# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FÍSICA DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

Marcos Vinicius Moro

### ESTUDO DE TÉCNICAS DE FEIXES IÔNICOS PARA A QUANTIFICAÇÃO DO ELEMENTO QUÍMICO BORO.

Orientador : Prof. Dr. Manfredo Harri Tabacniks

São Paulo, fevereiro de 2013.

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

Moro, Marcos Vinicius

Estudo de técnicas de feixes iônicos para a quantificação do elemento químico boro – São Paulo, 2013.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física – Depto. de Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Manfredo Harri Tabacniks

Área de Concentração: Análise de materiais por feixes iônicos

Unitermos: 1. Física experimental; 2. Química aplicada; 3. Densidade dos sólidos.

USP/IF/SBI-062/2013

# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FÍSICA DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

### ESTUDO DE TÉCNICAS DE FEIXES IÔNICOS PARA A QUANTIFICAÇÃO DO ELEMENTO QUÍMICO BORO.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Física da Universidade de São Paulo, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

### Orientador: Prof. Dr. Manfredo Harri Tabacniks.

São Paulo, fevereiro de 2013.

Aos meus pais e a Camila, por serem intensos na humildade e perseverança.

### Agradecimentos

Ao Professor Dr. Manfredo H. Tabacniks, orientador e amigo, pela confiança e horas dedicadas a este trabalho.

Ao Dr. Tiago F. da Silva, pela competência e bondade, nunca recusando-se a um pedido de ajuda.

Aos professores Dr. Nemitala Added e Dra. Marcia A. Rizutto pelos comentários e sugestões que sempre enriqueceram este trabalho.

Aos amigos e técnicos do LAMFI que sempre ajudaram neste trabalho. Especialmente: Tiago F. da Silva, Renan F. de Assis, Gustavo F. Trindade, Celso Risi, Marcos R. Antonio, Alisson R. Leite e Cléber L. Rodrigues.

Ao *Laboratory of Surface Analysis* da Universidade de Surrey, Inglaterra, especialmente ao Professor John F. Watts pelo convite de estágio e pelas amostras analisadas.

Aos meus pais Antonio Marcos Moro e Paula A. Biella Moro, e a minha namorada Camila G. Cunha por sempre apoiarem meus sonhos, que hoje são nossos.

Finalmente as agências de pesquisas CNPq e CAPES pelo apoio financeiro e ao IFUSP pelo suporte científico e infra-estrutura disponível.

# Sumário

R	esumo						xii
Al	bstrac	et					xiii
In	trodu	ção					1
1	Inte	ração d	le Íons com a Matéria				4
	1.1	Origer	ns e motivações	•	•		4
	1.2	Perda	de energia				6
	1.3	Fream	ento Nuclear	•			7
	1.4	Fream	ento Eletrônico				9
	1.5	Cinem	nática de colisões binárias clássicas	•			10
	1.6	Seção	de choque				14
2	Téci	nicas Ai	nalíticas				18
	2.1	Nuclea	ar Reaction Analysis (NRA)				18
		2.1.1	Introdução				18
		2.1.2	Cinemática das reações nucleares				19
		2.1.3	Pecularidades				21
		2.1.4	Reações úteis				22
	2.2	Elastic	c Recoil Detection Analysis (ERDA)				24
		2.2.1	Introdução				24
		2.2.2	Seção de choque de recuo				25
		2.2.3	Resolução das medidas				26
	2.3	Secon	dary Ion Mass Spectometry (SIMS)				27
		2.3.1	Introdução				27

Re	Referências bibliográficas			66
B	Padı	rão NIS	Т	64
A	Esta	do de ca	arga	61
Co	onclus	sões		59
	3.6	Discus	sões	57
		3.5.2	Resultados	53
		3.5.1	Detalhes experimentais	51
	3.5	Análise	e por SIMS	51
		3.4.2	Resultados	49
		3.4.1	Detalhes experimentais	46
	3.4	Análise	e por ERDA	46
		3.3.3	Resultados	45
		3.3.2	Determinação de $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ para ${}^{11}B(p,\alpha_0)^8Be$ para $\theta = 170^\circ$	39
		3.3.1	Equação fundamental	38
	3.3	Análise	e por NRA	38
	3.2	Acelera	ador Eletrostático	37
		3.1.3	Amostra de SiGM	36
		3.1.2	Amostra de B/Si	35
		3.1.1	Amostra de B/Ni	35
	3.1	Amost	ras Analisadas	34
3	Med	idas Ex	perimentais	34
		2.3.6	Interpretação de resultados	33
		2.3.5	Padrões em SIMS	31
		2.3.4	SIMS em modo imagem (Imaging-SIMS)	31
		2.3.3	SIMS Dinâmico (Dynamic-SIMS)	30
		2.3.2	SIMS-Estático (Static-SIMS)	29

### Lista de Figuras

1.1	Composição elementar da água do mar na superfície. As linhas tracejadas ser-	
	vem como guia visual. A linha tracejada horizontal em 1ppm indica o limite	
	de deteção aproximado dos métodos de feixe iônico na análise de amostras	
	líquidas. Figura retirada e adaptada de [18, 19].	5
1.2	Simulação feita com SRIM [22] mostrando incidência de aproximadamente 500	
	íons de Boro com 30 keV de energia colidindo num alvo de Silício, com ângulo	
	de incidência de 0°. O eixo da abscissa representa a profundidade que os íons	
	atingem o material. Em contrapartida, o eixo da ordenada mostra a deflexão dos	

1.3 Curvas de freamento eletrônico (linha preta) e de freamento nuclear (linha vermelha) para um íon incidente de Ar<sup>+</sup> (Z<sub>1</sub> = 18) colidindo num alvo de Níquel (Z<sub>2</sub> = 28). Verifica-se que para velocidades altas, o freamento eletrônico é maior que o nuclear. O programa utilizado para a simulação foi o SRIM [22]. . . . . 10

8

- 1.4 Diagrama mostrando um íon de massa M<sub>1</sub> incidindo sobre um átomo estacionário de massa M<sub>2</sub>. Os ângulos θ e φ são os ângulos de espalhamento e recuo do íon e do alvo respectivamente em relação a linha normal de incidência. 11
- 1.5 Fator cinemático para: (a) quatro tipos de íons espalhados por um alvo de Silício, (b) quatro tipos de alvos, sendo o Silício o íon incidente. Nota-se que no caso dos íons espalhados (técnica RBS) há maior discretização de energia para ângulos traseiros ( $\theta > 90^\circ$ ), enquanto que para átomos-alvos de recuo (técnica ERDA) há maior discretização da energia para ângulos dianteiros ( $\phi < 90^\circ$ ). . . 13

2.3	Esquema de um ToF-SIMS. No item (a) é mostrado o canhão de íons primários	
	que atingem a amostra, item (b). Dessa colisão, muitos elementos da superfície	
	do material são arrancados (sputtering), e esses elementos arrancados estão,	
	muitas vezes, na forma de íons, denominados de íons secundários, item (c). Es-	
	ses íons secundários são então submetidos a uma mesma diferença de potencial	
	(na figura, representado pelo extrator) e, a partir desse instante, medem-se seus	
	tempos livres de vôo, de acordo com suas massas, até atingirem o detetor, item	
	(d). Portanto, medindo-se o tempo de vôo desses íons secundários, obtêm-se	
	seus respectivos espectros de massas, item (e). No caso de amostras isolantes,	
	um canhão de elétrons é usado para realizar a compensação de carga, item (f).	
	Figura retirada e adaptada de [40]	28
3.1	Esquema do acelerador eletrostático pertencente ao laboratório LAMFI, e onde	
	foram realizadas as medidas de NRA e ERDA. Nesse esquema, também é mos-	
	trado as fontes de íons primárias e as quatro estações de análises	37
3.2	Esquema da câmara de espalhamento RBS/NRA/ERDA/PIXE/PIGE do ace-	
	lerador eletrostático, localizada no fim da estação de análise à $-15^{\circ}$ . Nessa	
	câmara foram realizadas as medidas de NRA e ERDA. Parâmetros experimen-	
	tais típicos para essas medidas estão representados na figura.	38
3.3	Espectro de prótons com $E_0 = 2,6$ MeV em uma amostra de <sup>11</sup> B/Ni/C com	
	ângulo de deteção de $\theta = 165^{\circ}$ . O sinal de Tântalo é provavelmente um conta-	
	minante da deposição. Note o pico de partículas $\alpha$ com aproximadamente 6,0	
	MeV bem acima do restante do espectro e sem contagens de fundo	42
3.4	Comparação da seção de choque da reação ${}^{11}B(p, \alpha)^8Be$ medida neste trabalho	
	com (a) seção de choque medida por Kokkoris (ângulo de espalhamento de	
	145°) [58]); e (b) medida por Mayer (ângulo de espalhamento de 165° [33])	43
3.5	Seção de choque da reação nuclear ${}^{11}B(p,\alpha_0)^8Be$ medido neste trabalho em	
	$\theta = 170^{\circ}$ . Foram usados dados da seção de choque ${}^{11}B(p,p){}^{11}B$ retirados de	
	[59] como normalização segundo a equação 3.5	44

3.6 Espectros de medidas de NRA para H<sup>+</sup> com  $E_0 = 2,6$  MeV,  $\theta = 165^{\circ}$ . A corrente do feixe medida no integrador de carga do acelerador foi aproximadamente 20 nA e a carga total integrada foi de  $(10,0 \pm 0,3) \mu$ C. Note que o pico alfa fica isolado e praticamente sem fundo de escala. Também é possível observar que até sobre uma matriz de Silício (figura b) é possível quantificar o elemento Boro com praticamente o mesmo limite de deteção e confiabilidade que no caso do espectro da figura (a).

46

48

- 3.7 Gráficos mostrando os fatores cinemáticos para íons de Silício incidindo sobre duas configurações: (a) átomos de Boro e de Níquel e (b), átomos de Boro e de Silício. Note que em ambos os casos, basta posicionar o detetor de partículas em, por exemplo,  $\theta = 30^{\circ}$ , que este detetor passará a não mais detetar átomos do feixe de Silício que forem espalhados pelos núcleos de Boro do alvo. Em (b), é possível notar que o fator cinemático dos íons de Silício do feixe espalhados pelos átomos de Silício da amostra é idêntico ao de recuo dos átomos de Silício da amostra.
- Gráfico mostrando o alcance necessário para que uma dada folha absorvedora 3.8 de Mylar barre os feixes de Si e Ni deixando que apenas átomos de B atingam o detetor. Os círculos presentes em cada curva ilustram as energias com que os íons colidem a folha absorvedora, dada as condições experimentais envolvidas, tais como energia do feixe e cinemática. Como a energia do feixe incidente de Si foi de  $E_0 = 7,55$  MeV e levando em conta os fatores cinemáticos da tabela 3.4, uma espessura de  $s \pm 6\mu m$  (calculado com o SRIM) seria suficiente para que os íons de Si e Ni não atingam o detetor. A linha tracejada serve apenas como guia visual. 49 3.9 Gráfico mostrando os valores experimentais e ajustes feitos nas análises ERDA 50 3.10 Equipamento IonToF SIMS 5 do Analysis Surface Laboratory. Em (a), temos a fonte de Bismuto; (b) a fonte de  $C_{60}$ ; em (c) o detetor do tipo ToF; (d) e (e) são duas câmaras usadas para inserção de amostras e (f) é o tubo para realização de 52

3.11	Porta-amostras do IonToF SIMS. Em (a) temos o porta-amostras para utilização	
	de análises em amostras cilíndricas; em (b) para inserção traseira das amostras	
	(porta-amostras padrão); e em (c) um porta amostra para realização de medidas	
	em baixas temperaturas, "dedo frio"	53
3.12	Espectros de massa para íons secundários positivos ejetados da superfície das	
	amostras, pela técnica SIMS, com sistema de deteção de íons do tipo Time-of-	
	Flight	54
3.13	Espectro de massa da amostra de B/Ni ampliado para a região com a presença	
	de Boro na forma atômica e molecular. Observa-se o limite de discriminação	
	desta técnica com relação aos elementos próximos da massa 12: C (12,000),	
	BH(12,017) e ${}^{10}$ BH <sub>2</sub> (12,028)	55
3.14	Em (a) observa-se a variação da concentração (em ppm) de Boro nas mesmas	
	amostras IPT medidos por ICP. Em (b) é mostrado a razão das integrais somadas	
	dos pico de <sup>10</sup> B e <sup>11</sup> B pela integral do pico de Si nas 7 amostras do IPT. Note	
	que o comportamento dos gráficos é muito semelhante	55
3.15	Gráfico comparando as medidas de ICP (eixo das ordenadas) em função das	
	medidas de SIMS (eixo das abscissas). Pelos parâmetros ajustados pela reta	
	(ver no gráfico valor de $R^2$ ) é possível concluir que a técnica SIMS validam as	
	medições realizadas por ICP no IPT.	56
A.1	Gráfico mostrando a linearidade obtida entre os estados de carga $n$ e a quanti-	
	dade $I^2/V$ medido no imã HE. A tensão nominal no acelerador usada foi 1,5	
	MV	63

## Lista de Tabelas

3.1	Tabela contendo especificações das amostras analisadas neste trabalho de Mes-	
	trado. As descrições das técnicas de confecção das mesmas podem ser encon-	
	trada na próxima seção. Os contaminantes foram determinados posteriormente	
	com as medidas de SIMS	35
3.2	Valores da seção de choque diferencial tabelada para ${}^{11}B(p, \alpha_0)^8Be$ medidas no	
	intervalo de 2,2 - 2,8 MeV de energia do próton $(E_P)$ a um ângulo de deteção	
	de 170°	44
3.3	Valores experimentais usados nas medidas de NRA para a quantificação das	
	amostras de <sup>11</sup> B/Ni/C e de B/Si. $\theta$ é o ângulo de espalhamento determinado	
	geometricamente; $\Delta\Omega$ é o ângulo sólido obtido com RBS usando He <sup>+</sup> ; $Q$ é a	
	carga total irradiada da amostra e Y é a integral das contagens do pico $\alpha$ . A	
	concentração de <sup>11</sup> B foi obtida aplicando a equação 3.1	45
3.4	Tabela mostrando fatores cinemáticos de espalhamento do Si incidente e de	
	recuo dos átomos das amostras B, Ni e Si. O ângulo de deteção usado foi $30^\circ$ $$ .	47
3.5	Tabela contendo valores da calibração feita com amostras de Be e C para obtenção	
	da relação entre Energia×Canal do detetor de ERDA. A energia inicial do feixe	
	foi de $E_0 = 7,55$ MeV e o ângulo de recuo foi de $\phi = 30^{\circ}$	50
3.6	Parâmetros experimentais das medidas de ERDA para a quantificação de Boro	
	nas amostras de <sup>11</sup> B/Ni/C e de B/Si. Também são mostrados as suas respec-	
	tivas quantificações, obtidas com o ajuste feito pelo programa de simulação	
	SIMNRA [47]	51
3.7	Tabela com resumo das quantificações de $^{11}$ B pelas técnicas NRA, ERDA e SIMS.	56

A.1	Tabela contendo os valores da corrente do ima HE $I_{HE}$ para os quais havia picos	
	de corrente do feixe no Faraday Cup, e também os estados de carga n's para os	
	quais conservam a linearidade da equação A.6. A tensão nominal no acelerador	
	usada foi $V = 1,5$ MV	63

### Resumo

Neste trabalho, estudamos e aplicamos técnicas analíticas com feixes iônicos para a identificação e quantificação do elemento químico Boro em amostras de Boro depositado sobre Níquel (<sup>11</sup>B/Ni), sobre Silício (B/Si) e em amostras de Silício Grau Metalúrgico (SiGM). Estas últimas foram fornecidas pelo grupo de metalurgia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). Especificamente, as seguintes técnicas analíticas foram utilizadas: Nuclear Reaction Analysis (NRA), Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) e Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS). Nas amostras de B/Ni e B/Si, as concentrações foram obtidas com medidas de NRA, ERDA e SIMS. Também foi abordado quais dentre essas três técnicas apresentam menor limite de deteção e menor incerteza para a quantificação de Boro. Usando a reação nuclear  ${}^{11}B(p, \alpha_0){}^8Be$ , foi possível calcular a sua seção de choque diferencial para ângulo de espalhamento  $\theta = 170^{\circ}$ , cujo resultado, para este ângulo específico, é inédito na literatura. As amostras de SiGM foram analisadas com a técnica SIMS e comparadas com medidas de Inductively Coupled Plasma (ICP) realizadas pelo grupo do IPT. Uma vez que técnicas nucleares podem ser consideradas absolutas, concluímos que as medidas de ICP apresentaram dados compatíveis com as medidas SIMS, e que o grupo de metalurgia do IPT está medindo as concentrações de Boro em suas amostras de SiGM corretamente por meio de ICP. Uma reta de calibração entre medidas SIMS × ICP foi construída, que poderá servir como um guia para futuras quantificações de Boro com ICP feitas pelo grupo de metalurgia do IPT.

**Palavras-chave:** Análise com feixes iônicos; Quantificação de Boro; Análise por reação nuclear; Análise por recuo elástico; Espectroscopia de massa por íons secundários.

### Abstract

In this work we investigated the use of analytical techniques based on ion beams in the quantification of Boron in many kinds of samples. Specifically, we applied techniques such Nuclear Reaction Analysis (NRA), Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) and Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) to <sup>11</sup>B/Ni and B/Si samples to measure the boron concentration. We also discuss and show what technique has a better detection limit and lower uncertainty. For the first time in the literature, we obtained the cross section for the <sup>11</sup> $B(p, \alpha_0)^8Be$  nuclear reaction in the energy range from 1.6 up to 2.0 MeV in  $\theta = 170^\circ$  scattering angle. The SIMS technique was applied to analise samples of metallurgical grade silicon (SiGM) from Metallurgy Group of Instituto de Pesquisas Tecnologicas (IPT) to check the Inductively Coupled Plasma (ICP) measurements carried out by the IPT. Moreover, it was possible to build a calibration curve between SIMS and ICP measurements, that can be used to help of Metallurgy Group with futures ICP's measurements.

**Keywords:** Ion beam analysis; Boron quantification; Nuclear reaction analysis; Elastic recoil detection analysis; Secondary ion mass spectrometry.

### Introdução

Esta dissertação dedica-se a identificação e quantificação do elemento químico Boro por meio de técnicas de análise com feixes iônicos, mais especificamente, usando as técnicas de Análise por Reação Nuclear - *Nuclear Reaction Analysis*<sup>1</sup> (NRA), Análise por Deteção de Recuo Elástico - *Elastic Recoil Detection Analysis* (ERDA) e Espectrometria por Íons Secundários - *Secondary Ion Mass Spectrometry* (SIMS). Atualmente, existem inúmeras razões científicas e tecnológicas para identificar e quantificar o elemento químico Boro em amostras físicas e biológicas. Mostraremos algumas de suas aplicações.

