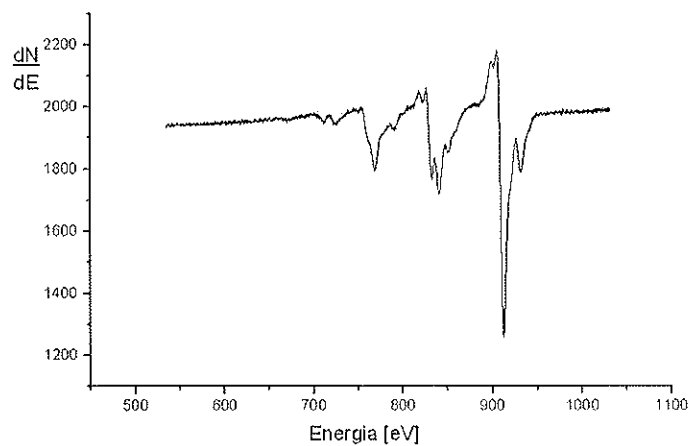
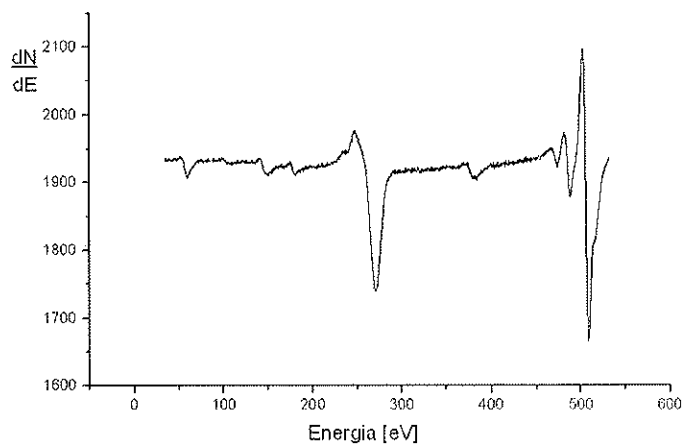


Fig.D.15. Resultados típicos de AES para Cu₃+1Na₂O (ponto 3)

Tabela D.16. Resultados de AES- Cu3+1Na30

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
Na	0.0036	0.0033	0.0052
O	0.406	0.360	0.331
N	0.027	0.023	0.027
C	0.205	0.184	0.187
Cl	0.012	0.012	0.010
S	0.026	0.018	0.023

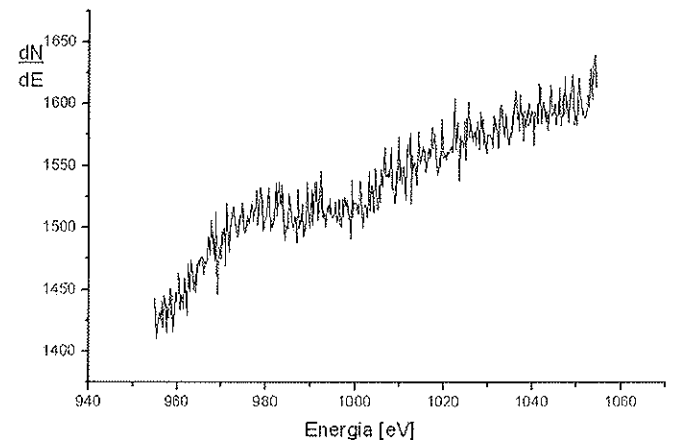
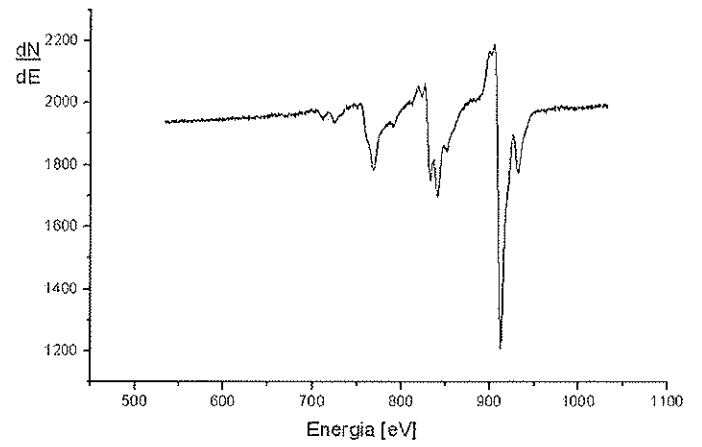
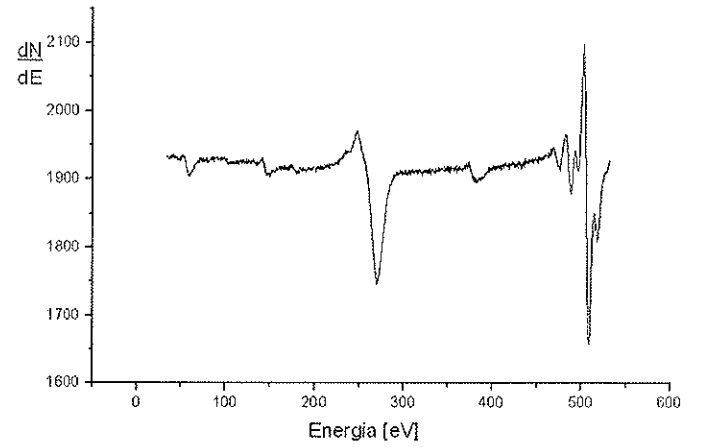


Fig.D.16. Resultados típicos de AES para Cu3+1Na30 (ponto 1)

D.1.4. Potássio/Cobre

Tabela D.17. Resultados de AES- Cu2+1K

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
K	0.0401	0.0406	0.0616
O	0.448	0.368	0.467
N	0.050	0.036	0.046
C	0.016	0.013	0.015
Cl	0.019	0.014	0.016
S	0.023	0.019	0.023

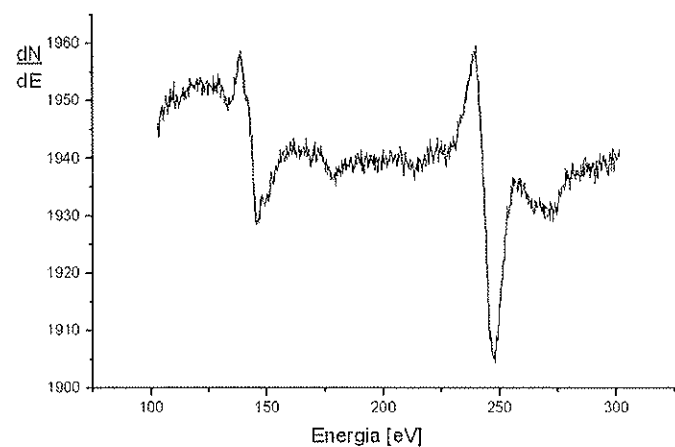
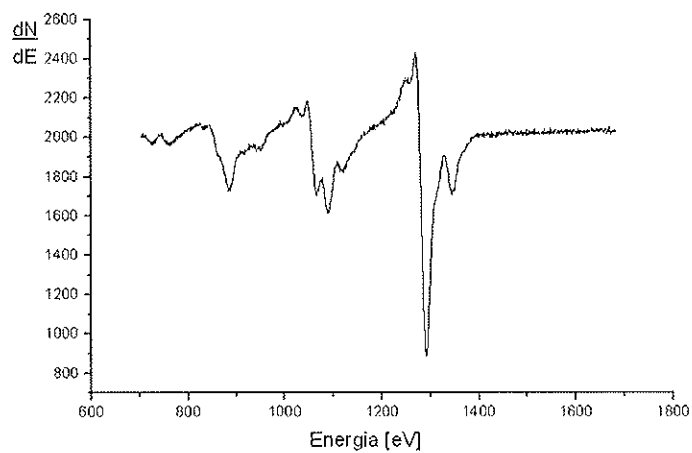
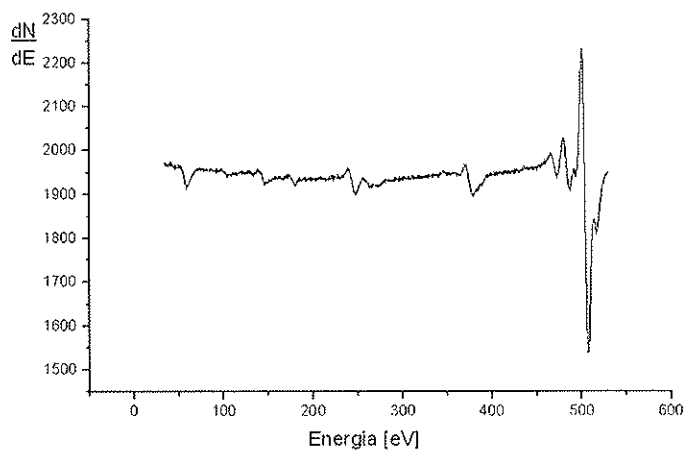


Fig.D.17. Resultados típicos de AES para Cu2+1K (ponto 1)

Tabela D.18. Resultados de AES- Cu₂+3K

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
K	0.0843	0.0644	0.0901
O	0.476	0.438	0.310
N	0.035	0.053	0.029
C	0.012	0.019	0.014
Cl	0.011	0.032	0.011
S	0.020	0.023	0.017

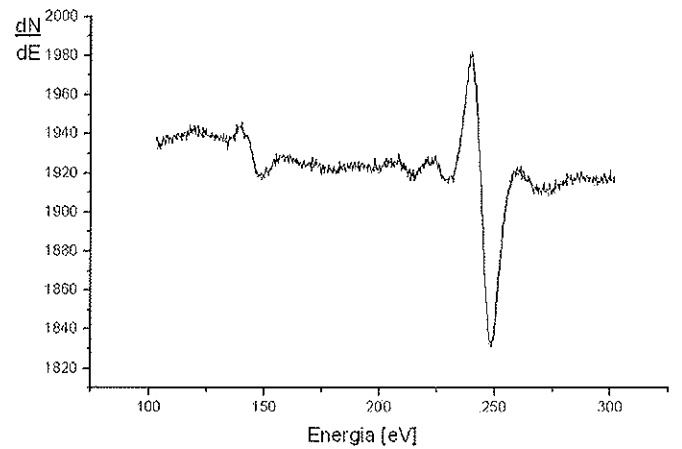
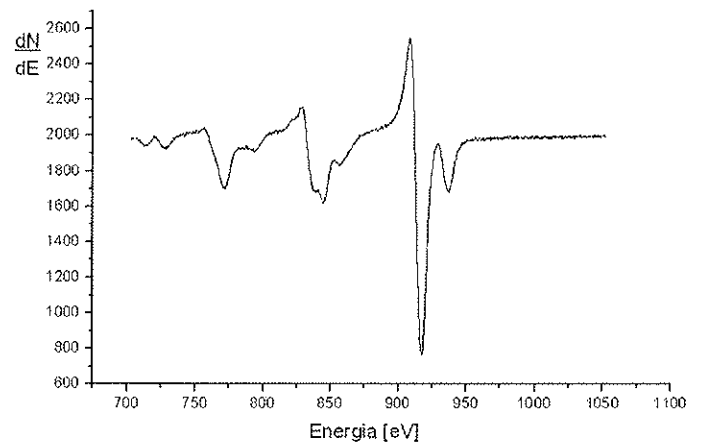
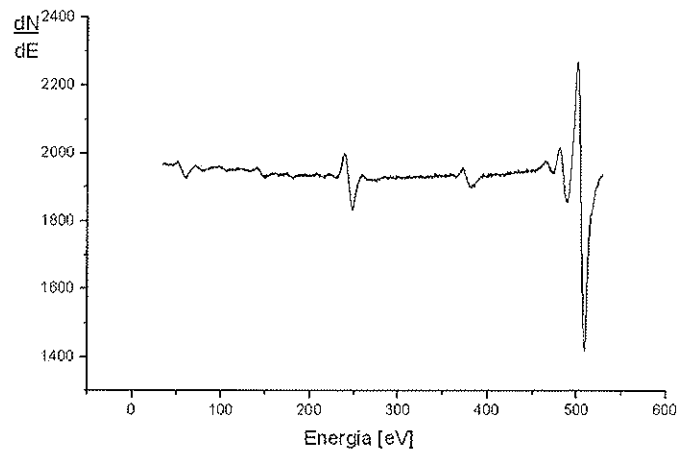


Fig.D.18. Resultados típicos de AES para Cu₂+3K (ponto 1)

Tabela D.19. Resultados de AES- Cu₂+3K+B

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)	
	Ponto de análise	
	1	2
K	0.0225	0.0272
O	0.316	0.350
N	0.024	0.027
C	0.011	0.018
Cl	ND	ND
S	0.019	0.025

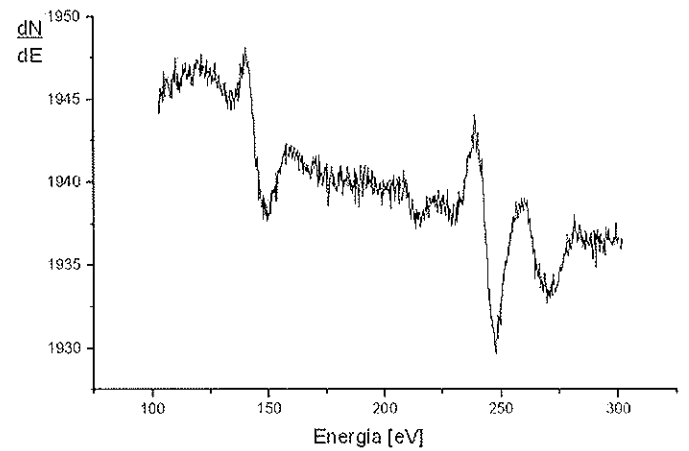
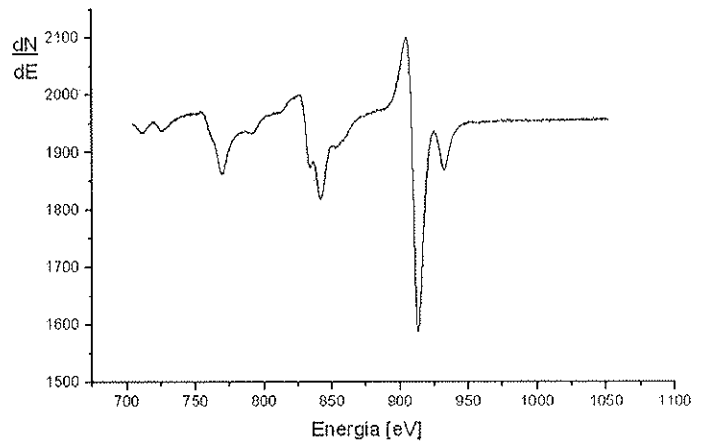
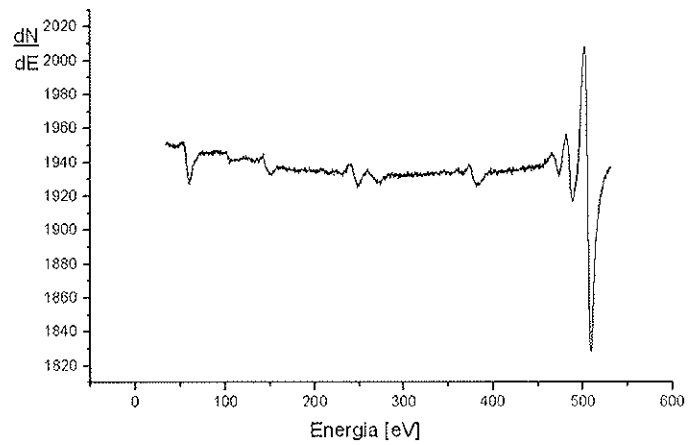


Fig.D.19. Resultados típicos de AES para Cu₂+3K+B (ponto 1)

Tabela D.20. Resultados de AES- Cu₂+5K

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
K	0.1252	0.0936	0.1323
O	0.657	0.645	0.554
N	0.047	0.078	0.042
C	0.024	0.027	0.017
Cl	0.033	0.034	0.025
S	0.026	0.042	0.020

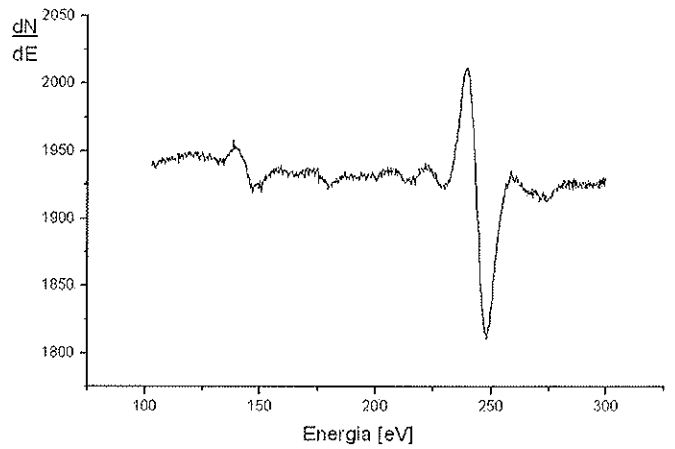
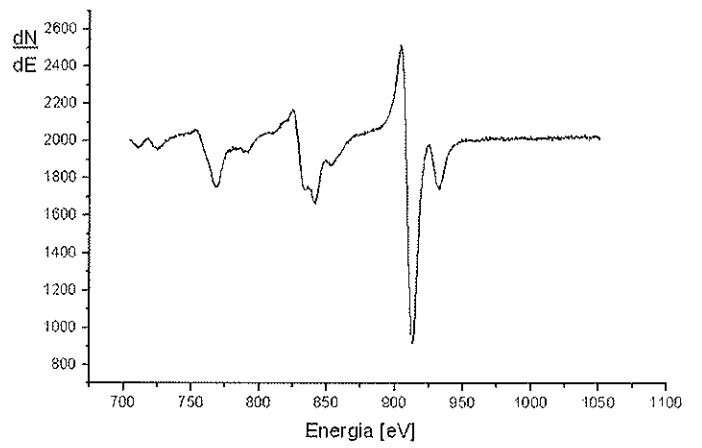
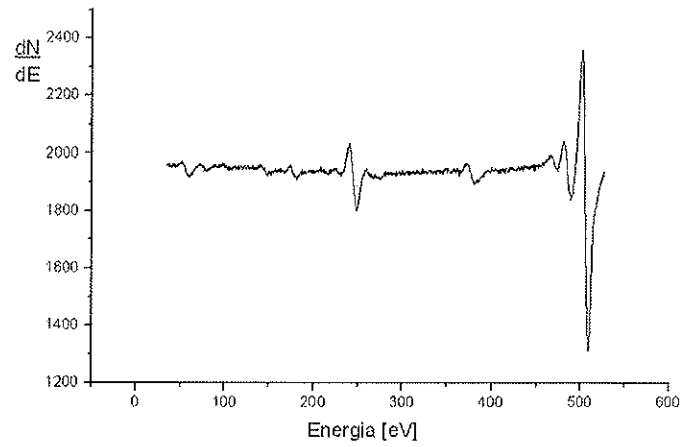


Fig.D.20. Resultados típicos de AES para Cu₂+5K (ponto 1)

Tabela D.21. Resultados de AES- Cu₂+5K+B

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
K	0.0702	0.1488	0.0741
O	0.372	0.391	0.320
N	0.040	0.028	0.028
C	0.044	0.038	0.025
Cl	ND	ND	ND
S	0.053	0.042	0.049

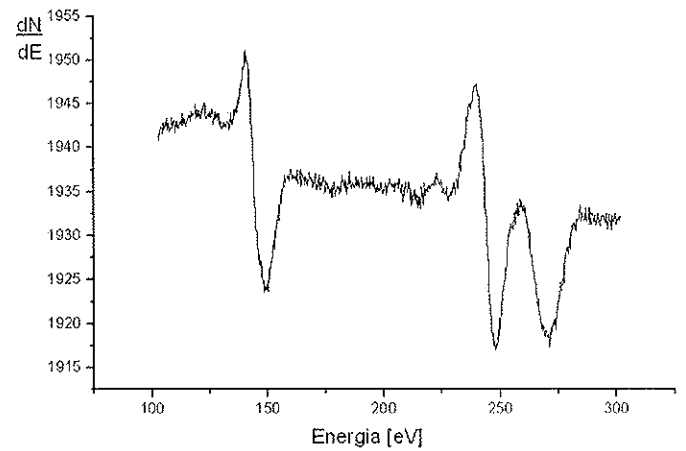
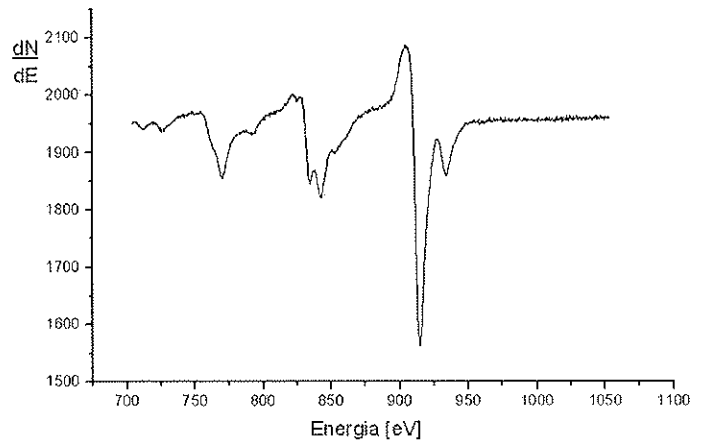
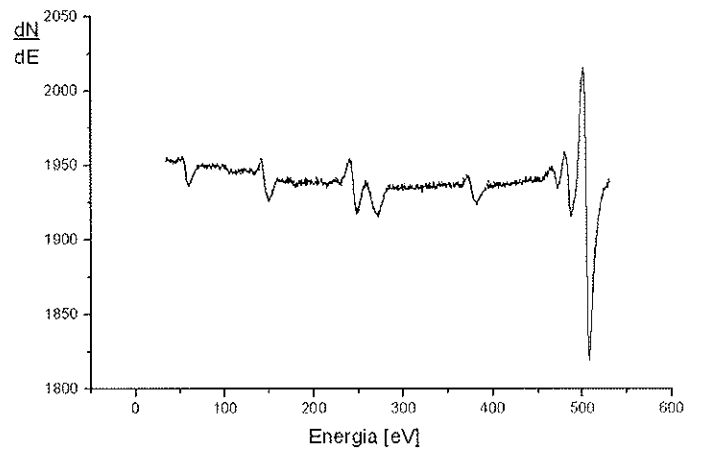


Fig.D.21. Resultados típicos de AES para Cu₂+5K+B (ponto 1)

Tabela D.22. Resultados de AES- Cu3+1K20

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
K	ND	ND	ND
O	0.322	0.448	0.426
N	0.018	0.029	0.028
C	0.159	0.236	0.230
Cl	0.012	0.020	0.015
S	0.015	0.022	0.021

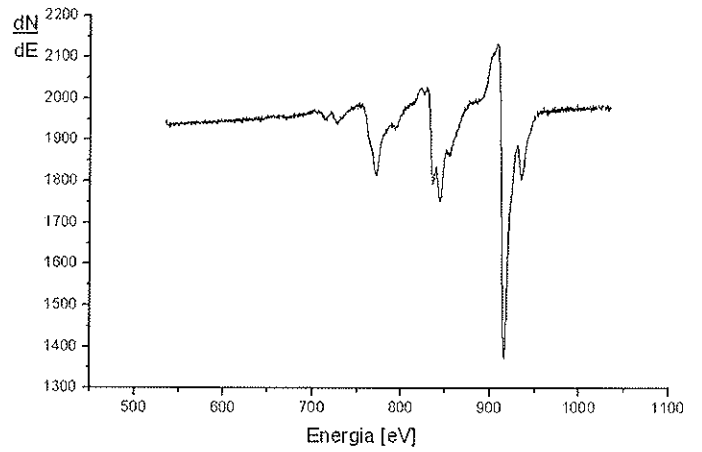
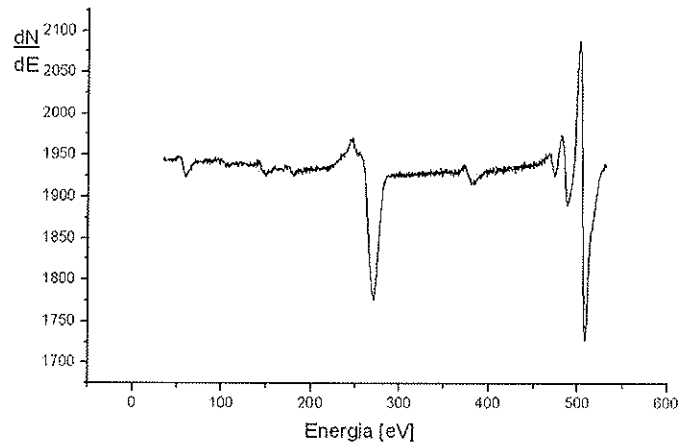


Fig.D.22. Resultados típicos de AES para Cu3+1K20 (ponto 3)

Tabela D.23. Resultados de AES- Cu3+1K30

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
K	ND	ND	ND
O	0.454	0.333	0.320
N	0.038	0.023	0.025
C	0.226	0.162	0.145
Cl	0.016	0.011	0.025
S	0.044	0.027	0.037

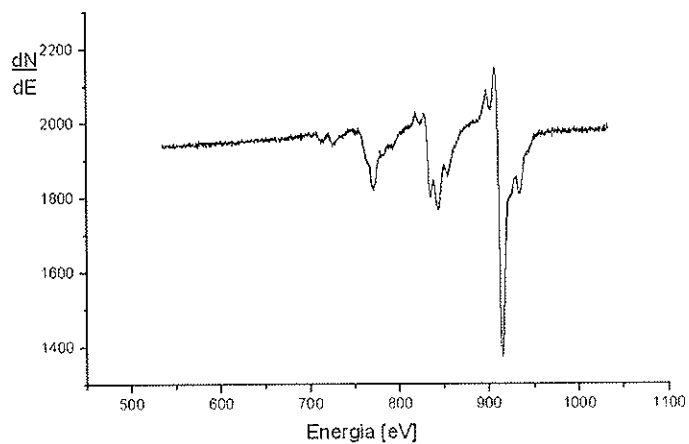
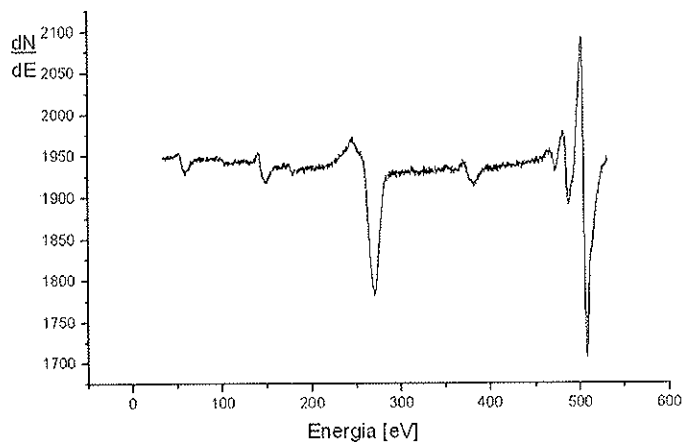


Fig.D.23. Resultados típicos de AES para Cu3+1K30 (ponto 1)

D.1.5. Rubídio/Cobre

Tabela D.24. Resultados de AES- Cu₂+1Rb+Ox₂

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
Rb	ND	ND	ND
O	0.294	0.314	0.299
N	0.031	0.025	0.028
C	0.241	0.181	0.197
Cl	0.023	0.026	0.019
S	0.060	0.054	0.073

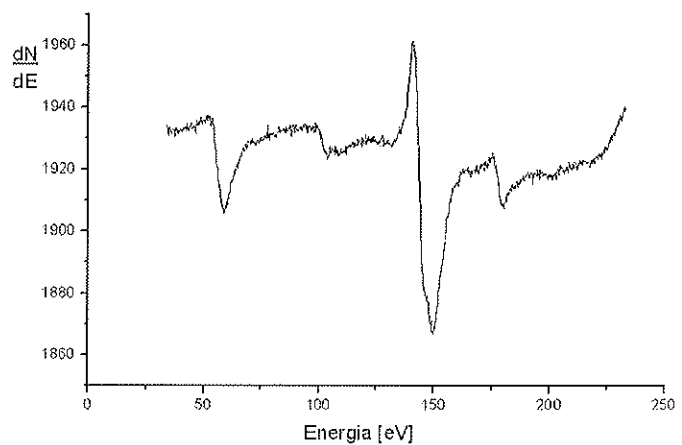
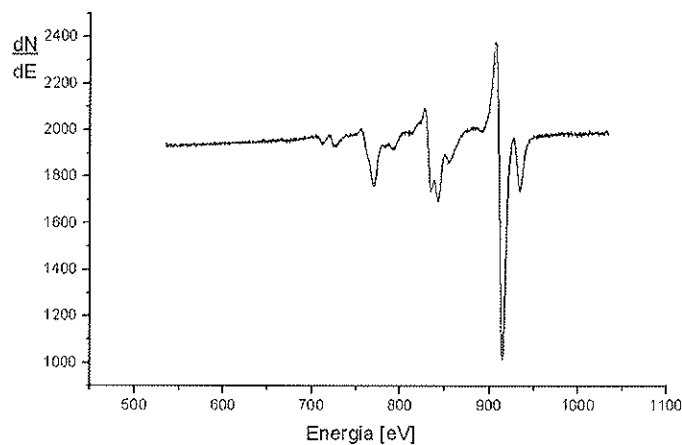
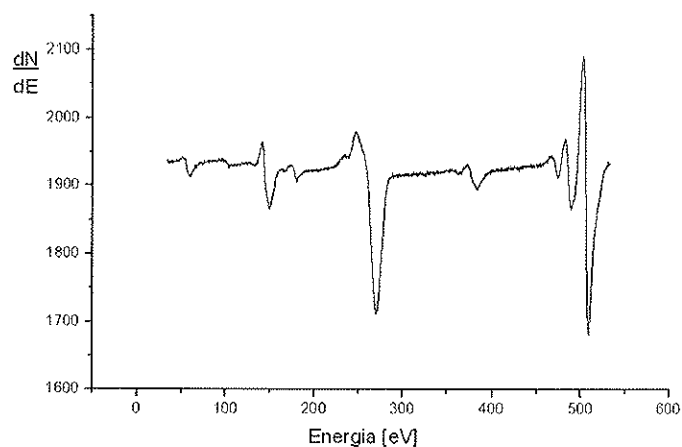


Fig.D.24. Resultados típicos de AES para Cu₂+1Rb+Ox₂ (ponto 3)

Tabela D.25. Resultados de AES- Cu₂+3Rb+Ox₂

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
Rb	ND	ND	ND
O	0.525	0.408	0.495
N	0.023	0.023	0.027
C	0.210	0.174	0.280
Cl	0.026	0.010	0.034
S	0.034	0.020	0.035

