

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Felipe Ferreira Selau

**PODER DE FREAMENTO E DISPERSÃO DA PERDA DE ENERGIA
DE PRÓTONS EM FILMES FINOS DE PLATINA: A IMPORTÂNCIA
DO AGRUPAMENTO DE ELÉTRONS**

Porto Alegre, RS

2021

Felipe Ferreira Selau

**PODER DE FREAMENTO E DISPERSÃO DA PERDA DE ENERGIA
DE PRÓTONS EM FILMES FINOS DE PLATINA: A IMPORTÂNCIA
DO AGRUPAMENTO DE ELÉTRONS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Pedro L. Grande
Coorientador: Prof. Dr. Jonder Morais

Porto Alegre, RS
2021

Felipe Ferreira Selau

Poder de freamento e dispersão da perda de energia de prótons em filmes finos de platina: a importância do agrupamento de elétrons/ Felipe Ferreira Selau. – Porto Alegre, RS, 2021-

97p. : il. (color.) ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Pedro L. Grande

Coorientador: Prof. Dr. Jonder Morais

Doutorado Acadêmico – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física, 2021.

1. Poder de freamento. 2. Dispersão da perda de energia. 3. Efeito de agrupamento de elétrons. 4. Análise por feixe de íons. 5. *Medium-energy ion scattering*. I. Pedro L. Grande. II. Jonder Morais. III. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. IV. Instituto de Física.

Em memória de Élias Maria Selau.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que de uma forma ou outra participaram da construção deste trabalho. Agradeço, em particular:

- Aos meus orientadores, Prof. Dr. Pedro L. Grande e Prof. Dr. Jonder Moraes, pela atenção, auxílio e, principalmente, pelo conhecimento inestimável que me proporcionaram;
- Aos técnicos do Laboratório de Implantação Iônica Agostinho, Leandro, Édison, Kovalick e Miro pelas valiosas discussões sobre os procedimentos experimentais e ensinamentos sobre instrumentação do laboratório. Obrigado pela amizade e paciência com esse "meio técnico";
- *to Prof. Dr. Maarten Vos for the hard work on many collaborations and discussions about instrumentation and physics on Ion Implantation Laboratory at UFRGS;*
- *to Dr. René Heller for the attention and support during the MEIS measurements at Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf;*
- *to Dr. Daniel Primetzhof for the enlightening discussions;*
- A todos os professores com quem tive a oportunidade de aprender;
- Aos meus amigos, colegas e familiares que sempre acreditaram no meu potencial e estiveram presentes nos momentos de dificuldades;
- À Mariana, por sempre estar presente nos momentos bons e ruins. Obrigado pelo apoio, incentivo e por acreditar no meu potencial;
- À CNPq e CAPES pelo apoio financeiro¹;
- *RADIATE project for the financial support for MEIS measures carried out at Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf*².

¹ Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo 141833/2017-3, e pela Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES), código de financiamento 001.

² *Grant Agreement 824096 from the EU Research and Innovation program HORIZON 2020.*

"...as coisas que sabemos são uma parte mínima das que ignoramos"..."

Galileu Galilei,

Carta à senhora Cristina de Lorena (1615).

Tradução de Carlos A. R. do Nascimento, PUC-SP.

RESUMO

PODER DE FREAMENTO E DISPERSÃO DA PERDA DE ENERGIA DE PRÓTONS EM FILMES FINOS DE PLATINA: A IMPORTÂNCIA DO AGRUPAMENTO DE ELÉTRONS

AUTOR: Felipe Ferreira Selau

ORIENTADOR: Prof. Dr. Pedro L. Grande

COORIENTADOR: Prof. Dr. Jonder Morais

Neste trabalho foi determinado, por meio de medidas experimentais com a técnica *medium-energy ion scattering*, o poder de freamento e dispersão da perda de energia de prótons com energias intermediárias (60–250 keV) em filmes de Pt. Além disso, foi investigada a dispersão da perda de energia adicional de prótons com energias na faixa de baixas, médias e altas energias em materiais simples (C, Al, Si, Ni, Cu, Zn, Ge, Se, Pd, Ag, Sb, Pt, Au, Pb) com a finalidade de atualizar o ajuste realizado pela bem conhecida fórmula de Yang-O'Connor-Wang além de propor a interpretação física dessa equação. Os resultados para o poder de freamento do primeiro estudo concordam com medidas recentes (Primetzhofer *Phys. Rev. B* **86**, 094102 (2012) e Moro, Bauer e Primetzhofer *Phys. Rev. A* **102**, 022808 (2020)) e são bem descritos pelo modelo de gás de elétrons livres para projéteis de baixas energias. Já os resultados experimentais obtidos para dispersão da perda de energia de prótons em platina são fortemente subestimados pelas fórmulas bem estabelecidas na literatura por um fator dois. Alternativamente, foi proposto um modelo para a dispersão da perda de energia que leva em consideração o comportamento de um gás de elétrons não homogêneo, que foi baseado na função eletrônica de perda do material, juntamente com o efeito de agrupamento de elétrons. Esse modelo apresentou uma excelente concordância com os dados obtidos pelas análises de MEIS indicando que os valores elevados para a dispersão da perda de energia são devidos ao efeito de agrupamento de elétrons em um sistema eletrônico não homogêneo. Além disso, esse estudo mostra que efeitos não lineares são de menor importância para a dispersão da perda de energia. No segundo estudo foi refeito o ajuste da função ressonante deformada aos dados experimentais de dispersão da perda de energia que excedem o modelo proposto por Chu normalizados pelo valor do modelo de Bohr para a dispersão. Os ajustes foram comparados com cálculos de agrupamento de elétrons produzidos pelo programa CasP via correlação estatística. As análises mostraram que a função ajustada aos dados experimentais é fortemente correlacionada ao modelo teórico de agrupamento de elétrons, o que dá indícios de que a fórmula de Yang-O'Connor-Wang captou experimentalmente o efeito de agrupamento de elétrons da interação de prótons com a matéria.

Palavras-chave: Poder de freamento. Dispersão da perda de energia. Efeito de agrupamento de elétrons. Análise por feixe de íons. *Medium-energy ion scattering*.

ABSTRACT

STOPPING AND ENERGY-LOSS STRAGGLING OF PROTONS ON PLATINUM THIN FILMS: THE IMPORTANCE OF ELECTRON BUNCHING EFFECT

AUTHOR: Felipe Ferreira Selau

ADVISOR: Prof. Dr. Pedro L. Grande

CO-ADVISOR: Prof. Dr. Jonder Morais

In this work, the stopping power and energy-loss straggling of protons with medium energies (60–250 keV) in Pt films were determined by backscattering measurements with the medium-energy ion scattering technique. In addition, it was investigated the excess energy-loss straggling (low, medium and high energies) of protons in simple materials (C, Al, Si, Ni, Cu, Zn, Ge, Se, Pd, Ag, Sb, Pt, Au, Pb) present in the literature with the goal to update the fit formula made by the well-known Yang-O'Connor-Wang formula and to demonstrate the physical interpretation of this equation. The stopping power results of the first study agree with recent measures (Primetzhofer Phys. Rev. B **86**, 094102 (2012) and Moro, Bauer and Primetzhofer Phys. Rev. A **102**, 022808 (2020)) and are well described by the free electron gas model for low-energy projectiles. Nevertheless, the straggling results are strongly underestimated by well-established formulas up to a factor of two. Alternatively, a model has been proposed for the energy-loss straggling that takes into account the inhomogeneous electron-gas response, based on the electron-loss function of the material, along with bunching effects. This approach yields remarkable agreement with the experimental data, indicating that the observed enhancement in energy-loss straggling is due to bunching effects in an inhomogeneous electron system. Nonlinear effects are of minor importance for the energy-loss straggling. In the second study, the fit of the deformed resonant function was updated to the experimental data of energy-loss straggling that exceed the model proposed by Chu normalized by the value of the Bohr model for the straggling. The fits and the experimental data were compared with bunching effect calculations (produced by the CasP program) via statistical correlation. The analyzes showed that the function fitted to the experimental data is strongly correlated to the theoretical model of electron bunching and therefore the Yang-O'Connor-Wang formula experimentally captured the electron bunching effect.

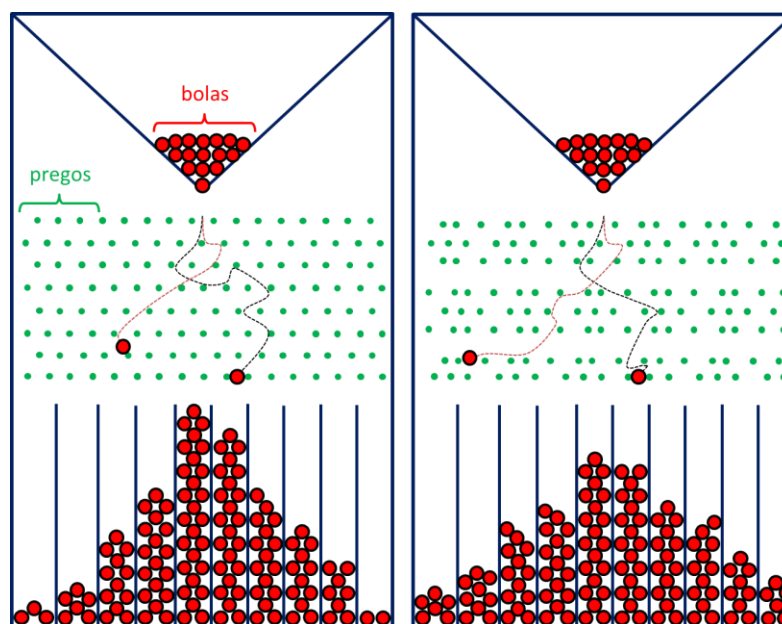
Keywords: Stopping power. Energy-loss straggling. Bunching effect. Ion beam analysis. Medium-energy ion scattering.

RESUMO SIMPLIFICADO ESTILO NOTA DE IMPRENSA

Importância da organização dos elétrons para a caracterização de materiais por feixes de prótons.

Pesquisadores da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em colaboração com pesquisadores da Alemanha e Austrália mostraram que o agrupamento dos elétrons na matéria tem influência significativa para a determinação das características dos materiais quando analisados por feixes de prótons.

Em aulas de física e química do ensino médio os estudantes são apresentados ao conceito de matéria e aos diferentes modelos de átomo desenvolvidos durante a história da ciência. Dentre eles está o famoso experimento de Ernest Rutherford (1871-1937) no qual uma folha de ouro (mais fina do que um fio de cabelo) foi bombardeada com partículas alfa (partículas carregadas positivamente que são constituídas de dois prótons e dois nêutrons). O arranjo experimental contava com uma tela fluorescente que circundava o alvo, no qual todas as partículas eram registradas, boa parte dessas atravessava a folha, mas algumas ricocheteavam. A ideia base desse experimento era a seguinte: se atirmos com uma metralhadora em uma caixa de papelão sem conhecermos o seu conteúdo, podemos supor as propriedades do seu interior de acordo com o que acontece com as balas que nela chegam. Caso as balas atravessassem a caixa, o seu conteúdo seria algo leve como algodão, porém se as balas ricocheteassem seria algo pesado como ferro. Se ambos os eventos acontecessem no mesmo experimento, o interior da caixa conteria uma mescla desses materiais. Com essa ideia simples Rutherford conseguiu mudar o modelo atômico em sua época. Nos dias atuais esse mesmo raciocínio é utilizado para determinar a composição de materiais (conteúdo da caixa), ao registrar a velocidade com que prótons (balas) ricocheteiam neles. Contudo, a precisão das informações obtidas depende dos possíveis valores de velocidade perdidos pelo próton ao ricochetear nos materiais e quanto esses valores podem variar dependendo da interação. Uma vez que as colisões dessas partículas dentro da matéria ocorrem de forma aleatória, assim como na tábua de Galton da figura ao lado (ou na parede do quadro *The wall*), existe uma distribuição em torno da posição média mais provável em que as bolas caem. Além disso, se a distribuição dos pregos (elétrons) na tábua de Galton (matéria) não for uniforme, a largura da distribuição das posições finais será alargada (distribuição das velocidades dos prótons que colidem com a matéria). No



presente trabalho, foi estudada a interação de prótons com a matéria. Primeiramente, foi determinado com experimentos (como o de Rutherford) o valor médio da energia perdida (associada à velocidade) por prótons em filmes finos de platina, bem como o quanto esse valor pode variar (distribuição da perda de energia) entorno do valor médio. Por fim, foi mostrado que o agrupamento dos elétrons na matéria adiciona um alargamento extra nos valores possíveis da energia perdida.

Felipe Ferreira Selau

 Orientador: Pedro L. Grande

 Coorientador: Jonder Morais

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Poder de freamento de prótons em platina disponível no endereço eletrônico da <i>International Atomic Energy Agency</i> (IAEA (1990)). Dados experimentais anteriores retirados de IAEA (1990) são representados por letras e a direita são indicadas as referencias que também são disponíveis no site da agência. A curva verde e a com traço e ponto azul correspondem aos valores do programa SRIM-2013 (ZIEGLER; ZIEGLER; BIRSACK, 2010; ZIEGLER, 2013) e ICRU49 (BERGER et al., 2016), respectivamente.	21
Figura 1.2 – Valores experimentais da dispersão da perda de energia adicional de prótons em alvos sólidos. Os símbolos correspondem aos dados experimentais coletados por Yang, O'Connor e Wang (1991) da literatura e a curva corresponde ao melhor ajuste da DRF aos dados experimentais.	22
Figura 2.1 – Exemplos de colisões da interação de íons com a matéria.	24
Figura 2.2 – Gráficos de $\frac{d\sigma}{dT}$ (a), $T \frac{d\sigma}{dT}$ (b) e $T^2 \frac{d\sigma}{dT}$ (c) em função da energia transferida T	25
Figura 2.3 – Modelo teórico de colisão elástica entre dois corpos esféricos.	26
Figura 2.4 – Curvas de fator cinemático como função de Θ para diferentes materiais quando interagem com íons de H^+ e He^+	27
Figura 2.5 – Simulações MEIS da interação de íons de H^+ (curva azul) e He^+ (curva laranja) com energia inicial de 100 keV com um filme fino de óxido de silício.	27
Figura 2.6 – Diagrama simplificado de um arranjo para medidas de retroespalhamento.	28
Figura 2.7 – Gráfico qualitativo dos poderes de freamento nuclear e eletrônico.	31
Figura 2.8 – Poder de freamento nuclear (a) e eletrônico (b) de prótons em Carbono, Platina, Óxido de Silício e Silício.	31
Figura 2.9 – Exemplo de (a) Medida de REELS feita com 40 keV de elétrons e (b) ELF da platina retirada da medida de REELS.	33
Figura 2.10–Representação do efeito da flutuação estatística em energia para um feixe monoenergético com energia E_0 atravessando um filme fino.	35
Figura 2.11–Representação do efeito da flutuação estatística em energia para um feixe monoenergético com energia E_0 atravessando gás de elétrons homogêneo e a flutuação adicional proveniente do agrupamento de elétrons (gás de elétrons não homogêneo).	38
Figura 2.12–Ilustração dos tipos de espalhamentos: único e múltiplo.	41
Figura 3.1 – Imagem de TEM da amostra A obtida por seção transversal no microscópio da JEOL 2010 que opera em 200 kV no CMM da UFRGS.	43

Figura 3.2 – Resultado de RBS (amostra A) obtido com feixe de 1.2 MeV de He ⁺ , incidência próxima a normal (efeitos de canalização foram minimizados) e detecção a 165 graus. Os círculos correspondem ao espectro obtido experimentalmente e a linha vermelha é a simulação realizada para a análise.	44
Figura 3.3 – Resultado da medida de XRR da amostra B. Os círculos correspondem a medida realizada com raios x provenientes de uma fonte de cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) pelo equipamento D8-Bruker do LCN da UFRGS.	45
Figura 3.4 – Resultado de RBS (amostra B) obtido com feixe de 1.2 MeV de He ⁺ , incidência próxima a normal (efeitos de canalização foram minimizados) e detecção a 165 graus. Os círculos correspondem ao espectro obtido experimentalmente e a linha vermelha é a simulação realizada para a análise.	46
Figura 3.5 – Diagrama ilustrativo do sistema de detecção de íons retroespalhados pela técnica MEIS.	46
Figura 3.6 – Espectros 2D MEIS (a) experimental e (b) simulado para 250 keV de H ⁺ com incidência normal a amostra A. As cores representam a intensidade de íons retroespalhados em escala logarítmica.	47
Figura 3.7 – Espectros MEIS para amostra A feito com feixe de 250 keV de H ⁺ integrado nas seguintes regiões angulares: 110 graus (108–112 graus); 120 graus (118–122 graus); 130 graus (128–132 graus).	48
Figura 3.8 – Ilustração das direções de retroespalhamentos 110,120 e 130 graus.	48
Figura 3.9 – Espectros MEIS medidos na UFRGS para dois cortes angulares (110 e 130 graus) obtidos com as energias de (a) 60 e (b) 250 keV de prótons. Os círculos pretos representam os dados experimentais para a amostra A e as curvas são as simulações que melhor ajustam os dados. As simulações foram feitas com o programa <i>PowerMEIS-3</i> com (curva vermelha) e sem (curva tracejada azul) espalhamentos múltiplos.	49
Figura 3.10–Poder de freamento de prótons em platina. Dados experimentais anteriores retirados de IAEA (1990) são representados por letras (A – (KRIST; MERTENS, 1983a), B – (KRIST; MERTENS, 1983b), C – (SIROTININ et al., 1984), J – (PRIMETZHOFFER, 2012), K – (GOEBL; ROTH; BAUER, 2013), L – (CELEDÓN et al., 2015) and M – (MORO; BAUER; PRIMETZHOFFER, 2020)). Os símbolos correspondem aos resultados obtidos por simulações do tipo Monte Carlo completa. As curvas com traço e ponto azul e amarela correspondem aos valores do ICRU49 (BERGER et al., 2016) e cálculos TCS utilizando o potencial DFT (PRIMETZHOFFER, 2012), respectivamente. A curva preta foi gerada pelo modelo TCS-Penn (SELAU et al., 2020) e a curva verde pelo programa SRIM-2013 (ZIEGLER; ZIEGLER; BIRSACK, 2010; ZIEGLER, 2013). No <i>inset</i> está o mesmo gráfico para a região de menor energia (0–18.5 keV).	50

Figura 3.11–Dispersão da perda de energia de H ⁺ em Pt como função da energia (60–250 keV) dividido pelo valor fornecido pelo modelo de Bohr de $\delta\Omega_B^2 = 2.03 \times 10^{-11} \text{ eV}^2\text{cm}^2$. Os símbolos correspondem aos resultados para as amostras A (pontos azuis) e B (círculos vermelhos). As curvas verde e azul correspondem aos valores gerados pelo modelo TCS-Penn e os mesmos valores somados ao efeito do agrupamento de elétrons (<i>Bunching</i>), respectivamente (os valores calculados para o modelo TCS-Penn chegam a 67% dos valores experimentais em 100 keV/uma). A curva laranja pontilhada com traço é o modelo TCS-Penn com $Z_1 = 0.1$. As curvas tracejadas correspondem aos valores de <i>straggling</i> obtidos pelos modelos de Chu (vermelha), Lindhard (preta) e YOW (cinza).	52
Figura 4.1 – Valores de dispersão da perda de energia de prótons em compostos elementares subtraídos do valor calculado por Chu e normalizados pelo <i>straggling</i> de Bohr. Os símbolos são dados experimentais coletados da literatura (YANG; O’CONNOR; WANG, 1991; SELAU et al., 2020; KONAC et al., 1998; ANDERSEN et al., 2002; ECKARDT; LANTSCHNER, 2001; MØLLER et al., 2008; ECKARDT, 1978). As curvas vermelhas tracejadas são os resultados obtidos via CasP 6.0 para cada elemento. As curvas pretas tracejada com pontos e azuis são os ajustes obtidos pelas Eq. 2.38 e 2.39 com os parâmetros informados na Tab. 2.	57
Figura 4.2 – Os símbolos vazados são os dados experimentais expostos na Figura 4.1. As curvas preta tracejada, azul tracejada com ponto e vermelha são ajustes da DRF utilizando os parâmetros da Tab. 2.	58
Figura 4.3 – Fórmula empírica para alvos sólidos e gasosos (gases nobres) obtidos por YOW (YANG; O’CONNOR; WANG, 1991) para a dispersão da perda de energia adicional comparada com as curvas teóricas do agrupamentos de elétrons obtidas pelo programa CasP 6.0 (utilizando os mesmos elementos utilizados por Yang, O’Connor e Wang (1991))). As curvas são os ajustes da DRF utilizando os parâmetros da Tab. 2.	59
Figura 4.4 – Matrizes de correlação obtidas por: (a) Coeficiente de correlação de Pearson Eq. (4.1) e (b) Coeficiente de correlação por ranqueamento de Spearman Eq. (4.2).	60
Figura 4.5 – Matrizes de correlação de Pearson obtidas pela Eq. (4.1) utilizando o mesmo intervalo de energias de cada dado experimental para cada elemento.	61
Figura 4.6 – Matrizes de correlação por ranqueamento de Spearman obtidos pela Eq. (4.2) para o mesmo intervalo de energias presentes nos dados experimentais para cada elemento.	62

Figura 5.1 – Simulações de MEIS para prótons (150 keV) interagindo com NPs de Pt. Os pontos e triângulos correspondem as simulações produzidas com o <i>stopping power</i> medido no estudo de filmes de Pt (Estudo I). Já os valores de dispersão da perda de energia utilizados foram o obtido no Estudo I (pontos azuis) e o calculado segundo a DRF(atualizado) do estudo teórico (Estudo II - triângulos verdes). As curvas vermelhas correspondem a simulação com os valores de poder de freamento dado pelo programa SRIM-2013 e dispersão da perda de energia do modelo de Chu.	64
Figura 5.2 – Simulações de MEIS para prótons (150 keV) interagindo com NPs de Pt. Os símbolos correspondem as simulações de NPs com raio de 2.5 nm e valores de <i>stopping</i> e <i>stragglng</i> obtidos nos Cap. 3 e 4 (Estudo I e II). As linhas vermelhas correspondem as simulações que melhor ajustam os símbolos. . .	65
Figura 5.3 – Simulações de MEIS para prótons (150 keV) interagindo com NPs de Pt. Os símbolos correspondem as simulações de NPs com raio de 2.5 nm e valores de <i>stopping</i> e <i>stragglng</i> obtidos nos Cap. 3 e 4. As linhas vermelha e roxa correspondem as simulações que melhor ajustam os símbolos utilizando o valor de poder de freamento obtido experimentalmente no Capítulo 3, o valor da dispersão da perda de energia dada pelo modelo de Chu e diferentes perfis de tamanhos para as NPs.	66
Figura 5.4 – Distribuições de tamanhos utilizados para o ajuste exibido na Fig. 5.3. O eixo vertical corresponde ao fração ocupada por cada tamanho (Raio) de NPs. . .	67
Figura 5.5 – Dispersão da perda de energia de prótons em Pt. Os pontos correspondem aos valores obtidos experimentalmente no estudo de perda de energia de prótons em filmes finos de platina. As curvas verde e vermelha correspondem aos modelos TCS-Penn e o mesmo modelo acrescido do efeito do agrupamento de elétrons, respectivamente. As linhas tracejadas são ajustes da DRF aos dados experimentais de prótons em elementos simples, sendo que a cinza corresponde ao ajuste obtido por Yang, O’Connor e Wang (1991) e as demais foram apresentados no Cap. 3.	67
Figura B.1 – Dispersão da perda de energia de íons H ⁺ em Pt calculadas pelo modelo TCS-Penn. As curvas vermelha e verde correspondem aos valores sem e com a correção pelo princípio de Pauli, respectivamente.	72
Figura B.2 – Ilustração dos sistemas de referência utilizados na correção dada pelo princípio de Pauli.	73
Figura C.1 – Equipamento para experimentos com a técnica de MEIS do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.	74
Figura C.2 – Sistema de detecção de íons para experimentos com a técnica de MEIS do LII da UFRGS.	75