Boro é um dos dopantes mais usados nas indústrias de semicondutores, e sua precisa quantificação influencia na qualidade desses dispositivos [1, 2, 3]. Barras de carboneto de Boro são usados como agente controlador em usinas termo-nucleares para moderar as produções de neutron no reator [4, 5, 6]. O elemento Boro também pode ser usado como fontes de produção de partículas  $\alpha$  de curto alcance para o tratamento de câncer, usando a técnica conhecida como *Boron Neutron Capture Therapy* (BNCT) [7, 8, 9]. Além disso, ele é também um elemento essencial para plantas e encontra-se presente em baixas concentrações (cerca de 1 mg B/L) em tecidos humanos, onde se acredita ser um nutriente essencial para humanos [10, 11, 12].

Dentre as necessidades de identificação e quantificação do elemento Boro, a principal motivação inicial deste trabalho foi o projeto em desenvolvimento pelo Grupo de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT) [13], que visa purificar o Silício Grau Metalúrgico (SiGM) e alcançar o nível de purificação para produção de Silício Grau Solar (SiGS). De fato, o SiGM apresenta aproximadamente 98% de pureza, enquanto para a obtenção do Silício grau solar (SiGS), é necessário a purificação até atingir uma ordem de pureza de aproximadamente 99,9999%. O Boro é um dos contaminante no SiGM (assim como outros 17 elementos) e a sua remoção vem sendo feita por rotas metalúrgicas e piro-metalúrgicas (como dissolução em ácidos e fusão em fornos elétricos). Assim, durante o processo de purificação, é necessário

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Siglas e acrônimos consagrados na literatura acadêmica e de uso internacional serão mantidos em inglês ao longo de todo este trabalho.

uma análise/quantificação do elemento Boro para determinar o quão eficiente está sendo toda a cadeia de purificação.

A necessidade de se obter uma técnica capaz de refinar o SiGM até obter o Silício Grau Solar no Brasil, vem do valor que poderá ser agregado a este produto e da possibilidade da sua aplicação na fabricação de painéis solares fotovoltaicos. Hoje, o Silício metalúrgico que o Brasil exporta é vendido entre US\$1-2/Kg, enquanto que o Silício grau solar é comercializado em média entre US\$30-60/Kg [13] pelos países produtores (tais como EUA, Alemanha e Japão). Embora exista o interesse do Governo Federal por essa tecnologia de refino há mais de uma década, não há nenhuma produção de SiGS no Brasil. Por causa de limitações técnicas, sejam elas no refino do Silício para o grau solar, sejam na produção de células solares, o país se vê obrigado a limitar-se na exportação do Silício metalúrgico com baixo valor agregado e a importar os painéis utilizados na exploração de energia solar, fabricadas a partir do Silício grau solar [14, 15].

Estudos bibliográficos indicam que ainda não existe uma única técnica capaz de quantificar com boa precisão e confiabilidade o elemento químico Boro em concentrações de  $\mu g/g$  (ppm), porém um consenso entre maioria dos autores revela que dependendo do tipo de amostra e da quantidade que se deseja analisar, algumas técnicas se sobressaem em relação as outras. De maneira geral, as técnicas mais conhecidas e usadas para este tipo de problema são as técnicas por fontes de partículas e por fontes de plasma, tais como:

- 1. Métodos por fontes de partículas
  - Nuclear Reaction Analysis NRA;
  - Elastic Recoil Detection Analysis ERDA;
  - Secondary Ion Mass Spectometry SIMS;
  - Proton Induced Gamma-Ray Emission PIGE;
  - Neutron Activation Analysis NAA;
- 2. Métodos por fontes de plasmas
  - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry ICP-OES;
  - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ICP-MS;

Uma boa revisão de todos os métodos acima citados pode ser encontrada em [16] e nas referências contidas.

Com a motivação proveniente da necessidade pelo grupo de metalurgia do IPT em checar as quantificações de boro por meio das medidas de ICP, neste trabalho discutiremos as técnicas de NRA e ERDA utilizadas no Laboratório de Análise de Materias por Feixes Iônicos (LAMFI), e a técnica SIMS utilizada no *Surface Analysis Laboratory* da *University of Surrey* na Inglaterra, todas para a identificação e quantificação de Boro, bem como as incertezas dessas medidas.

Acreditamos que as técnicas existentes no LAMFI e também com a experiência adquirida em outro laboratório, esse trabalho possibilitará que mais grupos de pesquisas, dependendo de suas necessidades, possam vir a realizar medidas de quantificação de Boro no LAMFI, além do IPT.

O primeiro capítulo dessa dissertação descreve alguns dos principais conceitos da física de interação de íons com a matéria, começando com uma breve introdução deste assunto e falando de aspectos como poderes de freamento (*Stopping Power*) eletrônico e nuclear, alcance de íons na matéria, dinâmica entre íons-átomos e seções de choque Rutherford e não-Rutherford.

O segundo capítulo introduz os principais conceitos teóricos das técnicas que foram utilizadas nesta dissertação, NRA, ERDA e SIMS, abordando os principais aspectos qualitativos que influenciaram na escolha de tais técnicas. No terceiro capítulo, são mostrados os resultados experimentais qualitativos e quantitativos, comparando as técnicas e discutindo a sensibilidade e eficácia de uma com relação a outra. Por fim, o último capítulo apresenta as conclusões deste trabalho.

## Capítulo 1

## Interação de Íons com a Matéria

Neste capítulo, iremos tratar dos conceitos fundamentais deste trabalho. Começaremos introduzindo uma motivação história de Física Nuclear e, em seguida, serão discutidos os principais temas necessários ao entendimento da Física Nuclear aplicada à análise de materiais. Além das referências específicas de cada seção desse capítulo, uma referência importante e consagrada para os temas tratados nessa seção e que portanto merece ser citada é o livro de G. F. Knoll (2000), referenciado em [17].

#### 1.1 Origens e motivações

A busca pela completa compreensão da Natureza motiva os seres humanos desde a sua própria civilização. A simples tentativa de entender ou explicar como determinados fenômenos ocorrem ou afetam tudo que está ao seu redor, além de ser altamente interessante, tem a capacidade de despertar nos seres humanos o principal agente para a sua exploração: a curiosidade.

Ao longo da história, muitas foram as pessoas que contribuíram para uma melhor compreensão da Natureza e citar seus nomes com certeza seria um trabalho longo e terminaria incompleto. O que podemos ressaltar, entretanto, é que existe sempre um grande esforço em tentar definir (e compreender) do que é feito a matéria. Um grande marco nessa busca ocorreu nos séculos *XVIII* e *XIX*, com a identificação e isolamento dos elementos químicos na matéria, e também no começo do século *XX*, quando iniciou-se a exploração do interior do núcleo atômico [18].

O nível de conhecimento dos fenômenos e das estruturas atômicas da matéria foi aumentando gradativamente a medida os métodos de pesquisa em Física Nuclear tornaram-se mais sofisticados, até um ponto em que os métodos e instrumentos eram sensíveis o suficiente para as primeiras determinações dos elementos químicos que constituem a matéria. Um exemplo disso é o gráfico da figura 1.1, que mostra os elementos-traço presentes na água do mar e na crosta terrestre [18, 19]. Note que há uma abundância maior de elementos com número atômico (Z) par ao invés de ímpar, isso porque os núcleos pares são mais estáveis do que núcleos ímpares.



Figura 1.1: Composição elementar da água do mar na superfície. As linhas tracejadas servem como guia visual. A linha tracejada horizontal em 1ppm indica o limite de deteção aproximado dos métodos de feixe iônico na análise de amostras líquidas. Figura retirada e adaptada de [18, 19].

A Física Nuclear teve um grande marco com o experimento de Rutherford em 1911, no qual estabeleceu a evidência experimental do modelo do átomo nucleado [20]. Tal experimento tinha inicialmente o objetivo de detetar as partículas  $\alpha$ 's previamente colimadas após serem refletidas por uma fina folha de metal (ouro). Surpreendentemente, cerca de apenas uma em cada 8.000 partículas foram refletidas, evidenciando o modelo atômico nucleado. Esse experimento já continha os elementos básicos de um moderno arranjo experimental: *i*) fonte de íons (fonte radioativa), *ii*) amostra (folha de ouro) e *iii*) detetor (folha cintilante de *ZnS*).

A diferença, hoje em dia, é o uso de modernas fontes de íons para gerar feixes primários mais precisos e com maior variedades (íon primários ou *clusters* de íons primários), e detetores de partículas mais robustos, capazes de registrarem partículas ou fótons emitidos ou espalhados pelo alvo (ou lâmina fina). Assim, este capítulo tem como principal objetivo apresentar os principais fenômenos atuais que circundam a análise (e também a modificação) de materiais por feixes iônicos, assunto de estudo nesse trabalho de Mestrado e da Física Nuclear atual.

#### **1.2** Perda de energia

Quando um íon energético penetra num sólido, uma série de colisões com os átomos e elétrons do alvo começam a ocorrer. Nessas colisões, a partícula incidente perde sua energia devido a tais colisões numa taxa de dE/dx, que depende da energia e da massa do íon incidente  $(E_0 e M_1)$  bem como da massa dos átomos no meio material  $(M_2)$ .

O alcance *R* do íon no interior do material é determinado pela taxa de perda de energia durante o caminho que o íon percorre. Matematicamente, isso pode ser representado pela seguinte equação:

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{1}{dE/dx} dE,$$
 (1.1)

onde  $E_0$  é a energia do íon incidente quando colide com a superfície do sólido. O sinal de dE/dx é negativo, pois representa uma perda de energia por aumento do caminho. Entretanto, na literatura encontra-se o valor positivo dessa grandeza (-dE/dx).

Os principais parâmetros que governam o alcance médio R de íons incidindo num material, em primeira aproximação, são a energia inicial dos íons incidentes  $E_0$ , números atômicos e massas dos íons incidentes  $Z_1$ ,  $M_1$  e do material  $Z_2$  e  $M_2$ . Como as distâncias entre as colisões íons-alvo e a quantidade de energia dissipada por colisão são processos aleatórios, então, para íons com uma dada energia  $E_0$  e número atômico  $Z_1$  incidindo numa amostra com número atômico  $Z_2$ , os percursos dos íons no material serão diferentes entre si.

A taxa de perda de energia dE/dx de um íon energético movendo-se através de um sólido é determinado por interações Coulombianas com os núcleos do átomos e com os elétrons do substrato. Assim, na literatura é comum distinguir dois diferentes mecanismos de perda de energia: *i*) colisões nucleares (estudo do Freamento Nuclear) e *ii*) colisões eletrônicas (estudo do Freamento Eletrônico). A taxa de perda de energia dE/dx total pode, então, ser expressa como:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dx}\Big|_{n} + \frac{dE}{dx}\Big|_{e},$$
(1.2)

onde os subscritos n e e denotam as colisões nucleares e eletrônicas, respectivamente.

Em adição, a taxa de perda de energia é comumente conhecida na literatura como poder de freamento ou apenas seção de choque de freamento, definido pela pela letra "S", uma vez que

essa expressão deriva do inglês *Stopping Power* [21]. Sua definição é a mesma da equação 1.2 a menos de uma razão pela densidade atômica N, isto é:

$$S = -\frac{1}{N}\frac{dE}{dX} \tag{1.3}$$

O poder de freamento (ou apenas seção de choque de freamento) S, pode ser definido como a taxa de perda de energia dE/dx por unidade de centro espalhador. A unidade, no sistema internacional é tipicamente de:

$$[S] = \left[\frac{eV/cm}{\operatorname{\acute{a}tomos}/cm^3}\right] = \left[\frac{eVcm^2}{\operatorname{\acute{a}tomos}}\right] \tag{1.4}$$

A nomenclatura de freamento de seção de choque vem da unidade de área no numerador da equação anterior (uma vez que a unidade padrão de seção de choque é a área).

O estudo do poder de freamento S, é ainda tema de atuais pesquisa pois, apesar de mais de um século de esforços por parte dos Físicos em estudar este tipo de problema, a previsão teórica não está totalmente construída, sendo que ainda se faz necessário, em certos problemas, aplicar modelos semi-empíricos. O programa de simulação de poder de freamento mais conhecido que usa valores semi-empíricos é o SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) [22]. O gráfico da figura 1.2 mostra uma simulação de uma implantação iônica de B<sup>+</sup> com 30 keV de energia incidindo sobre um alvo de Silício. Note que o alcance médio *R* atingido pelo íon na amostra é cerca de 150 nm. Os parâmetros da simulação (implantação) estão indicados na legenda da figura 1.2.

A importância de compreender o poder de freamento se deve a necessidade de entender os mecanismos de formação do perfil de profundidade de átomos implantados em um substrato e a natureza da "desordem cristalina" criada durante os bombardeamentos desse substrato, seja numa implantação iônica ou numa irradiação de amostra.

As próximas seções irão abordar resumidamente as principais características do poder de freamento nuclear e eletrônico que compõem o poder de freamento total *S* (equação 1.2).

### **1.3 Freamento Nuclear**

A colisão entre um íon incidente com os átomos de uma amostra (núcleos), podem envolver grande perda de energia e significativas deflexões angulares da trajetória inicial dos íons [21].



Figura 1.2: Simulação feita com SRIM [22] mostrando incidência de aproximadamente 500 íons de Boro com 30 keV de energia colidindo num alvo de Silício, com ângulo de incidência de 0°. O eixo da abscissa representa a profundidade que os íons atingem o material. Em contrapartida, o eixo da ordenada mostra a deflexão dos íons ao penetrarem no alvo.

Este processo provoca, dentre outros efeitos, a desordem da rede cristalina devido ao deslocamento dos átomos de suas posições de "equilíbrio" da amostra (nesse sentido, entende-se a mostra como sendo um alvo ou substrato).

O freamento nuclear é mais acentuado quanto menor for a energia do íon no material e maior for o número atômico do íon incidente. Quando o íon já está no interior de material, ele perde energia (e consequentemente velocidade) e portanto interage fortemente com os átomos (núcleos) do meio. Tal processo é descrito como uma sequência de interações binárias de campos Coulombianos repulsivos e parcialmente blindados (devido aos elétrons dos átomos). Em primeira aproximação, o poder de freamento nuclear (ou perda de energia elástica) pode ser escrito como [18, 21, 23]:

$$\frac{dE}{dx}\Big|_{n} = -\frac{4\pi e^4 N Z_1^2 Z_2^2}{M_2 v^2} \ln\left(\frac{2M_1 v^2}{kZ_2}\right),\tag{1.5}$$

onde *e* é a carga do elétron,  $Z_1 e Z_2$  são os números atômicos do íon e dos átomos da amostra, respectivamente, *v* é a velocidade do íon no material e *k* é a constante de ionização média, que pode assumir valores entre 10 e 16 eV para elementos com  $2 \le Z_2 \le 20$ , e  $k \simeq 10$  eV para elementos com  $Z_2 > 20$  (veja [24]).

### 1.4 Freamento Eletrônico

No caso de freamento eletrônico, as colisões com os elétrons "livres" envolvem menor perda de energia, pouca deflexão da trajetória do íon e uma menor desordem da rede cristalina do material. Neste processo, ao contrário do freamento nuclear, a perda de energia é mais acentuada quanto maior for a energia do íon no meio e menor o número atômico  $Z_1$  do íon no meio.

No freamento eletrônico (ou perda de energia inelástica), a energia do íon é transferida para os elétrons do material. A relativa importância desses vários processos de interações entre o íon e o material depende muito fortemente da velocidade do íon e das cargas do íon e dos átomos do material. Este é um tópico muito extenso e ao mesmo tempo fundamental para todo o trabalho desenvolvido neste projeto, portanto, de um modo resumido, iremos apresentar a equação do poder de freamento eletrônico omitindo os passos que demonstram sua dedução.

Nos casos em que os íons tem velocidades muito maior que as dos elétrons no meio material (regime do qual o freamento eletrônico é mais acentuado), a equação que governa esse tipo de freamento (considerando termos de dependência com energia e os números atômicos) ela é escrita como:

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_e \propto -\frac{Z_1^2}{(E/M_1 Z_2)} \ln\left(\frac{2m_e v^2}{kZ_2}\right),\tag{1.6}$$

onde  $m_e$  é a massa de repouso do elétron. Dividindo a equação 1.5 por 1.6, e desprezando os termos logarítmicos por simplicidade:

$$\frac{\frac{dE}{dx}\Big|_n}{\frac{dE}{dx}\Big|_e} \propto \frac{m_e Z_2}{M_2} \cong \frac{1}{3600}.$$
(1.7)

A equação anterior mostra que (dentro de primeiras aproximações) o poder de freamento eletrônico é maior que o nuclear exceto em velocidades baixas (menor que a velocidade do elétron no material), em que o poder de freamento nuclear excede o eletrônico. Para íons com energia acima de 200 keV/u, o freamento nuclear vale cerca de 1% do freamento eletrônico [23]. Um gráfico das duas curvas de poderes de freamento é mostrado na figura 1.3, onde foi simulado um íon de Ar<sup>+</sup> colidindo com um alvo de Níquel usando o programa SRIM [22]I.



Figura 1.3: Curvas de freamento eletrônico (linha preta) e de freamento nuclear (linha vermelha) para um íon incidente de  $Ar^+$  ( $Z_1 = 18$ ) colidindo num alvo de Níquel ( $Z_2 = 28$ ). Verifica-se que para velocidades altas, o freamento eletrônico é maior que o nuclear. O programa utilizado para a simulação foi o SRIM [22].

### 1.5 Cinemática de colisões binárias clássicas

Como vimos na seção anterior, a maior mudança no "vôo" de um dado íon na matéria é devido às colisões com os átomos da rede (que podem ser considerados estacionários em relação ao íon). Neste sentido podemos, classicamente, considerar o sistema íon-matéria como uma sucessão de colisões binárias (ou colisões elásticas). A figura 1.4 mostra um diagrama representando um sistema binário íon-átomo do alvo antes e depois da colisão.

A seguir, será apresentado uma dedução simplificada do fator cinemático de espalhamento e de recuo. Embora tal dedução seja conhecida por muitos livros textos, no final desta seção será explicado o motivo de sua dedução.

No modelo de espalhamento clássico [21], são assumidos que as colisões binárias são elásticas, as velocidades são não-relativísticas, a excitação e a ionização dos elétrons apenas interessam para perdas de energia mas não influenciam a dinâmica de colisão e um dos dois átomos envolvidos está inicialmente em repouso.