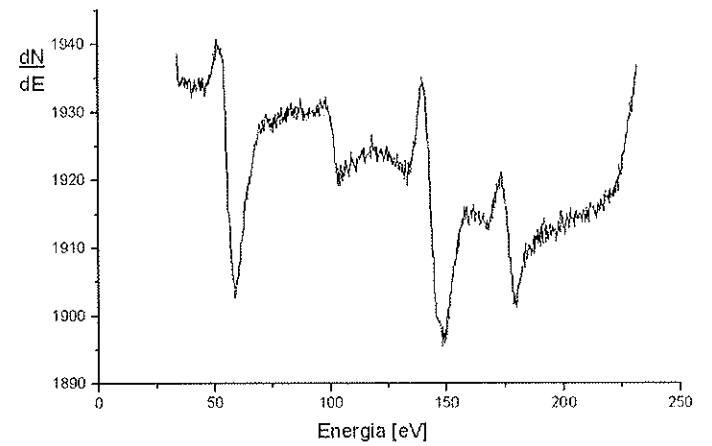
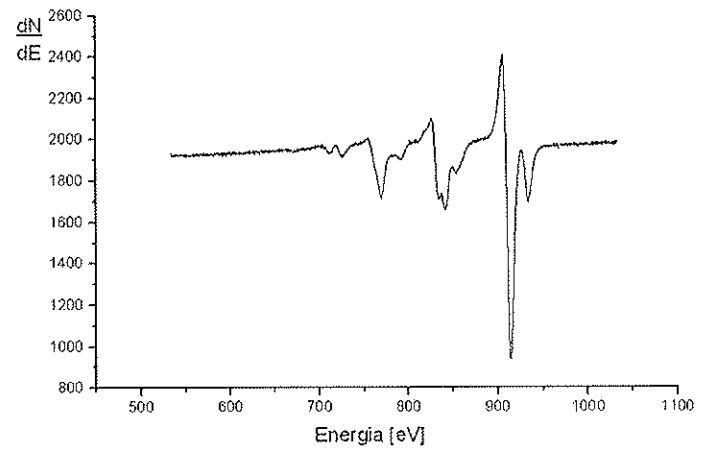
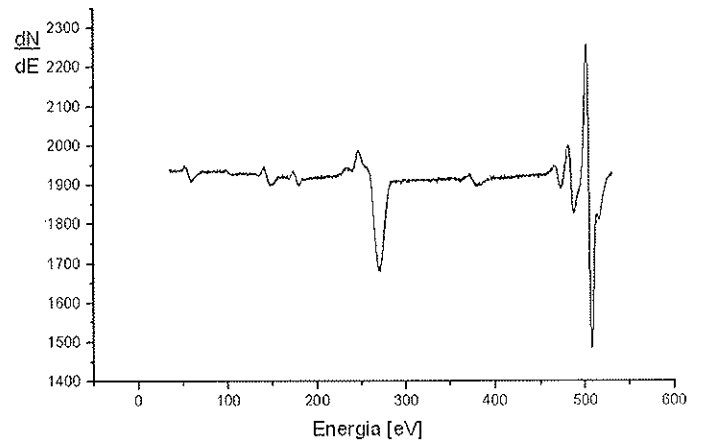


Fig.D.25. Resultados típicos de AES para Cu₂+3Rb+Ox₂ (ponto 1)

Tabela D.26. Resultados de AES- Cu₂+5Rb+Ox₂

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
Rb	ND	ND	ND
O	0.400	0.420	0.310
N	0.045	0.024	0.044
C	0.182	0.150	0.185
Cl	0.025	0.015	0.025
S	0.092	0.052	0.090

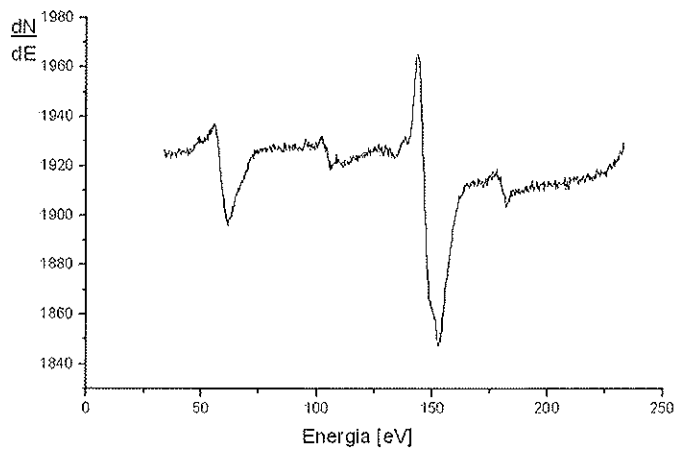
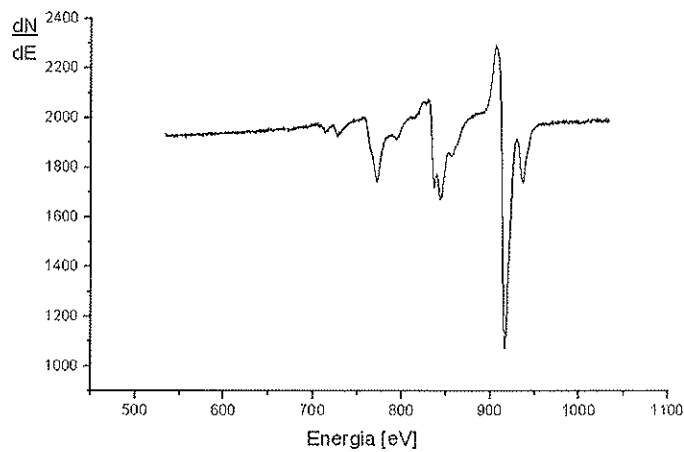
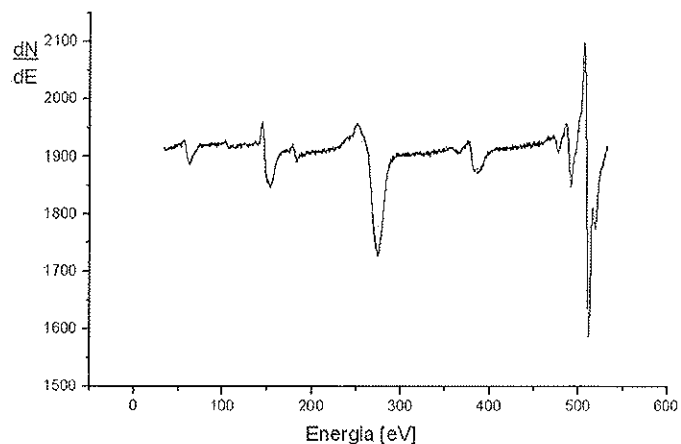


Fig.D.26. Resultados típicos de AES para Cu₂+5Rb+Ox₂ (ponto 1)

D.1.6. Césio/Cobre

Tabela D.27. Resultados de AES- CuI+1Cs+Ox1

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)				
	Ponto de análise				
	1	2	3	4	5
Cs	0.043	0.026	0.028	0.033	0.035
O	0.360	0.388	0.367	0.358	0.342
N	0.030	0.026	0.026	0.024	0.025
C	0.285	0.288	0.298	0.259	0.220
Cl	0.076	0.114	0.111	0.122	0.111
S	0.045	0.029	0.029	0.028	0.037

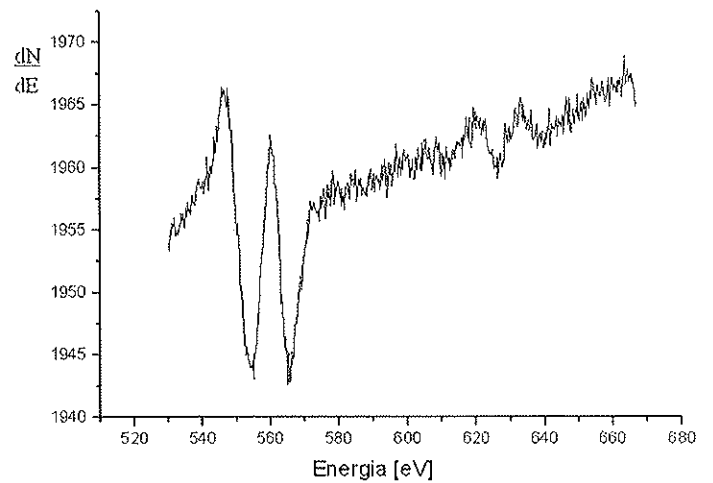
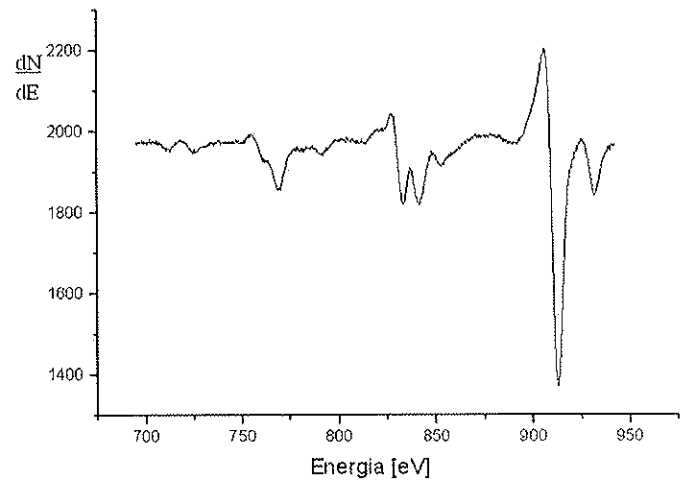
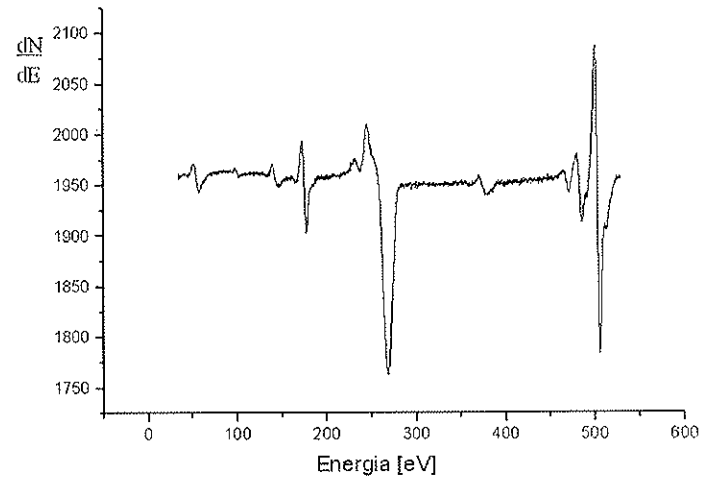


Fig.D.27. Resultados típicos de AES para CuI+1Cs+Ox1 (ponto 3)

Tabela D.28. Resultados de AES- Cu1+ICs+Ox1+S

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM) Ponto de análise
	1
Cs	0.009
O	0.166
N	0.017
C	0.067
Cl	0.021
S	0.024

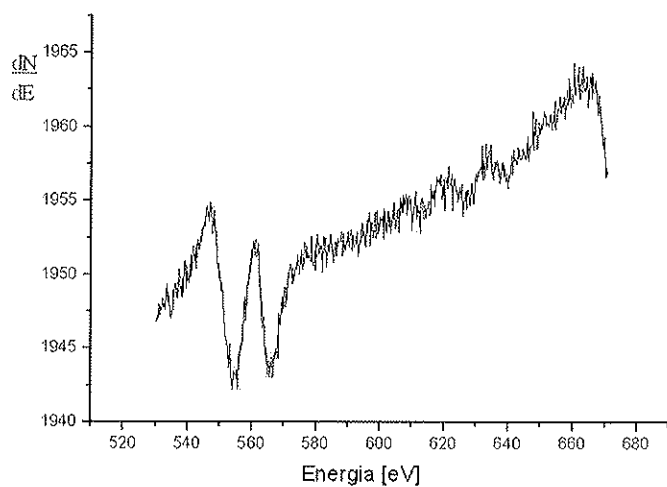
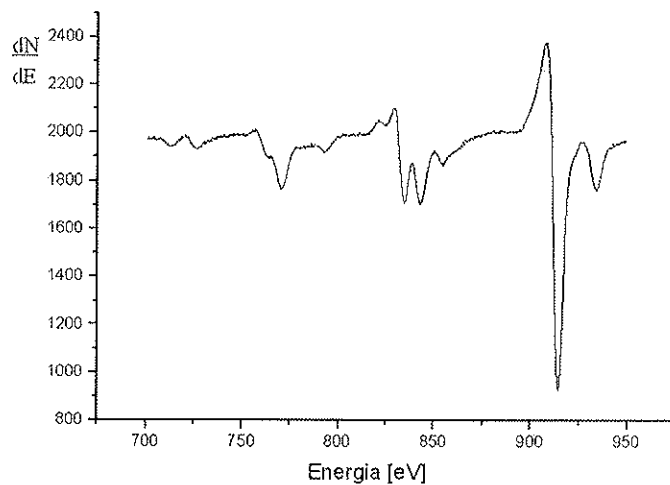
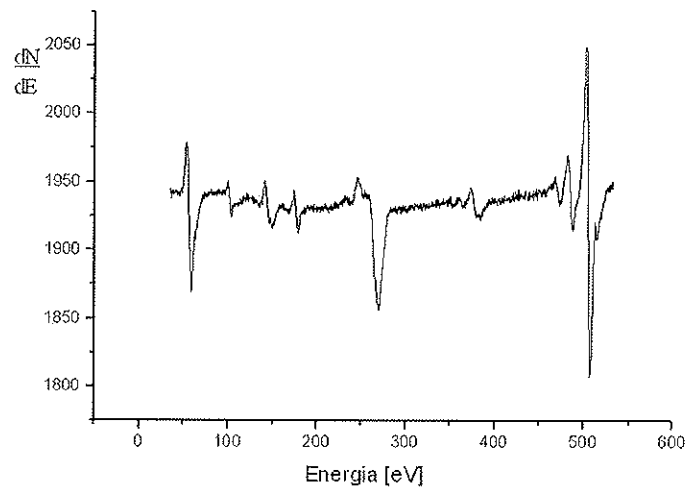


Fig.D.28. Resultados típicos de AES para Cu1+ICs+Ox1+S (ponto 1)

Tabela D.29. Resultados de AES- CuI+3Cs+OxI

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)				
	Ponto de análise				
	1	2	3	4	5
Cs	0.037	0.031	0.038	0.037	0.029
O	0.473	0.360	0.425	0.368	0.257
N	0.031	0.026	0.028	0.026	0.016
C	0.310	0.216	0.246	0.260	0.172
Cl	0.155	0.072	0.086	0.084	0.049
S	0.032	0.027	0.031	0.032	0.030

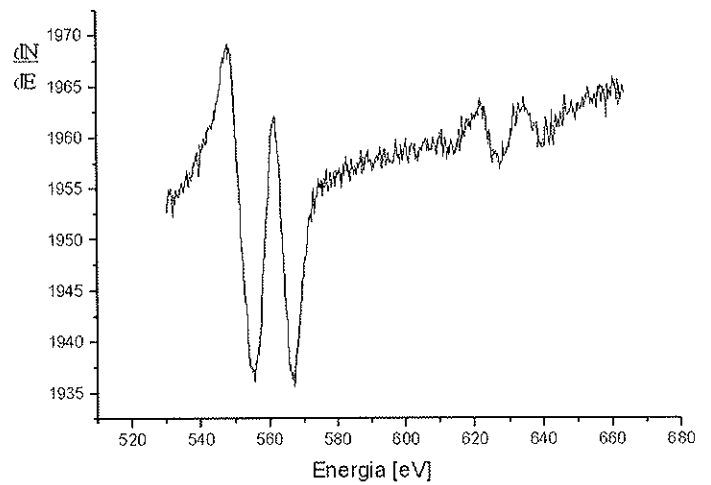
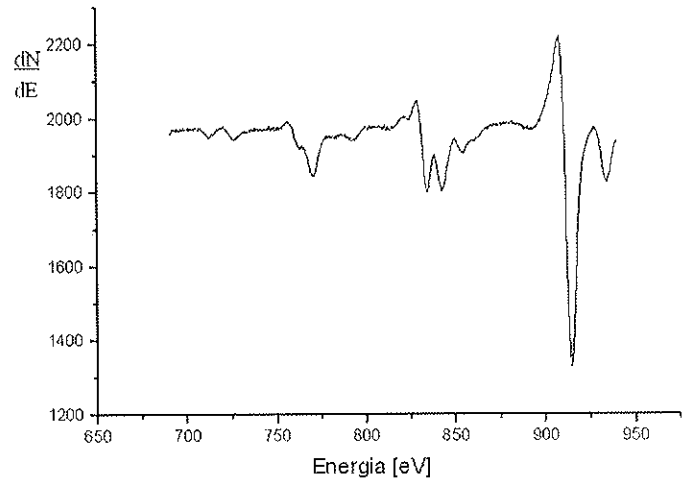
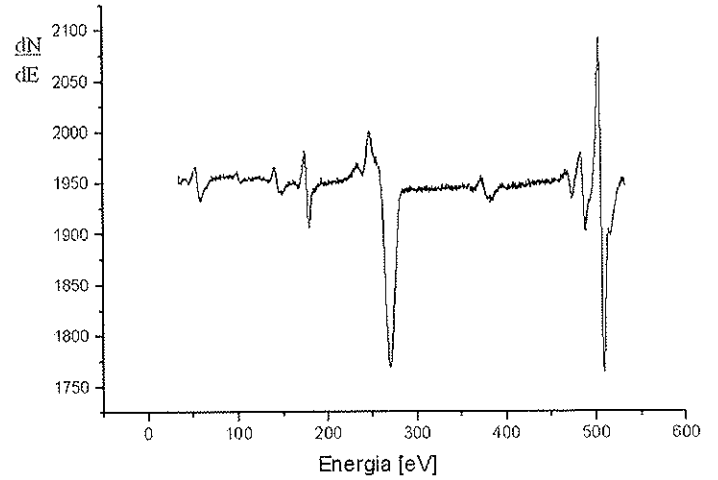


Fig.D.29. Resultados típicos de AES para CuI+3Cs+OxI (ponto 4)

Tabela D.30. Resultados de AES- Cu1+3Cs+Ox1+S

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM) Ponto de análise
	1
Cs	0.006
O	0.087
N	0.007
C	0.037
Cl	0.003
S	0.010

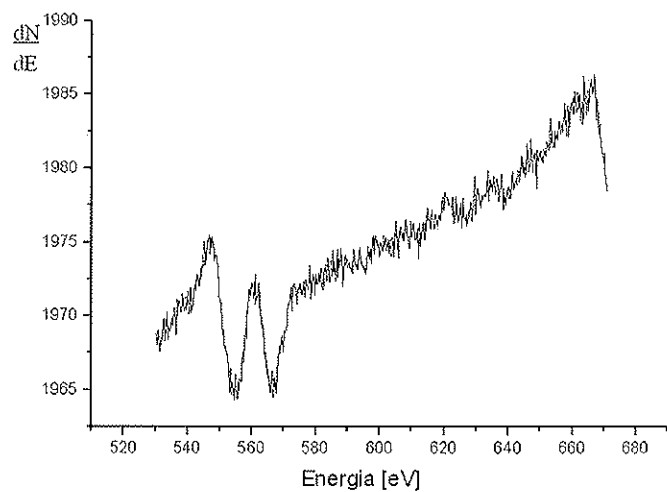
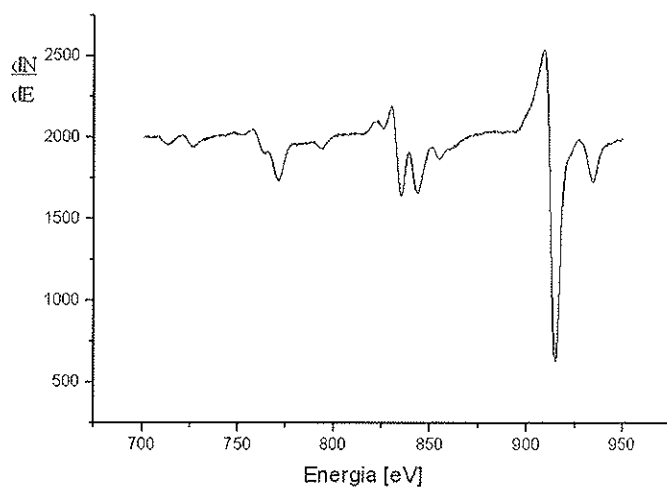
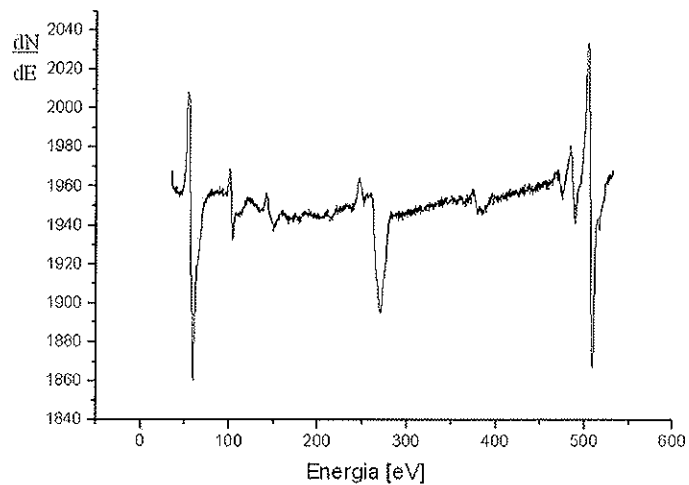


Fig.D.30. Resultados típicos de AES para Cu 1+3Cs+Ox1+S (ponto 1)

Tabela D.31. Resultados de AES- CuI+5Cs+OxI

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)				
	Ponto de análise				
	1	2	3	4	5
Cs	0.029	0.027	0.025	0.015	0.027
O	0.241	0.348	0.353	0.362	0.291
N	0.021	0.024	0.023	0.023	0.020
C	0.269	0.325	0.323	0.346	0.331
Cl	0.221	0.300	0.258	0.261	0.164
S	0.020	0.024	0.031	0.031	0.024

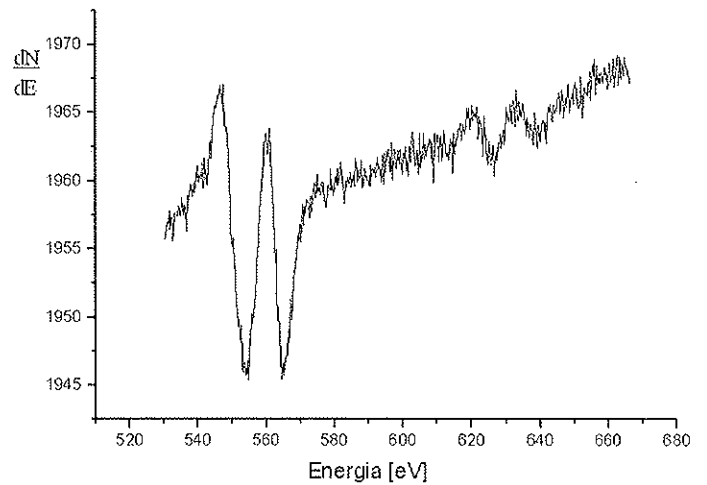
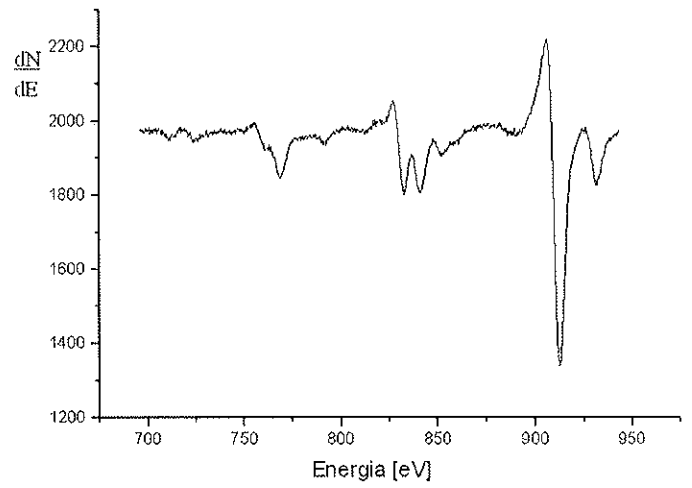
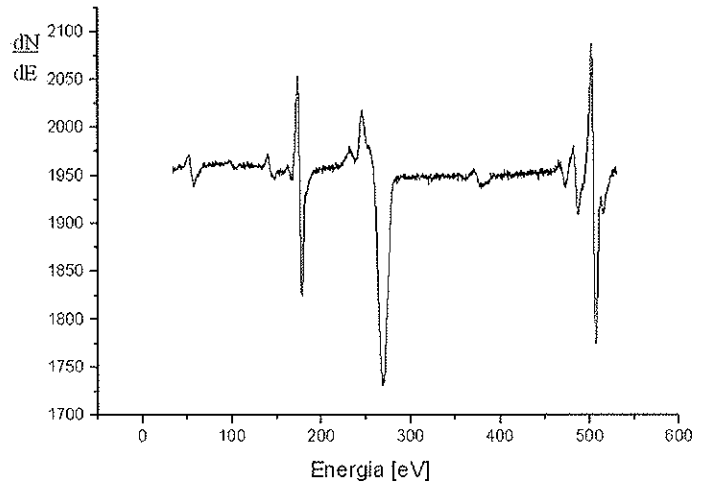


Fig.D.31. Resultados típicos de AES para CuI+5Cs+OxI (ponto 3)

Tabela D.32. Resultados de AES- Cu1+5Cs+Ox1+S

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM) Ponto de análise
	1
Cs	0.009
O	0.106
N	0.010
C	0.078
Cl	0.029
S	0.019

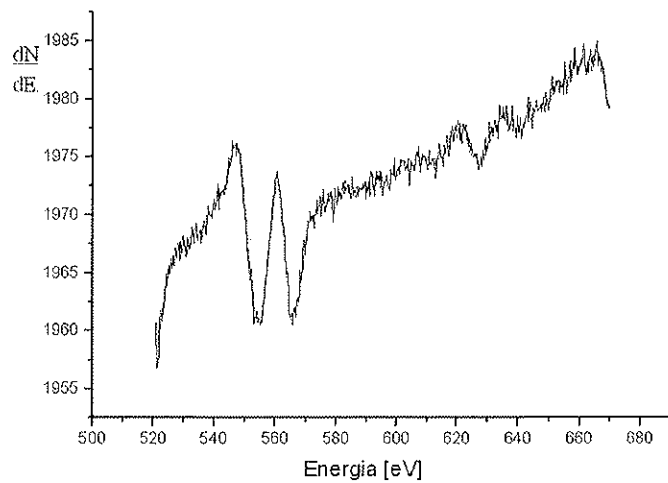
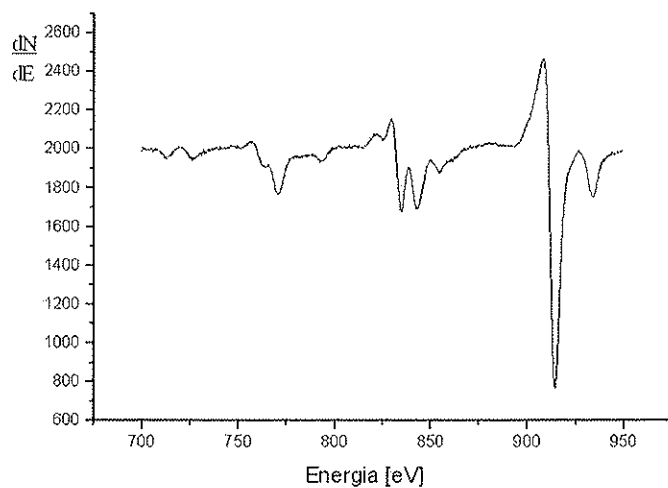
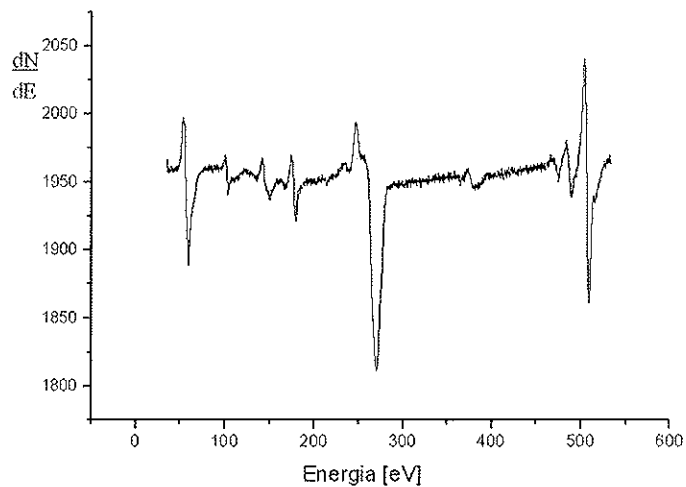


Fig.D.32. Resultados típicos de AES para Cu1+5Cs+Ox1+S (ponto 3)

D.1.7. Oxigênio/Cobre

Tabela D.33. Resultados de AES- Cu₃+1O

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
O	0.355	0.357	0.374
N	0.023	0.023	0.022
C	0.263	0.206	0.216
Cl	0.021	0.014	0.017
S	0.031	0.028	0.025

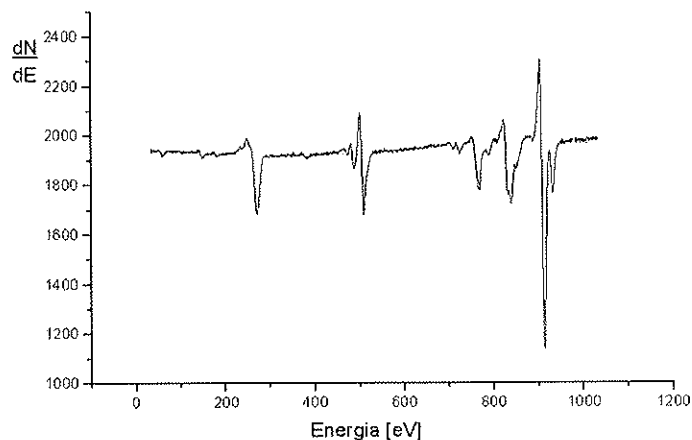


Fig.D.33. Resultados típicos de AES para Cu₃+1O (ponto 1)

Tabela D.34. Resultados de AES- Cu₃+3O

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
O	0.436	0.295	0.317
N	0.031	0.023	0.022
C	0.285	0.363	0.214
Cl	0.026	0.018	0.033
S	0.024	0.017	0.031

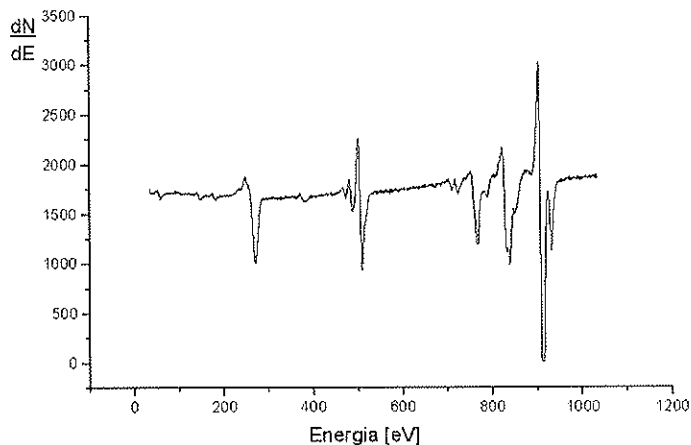


Fig.D.34. Resultados típicos de AES para Cu₃+3O (ponto 1)

Tabela D.35. Resultados de AES- Cu₃+3O+Ox3

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
O	0.309	0.328	0.325
N	0.026	0.021	0.020
C	0.338	0.251	0.251
Cl	0.015	0.019	0.019
S	0.029	0.020	0.021

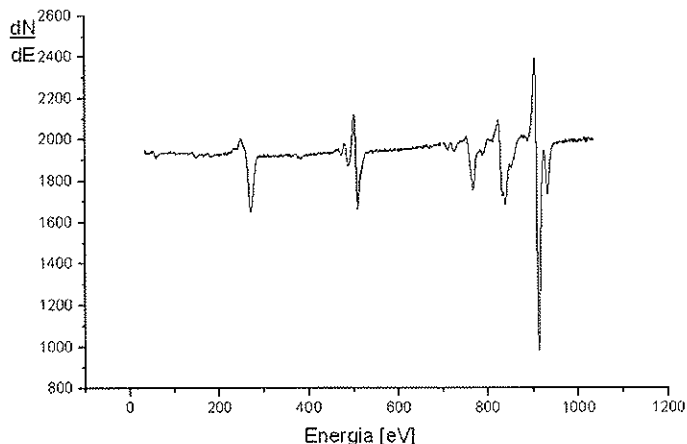


Fig.D.35. Resultados típicos de AES para Cu₃+3O+Ox3 (ponto 1)

D.1.8. Cloro/Cobre

Tabela D.36. Resultados de AES- Cu₃+ICI

Elementos	Picos normalizados com Cu(LMM)		
	Ponto de análise		
	1	2	3
O	0.324	0.346	0.429
N	0.023	0.026	0.031
C	0.120	0.115	0.131
Cl	0.025	0.024	0.020
S	0.025	0.019	0.024