Figura D.1 – Espectros de MEIS da amostra B para os ângulos de retroespalhamento de 107, 118 e 128 graus) adquiridos com as seguintes energias: (a) 60 keV, (b) 90 keV e (c) 120 keV. Os círculos pretos são os dados experimentais e as linhas vermelhas são as simulações do tipo MC completas obtidas com o programa <i>PowerMEIS-3</i>	77
Figura D.2 – Espectros de MEIS da amostra A para os ângulos de retroespalhamento 110, 120 e 130 graus, medidos com as seguintes energias: (a) 60 keV, (b) 80 keV, (c) 100 keV, (d) 120 keV e (e) 140 keV. Os círculos pretos são os dados experimentais e as linhas vermelhas são as simulações do tipo MC completas obtidas com o programa <i>PowerMEIS-3</i>	79
Figura D.3 – Espectros de MEIS da amostra A para os ângulos de retroespalhamento 110, 120 e 130 graus, medidos com as seguintes energias: (a) 150 keV, (b) 160 keV, (c) 180 keV, (d) 200 keV e (e) 250 keV.	80
Figura E.1 – Taxa de conversão do NO em N ₂ e O ₂ em função do tempo.	82
Figura E.2 – Espectros de RBS das amostras produzidas com o regime de deposição denominado PtPd-3 medidos com feixe de He ⁺ 1.2 MeV . Os círculos pretos correspondem a primeira medida realizada sobre a respectiva amostra e os pontos azuis correspondem a uma segunda medida realizada nas amostras a e d.	84
Figura E.3 – Espectros 2D MEIS da amostra PtPd-3d medidos com feixe de He ⁺ 200 keV: (a) varredura longa (VL) e (b) sinais metálicos (SM). As cores representam a intensidade de íons retroespalhados em unidades arbitrárias.	85
Figura E.4 – Espectros MEIS medidos com feixe de He ⁺ 200 keV sobre a amostra PtPd-3d. Os ângulos de retroespalhamento utilizados nos cortes foram de 110, 120 e 130 graus. Os círculos e pontos correspondem respectivamente aos dados experimentais da varredura longa (VL) e da região dos sinais metálicos (SM) com E_{bin} de 0.1 keV.	86
Figura E.5 – A mesma que da Figura E.4 com E_{bin} de 0.5 keV.	87
Figura E.6 – Remoção de <i>background</i> dos cortes angulares apresentados na Figura E.5. A linha preta tracejada serve como um guia visual da posição zero do eixo y dos gráficos.	88
Figura E.7 – Simulações MEIS realizadas com o programa <i>PowerMEIS</i> utilizando-se diferentes modelos de nanopartículas. Os modelos possuem a mesma quantidade de átomos de Pt e Pd que são redistribuídos em cada modelo de acordo com a estrutura.	88

Figura E.8 – Espectros MEIS (a) varredura longa e (b) sinais metálicos medidos com feixe de He^+ 200 keV da amostra PtPd-3d. Os círculos e pontos correspondem respectivamente aos dados experimentais com E_{bin} de 0.5 keV. A linha vermelha corresponde à simulação obtida para cada ângulo de retroespalhamento utilizando o modelo de NPs inserida na figura. A linha preta tracejada serve como um guia visual da posição zero do eixo y dos gráficos. 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros utilizados por Yang, O'Connor e Wang (1991) nas Eq. (2.38) e (2.39) para dispersão da perda de energia de prótons em alvos sólidos e gasosos.	37
Tabela 2 – Parâmetros utilizados nas Eq. (2.38) e (2.39) para dispersão da perda de energia de prótons em alvos sólidos e gasosos.	56
Tabela 3 – Regimes de deposição das amostras de NPs.	83
Tabela 4 – Condições para aquisição dos espectros de MEIS das NPs.	85

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	INTERAÇÃO DE ÍONS COM A MATÉRIA	24
2.1	Fator cinemático	25
2.2	Seção de choque de espalhamento	28
2.3	Poder de freamento e perda de energia	29
2.4	Dispersão da perda de energia	34
2.4.1	Agrupamento de elétrons	37
2.5	Neutralização	39
2.6	Espalhamentos múltiplos	40
3	PODER DE FREAMENTO E <i>STRAGGLING</i> DE H^+ EM PT	42
3.1	Materiais e métodos	42
3.1.1	Amostras	42
3.1.1.1	Amostra A	43
3.1.1.2	Amostra B	44
3.1.2	Experimentos e análise de dados	45
3.2	Resultados e discussões	49
4	<i>STRAGGLING</i> ADICIONAL DE H^+ EM SÓLIDOS ELEMENTARES: AGRUPAMENTO DE ELÉTRONS	54
4.1	Materiais e métodos	54
4.1.1	Coleta de dados	54
4.1.2	Correlação estatística	54
4.2	Resultados e discussões	55
4.2.1	Medidas de <i>stragglings</i> adicional e cálculos de agrupamento de elétrons	55
4.2.2	Correlação estatística	59
5	EFEITOS DO <i>STOPPING</i> E <i>STRAGGLING</i> NA CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS	63
5.1	Materiais e métodos	63
5.2	Resultados e discussões	64
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	68
A	TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS E ARTIGOS	70
A.1	Apresentação de trabalho em congressos científicos	70

A.2	Artigos publicados em periódicos	70
B	PRINCÍPIO DE PAULI	72
C	EQUIPAMENTO PARA MEDIDAS DE MEIS - LII-UFRGS	74
D	RESULTADOS DE MEIS AMOSTRA A E B	77
E	CARACTERIZAÇÃO DE NPS OXIDADAS	81
E.1	Introdução	81
E.2	Deposição das NPs	82
E.3	Caracterização das NPs - MEIS	85
E.4	Considerações finais	89
	REFERÊNCIAS	91

1 INTRODUÇÃO

Em 1911 Rutherford publica o primeiro trabalho envolvendo o retroespalhamento de partículas α em alvos pesados (RUTHERFORD, 1911). Esse trabalho teve um grande impacto na comunidade científica da época, visto que o experimento desenvolvido permitiu resignificar o modelo vigente para a estrutura do átomo. Algumas décadas depois com o desenvolvimento de aceleradores na faixa de 1–3 MeV para estudos de física nuclear, principalmente no período posterior à Segunda Guerra Mundial, as caracterizações de materiais por feixes de íons se tornaram possíveis. Contudo, nesse período, tais experimentos eram realizados nos intervalos dos estudos nucleares. Esse cenário começou a mudar por volta de 1960, com o desenvolvimento de detectores de estado sólido, que proporcionaram uma boa resolução ($\Delta E \approx 15$ keV) para os estudos de materiais. Foi então que a espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS do inglês *Rutherford backscattering spectrometry*) nos moldes em que são utilizados até os dias atuais aliada à modificação de materiais por implantação iônica obteve destaque (CHU; MAYER; NICOLET, 1978). Já em 1980, a caracterização de materiais por feixe de íons retroespalhados ganhou uma nova ferramenta de análise com o desenvolvimento do primeiro sistema MEIS (do inglês *Medium-Energy Ion Scattering*), que utilizava um detector do tipo eletrostático chamado TEA (*toroidal electrostatic energy analyzer*). Esse novo sistema desenvolvido por *FOM Institute for Atomic and Molecular Physics* (VEEN, 1985) para estudos de cristalografia de superfícies e interfaces permitiu um aprimoramento na resolução (~ 350 eV para um feixe de 100 keV) dos experimentos com retroespalhamento de íons. Desde então, essa técnica vem sendo aplicada com sucesso em análises de superfícies e interfaces, determinação de estruturas e acompanhamento do crescimento de filmes finos (MOON, 2020). Além do TEA também foram desenvolvidos para técnica MEIS detectores do tipo magnético (HRBS do inglês *high-resolution RBS*) (KIMURA et al., 2004) e de tempo de voo (TOF-MEIS do inglês *time-of-flight MEIS*) (LINNARSSON et al., 2012). Independentemente dos tipos de seleção, os sistemas supracitados utilizam para diferenciar os íons retroespalhados tanto em energia como em ângulo de retroespalhamento um detector sensível a posição (PSD do inglês *position-sensitive detector*) (MOON, 2020). Em contrapartida, com o aprimoramento da resolução em energia proporcionada pela técnica MEIS, os experimentos de retroespalhamento se tornaram mais dependentes de uma acurada determinação do poder de freamento e dispersão da perda de energia. É verdade que experimentos com a técnica RBS também requerem essas duas informações, contudo para a faixa de energia que ela trabalha os modelos são mais acurados e precisos. A seguir serão apresentados esses dois conceitos, os quais serão alvo dos estudos contidos nesse trabalho.

O poder de freamento eletrônico é uma quantidade fundamental que descreve a interação do íon que atravessa a matéria. Ele é um parâmetro chave em um amplo espectro de aplicações, desde a análise por feixes de íons (TESMER; NASTASI, 1995) até a terapia com *hadrons* (NEUHAUSER; ZHANG, 2015). Para todas as aplicações se faz necessário o conhecimento

preciso da perda de energia média por distância percorrida pelo íon e sua correspondente variância (dispersão da perda de energia). A dispersão da perda de energia é uma quantidade básica, que quantifica as flutuações de perda de energia de íons desacelerando na matéria (SIGMUND, 2006; SIGMUND, 2014). Tipicamente, a variância e a média da perda de energia são proporcionais ao comprimento do caminho percorrido pelo íon e, portanto, o efeito das flutuações da perda da energia é mais importante para curtas distâncias percorridas e energias de projéteis na faixa de baixas e médias energias. Contudo, no caso de íons propagando-se na matéria com velocidades da ordem da velocidade de Bohr (por volta de $c/137$), os modelos existentes não são acurados o suficiente para atender às diferentes aplicações. Isto é particularmente verdade para a flutuação da perda de energia usada nas análises da técnica MEIS, onde este parâmetro é importante na interpretação dos espectros de filmes finos (WOODRUFF et al., 2001; DEMKOV; NAVROTSKY, 2005) e para a determinação da composição de nanoestruturas compostas por metais pesados (SANCHEZ et al., 2015; PAES et al., 2017). Em muitos casos, os grupos experimentais tiveram que usar valores empíricos do *straggling* eletrônico obtidos a partir de um melhor ajuste dos resultados experimentais fornecidos pela fórmula de Yang, O'Connor e Wang (1991) (YOW). Esses valores empíricos podem exceder em grande parte os resultados obtidos pelas fórmulas teóricas padrões e a física envolvida nesse excesso foi superficialmente discutida. Além disso, metais como a platina (Pt) possuem poucas e contraditórias aferições do poder de freamento de íons com energias intermediárias como pode ser visto na Figura 1.1. Na figura também são exibidas as curvas correspondentes aos resultados apresentados no *Report 49* do periódico da Comissão Internacional de Unidades e Medidas de Radiação (ICRU do inglês *International Commission on Radiation Units and Measurements*) e SRIM-2013 (ZIEGLER; ZIEGLER; BIRSACK, 2010; ZIEGLER, 2013) para o caso da interação de prótons com Pt. Este metal é um dos mais relevantes dentre os metais de transição para catálise heterogênea, onde é mais utilizado em estruturas nanométricas. Por exemplo, ele é um catalisador para a conversão de gases do tipo NO_x , um dos principais poluentes do ar (IMANAKA; MASUI, 2012), em N_2 e O_2 (ROY; HEGDE; MADRAS, 2009).

No presente trabalho foram investigados o poder de freamento e a dispersão da perda de energia de prótons na matéria por meio de dois estudos. No primeiro, foram produzidas duas amostras de filmes finos de Pt previamente caracterizados pelas técnicas: RBS, Refletometria de Raio X (XRR do inglês *X-Ray Reflectivity*) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM do inglês *Transmission Electron Microscopy*). Posteriormente as amostras foram submetidas a sucessivas medidas com técnica MEIS convencional utilizando-se feixe de H^+ com energias entre 60 e 250 keV. Para análise dos espectros gerados foi utilizado o programa *PowerMEIS-3* (SORTICA et al., 2009; MARMITT, 2015; MARMITT, 2017) com os valores de espessura e densidade obtidos na caracterização prévia dos filmes como dados de entrada. Esse programa possui dois algoritmos para simular a interação dos íons com a matéria: o *v-shape* que considera somente uma interação com grande ângulo de espalhamento entre os íons e os átomos da amostra; e o *full MC* que se baseia em simulações do tipo Monte Carlo completas. Com os valores de

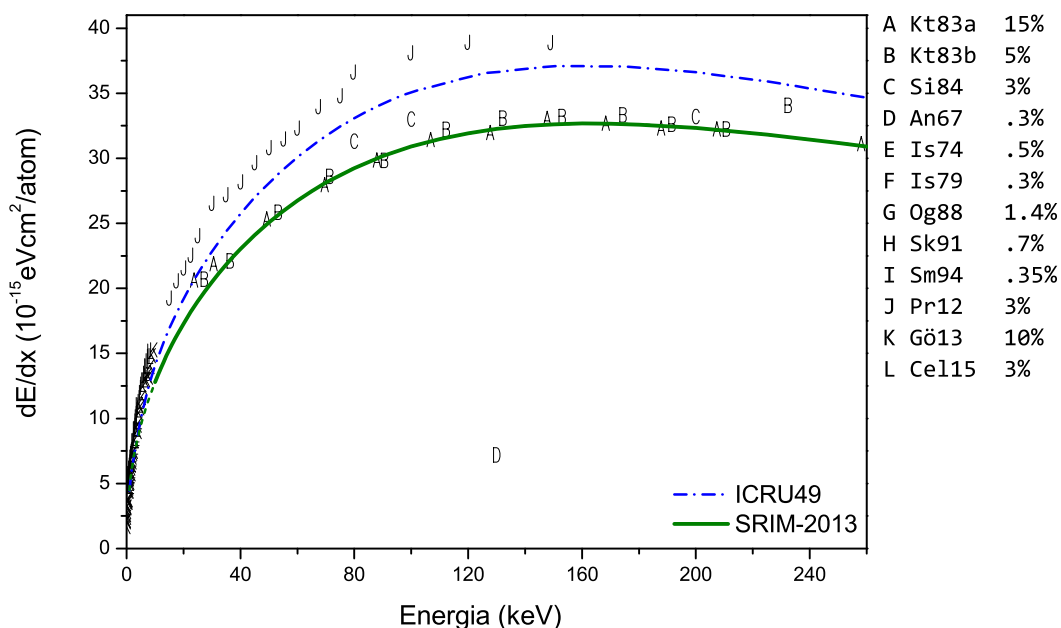


Figura 1.1 – Poder de freamento de prótons em platina. Dados experimentais anteriores retirados de IAEA (1990) são representados por letras e à direita são indicadas as referências que também são disponíveis no site da agência. A curva verde e a com traço e ponto azul correspondem aos valores do programa SRIM-2013 (ZIEGLER; ZIEGLER; BIRSACK, 2010; ZIEGLER, 2013) e ICRU49 (BERGER et al., 2016), respectivamente (Adaptada de (IAEA, 1990) versão de 2018).

espessura e densidade fixos foram variadas as correções do poder de freamento (correção aplicada aos valores disponíveis no programa SRIM-2013 (ZIEGLER; ZIEGLER; BIRSACK, 2010; ZIEGLER, 2013)) e da dispersão da perda de energia (correção aplicada aos valores provenientes da fórmula de Chu (CHU, 1976; YANG; O'CONNOR; WANG, 1991)). Os resultados obtidos foram comparados aos dados experimentais e modelos presentes na literatura. Além disso, nesse estudo foi proposta a utilização do modelo TCS-Penn (VOS; GRANDE, 2019) para cálculos de dispersão da perda de energia bem como a inclusão de efeitos de agrupamento de elétrons (tradução livre de *electron bunching effect*) para o caso da interação de prótons com alvos de platina.

No segundo estudo foi proposto que a dispersão da perda de energia adicional predita pela fórmula de Yang, O'Connor e Wang (1991) (YOW) para prótons tem origem na distribuição espacial dos elétrons em cada átomo, o supracitado agrupamento de elétrons (BESENBACHER; ANDERSEN; BONDERUP, 1980; SIGMUND; SCHINNER, 2010; SELAU et al., 2020). Esse efeito pode ser entendido como uma rugosidade intrínseca do alvo e pode ser obtido a partir do poder de freamento dependente do parâmetro de impacto (SIGMUND; SCHINNER, 2010). Primeiramente, foram coletados os dados experimentais para o *straggling* adicional utilizados no

trabalho de YOW (os quais podem ser vistos na figura original do trabalho de [Yang, O'Connor e Wang \(1991\)](#) que é exibida na Figura 1.2) e as medidas subsequentes presentes na literatura. Sobre os novos dados foram tomadas os mesmos procedimentos adotados por YOW na obtenção da dispersão da perda de energia adicional, ou seja, o valor correspondente do *stragglings* de Chu ([CHU, 1976](#); [YANG; O'CONNOR; WANG, 1991](#)) foi subtraído de todos os dados de dispersão da perda de energia, que em seguida, foram divididos pelo *stragglings* de Bohr ([BOHR, 1948](#)). Na sequência, foi ajustada a função ressonante deformada DRF (do inglês *deformed resonant function*) aos valores experimentais de *stragglings* adicional de H^+ em sólidos. Adicionalmente, foram geradas as curvas de agrupamento de elétrons utilizando o programa CasP 6.0 para os mesmos elementos e intervalos de energias dos dados experimentais coletados e sobre elas também foi ajustada a mesma DRF de forma a obter uma única curva teórica para esse efeito. Por fim, todos os dados experimentais e curvas ajustadas foram comparadas por meio de cálculos de correlações estatística.

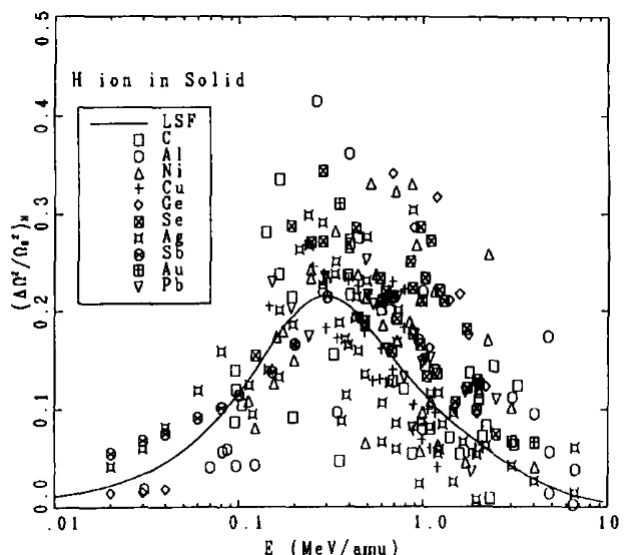


Figura 1.2 – Valores experimentais da dispersão da perda de energia adicional de prótons em alvos sólidos. Os símbolos correspondem aos dados experimentais coletados por [Yang, O'Connor e Wang \(1991\)](#) da literatura e a curva corresponde ao melhor ajuste da DRF aos dados experimentais (retirada de ([YANG; O'CONNOR; WANG, 1991](#))).

Na sequência, serão apresentados, no Capítulo 2, a fundamentação teórica sobre a interação de íons com a matéria partindo da estatística de colisões de partículas carregadas, seguida pelos principais conceitos envolvidos no retroespalhamento de íons e alguns exemplos de seus efeitos em espectros. No Capítulo 3 serão descritos os procedimentos experimentais para a construção e caracterização das amostras de filmes finos de Platina (Pt). Além disso, serão apresentados os sistemas MEIS utilizados na aquisição dos dados e os procedimentos de análise dos espectros gerados para a obtenção do poder de freamento e dispersão da perda de energia de prótons em Pt. No Capítulo 4 serão relatados os procedimentos de coleta e metodologias para a comparação do *stragglings* adicional, primeiramente identificado por [Yang, O'Connor e Wang](#)

(1991), com o efeito de agrupamento de elétrons calculados pelo programa CasP 6.0. Além disso, nos Capítulos 3 e 4 são apresentados os resultados e discussões de cada um dos estudos. No Capítulo 5 serão apresentados os efeitos dos valores do poder de freamento e dispersão da perda de energia na caracterização de nanopartículas de Pt. Nas considerações finais (Capítulo 6), serão sintetizadas as principais evidências levantadas pelos estudos e as perspectivas futuras geradas por eles. Por fim, nos Apêndices serão apresentados: A - os trabalhos apresentados em eventos e publicações durante o doutorado; B - as principais características do princípio de Pauli utilizado nos estudos; C - os detalhes do equipamento MEIS do LII da UFRGS e os procedimentos adotados nas medidas com essa técnica; D - os espectros de MEIS para todas as energias e ângulos referente ao estudo apresentado no Capítulo 3 bem como as simulações produzidas com o código *PowerMEIS-3*; E - as primeiras etapas alcançadas no estudo de caracterização de nanopartículas de PtPd oxidadas.¹

¹ O ponto final (.) foi utilizado como divisor decimal ao longo de todo o trabalho.

2 INTERAÇÃO DE ÍONS COM A MATÉRIA

O íon ao atravessar a matéria tem sua velocidade reduzida em um processo de perda de energia que é um fenômeno puramente estatístico. Duas partículas que transpõe um material em tempos distintos não sofrem a mesma sequência de colisões. Mesmo que imaginemos um caso ideal, com feixe monoenergético e colimado incidindo em um material perfeitamente homogêneo sem rugosidade, é altamente improvável que duas partículas sofram as mesmas colisões. Assim que os íons interagem com o alvo suas propriedades como energia, direção de movimento, carga e grau interno de excitação sofrem mudanças. Além dessas propriedades outras como excitação, ionização e realocação dos átomos do alvo também mudam no processo. Portanto, qualquer quantidade a ser medida irá apresentar flutuações, que por serem intrínsecas à interação do íon com o alvo, não se anulam devido ao grande número de partículas em um feixe. Na Figura 2.1 são apresentados alguns exemplos da interação de íons com os átomos constituintes de uma amostra de espessura Δx . Na trajetória um, o íon colide quatro vezes enquanto que nas trajetórias dois e três ocorre apenas uma única colisão. A flutuação no número de colisões é uma das fontes de flutuação, assim como a flutuação do parâmetro de impacto b (distância entre o centro do átomo alvo e a direção de deslocamento do íon). Mesmo que o número de colisões da primeira trajetória seja maior não implica que a partícula será mais defletida, ou que ela perderá mais energia. Uma única colisão violenta (*hard/close*) como no caso número três pode afetar mais a trajetória do que dezenas de colisões suaves (*soft/distant*) como no caso dois. Por fim, ainda existe a flutuação intrínseca, ou seja, mesmo para uma dada colisão com um único parâmetro de impacto b e estado de carga, existirá um espectro de excitações eletrônicas, cada uma, com um peso determinado pela mecânica quântica.

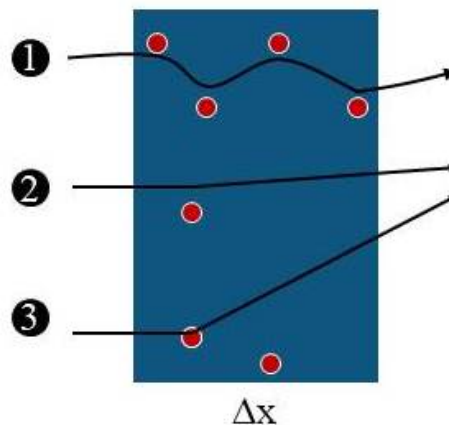


Figura 2.1 – Exemplos de colisões da interação de íons com a matéria (Adaptada de (SIGMUND, 2014)).