Com estas definições, e de acordo com a figura 1.4, podemos aplicar a conservação de



Figura 1.4: Diagrama mostrando um íon de massa  $M_1$  incidindo sobre um átomo estacionário de massa  $M_2$ . Os ângulos  $\theta \in \phi$  são os ângulos de espalhamento e recuo do íon e do alvo respectivamente em relação a linha normal de incidência.

energia e momento no referencial do laboratório:

$$\frac{1}{2}M_1v_0^2 = \frac{1}{2}M_1v_1^2 + \frac{1}{2}M_2v_2^2 \tag{1.8}$$

$$M_1 \vec{v}_0 = M_1 \vec{v}_1 + M_2 \vec{v}_2. \tag{1.9}$$

Assim, abrindo a equação 1.9 em componentes paralelas e perpendiculares à direção da partícula inicial, obtemos:

$$M_1 v_0 = M_1 v_1 \cos\theta + M_2 v_2 \cos\phi \tag{1.10}$$

$$0 = M_1 v_1 sen \theta - M_2 v_2 sen \phi. \tag{1.11}$$

Tomando o quadrado das equações 1.10 e 1.11 e em seguida somando-as, escreve-se:

$$v_2^2 = \frac{1}{M_2^2} \left[ (M_1 v_0)^2 + (M_1 v_1)^2 - 2 (M_1^2 v_0 v_1) \cos\theta \right].$$
(1.12)

Substituindo 1.12 em 1.8 podemos chegar a:

$$\left(\frac{v_1}{v_0}\right) = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \cos\theta \pm \left[ \left(\frac{M_1}{M_1 + M_2}\right)^2 \cos^2\theta + \left(\frac{M_2 - M_1}{M_1 + M_2}\right) \right]^{1/2}.$$
 (1.13)

A equação anterior mostra a razão da velocidade do íon incidente antes e depois da colisão. Quando  $M_1 > M_2$ , o íon incidente será espalhado para ângulos dentro da região:

$$M_1 > M_2 \Rightarrow \frac{\pi}{2} \leqslant \theta \leqslant 0.$$

No caso de espalhamento máximo  $\theta = \theta_m$ , o termo no interior da raiz da equação 1.13 é nulo e conduz a:

$$\cos\theta_m = 1 - \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2. \tag{1.14}$$

No caso em que a  $M_1 < M_2$ , todas as condições para para  $\theta$  de 0 até  $\pi$  são possíveis e o valor positivo de  $(v_1/v_0)$  resulta caso o sinal positivo seja escolhido em 1.13.

Tomando a razão entre a energia de espalhamento do projétil  $E_1$  pela energia de incidência  $E_0$ , obtemos:

$$\frac{E_1}{E_0} = \frac{\frac{1}{2}M_1}{\frac{1}{2}M_2} \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^2,$$
(1.15)

Substituindo a equação 1.13 na equação acima, obtemos o chamado fator cinemático, K:

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \frac{\left[M_1 \cos\theta + \left(M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta\right)^{1/2}\right]^2}{\left(M_1 + M_2\right)^2}.$$
(1.16)

De maneira análoga, também podemos obter a relação entre a energia de recuo do núcleo alvo, E<sub>2</sub> após a colisão em relação a energia do íon incidente, isto é:

$$K' = \frac{E_2}{E_0} = \frac{4M_1M_2}{\left(M_1 + M_2\right)^2} \cos^2\phi, \qquad (1.17)$$

onde  $\phi$  é o ângulo de recuo entre o átomo alvo de massa M<sub>2</sub> em relação a linha de incidência do íon incidente. É intuitivo que o átomo de recuo nunca "volte" para a direção do feixe incidente, sendo que a região angular permitida para essa dinâmica de recuo é  $\phi \leq \pi/2$ .

O fator cinemático descrito por 1.16 é responsável por toda a cinemática envolvida na técnica conhecida como RBS, onde se mede a energia do íon espalhado (geralmente prótons ou alfas) devido as colisões com os núcleos do alvo em relação a sua energia incidente em um certo ângulo, inferindo-se portanto a massa do alvo.

Da mesma forma, o fator cinemático descrito pela equação 1.17 contém toda a cinemática envolvida na técnica conhecida como ERDA, onde se mede a energia de recuo de um átomo do alvo (esta técnica é utilizada com a massa de projéteis maiores do que as do alvo que deseja-se detetar) em relação a energia de incidência do íon para em um certo ângulo. A figura 1.5 mostra os gráficos para alguns exemplos de fatores cinemáticos.



Figura 1.5: Fator cinemático para: (a) quatro tipos de íons espalhados por um alvo de Silício, (b) quatro tipos de alvos, sendo o Silício o íon incidente. Nota-se que no caso dos íons espalhados (técnica RBS) há maior discretização de energia para ângulos traseiros ( $\theta > 90^\circ$ ), enquanto que para átomos-alvos de recuo (técnica ERDA) há maior discretização da energia para ângulos dianteiros ( $\phi < 90^\circ$ ).

Ambos fatores cinemáticos acima descritos foram equacionados por uma rotina de programação e disponibilizados ao público via *World Wide Web* para servir como guia em simulações de cinemática de colisões binárias. O endereço eletrônico para sua simulação e instruções de uso podem ser encontrado em *http://hidrogenio.if.usp.br/cinematic/*.

Em um experimento de colisões, é possível detetar os sinais destes elementos utilizando geralmente detetor de barreira de superfície, e quantificá-los. A concentração é diretamente proporcional à seção de choque do elemento que está sendo medido. Portanto, a seção de choque também é de grande importância e será discutida na próxima seção.

### 1.6 Seção de choque

A seção de choque diferencial  $d\sigma/d\Omega$  é um parâmetro fundamental que deve ser considerado em todos os estudos de Física Nuclear<sup>1</sup>. Ela fornece a medida da probabilidade de espalhamento de um projétil em algum ângulo entre  $\theta \in \theta + d\theta$  por um potencial espalhador. A seção de choque diferencial tem unidades de área, tipicamente centímetros quadrados. Ao ser integrada sobre todos os ângulos, ela fornece a seção de choque total, ou, simplesmente, seção de choque.

Suponha, então, o experimento descrito na figura 1.6, onde um feixe de íons acelerados atinge uma certa amostra com um potencial espalhador V(r) e é espalhado por um ângulo  $\theta$  até alcançar o detetor.



Figura 1.6: Figura representando um experimento para medir a seção de choque diferencial. O detetor tem área  $\Delta a$ . Movendo-se o detetor para todas as posições angulares, mantendo *r* fixo, todas as partículas espalhadas podem ser detetadas ("contadas"), e o detetor irá ter coberto uma área de  $4\pi r^2$ , ou um ângulo sólido de  $4\pi$  sr (onde sr é a unidade de ângulo sólido: *sternradian*).

Podemos definir  $dn_{\theta}$  como o número de íons espalhados que chegam até o detetor de área  $\Delta a$ , entre os ângulos  $\theta \in \theta + d\theta$ , por unidade de tempo. Também definimos a quantidade  $I_0$  como sendo o fluxo de partículas incidentes, que é igual ao número de íons incidentes na amostra por unidade de tempo, por unidade de área (isto é, íons por segundo por centímetro quadrado). Além disto, o ângulo sólido do detetor  $\Delta \Omega$ , é relacionado com a área do detetor  $\Delta a$ , e com a distância até a amostra r, da seguinte forma:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Nessa seção, iremos deduzir a equação da seção de choque Rutherford no referencial de seu centro de massa devido a sua simplicidade matemática. Entretanto, no capítulo 3, as seções de choque que serão apresentadas, bem como a figura ilustrativa da seção de choque Rutherford desta própria seção, serão mostradas no referencial do laboratório, devido ao fato que são nesses referenciais que as seções de choque são aplicadas experimentalmente.

$$\Delta\Omega = \frac{\Delta a}{r^2}.\tag{1.18}$$

Agora, podemos definir a seção de choque diferencial,  $d\sigma(\theta)$ :

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \equiv \frac{1}{I_0} \frac{dn_{\theta}}{d\Omega},\tag{1.19}$$

onde que  $\Delta a \rightarrow 0$  implica em  $\Delta \Omega \rightarrow d\Omega$ . O termo  $d\sigma(\theta)/d\Omega$  é a seção de choque diferencial de espalhamento por unidade de ângulo sólido, e  $dn_{\theta}/d\Omega$  é o número de partículas espalhadas num regime angular entre  $\theta \in \theta + d\theta$  por unidade de ângulo sólido e  $I_0$  é o fluxo de partículas incidentes. Desde que a unidade  $d\Omega$  é adimensional, a seção de choque diferencial tem unidade de área.

Em um nível mais atômico, a seção de choque (diferencial e total) é dependente de um valor *b* chamado de parâmetro de impacto, que representa a distância entre o íon incidente e o núcleo do átomo alvo, conforme pode ser visto na figura 1.7. Nesta figura, é possível ver que uma partícula incidente com parâmetro de impacto *b* será espalhada pelo centro espalhador (átomo alvo) por um certo ângulo  $d\theta$ . Qualquer íon com parâmetro de impacto menor será espalhado com maior amplitude angular, dada por  $\theta + d\theta$ , devido as interações Coulombianas. Assim, a área definida pelo parâmetro de impacto ( $\pi b^2$ ) é a seção de choque total  $\sigma(\theta)$  em função do parâmetro de impacto:

$$\sigma(\theta) = \pi b^2. \tag{1.20}$$



Figura 1.7: Figura representando um íon incidente com parâmetro de impacto *b* sendo espalhado em um ângulo  $\theta$ . A seção de choque total é  $\sigma = \pi b^2$ .

Para projéteis movendo-se com pequenos valores de b, a seção de choque definida pela

equação anterior será pequena mas, devido as interações de forças Coulombianas, o espalhamento será grande. Assim, *b* é proporcional a  $\sigma(\theta)$ , enquanto que  $\sigma(\theta)$  é inversamente proporcional a  $\theta$ . Por causa disso, temos que  $b = b(\theta)$ .

De acordo com os procedimentos da referência [21], para obter uma relação entre *b* e  $\theta$  é necessário saber a forma do potencial V(r). Como um exemplo, consideremos a condição onde a interação entre partículas colidindo é puramente Coulombiana. Nesse caso, o potencial V(r) passa a ser descrito pelo potencial Coulombiano:

$$V(r) = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right) \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} = \frac{\alpha}{r},\tag{1.21}$$

onde *r* é a distância de aproximação entre os núcleos íon-alvo e  $\alpha = Z_1 Z_2 e^2 / 4\pi \varepsilon_0$ . A relação entre *b* e  $\theta$  segundo [21] fica dada como:

$$b = \frac{\alpha}{2E_c} \cot g\left(\frac{\theta}{2}\right),\tag{1.22}$$

onde  $E_c$  é a energia cinética do íon incidente. Pode-se ainda tomar a derivada da equação 1.20:

$$d\sigma(\theta) = -2\pi b \frac{db(\theta)}{d\theta} d\theta, \qquad (1.23)$$

sendo que o sinal negativo da equação anterior foi imposto para se obter um valor positivo da seção de choque uma vez que  $db/d\theta < 0$ . Da figura 1.7, obtemos que uma expressão para o ângulo sólido  $d\Omega$ :

$$d\Omega = 2\pi sen(\theta)d\theta. \tag{1.24}$$

Dividindo a equação 1.23 pela equação 1.24, obtemos que:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{b}{sen(\theta)} \left| \frac{db}{d\theta} \right|.$$
(1.25)

Tomando a derivada da equação 1.22, e substituindo na equação anterior, ficamos com:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \left(\frac{\alpha}{4E_c}\right)^2 \frac{1}{sen^4(\theta/2)}.$$
(1.26)

A equação anterior é conhecida como seção de choque diferencial Coulombiana ou seção
de choque diferencial de Rutherford. Esta equação mostra que  $d\sigma(\theta)$  aumenta a medida que o valor  $sen(\theta/2)$  no denominador diminui. Por outro lado, o seno de um dado ângulo diminui a medida que o dado ângulo se distância do valor  $\pi/2$ . Assim, embora a seção de choque diminui para ângulos traseiros ( $\theta > 90^\circ$ ), em contrapartida a resolução de energia aumenta para esses ângulos em virtude da cinemática de colisões, como discutido na seção anterior.

Vale ressaltar que em uma experiência com feixes iônicos, em geral, toda a geometria do sistema é fixa e conhecida, isto é,  $\theta$  é muito bem determinado. Assim, a equação 1.26 praticamente passa a ser expressa como  $d\sigma/d\Omega = (Z_2/E)^2 cte$ . Caso a energia do feixe incidente também esteja muito bem calibrada, a seção de choque Rutherford fica praticamente dependente do número atômico  $Z_2$ . Por causa disto, muitos autores consideram que a seção de choque Rutherford é uma medida absoluta de seção de choque.

Para ilustrar este comportamento, a figura 1.8 mostra a seção de choque Rutherford de íons  ${}^{4}He$  com energia de 0,875, 1,1 e 2,2 MeV, espalhados por um alvo de Silício.



Figura 1.8: Seção de choque Rutherford para um feixe de <sup>4</sup>*He* com energia de 875 keV (linha preta), 1.1 MeV (linha vermelha) e 2.2 MeV (linha verde). Para ângulo de espalhamento de 180° e E = 875 keV, temos que  $\theta/2 = 90^\circ$  e  $sen^2(\theta/2) = 1$ . Então  $d\sigma/d\Omega = (\alpha/E)^2 = 1, 3 \times 10^{-24}$  cm<sup>2</sup>.

# Capítulo 2

# **Técnicas Analíticas**

Como mencionado na introdução, as técnicas com feixes iônicos NRA, ERDA e SIMS foram usadas neste trabalho e este capítulo tem como objetivo abordar os principais parâmetros qualitativos que governam cada uma dessas técnicas. Abordagens teóricas serão discutidas e empregadas à medida em que forem as características de cada técnica forem sendo apresentadas.

## 2.1 Nuclear Reaction Analysis (NRA)

## 2.1.1 Introdução

Como visto nas seções 1.5 e 1.6 do capítulo anterior, a técnica conhecida como Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS) é uma das técnicas mais usadas em aceleradores de partículas destinados a análise de materiais, como no caso do Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI). Esta técnica possui uma larga aplicabilidade pois baseia-se no bombardeamento de uma amostra com íons incidentes "leves" (geralmente prótons ou  $\alpha$ 's) detetando, em seguida, estes mesmos íons retro-espalhados nos elementos "pesados" (tipicamente com Z > 4 u). Dependendo da situação, isto é, quando a perda de energia, fator cinemático, seção de choque e resolução do detetor são favoráveis, é possível obter num mesmo espectro RBS a quantificação do elemento de interesse, geralmente em átomos/cm<sup>2</sup>, e sua distribuição ao longo do filme.

Entretanto, quando as partículas (retro-espalhadas ou recolhidas) são detetadas, estas podem fornecer informações que não são suficientes para a análise pela técnica RBS. Quando este tipo de situação ocorre, as vezes torna-se conveniente utilizar a técnica de Análise por Reação Nuclear (NRA) para alcançar maiores informações.

Quando uma camada de um elemento leve é depositado sobre a superfície de um substrato pesado, então o espectro RBS do elemento leve é também posicionado no topo do espectro do elemento pesado. Como a seção de choque Rutherford aumenta com o quadrado do número atômico (equação 1.26), as contagens do elemento leve serão vistas sobre uma grande "contagem de fundo" (o termo em inglês utilizado é *background*) devido as contagens do elemento pesado.

Por exemplo, quando uma camada de um óxido é formado no topo de um substrato de Tântalo, a razão entre as contagens de Oxigênio sobre Tântalo de um simples espectro RBS para uma dada energia e ângulo de deteção é muito pequena (cerca de 1/170) e a concentração de Oxigênio dificilmente será mensurável (discretizado) no espectro RBS com boa precisão. Entretanto, se a reação nuclear  ${}^{16}O(\alpha, \alpha_0){}^{16}O$  for usada, então será possível medir o oxigênio no filme quase sem contagens de fundo, pois sua contagem aumentaria bastante (em relação ao do Tântalo) devido à sua elevada seção de choque que desta reação nuclear ser alta na energia de ressonância.

Embora muitos autores costumam tratar a técnica RBS como um caso particular de NRA [23, 25], iremos na próxima seção discutir a cinemática das reações nucleares e também as principais diferenças entre as técnicas RBS e NRA e as vantagens de em algumas situações empregar a técnica NRA.

#### 2.1.2 Cinemática das reações nucleares

A cinemática das reações nucleares usa o mesmo procedimento da teoria das colisões. Por exemplo, considere um projétil *a* (uma partícula  $\alpha$ , por exemplo) incidindo sobre um núcleoalvo *A*, que admitimos estar em repouso para um dado referencial. Como resultado desta colisão, é gerado um núcleo residual de recuo *B* e uma partícula *b*, em uma direção que faz um ângulo  $\theta$  com a direção do feixe incidente, ou seja:

$$a + A \to B + b,$$
 (2.1)

onde *a*, *A*, *b* e *B* são corpos distintos, podendo ser partículas ou núcleos.

Uma quantidade importante para o estudo das reações nucleares é o valor Q da reação, que é definido como sendo a diferença entre a energia cinética total depois da colisão e antes da colisão:

$$Q = E_B + E_b - (E_A + E_a), (2.2)$$

onde os E's denotam energias cinéticas (relativísticas) das partículas e núcleos envolvidos. Assim, como  $E = E_0 - mc^2$ , onde  $E_0$  é a energia cinética não relativística, obtemos aplicando a lei de conservação de energia:

$$Q = [m_a + m_A - (m_B + m_b)]c^2.$$
(2.3)

A equação anterior diz que o valor Q é um invariante de Lorentz, visto que as massas envolvidas são as massas de repouso. Ele pode ser positivo, zero ou negativo. No caso de reações em que Q > 0, ocorre liberação de energia cinética às custas da massa, e a reação é dita ser exoenergética. Se Q < 0, ocorre o contrário, a energia cinética inicial é convertida em massa, e a reação é chamada de endoenergética havendo, portanto, absorção de energia cinética. O caso em que Q = 0, corresponde ao processo denominado espalhamento elástico, discutido no capítulo anterior. Apenas reações com Q > 0 (exoenergéticas) é que são espontâneas, podendo ocorrer sem necessidade de um agente externo. Aquelas com Q < 0 (endoenergéticas) precisam de um agente externo (energia extra) de fora do sistema para induzir a reação nuclear [26].

Portanto, a principal característica existente numa NRA é que ela configura uma reação isotópica (embora RBS também seja isotópica) mas sem uma direta relação entre a massa do núcleo alvo e a energia das partículas detetadas (o que não ocorre numa reação elástica, como as do RBS). Por causa disso, muitas das reações produtos podem ter energia maior que a do íon incidente.

Assim, a melhor maneira para saber se a reação que esta sendo estudada ou realizada em laboratório configura ou não uma reação nuclear é verificar se a seção choque de tal reação obedece ou não a distribuição dada pela equação 1.26. Caso isso não aconteça, então o espalhamento deixa de ser um espalhamento clássico e o uso de teoria de espalhamento quântico tem que ser abordada [27].

A figura 2.1 mostra resultados experimentais e teóricos da seção de choque da reação nuclear  ${}^{16}O(\alpha, \alpha_0){}^{16}O$  para ângulo de espalhamento de  $\Theta = 170^\circ$  e energia da partícula  $\alpha$  incidente variando entre 2,6 e 4,4 MeV. Os dados experimentais foram retirados da plataforma eletrônica do IBANDL (*Ion Beam Analysis Nuclear Data Library*) [28] e da referência [29]. A simulação desta seção de choque foi feita usando o programa *SigmaCalc* [30], o qual emprega algoritmos que usam teoria de espalhamento quântico, tais como Modelo Óptico, Modelo de Matriz-S e de Matriz-R [27].



Figura 2.1: Gráfico mostrando a seção de choque da reação nuclear  ${}^{16}O(\alpha, \alpha_0){}^{16}O$  em função da energia no referencial do laboratório. O ângulo de deteção usado foi  $\theta = 170^{\circ}$ . Dados experimentais disponíveis em [28, 29]. Também é mostrado a simulação feita pelo programa *SigmaCalc* [30] que emprega teoria de espalhamento quântico, com os modelos Ótico, Matriz-s e Matriz-R. Visualmente nota-se que a seção de choque de reação nuclear diverge bastante com a de Rutherford em alguns valores de energias ressonantes.