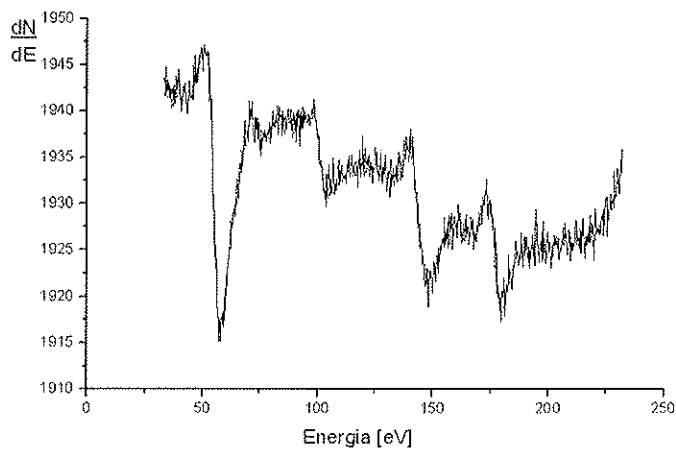
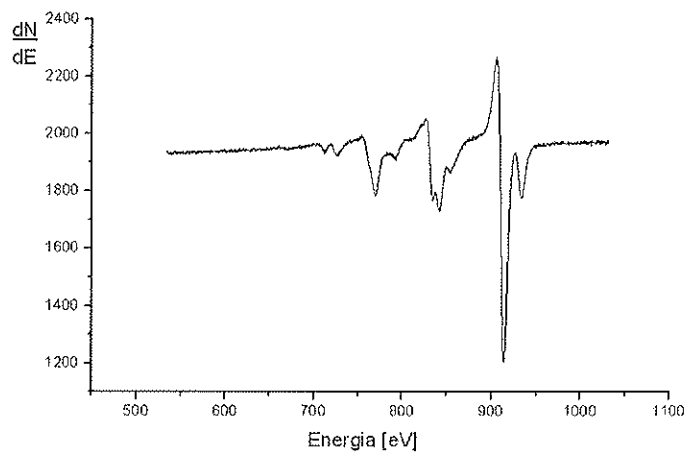
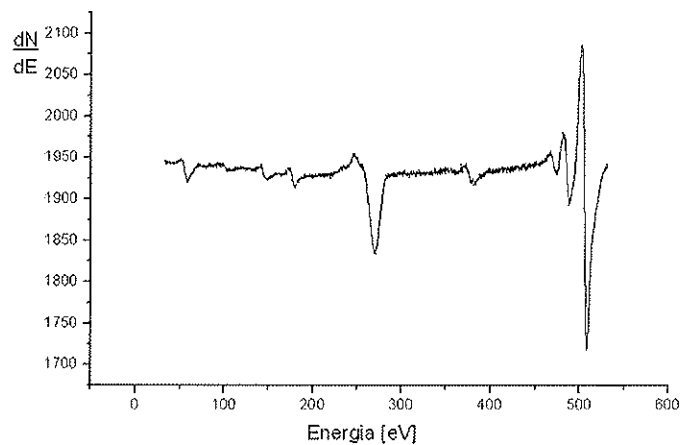


Fig.D.36. Resultados típicos de AES para Cu₃+ICI (ponto 2)

D.2. XPS

D.2.1. Substratos de Cobre

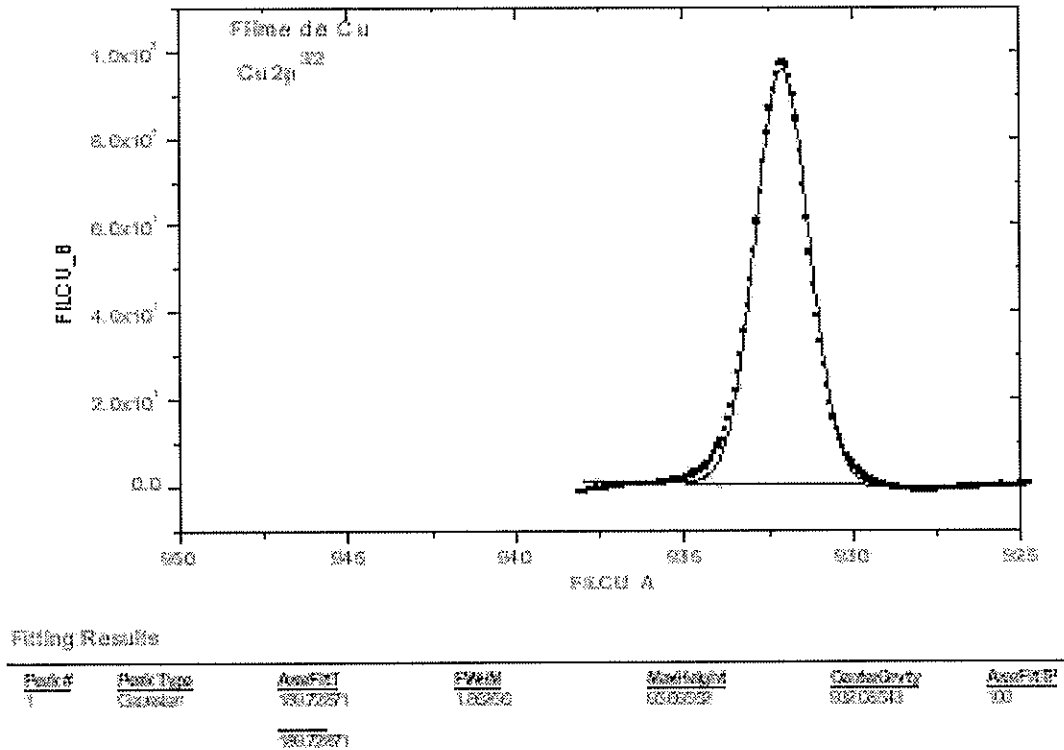


Fig.D.37a. Pico de cobre

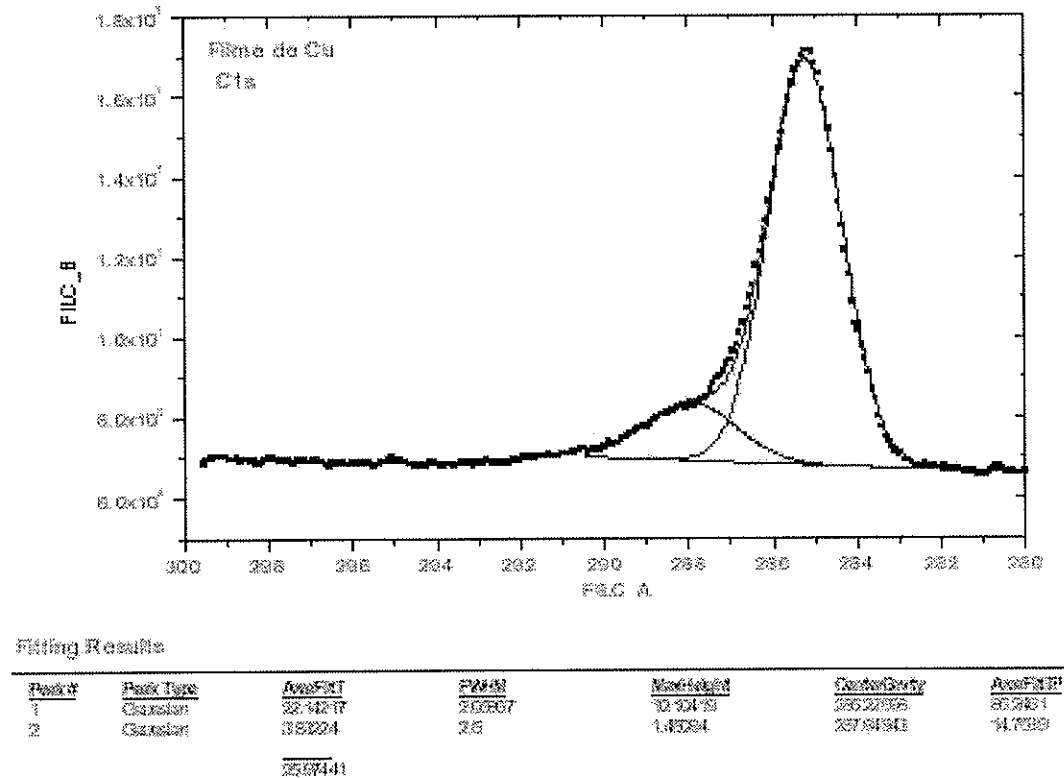
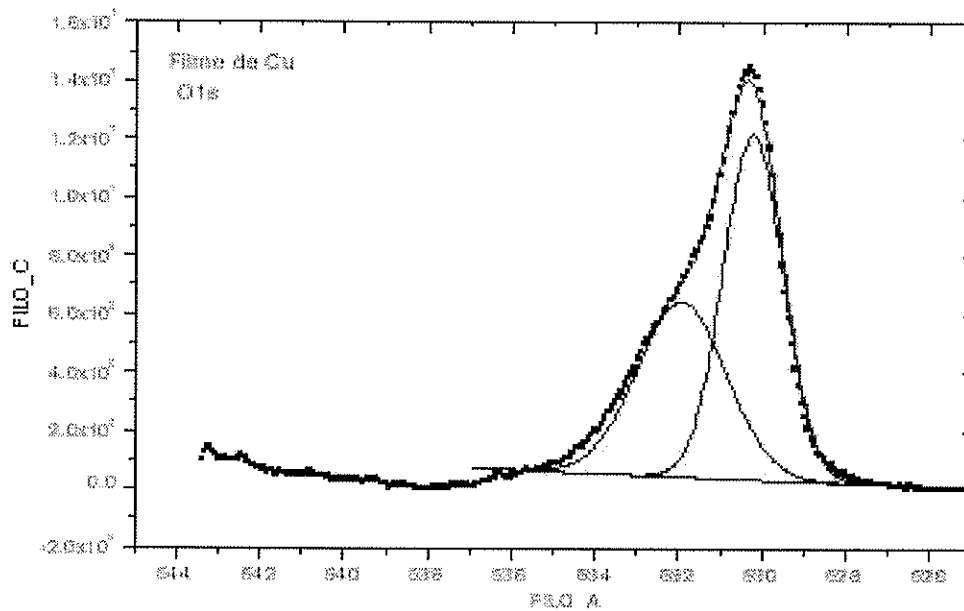


Fig.D.37b. Pico de carbono



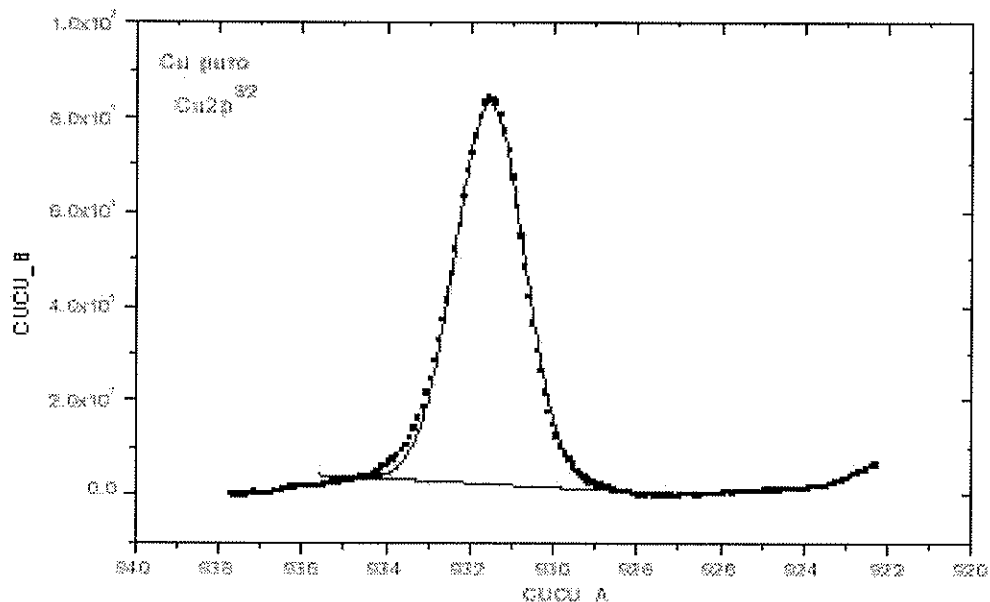
Fitting Results

Peak#	Peak Type	AreaFIT	FWHM	MaxHeight	CenterGravity	AreaFIT%
1	Gaussian	214657	1.7	118304	933.439	57.0533
2	Gaussian	161923	2.0	66215	911.032	42.9467

		376580				

Fig.D.37c. Pico de oxigênio

Fig.D.37. Resultados de XPS para o substrato Cu2

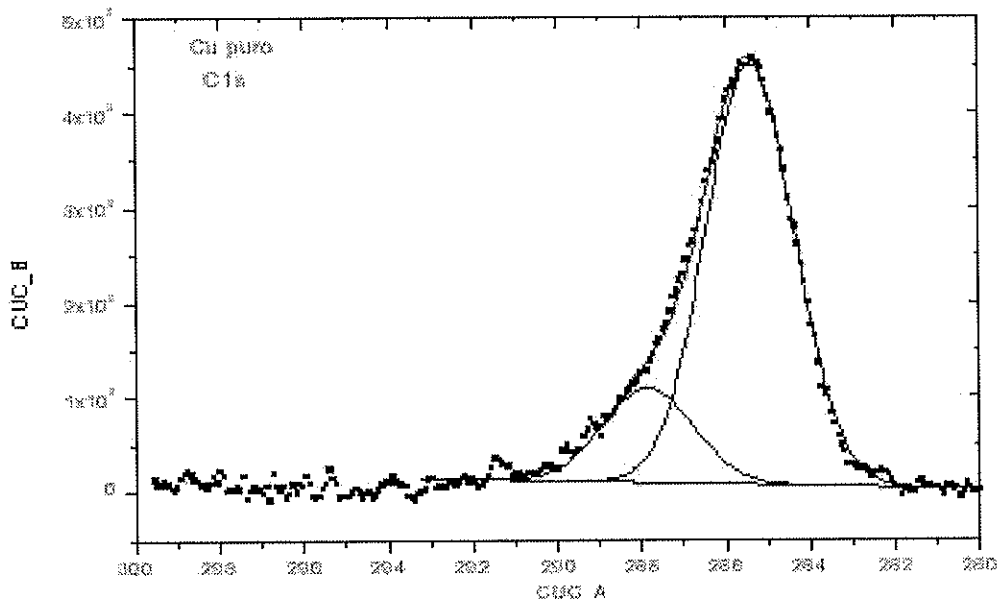


Fitting Results

Peak#	Peak Type	AreaFIT	FWHM	MaxHeight	CenterGravity	AreaFIT%
1	Gaussian	95542370	1.52204	808238	933.5475	100

		95542370				

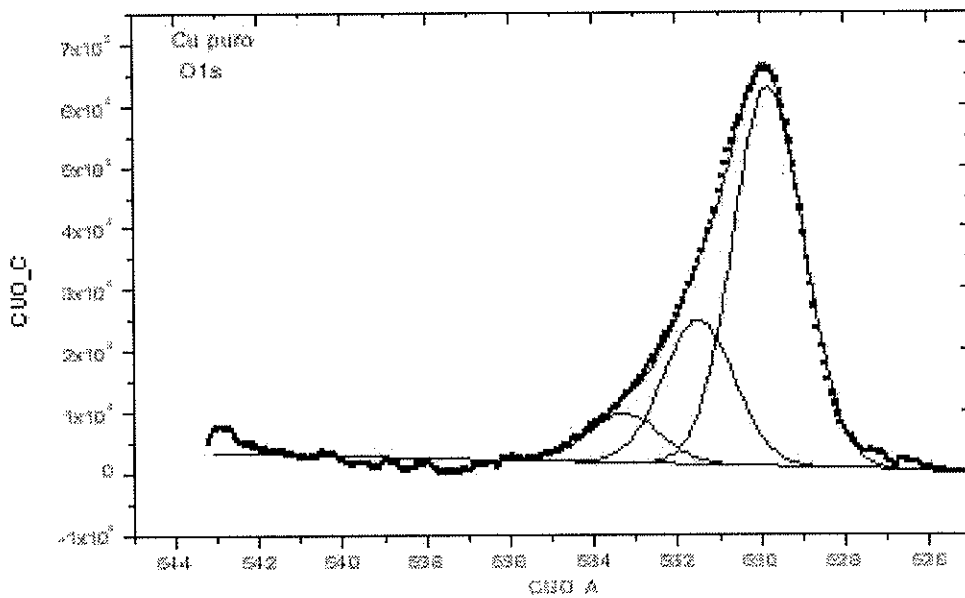
Fig.D.38a. Pico de cobre



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	Skewness	CenterGravity	AreaFit%
1	Gaussian	41.08121	2.47284	4.43025	285.42779	81.42358
2	Gaussian	2.62772	2.6	0.02653	287.85232	4.97642
		43.70893				

Fig.D.38b. Pico de carbono

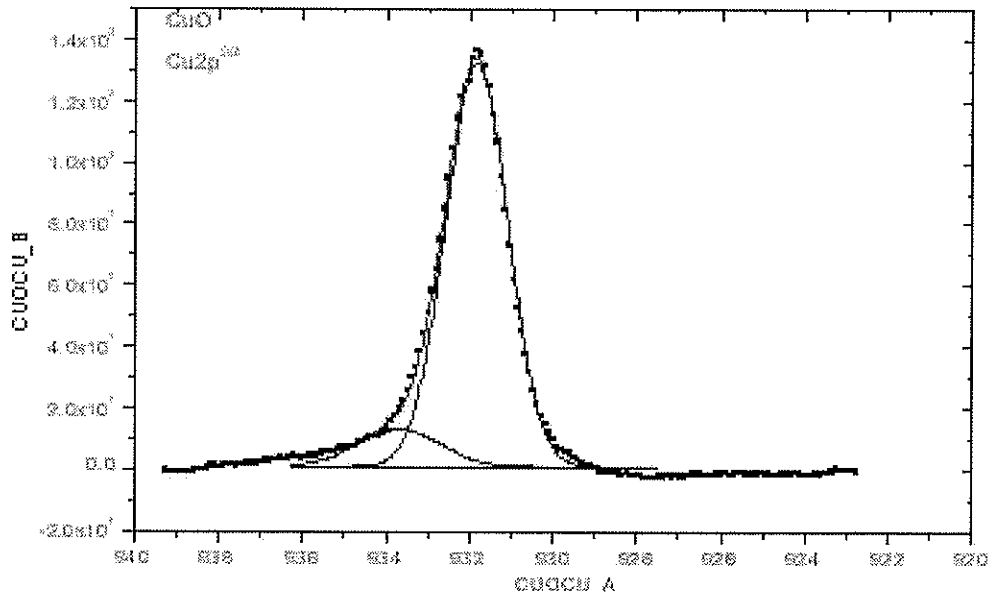


Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	Skewness	CenterGravity	AreaFit%
1	Gaussian	1.02218	2	0.75434	531.03718	6.81029
2	Gaussian	5.01475	2	2.32352	531.46378	25.27843
3	Gaussian	13.17782	2	0.19267	533.30228	62.27122
		19.21475				

Fig.D.38c. Pico de oxigênio

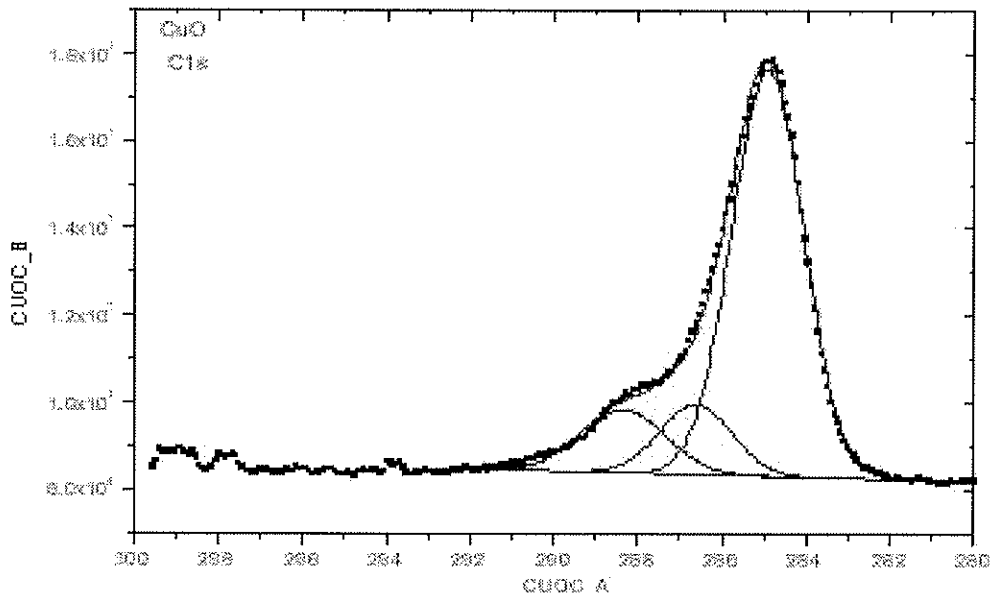
Fig.D.38. Resultados de XPS para o substrato Cu3



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterGravity	AreaFitP
1	Gaussian	2620292	1.76322	131424	931.8128	88.2341
2	Gaussian	2945572	2.1	120970	933.6325	10.7659
270.6532						

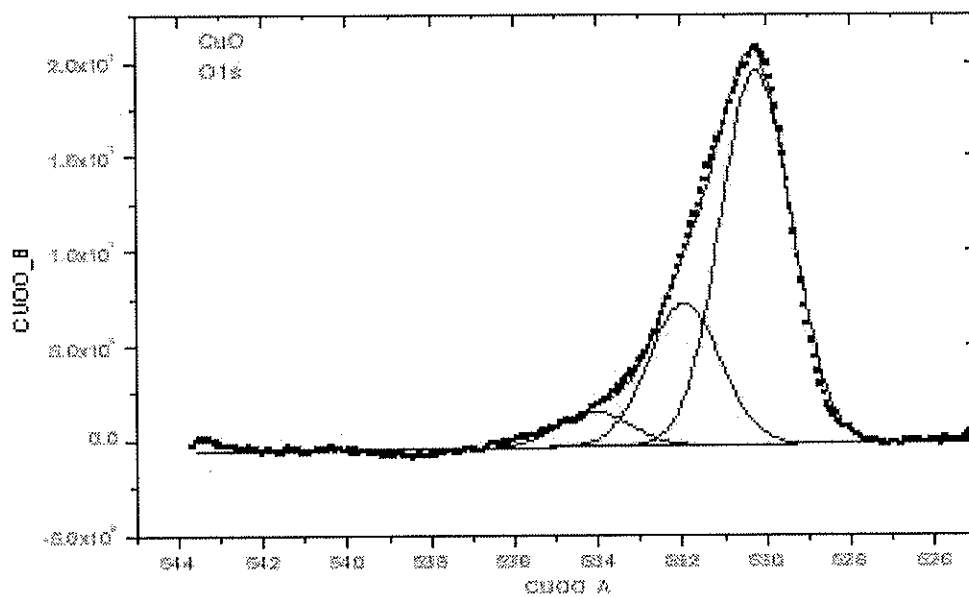
Fig.D.39. Pico de cobre



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterGravity	AreaFitP
1	Gaussian	303033	3.0295	140479	285.20475	13.42593
2	Gaussian	3142219	2	160221	285.63075	12.00779
3	Gaussian	2213432	2.02227	913627	284.63215	74.56628
27.2237						

Fig.D.39. Pico de carbono



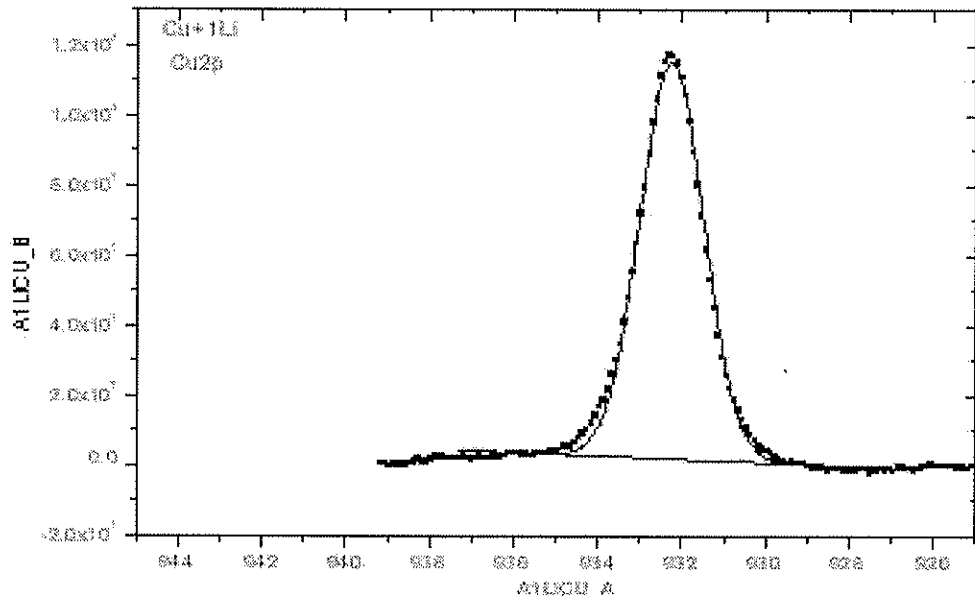
Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	Position	CenterGravity	AreaFit%
1	Gaussian	42.13000	2	937.6631	932.29444	67.96637
2	Gaussian	15.03130	2	7.52207	931.64482	25.06343
3	Gaussian	2.25620	2	1.92751	931.02100	3.20015
		<u>62.00000</u>				

Fig.D.39. Pico de oxigênio

Fig.D.39 Resultados de XPS para a amostra Cu₃+Ox₃

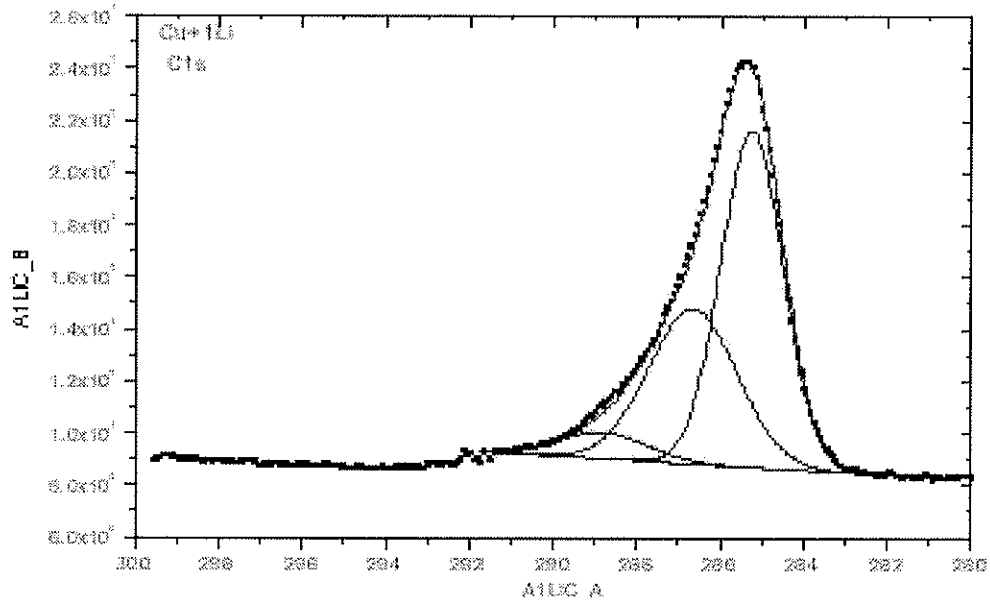
D.2.2. Lítio/Cobre



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterGravity	AreaFit%
1	Gaussian	2800000	1.00722	113.07201	932.2717	100

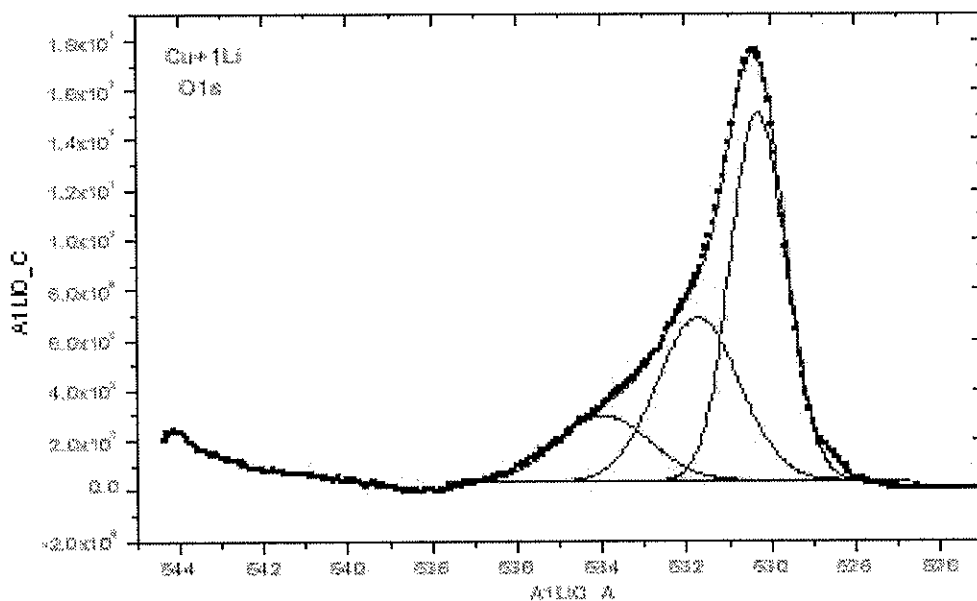
Fig.D.40 Pico de cobre



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterGravity	AreaFit%
1	Gaussian	5430104	1.76053	12.00000	285.20300	63.75211
2	Gaussian	1554125	2.5	6.50070	285.00401	35.99635
3	Gaussian	205405	2.0	1.00000	285.55407	6.22723

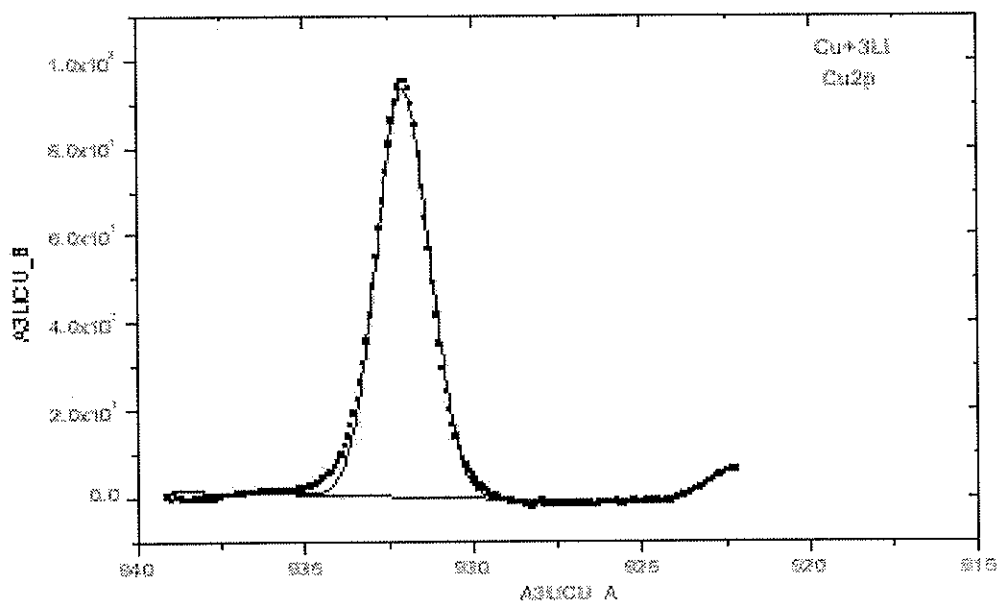
Fig.D.40 Pico de carbono



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit1	FWHM	Position	CountRate	AreaFit2
1	Gaussian	24.92243	1.54477	533.26213	51.73357	51.73357
2	Gaussian	75.90943	2.3	533.22274	32.02755	32.02755
3	Gaussian	7.90513	2.05	533.55933	15.11725	15.11725
		47.33705				