Dessa maneira o processo de perda de energia de íons com a matéria é abordado na literatura (SIGMUND, 2006; SIGMUND, 2014) por meio de conceitos estatísticos de probabili-

dade de perda de energia. Portanto, sua fundamentação estatística é baseada na seção de choque diferencial $d\sigma$ e na energia transferida T como mostram as seguintes relações:

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{dT} dT, \quad (2.1)$$

$$S = \int T \frac{d\sigma}{dT} dT, \quad (2.2)$$

$$W^2 = \int T^2 \frac{d\sigma}{dT} dT, \quad (2.3)$$

onde σ é a seção de choque total de perda de energia, $\frac{d\sigma}{dT}$ a seção de choque de perda de energia, S a seção de choque de freamento e W^2 a seção de choque da dispersão da perda de energia (SIGMUND, 2006). Na Figura 2.2 são exibidos três gráficos que mostram o comportamento geral de $\frac{d\sigma}{dT}$, $T \frac{d\sigma}{dT}$ e $T^2 \frac{d\sigma}{dT}$ em função da energia transferida T , sendo assinaladas as regiões dominadas pelas colisões suaves (menores valores de T) e colisões violentas (maiores valores de T). Com base nas curvas apresentadas na figura e nas integrais presentes nas Equações 2.1, 2.2 e 2.3 pode-se inferir a relevância dos tipos de colisões (suaves/violentas) no cálculo de cada seção de choque. Dessa forma conclui-se que a energia transferida por colisões suaves tem maior influência na seção de choque total de perda de energia, ao contrário do caso da seção de choque da dispersão da perda de energia (Fig. 2.2 (c)) onde as colisões violentas tem maior contribuição. Já para a seção de choque de freamento ambas as regiões são significativas.

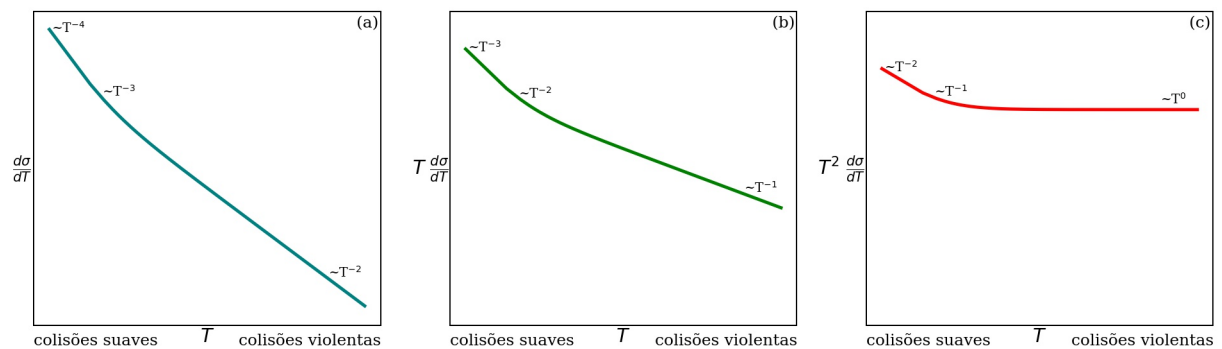


Figura 2.2 – Gráficos de $\frac{d\sigma}{dT}$ (a), $T \frac{d\sigma}{dT}$ (b) e $T^2 \frac{d\sigma}{dT}$ (c) em função da energia transferida T .

Nas próximas seções, serão apresentados esses e outros dos principais conceitos para a interação de íons com a matéria, que possibilitam a utilização de feixes de íons na caracterização de materiais.

2.1 FATOR CINEMÁTICO

As técnicas de RBS e MEIS valem-se da interação de íons leves (tipicamente H^+ e He^+) com os átomos constituintes das amostras como é exemplificado na Figura 2.3. Nela são

representadas duas esferas de massas M_1 (projétil) e M_2 (alvo), sendo que $M_1 < M_2$. O projétil aproxima-se com uma velocidade v_0 e energia E_0 do alvo (inicialmente em repouso) e nele colide. Nessa interação o projétil (íon) pode sofrer espalhamento e consequentemente transferir energia para o alvo (átomo da amostra), ou seja, a partícula incidente perde energia na colisão (CHU; MAYER; NICOLET, 1978). Na figura, o projétil é retroespalhado em um ângulo Θ com

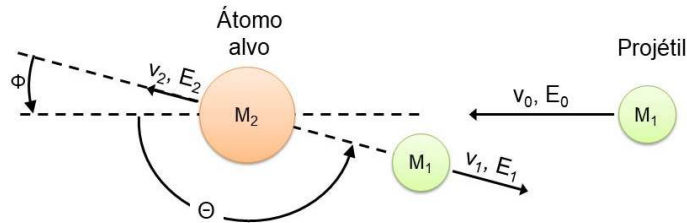


Figura 2.3 – Modelo teórico de colisão elástica entre dois corpos esféricos (Adaptada de (CHU; MAYER; NICOLET, 1978)).

energia E_1 após colidir com o alvo, que por sua vez, recua com velocidade v_2 e energia E_2 . A razão entre a energia de retroespalhamento e a energia inicial do projétil fornece o chamado fator cinemático (K_2), o qual representa a quantidade de energia transferida ao alvo na colisão:

$$K_2 \equiv \frac{E_1}{E_0} \quad (2.4)$$

Para uma colisão elástica pode-se utilizar as conservações de energia e momento para calcular o fator cinemático em função das massas e do ângulo de espalhamento (Θ) no referencial do laboratório. Através desses princípios obtém-se a seguinte expressão:

$$K_2(\Theta, M_1, M_2) = \left(\frac{M_1 \cos \Theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \Theta}}{M_2 + M_1} \right)^2. \quad (2.5)$$

Uma vez que a massa e a energia do íon incidente sejam conhecidas, bem como o ângulo de espalhamento e a energia do íon após colidir pode-se determinar a massa do alvo M_2 . Dessa forma o fator cinemático é tido como o identificador dos elementos que constituem uma amostra em experimentos de RBS e MEIS. Na Figura 2.4 são mostradas curvas de fator cinemático (utilizando a Eq. 2.5) para alguns elementos em função do ângulo de retroespalhamento. A direita está o caso para um feixe de H^+ e a esquerda o correspondente ao feixe de He^+ . Os gráficos mostram a diferença causada pela alteração da massa M_2 , uma vez que todos os demais valores utilizados para a sua construção foram os mesmos para ambos. Além disso, a figura mostra que a alteração do íon modifica o espaçamento entre as curvas de fator cinemático. Inclusive, pode ser visto que o espaçamento entre curvas dos isótopos do Si é mais evidente quando o íon utilizado é o de maior massa. Esses efeitos podem ser percebidos em um espectro de retroespalhamento como mostra a Figura 2.5. Nessa figura são mostrados dois espectros de MEIS com Θ de 120 graus e energia do feixe de 100 keV com incidência normal em um filme de 20 nm de óxido de silício. Em ambas as curvas são vistos os sinais do Si e O bem definidos, visto que para

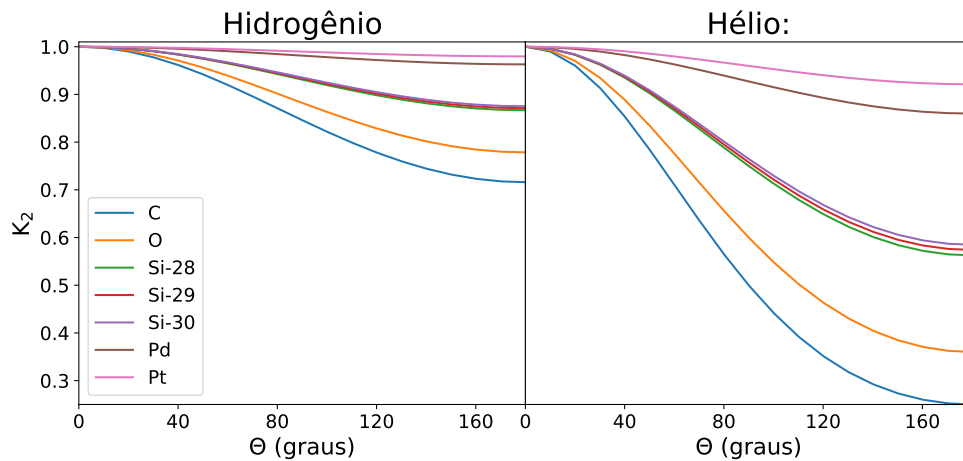


Figura 2.4 – Curvas de fator cinemático como função de Θ para diferentes materiais quando interagem com íons de H^+ e He^+ .

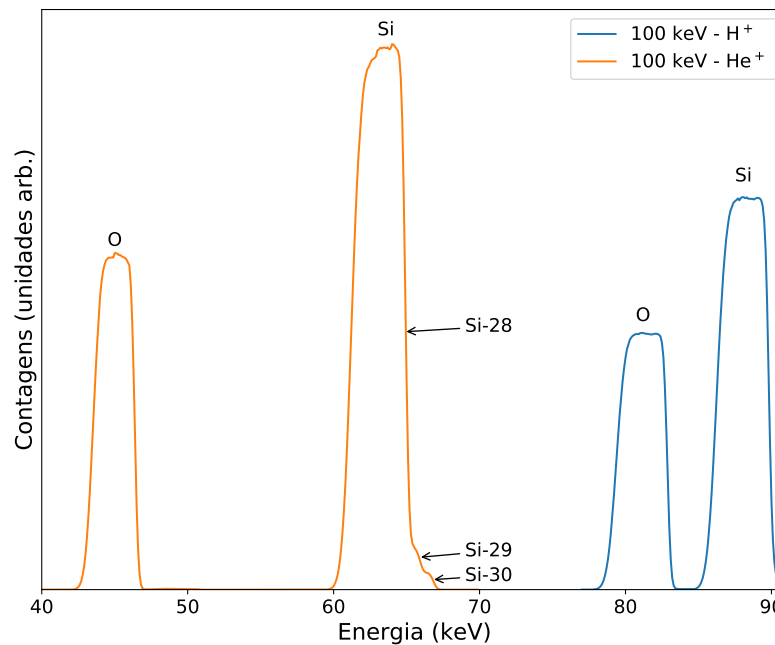


Figura 2.5 – Simulações MEIS da interação de íons de H^+ (curva azul) e He^+ (curva laranja) com energia inicial de 100 keV com um filme fino de óxido de silício.

o ângulo de retroespalhamento utilizado os seus fatores cinemáticos são bem distintos (Fig. 2.4). A curva laranja apresenta um maior distanciamento entre os sinais desses elementos e, além disso, pode-se ver dois pequenos sinais dos respectivos isótopos do Si. Isso se deve única e exclusivamente à diferença dos valores cinemáticos ser mais evidente para o caso do feixe de He^+ , uma vez que ambos os espectros foram obtidos com a mesma energia e ângulo de retroespalhamento. Também pode-se notar que existe uma diferença nas alturas dos sinais de acordo com o íon utilizado, isso se deve à diferença de seção de choque de retroespalhamento que será tratada na próxima seção.

2.2 SEÇÃO DE CHOQUE DE ESPALHAMENTO

Como foi dito na seção anterior, existe a possibilidade de haver colisão, logo existe uma probabilidade de que ocorra tal espalhamento. Essa probabilidade é determinada pela seção de choque de espalhamento (σ) que por sua vez depende do ângulo Θ , números atômicos do íon (Z_1) e do alvo (Z_2), massas M_1 e M_2 e da energia E_0 . Para a técnica de RBS, que tipicamente utiliza íons com energias entre 1 e 2 MeV, pode-se considerar a interação da carga do íon com a carga do núcleo do átomo alvo como puramente coulombiana. Dessa forma pode-se obter a seguinte equação para a seção de choque diferencial de Rutherford $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_R$ no referencial do laboratório:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_R = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0}\right)^2 \frac{4}{\sin^4 \Theta} \frac{\left\{ \sqrt{1 - \left[\left(\frac{M_1}{M_2}\right) \sin \Theta\right]^2} + \cos \Theta \right\}^2}{\sqrt{1 - \left[\left(\frac{M_1}{M_2}\right) \sin \Theta\right]^2}}, \quad (2.6)$$

onde e é a carga elementar e o termo $d\Omega$ é o ângulo sólido diferencial no qual os íons retroespalhados são detectados como ilustra a Figura 2.6. Na figura é apresentado um feixe de íons com área A que incide perpendicularmente sobre um alvo fino. Após colidir no alvo, o feixe é tanto retroespalhado quanto transmitido em várias direções de propagação. Um desses feixes é retroespalhado em um ângulo Θ onde está centrado o detector. Todos os íons retroespalhados dentro do ângulo sólido diferencial $d\Omega$ serão detectados. Pela Equação 2.6 é possível perceber que para mesma energia do feixe, alvo e ângulo de retroespalhamento a seção de choque será diretamente proporcional ao quadrado do número atômico do feixe incidente (CHU; MAYER; NICOLET, 1978). O efeito da diferença do número atômico do feixe está representado pelas diferenças de alturas dos espectros de retroespalhamento da Figura 2.5. Da mesma forma a probabilidade de ocorrer colisão entre o íon e o alvo é inversamente proporcional ao quadrado da energia do feixe (E_0), ou seja, para um mesmo alvo e íon incidente, a interação é mais provável quanto menor é a energia. Isso se mostra significativo para a técnica MEIS que opera no regime

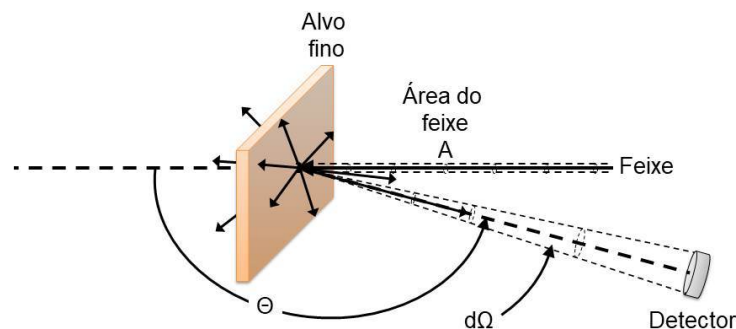


Figura 2.6 – Diagrama simplificado de um arranjo para medidas de retroespalhamento (Adaptada de (CHU; MAYER; NICOLET, 1978)).

de energias intermediárias (30–200 keV/ua). Para essa faixa de energias a blindagem do núcleo

devido à nuvem eletrônica não pode ser desconsiderada e, portanto o potencial de interação deixa de ser puramente coulombiano. São exemplos de potenciais que levam em consideração este efeito os potenciais de Thomas-Fermi, Moliere, Lenz-Jensen e ZBL (Ziegler, Biersack e Littmark (1985)). Esse último, também chamado de potencial universal, utiliza a função de correção chamada $\phi(x)$ que permite obter o potencial blindado a partir do potencial de Coulomb:

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \phi\left(\frac{r}{a}\right), \quad (2.7)$$

onde a é o comprimento de blindagem dado por:

$$a = \frac{0.8854a_0}{Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}}, \quad (2.8)$$

sendo a_0 o raio de Bohr ($a_0 = 0.529 \text{ \AA}$). O programa de análise *PowerMEIS-3* (SORTICA et al., 2009; MARMITT, 2015; MARMITT, 2017) usa o potencial de Moliere (MOLIERE, 1948) com o seguinte comprimento de blindagem:

$$a = \frac{0.8854a_0}{\sqrt{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}}} \quad (2.9)$$

Andersen et al. (1980) partem da Equação 2.7 aplicando a expansão de primeira ordem da função ϕ em séries de Taylor próximo $r = 0$ ($\phi\left(\frac{r}{a}\right) \approx 1 + \frac{r}{a}\dot{\phi}(0)$) de forma a obter a seguinte expressão para o potencial blindado:

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{a} \dot{\phi}(0) = U_{\text{Coulomb}} + U_{\text{Cte}}. \quad (2.10)$$

Como $\dot{\phi}(0)$ é negativo o efeito de blindagem leva à redução do potencial por um valor constante. Valendo-se da conservação da energia mecânica, Andersen et al. (1980) elevam a energia cinética do projétil pelo mesma quantidade (no sistema de referência do centro de massa). Dessa forma o potencial sem a blindagem pode ser usado, mas torna-se necessário a substituição do termo de energia E_0 por $E_0 + U_{\text{Cte}}$ na Equação 2.6. É importante ressaltar que a correção proposta por Andersen et al. (1980) só é válida para Θ grande (maiores que 60°), contudo ângulos pequenos não são normalmente utilizados na técnica MEIS (ZALM et al., 2016).

2.3 PODER DE FREAMENTO E PERDA DE ENERGIA

Dada a natureza estatística da interação dos íons com a matéria torna-se impossível prever qual será a sequência de colisões no processo de freamento, contudo podemos prever a energia média perdida por um feixe uniforme que percorre uma amostra em que os seus átomos estão aleatoriamente distribuídos, ou seja, com densidade de N (átomos/cm³) uniforme. O número médio de colisões $\langle N_i \rangle$ ($\langle \dots \rangle$ é o símbolo padrão para a média) pode ser calculada por:

$$\langle N_i \rangle = N \sigma_i \Delta x, \quad (2.11)$$

onde Δx é a distância percorrida pelo íon e σ_i a seção de choque diferencial para que haja uma transferência de energia entre T_i (energia transferida a um átomo da amostra) e $T_i + dT_i$. Dessa forma a energia transferida média pode ser obtida por

$$\langle \Delta E \rangle = \sum_i \langle N_i \rangle T_i. \quad (2.12)$$

Substituindo o termo para o número médio de colisões dado pela Equação 2.11 na Equação 2.12 e dividindo ambos os lados pelo termo Δx obtemos a energia transferida média por unidade de distância

$$\frac{\langle \Delta E \rangle}{\Delta x} = N \sum_i \sigma_i T_i. \quad (2.13)$$

Tomando-se o limite em que Δx tende a zero se obtém a perda de energia por distância percorrida ($\frac{dE}{dx}$) também chamada de poder de freamento (do inglês *Stopping Power*)

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta E \rangle}{\Delta x} = \frac{dE}{dx} = N \int T \frac{d\sigma}{dT} dT, \quad (2.14)$$

onde pode ser identificada a seção de choque de freamento (Eq. 2.2) de forma que o poder de freamento pode ser escrito no seguinte formato:

$$\frac{dE}{dx} = NS. \quad (2.15)$$

A Figura 2.7 mostra o comportamento do poder de freamento para três faixas de energias: baixas (0–30 keV/ua), intermediárias (30–200 keV/ua) e altas (superior a 200 keV/ua). Nela é ilustrado que o poder de freamento tem duas classificações devido à origens distintas: perda de energia nuclear ou elástica $\frac{dE}{dx}|_n$ - o íon interage com o potencial blindado dos núcleos atômicos (curva laranja); perda de energia eletrônica ou inelástica $\frac{dE}{dx}|_e$ - o íon interage com os elétrons do alvo (curva azul). O que a figura não mostra é que esses dois processos somados fornecem a perda de energia do íon no material do alvo, ou seja, $\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dx}|_n + \frac{dE}{dx}|_e$. O regime de energias intermediárias, indicado na Figura 2.7 entre as energias de 30 e 200 keV/ua, corresponde à faixa de energia utilizada pela técnica MEIS. Nessa região o poder de freamento é descrito por modelos semi-empíricos que dependem do número de aferições realizadas para cada material. No endereço eletrônico da *International Atomic Energy Agency* (IAEA (1990)) pode ser encontrado um banco de dados com medidas de poder de freamento de H^+ e He^+ em diversos materiais. Já para a faixa de maiores energias o $\frac{dE}{dx}$ tem seu comportamento descrito pela fórmula de [Bethe \(1930\)](#) que utiliza o momentum transferido aos elétrons como variável dinâmica. A representação presente na Figura 2.7 para os comportamentos dos poderes de freamento nuclear e eletrônico são similares para qualquer combinação íon/alvo. Contudo, a localização em energia dos valores máximos dessa grandeza são distintos para cada alvo ([SHUBEITA, 2010](#)). Na Figura 2.8, por exemplo, são mostrados os gráficos de poder de freamento de prótons em alvos de C, Pt, SiO_2 e Si obtidos pelo programa SRIM-2013 ([ZIEGLER, 2013](#); [ZIEGLER; BIRSACK, 1985](#)). No gráfico da esquerda (Fig. 2.8 (a)), são apresentadas as curvas do poder de freamento nuclear

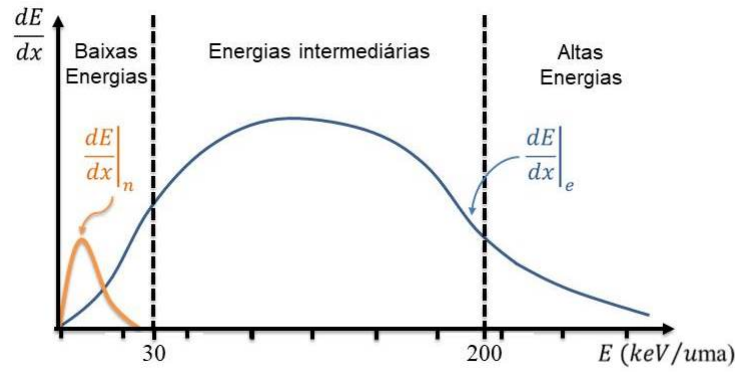


Figura 2.7 – Gráfico qualitativo dos poderes de freamento nuclear e eletrônico. (Adaptada de (SANTOS, 1997))

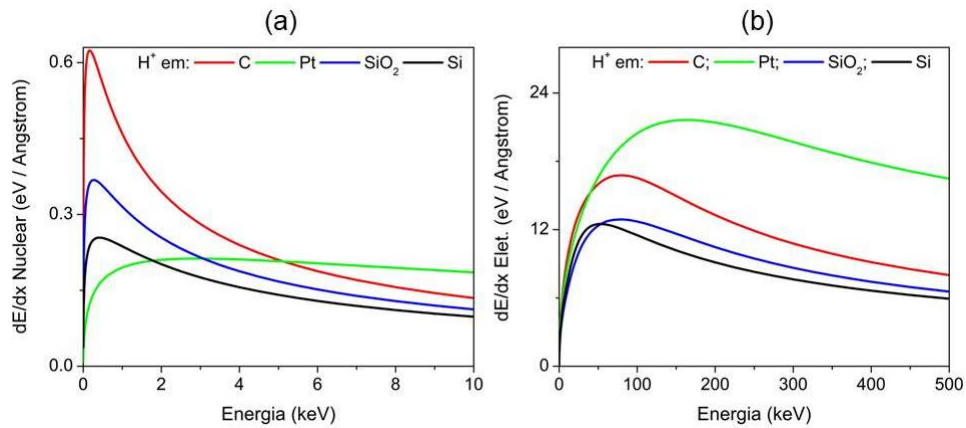


Figura 2.8 – Poder de freamento nuclear (a) e eletrônico (b) de prótons em Carbono, Platina, Óxido de Silício e Silício.

desses compostos e as curvas do poder de freamento eletrônico são exibidas à direita (Fig. 2.8 (b)).

Modelos teóricos também são propostos para a determinação do poder de freamento, como o TCS (do inglês *Transport Cross-Section*) que considera a interação do íon com um gás de elétrons (LIFSCHITZ; ARISTA, 1998). Este modelo propõe que a transferência de momentum das colisões dos elétrons sobre o íon produzem uma força na mesma direção e sentido oposto a velocidade de propagação do íon. Portanto, o íon sofreria um freamento devido a essa força e, por conseguinte, perderia energia no processo. Dessa forma, esse modelo difere-se do modelo proposto por Bethe (1930), visto que o modelo de Bethe não engloba apenas colisões binárias, mas também o efeito de 3 corpos (ou geração de *plasmons* em sólidos) em colisões distantes (em primeira ordem de Born (SIGMUND, 2006)). Com o modelo TCS e utilizando a regra de soma de Friedel estendida, Lifschitz e Arista (1998) afirmam ter bons resultados para energias baixas e intermediárias (ARAUJO, 2004). Na Equação 2.16 pode-se ver a conexão entre o poder de freamento e a seção de choque de transporte (σ_{tr}) (SIGMUND, 2006).