#### 2.1.3 Pecularidades

Como já mencionado, o uso de reações nucleares geralmente é necessário quando a técnica RBS já não fornece a informação suficiente ou com a precisão requerida. Dentre as vantagens e desvantagens da técnica NRA, podemos elencar as mais importantes [23]:

- A quantificação de isótopos-traço é muito fácil devido as ressonâncias da seção de choque presentes em uma determinada reação com tal isótopo;
- A composição medida do alvo como um todo é difícil somente com NRA, uma vez que NRA tipicamente acontece para um dado elemento (nem sempre existem NRA para todos os elementos da amostra com a mesma energia);
- Geralmente, a seção de choque da reações nuclear é menor que a RBS, e por causa disso é necessário obter maiores corrente de feixe (ou tempo de irradiação na amostra) para conseguir as mesmas estatísticas;

- A geometria em NRA, isto é: posição de detetores, inclinação da amostra, ângulo sólido, etc, podem ser tanto em ângulo traseiro quanto dianteiro, ao contrário da técnica RBS em que os valores da seção de choque Rutherford são mais úteis para ângulos traseiros  $(90^{\circ} < \theta < 180^{\circ})$ . Mais especificamente, a posição do detetor e a energia escolhida para o feixe incidente dependerá de qual valor da energia ocorre um pico de ressonância da seção de choque e em qual ângulo de espalhamento.
- Muitos autores adotam maior tempo de irradiação ao invés de maior corrente na amostras, pois altas correntes durante uma NRA faz com que as partículas retro-espalhadas (medida RBS) causam pulsos de empilhamento (*pile-up*), os quais poderiam aumentar as contagens de fundo (*background*) e ocasionar uma "sobre-contagem" no detetor (aumento do "tempo-morto"). Entretanto, como a energia do produto da reação é frequentemente maior que a energia das partículas retro-espalhadas, estas partículas poderiam ser eliminadas (isto é: barradas, freadas ou desviadas) antes de atingirem o detetor, através de alguma técnica de filtração, tais como folha absorvedora, deflecção magnética ou ainda técnica de tempo-de-vôo (*time-of-flight*, TOF).
- Recentemente muitos dados de reações nucleares estão disponíveis no banco de dados do IBANDL [28], mesmo assim muitas medidas foram e são feitas por Físicos Nucleares, que nem sempre estão no ângulo, no intervalo de energia e/ou são precisos suficientes para a aplicação de NRA em análise de materiais, onde as medidas são geralmente focadas na obtenção de concentrações em níveis atômicos (átomos/cm<sup>2</sup>);
- Reações Nucleares podem gerar nêutrons, principalmente reações nucleares induzidas por dêuterons. O feixe de dêuteron d, é mais nocivo a saúde do que um feixe padrão (H<sup>+</sup>, He<sup>+</sup>, He<sup>++</sup>, íons pesados) e isso necessita de maiores cuidados com regras de segurança. Portanto, a energia do feixe de dêuterons deve ser tão baixa quanto possível devido ao fato que o número de nêutrons gerados aumenta exponencialmente com o aumento da energia do feixe.

#### 2.1.4 Reações úteis

Como o foco deste trabalho é a análise e quantificação do elemento químico Boro, existem algumas reações nucleares envolvendo núcleos de Boro que podem ser úteis quando se desejam quantificar ou identificar este elemento. Tais reações podem ser divididas em dois grupos. Um grupo são as reações induzidas por prótons e o outro são as reações induzidas por partículas alfas. A seguir, tais reações são resumidas:

#### Reações induzidas por prótons:

- 1.  ${}^{10}B(p,\alpha)^7Be$  (Q = 1,147 MeV). Esta reação tem um valor Q muito baixo quando comparado com outras reações do tipo e não é útil para medidas de  ${}^{10}B$ . As seções de choque da partícula  $\alpha$  desta reação foi medida por Jenkin et. al (1964) para  $\theta = 50^\circ$  e  $\theta = 90^\circ$ entre 2-11 MeV [32].
- <sup>11</sup>B(p, α)<sup>8</sup>Be (Q = 8,582 MeV). Esta reação é a mais conhecida para medidas de Boro. A partícula α<sub>0</sub> é produzida com aproximadamente 6 MeV de energia para prótons com energia incidente de 2.6 MeV, deixando um pico de contagens α's no espectro bem isolado do restante, e praticamente sem contagens de fundo. Isso faz aumentar o limite de deteção e diminuir a incertezas. A seção de choque da partícula α<sub>0</sub> foi muito bem medida por Kokkoris et. al (2010) para 135° até 160° [31], por Mayer et. al (1998) para 165° [33] e pela primeira vez neste trabalho de Mestrado para 170°.

#### Reações induzidas por alfas:

3.  ${}^{10}B(\alpha, p){}^{13}C$  (Q = 4,063 MeV) e  ${}^{10}B(\alpha, p){}^{14}C$  (Q = 0,784 MeV). Tais reações foram primeiramente estudadas por Dayaras et. al (1976) [34]. Para quantificações de Boro, a primeira reação é geralmente usada na ressonância de sua seção de choque em 1,56 MeV, enquanto que a segunda é usada na região de ressonância de 2,67 MeV. O trabalho mais recente que investiga ambas reações e suas ressonâncias para quantificação de Boro é encontrado em [35]. Porém, quando o elemento Boro na amostra esta depositado sobre uma matriz mais pesada (o Silício por exemplo), as contagens provenientes dos prótons desta reação ficam sobrepostos aos da matriz pesada, o que consequentemente aumenta as contagens de fundo e, portanto, as incertezas.

### **2.2** Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)

#### 2.2.1 Introdução

Uma das mais úteis análises por feixe iônicos que resulta em quantificações de elementos leves (H, Be, Li, B, C, por exemplo) é a Análise da Deteção de Recuo Elástico (ERDA), que foi primeiramente introduzida por Ecuyer em 1976 [36]. Antes de seu desenvolvimento, a melhor técnica de feixes iônicos para investigações de elementos leves era a NRA; hoje, embora muitos experimentos de ERDA possuem baixa sensibilidade quando comparado com NRA, alguns experimentos que não envolvem a quantificação de elementos-traços podem ser feitos muito mais facilmente do que com NRA; e a utilização das duas técnicas nos dias de hoje estão igualmente difundidas.

Como mencionado no primeiro capítulo, numa análise de ERDA, investigam-se as partículas constituintes da amostras que foram recuadas na direção do detetor. Nessa geometria, o detetor pode ser alcançado pelas partículas do feixe incidente espalhadas pelo alvo e também pelos átomos de recuo do próprio alvo. Na literatura, adota-se a letra grega  $\theta$  para denotar o ângulo de espalhamento de partículas do feixe, como foi visto nas seções anteriores, e a letra grega  $\phi$  para ângulo de recuo dos núcleos da amostra.

Algumas das aplicações de ERDA estão nas análises de filmes finos, principalmente quando se necessita quantificar núcleos de recuo leves em relação ao íon incidente ( $M_2 < M_1$ ). Com isso, essa análise possibilita medir o teor de elementos "leves" na amostra, resultado mais complicado numa medida de RBS padrão (quando  $M_2 > M_1$ ). Este método é ainda melhor quando se barram a deteção de partículas do próprio feixe incidente que foram espalhadas pelos átomos do alvo, uma vez que a taxa de contagem destas partículas é muito mais intensa do que das recuadas. Por causa disso, todo arranjo experimental numa medida de ERDA tem que ser capaz de separar o sinal detetado dos núcleos recuados com do sinal do feixe incidente.

Dentre os vários métodos disponíveis para a separar (discriminar) a massa (detetor por tempo de voo, imã seletor de momento/carga, etc) num arranjo ERDA, o mais comum é a utilização de uma folha fina absorvedora (filtro) em frente ao detetor de partículas. A espessura da folha deve ser ajustada de acordo com a energia das partículas que devem atingem o detetor; por causa disso, perdas de energia na folha precisam ser levadas em conta para que possa ser possível frear/barrar as partículas do feixe "pesadas", deixando que as "leves" atravessem a folha.

#### 2.2.2 Seção de choque de recuo

A seção de choque para muitos experimentos ERDA é governada pelo espalhamento Coulombiano, como modelado por Rutherford porém, para o caso de espalhamento em ângulo de recuo, sua forma analítica no referencial do laboratório obtida por Marion e Young em (1968) [37] com procedimento parecido com o da obtenção da equação 1.26 é escrita como:

$$\sigma_{E_{0},\phi} = \frac{\left[Z_{1}Z_{2}e^{2}\left(M_{1}+M_{2}\right)\right]^{2}}{\left[2M_{2}E_{0}\right]^{2}\cos^{3}\phi},$$
(2.4)

onde  $(e/E_0)^2 = 0,021$  barns para  $E_0 = 1$ MeV. Para casos em que a seção de choque é não-Rutherford (como será discutido abaixo), as vezes é possível usar uma solução para aproximação de filme fino que é multiplicar a equação anterior por um fator f determinado experimentalmente afim de modelar uma seção de choque semi-empírica, isto é,  $\sigma = f \sigma_R$ .

Com isso, ERDA é uma técnica que usa íons com energias tipicamente mais altas quando comparada com o RBS/NRA, e pode existir a possibilidade de penetração da Barreira Coulombiana resultando numa seção de choque não-Rutherford, que geralmente causa desvios nos projéteis de baixo Z. Um exemplo especifico deste tipo de análise é a reação  ${}^{1}H({}^{4}He,{}^{1}H){}^{4}He$ com energia do feixe  $He^{+}$  entre 1 e 3 MeV. Baglin em 1992 [38] apresenta um conjunto de dados experimentais e ajustes polinomiais para o cálculo da seção de choque desta reação. O polinômio usado por ele é dado por:

$$\ln[d\sigma/d\Omega] = aE + b + cE^{-1} + dE^{-2}, \qquad (2.5)$$

onde a energia do feixe *E* tem unidades de [MeV] e a seção de choque diferencial  $d\sigma/d\Omega$  tem unidades de  $[10^{-27} \text{cm}^2/\text{sr}]$  com precisão de 5%. Nessa equação, os parâmetros *a*, *b*, *c* e *d* são os coeficientes resultantes do polinômio obtido por Baglin, e seus valores podem ser obtidos também em [38]. Um gráfico com as seções de choque Rutherford e dados experimentais não-Rutherford para medidas de ERDA desta reação obtidos por Baglin são mostrados na figura 2.2.

A equação 2.5 é válida especificamente para a reação  ${}^{1}H({}^{4}He, {}^{1}H){}^{4}He$ . Devido ao filtro absorvedor usado no experimento de Baglin, a energia dos prótons de recuo detetados é menor que a energia de ejeção da amostra. A aplicação da equação anterior exige então o conhecimento



Figura 2.2: Seção de choque de recuo do hidrogênio em função da energia dos íons de  $He^+$  incidentes nos ângulo de  $\phi = 20^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $30^\circ$  e  $35^\circ$ . As linhas sólidas através do pontos experimentais são os ajustes polinomiais usando a equação 2.5. Figura retirada e adaptada de [38].

preciso da energia de recuo dos prótons da amostra e a perda de energia dos prótons na folha absorvedora e também numa eventual perda de energia no contato de ouro que recobre a janela do detetor de barreira de superfície.

#### 2.2.3 Resolução das medidas

Quando uma partícula carregada atinge um dado detetor de barreira de superfície, a sua eletrônica de amplificação e a eletrônica de aquisição de dados transformam este pulso elétrico numa perturbação (um evento) num dado canal (ou energia, caso o detetor esteja calibrado) de um espectro multicanal. Assim, uma sequência de pertubações geram pontos no espectro cuja função densidade de probabilidade se assemelha à de uma gaussiana.

Por causa disso, a resolução  $\Gamma$  do pico gaussiano num espectro multicanal (seja ele de uma medida NRA, RBS ou ERDA) pode ser associada a quatro causas principais: *i*) processos aleatórios estocásticos durante a aquisição  $\Gamma_d$ , *ii*) dispersão da energia incidente do feixe  $\Gamma_f$ , *iii*) dispersão da energia na folha absorvedora (*straggling*) em frente ao detetor  $\Gamma_s$ , e *iv*) incerteza geométrica devido ao tamanho dos colimadores  $\Gamma_c$  [18]. Portanto, considerando as incertezas como provenientes de fontes independentes, a resolução total pode ser escrita como:

$$\Gamma^2 = \Gamma_d^2 + \Gamma_f^2 + \Gamma_s^2 + \Gamma_c^2. \tag{2.6}$$

Cada termo da equação 2.6 anterior pode ser determinado de forma independente. A resolução do detetor e incerteza da energia do feixe do acelerador, respectivamente  $\Gamma_d$  e  $\Gamma_f$  são devido ao arranjo experimental e das condições do acelerador e dificilmente podem ser alterados.  $\Gamma_s$  decorre da opção de usar um filtro absorvedor (tipo folha de Mylar e/ou Alumínio).  $\Gamma_c$  depende da geometria e especialmente do diâmetro dos colimadores do feixe e do detetor. Assim,  $\Gamma_s$  e  $\Gamma_c$  podem ser estimados a partir de primeiros princípios.

Por exemplo, num arranjo experimental convencional usando feixe de  $He^+$  com 2,3 MeV e  $\phi = 30^\circ$ , com uma fenda retangular na frente do detetor com 1 mm de abertura e um filtro absorvedor de Al com 8  $\mu$ m de espessura, resultam em  $\Gamma_s = 13,6$  keV (calculado com SRIM) e  $\Gamma_c = 12,7$  keV (retirado de [18]). A resolução para deteção de prótons contribui tipicamente com  $\Gamma_d \simeq 12$  keV enquanto que a dispersão da energia do feixe é da ordem de  $\Gamma_f \simeq 2$  keV. A resolução total calculada pela equação 2.6 resulta em  $\Gamma \simeq 22,2$  keV. O valor da resolução em energia pode ser convertido para espessura equivalente conhecendo o poder de freamento *S* do material sob análise com a relação  $\Delta x = \Delta E/S$ . Assim, numa amostra de Si, com  $\Delta E = 22$  keV, corresponde a uma incerteza na espessura de aproximadamente 40 nm [39].

## 2.3 Secondary Ion Mass Spectometry (SIMS)

### 2.3.1 Introdução

Espectroscopia de massa por íons secundários (SIMS) é uma técnica analítico-nuclear de análise de materiais baseada no bombardeamento de amostras por meio de um feixe iônico primário energético (tipicamente da ordem de dezenas de keV/u), e na subsequente análise dos íons secundários que foram ejetados da superfície da amostra devido as colisões (*sputtering*) usando um espectrômetro de massa (quadrupolar, tempo-de-vôo, magnético, etc). Um esquema ilustrativo dos principais componentes de um SIMS com um espectrômetro do tipo tempo-de-

vôo pode ser visto na figura 2.3 abaixo.



Figura 2.3: Esquema de um ToF-SIMS. No item (a) é mostrado o canhão de íons primários que atingem a amostra, item (b). Dessa colisão, muitos elementos da superfície do material são arrancados (*sputtering*), e esses elementos arrancados estão, muitas vezes, na forma de íons, denominados de íons secundários, item (c). Esses íons secundários são então submetidos a uma mesma diferença de potencial (na figura, representado pelo extrator) e, a partir desse instante, medem-se seus tempos livres de vôo, de acordo com suas massas, até atingirem o detetor, item (d). Portanto, medindo-se o tempo de vôo desses íons secundários, obtêm-se seus respectivos espectros de massas, item (e). No caso de amostras isolantes, um canhão de elétrons é usado para realizar a compensação de carga, item (f). Figura retirada e adaptada de [40]

Esta técnica tem sido comercialmente disponível como uma técnica analítica desde os anos de 1960. Desde então ela se tornou uma poderosa ferramenta para análise superficial química de materiais sólidos e filmes finos. Está técnica tem sido largamente empregada para estudos de semicondutores, polímeros, metais, bem como amostras geológicas e arqueométricas. Uma boa revisão de SIMS pode ser encontrado nas referências [41, 42].

SIMS é capaz de detetar todos os elementos da tabela periódica, sendo que muitos desses elementos podem ser detetados com alta sensitividade, isto é, com alta taxa de contagens e baixo sinal de *background*. Isso significa que o limite de deteção pode ser muito baixo, em alguns casos favoráveis (tais como Boro em Silício) pode ser menores que 1 ppb, fazendo desta técnica uma técnica ideal para análises de elementos-traços.

Esta técnica é geralmente realizada em ultra-alto-vácuo. Isto significa que a amostra tem que ter baixa pressão de vapor e portanto esta técnica restringe a análise de materiais sólidos.

Como vimos no capítulo 1, quando uma partícula energética colide com a superfície de um sólido, ocorrem vários desarranjos da rede cristalina do sólido. Em SIMS, esta partícula incidente pode ser um íon, um *cluster*, uma molécula ionizada ou até mesmo um átomo. Se a partícula é iônica, ela recebe o nome de feixe iônico primário. Na maioria dos instrumentos de SIMS comercializados hoje em dia, a energia do feixe primário é geralmente entre 500 eV até 30 keV.

Quando o íon primário colide com a superfície da amostra, ele penetra no sólido com uma profundidade que depende da relação das massas íon-sólido, números atômicos e da energia do íon incidente. Assim que o íon primário adentra a amostra, começam a ocorrer uma série de colisões binárias com os átomos do alvo. Estas colisões causam perda de energia do íon incidente com os átomos de sólido e um processo de cascata de colisões se iniciam no sólido e se propagam em todas as direções através do material, podendo inclusive alcançar a superfície. Essas cascatas de colisões, ao alcançar a superfície causam a emissão de elementos da amostra, tais como átomos, moléculas, íons, *clusters* de íons, elétrons e fótons.

O dano causado pelo impacto de um simples íon energético se estende por muitos diâmetros atômicos e em todas as direções (ou sítios) do impacto original. Esse dano causado pelo impacto que gera toda essa erosão/emissão de partículas da superfície é conhecido como *sputtering*.

No SIMS, os íons emitidos da superfície da amostra (íons secundários) resultantes desse processo são coletados por um espectrômetro de massa e identificados em um espectro de massa. Espectrômetros de massa em SIMS são geralmente capazes de detetar íons secundários com carga negativa e/ou positiva. Os processos de emissão iônica, atômica, molecular e de *clusters* ocorrem na superfície da amostra ou nas primeiras camadas atômicas (tipicamente até a quinta camada, para íons primários muito energéticos, de até 30 keV); e é por causa deste motivo que a técnica SIMS é uma técnica espectrocópica conhecida por ser sensível à superfície da amostra.

A análise por SIMS é dividida em três diferentes categorias: SIMS estático *Static-SIMS*, SIMS dinâmico *Dynamic-SIMS* e SIMS em modo imagem *Imaging-SIMS*, que serão discutidas abaixo.