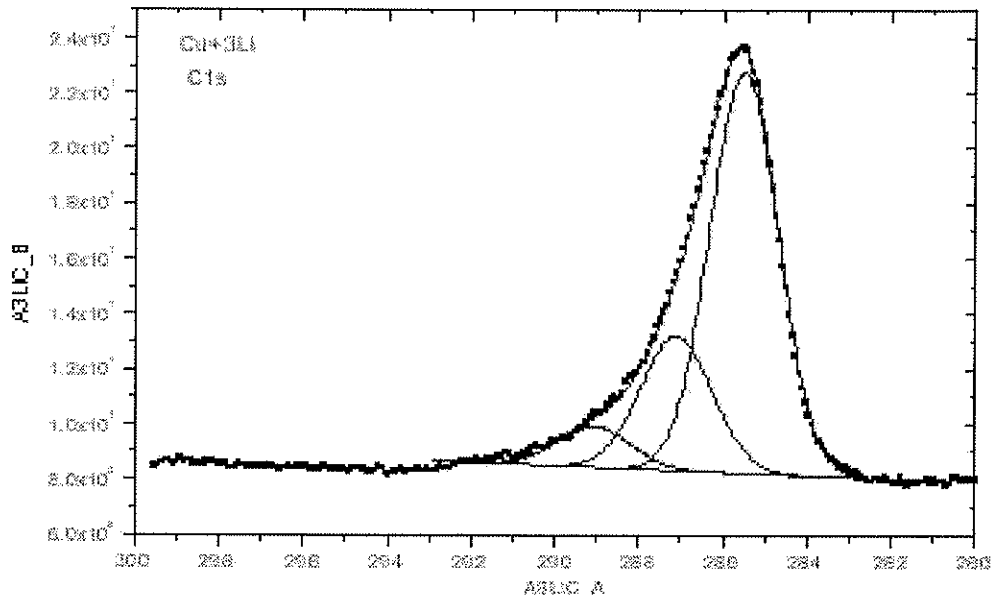
Fig.D.40 Pico de oxigênio
 Fig.D.40 Resultados de XPS para a amostra Cu2+1Li



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit1	FWHM	Position	CountRate	AreaFit2
1	Gaussian	95.00034	1.82555	932.6953	52.02755	100
		95.00034				

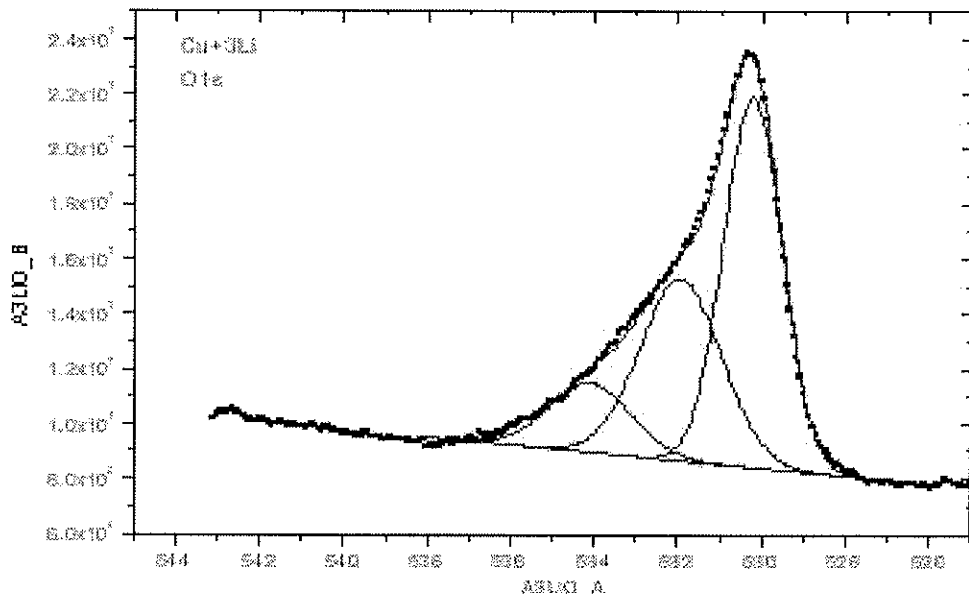
Fig.D.41a. Pico de cobre



Fitting Results

Peak#	Peak Type	AreaFIT	FWHM	MaxHeight	CenterEnergy	AreaFIT%
1	Gaussian	33.83573	1.80431	14.85381	285.8287	63.25532
2	Gaussian	10.48533	2.0025	4.85008	287.12653	24.73337
3	Gaussian	3.14377	2	1.47233	288.09337	7.01131
		53.46483				

Fig.D.41b. Pico de carbono

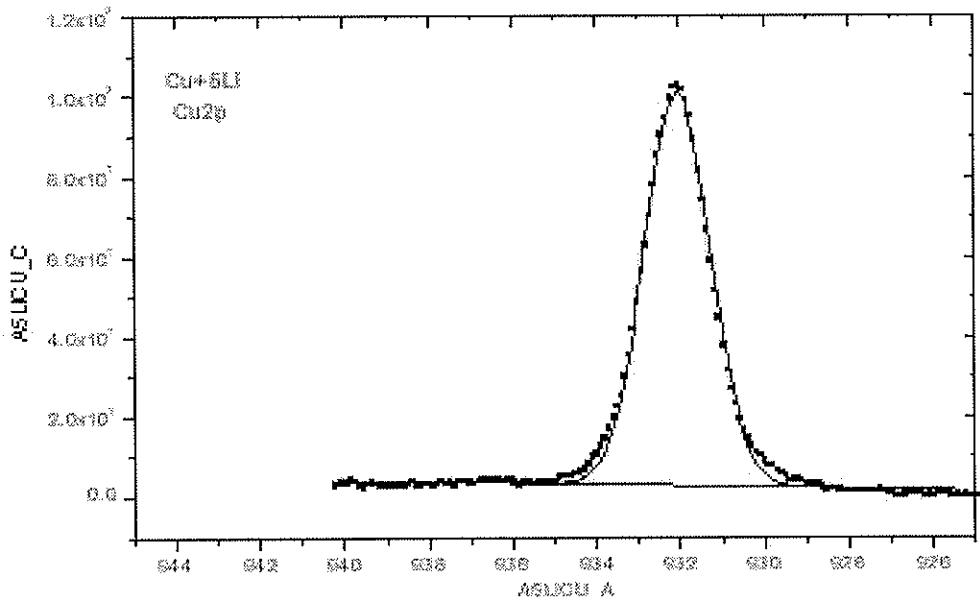


Fitting Results

Peak#	Peak Type	AreaFIT	FWHM	MaxHeight	CenterEnergy	AreaFIT%
1	Gaussian	23.04226	1.84881	13.47283	533.52175	51.41773
2	Gaussian	16.17701	2.3	6.02753	531.5373	35.78523
3	Gaussian	6.99557	2.2	2.25821	534.08231	13.40001
		46.21484				

Fig.D.41c. Pico de oxigênio

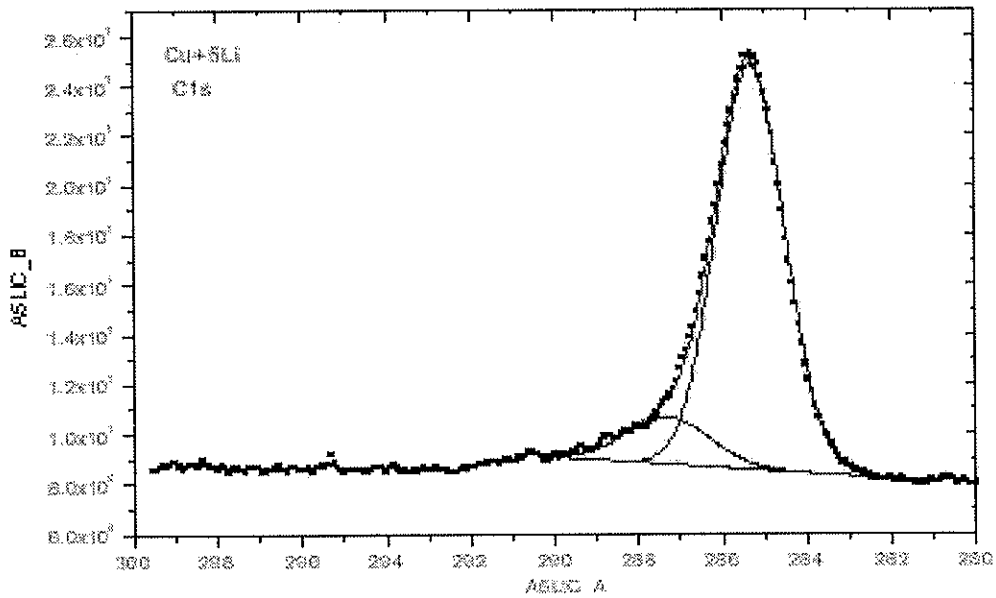
Fig.D.41. Resultados de XPS para a amostra Cu₂+3Li



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterEnergy	AreaFit%
1	Gaussian	922.6705	1.5455	97.9977	929.25104	100

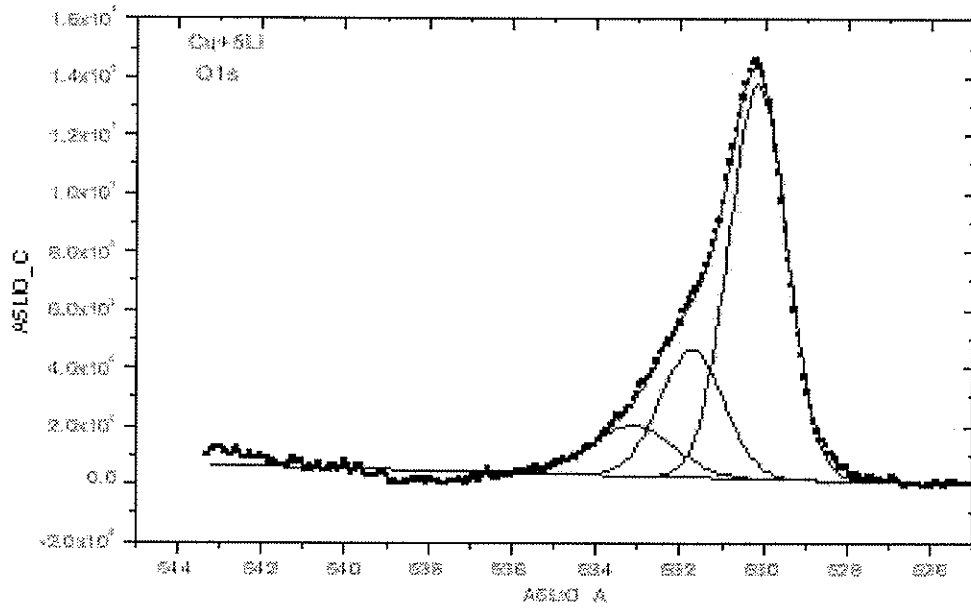
Fig.D.42a. Pico de cobre



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterEnergy	AreaFit%
1	Gaussian	32.55535	1.8370	95.29291	285.00322	87.70297
2	Gaussian	4.63018	2.3	1.65317	287.26033	12.29703

Fig.D.42b. Pico de carbono



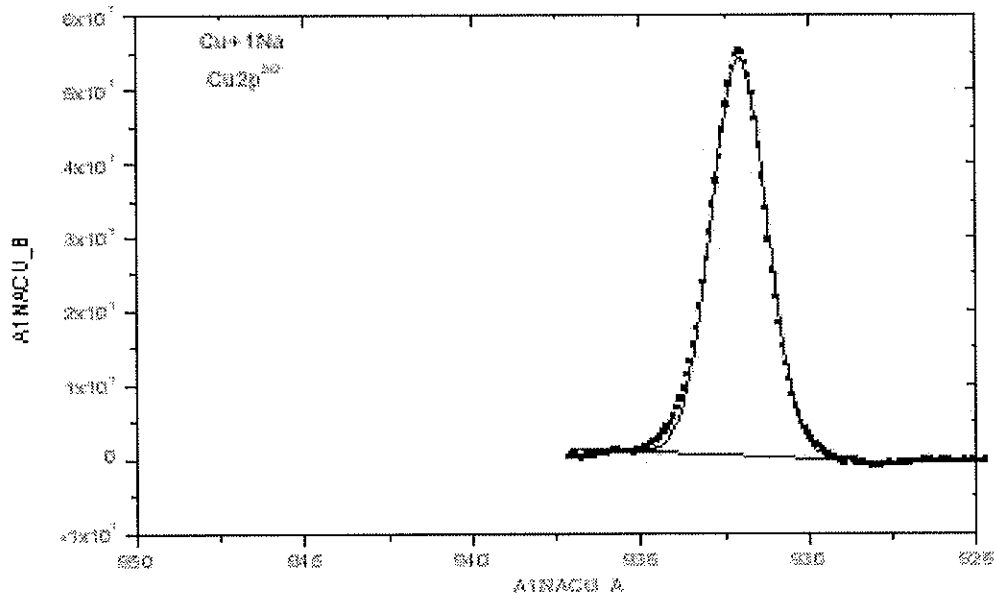
Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFIT	FWHM	Position	Count/Qty	AreaFIT
1	Gaussian	23.70226	1.02006	533.5725	6321.50226	655.25157
2	Gaussian	64.55316	1.6	4.42206	6321.72814	22.02854
3	Gaussian	4.92203	2.02112	1.7303	6321.1334	11.65429
		<u>36.32826</u>				

Fig.D.42c. Pico de oxigênio

Fig.D.42. Resultados de XPS para a amostra Cu2+5Li

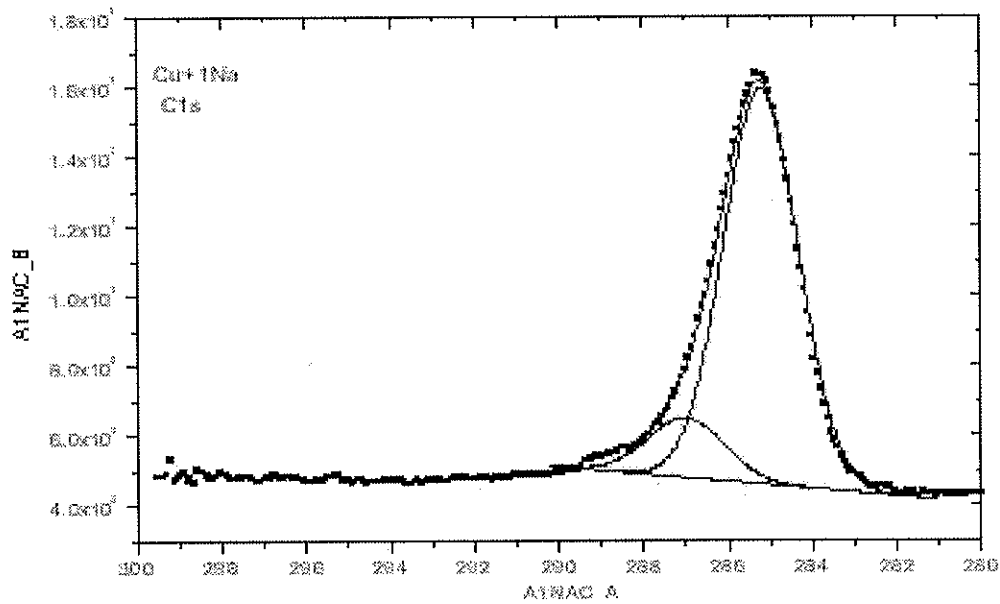
D.2.3. Sódio/Cobre



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterEnergy	AreaFit%
1	Gaussian	111.05203	1.94176	51.73213	932.0648	100

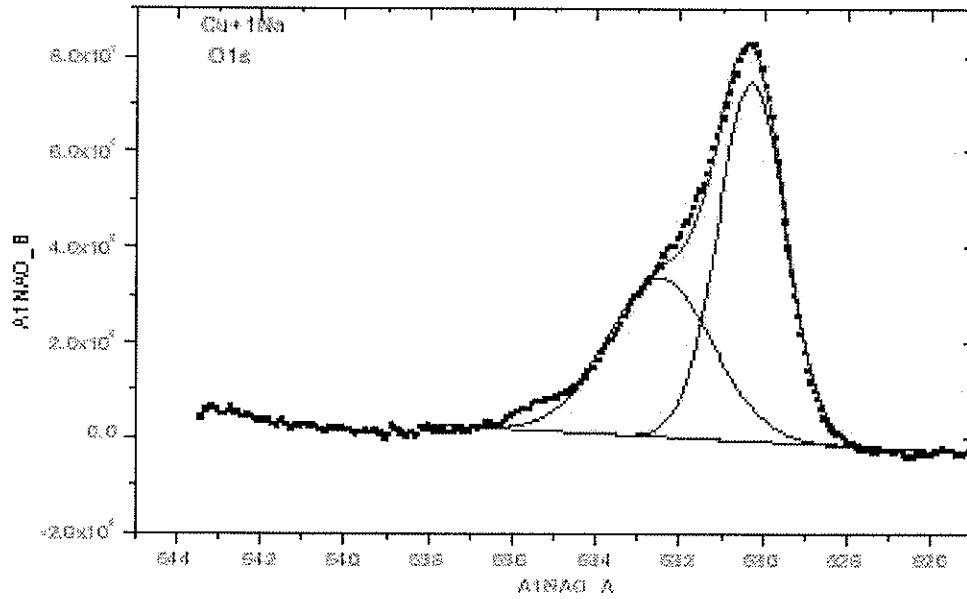
Fig.D.43a. Pico de cobre



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterEnergy	AreaFit%
1	Gaussian	25.9765	2.1	11.34028	285.21513	81.03145
2	Gaussian	5.7641	2.1	1.8949	285.5623	12.59625

Fig.D.43b. Pico de carbono

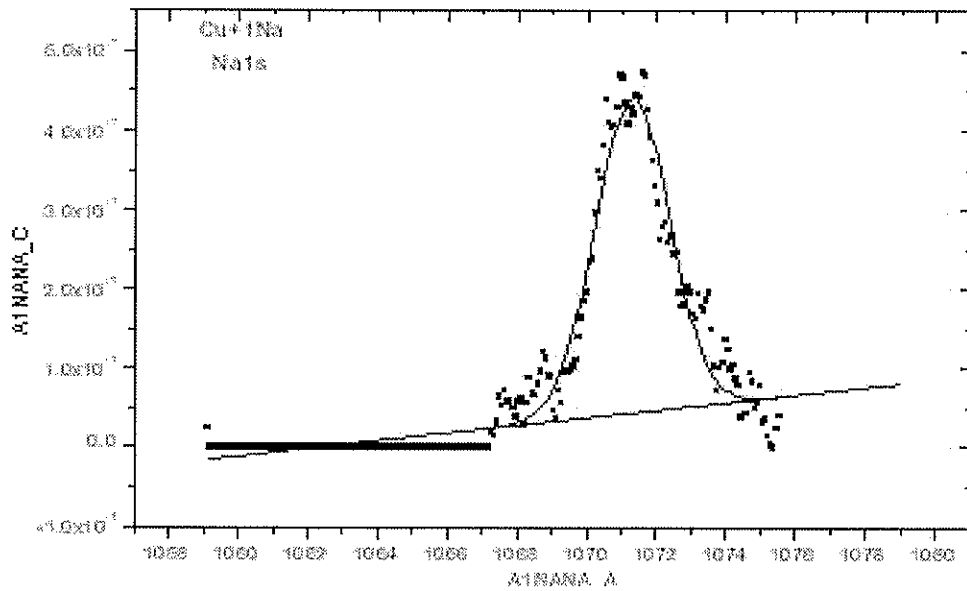


Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterGravity	AreaFitFit
1	Gaussian	3330181	1.60068	754037	533.29835	5934355
2	Gaussian	1051623	2.57133	330055	529.0741	4159345

2382077						

Fig.D.43c. Pico de oxigênio



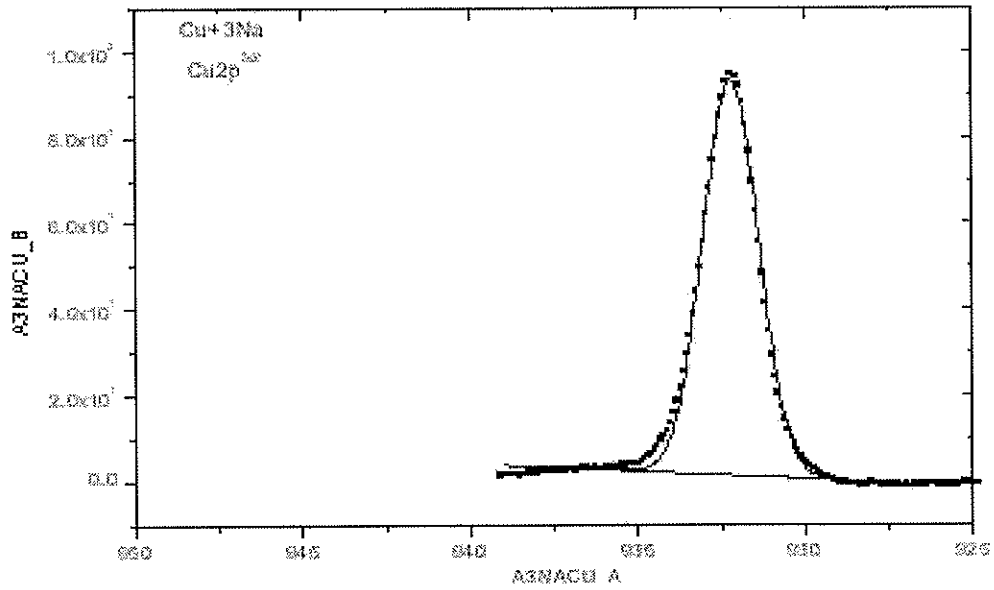
Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterGravity	AreaFitFit
1	Gaussian	105053	2.65837	330055	1071.12557	400

105053						

Fig.D.43d. Pico de sódio

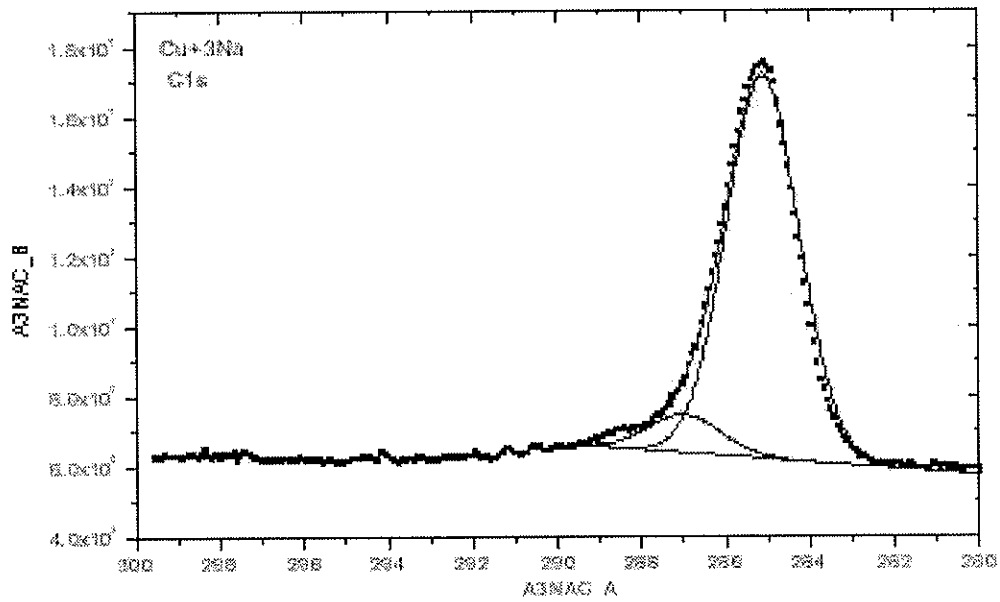
Fig.D.43. Resultados de XPS para a amostra Cu₂+1Na



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	Position	CountRate	AreaFit%
1	Gaussian	991.01433	1.95117	92.79353	922.2100	100
		991.01433				

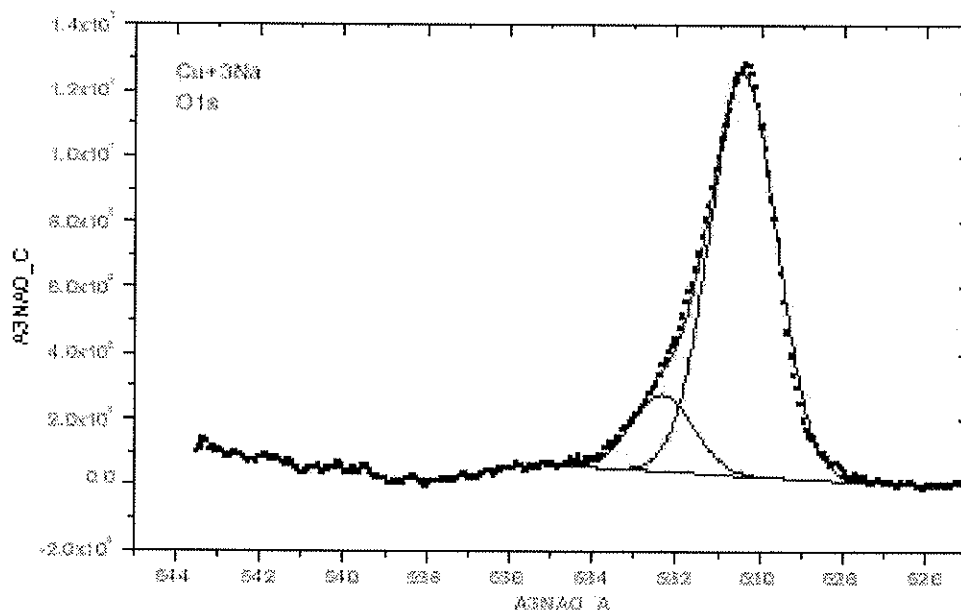
Fig.D.44a. Pico de cobre



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	Position	CountRate	AreaFit%
1	Gaussian	25.01767	2.02330	28.00271	285.0464	61.26135
2	Gaussian	23.9934	2	1.07578	285.9793	53.73865
		25.99001				

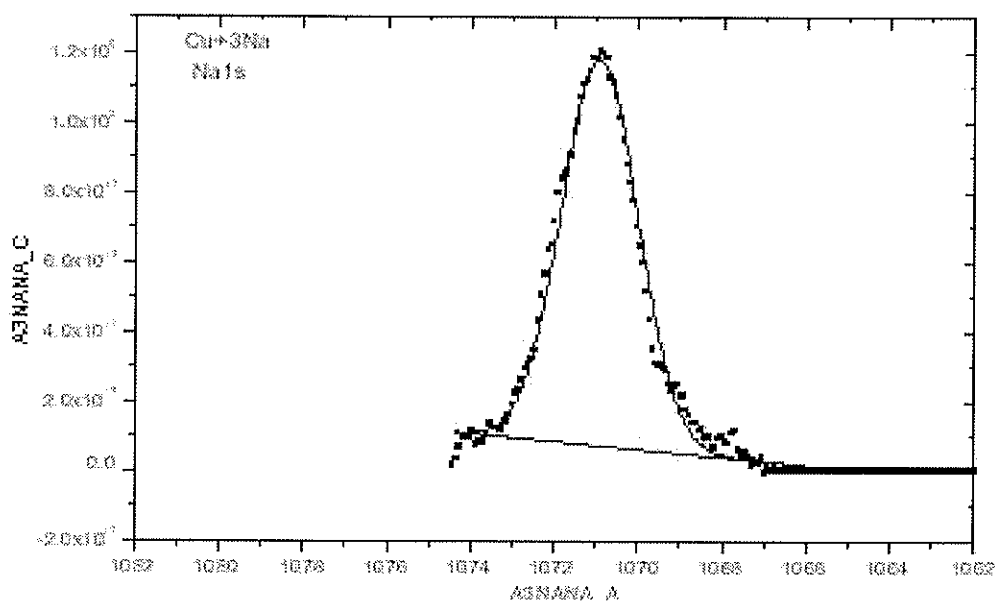
Fig.D.44b. Pico de carbono



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterEnergy	AreaFit%
1	Gaussian	24.70519	1.5	12.29573	530.41598	81.21037
2	Gaussian	4.5995	1.7011	2.33332	532.32258	14.78963
		<u>29.30469</u>				

Fig.D.44c. Pico de oxigênio

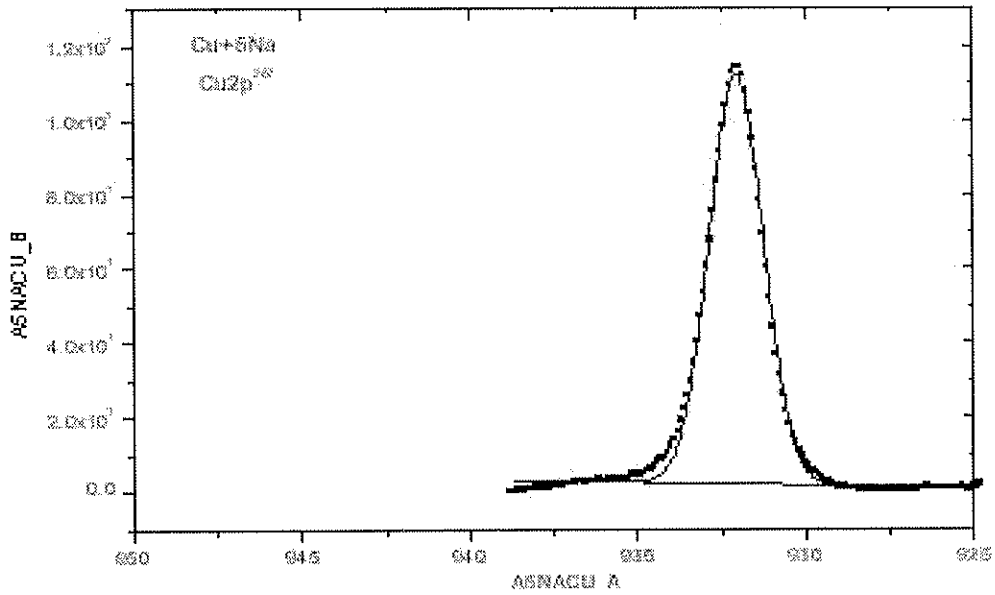


Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterEnergy	AreaFit%
1	Chloroform	2.03337	2.16574	1.10635	1069.2761	100
		<u>2.03337</u>				

Fig.D.44d. Pico de sódio

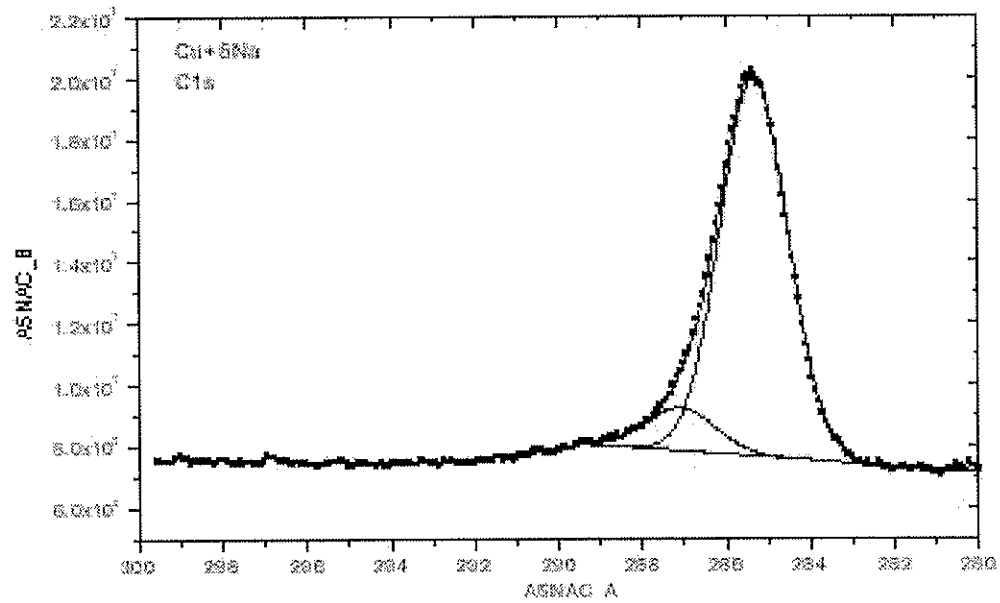
Fig.D.44. Resultados de XPS para a amostra Cu₂+3Na