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{TCS} = n_0 m_e \left\langle \frac{|\vec{v}_e - \vec{v}|}{v} \vec{v} \cdot (\vec{v} - \vec{v}_e) \sigma_{tr}(|\vec{v}_e - \vec{v}|) \right\rangle_{\vec{v}_e}, \quad (2.16)$$

onde m_e é a massa do elétron, o termo dentro do símbolo $\langle \dots \rangle$ corresponde a média sobre as velocidades dos elétrons \vec{v}_e , \vec{v} é a velocidade do íon e n_0 é a densidade eletrônica não perturbada. E a quantidade de momentum transferida pelo gás de elétrons ao íon é calculada a partir da σ_{tr} , como comentado anteriormente. A seção de choque de transferência de momentum σ_{tr} pode ser expressa por:

$$\sigma_{tr} = \int (1 - \cos \Theta) d\sigma(\Theta), \quad (2.17)$$

e, segundo Sigmund (2006), para o caso de potenciais centrais pode ser escrita em termos dos deslocamentos de fase na velocidade relativa v' como mostra a seguinte equação:

$$\sigma_{tr}(v') = \frac{4\pi}{v'^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (\ell + 1) \sin^2 [\delta_{\ell}(v') - \delta_{\ell+1}(v')]. \quad (2.18)$$

Nessa equação os cálculos dos deslocamentos de fase δ_{ℓ} são feitos no nível de Fermi quando a esfera de Fermi não está deslocada. Se essa esfera for deslocada, então esses deslocamentos de fase são calculados a partir das velocidades relativas v' (SILVA, 2018).

Recentemente, Vos e Grande (2019) propuseram um esquema baseado em uma extensão do modelo da função dielétrica para descrever a perda de energia de íons na matéria. Eles utilizaram o modelo de Penn (1987) combinado com o modelo TCS para obter uma representação não-linear da perda de energia (TCS-Penn (SELAU et al., 2020)). No método TCS-Penn, o alvo é decomposto em um *ensemble* de gases de elétrons com diferentes densidades. A densidade de cada gás de elétrons é ponderada de acordo com a função de perda do material no limite ótico como mostra a seguinte equação:

$$g(\omega_p) = \frac{2}{\pi\omega_p} \text{ELF}(\omega_p), \quad (2.19)$$

onde $\text{ELF}(\omega)$ (do inglês *Electron Loss Function*) é dada em termos da função dielétrica do material como $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega, q = 0)]$. A contribuição de cada gás de elétrons é descrita pela energia do *plasmon* ω_p obtida a partir da densidade do gás de elétrons n ou do raio de uma esfera cujo volume é igual ao volume para um elétron livre (raio de Wigner-Seitz r_s) via $\omega_p = \sqrt{4\pi n} = \sqrt{3}r_s^{-3/2}$. Dessa forma o poder de freamento para um projétil carregado Z_1 é dado por (VOS; GRANDE, 2019)

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{TCS-Penn}} = \int_0^{\infty} d\omega_p g(\omega_p) \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{TCS}}, \quad (2.20)$$

sendo $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{TCS}}$ dado pela Equação 2.16. A ELF de determinado material pode ser extraída da medida de REELS (do inglês *Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy*) que é exemplificada na Figura 2.9 (a). Essa medida foi realizada em Camberra (Austrália) no departamento de *Electronic Materials Engineering* da Universidade Nacional Australiana em uma amostra de platina e na Figura 2.9 (b) é mostrada a ELF extraída da medida de REELS. Contudo, para se ter uma melhor caracterização de um material é necessário que outras medidas de REELS com diferentes energias sejam empreendidas. Contudo, na literatura são encontradas outras

caracterizações da platina: Sun et al. (2016) apresentam uma parametrização da ELF acima de 2 keV baseada em dados óticos de Weaver (1975), Hunter, Angel e Hass (1979) e Henke, Gullikson e Davis (1993); Werner, Glantschnig e Ambrosch-Draxl (2009) fizeram uma estimativa para a região da banda de valência com base em um experimento de perda de energia de elétrons refletidos. Entretanto, o uso dessa função dielétrica produz uma subestimação do poder de freamento, visto que a contribuição dos elétrons mais internos é significativa. Essas

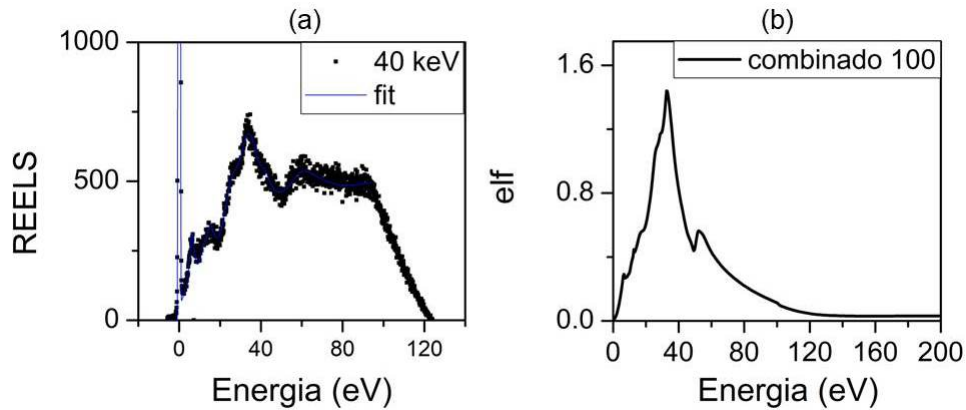


Figura 2.9 – Exemplo de (a) Medida de REELS feita com 40 keV de elétrons e (b) ELF da platina retirada da medida de REELS.

parametrizações foram utilizadas na determinação da ELF para o cálculo do poder de freamento de prótons em Pt pelo modelo TCS que terá seu resultado apresentado no Capítulo 3.

Como foi visto, o poder de freamento é peça chave para a determinação da perda de energia nos materiais. Além disso, ele permite estimar a espessura de amostras por meio dos espectros de retroespalhamento. A distância percorrida pelo íon no material até chegar à posição onde ocorre o espalhamento pode ser chamado de caminho de entrada e é determinado por

$$\Delta x_{\text{entrada}} = - \int_{E_0}^{E_1} \left[\frac{dE}{dx}(E) \right]^{-1} dE, \quad (2.21)$$

sendo E_0 a energia que o feixe chega à superfície do material e E_1 a energia logo antes do espalhamento. Depois que ele ocorre, o íon percorre o caminho de saída que é dado por

$$\Delta x_{\text{saída}} = - \int_{K_2 E_1}^{E_f} \left[\frac{dE}{dx}(E) \right]^{-1} dE, \quad (2.22)$$

onde E_f é a energia detectada. Para o caso de filmes finos pode-se utilizar a aproximação de energia de superfície, a qual permite a utilização das seguintes relações: $\left[\frac{dE}{dx}(E) \right]_{\text{entrada}} \approx \frac{dE}{dx}(E_0)$ e $\left[\frac{dE}{dx}(E) \right]_{\text{saída}} \approx \frac{dE}{dx}(K_2 E_0)$. Assim, a espessura t de um filme fino pode ser determinada através da largura ΔE do espectro de um dos elementos que o compõe (onde K_2 é o fator cinemático deste elemento).

$$t = \frac{\Delta E}{[S]}, \quad (2.23)$$

onde $[S]$ é conhecido como o fator de perda de energia (ou fator S):

$$[S] = \left[\frac{K_2}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx}(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx}(K_2 E_0) \right], \quad (2.24)$$

θ_1 e θ_2 são o ângulo de incidência e o ângulo de detecção em relação à reta normal à superfície da amostra, respectivamente. Esses ângulos seguem a seguinte relação como o ângulo de retroespalhamento Θ : $\Theta + \theta_1 + \theta_2 = \pi$ (CHU; MAYER; NICOLET, 1978).

2.4 DISPERSÃO DA PERDA DE ENERGIA

Todo o processo de perda de energia que o íon sofre ao atravessar a matéria está sujeito a uma flutuação estatística que é chamada de dispersão da perda de energia (do inglês *Energy-loss Straggling*). Em outras palavras, um feixe de íons monoenergético que passa por uma camada de um material vai apresentar uma distribuição de valores para energia dos íons (Figura 2.10). Portanto, a dispersão da perda de energia $\delta\Omega^2$ pode ser vista como a variância em torno do valor médio $\frac{dE}{dx}$ (SIGMUND, 2006; SIGMUND, 2014) como é mostrado a seguir.

$$\delta\Omega^2 = \langle E - \langle E \rangle \rangle^2 = N\Delta x \int T^2 \frac{d\sigma}{dT} dT, \quad (2.25)$$

onde pode-se dividir ambos os lados por Δx e utilizar a relação apresentada na Equação 2.3 de forma a obter a dispersão da perda de energia por unidade de comprimento em função da seção de choque da dispersão da perda de energia:

$$\frac{\delta\Omega^2}{\Delta x} = NW^2. \quad (2.26)$$

O termo $N\frac{d\sigma}{dT}$ presente na Equação 2.25 é conhecido como *Differential Inverse Inelastic Mean Free Path* (DIIMFP) e com ele o *straggling* fica melhor expresso, ou seja, em função da seção de choque diferencial $\frac{d\sigma}{dT}$ (SIGMUND, 2006; SIGMUND, 2014). Essa fórmula tem sido empregada especialmente para sistemas descritos em termos do formalismo da função dielétrica como os modelos de Lindhard e Scharff (LINDHARD; SCHARFF, 1953) e Chu (CHU, 1976) que serão melhor discutidos ao longo dessa seção. Alternativamente a Equação 2.25 pode ser reescrita em termos do parâmetro de impacto b (uma vez que $d\sigma = 2\pi b db$):

$$\delta\Omega^2 = N\Delta x \int_0^\infty 2\pi b \overline{T^2}(b) db, \quad (2.27)$$

onde $\overline{T^2}(b)$ é a média das energias transferidas em função do parâmetro de impacto ao quadrado.

Da mesma forma que o poder de freamento, o *straggling* pode ser dividido em nuclear e eletrônico, sendo que ambos são significativos para a composição deste efeito. Contudo, no caso de projéteis com número atômico maior ($Z_1 > 1$), sua complexidade é mais elevada devido às constantes trocas de estado de carga que podem ocorrer ao íon quando este percorre a matéria

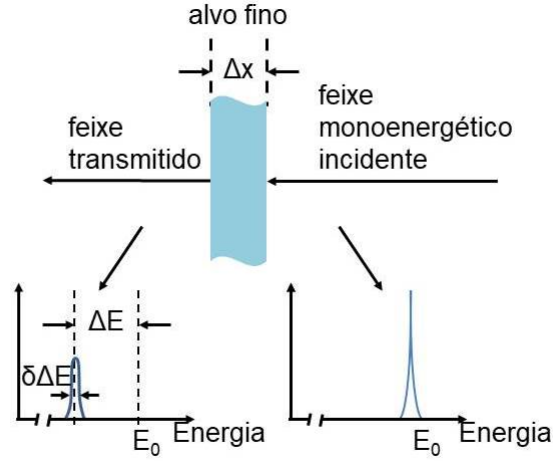


Figura 2.10 – Representação do efeito da flutuação estatística em energia para um feixe monoenergético com energia E_0 atravessando um filme fino (Adaptada de (CHU; MAYER; NICOLET, 1978)).

(ZIEGLER; BIRSACK; ZIEGLER, 2008). Para altas energias, ou seja, no regime em que o poder de freamento predominante é o eletrônico, pode-se mostrar que a dispersão da perda de energia tende aos valores obtidos pelo *straggling* de Bohr ($\delta\Omega_B^2$) (BOHR, 1948). O referido autor partiu da Equação 2.25 com os limites de integração de T_α até $T_{\text{máx}}$ (intervalo de energias transferidas correspondente à região onde predominam as colisões violentas):

$$\delta\Omega^2 = N\Delta x \int_{T_\alpha}^{T_{\text{máx}}} T^2 \frac{d\sigma}{dT} dT, \quad (2.28)$$

e, como visto na Figura 2.2 (c), o termo $T^2 \frac{d\sigma}{dT}$ é constante nessa região de altas energias transferidas. Dessa forma a integral pode ser resolvida para os limites de forma a obter a seguinte equação:

$$\delta\Omega^2 = N\Delta x T^2 \frac{d\sigma}{dT} (T_{\text{máx}} - T_\alpha). \quad (2.29)$$

Uma vez que são tomadas pequenas seções de Δx que são percorridas por partículas rápidas ($T_\alpha < T < T_{\text{máx}}$), o $d\sigma$ é dado por

$$d\sigma = B_v \frac{dT}{T^2}, \quad (2.30)$$

sendo que o parâmetro B_v foi obtido da seção de choque de espalhamento de Rutherford no referencial do centro de massa e vale:

$$B_v = 2\pi \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{m_2 v^2}. \quad (2.31)$$

Substituindo a Equação 2.30 na Equação 2.29 (fazendo as devidas simplificações) e negligenciando o termo T_α , uma vez que $T_\alpha \ll T_{\text{máx}}$, obtemos a seguinte expressão para a dispersão da perda de energia:

$$\delta\Omega^2 = N\Delta x B_v T_{\text{máx}}. \quad (2.32)$$

Por fim, sabendo que $T_{\text{máx}} = 2m_2v^2$, B_v é dado pela Equação 2.31, com as devidas simplificações e reorganizando alguns termos, obtém-se a dispersão da perda de energia obtida por Bohr:

$$\delta\Omega_B^2 = 4\pi (Z_1e^2)^2 NZ_2\Delta x \quad (2.33)$$

Contudo, para faixa de energia de operação da técnica MEIS o modelo para dispersão da perda de energia deve ser mais sofisticado do que o de Bohr como, por exemplo, os modelos de Lindhard-Scharff (LINDHARD; SCHARFF, 1953), Chu (CHU, 1976) ou Yang-O'Connor-Wang (YOW) (YANG; O'CONNOR; WANG, 1991). No primeiro, Lindhard e Scharff (1953) estenderam o tratamento de Bohr de forma que o seu resultado é expresso em função de $\delta\Omega_B^2$:

$$\frac{\delta\Omega^2}{\delta\Omega_B^2} = \begin{cases} 0.5L(y), & y \leq 75Z_2 \quad (\text{keV/nucleon}) \\ 1, & y > 75Z_2 \quad (\text{keV/nucleon}) \end{cases}, \quad (2.34)$$

sendo que y é dado por

$$y = \frac{E(\text{keV/nucleon})}{25Z_2} \quad (2.35)$$

e $L(y)$ é expresso pela seguinte equação:

$$L(y) = 1.36y^{\frac{1}{2}} - 0.16y^{\frac{3}{2}}. \quad (2.36)$$

Já o modelo de Chu (1976) foi desenvolvido para a determinação da dispersão da perda de energia de íons de H^+ e He^+ a partir da carga efetiva dos íons na interação com o meio eletrônico, sendo que ele concorda com o de Lindhard e Scharff (1953) para baixas energias. A relação existente entre o *straggling* calculado por Chu e o calculado por Bohr foi equacionada por Yang, O'Connor e Wang (1991) por meio da seguinte fórmula empírica:

$$\frac{\delta\Omega_{\text{Chu}}^2}{\delta\Omega_B^2} = \left(1 + A_1E^{A_2} + A_3E^{A_4}\right)^{-1}, \quad (2.37)$$

onde E é a energia dos íons de H^+ em MeV e os coeficientes A_1 , A_2 , A_3 e A_4 dependem de Z_2 (seus valores podem ser encontrados em (YANG; O'CONNOR; WANG, 1991)). Por fim, o modelo de Yang, O'Connor e Wang (1991) utiliza o melhor ajuste de uma função ressonante deformada DRF (do inglês *deformed resonant function*) aos valores experimentais de *straggling* de H^+ em sólidos (C, Al, Ni, Cu, Ge, Se, Ag, Sb, Au e Pb) e gases (He, Ne, Ar, Kr, Xe) que excedem o valor predito pela fórmula de Chu (Eq. 2.37) (YANG; O'CONNOR; WANG, 1991) normalizados pelo valor predito pela fórmula de Bohr (Eq. 2.33).

$$\frac{\delta\Omega^2}{\delta\Omega_B^2} = \frac{B_1\Gamma}{(E - B_2)^2 + \Gamma^2}, \quad (2.38)$$

onde Γ é dado por

$$\Gamma = B_3(1 - \exp(-B_4E)), \quad (2.39)$$

sendo que B_1 , B_2 , B_3 e B_4 são constantes de ajuste obtidos pelos autores e são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados por [Yang, O'Connor e Wang \(1991\)](#) nas Eq. (2.38) e (2.39) para dispersão da perda de energia de prótons em alvos sólidos e gasosos.

Alvo	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄
Sólido	0.1955	0.6941	2.522	1.040
Gás (atômico)	0.1014	0.3700	0.9642	3.987

Para ordens mais elevadas pode-se utilizar correções nos cálculos de dispersão da perda de energia. Para isso, utiliza-se a σ_{tr} como no modelo TCS-Penn para o cálculo do poder de freamento ([VOS; GRANDE, 2019](#)). Recentemente, de forma pioneira, os autores [Selau et al. \(2020\)](#) estenderam esse conceito para a dispersão na perda de energia $\delta\Omega^2$ [energia²/distância]

$$\delta\Omega_{\text{TCS-Penn}}^2 = \int_0^\infty d\omega_p g(\omega_p) \delta\Omega_{\text{TCS}}^2, \quad (2.40)$$

com $\delta\Omega_{\text{TCS}}^2$ obtido da Equação 2.3 em termos das seções de choque de transporte σ_{tr} e σ_{tr2} ([SIGMUND, 2014](#)):

$$\delta\Omega_{\text{TCS}}^2 = \left\langle n \frac{|\vec{v}_e - \vec{v}|}{v} \left\{ (v^2 - \vec{v} \cdot \vec{v}_e)^2 - \frac{1}{2} [v^2 v_e^2 - (\vec{v} \cdot \vec{v}_e)^2] \sigma_{tr2}(|\vec{v}_e - \vec{v}|) + [v^2 v_e^2 - (\vec{v} \cdot \vec{v}_e)^2] \sigma_{tr}(|\vec{v}_e - \vec{v}|) \right\} \right\rangle_{\vec{v}_e}, \quad (2.41)$$

onde n é a densidade do gás de elétrons ($4\pi n = \omega_p^2$) e σ_{tr2} é dado por ([LINDHARD; SØRENSEN, 1996; SIGMUND, 2006; SIGMUND, 2014](#))

$$\begin{aligned} \sigma_{tr2}(v') &= \int (1 - \cos \Theta)^2 d\sigma(\Theta) \\ &= \frac{4\pi}{v'^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (\ell + 1) \left\{ 2 \sin^2 [\delta_\ell(v') - \delta_{\ell+1}(v')] \right. \\ &\quad \left. - \frac{\ell + 2}{2\ell + 3} \sin^2 [\delta_\ell(v') - \delta_{\ell+2}(v')] \right\}. \end{aligned} \quad (2.42)$$

[Sigmund \(1982\)](#) fornece uma expressão mais completa e detalhada para a seção de choque transversal $W_{\text{TCS}} = \delta\Omega_{\text{TCS}}^2/n$ bem como a correção do princípio de Pauli para um gás de elétrons degenerado (mais detalhes no Apêndice B). Essa correção afeta basicamente a dispersão da perda de energia na faixa de baixas energias, dando origem a uma dispersão da perda de energia que some com v^2 ao invés de v quando v tende a zero ([SIGMUND, 1982](#)). No próximo capítulo serão apresentados os resultados utilizando a Equação 2.41 levando em conta a correção do princípio de Pauli.

2.4.1 Agrupamento de elétrons

Sistemas de elétrons não homogêneos possuem uma fonte de dispersão na perda de energia chamada efeito de agrupamento (tradução livre do inglês *bunching effect*) ([BESENBACHER; ANDERSEN; BONDERUP, 1980; SIGMUND, 2014](#)) causado pela distribuição dos elétrons em cada átomo. Na verdade, a dispersão da perda de energia para um sistema de elétrons não

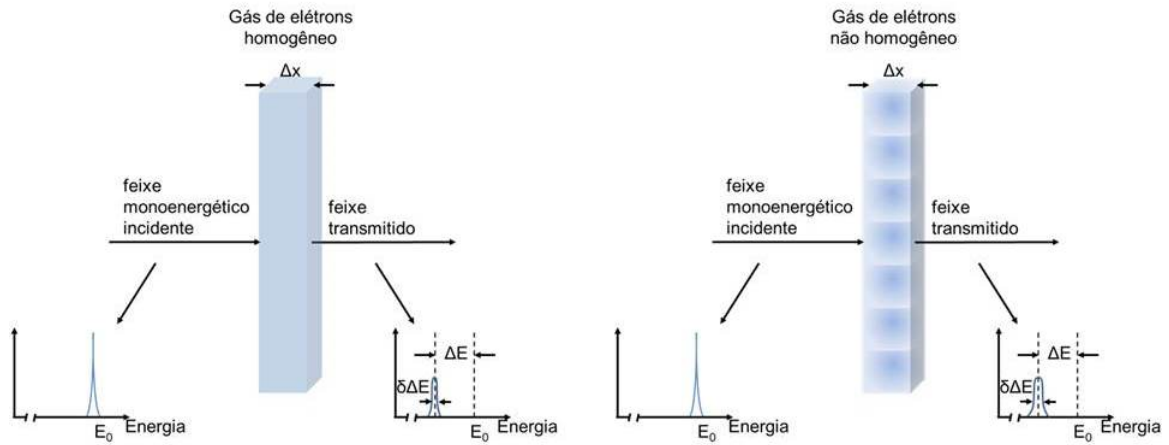


Figura 2.11 – Representação do efeito da flutuação estatística em energia para um feixe monoenergético com energia E_0 atravessando gás de elétrons homogêneo e a flutuação adicional proveniente do agrupamento de elétrons (gás de elétrons não homogêneo) (Adaptada de (CHU; MAYER; NICOLET, 1978)).

homogêneo com diferentes camadas não é equivalente à dispersão para um sistema homogêneo com a mesma densidade média. Na Figura 2.11 é mostrado um exemplo da interação de um feixe de íons monoenergético com dois gases de elétrons com a mesma densidade média e distribuições de elétrons distintas. No caso do gás de elétrons homogêneo, o feixe apresenta uma distribuição nos valores possíveis de energia dos íons devido a dispersão da perda de energia sofrida pós interação com o gás. Já no caso do gás de elétrons não homogêneo existe um alargamento maior nos valores prováveis de energia do feixe após passar pelo alvo. Esse alargamento adicional é devido ao agrupamento dos elétrons de cada átomo. A contribuição do efeito de agrupamento de elétrons é tipicamente importante para energias de projéteis próximas ao máximo do poder de freamento eletrônico e foi investigado apenas para poucos sistemas (GRANDE; SCHIWETZ, 1991; SANTOS et al., 2003; SIGMUND; SCHINNER, 2003; SIGMUND; SCHINNER, 2010; SIGMUND, 2014; SELAU et al., 2020). Como vimos anteriormente, o *straggling* na perda de energia é sensível a diferentes tipos de correlação (KHODYREV, 2019), particularmente as correlações espaciais, até mesmo quando se trabalha com o modelo de elétrons independentes (SIGMUND, 2006). De acordo com esse modelo, a perda de energia total é a soma das perdas de energia devido a cada elétron $T_i(b)$, independente dos outros elétrons passivos. Portanto, usando $T(b) = \sum_i T_i(b)$ na Equação 2.27 obtemos

$$\delta\Omega^2 = N\Delta x \int_0^\infty 2\pi b \left(\sum_i \overline{T_i^2}(b) + \sum_{i \neq j} \overline{T_i}(b) \overline{T_j}(b) \right) db. \quad (2.43)$$

O primeiro termo dessa equação é chamado *uncorrelated straggling* (em tradução livre - dispersão da perda de energia não correlacionada), que foi usado na derivação de fórmulas bem conhecidas para a dispersão da perda de energia (Bohr, Lindhard, Chu, Bethe-Livingston, etc. (SIGMUND, 2006; SIGMUND, 2014)). O segundo termo dá origem aos efeitos de agrupamento de elétrons

quando i e j pertencem ao mesmo átomo ou ao efeito de empacotamento quando os elétrons i e j pertencem a átomos diferentes.