#### 2.3.2 SIMS-Estático (Static-SIMS)

O principal objetivo de um SIMS estático (*Static-SIMS* S-SIMS) é obter informações estruturais e químicas da superfície de materiais sólidos. Este tipo de medida tem a capacidade de fornecer uma valiosa informação das complexas estruturas existentes em muitas superfícies de amostras com grande importância tecnológica e biológica.

A natureza destrutiva desta técnica implica que a análise tem que ser feita com cuidado para que a informação obtida do material seja representativa do material e de seu estado original (não danificado). Isto quer dizer que os íons secundários devem ser produzidos e detetados com muita eficiência. Neste tipo de SIMS, íons secundários em forma de *clusters* são importantes para análise, pois fornecem informações estruturais sobre a superfície do material sendo analisado.

Existe uma compensação de carga em S-SIMS quando as amostras são isolantes. Isso é geralmente feito com um Compensador de Carga, que nada mais é do que um feixe de elétrons externo (*Electron Beam Curent*). A corrente e a densidade de carga deste canhão de elétrons apontados para amostra deve ser regulado para apenas neutralizar a superfície, caso contrário, algumas moléculas ou partículas deixarão de atingir o detetor.

Quando um sistema de deteção de SIMS do tipo quadrupolo ou de seção magnética é usado, os elétrons que são injetados para a compensação de carga podem provocar o aparecimento de artefatos no espectro SIMS e confundir ou causar perda de resolução espacial. Por causa disso, em S-SIMS com deteção do tipo tempo-de-vôo (TOF), enquanto o feixe de elétrons colide com a superfície da amostras, o feixe de íons primários (pulsante) permanece desligado.

#### 2.3.3 SIMS Dinâmico (Dynamic-SIMS)

No S-SIMS, o objetivo é inspecionar a superfície do material. Entretanto, no caso do uso de SIMS dinâmico (*Dynamic-SIMS* D-SIMS), o principal objetivo é determinar as concentrações das espécies constituintes em função da profundidade com que o feixe primário percorre na amostra. Em outras palavras, a técnica D-SIMS é focada na quantificação elementar em função do perfil de profundidade da amostra.

Esse processo de perfil de profundidade consiste em "decapar" a superfície da amostra com um feixe iônico intenso e energético e analisar os íons secundários emitidos dessa superfície. Em princípio, a máxima profundidade para análise é ilimitada mas, na prática, dificilmente equipamentos de D-SIMS conseguem analisar mais do que 5-8 nm.

Algumas décadas atrás, D-SIMS era usado exclusivamente para traçar perfis de profundidade elementares. A natureza destrutiva desta técnica impossibilitava a obtenção de informações moleculares. Recentemente, com o advento de íons primários em forma de *clusters* (como por exemplo *clusters* de Bi<sub>3</sub> e C<sub>60</sub>), é possível obter perfis de profundidade de materiais poliméricos e outros materiais orgânicos.

A técnica D-SIMS, além de fornecer o perfil de profundidade de elementos em materiais orgânicos, apresenta uma outra importante aplicação: analise de implantes e impurezas em semicondutores. Muitos dos semicondutores atuais são *wafers* metálicos, geralmente Silício, que tem uma conhecida dose de material dopante implantado, seja por implantação iônica ou por deposição por plasma. Análise com D-SIM nestas amostras implicam em uma bem definida distribuição da concentração do dopante dentro do semicondutor. A energia com que os íons colidem com a superfície determina a profundidade do pico de concentração, a largura desta distribuição e a máxima concentração desta distribuição. Perfis deste materiais fornecem uma boa ilustração de muitos dos importantes fatores relevantes em perfis de D-SIMS.

#### 2.3.4 SIMS em modo imagem (Imaging-SIMS)

No uso de SIMS em modo imagem (*Imaging SIMS* I-SIMS), o íon primário pode varrer uma área da superfície da amostra (tipicamente de  $256 \times 256 \,\mu m^2$ ) em duas dimensões, de modo que em cada ponto o sinal do íon secundário é medido como função da posição do feixe primário. Dessa forma, é possível construir uma imagem química ou um mapa da superfície da amostra.

O usuário decide qual elemento, ou molécula que se deseja criar a imagem (rastreamento). Tal imagem podem ser construída através de um S-SIMS ou D-SIMS, entretanto, se a imagem for coletada por um D-SIMS, é possível ainda se obter a construção em tri-dimensional de um dado elemento da amostra (distribuição 2D de um elemento da amostra em função da concentração em profundidade).

#### 2.3.5 Padrões em SIMS

Devido a dependência da probabilidade de ionização de íons secundários, os quais dependem dos átomos emitidos da amostra e do próprio tipo de íon incidente, medidas SIMS geralmente requerem uso de padrões para fornecer valores mais precisos de concentrações e de profundidade.

Se a amostra contém apenas elementos-traço, então é pode ser suposto que o rendimento de erosão (*sputtering*) não sofrerá variação com a profundidade do material. Por causa disto, a escala de profundidade será uma função linear do tempo para uma dada energia de feixe primário constante. Mas, se a amostra tiver interfaces de diferente materiais, onde a probabilidade de

ionização e/ou a taxa de erosão podem mudar significantemente, o uso de amostras-padrão se faz necessário.

Para conhecer a concentração de um elemento minoritário A, em uma amostra com presença majoritária de um elemento de referência R, o rendimento do elemento A,  $I_A$ , deve ser transformando em concentração  $C_A$ , usando o que chamamos de fator sensitivo (*relative sensitivity factor* - RSF), que fornece a proporcionalidade entre a taxa de rendimento do sinal SIMS e a concentração do elemento da amostra. Portanto, se  $I_R$  é o sinal do íon secundário do elemento de referência R da amostra, com concentração (em átomos/cm<sup>3</sup>) conhecida, então segue válido que:

$$\frac{I_R}{C_R} = RSF \frac{I_A}{C_A}.$$
(2.7)

Como a referência do material minoritário é geralmente o que se busca, então:

$$C_A = RSF \frac{I_A C_R}{I_R},\tag{2.8}$$

onde a concentração do material de referência na amostra é geralmente conhecido e não varia com a profundidade. Podemos então rearranjar os termos e obter a seguinte equação:

$$C_A = RSF' \frac{I_A}{I_R},\tag{2.9}$$

onde agora  $RSF' = RSF C_R$ . Assim, medindo a razão das contagens dos elementos A e R da amostra e conhecendo RSF, podemos obter a concentração do elemento minoritário traço da amostra.

A implantação iônica oferece um bom método para construir tais tipos de padrões. Esta técnica permite que quase qualquer material seja introduzido com alto grau de pureza em uma dada matriz. Logo, medindo esta amostra para o elemento introduzido obtém-se o valor de RSF com baixa incerteza.

#### 2.3.6 Interpretação de resultados

Um dos aspectos mais difíceis em análises com SIMS, especialmente quando investigamos materiais orgânicos complexos, é a interpretação do espectro de massa dos íons secundários. Existe uma dificuldade em analisar picos de certo grupos de materiais orgânicos pois apresentam a mesma (ou muito próxima) massa e diferem entre si apenas na forma química e na maneira com que são arranjados.

Estes tipos de fragmentos, que são diferentes dos íons secundários, podem criar espécies moleculares que venham a interferir (ou cruzar) com outras subespécies moleculares, ionizandoas e, consequentemente, o espectro de massa pode ser muito difícil de ser interpretado.

Por causa disto, atualmente existem inúmeras bibliotecas [43] e programas que ajudam na identificação dos picos em espectros SIMS. Estes programas fornecem exemplos de espectros de S-SIMS com grande número de picos identificados e detalhados. Já as bibliotecas são aquelas usadas para identificar possíveis candidatos para os picos duvidosos, isto é, ela indica qual ou quais espécies moleculares poderiam estatisticamente ocupar aquela região do espectro de massa, além de identificar padrões de fragmentação para algumas amostras, como policarbonatos.

Tais bibliotecas contém milhares de espectros SIMS mas ainda não estão totalmente livres dos efeitos causados por recombinações de duas ou mais moléculas que podem causar uma má interpretação para uma dada amostra complexa ou com impurezas desconhecida na superfície.

# Capítulo 3

# **Medidas Experimentais**

Este capítulo descreve as amostras de Boro analisadas neste projeto, desde suas características tais como quantidades, dimensões, substratos, contaminantes, etc, até os processos usados para as suas confecções. Após apresentar as amostras, iremos descrever os arranjos experimentais usados, com uma seção especial dedicada ao acelerador de partículas do LAMFI, onde foram realizadas medidas de NRA e ERDA. Por fim, os resultados obtidos em cada uma das três técnicas serão apresentados, juntamente com discussões sobre os três métodos utilizados.

## 3.1 Amostras Analisadas

Como um dos objetivos deste trabalho é a comparação entre as técnicas NRA, ERDA e SIMS para a determinação e quantificação de Boro, três tipos de amostras foram estudadas neste trabalho:

- 1 Filme do isótopo<sup>1 11</sup>B depositado sobre uma lâmina auto-portante de níquel: <sup>11</sup>B/Ni;
- 2 Filme de Boro em abundância natural<sup>2</sup> depositada sobre Silício monocristalino: B/Si;
- 3 Sete amostras de Silício grau metalúrgico purificados por técnicas pirometalúrgicas fornecidos pelo IPT (SiGM1, SiGM2, ..., SiGM7).

A tabela 3.1 resume as principais características das mesmas. Já nas próximas sub-seções, serão abordadas as técnicas utilizadas nos processos de confecção destas amostras.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>O elemento Boro é encontrado em sua forma natural na natureza com 20,1% do isótopo <sup>10</sup>B e 79,1% do isótopo <sup>11</sup>B.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Usaremos a notação <sup>11</sup>B para o isótopo 11 do elemento Boro e apenas B para sua forma natural.

Tabela 3.1: Tabela contendo especificações das amostras analisadas neste trabalho de Mestrado. As descrições das técnicas de confecção das mesmas podem ser encontrada na próxima seção. Os contaminantes foram determinados posteriormente com as medidas de SIMS.

	<sup>11</sup> B/Ni	B/Si	SiGM
Quantidade	1	1	7
Comprimento	15 mm	20 mm	7 mm
Largura	15 mm	20 mm	7 mm
Espessura	25 µm	2 mm	1,8 mm
Substrato	Folha de Níquel	Silício monocristalino	Silício policristalino
Contaminantes	O, C e Ta	K, Ca, O, C e Ta	K, Ca, O, C, B, S, Mg
Técnicas de análise	NRA, ERDA e SIMS	NRA, ERDA e SIMS	SIMS

#### 3.1.1 Amostra de B/Ni

A obtenção da amostra de <sup>11</sup>B/Ni foi resultado de uma colaboração entre os laboratórios LAMFI e ARC-IBM e, portanto, não foi confeccionada durante este trabalho de Mestrado. O alvo fino de Boro foi, no que consta de seus registros, depositado pelo processo de evaporação em vácuo PVD (*Physical Vapour Deposition*). Visivelmente o filme de Boro depositado sobre Níquel apresenta variações em sua coloração (variações em tons de verde e roxo).

A folha de Níquel foi medida com RBS de 2,6 MeV usando  $H^+$ , em um ângulo de espalhamento de 165° apresentando uma concentração de  $(2,31\pm0,09) \times 10^{19}$  at/cm<sup>2</sup> que, supondo a densidade do Níquel como d = 8,9 g/cm<sup>3</sup>, equivale a  $(2,25\pm0,01)\mu g/cm^2$  ou  $S_{RBS} = (25,3\pm0,1)\mu m$ . A mesma medida com o micrômetro analógico resultou em  $S_{RBS} = (25\pm5)\mu m$ .

#### 3.1.2 Amostra de B/Si

Os filmes de Boro sobre Silício monocristalino foram também depositados por PVD usando a técnica de *Magnetron Sputtering* no laboratório do Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA). Uma boa referência deste equipamento pode ser encontrado em uma Tese de Doutorado de Duarte [48] do mesmo grupo de pesquisa do laboratório. Os substratos de Silício têm dimensão de  $(20 \times 20 \times 2)$  mm e antes de serem inseridos na evaporadora, eles foram previamente lavados com água deionizada e em seguida limpados com álcool etílico.

Para as deposições, foi utilizado alvo de Boro (99,99% de pureza) com 101,6 mm de diâmetro. A pressão base do reator foi de  $2,0\times10^{-5}$  Torr e a pressão de trabalho com o gás Argônio utilizada foi de  $5,0\times10^{-3}$  Torr. Para essa deposição, a distância entre o alvo e o substrato e a potência de trabalho foram mantidos constantes em 7 cm e 200 W (potência em radiofrequência), respectivamente.

#### 3.1.3 Amostra de SiGM

Conforme exposto na Introdução deste trabalho, um dos principais objetivos que motivou o desenvolvimento de técnicas analíticas para a quantificação de Boro em substratos pesados foi a necessidade do grupo de Metalurgia do IPT em saber se o contaminante Boro das amostras de SiGM está diminuindo com as técnicas de purificação piro-metalúrgicas.

A técnica empregada para a confecção e purificação do Silício Grau Metalúrgio foi a de redução carbonética da sílica em forno elétrico de Arco. Este processo está muito bem descrito em [49].

Um conjunto com 7 tipos de amostras de diferentes graus de purificação foram fornecidos pelo IPT para os testes analíticos com feixe de íons, com objetivo de quantificar e analisar a quantidade de Boro.

As amostras de SiGM foram pré-analisadas com ICP-MS pelo próprio grupo de Metalurgia do IPT. Segundo o IPT, a quantificação de Boro por ICP necessita ser confirmada para uma maior garantia e confiabilidade. Por causa disso, é desejável que uma outra técnica que também tenha capacidade de identificar/quantificar esse contaminante possa ser usada validar/checar as medições de ICP.

ICP-MS é o acrônimo para *Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Esta técnica é geralmente a que se utiliza, dentre os vários de tipos de ICP's, para a determinação de B. A vantagem do ICP-MS em relação aos outros ICP's são: alta sensitividade, baixo limite de deteção, e medidas simultâneas dos isótopos <sup>10</sup>B e <sup>11</sup>B (análise multi-elementar), o que possibilita a quantificação total de Boro na amostra. Nesta técnica, os elementos da amostra são ionizados por um plasma de gás Argônio e então analisados com um espectrômetro de massa. As amostras podem ser introduzidas no estado sólido, líquido ou gasoso. A introdução mais utilizada é de amostras líquidas, apresentando vantagens de homogeneidade, facilidade de manipulação e solução padrão para calibração. Entretanto, as amostras de SiGM utilizadas são amsotras sólidas, e portanto uma solução padrão de calibração desta técnica não foi realizada pelo grupo de Metalurgia do IPT.

### **3.2** Acelerador Eletrostático

Para as medidas de NRA e ERDA, foi usado o acelerador eletrostático do Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos da Universidade de São Paulo (LAMFI-USP). Um esquema desse acelerador, com uma visão geral do equipamento, é mostrado na figura 3.1.

O acelerador é um Van der Graaff do tipo tandem com tensão nominal de 1,7 MV. Ele possui duas fontes de íons primárias: uma *Alphatross* e uma *SNICS* e quatro canalizações de saída (que são as estações de análise), representadas na figura 3.1. Todo o acelerador é mantido com uma pressão de alto-vácuo, desde a fonte de íons até os porta-amostras. O sistema de vácuo é constituído por bombas turbo-moleculares e por bombas mecânicas, que auxiliam no pré-vácuo.



Figura 3.1: Esquema do acelerador eletrostático pertencente ao laboratório LAMFI, e onde foram realizadas as medidas de NRA e ERDA. Nesse esquema, também é mostrado as fontes de íons primárias e as quatro estações de análises.

Ambas medidas de NRA e ERDA foram realizadas na câmara experimental de espalhamento localizada na saída  $-15^{\circ}$  (ver imagem 3.1). Essa câmara é geralmente utilizada para medidas de espalhamento por feixes iônicos como RBS, NRA, ERDA, PIXE e PIGE<sup>3</sup>. Parâmetros como intensidade do feixe, ângulos de deteção, ângulos sólidos e colimadores, estão indicados na figura 3.2.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>PIXE e PIGE são acrônimos de *Particle Induced X-Ray Emission* e *Particle Induced Gamma-Ray Emission*, respectivamente. A técnica PIXE tem como principal característica a emissão de raios-x característicos da amostra, enquanto que a PIGE emite raiox-gamma característicos de uma determinada reação.



Figura 3.2: Esquema da câmara de espalhamento RBS/NRA/ERDA/PIXE/PIGE do acelerador eletrostático, localizada no fim da estação de análise à  $-15^{\circ}$ . Nessa câmara foram realizadas as medidas de NRA e ERDA. Parâmetros experimentais típicos para essas medidas estão representados na figura.

# 3.3 Análise por NRA

#### 3.3.1 Equação fundamental

Em diversos trabalhos científicos usando NRA para quantificar o elemento Boro em vários tipos de amostras [50, 51, 52, 53, 54, 55], discute-se que a reação mais simples e confiável é a  ${}^{11}B(p,\alpha_0){}^8Be$ . Nesta reação, ocorre uma ressonância em  $E_0 = 2,6$  MeV, e a partícula alfa deixa a amostra com energia de aproximadamente 6,0 MeV. Por causa disso, todos os prótons incidentes com energia de 2,6 MeV retro-espalhados pelo alvo ficarão em uma região do espectro "atrás" (isto é, com menor energia) do que o pico das contagens das partículas alfas provenientes dessa reação. Com isso, as contagens de fundo (*background*) são mínimas, consequentemente a incerteza da técnica é diminuída e o poder de discriminação é aumentado.

Para um alvo que contenha Boro, a quantidade pode ser determinada medindo-se o número de contagens das partículas alfa, conhecendo-se também a seção de choque. A expressão analítica fundamental para o cálculo da concentração em uma amostra pode ser matematicamente expressa como:

$$Y_i = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_i (N_0 \Delta \Omega) C_i.$$
(3.1)

Na equação anterior,  $Y_i$  é o número de eventos (contagens, rendimentos ou *yields*) de um elemento *i* que atingem o detetor,  $(d\sigma/d\Omega)$  é a seção de choque da reação envolvida medida em [*barn*],  $(N_0\Delta\Omega)$  é o produto entre o número de partículas incidentes do feixe na amostra e o ângulo sólido do detetor e  $C_i$  é a concentração do elemento *i* medido em [átomos/cm<sup>2</sup>].

A incerteza nestes tipos de medidas é calculada pela propagação de incertezas na equação 3.1. A incerteza de  $Y_i$  é dado como a raiz quadrada de  $Y_i$ , uma vez que os eventos registrados seguem uma distribuição de probabilidade de Poisson. A incerteza da seção de choque vem de resultados experimentais encontrados na literatura. A incerteza de  $N_0$  é regida por quão preciso é a coleção da Carga (geralmente em  $\mu$ C) do experimento e é determinada empiricamente, e finalmente a quantidade  $\Delta\Omega$  é a precisão do ângulo sólido do detetor, que pode ser medido de forma direta (geometricamente) ou então uma vez configurado o arranjo, utilizando reações nucleares bem conhecidas para sua determinação.