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFIT	FWHM	MaxHeight	CenterEnergy	AreaFIT%
1	Gaussian	221.60701	1.69818	113.99524	932.25437	100
		221.60701				

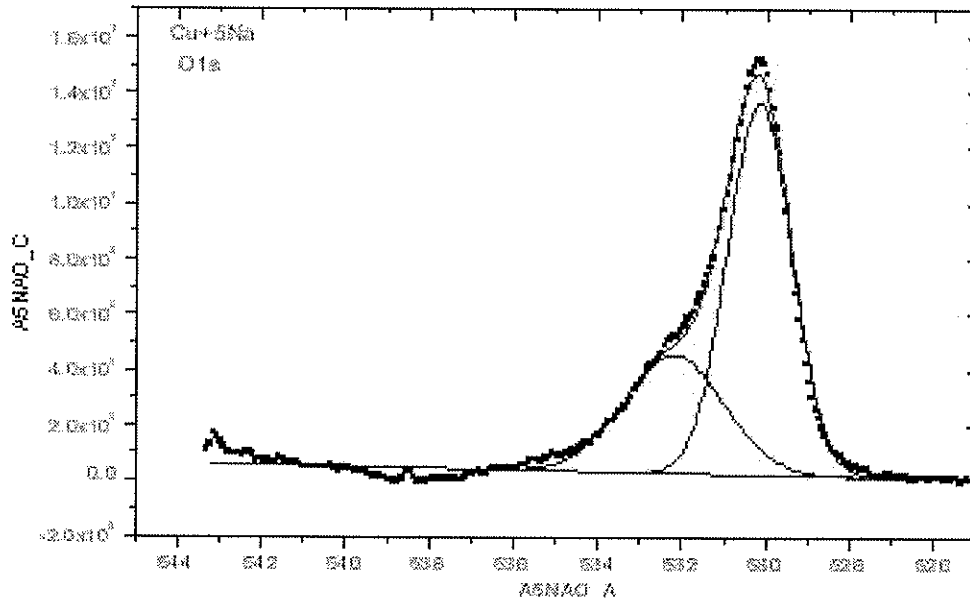
Fig.D.45a. Pico de cobre



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFIT	FWHM	MaxHeight	CenterEnergy	AreaFIT%
1	Gaussian	24.87534	1.92812	12.3927	285.38178	80.6405
2	Gaussian	7.62062	1.69352	1.42988	287.67385	30.9592
		27.69596				

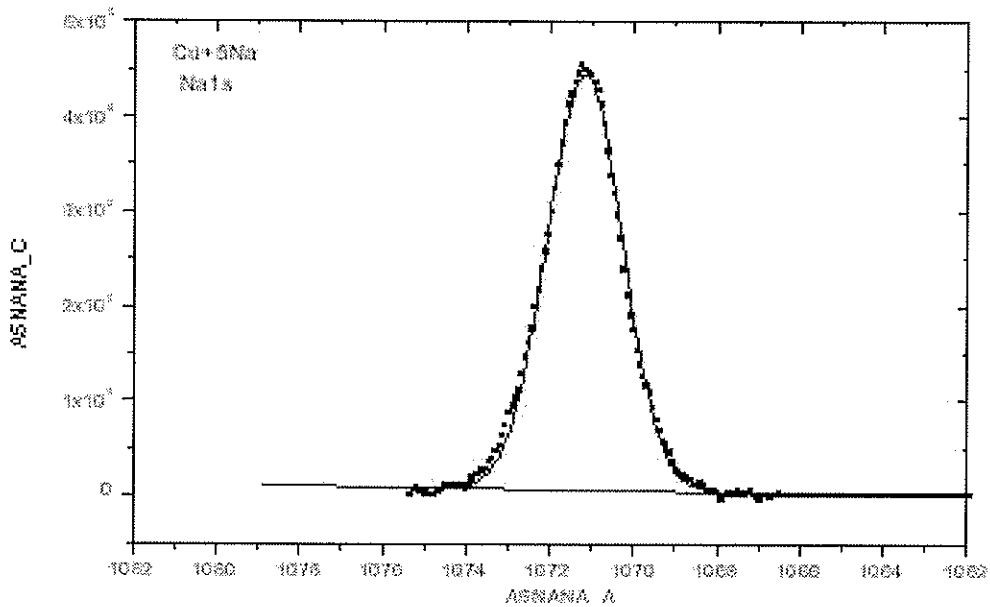
Fig.D.45b. Pico de carbono



Fitting Results

Peak#	Peak Type	AreaFit	FWHM	Position	Center Gravity	AreaFit%
1	Gaussian	35.73533	1.2	532.6264	532.17017	66.03343
2	Gaussian	12.72249	2.9	4.27932	529.35721	33.96657
		35.45282				

Fig.D.45c. Pico de oxigênio

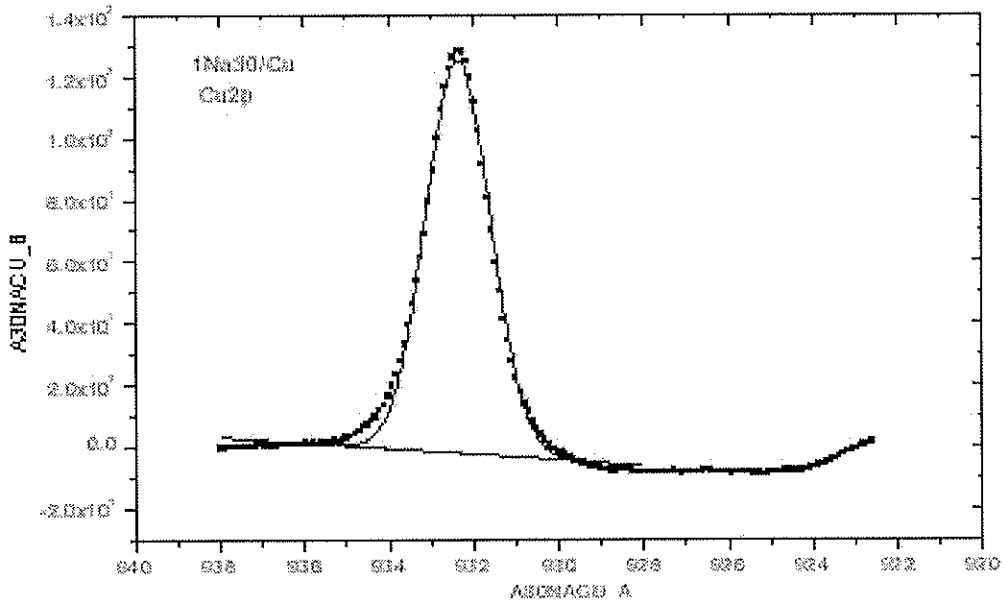


Fitting Results

Peak#	Peak Type	AreaFit	FWHM	Position	Center Gravity	AreaFit%
1	Gaussian	8.87157	2.19437	4.29922	1073.11593	100
		8.87157				

Fig.D.45d. Pico de sódio

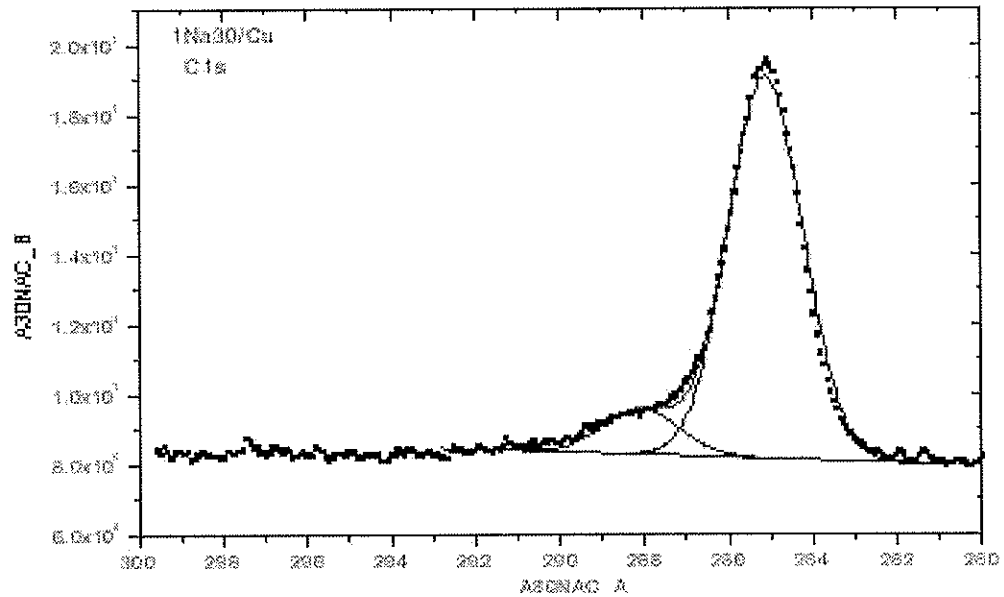
Fig.D.45. Resultados de XPS para a amostra Cu2+5Na



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	Center2sigma	AreaFit%
1	Gaussian	215.3545	1.9327	127.7003	932.5012	1.0
		215.3545				

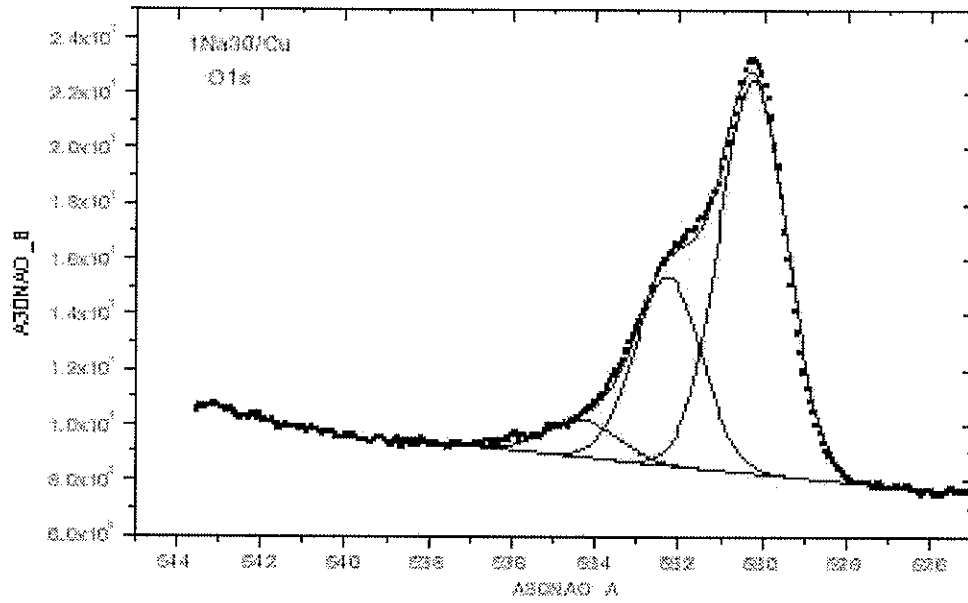
Fig.D.46a. Pico de cobre



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	Center2sigma	AreaFit%
1	Gaussian	290372	2.1	1.2685	285.0503	92.68281
2	Gaussian	244523	2.1	32.9718	285.11545	93.92739
		27.33655				

Fig.D.46b. Pico de carbono



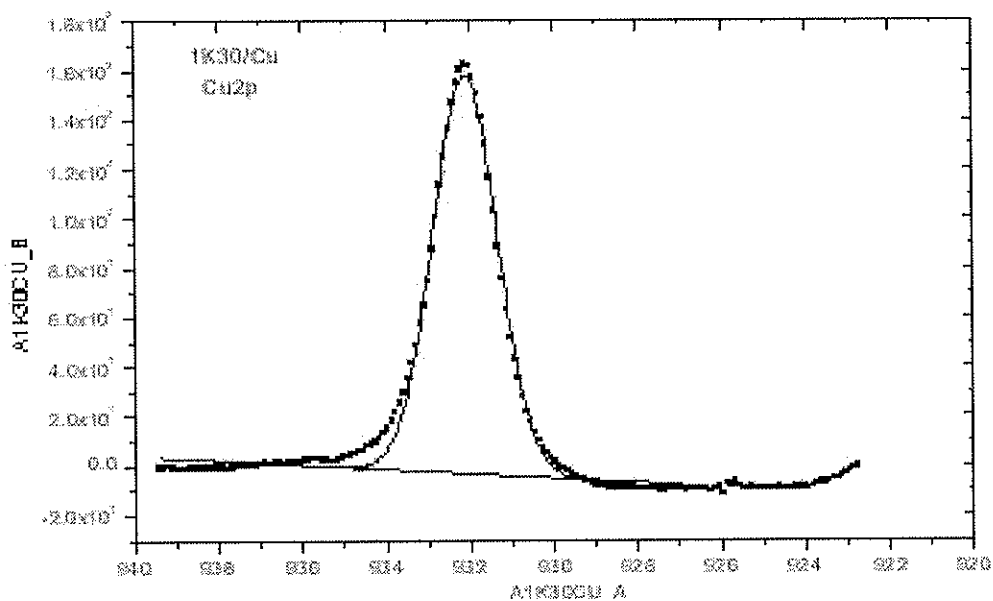
Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitted	FWHM	MaxHeight	CoordCenter	AreaFitted
1	Gaussian	2530971	1.51	11.27632	530.25335	51.45225
2	Gaussian	1372573	1.932	6.64029	532.27182	33.24142
3	Gaussian	2.02752	2	1.34701	528.22452	5.75512

Fig.D.46c. Pico de oxigênio

Fig.D.46. Resultados de XPS para a amostra Cu3+1Na30

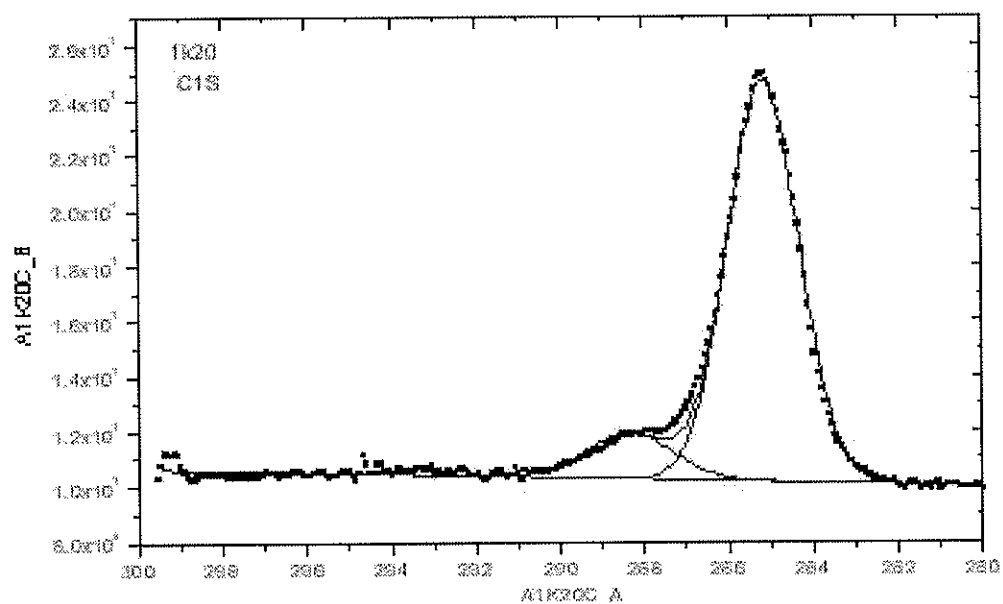
D.2.4. Potássio/Cobre



Fitting Results

Peak#	Peak Type	AreaFIT	FWHM	MaxHeight	CenterGravity	AreaFIT%
1	Gaussian	300.99599	1.82928	931.21346	932.12667	93
		300.99599				

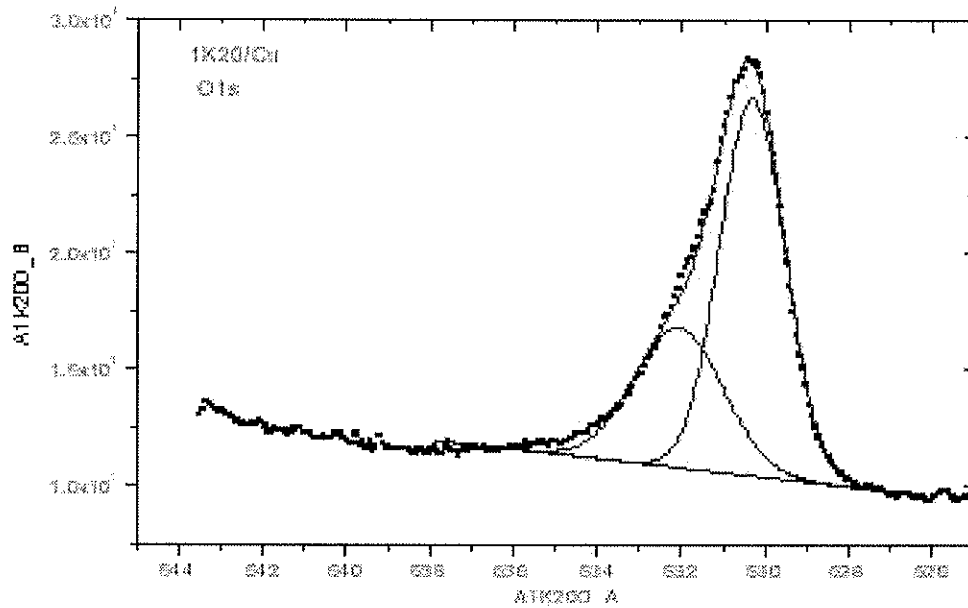
Fig.D.47a. Pico de cobre



Fitting Results

Peak#	Peak Type	AreaFIT	FWHM	MaxHeight	CenterGravity	AreaFIT%
1	Gaussian	30.83762	1.92219	24.43116	285.95322	89.64576
2	Gaussian	4.15570	2.12616	1.63347	286.30786	11.35424
		34.99332				

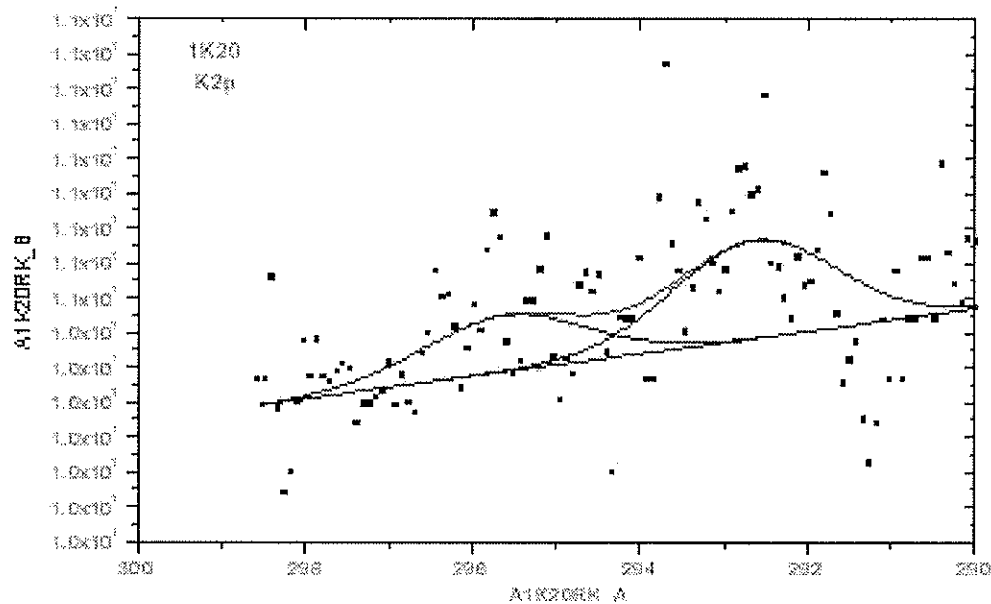
Fig.D.47b. Pico de carbono



Fitting Results

Peak#	Peak Type	AreaFit	FWHM	Normalized	CenterEnergy	AreaFit%
1	Gaussian	318718	1.8424	93.2924	533.725	93.6775
2	Gaussian	2267106	2.4243	6.7032	532.031	6.32249
		478527				

Fig.D.47c. Pico de oxigênio

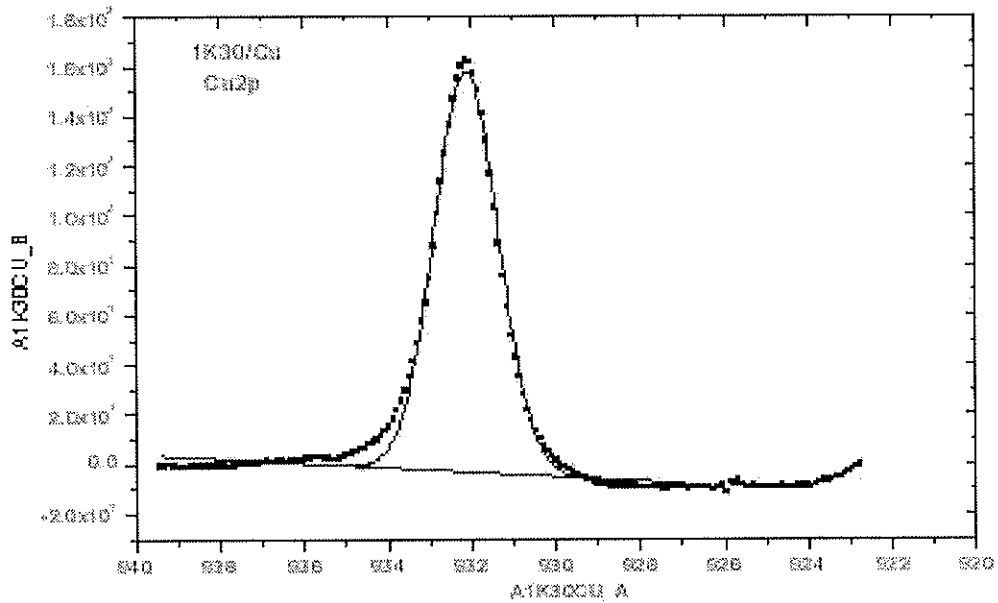


Fitting Results

Peak#	Peak Type	AreaFit	FWHM	Normalized	CenterEnergy	AreaFit%
1	Gaussian	624713	2.3	0.7425	293.6335	63.4045
2	Gaussian	0.7203	2.3	0.0009	296.6123	0.69951
		0.6117				

Fig.D.47d. Pico de potássio

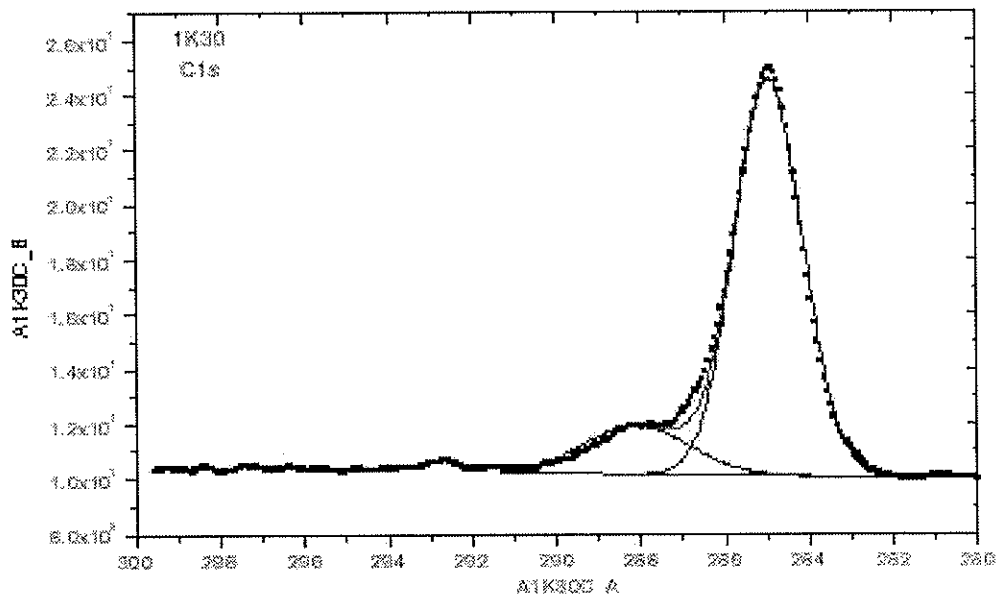
Fig.D.47. Resultados de XPS para a amostra Cu3+1K20



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFrac	FWHM	Normalized	CenterGravity	AreaFrac
1	Gaussian	0.000000	1.80000	931.21545	932.00000	1.0

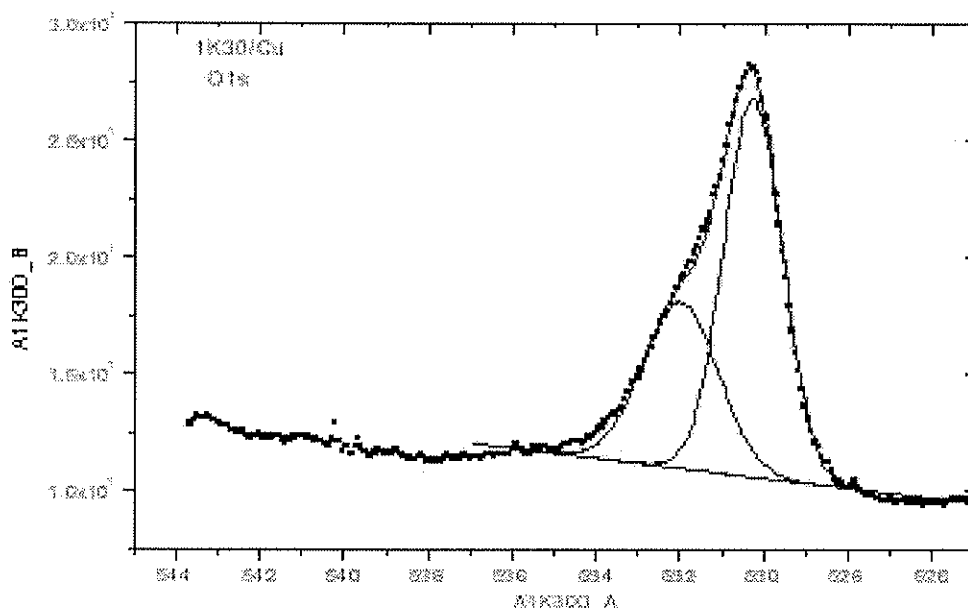
Fig.D.48a. Pico de cobre



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFrac	FWHM	Normalized	CenterGravity	AreaFrac
1	Gaussian	93.36372	1.60000	94.44182	284.80000	93.37730
2	Gaussian	5.43007	2.50000	1.70000	285.90000	5.62244

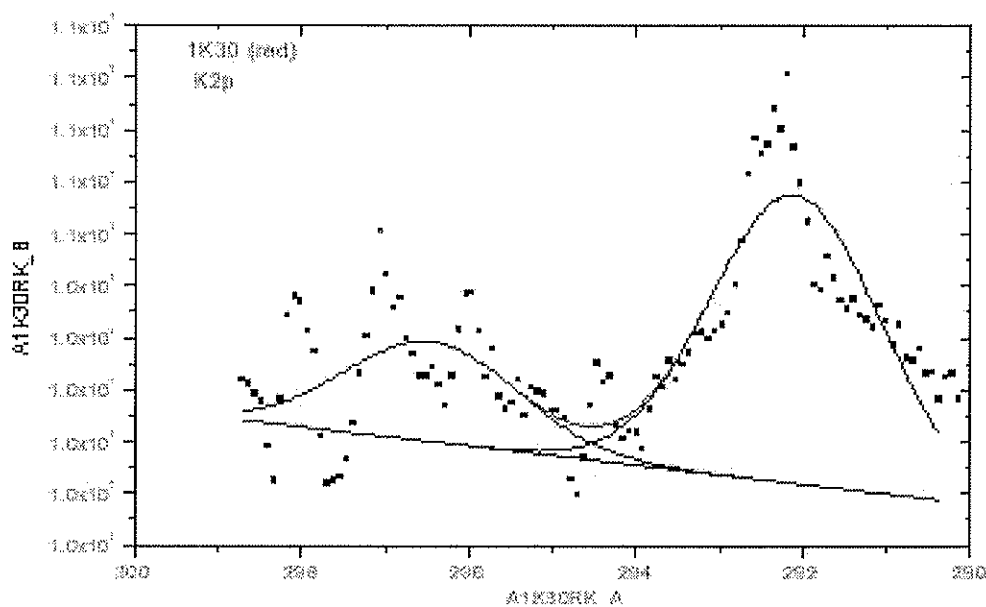
Fig.D.48b. Pico de carbono



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	Skewness	CenterGravity	AreaFit%
1	Gaussian	26.08125	1.06114	0.16277	530.26937	83.06202
2	Gaussian	5.228143	2.14329	7.11419	533.59008	16.93798
		41.30939				

Fig.D.48c. Pico de oxigênio



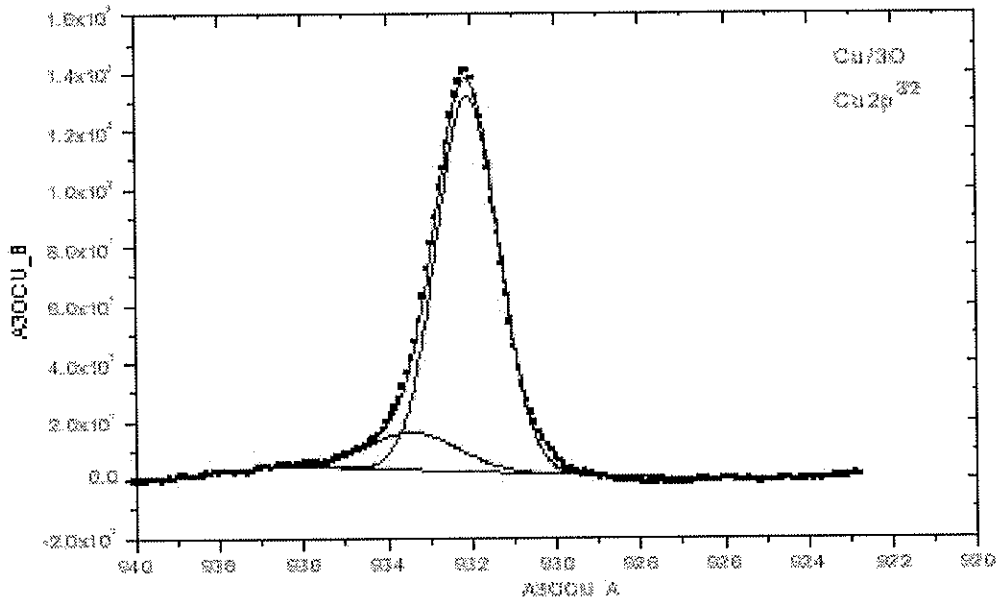
Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	Skewness	CenterGravity	AreaFit%
1	Gaussian	0.67764	2.4	0.27761	292.90327	63.03247
2	Gaussian	0.34323	2.4	0.00953	295.45122	36.96753
		1.02087				