De acordo com a aproximação de convolução implementada pelo código CasP (do inglês *Convolution approximation for swift particles*) (GRANDE; SCHIWIETZ, 2009) e pela teoria binária (realizada pelo código PASS) (SCHINNER; SIGMUND, 2000; SIGMUND, 2014; SCHINNER; SIGMUND, 2019) a distribuição da densidade do elétron individual não afeta diretamente a seção de choque de perda de energia, bem como, a seção de choque não correlacionada da dispersão da perda de energia (conforme fosse extraída da Eq. 2.25). No entanto, isso afeta o efeito de agrupamento de elétrons para a dispersão da perda de energia. De fato, como já foi mencionado, a dispersão da perda de energia para sistemas não homogêneos, como em um átomo com diferentes camadas não é a mesma que a de um sistema homogêneo com a mesma densidade média (Fig. 2.11). A gênese desse efeito remonta a muitos anos atrás, quando a dispersão da perda de energia em gases moleculares foi estudada (SIGMUND, 1976). O primeiro cálculo para íons leves foi reportado por Besenbacher, Andersen e Bonderup (1980), porém, como observado depois por Sigmund e Schinner (2003), os resultados não estavam totalmente corretos. A dispersão da perda de energia devido ao agrupamento de elétrons ($\delta\Omega_{\text{bunch}}^2$) é obtido por meio do segundo termo da Equação 2.43, mas reescrevendo o termo do somatório de forma que ele somente dependa da média das perdas de energias dos elétrons de índice i ao quadrado. Esse procedimento é mostrado abaixo:

$$\sum_{i \neq j} \bar{T}_i(b) \bar{T}_j(b) = \sum_{i \neq j} \bar{T}_i(b) \bar{T}_j(b) + \sum_i \bar{T}_i^2(b) - \sum_i \bar{T}_i^2(b) = \left(\sum_i \bar{T}_i(b) \right)^2 - \sum_i \bar{T}_i^2(b). \quad (2.44)$$

Substituindo a relação acima na Equação 2.43 se obtém a dispersão da perda de energia devido ao agrupamento de elétrons:

$$\delta\Omega_{\text{bunch}}^2 = N\Delta x \left[\int_0^\infty 2\pi b \left(\sum_i \bar{T}_i(b) \right)^2 db - \sum_i \int_0^\infty 2\pi b \bar{T}_i^2(b) db \right]. \quad (2.45)$$

Finalmente, o efeito de agrupamento de elétrons pode ser calculado diretamente da Equação 2.45 utilizando-se os valores da perda de energia média por elétron $T_i(b)$, que pode ser obtida, por exemplo, pelo programa CasP (GRANDE; SCHIWIETZ, 2006). Cabe salientar que, no trabalho de Sigmund e Schinner (2010), os autores mostram que os valores calculados para o efeito do agrupamento de elétrons utilizando o código PASS (SCHINNER; SIGMUND, 2000) são usualmente maiores do que as predições com o programa CasP.

2.5 NEUTRALIZAÇÃO

Como foi visto na Figura 2.8, a predominância de interações entre os íons e os elétrons dos átomos constituintes de uma amostra é mais significativa para a faixa de energias intermediárias e altas energias. Nesse processo o íon pode perder ou capturar elétrons, ou seja,

o estado de carga varia até atingir um estado de equilíbrio (neutralização). Para detectores eletrostáticos, como o utilizado na técnica MEIS, os íons neutralizados não são defletidos pelo campo elétrico e assim não são detectados. Portanto, quantificar a fração de íons com carga $+e$ no estado de equilíbrio torna-se importante. Para isso são considerados dois estados de carga (neutro e carregado positivamente) e a fração de íons com carga $+e$ (η_+) (OKAZAWA et al., 2007; SIGMUND, 2014) é dada por:

$$\eta_+(x) = \frac{\sigma_{01}}{\sigma_{10} + \sigma_{01}} + \left[\eta_+(0) - \frac{\sigma_{01}}{\sigma_{10} + \sigma_{01}} \right] \exp[-(\sigma_{10} + \sigma_{01})\rho_0 x], \quad (2.46)$$

sendo que σ_{10} e σ_{01} são as seções de choque para captura e perda de elétrons, ρ_0 a densidade de elétrons no material e $\eta_+(0) = 1$ (OKAZAWA et al., 2007). Para utilização dessa expressão é necessário conhecer as seções de choque para perda e captura de elétrons. Uma forma bastante utilizada é aproximar essa distribuição pelas seguintes relações

$$F^+(E_0) = \begin{cases} 0.17442(E_0 - 10.2087)^{\frac{1}{3}}, & 30 \text{ keV} \leq E_0 \leq 150 \text{ keV de H}^+ \\ 0.02045(E_0 - 12.3388)^{\frac{2}{3}}, & 30 \text{ keV} \leq E_0 \leq 200 \text{ keV de He}^+ \end{cases}, \quad (2.47)$$

que foram obtidas por Marion e Young (MARION; YOUNG, 1968). Outra alternativa é determinar os estados de carga de íons na interação com a matéria através do programa CasP (GRANDE; SCHIWITZ, 2006). Recentemente, Zalm et al. (2016) propuseram a Equação 2.48, com base em dados experimentais, que expressa de uma forma geral a probabilidade de ionização de projéteis.

$$P_{ion} = 1 - \exp(-\alpha E_f), \quad (2.48)$$

onde α é uma constante que depende do projétil:

$$\alpha = \begin{cases} 0.019 \text{ keV}^{-1}, & \text{H}^+ \\ 0.0064 \text{ keV}^{-1}, & \text{He}^+ \end{cases}. \quad (2.49)$$

2.6 ESPALHAMENTOS MÚLTIPLOS

Os espalhamentos múltiplos MS (do inglês *Multiple Scattering*) consistem em uma sequência de muitas colisões com pequenos ângulos de desvio que o íon pode sofrer ao longo da entrada e da saída na matéria, sendo que o trajeto de saída é promovido por uma colisão de grande ângulo chamado de espalhamento único (do inglês *Single Scattering*) como pode ser visto na Figura 2.12. Para energias intermediárias são predominantes os espalhamentos do tipo espalhamento único, contudo para energias menores do que 120 keV os MS podem ocorrer e para baixas energias tornam-se mais frequentes. O programa *PowerMEIS-3* (SORTICA et al., 2009; MARMITT, 2015; MARMITT, 2017) usa um algoritmo Monte Carlo que produz simulações da interação de íons com a matéria podendo levar em consideração ou não os espalhamentos múltiplos. O último implica trajetórias em linha reta antes e depois do retroespalhamento (o modelo chamado de forma de v - tradução livre de *v-shape*), enquanto que o primeiro utiliza

cálculos completos de Monte Carlo (do inglês *full MC*) com base em trajetórias conectadas. Um conjunto de trajetórias de íons é simulado para íons que colidem com a amostra e outro conjunto de íons que emergem do analisador para serem conectados, ou seja, esse modelo utiliza uma variação da abordagem de reversão de trajetórias para conectar os caminhos de entrada e saída realizados pelos íons (MARMITT, 2017).

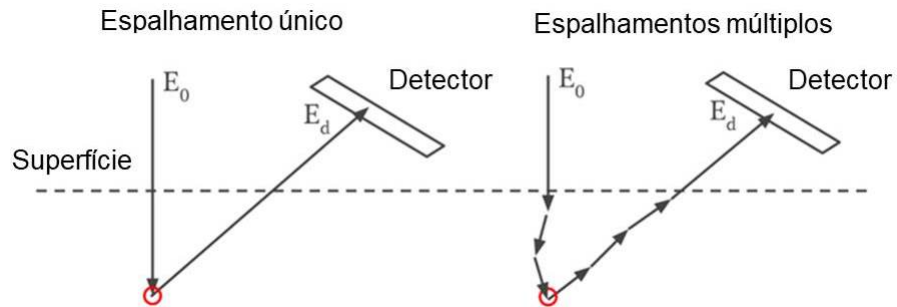


Figura 2.12 – Ilustração dos tipos de espalhamentos: único e múltiplo. (Adaptada de (MARMITT, 2017)).

3 PODER DE FREAMENTO E *STRAGGLING* DE H⁺ EM PT

Neste capítulo serão relatados os procedimentos experimentais realizados ao longo do estudo de poder de freamento e dispersão da perda de energia de prótons em platina, abrangendo tanto a preparação das amostras quanto os mecanismos de coleta e análise de dados da técnica experimental utilizada. Esse estudo teve início com a produção de uma amostra de sete nanômetros de Pt sobre um substrato de silício. A amostra teve sua espessura e densidade determinadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM do inglês *transmission electron microscopy*) e RBS, respectivamente. Em seguida, ela foi submetida a dez medidas com a técnica MEIS (no Laboratório de Implantação Iônica – LII – da UFRGS) utilizando diferentes energias de feixe de prótons. Por meio da análise dos espectros gerados foram determinados os valores do poder de freamento e dispersão da perda de energia em função da energia do feixe. Em paralelo, foi produzida a segunda amostra com aproximadamente 20 nm de espessura, que foi caracterizada previamente pela técnica de refletividade de raios x (XRR do inglês *x-ray reflectivity*) e RBS, respectivamente. Essa segunda amostra foi medida no sistema MEIS do *Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf* (HZDR), sendo que o tempo de linha foi financiado pelo projeto RADI-ATE (*Research And Development with Ion Beams – Advancing Technology in Europe*). Para essa amostra (amostra B) foram utilizados feixes de prótons com três energias distintas e sua análise foi agregada aos resultados obtidos para a primeira (amostra A). Os resultados que serão apresentados nas próximas páginas foram publicados em *Phy. Rev. B* **102** 032812 (2020).

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentadas as principais características das amostras e equipamentos MEIS utilizados no estudo de poder de freamento e dispersão da perda de energia de prótons em filmes finos de platina.

3.1.1 Amostras

Duas amostras (A e B) foram preparadas pela técnica de deposição *Sputtering* DC utilizando o equipamento AJA modelo Orion-8 UHV do Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN) da UFRGS. Os filmes de platina foram depositados sobre óxido de silício nativo (amostra A) e óxido de silício crescido (90 nm - amostra B) suportados em silício (100). As deposições foram realizadas com os seguintes parâmetros: Potência de 105 W; Fluxo de argônio de 20 sccm; Pressão de 2 mTorr e Taxa de 1.705 Å/s. A espessura (t) da platina depositada foi de 7 nm para a amostra A e 20 nm para a amostra B, visto que desejava-se investigar a influência de t no poder de freamento e dispersão da perda de energia. As espessuras e rugosidades reais foram

mensuradas por diferentes técnicas e o número total de átomos de Pt por cm^2 foram determinados por RBS. Os procedimentos de caracterização para cada amostra serão explicados a seguir.

3.1.1.1 Amostra A

A espessura dessa amostra foi determinada por TEM utilizando o microscópio JEOL 2010 do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS operando à 200 kV. A amostra foi preparada pelo método tradicional de seção transversal, ou seja, ela foi cortada, colada, e afinada utilizando-se polimento mecânico e desbaste por feixe de íons. Na Figura 3.1 é exibida a imagem de TEM da amostra, pelo contraste de massa são diferenciados os materiais que a constituem, os quais foram identificados pelo nome. Essa imagem de microscopia somada a outras magnificações da mesma região permitiram estimar as espessuras do filme de Pt (7.0 ± 0.3 nm - indicado na figura) e do SiO_2 nativo (1.5 ± 0.1 nm). As incertezas correspondentes a esses valores foram determinadas a partir da precisão instrumental de 3% e o desvio padrão das medidas de espessura realizadas para as diferentes magnificações.

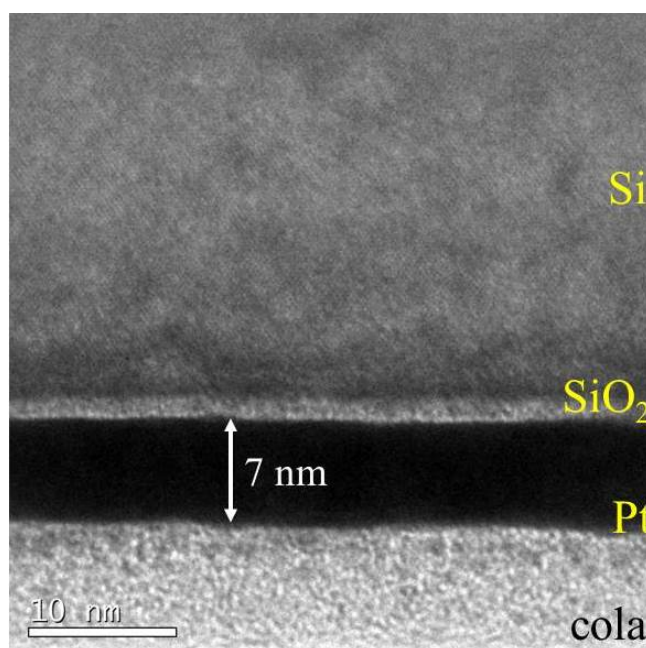


Figura 3.1 – Imagem de TEM da amostra A obtida por seção transversal no microscópio da JEOL 2010 que opera em 200 kV no CMM da UFRGS (Adaptada de (SELAU et al., 2020)).

A densidade areal (N) do filme de Pt foi obtida pela análise do espectro de RBS (Fig. 3.2) analisado com o programa SIMNRA (MAYER, 1999; MAYER, 2007). Para o experimento foi utilizado um feixe de He^+ com 1.2 MeV, incidência próxima a normal da amostra (efeitos de canalização no substrato de Si foram minimizados) e detecção a 165 graus. O valor da densidade areal N da platina para a amostra A foi estimado em 4.22×10^{16} átomos/ cm^2 . Os valores de t (cm) e N (átomos/ cm^2) foram usados para determinar a densidade d (g/cm^3) do filme de Pt utilizando a seguinte relação $d = \frac{N}{t} \frac{A}{N_{\text{Avog}}}$, onde A é a massa atômica do elemento e N_{Avog} a

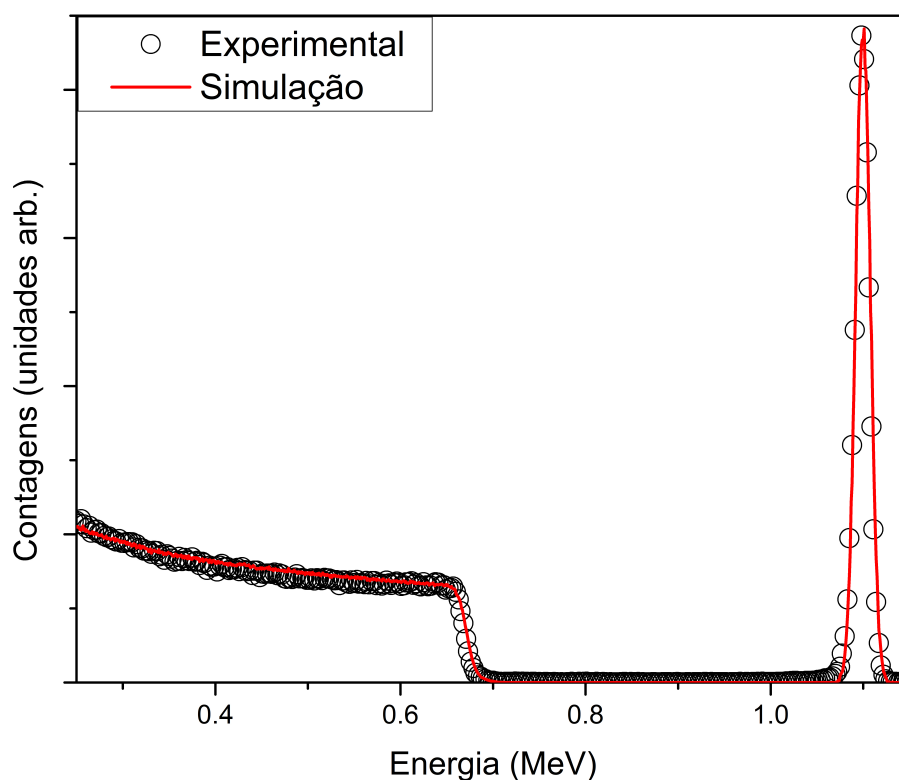


Figura 3.2 – Resultado de RBS (amostra A) obtido com feixe de 1.2 MeV de He^+ , incidência próxima a normal (efeitos de canalização foram minimizados) e detecção a 165 graus. Os círculos correspondem ao espectro obtido experimentalmente e a linha vermelha é a simulação realizada para a análise (Adaptada de (SELAU et al., 2020)).

constante de Avogrado (6.02×10^{23} átomos). O valor de densidade d obtido para a amostra A foi da ordem de 12% menor do que a densidade *bulk* (18.9 g/cm^3). O método empregado vem sendo utilizado para avaliar a densidade de filmes finos como mostram Wang, Brault e Sauvage (2005), Samuelsson et al. (2010). Cabe ressaltar que a redução da densidade de filmes finos está bem estabelecida na literatura e pode estar associada a presença, por exemplo, de microestruturas porosas e lacunas (SAMUELSSON et al., 2010).

3.1.1.2 Amostra B

Para a amostra B foi utilizada a técnica de XRR que estimou a espessura do filme de Pt em $19.5 \pm 0.4 \text{ nm}$. A medida foi realizada no D8-Bruker do LCN da UFRGS que utiliza uma fonte de cobre para produzir raios x com comprimento de onda λ de 1.5418 \AA . Na Figura 3.3 são exibidos os dados experimentais da medida e a simulação realizada com o programa Leptos 7 fornecido pela Bruker. Esse programa simula a interação do raio x com a amostra de forma a ajustar as oscilações geradas pelas interferências construtivas e destrutivas devido a diferença de caminho das onda eletromagnéticas e dessa forma fornece a informação de espessura do filme de platina. Essa espessura juntamente com o valor de $1.25 \times 10^{17} \text{ átomos/cm}^2$ determinado pela análise com o programa SIMNRA do espectro de RBS (Fig. 3.4) forneceram uma densidade de

filme próxima ao valor de *bulk* da Pt (20.8 g/cm^3).

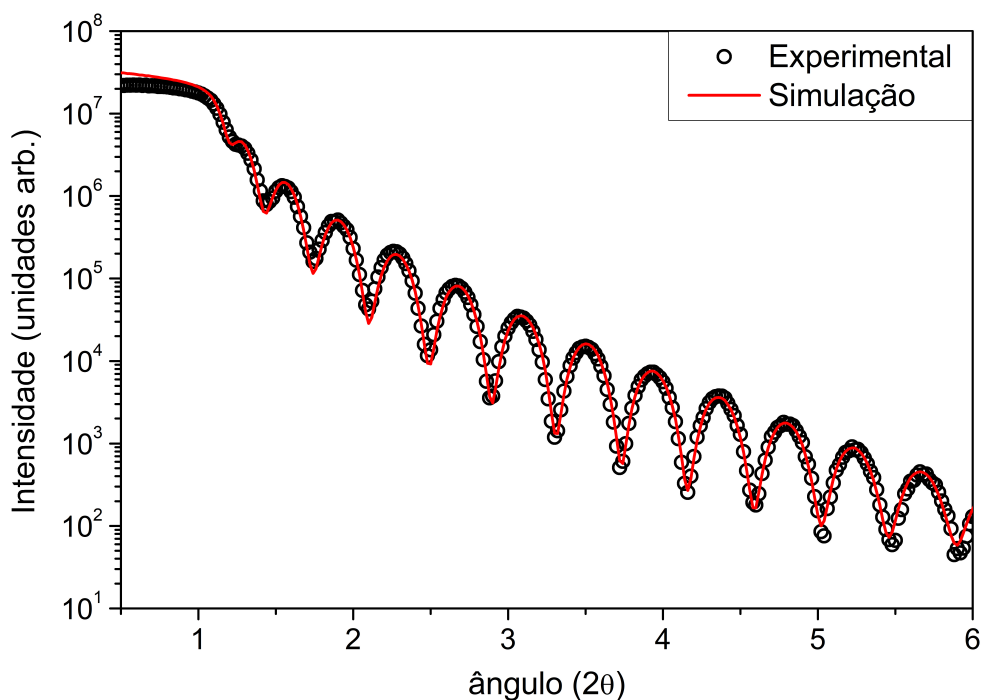


Figura 3.3 – Resultado da medida de XRR da amostra B. Os círculos correspondem a medida realizada com raios x provenientes de uma fonte de cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) pelo equipamento D8-Bruker do LCN da UFRGS (Adaptada de (SELAU et al., 2020)).

As informações obtidas na caracterização das amostras (A e B) foram utilizadas na análise dos espectros de MEIS. Na próxima seção serão apresentados os detalhes dos sistemas MEIS utilizados bem como os procedimentos para coleta e análise de dados.

3.1.2 Experimentos e análise de dados

As medidas de MEIS foram realizadas no LII da UFRGS (amostra A) e no HZDR (amostra B). Em ambos os laboratórios um acelerador eletrostático fornece um feixe de H^+ de incidência normal com intervalos de energias de 60 a 250 keV (UFRGS) e 60 a 120 keV (HZDR). Para os dois sistemas MEIS os íons H^+ são selecionados por um analisador toroidal eletrostático (TEA do inglês *toroidal electrostatic analyzer*). Na saída do TEA estão localizadas duas placas de microcanais acopladas a um detector sensível a posição que é usado para medir a energia e o ângulo Θ dos íons retroespalhados na amostra (SMEENK et al., 1982; TROMP et al., 1984) como mostra o esquema da Figura 3.5. A figura apresenta uma representação do conjunto que constitui o detector eletrostático, na qual são indicados cada parte e, em vermelho, foram indicados a representação de um íon fazendo o percurso dentro do TEA e a abertura angular da fenda de entrada. O analisador da UFRGS (HZDR), com abertura angular de 24 graus (29 graus), foi montado a 120 graus (118 graus) em relação a direção de incidência do feixe e sua resolução em energia ($\Delta E/E_0$) é de 4.5×10^{-3} (2.1×10^{-3}). Mais detalhes sobre o sistema MEIS do LII da UFRGS são encontrados no Apêndice C.