De acordo com a equação 3.1, é necessário conhecer bem a seção de choque da reação envolvida. Conhecer bem, significa ter bons resultados experimentais de medidas de seção de choque diferencial para o mesmo ângulo e faixa de energia de sua medida. No LAMFI, se adota o ângulo de espalhamento de 170° para a técnica de RBS/NRA. Entretanto, na literatura não há dados de  $\sigma$  para este ângulo para a reação nuclear  ${}^{11}B(p, \alpha_0){}^8Be$ . Com base nisso mostrará a determinação inédita da seção de choque diferencial para a reação  ${}^{11}B(p, \alpha_0){}^8Be$  em um ângulo de espalhamento de  $\theta = 170^\circ$  obtido neste trabalho.

# **3.3.2** Determinação de $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ para ${}^{11}B(p,\alpha_0)^8Be$ para $\theta = 170^\circ$

A reação nuclear  ${}^{11}B(p, \alpha_0){}^8Be$ , que já foi introduzida na seção 2.1 do capítulo anteriror, foi primeiramente estudada praticamente junto com o surgimento da Física Nuclear.

Essa reação foi aboradada e discutida em detalhes por Oliphant e Rutherford há cerca de 75 anos com feixe de prótons de aproximadamente 200 keV [56]. Recentemente, essa reação foi abordada e discutida no trabalho de Stave (2011) [57].

Para o estudo da seção das medidas da choque dessa reação nesse trabalho, tais medidas foram feitas no acelerador Tandem do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. A

precisão da energia do feixe foi de  $\Delta E \pm 3$  keV medida usando as seguintes reações ressonantes: *i*)  ${}^{16}O(\alpha, \alpha){}^{16}O$  nas energias de (3031,1 ± 0,5) MeV e em (3362,5 ± 0,5) e *ii*)  ${}^{12}C(p,p){}^{12}C$  na energia de (1734,0 ± 0,5) MeV.

A câmara usada para as análises de espalhamentos está localizada na saída de  $15^{\circ}$  do imã magneto-seletor e contém dois detetores de barreira de superfície: um fixado à  $170^{\circ}$  e outro móvel, livre para se mover entre  $30^{\circ}$  até  $165^{\circ}$ , com precisão angular de  $0,5^{\circ}$ .

O ângulo sólido do detetor foi determinado por análise RBS usando feixe de  $\alpha$  com 2,2 MeV sobre amostra de Silício amorfo, devido a boa concordância do poder de freamento experimental com modelos teóricos, e devido ao carácter Rutherford da seção de choque. O detetor fixo à 170° denominado J, tem seu ângulo sólido medido com (1,376 ± 0,004) msr. Já o detetor móvel denominado H, livre para se mover no intervalo de 30°  $\leq \theta \leq 165^\circ$ , tem ângulo sólido de (0,967 ± 0,002) msr. O poder de resolução dos detetores (*Full Width at Half Maximum* - FWHM) foram determinados como 30 keV por meio de análise de espectro padrão.

A maneira usual para determinar a seção de choque diferencial de uma reação nuclear requer certos cuidados experimentais. Três fontes de incerteza são críticas em tais medidas [33, 58]: caracterização da amostra, subtração de fundo e o produto da carga coletada e do ângulo sólido. A concentração elementar do alvo usado para obter a seção de choque tem que ser bastante conhecido, o número de eventos espalhados deve ser determinado corretamente, com uma apropriada subtração de fundo, e a carga do feixe integrada deve ser também obtida com alta precisão. Reescrevendo a equação 3.1 na seguinte forma, obtemos que:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{i} = \frac{Y_{i}}{\left(N_{0}\Delta\Omega\right)C_{i}}.$$
(3.2)

Para minimizar a incerteza devido a coleção de carga, é necessário calcular o número de partículas elasticamente retro-espalhadas por uma camada conhecida e fina de ouro depositada no topo do alvo, uma vez que a seção de choque para prótons (ou alfas) espalhados pelo ouro é 99,9% Rutherford para as energias utilizadas (até 4 MeV). Entretanto, esta etapa pode danificar ou até mesmo mudar as característica da amostra.

Por causa disso, desenvolvemos um método para a medida da seção de choque da reação  ${}^{11}B(p, \alpha_0)^8Be$  que evitou a necessidade em utilizar um filme fino de ouro para determinação da carga, evitou a necessidade de conhecer a quantidade de Boro no alvo e os erros associados a medida de ângulo sólido.

Além da reação nuclear  ${}^{11}B(p, \alpha_0){}^8Be$ , uma outra reação ocorre quando o Boro é bombardeado por prótons. Essa segunda reação é a reação elástica  ${}^{11}B(p,p){}^{11}B$ , que são medidas ao mesmo tempo que a  ${}^{11}B(p, \alpha_0){}^8Be$  e possui seção de choque bem conhecida [51, 58, 59].

Como elas ocorrem para o mesmo elemento, então o número de prótons retro-espalhados por núcleos de <sup>11</sup>*B* é proporcional a sua seção de choque, assim como o número de partículas  $\alpha$ 's da reação nuclear <sup>11</sup>*B*( $p, \alpha_0$ )<sup>8</sup>*Be* detetadas são devido também aos núcleos de <sup>11</sup>*B* e consequentemente são proporcionais a sua seção de choque. Matematicamente podemos escrever que:

$$Y_p \propto \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{(p,p)},$$
(3.3)

$$Y_{\alpha} \propto \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{(p,\alpha)}.$$
 (3.4)

Como esses eventos ocorrem ao mesmo tempo, pois são devido ao mesmo elemento, o número de partículas incidentes (carga coletada) e ângulo sólido são os mesmo para as duas reações. A concentração também é a mesma devido ambas reações envolverem os mesmo núcleos de Boro. Então, utilizando a equação 3.1 nas duas equações anteriores, podemos obter:

$$\frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{(p,p)}}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{(p,\alpha_0)}} = \frac{Y_{(p,p)}}{Y_{(p,\alpha_0)}}.$$
(3.5)

Com isso, basta conhecer a integral de contagens do pico de prótons retro-espalhados em núcleos de <sup>11</sup>*B* e das partículas  $\alpha$ 's e, da literatura, obter os dados da seção de choque  $(p, \alpha_0)$  no intervalo de energia e posição angular que deseja-se medir.

A metodologia descrita acima foi testada contra resultados da literatura para ângulos de 165° e 170°. Kokkoris em 2010 [58] mediu a seção de choque  ${}^{11}B(p,\alpha_0){}^8Be$  e  ${}^{11}B(p,\alpha_0){}^8Be$  para ângulo de 130° até 165° com prótons de energia entre 2,2 e 4,2 MeV. Já no trabalho de Mayer em 1998 [33], foi medida seção choque da mesma reação porém para ângulo de 165°.

No trabalho de Kokkoris, um alvo puro com concentração conhecida do isótopo <sup>11</sup>B foi depositado em um substrato de Tântalo, enquanto que no trabalho de Mayer foi usada uma

amostra multi-camadas de Au, Al e B com espessuras bem determinadas em um substrato de Carbono.

Neste trabalho, afim de se obter pela primeira vez a seção de choque da reação nuclear  ${}^{11}B(p, \alpha_0){}^8Be$  para ângulo de  $\theta = 170^\circ$ , foi usado uma amostra de  ${}^{11}B/Ni$ . A energia do feixe de prótons foi variada de 1,6 até 3,0 MeV, e foi tomada a integral dos picos de prótons em  ${}^{11}B$  e de  $\alpha$ 's para os ângulos de  $\theta = 145^\circ$ , 165° e 170°.

Para as medidas de RBS/NRA, foi usado um substrato de carbono embaixo da amostra de <sup>11</sup>B/Ni afim de evitar que o feixe de prótons que atravessa a amostra causasse espalhamentos indesejáveis no porta amostras e na parede da câmara de análise. A figura 3.3 mostra um espectro típico de prótons obtido com  $E_0 = 2,6$  MeV e  $\theta = 165^\circ$  na amostra de <sup>11</sup>B/Ni/C.



Figura 3.3: Espectro de prótons com  $E_0 = 2,6$  MeV em uma amostra de <sup>11</sup>B/Ni/C com ângulo de deteção de  $\theta = 165^{\circ}$ . O sinal de Tântalo é provavelmente um contaminante da deposição. Note o pico de partículas  $\alpha$  com aproximadamente 6,0 MeV bem acima do restante do espectro e sem contagens de fundo.

Assim, para testar o método, uma comparação com as seções de choque publicadas por Kokkoris a 145° e com Mayer a 165° calculados, usando a equação 3.5, são mostrados na figura abaixo. A normalização da seção de choque  ${}^{11}B(p, \alpha_0)^8Be$  para  $\theta = 145^\circ$  foi feita com a seção de choque da reação (p, p) do próprio trabalho de Kokkoris e para o caso de  $\theta = 165^\circ$  a seção de choque (p, p) usada na normalização foi feita com a obtida por Mayer.

Uma boa concordância é observada apesar de existir um pequeno deslocamento de energia nestas medidas, estimadas por mínimos quadrados<sup>4</sup> como sendo de +13,0 keV no caso da

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Foi ajustado um polinômio de grau cinco aos dados experimentais (145° e 165°) e foi determinado qual o deslocamento em energia que minimiza a diferença quadrática entre os nossos dados e o polinômio fitado.



Figura 3.4: Comparação da seção de choque da reação  ${}^{11}B(p,\alpha)^8Be$  medida neste trabalho com (a) seção de choque medida por Kokkoris (ângulo de espalhamento de 145°) [58]); e (b) medida por Mayer (ângulo de espalhamento de 165° [33]).

figura 3.2 (a) e de +7,0 keV no caso da figura 3.2 (b).

Estes pequenos desvios de energia são inerentes do acelerador do LAMFI e tem sido considerado dentro da precisão de  $\pm$  15 keV da energia do feixe incidente. A comparação feita com dados de seção de choque da literatura (figura 3.4 (a) e (b)) revelou este deslocamento permitindo que os dados finais de energia para seção de choque com  $\theta = 170^{\circ}$  fossem corrigidos para +13,0 keV, uma vez que os resultados foram tomados simultaneamente com os de 145°.

A maior fonte de incertezas (calculadas pela propagação de incertezas da equação 3.5) vem

do fundo do pico de  ${}^{11}B$  e da seções de choque publicas da reação  ${}^{11}B(p,p){}^{11}B$  por Kokkoris e Mayer.

Finalmente, na figura 3.5 os resultados da seção de choque da reação  ${}^{11}B(p,\alpha_0)^8Be$  medido à  $\theta = 170^\circ$  são apresentados (com a correção do desvio de energia). Os dados usados do espalhamento de (p, p, ) de prótons por núcleos de  ${}^{11}B$  podem ser encontrado na referência [59]. A tabela 3.2 reproduz as medidas dos valores da seção de choque.



Figura 3.5: Seção de choque da reação nuclear  ${}^{11}B(p, \alpha_0)^8Be$  medido neste trabalho em  $\theta = 170^\circ$ . Foram usados dados da seção de choque  ${}^{11}B(p, p){}^{11}B$  retirados de [59] como normalização segundo a equação 3.5.

Tabela 3.2: Valores da seção de choque diferencial tabelada para  ${}^{11}B(p,\alpha_0)^8Be$  medidas no intervalo de 2,2 - 2,8 MeV de energia do próton (*E*<sub>*P*</sub>) a um ângulo de deteção de 170°.

$E_P \pm 3 (\text{keV})$	$\sigma$ (mb/sr)	$\pm d\sigma$ (mb/sr)
2212	0,81	0,11
2263	0,94	0,11
2312	1,28	0,13
2365	1,88	0,15
2413	2,61	0,18
2466	3,74	0,22
2514	4,93	0,26
2565	5,54	0,28
2593	6,96	0,32
2663	6,67	0,31
2714	4,52	0,25
2763	2,53	0,19
2815	1,90	0,16

#### 3.3.3 Resultados

Conforme visto na seção anterior, a seção de choque da reação  ${}^{11}B(p,\alpha)^8Be$  no intervalo de energia de 2,2 até 2,8 MeV apresenta um máximo aproximadamente em  $E_0 = 2,66$  MeV. Por causa disso, a energia escolhida para análises de NRA foi também de ~ 2,6 MeV. Usamos o ângulo de deteção de  $\theta = 165^{\circ}$  pois a seção de choque à 170° foi obtida posteriormente às medidas de NRA nestas amostras. Portanto, a seção de choque utilizada para as quantificações pode ser encontrada na forma de tabela em [33].

Um espectro de NRA obtido para as amostras <sup>11</sup>B/Ni e de B/Si pode ser visto na figura 3.6. Assim como no caso das medidas da seção de choque, foi adicionado um substrato de carbono como suporte da amostra de <sup>11</sup>B/Ni ficando, para estas medias, <sup>11</sup>B/Ni/C.

Utilizando a equação 3.1, podemos quantificar a concentração do elemento Boro nestes dois tipos de amostras. Os parâmetros utilizados no cálculo, a integral da contagem das partícula  $\alpha$  do pico, as concentrações obtidas e suas respectivas incertezas estão resumidas na tabela 3.3. As incertezas das quantificações obtidas por NRA foram calculadas por propagação de incertezas da equação 3.1, e também estão indicadas na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Valores experimentais usados nas medidas de NRA para a quantificação das amostras de <sup>11</sup>B/Ni/C e de B/Si.  $\theta$  é o ângulo de espalhamento determinado geometricamente;  $\Delta\Omega$  é o ângulo sólido obtido com RBS usando He<sup>+</sup>; Q é a carga total irradiada da amostra e Y é a integral das contagens do pico  $\alpha$ . A concentração de <sup>11</sup>B foi obtida aplicando a equação 3.1.

Parâmetros Experimentais	<sup>11</sup> B/Ni/C	B/Si
$\theta$ (espalhamento) (°)	$(165,0\pm 0,5)$	$(165, 0 \pm 0, 5)$
$\Delta\Omega$ (detetor H) (msr)	$(0.967 \pm 0,002)$	$(0.967 \pm 0,002)$
$Q$ (total integrada) ( $\mu$ C)	$(10,0 \pm 0,3)$	$(10,0 \pm 0,3)$
$\sigma$ (em 2,62 MeV) (mb/sr)	$(6,40 \pm 0,36)$	$(6,40 \pm 0,36)$
Y (integral das contagens $\alpha$ )	$(239,0 \pm 15,5)$	$(286,0 \pm 16,9)$
Concentração (at/cm <sup>2</sup> )	( <b>6,2</b> ± <b>0,6</b> )×10 <sup>17</sup>	$(7,4 \pm 0,6)  imes 10^{17}$



Figura 3.6: Espectros de medidas de NRA para H<sup>+</sup> com  $E_0 = 2,6$  MeV,  $\theta = 165^{\circ}$ . A corrente do feixe medida no integrador de carga do acelerador foi aproximadamente 20 nA e a carga total integrada foi de  $(10,0 \pm 0,3) \mu$ C. Note que o pico alfa fica isolado e praticamente sem fundo de escala. Também é possível observar que até sobre uma matriz de Silício (figura b) é possível quantificar o elemento Boro com praticamente o mesmo limite de deteção e confiabilidade que no caso do espectro da figura (a).

# 3.4 Análise por ERDA

### 3.4.1 Detalhes experimentais

A análise ERDA, como visto no capítulo anterior, se baseia em utilizar feixe incidente mais "pesado" do que o elemento "leve" da amostra que se deseja quantificar. Com base nisso, cálculos de fatores cinemáticos (equacões 1.16 e 1.17) tem de ser considerados.

A medida de ERDA foi realizada no LAMFI, com feixe de Si<sup>4+</sup> de 7,55 MeV na câmara de espalhamento RBS (a mesma utilizada nas medidas de NRA) e com ângulo de recuo de  $\phi = 30^{\circ}$ . A escolha do feixe de Silício foi baseada em:

- Catodo de fácil obtenção e substituição da fonte de íons primários SNICS do acelerador;
- Massa do elemento majoritário Silício (M<sub>Si</sub> = 28 u) maior que a do elemento minoritário Boro (M<sub>B</sub> = 11 u);
- Quando o feixe de Silício colide com a amostra, que também contem Silício, o espalhamento do Silício do feixe com os átomos do Silício da amostra para ângulos dianteiros é igual ao recuo do Silício da amostra.

Para melhor compreensão do último item, a figura 3.7 mostra as curvas de fatores cinemáticos para duas situações de espalhamento: Silício incidindo em Boro e Níquel, e outra também de Silício incidindo sobre Boro e Silício. Os cálculos e gráficos foram feitos com o programa *cinematic*, implementado pelo autor desse trabalho e disponível *online* para o público (*http://hidrogenio.if.usp.br/cinematic/*).

Para um detetor de partículas localizado em  $\phi = 30^{\circ}$ , e com energia inicial do íons de Si dada por  $E_0$ , os fatores cinemáticos de espalhamento e de recuo estão resumidas na tabela 3.4.

De acordo com a tabela 3.4, atingirão o detetor íons de recuo da amostra (B, Ni e Si), além do próprio íon incidente espalhado pelos átomos de Si e Ni da amostra (o espalhamento de Si em Boro foi evitado pelo posicionamento de detetor à  $\phi = 30^{\circ}$ ). Resta agora configurar uma maneira experimental de separar (ou barrar/desviar) os íons pesados (Si e Ni) de forma que somente os íons de B atinjam o detetor.

Tabela 3.4: Tabela mostrando fatores cinemáticos de espalhamento do Si incidente e de recuo dos átomos das amostras B, Ni e Si. O ângulo de deteção usado foi 30°

$\phi = 30^{\circ}$	Espalhamento		Recuo
Si em B	não permitido	В	K = 0,61
Si em Ni	K = 0,88	Ni	K = 0,66
Si em Si	K = 0,75	Si	K = 0,75

Para isso foi estudado o poder de freamento destes íons por folha do polímero Mylar (fórmula química  $C_{10}H_8O_6$ , e densidade de 1,4 g/cm<sup>3</sup>). De acordo com as equações 1.5 e 1.6, íons mais pesados (que consequentemente tem maior número atômico, Z) serão mais facilmente freados



Figura 3.7: Gráficos mostrando os fatores cinemáticos para íons de Silício incidindo sobre duas configurações: (a) átomos de Boro e de Níquel e (b), átomos de Boro e de Silício. Note que em ambos os casos, basta posicionar o detetor de partículas em, por exemplo,  $\theta = 30^{\circ}$ , que este detetor passará a não mais detetar átomos do feixe de Silício que forem espalhados pelos núcleos de Boro do alvo. Em (b), é possível notar que o fator cinemático dos íons de Silício do feixe espalhados pelos átomos de Silício da amostra é idêntico ao de recuo dos átomos de Silício da amostra.

pelo material. Escolhendo, portanto, a espessura da folha de Mylar que somente átomos mais "leves" consigam atravessá-la, o espectro ERDA conterá apenas contagens dos átomos de Boro recuados da amostra. O gráfico 3.8 mostra o alcance de átomos de B, Ni e Si em Mylar, calculadas com o programa de poder de freamento SRIM [22].