Fig.D.48d. Pico de potássio

Fig.D.48. Resultados de XPS para a amostra Cu3+1K30

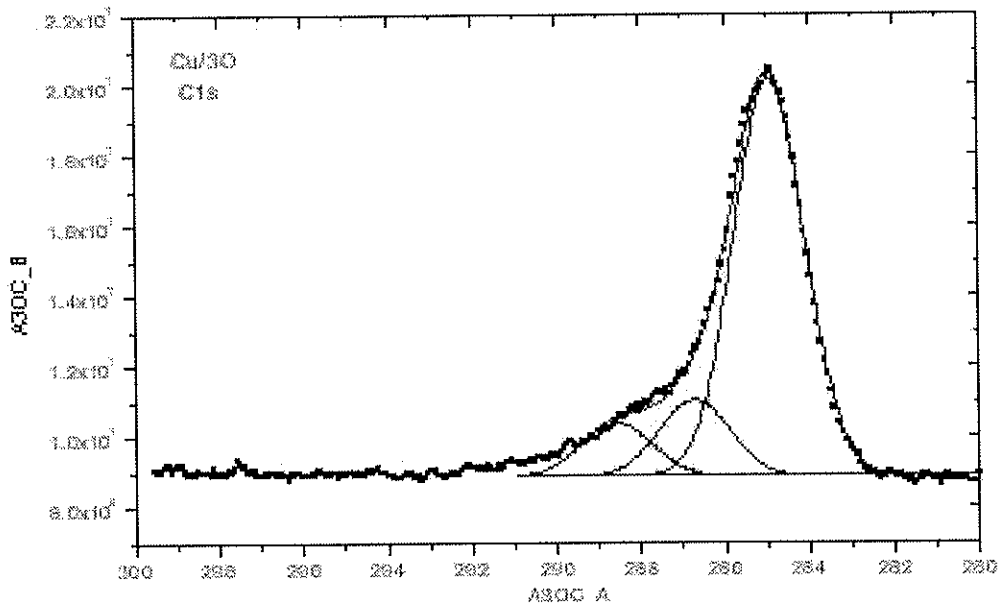
D.2.5. Oxigênio/Cobre



Fitting Results

Peak#	Peak Type	AreaFIT	FWHM	MaxHeight	CenterGravity	AreaFIT%
1	Gaussian	31.15771	2.5	92.52325	933.40498	12.47291
2	Gaussian	240.95649	1.75357	99.09142	932.02534	87.52709
		<u>274.8372</u>				

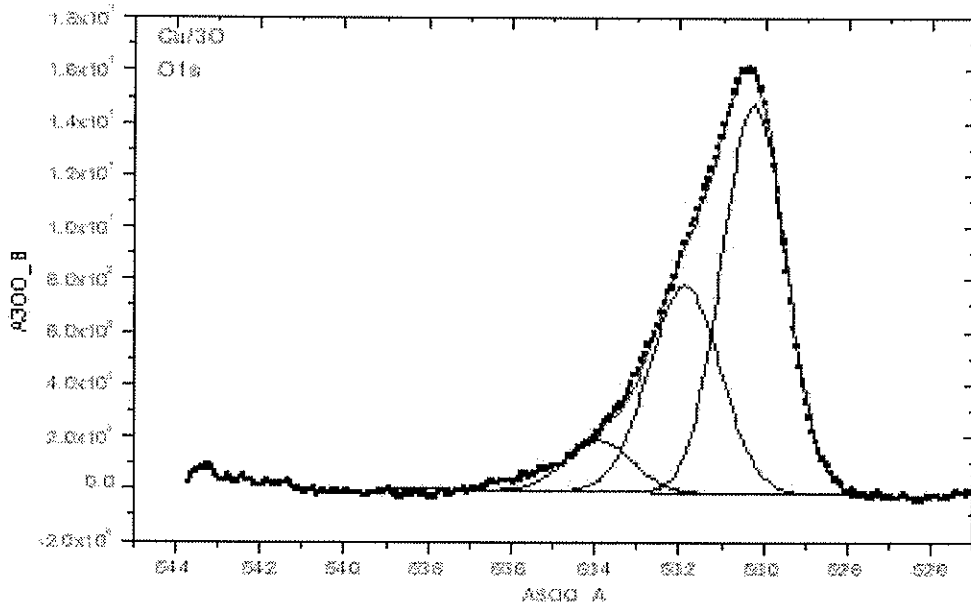
Fig.D.49a. Pico de cobre



Fitting Results

Peak#	Peak Type	AreaFIT	FWHM	MaxHeight	CenterGravity	AreaFIT%
1	Gaussian	29.52513	1.93251	11.27627	284.54221	25.81517
2	Gaussian	4.0327	1.92311	2.45237	285.74181	34.25164
3	Gaussian	31.9385	1.82211	1.82315	288.55545	93.93319
		<u>31.2522</u>				

Fig.D.49b. Pico de carbono

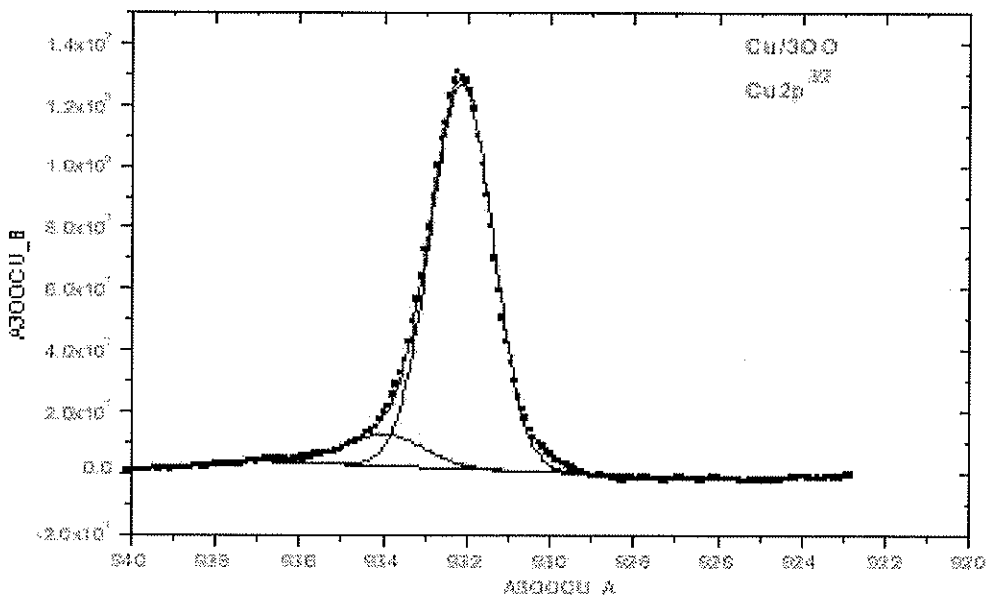


Fitting Results

Peak#	Peak Type	AreaFIT	FWHM	MaxHeight	CenterEnergy	AreaFrac
1	Gaussian	2521548	1.77611	14.68348	932.9714	67.03781
2	Gaussian	3067024	2	7.66737	931.88432	81.42006
3	Gaussian	3.66476	1.87	1.6610	933.91334	7.59213
		4529527				

Fig.D.49c. Pico de oxigênio

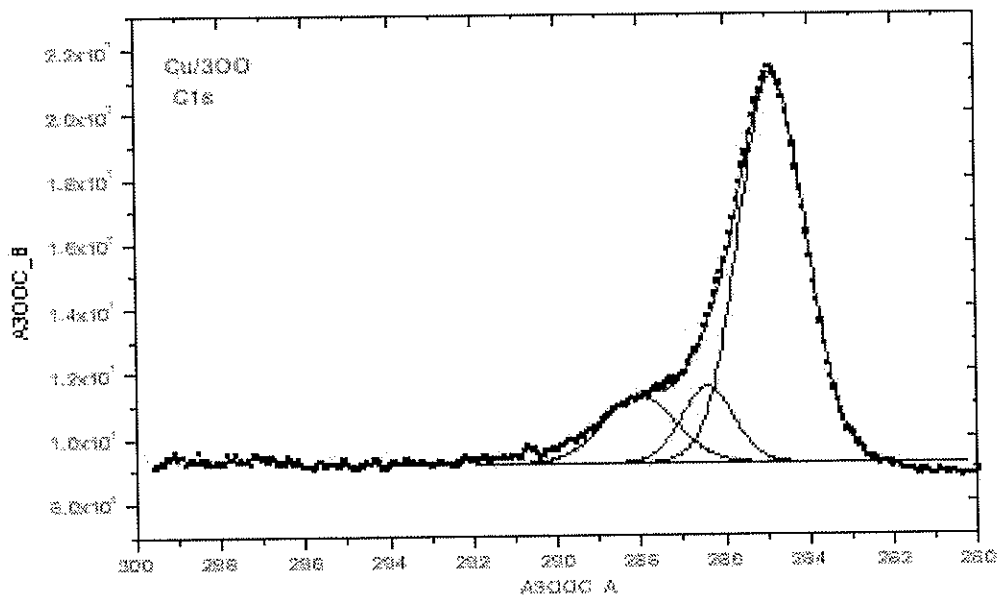
Fig.D.49. Resultados de XPS para a amostra Cu3+3O



Fitting Results

Peak#	Peak Type	AreaFIT	FWHM	MaxHeight	CenterEnergy	AreaFrac
1	Gaussian	2189677	2.3	33.11444	932.6773	80.285
2	Gaussian	233.79491	1.77488	126.67221	932.1471	93.00005
		262.47766				

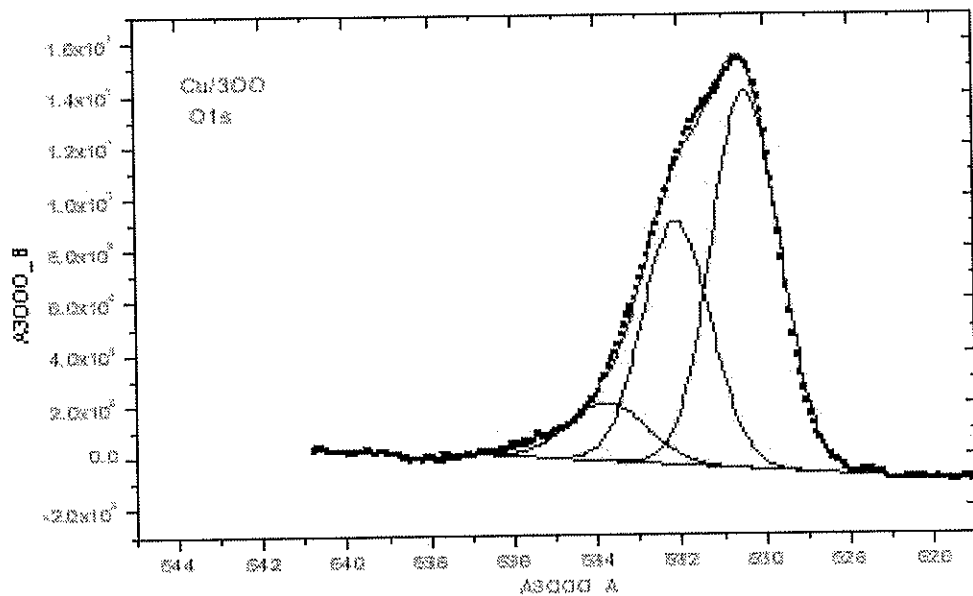
Fig.D.50a. Pico de cobre



Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterEnergy	AreaPerCt
1	Gaussian	3378344	1.05771	7139250	284.54334	74.54905
2	Gaussian	31005	1.43332	232356	289.41007	0.133357
3	Gaussian	431253	2	20357	285.03032	11.75205
		<u>3842239</u>				

Fig.D.50b. Pico de carbono



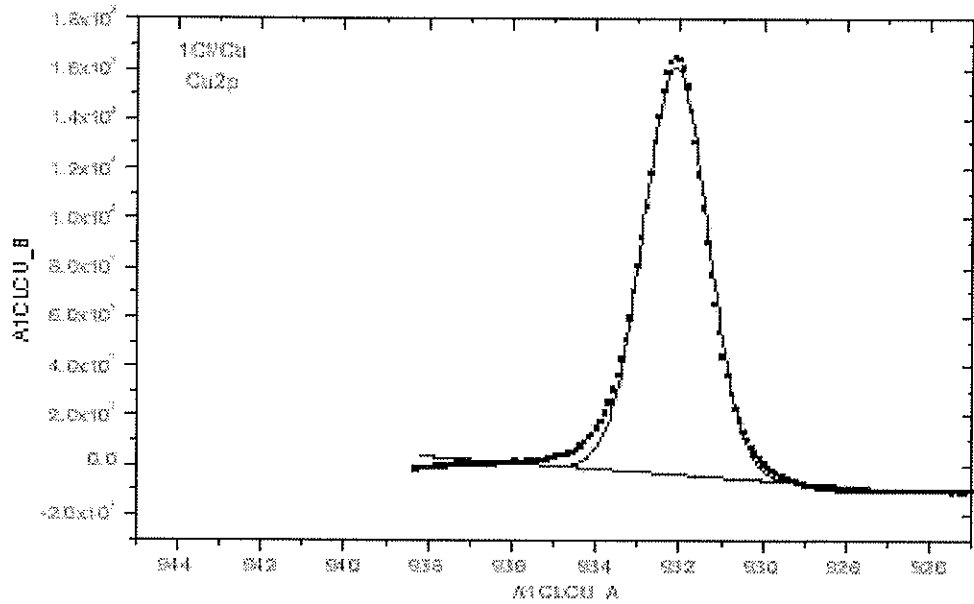
Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterEnergy	AreaPerCt
1	Gaussian	3344133	1.0	7402701	533.44334	51.73033
2	Gaussian	1903421	1.0	347133	532.03032	35.48102
3	Gaussian	622612	2.2	234513	535.75205	0.73003
		<u>5912166</u>				

Fig.D.50c. Pico de oxigênio

Fig.D.50. Resultados de XPS para a amostra Cu3+3O+Ox3

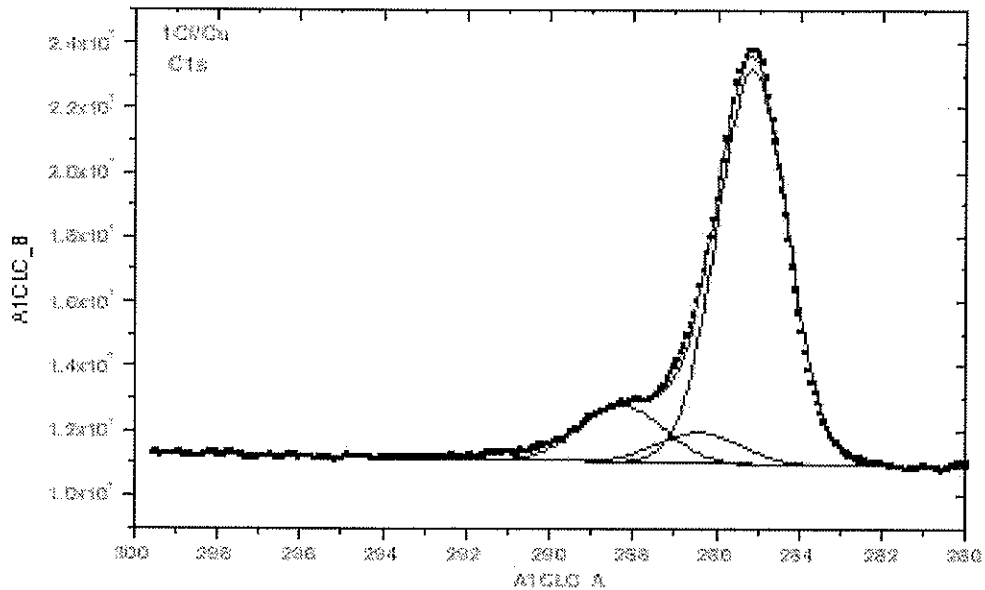
D.2.6. Cloro/Cobre



Fitting Results

Peak#	Peak Type	AreaFIT	FWHM	MaxHeight	CenterGravity	AreaFIT%
1	Gaussian	33202365	1.92354	16126264	202.11237	93

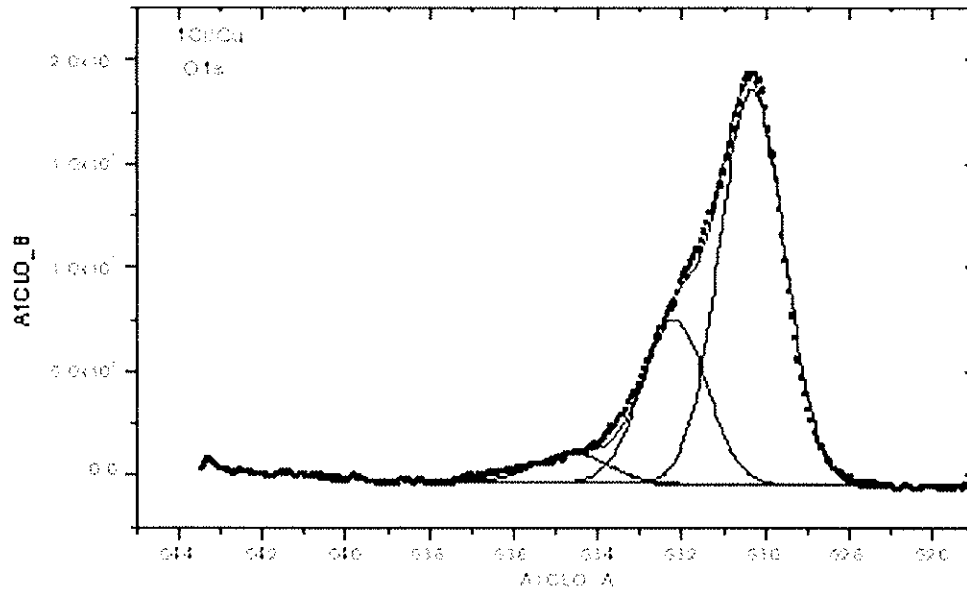
Fig.D.51a. Pico de cobre



Fitting Results

Peak#	Peak Type	AreaFIT	FWHM	MaxHeight	CenterGravity	AreaFIT%
1	Gaussian	2556456	2	6213130	285.25422	80.02103
2	Gaussian	226931	2.3	659952	285.40343	7.156226
3	Gaussian	479271	2.3	1.7725	285.20556	12.82276

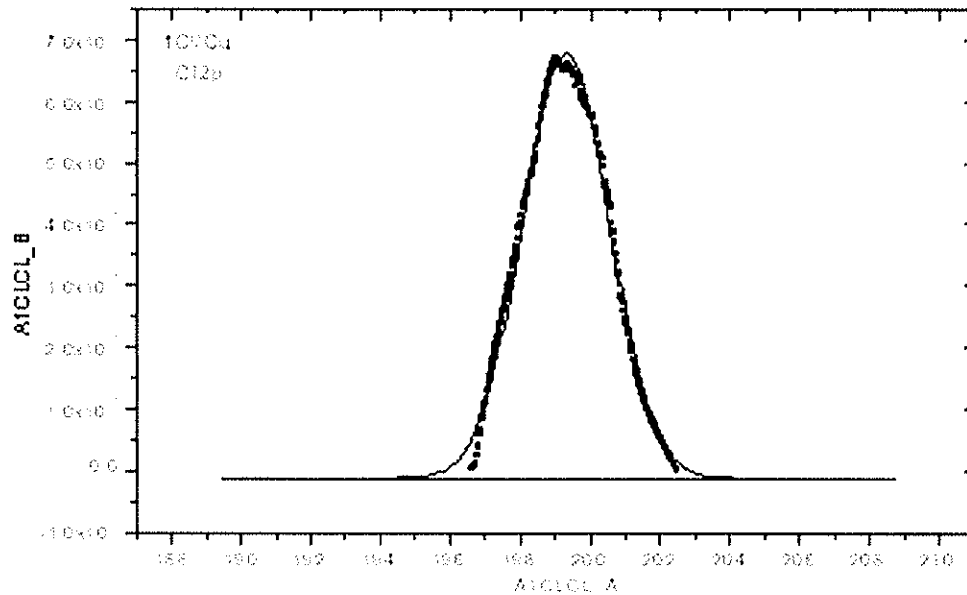
Fig.D.51b. Pico de carbono



Fitting Results

Peak #	Peak Type	Area (%)	FWHM	Position (eV)	Count/Sec	Area (%)
1	Gaussian	37.07756	1.92378	530.0785	515.3377	36.77796
2	Gaussian	16.45026	1.09378	529.0761	520.7510	27.74330
3	Gaussian	10.00000	2	528.0000	524.0104	0.00000
		57.52782				

Fig.D.51c. Pico de oxigênio



Fitting Results

Peak #	Peak Type	Area (%)	FWHM	Position (eV)	Count/Sec	Area (%)
1	Gaussian	2.1221	2.57	199.9958	190.32475	100
		2.1221				

Fig.D.51d. Pico de cloro

Fig.D.51. Resultados de XPS para a amostra Cu₃+1Cl

D.3. EBS

D.3.1. Sódio/Cobre

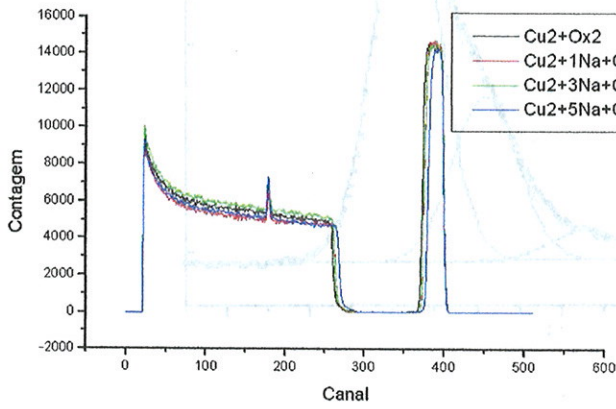


Fig.D.52a. Espectros inteiros

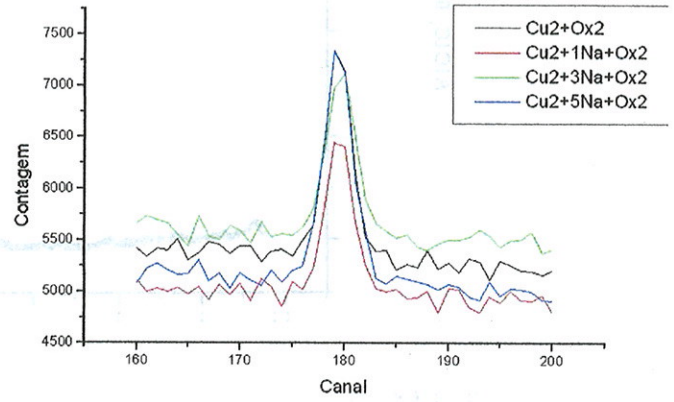


Fig.D.52b. Região de interesse (pico de O)

Detector 1

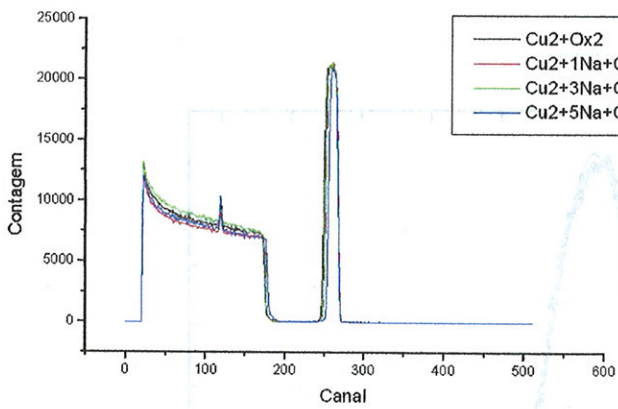


Fig.D.52c. Espectros inteiros

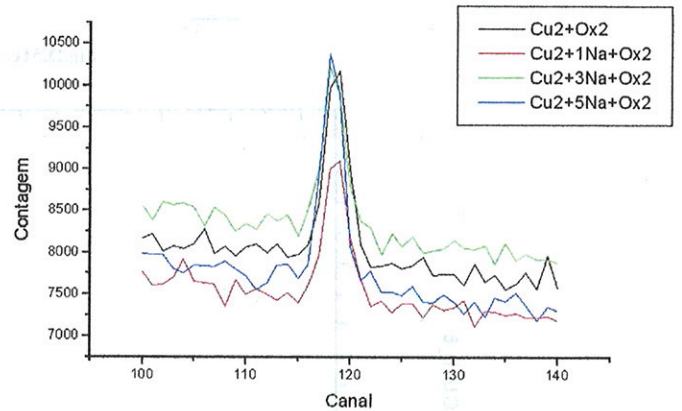


Fig.D.52d. Região de interesse (pico de O)

Detector 2

Fig.D.52. Espectros de EBS- Na/Cu

Tabela D.37. Resultados de EBS- Na/Cu

Amostra	Detector 1		Detector 2		Detector 1+ Detector 2	
	Área de pico	Erro	Área de pico	Erro	Área de pico	Erro
Cu2+Ox2	6650	720	6270	1400	12900	2200
Cu2+1Na+Ox2	5280	320	4720	1300	10000	1700
Cu2+3Na+Ox2	5700	330	5190	1600	10900	2000
Cu2+5Na+Ox2	7940	460	7660	1700	15600	2200

D.3.2. Potássio/Cobre

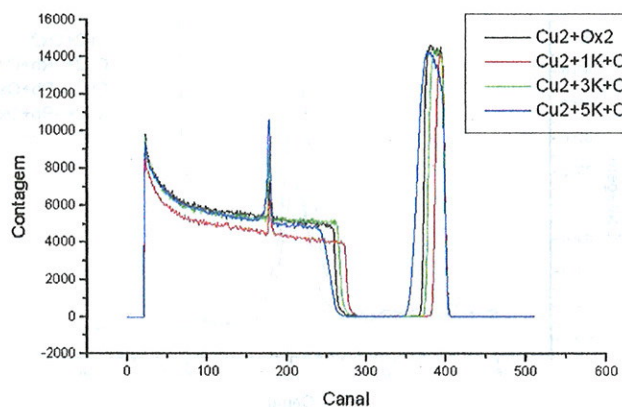


Fig.D.53a. Espectros inteiros

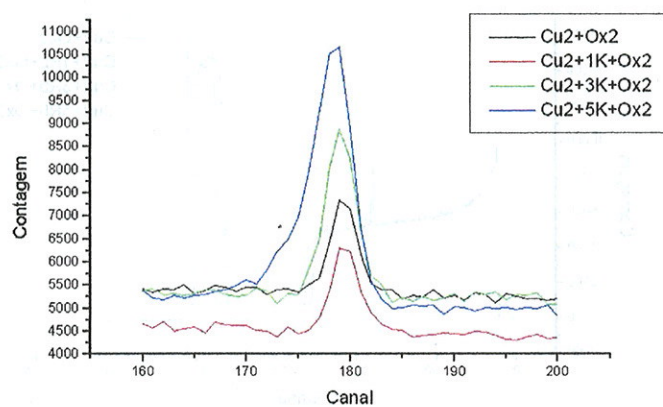


Fig.D.53b. Região de interesse (pico de O)

Detector 1

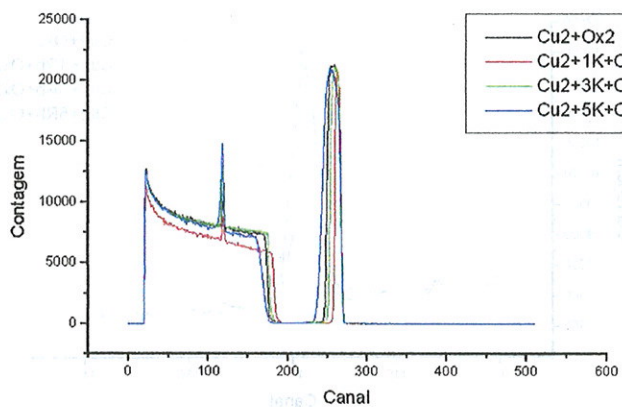


Fig.D.53c. Espectros inteiros

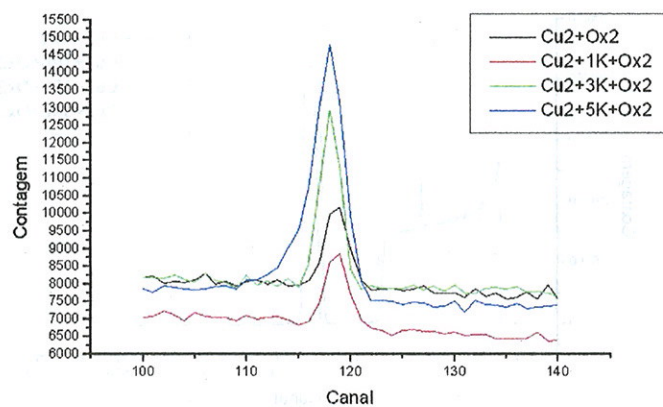


Fig.D.53d. Região de interesse (pico de O)

Detector 2

Fig.D.53. Espectros de EBS- K/Cu

Tabela D.38. Resultados de EBS- K/Cu

Amostra	Detector 1		Detector 2		Detector 1+ Detector 2	
	Área de pico	Erro	Área de pico	Erro	Área de pico	Erro
Cu2+Ox2	6650	720	6270	1400	12900	2200
Cu2+1K+Ox2	6090	580	5530	2200	11600	2800
Cu2+3K+Ox2	12950	330	12180	1100	25100	1400
Cu2+5K+Ox2	23440	3200	26060	3000	49500	6200

D.3.3. Rubídio/Cobre

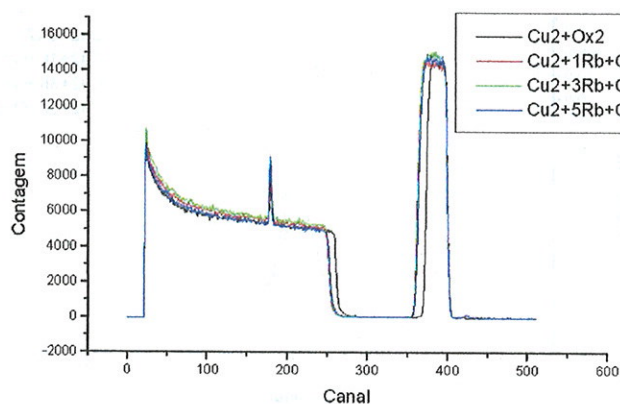


Fig.D.54a. Espectros inteiros

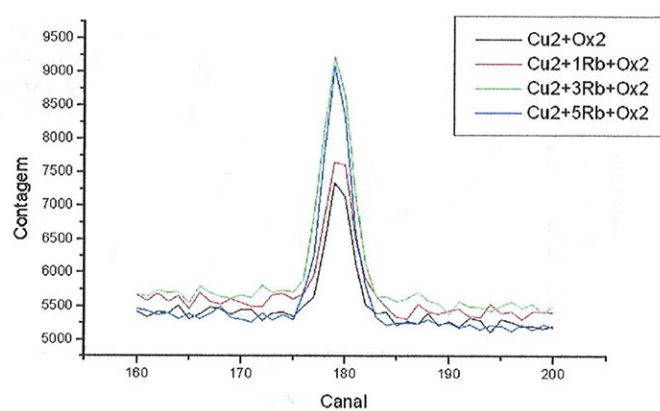


Fig.D.54b. Região de interesse (pico de O)

Detector 1

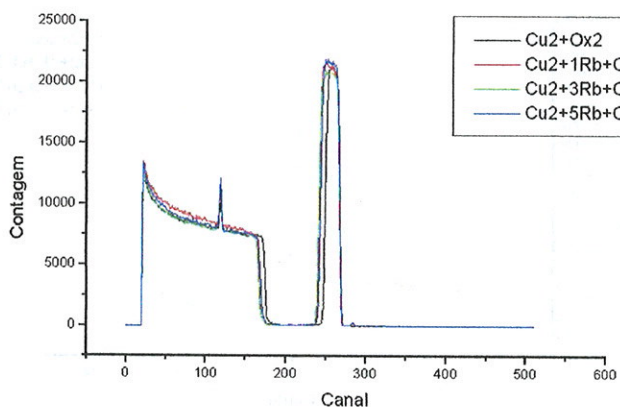


Fig.D.54c. Espectros inteiros

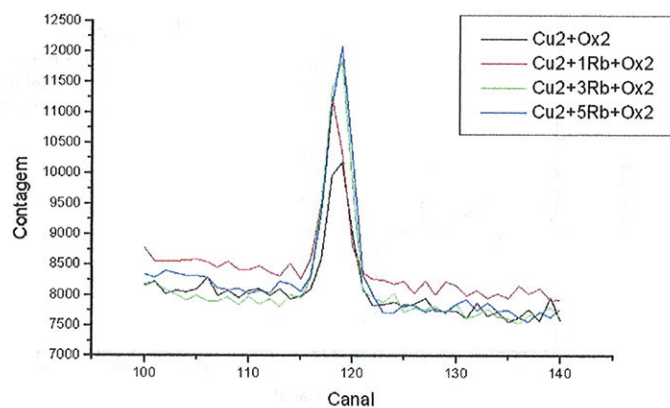


Fig.D.54d. Região de interesse (pico de O)