A Figura 3.6 mostra um típico espectro gerado por uma medida de MEIS chamado de mapa 2D MEIS, onde a cor representa a intensidade de íons em função do ângulo e da energia de retroespalhamento. Devido a grande diferença de massas atômicas existente entre Pt e Si seus respectivos sinais ficam bem separados para a energia utilizada. Na figura estão expostos dois mapas: a medida experimental (Fig. 3.6 (a)) realizada sobre a amostra A na UFRGS e a simulação (Fig. 3.6 (b)) realizada com o programa *PowerMEIS-3* (SORTICA et al., 2009; MARMITT, 2015; MARMITT, 2017) ambas para a energia de 250 keV de H^+ com incidência normal. Como foi mencionado no capítulo anterior, o detector do tipo eletrostático não detecta íons que sofrem neutralização ao interagir com a amostra e por isso as simulações valem-se da correção de neutralização proposta pela equação de Marion e Young (1968). A partir do mapa 2D

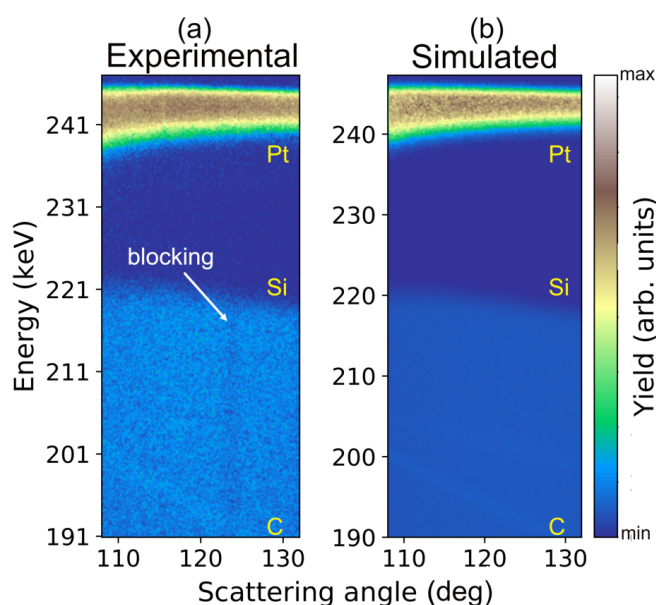


Figura 3.6 – Espectros 2D MEIS (a) experimental e (b) simulado para 250 keV de H^+ com incidência normal a amostra A. As cores representam a intensidade de íons retroespalhados em escala logarítmica (retirada de (SELAU et al., 2020)).

MEIS são realizados cortes angulares centrados nos ângulos de retroespalhamento de 110, 120 e 130 graus e largura angular de quatro graus (valor típico utilizado no sistema MEIS da UFRGS). Entretanto, os cortes angulares podem ser feitos em diferentes regiões como, por exemplo, os ângulos de 107, 118 e 128 graus e abertura angular de um grau utilizados nos espectros da amostra B. A seguir, na Figura 3.7, são apresentados os cortes angulares feitos do mapa 2D da Figura 3.6 (a). Cada espectro foi centrado em um ângulo principal de retroespalhamento (110, 120 e 130 graus) e em todos os casos foram somadas as contagens dentro de uma abertura angular de quatro graus. Na Figura 3.8 são traçadas três linhas retroespalhadas nos ângulos Θ de 110, 120 e 130 graus provenientes da interação do feixe de íons com a amostra.

Para todas as simulações com o programa *PowerMEIS-3* foram utilizadas a mesma espessura (7.0 nm e 19.45 nm) e densidade (18.9 g/cm^3 e 20.8 g/cm^3) determinadas nas caracterizações dos filmes de platina (amostra A e B). Os valores do poder de freamento e dispersão

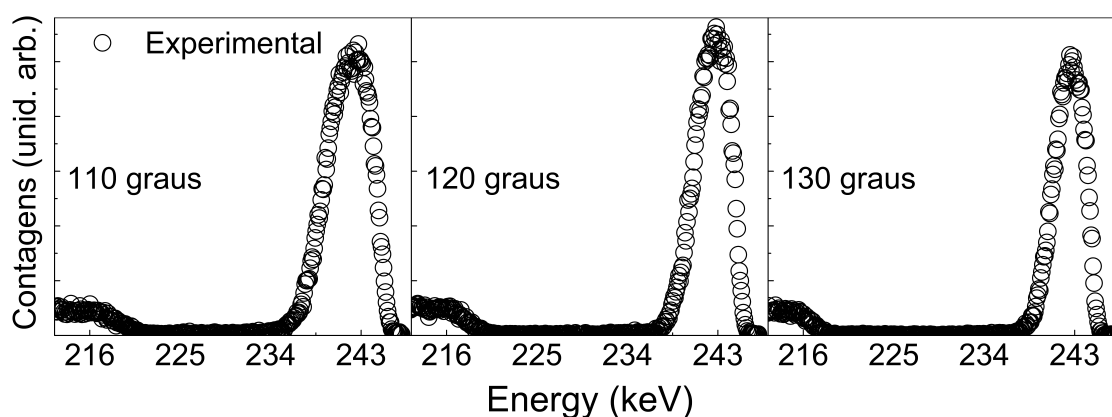


Figura 3.7 – Espectros MEIS para amostra A feito com feixe de 250 keV de H^+ integrado nas seguintes regiões angulares: 110 graus (108–112 graus); 120 graus (118–122 graus); 130 graus (128–132 graus) (Adaptada de (SELAU et al., 2020)).

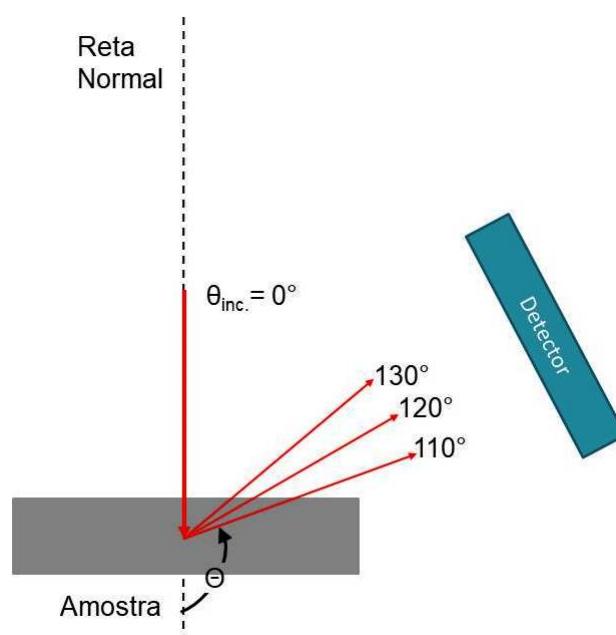


Figura 3.8 – Ilustração das direções de retroespalhamentos 110,120 e 130 graus (Adaptada de (SORTICA et al., 2009)).

da perda de energia foram variados de forma a obter o melhor ajuste das simulações com os dados experimentais, ou seja, minimizando o valor de χ^2 (MIGHELL, 1999) para os três cortes angulares. Além disso, uma pequena quantidade de carbono (menor que 2 nm) foi incluída no topo da amostra para simular o efeito da contaminação por hidrocarbonetos (visível para energias de retroespalhamento abaixo de 200 keV assinalado pela letra C na Fig. 3.6). Isto causou uma pequena translação na energia do espectro e um alargamento máximo da ordem de 180 eV, o que produziu um efeito pouco perceptível nos resultados que serão discutidos na próxima seção. Essa metodologia permitiu a determinação do poder de freamento e dispersão da perda de energia para cada energia utilizada.

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 3.9 são mostrados os dados experimentais e suas correspondentes simulações para a amostra A medida com 60 e 250 keV de H^+ . A curva vermelha corresponde à simulação utilizando o recurso das trajetórias conectadas do programa *PowerMEIS* que permite incluir os efeitos dos espalhamentos múltiplos (*full MC*) e a curva tracejada azul corresponde às simulações para colisões simples (*v-shape*). O efeito dos espalhamentos múltiplos são mais significativos para o espectro a 60 keV e ângulo de espalhamento de 110 graus, o que era esperado já que para ângulos mais rasantes o íon percorre um caminho de saída maior ao longo da amostra (Fig. 3.8). Além disso, os espalhamentos múltiplos pouco ocorrem para a maior energia, visto que não há diferença entre as curvas *v-shape* e *full MC* para a energia de 250 keV. O espectro de 110 graus da energia 60 keV apresenta, também, uma superposição dos sinais de Pt e Si, ou seja, as bordas de energias entre esses elementos não são mais distinguíveis. No Apêndice D são encontrados os espectros de todas as energias e ângulos provenientes das medidas e suas respectivas simulações (*full MC*) para ambas as amostras.

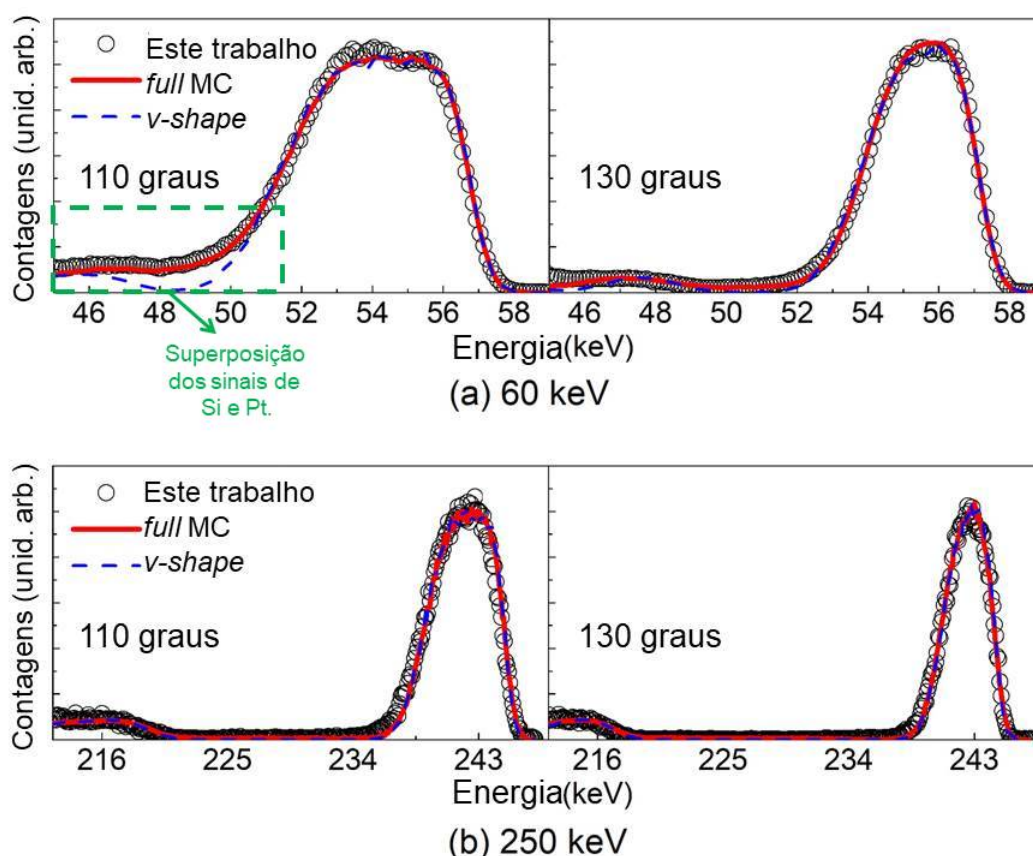


Figura 3.9 – Espectros MEIS medidos na UFRGS para dois cortes angulares (110 e 130 graus) obtidos com as energias de (a) 60 e (b) 250 keV de prótons. Os círculos pretos representam os dados experimentais para a amostra A e as curvas são as simulações que melhor ajustam os dados. As simulações foram feitas com o programa *PowerMEIS-3* com (curva vermelha) e sem (curva tracejada azul) espalhamentos múltiplos (Adaptada de (SELAU et al., 2020)).

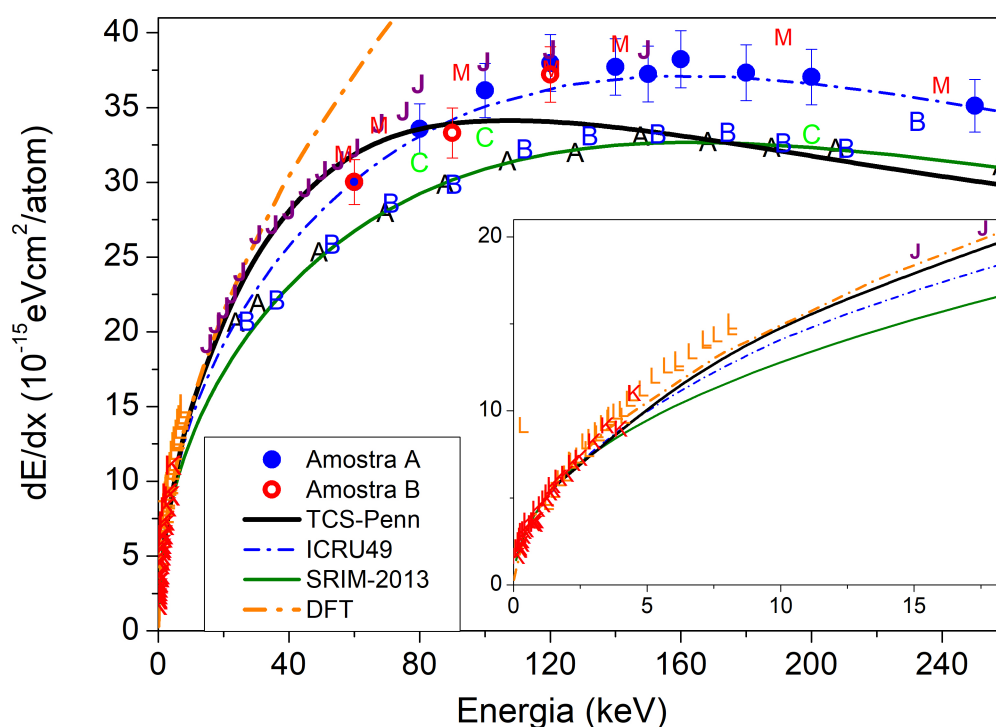


Figura 3.10 – Poder de freamento de prótons em platina. Dados experimentais anteriores retirados de IAEA (1990) são representados por letras (A – (KRIST; MERTENS, 1983a), B – (KRIST; MERTENS, 1983b), C – (SIROTININ et al., 1984), J – (PRIMETZHOFFER, 2012), K – (GOEBL; ROTH; BAUER, 2013), L – (CELEDÓN et al., 2015) and M – (MORO; BAUER; PRIMETZHOFFER, 2020)). Os símbolos correspondem aos resultados obtidos por simulações do tipo Monte Carlo completa. As curvas com traço e ponto azul e amarela correspondem aos valores do ICRU49 (BERGER et al., 2016) e cálculos TCS utilizando o potencial DFT (PRIMETZHOFFER, 2012), respectivamente. A curva preta foi gerada pelo modelo TCS-Penn (SELAU et al., 2020) e a curva verde pelo programa SRIM-2013 (ZIEGLER; ZIEGLER; BIERSACK, 2010; ZIEGLER, 2013). No inset está o mesmo gráfico para a região de menor energia (0–18.5 keV) (Adaptada de (SELAU et al., 2020)).

Os resultados obtidos para o poder de freamento dos íons H^+ em Pt com base nas simulações do tipo Monte Carlo completo são exibidos na Figura 3.10 juntamente com outros resultados experimentais e modelos teóricos presentes na literatura (mais detalhes na legenda da Fig. 3.10). Os resultados obtidos para as amostras A e B concordam entre si mostrando uma boa reprodutibilidade do método para diferentes amostras e sistemas MEIS. Ambos os resultados estão de acordo com medidas mais recentes realizadas por *time-of-flight* MEIS (PRIMETZHOFFER, 2012; MORO; BAUER; PRIMETZHOFFER, 2020) e valores apresentados em ICRU49 (BERGER et al., 2016) (do inglês *International Commission on Radiation Units & Measurements*). Esse último consiste em um relatório que apresenta tabelas de poder de freamento. A azul tracejada (Fig. 3.10) consiste em cálculos de poder de freamento de prótons em platina que foram apresentados no relatório ICRU49 (cálculos baseados nos modelos presentes em (SIGMUND, 2006) e (SIGMUND, 2014)). Contudo, os nossos resultados são cerca de 20%

maiores os valores apresentados pelo programa SRIM-2013 (ZIEGLER; ZIEGLER; BIRSACK, 2010; ZIEGLER, 2013) que consiste no melhor ajuste aos dados anteriores (A e B na Fig. 3.10). O modelo TCS-Penn concorda, dentro de uma margem de 5%, com os resultados experimentais obtidos para as amostras A e B e os apresentados por Primetzhofer (2012) para baixas energias (abaixo de 80 keV), porém, para energias superiores à 80 keV, ele discorda dos dados experimentais apresentados para as amostras A e B chegando a uma diferença de 15% em 250 keV. A origem dessa discrepância não ficou clara e pode estar relacionada à acurácia da função de perda da platina aplicada no modelo (SELAU et al., 2020). Como esperado, o modelo TCS-Penn converge, na faixa de baixas energias, para o modelo de gás de elétrons livre (DFT do inglês *density functional theory*) apresentado por Primetzhofer (2012). De fato, a concordância do modelo TCS-Penn com os dados experimentais mais recentes é bastante boa em baixas energias, onde a função de perda de Pt é dominada pela contribuição do *plasmon*. Para altas energias, outras estruturas da função de perda entram em jogo, elas vêm de transições de elétrons entre camadas rasas e mais internas do átomo. O uso de uma teoria baseada em um gás de elétrons livre para essas transições é mais aproximado e um erro da ordem de 10% é esperado.

Além da determinação do poder de freamento os ajustes das simulações realizados com o programa *PowerMEIS-3* (Apêndice D) permitiram obter os valores da dispersão da perda de energia. Na Figura 3.11 são apresentados os resultados obtidos para as amostras A e B. As barras de erro derivam de variações em relação ao melhor ajuste dos espectros para os diferentes ângulos analisados. Os resultados obtidos utilizando simulações de Monte Carlo completas (*full MC*) são sistematicamente menores do que os resultados obtidos para as simulações com formato de *v* (*v-shape*). Isso ocorre porque os espalhamentos múltiplos aumentam o comprimento do caminho percorrido pelos íons ao longo das trajetórias de entrada e saída, levando a um alargamento do espectro da perda de energia. Com a finalidade de incluir efeitos de não uniformidade da espessura das amostras foi utilizada a seguinte relação (SIGMUND, 2014)

$$\delta\Omega_{\text{exp.corr.}}^2 = \delta\Omega_{\text{sim}}^2 - \left(\frac{dE}{dx}\right)^2 \frac{\delta^2}{\tau}, \quad (3.1)$$

onde $\delta\Omega_{\text{sim}}^2$ é o valor de *stragglings* obtido das simulações MEIS e δ^2 é a variância para a espessura total percorrida τ (rugosidade da amostra). Aqui τ é da ordem de três vezes a espessura da amostra devido a geometria (Fig. 3.8). A rugosidade e variância da espessura δ^2 típica foi de 0.35 nm como determinado por TEM, microscopia de força atômica (amostra A), e XRR (amostra B). Os valores corrigidos $\delta\Omega_{\text{exp.corr.}}^2$ são mostrados na Figura 3.11. Os valores de dE/dx utilizados na correção foram os determinados pelas análises das medidas de MEIS para cada energia. Assim como os resultados do poder de freamento, os valores para a dispersão da perda de energia são independentes da espessura do filme de Pt, uma vez que as medidas de dispersão sobre as amostras A e B concordam entre si. É necessário comentar que Kido e Koshikawa (1991) realizaram medidas da dispersão na perda de energia de prótons em cobre, prata e platina, contudo esses resultados possuem valores muito baixos e divergem de todos os outros dados experimentais e, conseqüentemente, não estão incluídos na Figura 3.11. Foi refeita a análise do

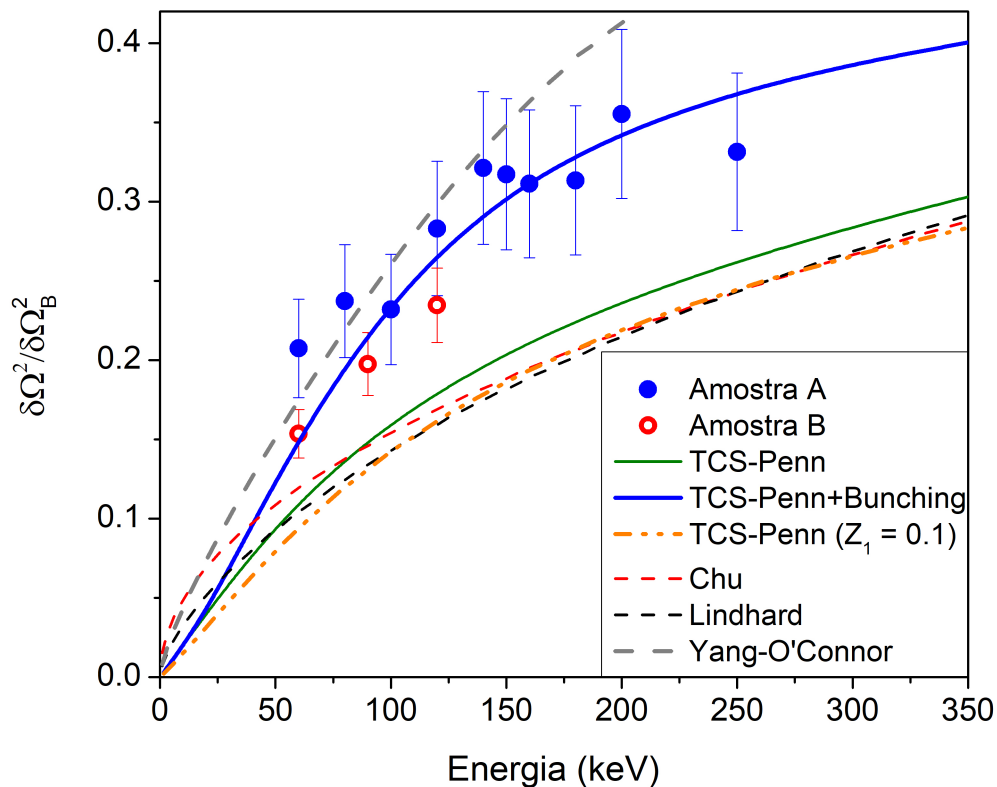


Figura 3.11 – Dispersão da perda de energia de H^+ em Pt como função da energia (60–250 keV) dividido pelo valor fornecido pelo modelo de Bohr de $\delta\Omega_B^2 = 2.03 \times 10^{-11} \text{ eV}^2 \text{ cm}^2$. Os símbolos correspondem aos resultados para as amostras A (pontos azuis) e B (círculos vermelhos). As curvas verde e azul correspondem aos valores gerados pelo modelo TCS-Penn e os mesmos valores somados ao efeito do agrupamento de elétrons (*Bunching*), respectivamente (os valores calculados para o modelo TCS-Penn chegam a 67% dos valores experimentais em 100 keV/uma). A curva laranja pontilhada com traço é o modelo TCS-Penn com $Z_1 = 0.1$. As curvas tracejadas correspondem aos valores de *straggling* obtidos pelos modelos de Chu (vermelha), Lindhard (preta) e YOW (cinza) (Adaptada de (SELAU et al., 2020)).

espectro MEIS publicado por Kido e Koshikawa (1991) com diferentes programas de simulação e nessas novas simulações foi verificado que o valor de H^+ em Pt são próximos aos publicados recentemente.

Como pode ser observado na Figura 3.11, os resultados obtidos para as amostras A e B são muito mais elevados em comparação as previsões feitas com os modelos de dispersão da energia frequentemente utilizados como, por exemplo, o modelo de Lindhard e Scharff (1953) e a fórmula de Chu (CHU, 1976; YANG; O'CONNOR; WANG, 1991). Esses modelos também contam com a aproximação de gás de elétrons livres, mas supõem uma interação linear entre o próton de entrada e o meio, bem como uma descrição simplificada dos elétrons alvo. Por outro lado, o modelo TCS-Penn para a dispersão é não linear e produz uma melhor descrição dos elétrons alvo por meio da ELF do material em relação aos modelos de Chu e o de Lindhard. Os efeitos da não linearidade são pequenos como mostra a comparação entre os cálculos do modelo TCS-Penn para $Z_1 = 1$ e $Z_1 = 0.1$ (Fig. 3.11). Portanto, os efeitos não lineares não podem

explicar os valores medidos para a dispersão da perda de energia das amostras A e B. Já a fórmula empírica para a dispersão da perda de energia proposta por Yang, O'Connor e Wang (1991) produz valores maiores no caso de prótons em platina em comparação aos modelos supracitados. Dessa forma o modelo de Yang, O'Connor e Wang (1991) concorda com os resultados obtidos para as amostras A e B abaixo de 150 keV, contudo ela os superestima para energias maiores. Essa fórmula também produz valores altos de dispersão da perda de energia em relação a fórmula de Chu para muitos outros materiais (YANG; O'CONNOR; WANG, 1991).