Quando foi decidido usar feixe de Silício para as medidas de ERDA, foi também necessário determinar qual o estado de carga do Silício que atinge a amostra. Quando o Silício troca de carga no *stripper* gasoso do tanque acelerador, ele passa a ser "repelido" devido ao potencial positivo no terminal do mesmo, e sua carga pode ser Si<sup>1+,2+,3+,4+,...</sup>. Assim, testes de estado de carga tem que ser realizados para saber qual a energia que de fato está atingindo as amostras. Este resultados bem como as equações utilizadas estão explicadas no apêndice A.

Na próxima seção, mostraremos os espectros obtidos das amostras bem como suas quantificações fornecido pelo ajuste SIMNRA. Também é mostrado o método pelo qual os detetores foram calibrados, isto é, a calibração de Canal×Energia.



Figura 3.8: Gráfico mostrando o alcance necessário para que uma dada folha absorvedora de Mylar barre os feixes de Si e Ni deixando que apenas átomos de B atingam o detetor. Os círculos presentes em cada curva ilustram as energias com que os íons colidem a folha absorvedora, dada as condições experimentais envolvidas, tais como energia do feixe e cinemática. Como a energia do feixe incidente de Si foi de  $E_0 = 7,55$  MeV e levando em conta os fatores cinemáticos da tabela 3.4, uma espessura de  $s \pm 6\mu m$  (calculado com o SRIM) seria suficiente para que os íons de Si e Ni não atingam o detetor. A linha tracejada serve apenas como guia visual.

#### 3.4.2 Resultados

Antes de efetuarem medidas nas amostras, e depois de conhecer o estado de carga do Silício acelerado, duas outras amostras foram usadas para fazer a calibração de *Channel* × *Energia*: uma amostra de Berílio espesso ( $\pm$ 5 mm) e outra de Carbono. Os dois espectros foram tomados (sem o uso do filtro) e a primeira "borda" de cada espectro representa os íons recuados das amostras. Assim, usando novamente a equação 1.17, temos os valores "teóricos" das energias de recuo destes. Com estes dois conjuntos de pontos (canal medido e energia correspondente), podemos determinar qual o ganho e o *offset* dos detetores usados. Estes resultados estão mostrados na tabela 3.5

Usando o programa SIMNRA, foi simulado o filtro de Mylar e todas as condições experimentais já mencionadas (o detetor usado foi o móvel, denominado H). A figura 3.9 mostra os espectros experimentais com seus respectivos ajustes, enquanto que a tabela 3.6 resume os parâmetros experimentais, bem como as quantificações obtidas com essa técnica. Diferentemente da técnica de NRA, as incertezas dessas medidas foram estimadas por meio de pequenas

Tabela 3.5: Tabela contendo valores da calibração feita com amostras de Be e C para obtenção da relação entre Energia×Canal do detetor de ERDA. A energia inicial do feixe foi de  $E_0 = 7,55$  MeV e o ângulo de recuo foi de  $\phi = 30^{\circ}$ .

Amostra de calibração	Energia de recuo (keV)	Canal
Berílio	4175,5	373
Carbono	4731,9	427
Ganho calculado (keV/canal)	10,86	
<i>Offset</i> (keV)	125,14	

variações no espectro simulado pelo SIMNRA até que o ajuste não mais concordasse com o espectro experimental. Estes valores estão indicados na tabela 3.6.



Figura 3.9: Gráfico mostrando os valores experimentais e ajustes feitos nas análises ERDA das amostras (a)  ${}^{11}$ B/Ni e (b) B/Si.

Tabela 3.6: Parâmetros experimentais das medidas de ERDA para a quantificação de Boro nas amostras de <sup>11</sup>B/Ni/C e de B/Si. Também são mostrados as suas respectivas quantificações, obtidas com o ajuste feito pelo programa de simulação SIMNRA [47].

Parâmetros	<sup>11</sup> B/Ni /C	B/Si
$\phi$ (recuo) (°)	$(30,0\pm 0,5)$	$(30,0 \pm 0,5)$
$\Delta\Omega$ (detetor H) (msr)	$(0.967 \pm 0,002)$	$(0.967 \pm 0,002)$
$Q(\mu C)$	$(10,0 \pm 0,3)$	$(10,0 \pm 0,3)$
$\sigma$ (mb/sr)	Biblioteca do SIMNRA	Biblioteca do SIMNRA
Y (integral das contagens de <sup>11</sup> B)	Integrado com SIMNRA	Integrado com SIMNRA
Concentração (at/cm <sup>2</sup> )	$(6,3 \pm 1,1) \times 10^{17}$	$(7,1 \pm 1,2) \times 10^{17}$

## 3.5 Análise por SIMS

#### **3.5.1** Detalhes experimentais

O sistema utilizado no *Surface Analysis Laboratory* em Surrey<sup>5</sup> um equipamento IonToF 5 GmbH (Munster, Germany). Este instrumento é equipado com um analisador do tipo tempode-vôo com um refletor e uma placa detetora de microcanais com 20 KV de tensão de pósaceleração, resultando em uma resolução temporal de unidades de nanosegundos.

Este instrumento incorpora duas diferentes fontes de íons primários. Uma fonte de bismuto do tipo LMIG (*Liquid Metal Ion Gun*), capaz de produzir *clusters* de íons de bismuto com até 5 átomos, e outra fonte de C<sub>60</sub>, usada geralmente para desbaste de superfície no modo de análise de perfis de profundidade. O instrumento também possui um canhão de elétrons para fazer a compensação de carga no caso de amostras isolantes. As duas fontes primarias estão à  $60^{\circ}$  em relação a normal da superfície da amostra. Uma imagem deste equipamento pode ser vista na figura 3.10.

A câmara de amostras é mantida a pressão de alto-vácuo à cerca de  $10^{-7}$  mbar com uma bomba turbo-molecular e uma mecânica fazendo *backing*. Ambas as bombas ficam embutidas no interior da máquina e praticamente não produzem interferência sonora. A câmara de análises é mantida a ultra-alto-vácuo acerca de  $10^{-9}$  mbar com uma bomba turbo-molecular, uma bomba criogênica e outra iônica de sublimação de titânio.

Há três tipos de porta amostras de mesmo formato e tamanho para serem utilizados em amostras diferentes entre si, conforme mostra a figura 3.11. Todos têm a mesma altura e necessitam colocação de amostras com extrema precisão para que as mesmas não fiquem acima da

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>As medidas de SIMS foram realizadas como parte de um estágio de 2 meses no *Surface Analysis Laboratory* da *University of Surrey* em *Guildford*, Inglaterra. O estágio foi dividido em duas partes: a primeira em um curso teórico e experimental sobre a técnica SIMS, e a segunda focou nas análises das amostras deste trabalho.



Figura 3.10: Equipamento IonToF SIMS 5 do *Analysis Surface Laboratory*. Em (a), temos a fonte de Bismuto; (b) a fonte de  $C_{60}$ ; em (c) o detetor do tipo ToF; (d) e (e) são duas câmaras usadas para inserção de amostras e (f) é o tubo para realização de medidas em temperaturas controladas.

superfície frontal, uma vez que o sistema é totalmente controlado por um goniômetro computadorizado e, portanto, tem um máximo automático de aproximação do bico do canhão de íons primários.

O porta-amostra padrão foi usado nas medidas deste trabalho pode ser visto na figura 3.11, item (b). O porta amostra (a) é usado para amostras colocadas sob superfícies de suportes cilíndricos. Finalmente o porta-amostra (c) é usado quando se deseja realizar medidas em amostras líquidas (ou úmidas) e, por causa do vácuo, necessita-se esfriar a amostra através de um *finger cold*, usando o tubo de nitrogênio líquido, mostrado na figura 3.10, item (f).

Um programa controla quase tudo na máquina. Há uma rotina que possibilita o quase total ligamento e desligamento da máquina. Um exemplo é com relação ao controle de vácuo: toda toda leitura e controle (abertura e fechamento de válvulas) são feitos pelo programa.

As medidas de I-SIMS podem ser feitas de duas formas. Para rastreamento de pequenas áreas (dezenas de  $\mu$ m), o feixe iônico primário é defletido por lentes eletrostáticas. Já para maiores áreas de rastreamento, (até ~ 1 cm<sup>2</sup>), a posição de incidência do feixe iônico primário é fixada e um motor de passo instalado no porta-amostras move as amostras. Em ambos os casos, para uma resolução pré-determinada, é adquirido um espectro de massa por pixel, sendo possível mapear íons específicos, inclusive fragmentos moleculares, calibrando seus respectivos picos. Em cada píxel será mostrada a intensidade do pico para os íons requeridos. No final, é possível obter uma imagem do mapeamento em 3D de um dado elemento da amostra. No
entanto, este tipo de medida não foi realizado neste trabalho.



Figura 3.11: Porta-amostras do IonToF SIMS. Em (a) temos o porta-amostras para utilização de análises em amostras cilíndricas; em (b) para inserção traseira das amostras (porta-amostras padrão); e em (c) um porta amostra para realização de medidas em baixas temperaturas, "dedo frio".

#### 3.5.2 Resultados

As amostras <sup>11</sup>B/Ni, B/Si e SiGM (amostras A1, A2,...,A7) foram analisadas por um equipamento do tipo ToF-Static-SIMS (*Time-of-Figth Static Sims*), na Inglaterra.

Para cada amostra, foi tomado o espectro de massa positivo, uma vez que íons secundários de Boro e Silício são mais eletro-positivos do que eletro-negativos e portanto a probabilidade da ionização secundário decorrente do processo de desbaste (*sputtering*) pelos íons primário ocorre para uma maior formação de íons secundários positivos de B e Si com relação a negativos.

As quantificações de Boro nas amostras de <sup>11</sup>B/Ni e de B/Si foram feitas com S-SIMS usando uma amostra padrão NIST de <sup>10</sup>B implantado em Silício (descrita no apêndice B). A figura 3.12 mostra os espectros de massa típicos que são obtidos usando SIMS. Nesta figura, são mostrados os espectros de <sup>11</sup>B/Ni, B/Si e SiGM A1, onde foram detetados apenas os íons secundários positivos.

Como a principal característica da técnica de S-SIMS é fornecer análise qualitativa dos átomos e moléculas da superfície das amostras, com profundidade de até algumas unidades de camadas atômicas, foi possível com esta análise identificar todos os átomos e moléculas. O gráfico que ilustra essa análise esta mostrado na figura 3.13 para a amostra de B/Ni, expandido na região dos picos de Boro atômico e molecular. Nessa figura, que contém um filme natural



Figura 3.12: Espectros de massa para íons secundários positivos ejetados da superfície das amostras, pela técnica SIMS, com sistema de deteção de íons do tipo *Time-of-Flight*.

de Boro, a razão da altura entre as contagens dos picos  ${}^{10}B/{}^{11}B$  foi de 0,25 (igual a sua razão isotópica nominal).

Do ponto de vista quantitativo em uma medida padrão de S-SIMS, não existe uma relação direta entre o rendimento (contagens) dos picos de um elemento de interesse, com a sua quantificação. Para obter quantificações deste tipo, o uso de padrões tem que ser considerado.

Por conta disso, primeiramente foi tomada a integral dos picos de <sup>10</sup>B e <sup>11</sup>B e calculada a razão pela integral do pico de Silício para cada uma das 7 amostras do IPT. Estes resultados foram comparadas com a quantificação de Boro por ICP realizado no IPT e o gráfico pode ser visto em 3.14. Nesta figura, foi possível concluir que a técnica SIMS além de fornecer toda a composição química da superfície da amostra pode também nos mostrar o mesmo padrão de proporcionalidade de concentração de Boro das amostras do IPT.

Já no gráfico encontrado em 3.15, uma reta de calibração entre as medidas de ICP  $\times$  SIMS



Figura 3.13: Espectro de massa da amostra de B/Ni ampliado para a região com a presença de Boro na forma atômica e molecular. Observa-se o limite de discriminação desta técnica com relação aos elementos próximos da massa 12: C (12,000), BH(12,017) e  ${}^{10}BH_2$  (12,028).

foi ajustada, evidenciando que a técnica S-SIMS pode validar as medidas feitas por ICP no IPT.



Figura 3.14: Em (a) observa-se a variação da concentração (em ppm) de Boro nas mesmas amostras IPT medidos por ICP. Em (b) é mostrado a razão das integrais somadas dos pico de <sup>10</sup>B e <sup>11</sup>B pela integral do pico de Si nas 7 amostras do IPT. Note que o comportamento dos gráficos é muito semelhante.

Por fim, foi medido (isto é, integrado) o número de contagens do pico correspondente ao

<sup>11</sup>*B* do espectro NIST, <sup>11</sup>B/Ni e B/Si. Com a concentração de <sup>10</sup>*B* do NIST, quantificou-se as amostras de <sup>11</sup>B/Ni e B/Si também com a técnica SIMS. Os valores estão indicados na tabela 3.7 em função do isótopo de <sup>11</sup>*B*.



Figura 3.15: Gráfico comparando as medidas de ICP (eixo das ordenadas) em função das medidas de SIMS (eixo das abscissas). Pelos parâmetros ajustados pela reta (ver no gráfico valor de R<sup>2</sup>) é possível concluir que a técnica SIMS validam as medições realizadas por ICP no IPT.

Tabela 3.7: Tabela com resumo das quantificações de <sup>11</sup>B pelas técnicas NRA, ERDA e SIMS.

	<sup>11</sup> B/Ni	B/Si	NIST
NRA (at/cm <sup>2</sup> )	$(6,2\pm0,6)\times10^{17}$	$(7,4\pm0,6)\times10^{17}$	
ERDA (at/cm <sup>2</sup> )	$(6,3 \pm 1,1) \times 10^{17}$	$(7,1\pm1,2) \times 10^{17}$	
SIMS (at/cm <sup>2</sup> )	$(5,2\pm0,6){ imes}10^{17}$	$(7,7\pm0,8){ imes}10^{17}$	$(4,1\pm0,1) \times 10^{17}$

#### 3.6 Discussões

A técnica de NRA para a quantificação de Boro é relativamente simples (quando comparada com ERDA, por exemplo). Como estamos interessado apenas no pico de  $\alpha$  e a reação nuclear  ${}^{11}B(p, \alpha_0)^8Be$  fornece as partículas alfas com 6,0 MeV de energia, não se torna necessário o uso de qualquer filtro absorvedor.

Além do mais, dados de seção de choque para essas medidas estão bem documentados na literatura. Associado ao fato de as contagens de  $\alpha$ 's serem praticamente sem fundo, o resultado são incertezas mínimas.

As amostras de SiGM do IPT não foram analisadas por NRA, pois a quantidade de Boro está abaixo do limite de deteção. O Boro, como uma impureza, esta difundido homogeneamente no SiGM em unidades de ppm ( $\mu$ gB/gSi). Essa quantidade representa uma distribuição menor que o limite de deteção da NRA no LAMFI, a qual foi estimada em 1,5×10<sup>17</sup> at/cm<sup>2</sup>.

A estimativa do limite de deteção foi calculada supondo que a quantidade de contagens do Boro fosse 50 (isto é, a integral do pico  $\alpha_0$  no espectro NRA seria 50). Como a incerteza desse valor é a sua própria raiz quadrada (distribuição de Poisson), então foi estipulado um limite de deteção mínimo, cuja incerteza máxima corresponde a 14%. Para essa estimativa, a configuração experimental foi mantida igual a que foi realizada neste projeto de Mestrado. O menor limite de deteção ( $1,5 \times 10^{17}$  at/cm<sup>2</sup>), bem como a maior incerteza estimada (14%) podem ser otimizadas, por exemplo, aumentando o ângulo sólido de deteção, carga coletada, etc.

A técnica de ERDA para a quantificação de Boro não possui o arranjo experimental tão simples quanto a técnica de NRA. Em sua versão mais simples exige um filtro absorvedor na frente do detetor com espessura bem determinada. Com relação a fonte de íons primários, o catodo padrão que se utiliza no LAMFI é o hidróxido de titânio para extração de feixe de prótons H<sup>+</sup> e, por causa disso, a troca de catodo e posterior condicionamento da fonte se faz necessária cada vez que se desejar realizar ERDA com feixe de Silício.

Devido ao *straggling* angular e ao *straggling* de energia que os íons sofrem ao atravessarem a folha absorvedora, a incerteza nas medidas de ERDA são maiores quando comparadas relativamente com as medidas de NRA. Por outro lado, escolhendo com boa precisão o filtro absorvedor de tal maneira que apenas os íons de Boro o atravesse, o limite de deteção pode ser relativamente mais baixo do que quando comparado com a técnica NRA. Simulações mostram, que para as mesmas condições experimentais do arranjo ERDA realizado neste trabalho de Mestrado e com a mesma carga integrada, o limite de deteção desta técnica pode alcançar o valor de  $4,5 \times 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>.

De maneira análoga ao NRA, o limite de deteção da técnica ERDA, mantendo as condições experimentais iguais ao da medidas neste projeto, o limite de deteção ainda não foi suficiente para quantificar Boro nos limites necessários para o grupo de Metalurgia do IPT.

A técnica SIMS é excelente para identificar todas as formas (isotópicas e moleculares) que o elemento químico Boro pode aparecer em superfícies de vários tipo de amostras, tais como <sup>11</sup>B/Ni, B/Si e mais 7 tipos de amostras de SiGM purificadas pelo IPT. Contudo, essa técnica não nos mostra diretamente qual é a quantidade de Boro que se encontra nessas amostras.

Utilizando um padrão conhecido de Boro na mesma matriz (Silício) foi possível quantificar as quantidades de Boro nas amostras de <sup>11</sup>B/Ni e B/Si. Vale ressaltar que a maior diferença das medidas de concentrações entre a medida SIMS e as medidas de NRA/ERDA na amostra de <sup>11</sup>B/Ni pode ser causada por dois fatores: *i*) o filme de Boro depositado sobre a lâmina de níquel não é homogêneo e, portanto, as medidas SIMS não foram feitas no mesmo ponto que as de NRA/ERDA, e *ii*) o padrão usado consiste em uma amostra de Boro implantada sobre Silício, e como a taxa de ionização secundária do Silício é diferente da do níquel, isso pode ter influenciado nas medidas (quando uma for usada para quantificar a outra).

Por meio da figura 3.14 foi possível obter uma reta de calibração para as medidas de ICP realizadas no IPT confirmando que tais medidas de ICP estão concordando uma com as outras por comparação com as medidas de S-SIMS.

Como o grupo de Metalurgia do IPT necessitava calibrar as análises por ICP, foi possível verificar nas sete amostras de SiGM que: *i*) a quantidade de Boro de uma amostra em relação a outra é muito similar ao padrão medido por ICP, *ii*) a identificação de todas as formas (atômicas e moleculares) de Boro na superfície das amostras e *iii*) a obtenção de uma reta entre as medidas S-SIMS×, que poderá ser usada como uma reta de calibração para futuras medidas de ICP.

### Conclusões

Neste trabalho foram apresentadas as técnicas de feixes iônicos NRA, ERDA e SIMS estudas para a análise e quantificação do elemento químico Boro em Níquel e, principalmente em Silício. As concentrações de boro obtidas nas amostras de <sup>11</sup>B/Ni e B/Si são compatíveis dentro das barras de incertezas.