Detector 2

Fig.D.54. Espectros de EBS- Rb/Cu

Tabela D.39. Resultados de EBS- Rb/Cu

Amostra	Detector 1		Detector 2		Detector 1+ Detector 2	
	Área de pico	Erro	Área de pico	Erro	Área de pico	Erro
Cu ₂ +Ox ₂	6650	720	6270	1400	12900	2200
Cu ₂ +1Rb+Ox ₂	7950	840	7290	1800	15200	2600
Cu ₂ +3Rb+Ox ₂	12920	740	12280	670	25200	1400
Cu ₂ +5Rb+Ox ₂	12530	610	11690	1800	24200	2400

D.3.4. Césio/Cobre

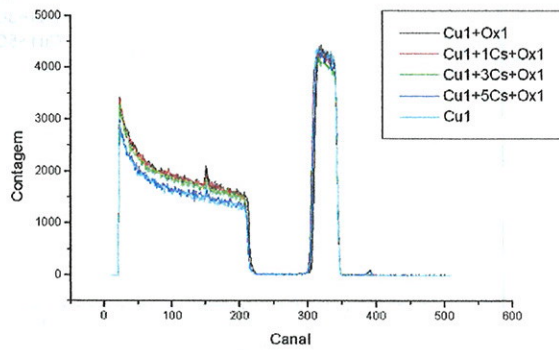


Fig.D.55a. Espectros inteiros

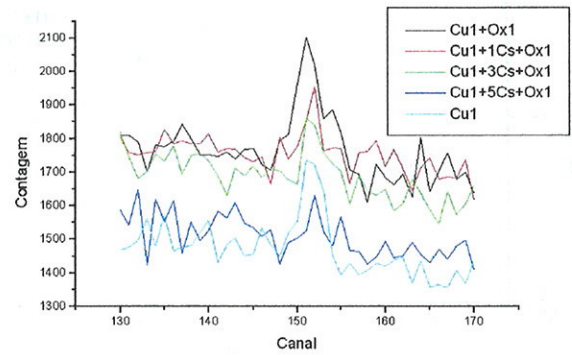


Fig.D.55b. Região de interesse (pico de O)

Detector 1

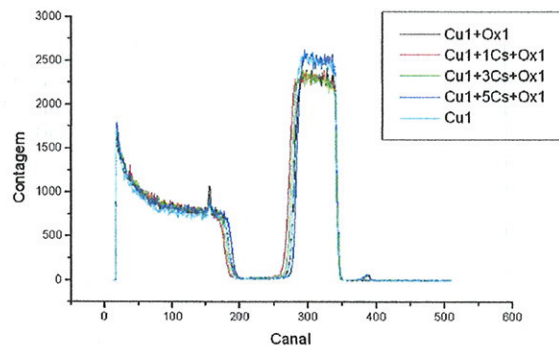


Fig.D.55c. Espectros inteiros

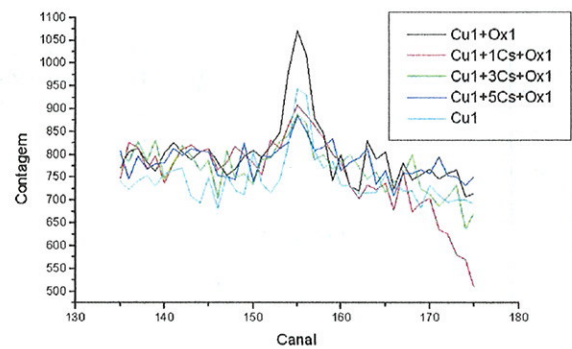


Fig.D.55d. Região de interesse (pico de O)

Detector 2

Fig.D.55. Espectros de EBS depois de 1h de Ox1- Cs/Cu

Tabela D.40. Resultados de EBS depois de 1h de Ox1- Cs/Cu

Amostra	Detector 1		Detector 2		Detector 1+ Detector 2	
	Área de pico	Erro	Área de pico	Erro	Área de pico	Erro
Cu1*	800	90	960	400	1760	500
Cu1+Ox1	1000	120	1160	340	2160	460
Cu1+1Cs+Ox1	650	320	380	270	1030	590
Cu1+3Cs+Ox1	530	100	440	300	970	410
Cu1+5Cs+Ox1	410	90	350	360	770	440

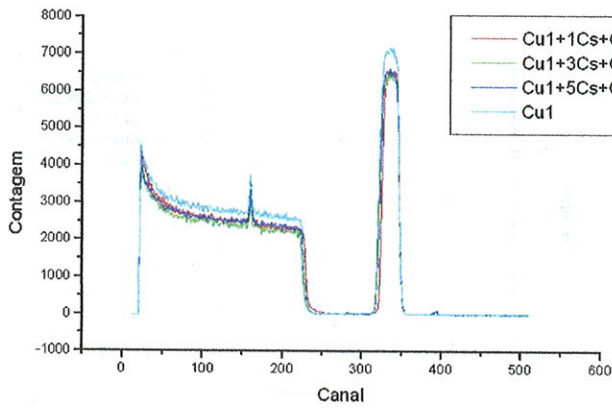


Fig.D.56a. Espectros inteiros

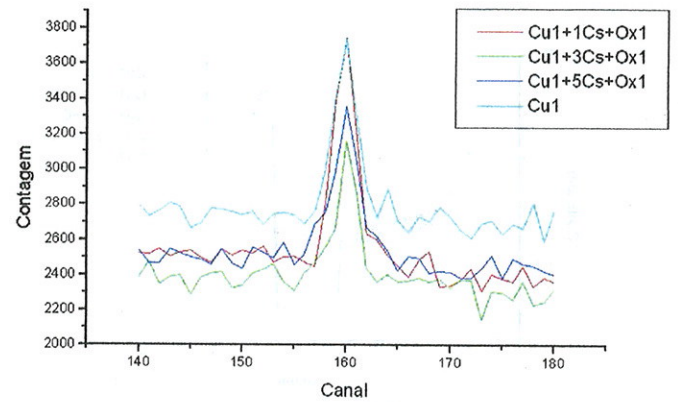


Fig.D.56b. Região de interesse (pico de O)

Detector 1

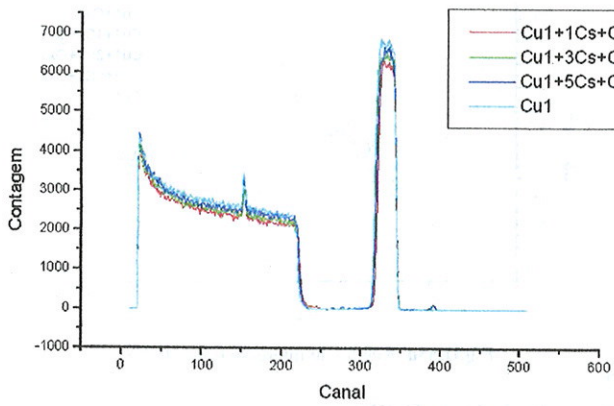


Fig.D.56c. Espectros inteiros

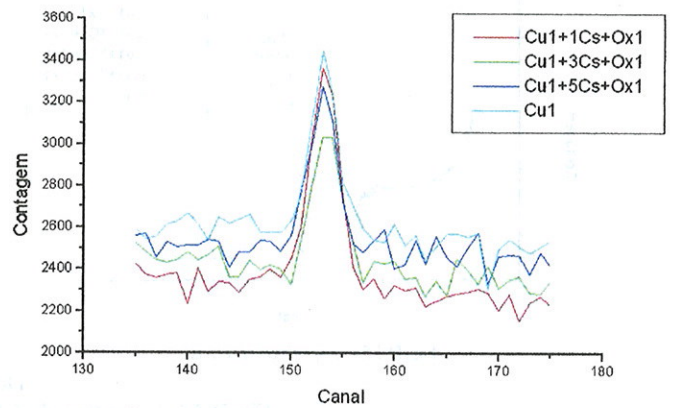


Fig.D.56d. Região de interesse (pico de O)

Detector 2

Fig.D.56. Espectros de EBS depois de 2h de Ox1- Cs/Cu

Tabela D.41. Resultados de EBS depois de 2h de Ox1- Cs/Cu

Amostra	Detector 1		Detector 2		Detector 1+ Detector 2	
	Área de pico	Erro	Área de pico	Erro	Área de pico	Erro
Cu1+Ox1	980	150	1060	130	2040	280
Cu1+1Cs+Ox1	1180	170	1250	190	2430	350
Cu1+3Cs+Ox1	810	130	920	90	1730	220
Cu1+5Cs+Ox1	890	160	900	140	1790	300

D.4. KPFM

Um exemplo de análise de linha de topografia e potencial de superfície, obtidas com KPFM, estão mostradas na Figura D.57.

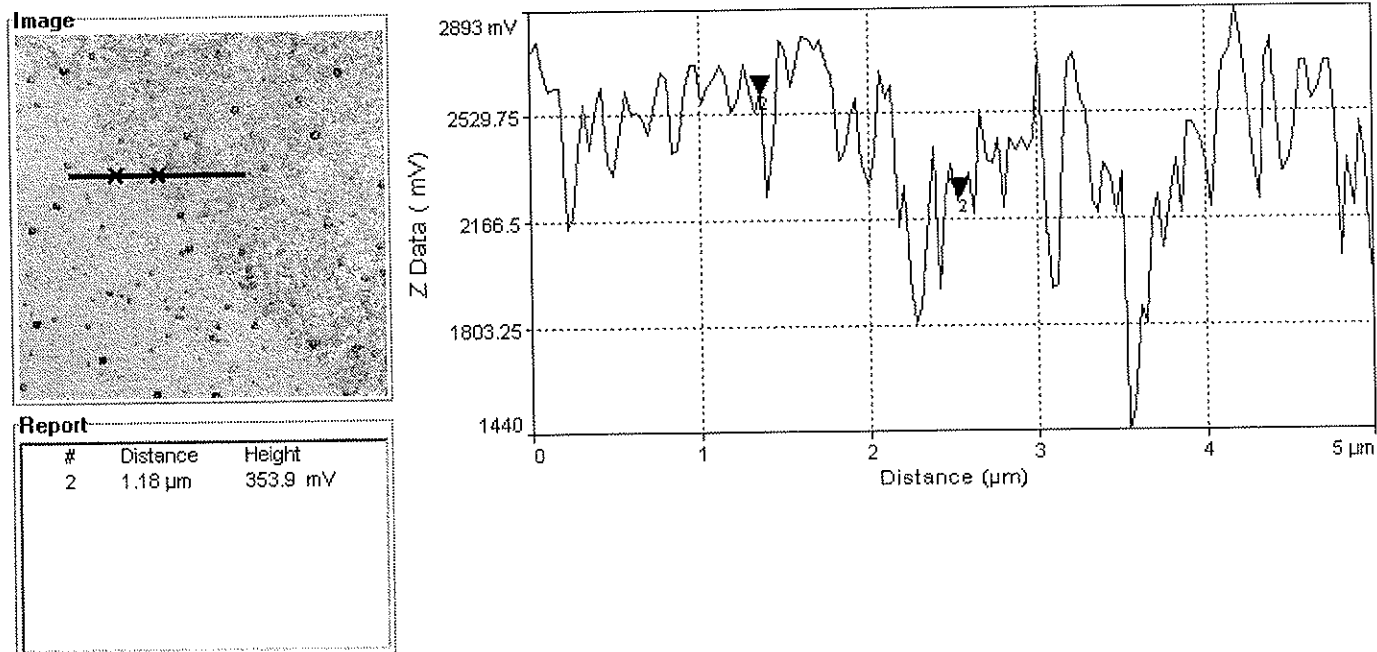
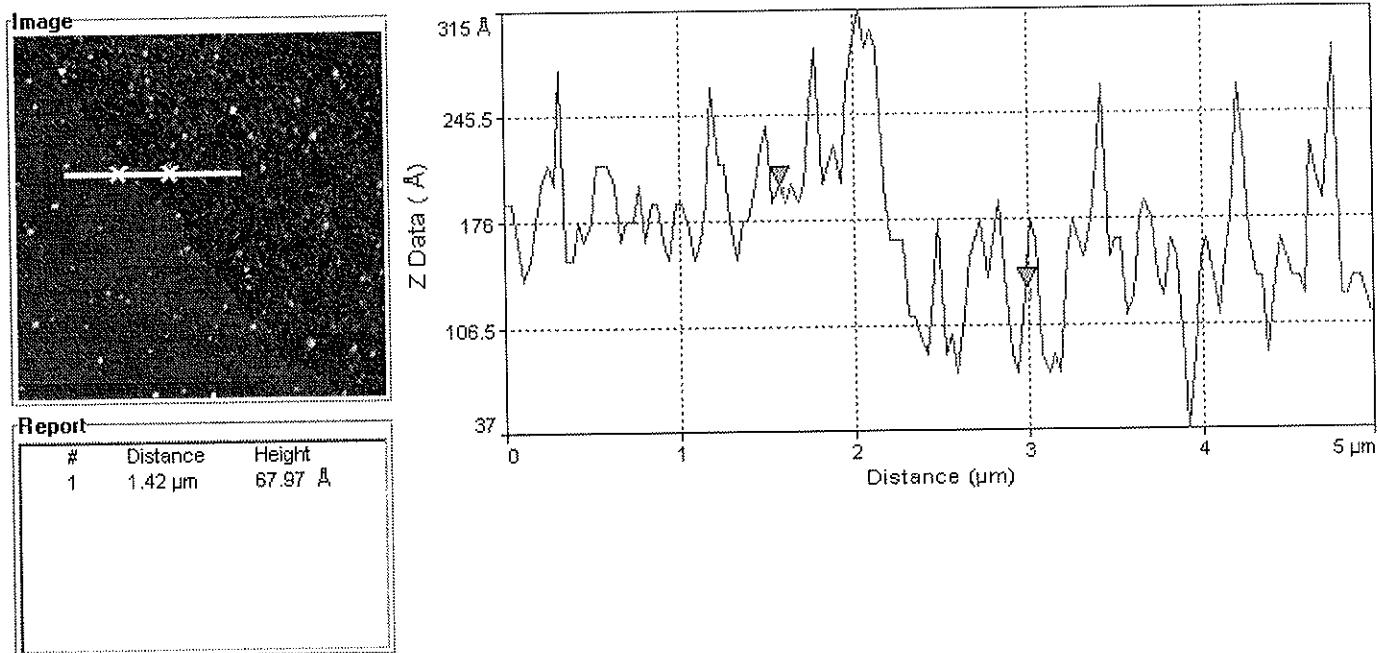


Fig.D.57. Análises típicas dos resultados de KPFM para Cu1+3Cs

Tabela D.42. Medidas do potencial de superfície com KPFM para pontos diferentes nas amostras- Li/Cu

Amostra	Alteração da Função de Trabalho [mV]										
	Ponto de análise										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cu2+1Li	-261	-193	-243	-241	-275	-211	-222	-177	-151	-142	-159
Cu2+5Li	-149	-127	-155	-133	-112	-95	----	----	----	----	----

Tabela D.43. Medidas do potencial de superfície com KPFM para pontos diferentes nas amostras- Na/Cu

Amostra	Alteração da Função de Trabalho [mV]						
	Ponto de análise						
	1	2	3	4	5	6	7
Cu2+1Na	-806	-640	-866	-1059	-1188	-1297	-1051
Cu2+3Na	-328	-195	-235	-659	-318	-219	-332
Cu2+5Na	-386	-402	-406	-505	-489	-201	----

Tabela D.44. Medidas do potencial de superfície com KPFM para pontos diferentes nas amostras- K/Cu

Amostra	Alteração da Função de Trabalho [mV]											
	Ponto de análise											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Cu2+1K	-99	-81	-86	-87	-80	-66	----	----	----	----	----	----
Cu2+3K	-70	-102	-99	-179	-73	-103	-122	-135	-154	-140	-189	-200
Cu2+5K	-272	-194	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Tabela D.45. Medidas do potencial de superfície com KPFM para pontos diferentes nas amostras- Rb/Cu

Amostra	Alteração da Função de Trabalho [mV]							
	Ponto de análise							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cu2+1Rb	-356	-154	-397	-221	-449	----	----	----
Cu2+3Rb	-330	-227	-135	-221	-151	-133	-200	-206
Cu2+5Rb	-133	-246	-104	----	----	----	----	----

Tabela D.46. Medidas do potencial de superfície com KPFM para pontos diferentes nas amostras- Cs/Cu

Amostra	Alteração da Função de Trabalho [mV]													
	Ponto de análise													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Cu1+1Cs	-374	-304	-340	-355	-215	-338	-390	-473	-637	-707	-628	-657	----	----
Cu1+3Cs	-331	-394	-252	-229	-385	-566	-452	-483	-468	-259	-249	-405	----	----
Cu1+5Cs	-101	-107	-84	-91	-71	-258	-185	-147	-197	-224	-203	-215	-219	-135

Tabela D.47. Medidas do potencial de superfície com KPFM para pontos diferentes na amostra- O/Cu

Amostra	Alteração da Função de Trabalho [mV]					
	Ponto de análise					
	1	2	3	4	5	6
Cu3+3O	+105	+433	+427	+499	+154	+182

Tabela D.48. Medidas do potencial de superfície com KPFM para pontos diferentes na amostra- Cl/Cu

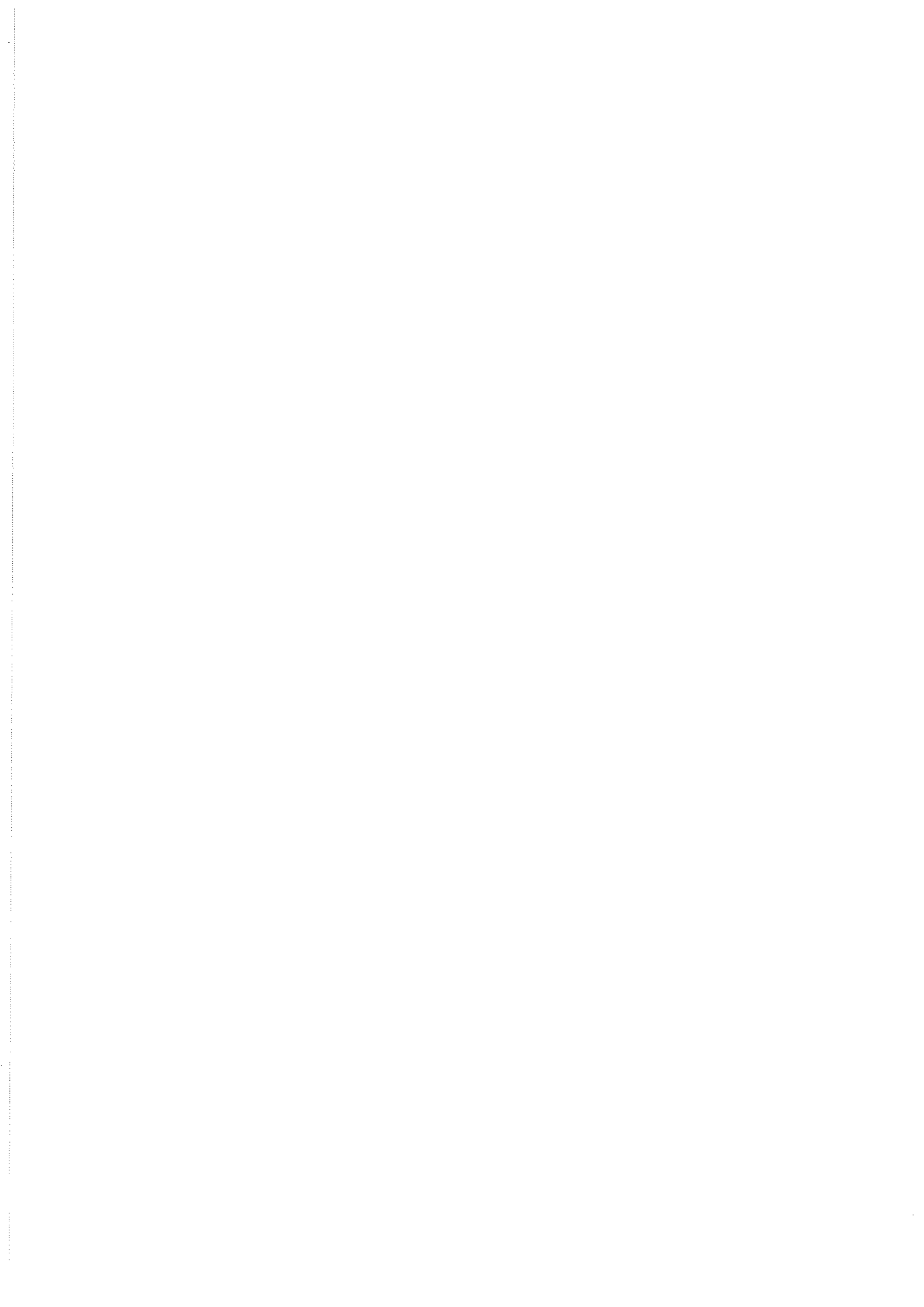
Amostra	Alteração da Função de Trabalho [mV]						
	Ponto de análise						
	1	2	3	4	5	6	7
Cu3+1Cl	+1427	+1308	+367	+438	+1117	+545	+1357

D.5. EDS

Tabela D.49. Resultados da análise de EDS em %

Amostra	Elementos [%]								
	Cu	O	N	C	Si	Na	K	Rb	Cs
Cu1+Ox1+Ox2	25.37	1.75	3.38	3.42	65.34	0.00	0.17	0.47	0.10
Cu2+Ox2	29.46	2.03	3.03	3.98	60.62	0.00	0.20	0.60	0.08
Cu2+1Li+Ox2	25.46	1.79	3.62	3.13	65.03	0.00	0.18	0.74	0.05
Cu2+3Li+Ox2	34.43	1.81	2.85	2.97	56.91	0.00	0.18	0.66	0.18
Cu2+5Li+Ox2	11.24	1.88	3.27	3.86	78.23	0.05	0.25	1.08	0.15
Cu2+1Na+Ox2	23.24	1.73	3.68	1.60	69.02	0.00	0.07	0.58	0.08
Cu2+3Na+Ox2	20.16	1.81	3.54	2.83	70.77	0.00	0.00	0.81	0.13
Cu2+5Na+Ox2	17.99	1.91	3.67	3.85	71.97	0.00	0.11	0.41	0.09
Cu2+1K+Ox2	10.69	1.95	3.55	3.98	78.69	0.02	0.10	0.95	0.06
Cu2+3K+Ox2	20.10	2.10	3.26	3.61	70.41	0.00	0.15	0.30	0.07
Cu2+5K+Ox2	34.47	4.38	3.94	2.67	53.70	0.00	0.17	0.52	0.15
Cu2+1Rb+Ox2	38.02	1.87	3.19	3.61	52.32	0.00	0.21	0.55	0.23
Cu2+3Rb+Ox2	37.61	2.31	3.36	3.03	52.52	0.00	0.22	0.81	0.16
Cu2+5Rb+Ox2	34.82	2.00	3.69	3.43	54.81	0.00	0.26	0.79	0.19
Cu1+1Cs+Ox2	26.03	1.82	3.19	3.57	64.00	0.00	0.23	1.01	0.17
Cu1+3Cs+Ox2	29.98	1.78	4.24	3.12	60.34	0.00	0.07	0.39	0.08
Cu1+5Cs+Ox2	28.14	2.02	3.67	2.59	62.72	0.00	0.06	0.68	0.12

Pode se observar que foram detectados alguns dos elementos implantados (K, Rb, Cs) mesmo nos substratos de cobre (não implantado). Como estes elementos com certeza não formam parte do filme depositado (a presença destes elementos nas amostras não implantadas foi detectada com nenhuma outra técnica utilizada neste trabalho, i.e., XrF, XPS, AES) entende-se que estes resultados tem origem na impossibilidade, na técnica de EDS, de separar de uma forma correta os picos convoluídos nos espectros. Como as concentrações dos íons de Na, K, Rb e Cs não apresentaram aumento nas amostras que foram implantadas com os íons respectivos (i.e., as análises de todas as amostras apresentam uma variação nas concentrações de elementos de Na, K, Rb e Cs aparentemente aleatória), concluiu-se que a técnica de EDS não é adequada para detectar a dose total de íons implantados.



Apêndice E



Apêndice E- Análises com RUMP

Um espectro RBS é um gráfico da intensidade (taxa de contagens) em função da energia das partículas detectadas, i.e., um histograma onde o eixo das energias (abcissa) é dividido em 512 canais. Cada canal corresponde a um pequeno intervalo da energia, da ordem de 5keV/canal. Para relacionar o canal de detector e a energia (uma relação linear), é necessário calibrar a escala, que foi feita neste trabalho da seguinte maneira: uma mesma amostra de ouro foi analisada para feixe de He⁺ com diferentes energias incidentes (600keV, 700keV, 800keV e 900keV), E₀, e para cada caso a posição (número de canal do detector) de pico de ouro foi determinada (ver Tabela E.1.). O feixe de íons que incide na amostra com energia E₀ é espalhado na superfície, com a energia E=K_{Au}E₀, onde K_{Au}=0.9224 é fator cinemático; fator cinemático, K_M, é definido como a razão entre a energia da partícula espalhada, E₁, e sua energia inicial, E₀, e pode ser escrito como:

$$K_M = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \sin^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \cos \theta}{1 + \left(\frac{M_1}{M_2} \right)} \right]^2, \quad (E.1)$$

onde M₁ e M₂ são massas atômicas de íon incidente e alvo, respectivamente, e θ é o ângulo entre o feixe e o detector (também chamado ângulo de espalhamento). Os coeficientes da reta determinam a relação entre o canal e a energia (ver Figura E.1.).

Tabela E.1. Calibração dos espectros RBS

Energia incidente E ₀ [keV]	Energia [keV]	Posição do pico- Detector 1 [número do canal]	Posição do pico- Detector 2 [número do canal]
600	553.44	294.08	300.54
700	645.68	354.47	357.70
800	737.92	413.48	413.91
900	830.16	473.41	469.87

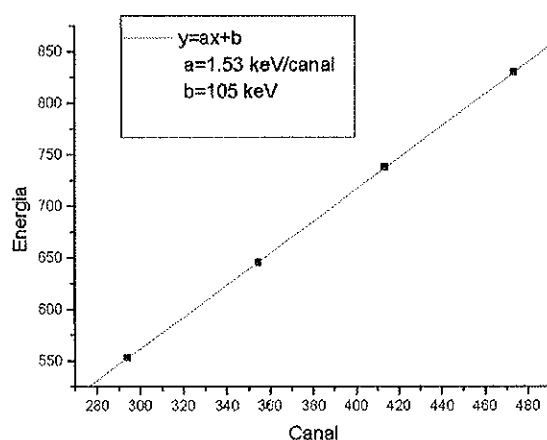


Fig.E.1a. Detector 1

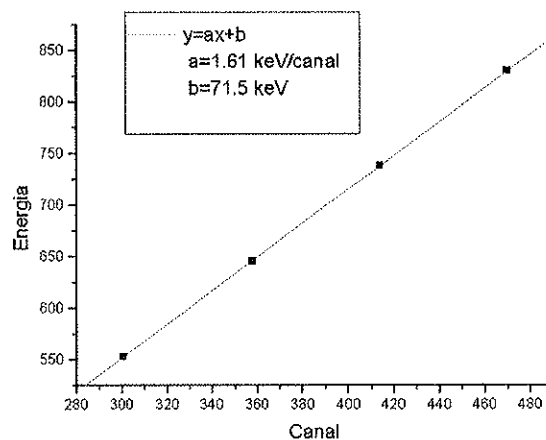


Fig.E.1b. Detector 2

Fig.E.1. Calibração dos espectros RBS

Nas análises de RBS observou-se uma variação na espessura do filme fino de cobre entre as amostras. Como espessura do filme não foi relacionada com a dose de íons implantados, estas variações

são provavelmente devido à não uniformidade no processo de deposição de filme de cobre com equipamento *Electron-beam*, descrita na seção 4.1.1., em relação à posição do substrato dentro da câmara. Entretanto, essas diferenças são pequenas e não influenciam os estudos realizados neste projeto. Como a técnica de RBS se mostrou mais adequada para os estudos de Cs, somente um aumento da região de interesse (em torno de canal 390) onde o pico de Cs aparece foi mostrado nas Figuras seguintes para facilitar as análises dos espectros.

Na Figura E.2. os espectros de Cu e Cu implantado com Cs (três doses: 1×10^{15} , 3×10^{15} e 5×10^{15} de íons) são comparados. A área abaixo do pico é relacionada à concentração do elemento detectado. Nota-se que o pico maior pertence à amostra com a dose maior de Cs (5×10^{15}). Como a amostra de Cu puro não tem Cs, esta não apresenta nenhum pico na região do interesse.

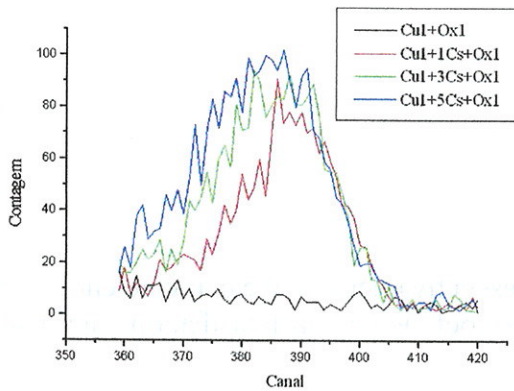


Fig.E.2a. Detector 1

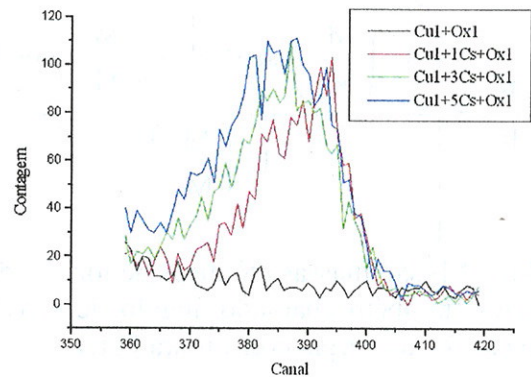


Fig.E.2b. Detector 2

Fig.E.2. Espectros de RBS: comparação entre Cu e amostras com Cs depois de O₂

O programa RUMP [80] foi utilizado para obter a quantidade de Cs e a sua distribuição dentro do cobre. A quantidade de Cs foi determinada analisando-se o tamanho do pico para cada amostra. Primeiro, a região do pico é escolhida (determinando o canal inicial e canal final) e a contagem absoluta para cada canal entre canal inicial e canal final é somado e normalizada com carga, o ângulo sólido do detector e fator de correlação (alguns dos parâmetros nas simulações de RUMP). O integral inclui somente as contagens acima da linha reta entre as bordas da região do pico, i.e., uma subtração do sinal do fundo (*background*) mais simples. Porém, outro comando deveria ser usado para os picos localizados sobre um *background* maior. Finalmente o valor do integral é transformado em número absoluto da quantidade de elemento em átomos/cm².

Três diferentes regiões do pico foram analisadas para todas as amostras com Cs e na Tabela E.2. os resultados estão mostrados.

Tabela E.2. Detecção de Cs com RBS

Amostra	Integral [10^{15} at/cm ²]					
	Região 357-410		Região 358-410		Região 360-410	
	Detector 1	Detector 2	Detector 1	Detector 2	Detector 1	Detector 2
Cu+1Cs+Ox1	0.9990	0.7580	1.0512	0.7130	0.8851	0.8458
Cu+3Cs+Ox1	1.3403	1.1085	1.3364	1.1201	1.2693	1.2100
Cu+5Cs+Ox1	1.6690	1.1022	1.2581	1.3301	1.3399	1.3600

Pode-se observar que a dose detectada é menor do que a implantada. Supondo que a mínima dose implantada (1×10^{15} ions/cm²) foi absorvida integralmente pelo substrato (i.e., não houve nenhuma perda do Cs durante ou depois da implantação), todos resultados foram normalizados (ver Tabela E.3.).