Como vimos a abordagem TCS-Penn subestima os valores para a dispersão da perda de energia o que não deve estar associada a imprecisão da função de perda (por volta de 10% para o poder de freamento), visto que as regras de soma foram satisfeitas. Além disso, o efeito do agrupamento de elétrons calculado pela Equação 2.45 somado aos valores obtidos pelo modelo TCS-Penn parecem descrever bem os resultados experimentais para as amostras A e B. Dessa forma, o efeito de agrupamento de elétrons é identificado como sendo o principal responsável pelo aumento apresentado nos valores de *straggling* em Pt. Isso deve ser verdadeiro para outros alvos de elementos pesados, onde os elétrons são agrupados em muitas camadas diferentes.

4 STRAGGLING ADICIONAL DE H⁺ EM SÓLIDOS ELEMENTARES: AGRUPAMENTO DE ELÉTRONS

Neste capítulo serão relatados os procedimentos adotados ao longo do estudo da dispersão da perda de energia em sólidos elementares (C, Al, Si, Ni, Cu, Zn, Ge, Se, Pd, Ag, Sb, Pt, Au, Pb), abrangendo tanto a coleta de dados da literatura e análise dos dados mediante o ajuste proposto por [Yang, O'Connor e Wang \(1991\)](#). Os resultados que serão apresentados foram publicados em *Nucl. Instr. and Meth. B* v. **497**, p. 70-77 (2021).

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os procedimentos adotados para a coleta e seleção dos dados experimentais de dispersão da perda de energia, bem como o procedimento adotado para obtenção do valor que excede o *stragglings* de Chu. Além disso, serão descritos os dois principais coeficientes de correlação estatística que foram utilizados no estudo do agrupamento de elétrons.

4.1.1 Coleta de dados

Primeiramente foram coletados os dados de dispersão da perda de energia adicional para prótons em alvos sólidos presentes no trabalho de [Yang, O'Connor e Wang \(1991\)](#). Posteriormente, foi realizada uma busca na literatura por medidas de *stragglings* em sólidos de forma a atualizar o banco de dados iniciado por [Yang, O'Connor e Wang \(1991\)](#). Contudo, dados sem especificação da espessura da amostra e/ou com apenas uma medida por elemento não foram levadas em consideração. Além disso, as medidas de dispersão da perda de energia de íons H⁺ em Cu, Ag e Pt realizadas por [Kido e Koshikawa \(1991\)](#) não foram coletadas porque, como mencionado no capítulo anterior, os valores apresentados por esses autores são muito baixos e divergem dos demais dados experimentais. Todos os novos dados coletados foram subtraídos pelo valor do *stragglings* de Chu ([CHU, 1976](#); [YANG; O'CONNOR; WANG, 1991](#)) e divididos pelo *stragglings* de Bohr ([BOHR, 1948](#)) como mostra a expressão $(\delta\Omega_{\text{obs}}^2 - \delta\Omega_{\text{Chu}}^2) / \delta\Omega_{\text{Bohr}}^2$. Desta forma, foi obtido a dispersão da perda de energia adicional tal como feito por [Yang, O'Connor e Wang \(1991\)](#). Os novos dados foram utilizados no ajuste da DRF (Eq. (2.38) e (2.39)) de forma a obter novos parâmetros de ajuste para a dispersão da perda de energia adicional em alvos sólidos.

4.1.2 Correlação estatística

Foi utilizada a correlação estatística para avaliar a relação entre os dados experimentais coletados (*stragglings* adicional) e o efeito do agrupamento de elétrons. Nela o coeficiente de correlação pode assumir valores entre -1 e 1, sendo que esses números indicam: -1 relação inversa perfeita; 0 a ausência de relação; e 1 relação direta perfeita. Cabe ressaltar que o coeficiente

de correlação com o valor 1 apenas indica que as variáveis são proporcionais entre si e não necessariamente idênticas. Os principais coeficientes de correlação são os propostos por Pearson e Spearman. O primeiro supõe um comportamento linear entre duas variáveis (x e y) e pode ser obtido pela seguinte equação:

$$r_{\text{Pearson}} = \frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_i^n (y_i - \bar{y})^2}}, \quad (4.1)$$

onde x_i e y_i são os valores apresentados pelas variáveis em um conjunto de dados e suas médias são dadas por: $\bar{x} = \sum_i^n \frac{x_i}{n}$ e $\bar{y} = \sum_i^n \frac{y_i}{n}$ respectivamente (n é o número de valores de cada variável). Já o coeficiente de correlação por ranqueamento de Spearman não supõe uma particular dependência entre as variáveis. Para obter o coeficiente de Spearman deve-se primeiramente reordenar as variáveis x e y em ordem decrescente e cada elemento x_i e y_i recebe uma numeração que vai de 1 a n (ordem do ranqueamento). Após esse processo pode-se obter o coeficiente de correlação de Spearman pela seguinte relação:

$$r_{\text{Spearman}} = 1 - \frac{6 \sum_i^n d_i^2}{n(n^2 - 1)}, \quad (4.2)$$

onde d_i é a diferença entre as correspondentes posições no ranqueamento de cada variável x_i e y_i (SPEARMAN, 1987; RAMSEY, 1989; The pandas development team, 2020a; MCKINNEY, 2010; The pandas development team, 2020b). Na próxima seção serão apresentados os resultados provenientes desse estudo.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.2.1 Medidas de *stragglings* adicional e cálculos de agrupamento de elétrons

Na Figura 4.1, são apresentados os dados experimentais de dispersão da perda de energia adicional coletados da literatura para cada elemento: Carbono (YANG; O'CONNOR; WANG, 1991; KONAC et al., 1998; ANDERSEN et al., 2002), Alumínio (YANG; O'CONNOR; WANG, 1991; ANDERSEN et al., 2002; ECKARDT; LANTSCHNER, 2001; MØLLER et al., 2008), Silício (KONAC et al., 1998), Níquel (YANG; O'CONNOR; WANG, 1991; ANDERSEN et al., 2002; MØLLER et al., 2008), Cobre (YANG; O'CONNOR; WANG, 1991), Zinco (ECKARDT; LANTSCHNER, 2001), Germânio (YANG; O'CONNOR; WANG, 1991), Selênio (YANG; O'CONNOR; WANG, 1991), Paládio (ECKARDT, 1978), Prata (YANG; O'CONNOR; WANG, 1991), Antimônio (YANG; O'CONNOR; WANG, 1991), Platina (SELAU et al., 2020), Ouro (YANG; O'CONNOR; WANG, 1991; ANDERSEN et al., 2002; ECKARDT; LANTSCHNER, 2001; MØLLER et al., 2008) e Chumbo (YANG; O'CONNOR; WANG, 1991). Em cada gráfico estão as curvas correspondentes aos ajustes da DRF aos dados experimentais, sendo que a linha preta tracejada com pontos foi realizada por Yang, O'Connor e Wang (1991) e a azul foi obtida incorporando os novos dados experimentais (DRF(atualizado)). As curvas

Tabela 2 – Parâmetros utilizados nas Eq. (2.38) e (2.39) para dispersão da perda de energia de prótons em alvos sólidos e gasosos (Adaptada de (SELAU et al., 2021)).

DRF	B_1 (MeV)	B_2 (MeV)	B_3 (MeV)	B_4 (MeV) ⁻¹
Sólido				
YOW (YANG; O'CONNOR; WANG, 1991)	0.195	0.694	2.522	1.040
Atualizado	0.412	1.165	3.759	1.176
CasP	0.115	0.574	1.460	2.176
CasP*	0.117	0.573	1.488	2.139
Gás (atômico)				
YOW (YANG; O'CONNOR; WANG, 1991)	0.101	0.370	0.964	3.987
CasP	0.109	0.446	2.112	1.658

* Curvas teóricas obtidas via CasP 6.0 para os mesmos elementos utilizados por Yang, O'Connor e Wang (1991).

tracejadas vermelhas correspondem aos cálculos do efeito de agrupamento de elétrons utilizando a perda de energia dependente do parâmetro de impacto fornecida pelo programa CasP 6.0 (GRANDE; SCHIWIETZ, 2006) (CasP - CasP-Bunching) para cada elemento. Para os cálculos com o programa CasP 6.0 foram utilizadas as seguintes opções (a maioria delas correspondem ao *default* do programa): sem *screening*, modo UCA, correção por camadas (do inglês *shell corrections*), Barkas ligados e alvo gasoso desligado (*muffin-tin* ligado). Como pode ser visto na Figura 4.1, os cálculos realizados com o programa CasP 6.0 apresentam um único modo para o efeito do agrupamento de elétrons como assumido pela Eq. (2.38), contudo para alguns elementos estruturas bimodais ou multimodais são visíveis. Nesses casos a curva CasP-Bunching apresenta um segundo máximo como previsto por Sigmund (2014). Isso pode ser consequência da estrutura da eletrosfera de cada átomo, que é constituída de camadas com diferentes energias de ligação, raio médio e velocidades. Cálculos adicionais com o programa CasP 6.0 mostram que a dupla estrutura some quando a correção por camadas é desativada.

A Figura 4.2 apresenta os mesmos dados experimentais da figura anterior reunidos em um único gráfico, os quais foram utilizados para o novo ajuste da DRF (curva azul). O novo ajuste possui valores maiores do que o ajuste original realizado por Yang, O'Connor e Wang (1991) (curva preta tracejada) chegando a uma diferença de 7% no ponto máximo. Para altas energias a curva DRF(atualizado) chega a exceder o ajuste original por um fator de dois a três. Também é apresentado na figura o ajuste da DRF para todas as curvas de agrupamento de elétrons calculadas pelo programa CasP 6.0 para cada elemento (curva vermelha chamada de DRF(CasP)). Esse ajuste foi realizado com o objetivo de verificar a correspondência da dispersão da perda de energia adicional com o efeito de agrupamento de elétrons ($\delta\Omega_{bunch}^2$). Como mencionado anteriormente, a curva para cada elemento foi calculada utilizando Equação (2.45) e $T_i(b)$ proveniente do programa CasP 6.0 para cada elemento e energias presentes nos dados experimentais. As quatorze curvas geradas foram utilizadas para ajustar a DRF de forma a obter a curva DRF(CasP). Os parâmetros utilizados para os ajustes da DRF são exibidos na Tabela 2.

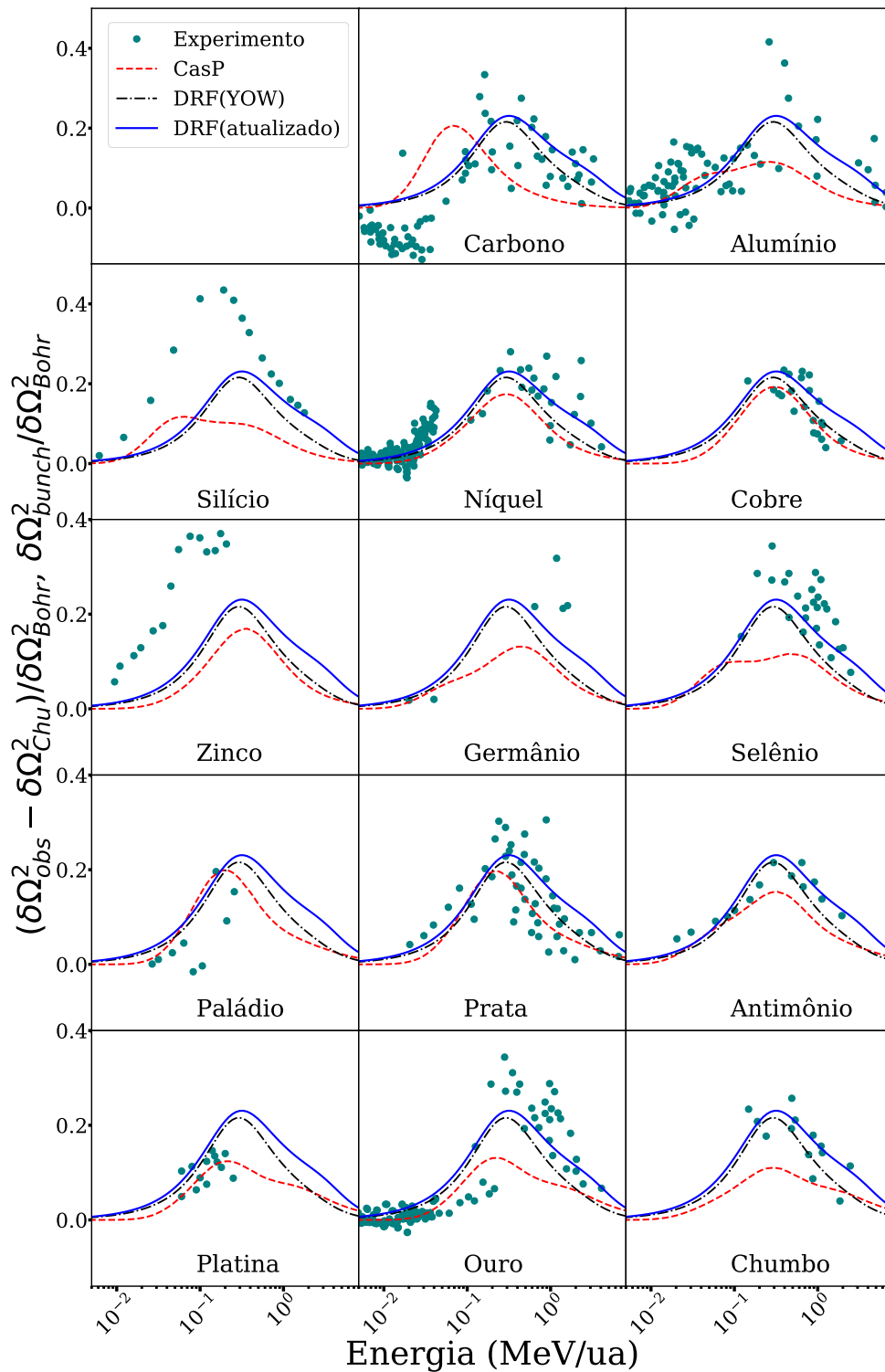


Figura 4.1 – Valores de dispersão da perda de energia de prótons em compostos elementares subtraídos do valor calculado por Chu e normalizados pelo *stragglings* de Bohr. Os símbolos são dados experimentais coletados da literatura (YANG; O'CONNOR; WANG, 1991; SELAU et al., 2020; KONAC et al., 1998; ANDERSEN et al., 2002; ECKARDT; LANTSCHNER, 2001; MØLLER et al., 2008; ECKARDT, 1978). As curvas vermelhas tracejadas são os resultados obtidos via CasP 6.0 para cada elemento. As curvas pretas tracejada com pontos e azuis são os ajustes obtidos pelas Eq. 2.38 e 2.39 com os parâmetros informados na Tab. 2 (Adaptada de (SELAU et al., 2021)).

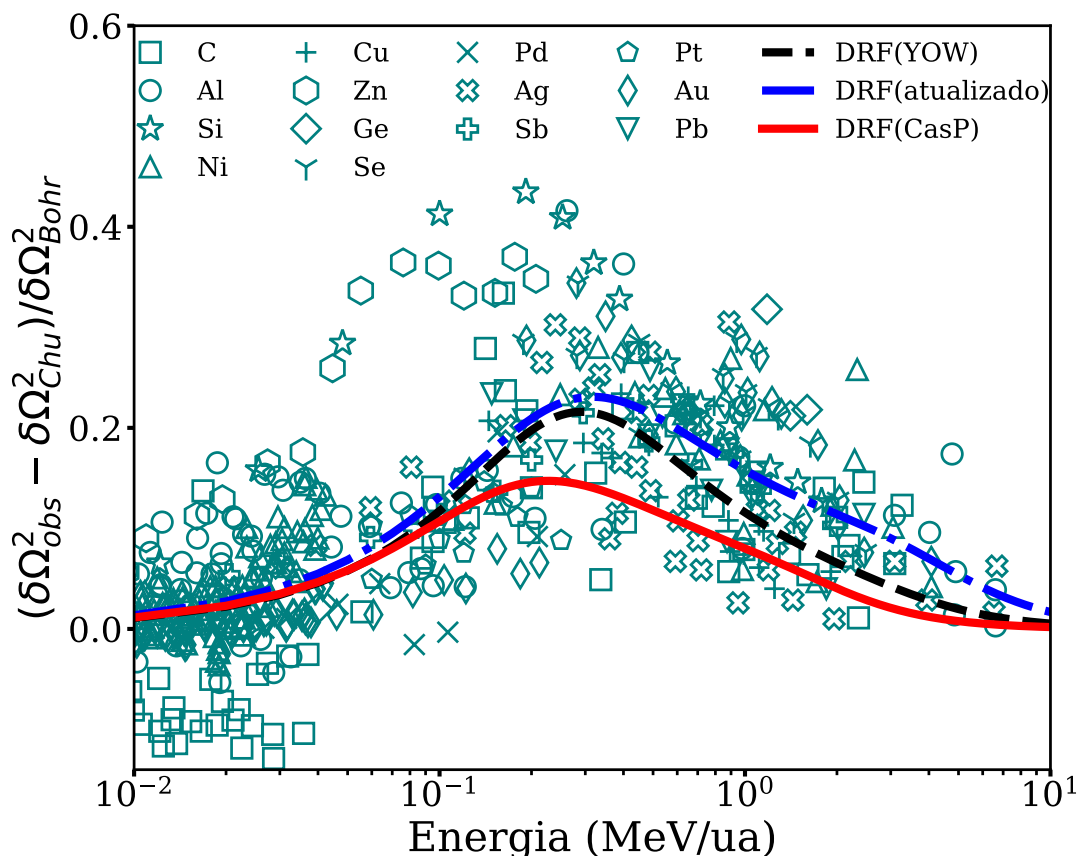


Figura 4.2 – Os símbolos vazados são os dados experimentais expostos na Figura 4.1. As curvas preta tracejada, azul tracejada com ponto e vermelha são ajustes da DRF utilizando os parâmetros da Tab. 2 (Adaptada de (SELAU et al., 2021)).

Os resultados para o efeito de agrupamento de elétrons obtidos com o programa CasP 6.0 se assemelham ao comportamento médio dos dados experimentais para a dispersão da perda de energia adicional, contudo eles subestimam os valores experimentais. Além disso, a posição do valor máximo calculado aparece deslocado no sentido de baixas energias. No entanto, dadas as grandes incertezas experimentais, o critério de subtrair os dados experimentais pelo valor fornecido pela fórmula de Chu e a precisão das perdas de energias dependentes do parâmetro de impacto fornecidas pelo programa CasP 6.0, consideramos essa evidência de que o efeito de agrupamento é a principal causa para a dispersão da perda de energia adicional observada.

No trabalho realizado por Yang, O'Connor e Wang (1991) também foi apresentado o ajuste da DRF para o *stragglings* adicional de prótons em gases (Figura 4.3). A magnitude apresentada para esse caso é similar ao caso dos alvos sólidos, mas apresenta um pequeno desvio do ponto de valor máximo para baixas energias. Este desvio é também observado na curva DRF(CasP) ajustada aos valores do efeito de agrupamento de elétrons de prótons sobre os mesmos gases nobres utilizados no trabalho de Yang, O'Connor e Wang (1991). Isso confirma a conexão entre a dispersão da perda de energia adicional e o efeito de agrupamento, o que é uma característica atômica e, portanto, menos sensível aos efeitos de alvos sólidos ou gasosos. De fato, a posição do valor máximo da DRF, que melhor ajusta as curvas calculadas para o

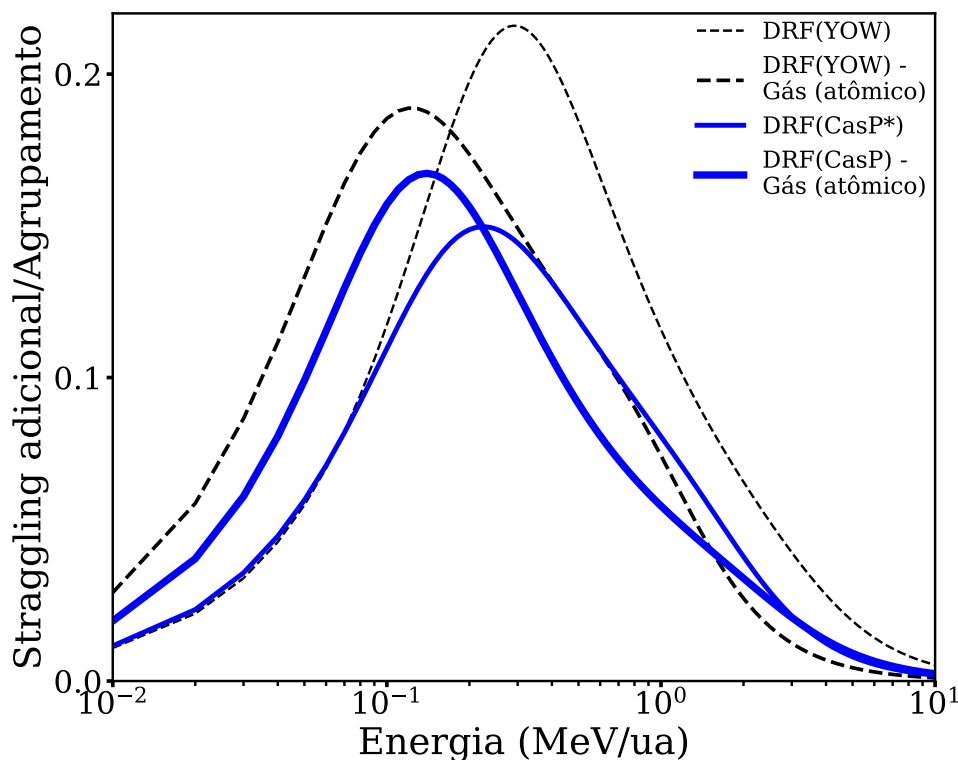


Figura 4.3 – Fórmula empírica para alvos sólidos e gasosos (gases nobres) obtidos por YOW (YANG; O’CONNOR; WANG, 1991) para a dispersão da perda de energia adicional comparada com as curvas teóricas do agrupamentos de elétrons obtidas pelo programa CasP 6.0 (utilizando os mesmos elementos utilizados por Yang, O’Connor e Wang (1991)). As curvas são os ajustes da DRF utilizando os parâmetros da Tab. 2 (Adaptada de (SELAU et al., 2021)).

agrupamento de elétrons, depende especificamente dos elementos químicos selecionados e não apresenta desvio devido ao alvo ser sólido ou gasoso (o programa CasP 6.0 permite alterar essa característica dos alvos utilizados).