Por NRA, a medida de Boro nas amostras de <sup>11</sup>B/Ni e B/Si resultou em um valor de concentração de  $(6,2 \pm 0,6) \times 10^{17}$  e  $(7,4 \pm 0,6) \times 10^{17}$  átomos/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Como a partícula  $\alpha$  da reação nuclear <sup>11</sup>B $(p, \alpha_0)^8Be$  atinge o detetor com aproximadamente 6,0 MeV de energia, associado ao fato de que um arranjo experimental muito similar ao de RBS padrão é suficiente para a realização deste tipo de medida, ela se tornou uma das técnicas mais desenvolvidas e aplicadas em vários laboratórios de análise de materiais por feixes iônicos para a quantificação de Boro. O limite de deteção desta técnica no LAMFI, assumindo uma incerteza máxima de 14%, foi de aproximadamente 1,5×10<sup>17</sup> at/cm<sup>2</sup>.

Devido ao grande uso da reação  ${}^{11}B(p, \alpha_0)^8Be$  para a quantificação de Boro, foram calculados os valores de sua seção de choque que ainda não haviam sido determinados na literatura, para ângulo de espalhamento de  $\theta = 170^\circ$ .

Para a técnica ERDA, os valores da quantificação de Boro nas amostras de <sup>11</sup>B/Ni e B/Si foram de  $(6,3 \pm 1,1) \times 10^{17}$  e  $(7,1 \pm 1,12) \times 10^{17}$  átomos/cm<sup>2</sup>, respectivamente. O limite de deteção do ERDA no LAMFI mostrou-se melhor que a da técnica NRA (cerca de 3 vezes melhor), com aproximadamente  $4,5 \times 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>.

As medidas com S-SIMS usando um padrão fornecido pelo NIST de Boro implantado sobre Silício não foi bastante satisfatório, dentro das barras de incertezas, para quantificar Boro na amostra de <sup>11</sup>B/Si e satisfatório para B/Ni, com concentrações respectivas de (5,17  $\pm 0,55$ )×10<sup>17</sup> e (7,70  $\pm 0,82$ )×10<sup>17</sup>. A maior discrepância desta técnica quando comparada com as medidas de NRA/ERDA foi com a amostra de <sup>11</sup>B/Ni e provavelmente isto é devido a duas causas: *i*) diferença entre as matrizes da amostra (Níquel) e do padrão (Silício) e *ii*) a não homogeneidade do filme de Boro depositado sobre Níquel, cuja região irradiada pela técnica SIMS pode não ter sido a mesma pelas técnicas NRA/ERDA.

Também com a técnica de S-SIMS, foi possível obter todas as formas moleculares em que o elemento químico Boro faz ligações na amostra. Embora quantificações de <sup>11</sup>B/Ni e B/Si tenham sido determinadas, o uso de um padrão bem calibrado e de mesma matriz se faz necessário para ter medidas confiáveis e com baixa incerteza usando S-SIMS. Finalmente, as amostras de SiGM fornecidas pelo IPT foram medidas com S-SIMS e seus resultados foram comparados proporcionalmente com as medidas de ICP realizadas no IPT, mostrando uma boa concordância entre ICP × SIMS, possibilitando, inclusive, a obtenção de uma reta de calibração entre essas técnicas.

Com isso, este projeto de Mestrado além de agregar experiência na quantificação do elemento Boro, objeto de estudo em várias áreas da Ciência, criou e desenvolveu duas importantes técnicas de quantificação no LAMFI que poderá atender outros grupos de pesquisa no país.

Além do mais, a experiência e resultados trazidos de laboratórios internacionais com o equipamento S-SIM ajudarão nos esforços que vem sendo aplicados para a recuperação do SIMS no LAMFI.

# **Apêndice** A

#### Estado de carga

Como discutido na seção 3.4, foi necessária a troca de catodo da fonte de íons primários SNICS. Em sua condição padrão de utilização no laboratório, essa fonte opera com um catodo a base de hidrogênio, para produção de íons  $H^-$  que serão acelerados e trocados de carga até atingirem a amostra como prótons  $H^+$ . Nessa experiência de ERDA, foi necessária a substituição do catado da fonte por um catodo de Silício, uma vez que era necessária, agora, a extração de íons de Si<sup>*n*-</sup>. Assim, após a colocação do catodo de Silício, foi realiado um procedimento de condicionamento da fonte, para que somente íons negativos de Silício fossem direcionados até a entrada no tanque acelerador (por um imã entre a fonte e o tanque acelerador).

Com a fonte SNICS já condicionada para a utilização do catodo de Silício, foi necessário determinar qual a corrente necessária no imã seletor após a aceleração dos íons de Si<sup>n+</sup> com n = 1,2,3...,etc e dada uma corrente, qual o estado de carga do íon de Silício que está sendo selecionado no imã-seletor, depois de sua aceleração.

Para isso, o potenciômetro de corrente do imã seletor após a aceleração (daqui pra frente denominado imã HE) foi "varrido" de seu valor mínio até o valor máximo e depois ao contrário, isto é, do máximo até o valor mínio de corrente atingida. A medida que a corrente do imã HE aumentava, "picos" de correntes do feixe eram observadas no *Faraday Cup* (medidor de corrente do feixe) localizado antes do alvo. Para cada valor registrado neste *Faraday Cup*, era anotado seu par correspondente: corrente do imã.

A relação entre o estado de carga n e a corrente do imã HE é dada da seguinte maneira: ao sair do tanque acelerador e entrar no imã HE, podemos aplicar a segunda lei de Newton, considerando a força magnética que age sobre o íon de Si<sup>n+</sup>:

$$\sum F = ma \Rightarrow (n|e|)(vB) = m\left(\frac{v^2}{R}\right),\tag{A.1}$$

onde m é a massa da partícula, (|e|) a carga da partícula, v a velocidade e R o raio de curvatura que a partícula atinge.

A energia (não-relativística) do feixe ao atravessar o tanque acelerador é dada por:

$$E = \frac{1}{2}mv^{2} = (n|e|)V + |e|V, \qquad (A.2)$$

onde V é a tensão aplicada no terminal do acelerador (geralmente em MV). O primeiro termo do lado direito da equação anterior corresponde ao Silício após trocar de carga no *stripper* gasoso do acelerador, e o segundo termo é o estado de carga +1 quando ele sai da fonte SNICS e entra no acelerador. A equação anterior também pode ser escrita na seguinte forma:

$$v = \sqrt{\frac{2}{m}(1+n)\,qV}.$$
 (A.3)

Igualando a equação A.1 com A.3, obtemos:

$$\frac{(RB)^2 n^2 |e|}{m^2} = \left(\frac{2}{m}\right) (1+n) |e|V.$$
(A.4)

Como a quantidade (*RB*) é linearmente proporcional a corrente do imã HE, é válido que:

$$(RB) \propto I_{HE},$$
 (A.5)

onde  $I_{HE}$  é a corrente do imã HE. Assim, da equação A.4 com a relação A.5, finalmente chegado à:

$$\left(\frac{I^2}{V}\right) \propto \frac{(1+n)}{n^2} \left(\frac{m}{|e|}\right).$$
 (A.6)



Figura A.1: Gráfico mostrando a linearidade obtida entre os estados de carga n e a quantidade  $I^2/V$  medido no imã HE. A tensão nominal no acelerador usada foi 1,5 MV.

Logo, a equação A.6 mostra que tendo as corrente dos imã HE para qual exista um pico de corrente no *Faraday Cup*, basta escolher valores corretos dos estados de carga *n* tal que a relação entre  $I_{HE}/V$  seja linearmente proporcional ao lado direito de A.6. Os valores de corrente do feixe e os estados de carga que torna a relação linear é mostrado na tabela A.1. O gráfico com o ajuste linear dos valores de *n* esta representado na figura A.1.

Tabela A.1: Tabela contendo os valores da corrente do ima HE  $I_{HE}$  para os quais havia picos de corrente do feixe no *Faraday Cup*, e também os estados de carga *n*'s para os quais conservam a linearidade da equação A.6. A tensão nominal no acelerador usada foi V = 1,5 MV.

n	$(1+n)/(n^2)$	$I_{HE}(A)$	$I^{2}/V (A^{2}/MV)$	Faraday Cup (nA)
5	0,24	20	266,67	3,70
4	0,31	22	322,67	38,00
3	0,44	28	522,67	102,40
2	0,75	36	864,00	107,70

# **Apêndice B**

### Padrão NIST

Este apêndice disserta sobre as especificações do padrão NIST usado para as medidas SIMS. Esse padrão consiste em uma amostra de Boro implantado em Silício usado para quantificação de amostras com a técnica SIMS. Uma unidade de SRM (*Standard Reference Material*) 2137 (número da referência) consiste em um substrato monocristalino de Silício com a superfície desordenada devido a implantação iônica de Boro.

O substrato foi implantado com íons do isótopo de <sup>10</sup>B com energia nominal de 50 keV. A quantidade de Boro nesta amostra foi medida pela técnica de reação de nêutron conhecida como *neutron depth profiling* [60], usando uma referência de um filme de <sup>10</sup>B metálico depositado sobre Silício como padrão. A quantidade certificada por este padrão foi:

Dose de  ${}^{10}$ B 0,01692  $\mu$ g/cm<sup>2</sup> ± 0,00059  $\mu$ g/cm<sup>2</sup>.

Usando o valor de 10,012937 g/mol para a massa do isótopo de <sup>10</sup>B, esta dose é equivalente à:

 $1,018\times10^{15}$  atomos/cm<sup>2</sup>  $\pm$  0,035  $\times$  10<sup>15</sup> atomos/cm<sup>2</sup>.

Segundo recomendações do NIST, medidas SIMS no padrão com menos do que 15 nm da superfície não são indicativos de concentrações verdadeiras de <sup>10</sup>B devido a presença de óxido nativo no Silício e também de efeitos de transientes (do próprio feixe primário) que ocorrem devido ao desbaste (*sputtering*) do íon incidente no Silício. Entretanto, como as medidas na Inglaterra foram realizadas com íons primários de Bi<sub>3</sub><sup>+</sup> com 25 keV, uma simulação usando SRIM foi feita e seu alcance em Silício foi maior de 19 nm.

Embora o padrão NIST seja certificado apenas com implantação do isótopo <sup>10</sup>B, as medidas S-SIMS realizadas na Inglaterra revelaram que também haviam quantidade do isótopo <sup>11</sup>B.

Mais do que isso, a razão entre as contagens de <sup>10</sup>B e <sup>11</sup>B no padrão, medida em cinco pontos diferentes, foi 0,26 (enquanto a razão entre os isótopos em abundância natural é 0,25). Com base nesses dados, e após troca de mensagens e *e-mails* com o Professor John. F. Watts, chefe do grupo *Surface Analysis Laboratory* da *University of Surrey*, considera-se que o padrão NIST continha o elemento Boro em sua abundância natural. Portanto, foi possível converter a quantidade de <sup>10</sup>B que o NIST havia certificado para a concentração de <sup>11</sup>B usando as proporções isotópicas. Finalmente, para quantificar as amostras de <sup>11</sup>B/Ni e B/Si, foi usado como medida padrão da amostra NIST a proporção de <sup>11</sup>B, tendo como base a quantidade 1,018×10<sup>15</sup> át/cm<sup>2</sup> de <sup>10</sup>B certificado pelo NIST.

## **Referências Bibliográficas**

- [1] S. Abo, H. Horiuchi, et. al., Surf. Interf. Anal. 44 (2012) 732-735.
- [2] P. Chaudhari, N. Meshram, et. al, Thin Solid Films 519 (2011) 4561-5464.
- [3] N. Hasumi, K. Ukawa, et. al., Ion Implant Tech. 1321 109-112.
- [4] T. Haste, F. Payot, et. al., Nucl. Eng. Design 246 (2012) 147-156.
- [5] V. Domnich, S. Reynaud, A. Haber, M. Chhowalla, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 3605-3628.
- [6] A. Suri, C. Subramanian, J. Sonber, T. Murthy, *International Materials Reviews* 55 (2011)
  4-40.
- [7] S. Goodarzi, A. Pazirandeh, S. B. Jameie, N. B. Khojasteh, *App. Rad. Isotopes* 70 (2012) 952-956.
- [8] J. W. Hopewell, G. M. Morris, A. Schwint, J. A. Coderre, *App. Rad. Isotopes* 69 (2011) 1756-1759.
- [9] C.P. Raaijmakers, M. W. Konijnenberg, et. al., Acta Oncologica 34 (1995) 517-523.
- [10] K. Morita, H. Imura, Anal. Sciences 28 (2012) 243-249.
- [11] C.J. Carrano, S. Schellenberg, et. al., Marine Biotechnol. 11 (2009) 431-440.
- [12] V. P. Yakimova, O. L. Markova, J. Anal. Chem. 47 (1992) 1477-1483.
- [13] http://ipt.br/projetos/5.htm (acessado em janeiro de 2012).
- [14] J.Takahashi, American Laboratory 41 (2009) 1-28.
- [15] D. Sarti, R. Einhaus, Solar Ener. Mat. Solar Cells 72 (2002) 27-40.

- [16] R. N. Sah, P. H. Brown, Microch. Journal 56 (1997) 285-304.
- [17] G. F. Knoll, Radiation detection and measurement, (4th Edition 2010).
- [18] M. H. Tabacniks, Os Elementos na Matéria, Tese de Livre Docência, IFUSP São Paulo (2005).
- [19] D. R. Lide, The CRC Handbook of Chemistry an Physics (82nd Edition 2002).
- [20] E. Rutherford, *Phil. Mag.* **21** (1911) 669.
- [21] Nastasi M, J. W. Mayer, J. K. Hirvonen, *Ion Solid Interactions: Fundamentals and Applications*. New York, NY, USA. (1996)
- [22] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, J. P. Biersack, Nucl. Instr. Meth. B 268 (2010) 181-1823.
- [23] J. R. Tesmer, M. Nastasi, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. Pittsburgh, PA, USA. (1995)
- [24] K. Hagiwara, et. al., Phys. Rev. D 66 (2002) 1-33.
- [25] E. Bujdoso, et. al., Journ. Radioanal. Chem. 74 (1982) 197-238.
- [26] K. C. Chung, Introdução à Física Nuclear EDUERJ, Rio de Janeiro, RJ (2001).
- [27] G. R. Satchler, Direct Nuclear Reaction. Oxford University Press, Oxford, UK (1983).
- [28] Dados retirados do banco de dados do IBANDL, http://www-nds.iaea.org/ibandl/.
- [29] J. Demarche, G. Terwagne, Journ. Appl. Phys. 100 (2006).
- [30] D. Abriola, N. Barradas, et. al., Nucl. Instr. Meth. B 269 (2011) 2972-2978.
- [31] M. Kokkoris, et. al., Nucl. Instr. Meth. B 268 (2010) 3539-3545.
- [32] J. G. Jenkin, L. G. Earwaker, E. W. Titterton, Nucl. Phys. 50 (1964) 516-524.
- [33] M. Mayer, et. al., Nucl. Instr. Meth. B 143 (1998) 244-252.
- [34] R. A. Dayras, Z. E. Switowski, A. T. Trombello, Nucl. Phys. A 261 (1976) 365-372.
- [35] L. C. McIntyre Jr., et. al., Nucl. Instr. Meth. B 66 (1992) 221-225.
- [36] J. L-Ecuyer, et. al., Journ. Appl. Phys 47 (1976) 381-382.

- [37] J. B. Marion, F. C. Young, Nuclear Reaction Analysis North-Holland Publishing Co., Amsterdam, p. 142 (1968).
- [38] J. E. E. Baglin, et. al., Nucl. Instr. Meth. B 64 (1992) 469-474.
- [39] E. M. Santos, M. H. Tabacniks, Dimensionamento de arranjo experimental para medidas de Hidrogênio em filmes finos por espectroscopia de recuo frontal. XVII Cong. Bras. de Aplicações de Vácuo na Indústria e Ciência - XVII CBRAVIC e I Cong. Bras. de Metrologia - I CBMETRO 21 a 24 Julho de 1997, Petrópolis, RJ.
- [40] Geochemical Instrumentation and Analysis http://serc.carleton.edu/researche\_ducation/geochemshee Acessado em Março de 2013.
- [41] J. C. Vickerman, D. Briggs, ToF SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry, Surf. Spectra (2001).
- [42] A. Brown, D. Briggs and J. C. Vickerman, Handbook of Secondary Ion Mass Spectrometry, Johm Wiley & Sons, New York, NY (1989).
- [43] SurfaceSpectra Static SIMS library http://www.surfacespectra.com/simslibrary. Acessado em Agosto de 2012.
- [44] A. H. F. Muggleton, Journ. Phys. E 12 (1979) 780-807.
- [45] S. H. Maxmann, Nucl. Instr. Meth. 50 (1967) 53-60.
- [46] N. Ueta, W. G. P. Engel, J. J. Gomes Leandro, *Confeção de Alvos Nucleares* 2 ed., Departamento de Física Nuclear (Publicação Interna), IFUSP (2007).
- [47] M. Mayer, SIMNRA User's Guide, Tech. Rep. IPP 9/113, Max-Placnk-Institut fur Plasmaphysik, Garching, 1997.
- [48] D. A. Duarte, Crescimento de filmes finos cristalinos de Dióxido de Titânio por sistemas Magnetron Sputtering, Tese de Doutrado, ITA, São José dos Campos, SP, Brasil (2010).
- [49] V. Myrvagnes, Analyses and Characterization of Fossil Carbonaceus Materials for Silicon Production, Norwegian University of Science and Technology (2008) p. 1-9 ISBN: 978-82-471-6485-31983.
- [50] C. W. Magee, R. S. Hockett, et. al., Nucl. Instr. Meth. B 261 (2007) 594-599.

- [51] J. L. Duggan, et. al., Nucl. Instr. Meth. B 243 (2006) 205-210.
- [52] M. Suzuki, M. Tomita, A. Murakoshi, Nucl. Instr. Meth. B 190 (2002) 552-555.
- [53] M. Vollmer, J. D. Meyer, et. al., Nucl. Instr. Meth. B 113 (1996) 403-406.
- [54] M. Vollmer, J. D. Meyer, et. al., Nucl. Instr. Meth. B 117 (1996) 21-25.
- [55] O. Henriksen, et. al., Nucl. Instr. Meth. B 15 (1986) 356-360.
- [56] M. Oliphant and E. Rutherford, Proc. R. Soc. London A 141 (1933) 259-.
- [57] S. Stave, et. al., Phys. Lett. B 696 (2011) 26-29.
- [58] M. Kokkoris et al., *Nucl. Instr. Methods B* 268 (2010) 3539-, dados retirados do banco de dados do IBANDL, http://www-nds.iaea.org/ibandl/, acessado em outubro/2012.
- [59] M. Chiari, L. Giuntini, P. A. Mandò, N. Taccetti, *Nucl. Instr. Methods B* 184 (2001) 309-312, dados retirados do banco de dados do IBANDL, http://www-nds.iaea.org/ibandl/, acessado em outubro/2012.
- [60] D. S. Simons, R. G. Downing, et. al., Development of certified reference materials of ionimplanted dopants in silicon for calibration of secondary ion mass spectrometry, Jour. Vac. Sci. Technol. B 25 (2007) 1365-1375.