Tabela E.3. Detecção de Cs com RBS- resultados normalizados

Amostra	Integral [10^{15} at/cm 2]					
	Região 357-410		Região 358-410		Região 360-410	
	Detector 1	Detector 2	Detector 1	Detector 2	Detector 1	Detector 2
Cu+1Cs+Ox1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Cu+3Cs+Ox1	1.34	1.46	1.27	1.57	1.43	1.43
Cu+5Cs+Ox1	1.67	1.45	1.20	1.87	1.51	1.61

Concluiu-se (ver Tabela E.3.) que as quantidades de Cs detectadas para as amostras que receberam durante o processo da implantação as doses de 3×10^{15} ions/cm 2 e 5×10^{15} ions/cm 2 foram aproximadamente 1.4×10^{15} ions/cm 2 e 1.7×10^{15} ions/cm 2 respectivamente. Essas doses efetivas foram usadas para se calcular as concentrações de Cs nas camadas superficiais (área de 1cm 2) com as espessuras diferentes (ver Tabela E.4.); nesses cálculos, para obter o número de átomos de cobre dentro do volume de interesse, adotaram-se os seguintes valores para cobre: a densidade $\rho=8.95$ g/cm 3 e o número atômico $A_{Cu}=63.54$.

Tabela E.4. Concentração de Cs nas camadas superficiais- distribuição constante

Amostra	Dose efetiva [10^{15} at/cm 2]	Espessura da camada superficial [Å]	Número de átomos de Cu no volume [10^{15} at/cm 2]	Concentração [%]	
				Cu	Cs
Cu+1Cs+Ox1	1.0	150	127.2	99.220	0.780
		200	169.7	99.414	0.586
		250	212.1	99.531	0.469
Cu+3Cs+Ox1	1.4	200	169.7	99.182	0.818
		250	212.1	99.344	0.656
		300	254.5	99.453	0.547
Cu+5Cs+Ox1	1.7	250	212.1	99.205	0.795
		300	254.5	99.336	0.664
		350	296.9	99.431	0.569

Nas simulações utilizando-se o programa RUMP, as amostras foram representadas com uma camada (a primeira, simulando a camada superficial) com espessura variável (150Å, 200Å, 250Å, 300Å, 350Å), composta de Cu e Cs (as concentrações conforme Tabela E.4.), em cima de uma camada de Cu (a segunda) com espessura de aproximadamente 1200Å (simulando o resto do filme de cobre que não foi atingido pelos íons de Cs durante a implantação) e uma camada de Si (a terceira) com espessura de aproximadamente 30000Å (simulando a lâmina de silício em qual foi depositado o filme de cobre). As comparações entre os resultados experimentais (os dados obtidos com ambos os detectores- linha "quebrada") e as simulações (curva lisa) com espessura (e a concentração de Cs e Cu) variável estão mostrados a seguir (Figuras E.3.- E.8.).

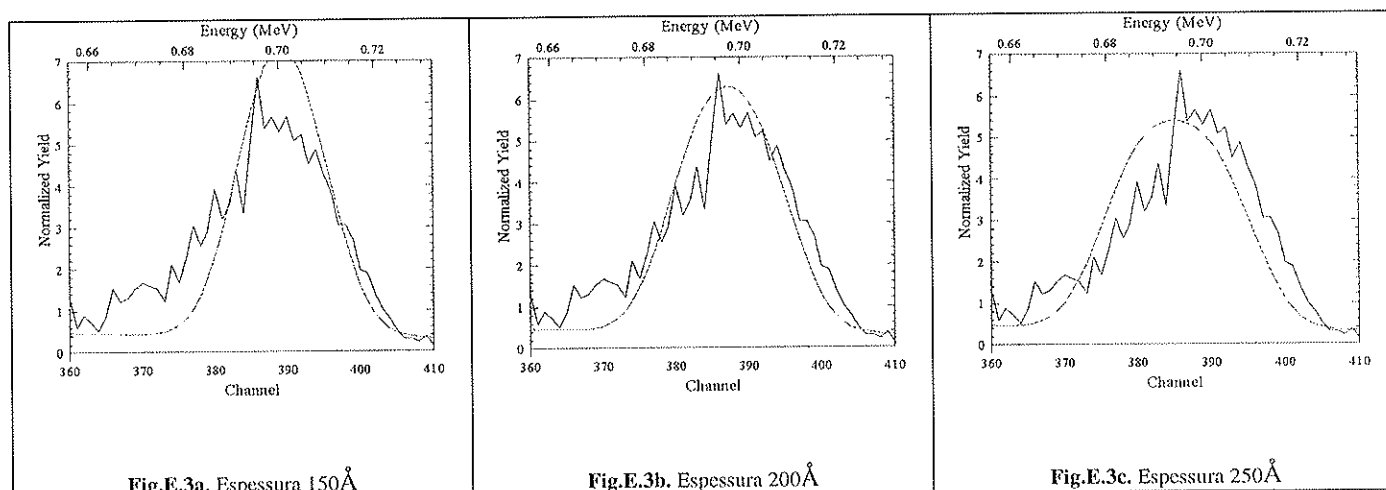


Fig.E.3. Simulações de concentração de Cs para Cu+1Cs+Ox1- distribuição constante- Detector 1

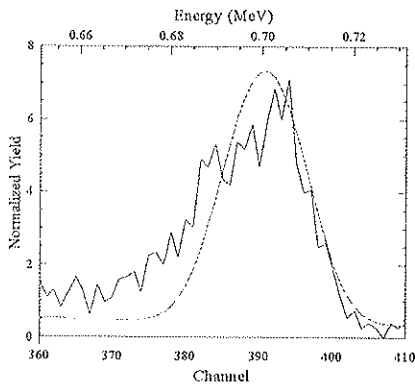


Fig.E.4a. Espessura 150Å

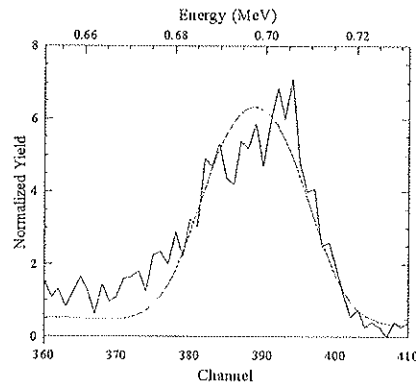


Fig.E.4b. Espessura 200Å

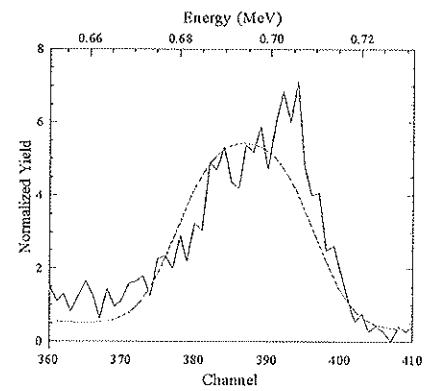


Fig.E.4c. Espessura 250Å

Fig.E.4. Simulações de concentração de Cs para Cu+1Cs+Ox1- distribuição constante- Detector 2

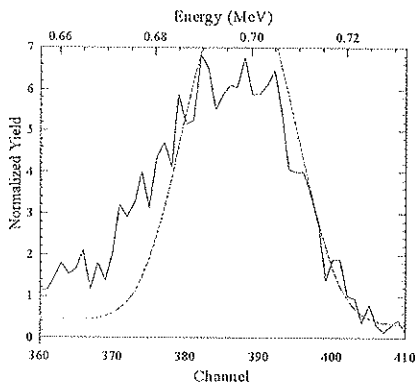


Fig.E.5a. Espessura 200Å

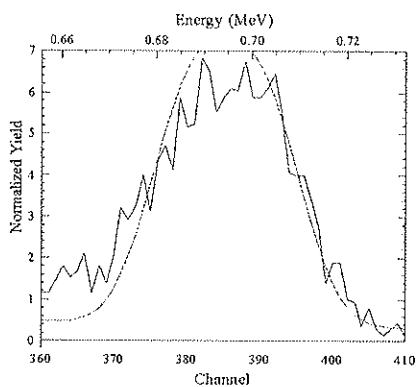


Fig.E.5b. Espessura 250Å

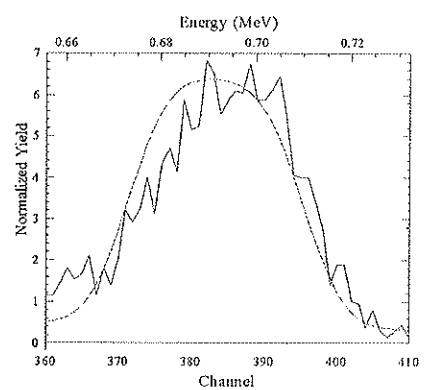


Fig.E.5c. Espessura 300Å

Fig.E.5. Simulações de concentração de Cs para Cu+3Cs+Ox1- distribuição constante- Detector I

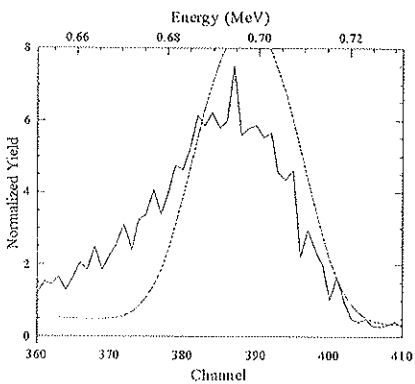


Fig.E.6a. Espessura 200Å

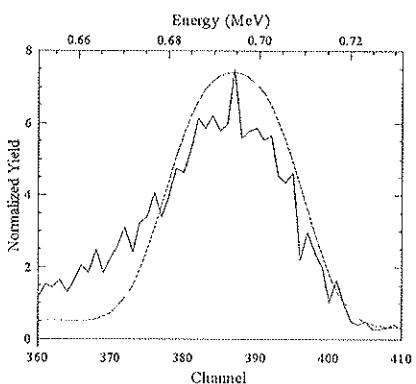


Fig.E.6b. Espessura 250Å

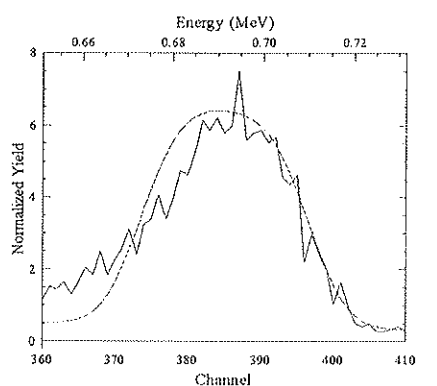


Fig.E.6c. Espessura 300Å

Fig.E.6. Simulações de concentração de Cs para Cu+3Cs+Ox1- distribuição constante- Detector 2

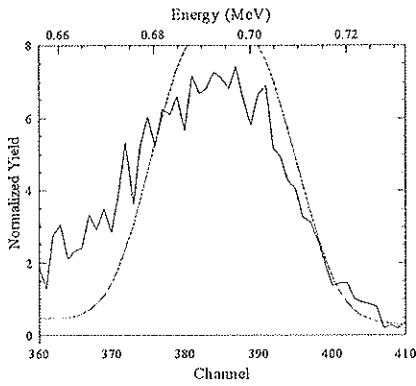


Fig.E.7a. Espessura 250Å

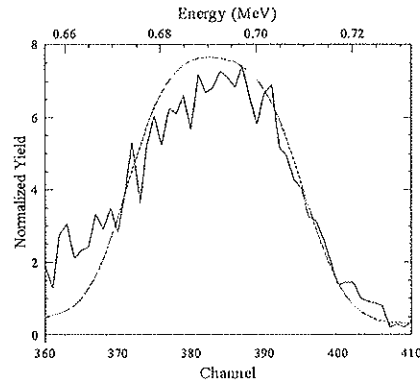


Fig.E.7b. Espessura 300Å

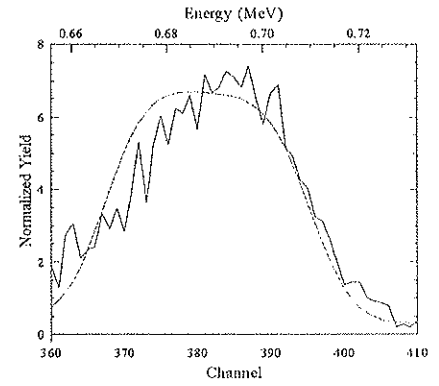


Fig.E.7c. Espessura 350Å

Fig.E.7. Simulações de concentração de Cs para Cu+5Cs+Ox1- distribuição constante- Detector 1

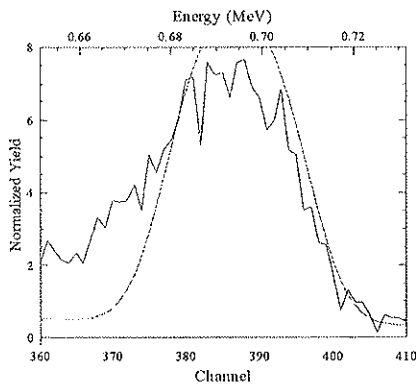


Fig.E.8a. Espessura 250Å

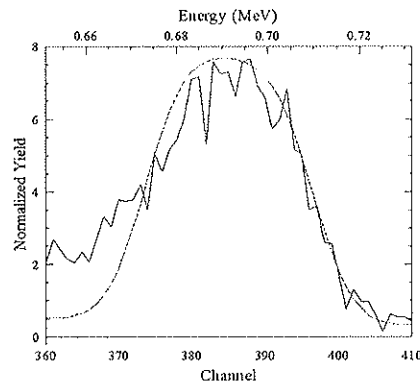


Fig.E.8b. Espessura 300Å

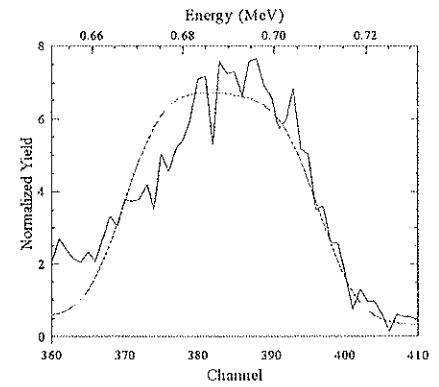


Fig.E.8c. Espessura 350Å

Fig.E.8. Simulações de concentração de Cs para Cu+5Cs+Ox1- distribuição constante- Detector 2

Pode-se concluir que a melhor concordância entre as simulações e os resultados experimentais é para os seguintes casos: para Cu+1Cs+Ox1, espessura superficial de 200Å, para Cu+3Cs+Ox1, espessura superficial de 250Å e para Cu+5Cs+Ox1, espessura superficial de 300Å. Estes resultados justificam o procedimento, adotado na Tabela E.3., de normalizar os resultados assumindo que a dose de implantação menor (i.e., 1×10^{15} ions/cm²) foi integralmente absorvida pelo substrato.

Porém, não é razoável assumir uma distribuição de Cs uniforme (i.e., constante) dentro das primeiras de dezenas de Å superficiais. Novas simulações, utilizando-se o programa RUMP, foram realizadas onde as amostras foram representadas com a primeira camada composta de Cu e Cs (a concentração de Cs varia conforme uma relação Gaussiana) com espessura de 1500Å e a segunda camada de Si com espessura de aproximadamente 30000Å. A equação de Gauss tem a seguinte forma

$$f(x) = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{A}{w} e^{-4\ln 2 \frac{(x-x_c)^2}{w^2}}, \text{ com três parâmetros variáveis (A, } x_c, w), \text{ onde } x \text{ (em } \text{Å}) \text{ tem o valor zero na}$$

superfície. As características da primeira camada para cada amostra estão mostrados na Tabela E.7. A área abaixo de curva gaussiana corresponde à quantidade de Cs detectado é foi determinada pelo valor da dose total (i.e., 1×10^{15} ions/cm², 1.4×10^{15} ions/cm² e 1.7×10^{15} ions/cm², ver Tabela E.3.).

Tabela E.7. Concentração de Cs nas camadas superficiais- distribuição gaussiana

Amostra	Parâmetros da equação de Gauss			Concentração superficial de Cs [%]
	A [10^{15} at/cm 2]	W [Å]	x_c [Å]	
Cu+1Cs+Ox1	2.55	380	-50	0.608
Cu+3Cs+Ox1	3.05	410	-20	0.692
Cu+5Cs+Ox1	3.80	500	-20	0.707

Nas Figuras E.9.- E.11., as comparações entre os resultados experimentais e as simulações de RUMP, com os parâmetros (ver Tabela E.7.) da equação de Gauss, utilizada para descrever a distribuição de Cs dentro das amostras, estão apresentadas.

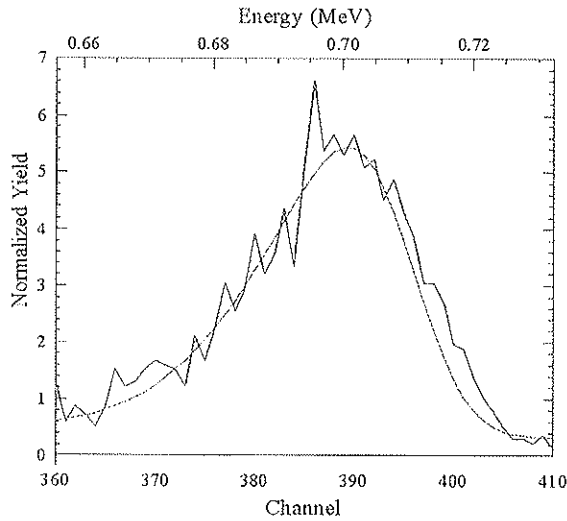


Fig.E.9a. Detector 1

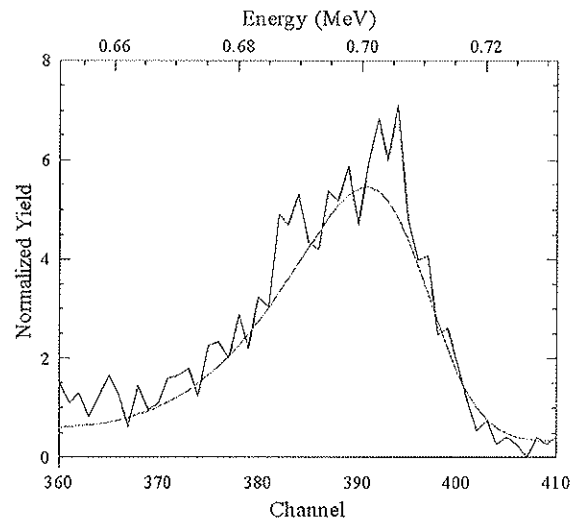


Fig.E.9b. Detector 2

Fig.E.9. Simulações de concentração de Cs para Cu+1Cs+Ox1- distribuição gaussiana

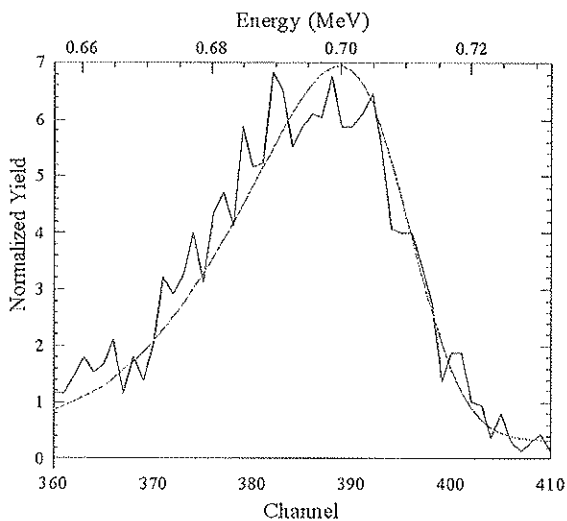


Fig.E.10a. Detector 1

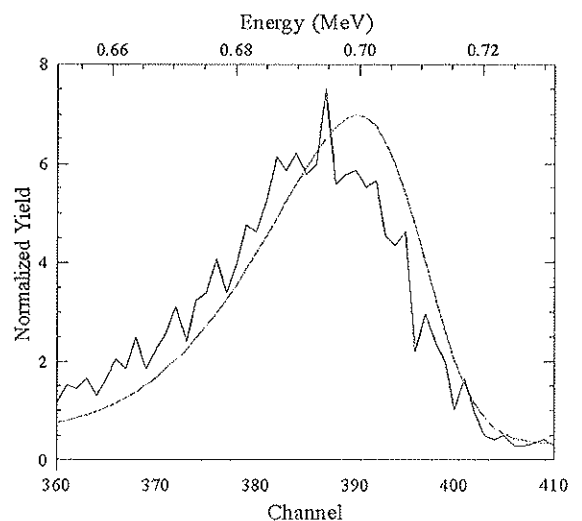


Fig.E.10b. Detector 2

Fig.E.10. Simulações de concentração de Cs para Cu+3Cs+Ox1- distribuição gaussiana

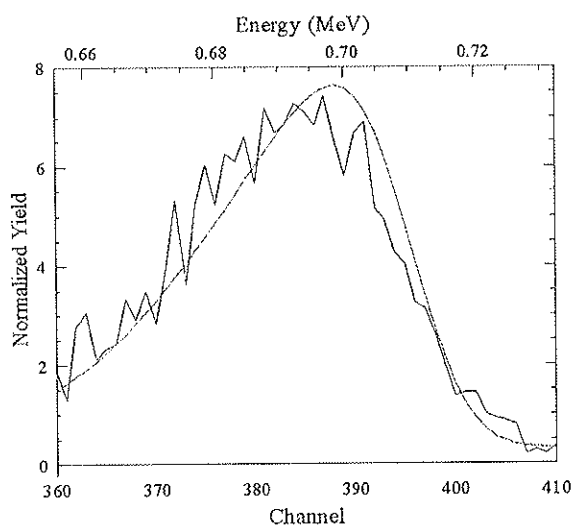


Fig.E.11a. Detector 1

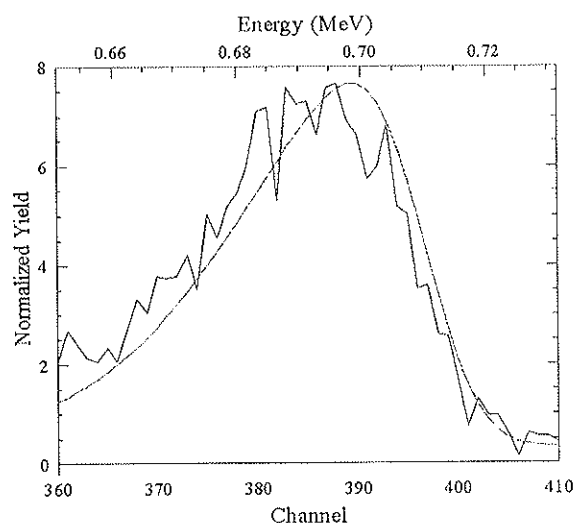


Fig.E.11b. Detector 2

Fig.E.11. Simulações de concentração de Cs para Cu+5Cs+Ox1- distribuição gaussiana

Comparando as Figuras E.9.- E.11. (as simulações utilizando-se a equação de Gauss para descrever a distribuição de Cs dentro das amostras) com as Figuras E.3.- E.8. (as simulações utilizando-se a distribuição constante de Cs dentro das amostras) pode se concluir que a equação contribui a uma concordância melhor entre os resultados experimentais e as simulações de RUMP. Entretanto, as concentrações superficiais (ver Tabela E.7.) não correspondem aos resultados obtidos com a técnica AES, i.e., 5.4%, 5.5% e 4.1%, respectivamente (ver Tabela 5.30. no item 5.1.1.).

Nas próximas simulações (ver Tabela E.6.), as amostras foram representadas com a primeira camada, com espessura de 10Å, composta de Cu e Cs (as concentrações em acordo com os resultados de AES), a segunda camada, de Cu e Cs (que contem o resto da dose de Cs), com espessura variável (190Å, 240Å, 290Å), a terceira camada, de Cu, com espessura de aproximadamente 1200Å (simulando o resto do filme de cobre que não foi atingido pelos íons de Cs durante a implantação) e quarta camada, de Si, com espessura de aproximadamente 30000Å (simulando a lâmina de silício em qual foi depositado o filme de cobre). A quantidade de Cs foi determinada pelo valor da dose total (i.e., 1×10^{15} ions/cm², 1.4×10^{15} ions/cm² e 1.7×10^{15} ions/cm², ver Tabela E.3.).

Tabela E.6. Concentração de Cs nas camadas superficiais- distribuição superficial em acordo com AES

Amostra	Espessura [Å]		Concentração [%]			
	Primeira camada	Segunda camada	Primeira camada		Segunda camada	
			Cu	Cs	Cu	Cs
Cu+1Cs+Ox1	10	190	94.5	5.5	99.687	0.313
Cu+3Cs+Ox1	10	240	94.3	5.7	99.566	0.434
Cu+5Cs+Ox1	10	290	95.7	4.3	99.467	0.533

As comparações entre os resultados experimentais e as simulações utilizando-se os resultados obtidos com a técnica AES estão mostrados a seguir (Figuras E.12.- E.14.).

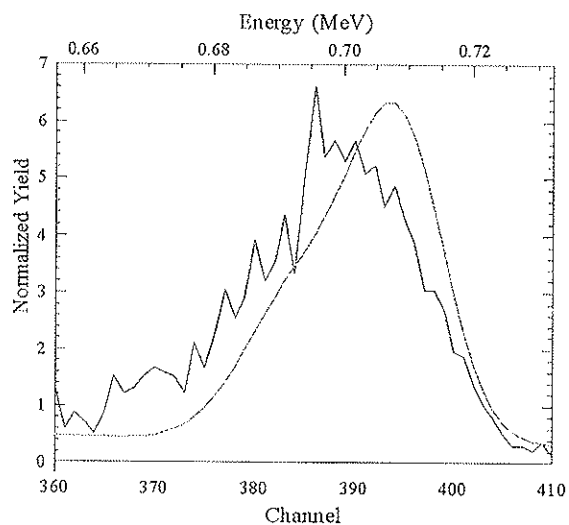


Fig.E.12a. Detector 1

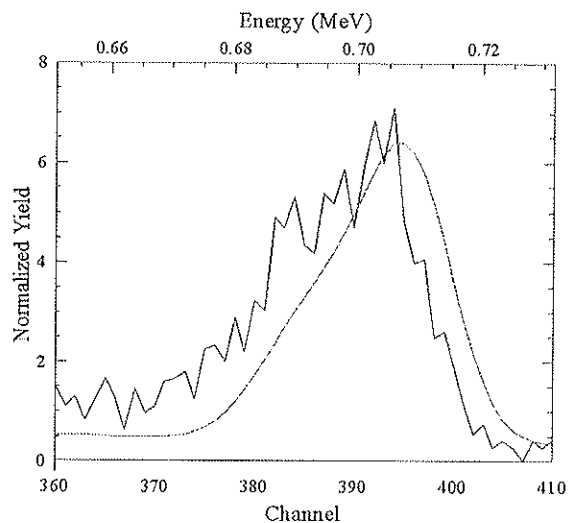


Fig.E.12b. Detector 2

Fig.E.12. Simulações de concentração de Cs para Cu+1Cs+Ox1- distribuição superficial em acordo com AES

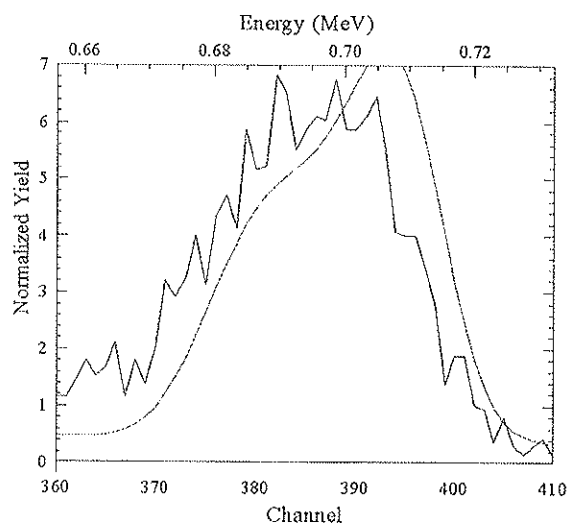


Fig.E.13a. Detector 1

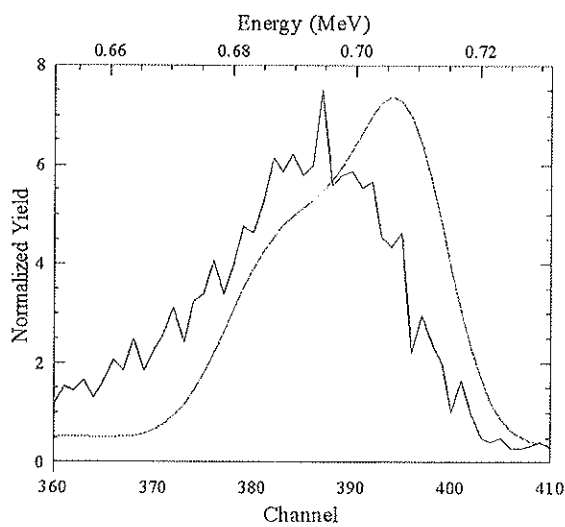


Fig.E.13b. Detector 2

Fig.E.13. Simulações de concentração de Cs para Cu+3Cs+Ox1- distribuição superficial em acordo com AES

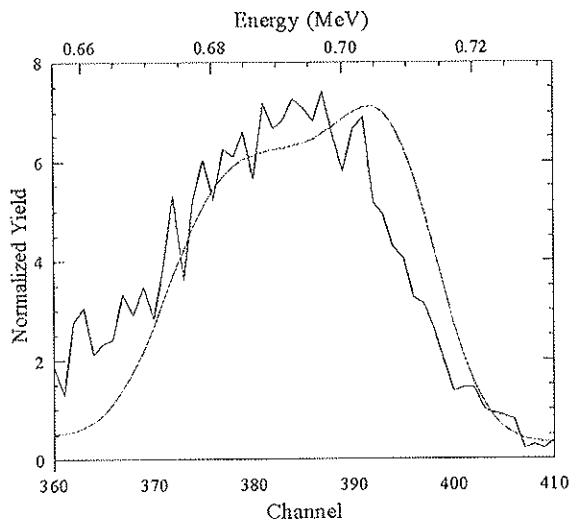


Fig.E.14a. Detector 1

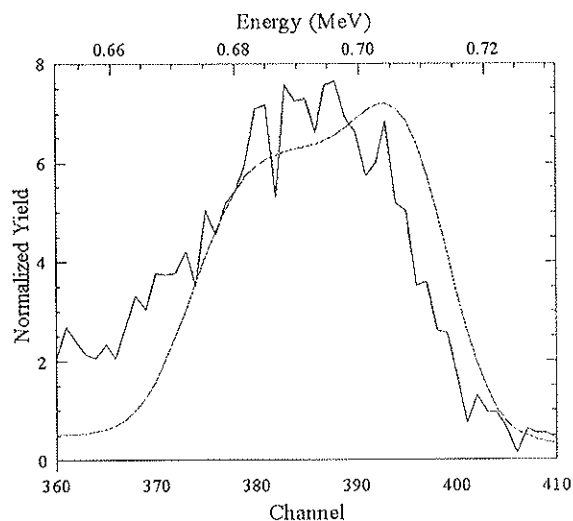


Fig.E.14b. Detector 2

Fig.E.14. Simulações de concentração de Cs para Cu+5Cs+Ox1- distribuição superficial em acordo com AES

Observa-se que todas as simulações são deslocadas para direita em comparação com os picos experimentais. Isto significa ou que as concentrações superficiais obtidas com RBS não estão em acordo com as obtidas com AES, ou houve algum erro no procedimento da calibração dos detectores (i.e., relação energia- canal do espectro) de RBS. Pode-se concluir que, no trabalho apresentado aqui, o programa RUMP mostrou-se útil para obter a dose efetiva implantada, mas não é confiável para obter as distribuições de espécies de íons implantados e as concentrações superficiais.