4.2.2 Correlação estatística

Na Figura 4.4 são exibidas as matrizes de correlação obtidas ao utilizar como variáveis os dados experimentais, cálculos do agrupamento de elétrons e os ajustes das curvas DRF. O coeficiente de correlação é calculado para cada par de variáveis, sendo que o coeficiente de cada célula da matriz corresponde à comparação entre as variáveis contidas na linha e coluna que se cruzam. A matriz da esquerda (Fig. 4.4 (a)) contém os coeficientes de correlação de Pearson e a matriz da direita (Fig. 4.4 (b)) os coeficientes de correlação de Spearman. Cada linha (e coluna) corresponde a uma variável que contém todos os dados experimentais (Experimento), cálculos do efeito de agrupamento realizado por meio do CasP 6.0 (CasP) para os mesmos elementos e intervalos de energias da variável Experimento e as três curvas exibidas na Figura 4.2. Todos os coeficientes de correlação são positivos e maiores do que 0.6, o que indica uma boa correlação entre qualquer conjunto de variáveis. A menor correlação é encontrada na comparação das

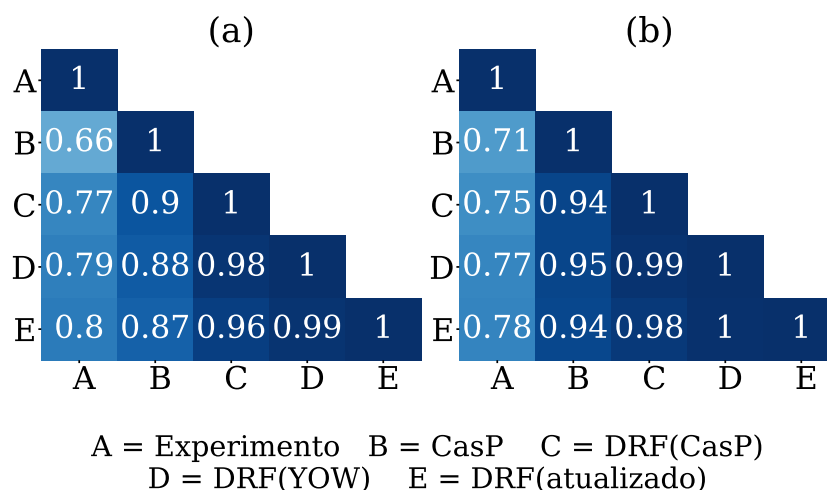


Figura 4.4 – Matrizes de correlação obtidas por: (a) Coeficiente de correlação de Pearson (Eq. (4.1)) e (b) Coeficiente de correlação por ranqueamento de Spearman (Eq. (4.2)) (Adaptada de (SELAU et al., 2021)).

variáveis Experimento e CasP (0.66), contudo se considerarmos a função DRF ajustada a estas curvas (DRF(CasP)) a correlação aumenta para 0.77.

As Figuras 4.5 (Pearson) e 4.6 (Spearman) mostram as correlações entre as mesmas variáveis mostradas na Figura 4.4 separadas por elemento químico. Ambas as figuras exibem correlações tipicamente maiores do que 0.5, o que indica uma correlação direta entre as variáveis. Destaca-se que a correlação entre os dados experimentais e as curvas DRF(YOW) (YANG; O'CONNOR; WANG, 1991) e DRF(atualizado) apresentam valores de coeficientes que indicam uma forte relação. Com exceção do carbono, os resultados do agrupamento de elétrons (CasP) estão muito bem correlacionados com os dados experimentais de dispersão da perda de energia adicional. A correlação entre as variáveis Experimento e CasP, no caso do carbono, pode ir de 0.3 para 0.4 (Pearson) e de 0.22 para 0.36 (Spearman) se reduzirmos o intervalo de energias selecionadas para o intervalo de maiores energias. Ainda assim, o caso do carbono tem uma correlação pobre com a curva CasP e mostra que tanto o modelo de cálculo de agrupamento (aqui realizado por CasP 6.0) ou o modelo de dispersão não correlacionado (aqui o modelo Chu) precisam ser revisitados.

Por fim, utilizando o coeficiente de correlação de Pearson pôde-se encontrar a melhor correlação entre os cálculos de agrupamento de elétrons e a potência do *stopping power* (S_e^m) ambos obtidos pelo programa CasP 6.0. A máxima correlação de Pearson encontrada foi de 0.8 para $m = 4/5$. Aqui, foram utilizados os valores calculados de *stopping* elevados na m como variável x_i e para a variável y_i os valores calculados para o agrupamento de elétrons, sendo que o índice i é a energia (intervalo de 0.4 keV a 6.7 MeV). Essa forte correlação indica que o efeito do agrupamento de elétrons é diretamente proporcional com $S_e^{4/5}$ em contraste com a potência quadrática mencionada por Sigmund e Schinner (2010).

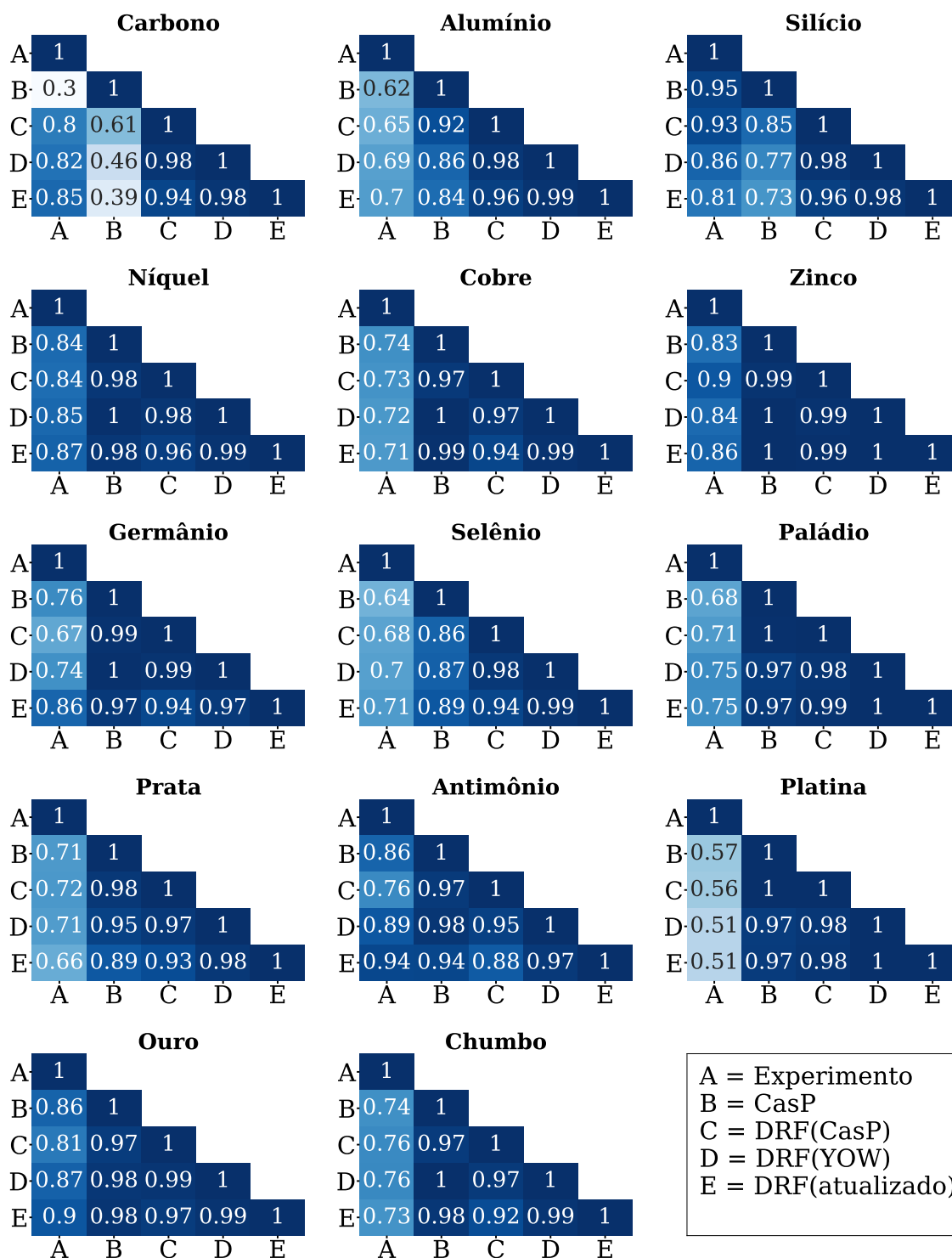


Figura 4.5 – Matrizes de correlação de Pearson obtidas pela Eq. (4.1) utilizando o mesmo intervalo de energias de cada dado experimental para cada elemento (Adaptada de (SELAU et al., 2021)).

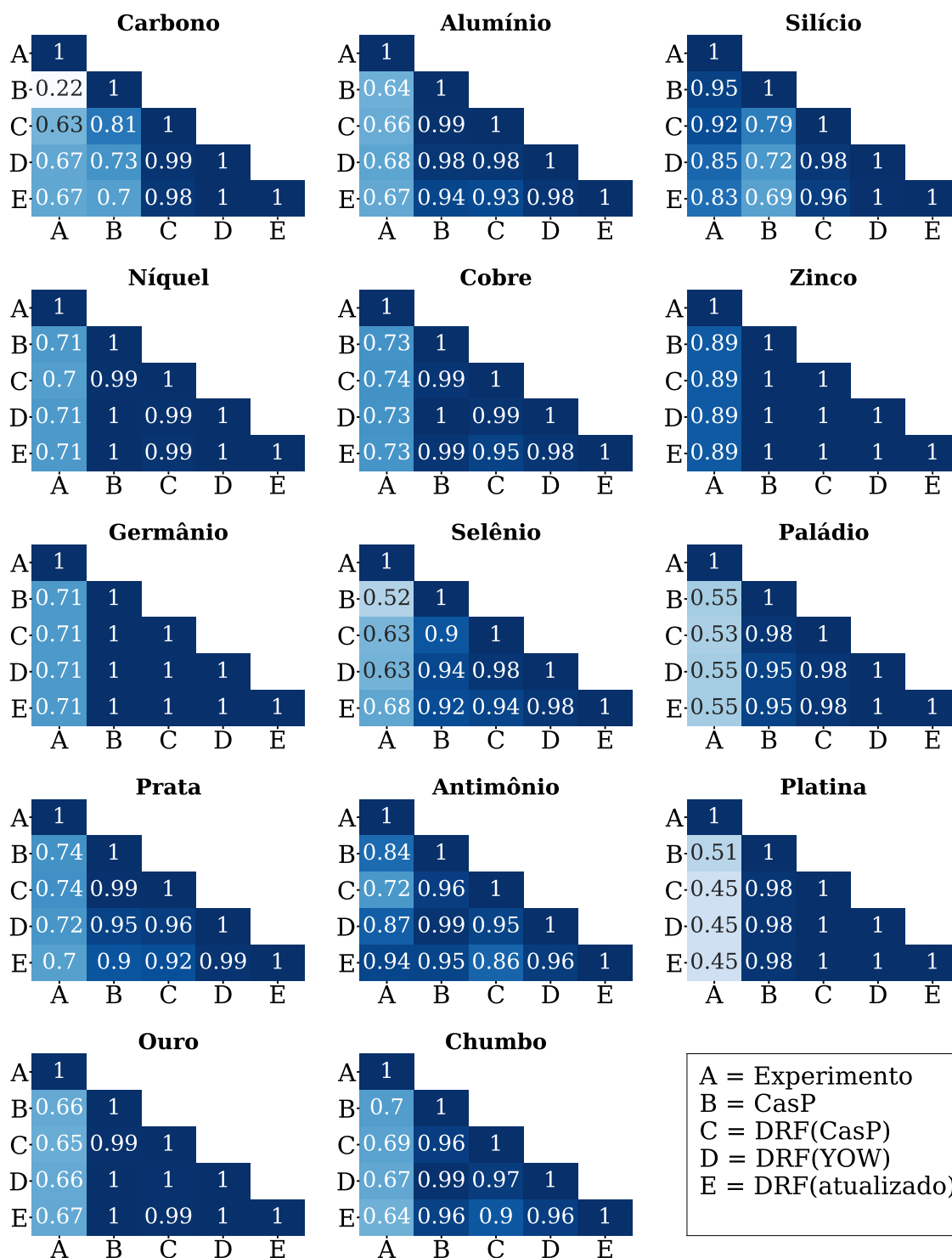


Figura 4.6 – Matrizes de correlação por ranqueamento de Spearman obtidos pela Eq. (4.2) para o mesmo intervalo de energias presentes nos dados experimentais para cada elemento (Adaptada de (SELAU et al., 2021)).

5 EFEITOS DO *STOPPING* E *STRAGGLING* NA CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS

Neste capítulo serão mostrados os efeitos do poder de freamento e dispersão da perda de energia obtidos nos capítulos anteriores para a caracterização de nanopartículas (NPs) de platina com técnica MEIS. Essas estruturas são utilizadas em processos catalíticos nos sistemas de escapamento automotivo com a finalidade de promover a quebra dos gases poluentes emitidos pela queima de combustíveis (e.g. CO₂, NO_x). A relevância desses processos catalíticos e as recentes pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de sistemas de NPs bimetálicas podem ser encontrados no Apêndice E.

5.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente foram produzidas duas simulações da interação de prótons de energia 150 keV com NPs esféricas de Pt (raio 2.5 nm) utilizando o programa *PowerMEIS-3* (MARMITT, 2015). Na primeira simulação identificada como Sim-A foram utilizados os valores do poder de freamento e dispersão da perda de energia determinados experimentalmente no Capítulo 3 (Estudo I). Já na segunda simulação chamada de Sim-B foi substituído o valor de *stragglings* pelo novo ajuste da DRF que foi apresentado no Capítulo 4 (Estudo II). Posteriormente, foram utilizados os valores de poder de freamento fornecidos pelo programa SRIM-2013 (ZIEGLER, 2013) e dispersão da perda de energia do modelo de Chu (CHU, 1976; YANG; O'CONNOR; WANG, 1991) para obter o melhor ajuste ao conjunto Sim-A e Sim-B. Dessa forma, foi possível mostrar os efeitos desses parâmetros na caracterização de NPs pela técnica MEIS.

Na Figura 5.1 são apresentadas as simulações Sim-A e Sim-B juntamente com a simulação Sim-C que foi gerada utilizando o poder de freamento fornecido pelo programa SRIM-2013 e a dispersão da perda de energia de Chu. A diferença entre os valores de *stopping* é facilmente percebida pela diferença entre as alturas e larguras das simulações, sendo que a comparação entre o valor fornecido pelo programa SRIM-2013 e o determinado experimentalmente pode ser vista na Figura 3.10. Já as diferenças da dispersão da perda de energia (observadas nas Fig. 3.11 e 4.2) são percebidas por um alargamento nos sinais, contudo o maior efeito pode ser percebido na borda de menor energia. A desconformidade desses valores poderia ser interpretada como uma diferença entre os tamanhos das NPs (devido ao *stopping power*) e distribuição de tamanhos (devido ao *energy stragglings*). Essas interpretações serão apresentadas individualmente na próxima seção.

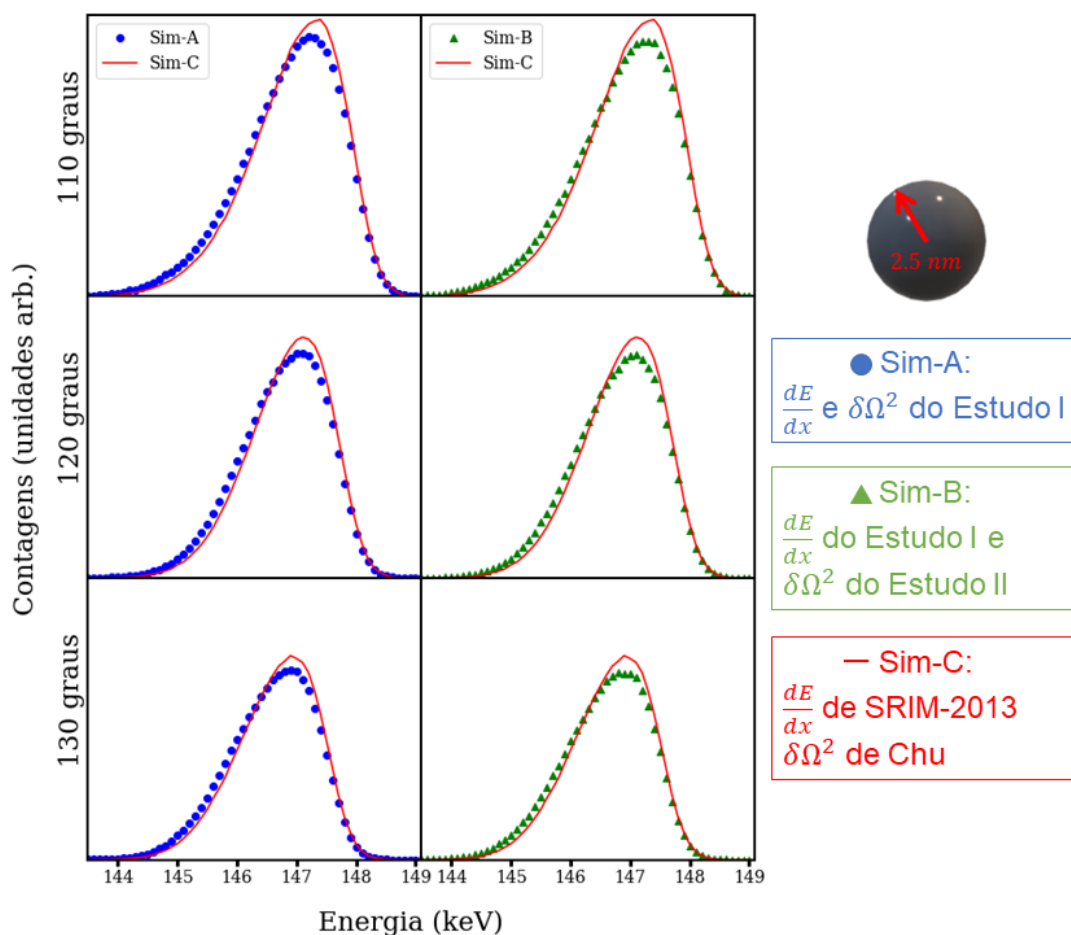


Figura 5.1 – Simulações de MEIS para prótons (150 keV) interagindo com NPs de Pt. Os pontos e triângulos correspondem as simulações produzidas com o *stopping power* medido no estudo de filmes de Pt (Estudo I). Já os valores de dispersão da perda de energia utilizados foram o obtido no Estudo I (pontos azuis) e o calculado segundo a DRF(atualizado) do estudo teórico (Estudo II - triângulos verdes). As curvas vermelhas correspondem a simulação com os valores de poder de freamento dado pelo programa SRIM-2013 e dispersão da perda de energia do modelo de Chu.

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 5.2 são mostrados os ajustes realizados com o programa *PowerMEIS-3* ao conjunto de simulações Sim-A e Sim-B. Esses ajustes foram realizados utilizando o respectivo valor de *straggling*, ou seja, o valor obtido experimentalmente no Capítulo 3 (Sim-A) e o valor teórico dado pela DRF(atualizado) (Sim-B). Como os ajustes utilizaram o valor do poder de freamento dado pelo programa SRIM-2013 foi necessário modificar o tamanho das NPs para obter o melhor ajuste aos três ângulos. O raio da nanopartícula utilizado no ajuste foi de 2.8 nm, ou seja, o raio das NPs deve ser 12% maior do que o raio original (2.5 nm) utilizado para gerar as simulações Sim-A e Sim-B. Nota-se que a diferença entre os valores da dispersão da perda de energia não tem efeito no tamanho das NPs, uma vez que foram utilizados os mesmos raios para os dois ajustes.

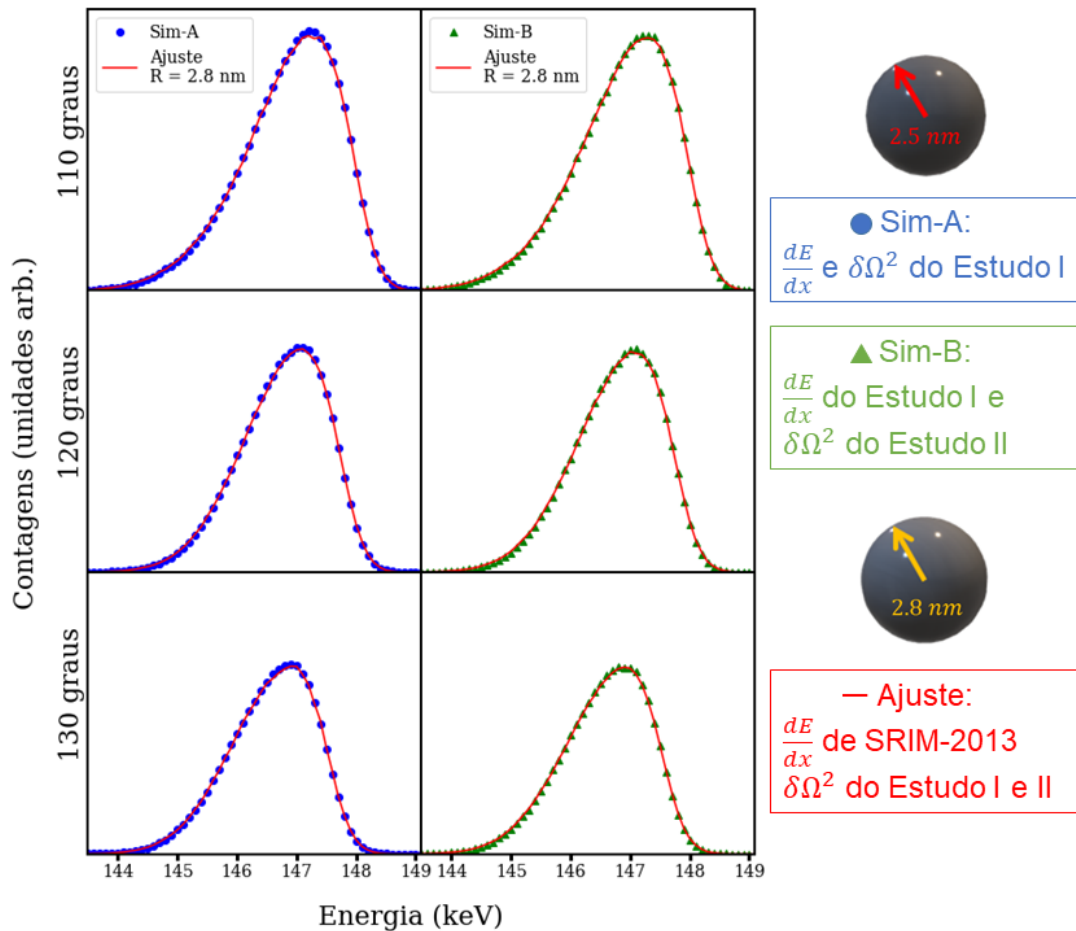


Figura 5.2 – Simulações de MEIS para prótons (150 keV) interagindo com NPs de Pt. Os símbolos correspondem as simulações de NPs com raio de 2.5 nm e valores de *stopping* e *straggling* obtidos nos Cap. 3 e 4 (Estudo I e II). As linhas vermelhas correspondem as simulações que melhor ajustam os símbolos.

Na Figura 5.3 são mostrados os ajustes realizados com o programa *PowerMEIS-3* utilizando diferentes perfis que envolvem três tamanhos distintos de NPs. Ambos utilizam o poder de freamento determinado experimentalmente no Capítulo 3 e a dispersão da perda de energia dada por Chu. O melhor ajuste foi obtido com diferentes proporções de tamanhos das NPs, contudo por utilizar o mesmo valor de *stopping power* obtido no Estudo I ambos os ajustes possuem o mesmo valor de raio médio 2.5 nm. A única diferença entre as curvas vermelha e roxa são as frações utilizadas para as NPs de raio menor (1.75 nm) e maior (3.25 nm) como exibido na Figura 5.4. Os diferentes valores de dispersão da perda de energia promovem um aparente deslocamento da borda de maior energia dos espectros. Esse efeito foi corrigido elevando a energia do feixe em 0.05 keV para a curva vermelha e 0.08 keV para a curva roxa. A utilização da mesma distribuição de tamanhos indica que a diferença entre os valores de dispersão da perda de energia obtidos experimentalmente (Cap. 3) e calculado pela DRF(atualizada) é pouco significativa. Contudo, como mostra a Figura 5.5, para energias maiores que 150 keV a diferença entre os *stragglings* é mais proeminente o que deve acarretar uma diferença mais significativa na

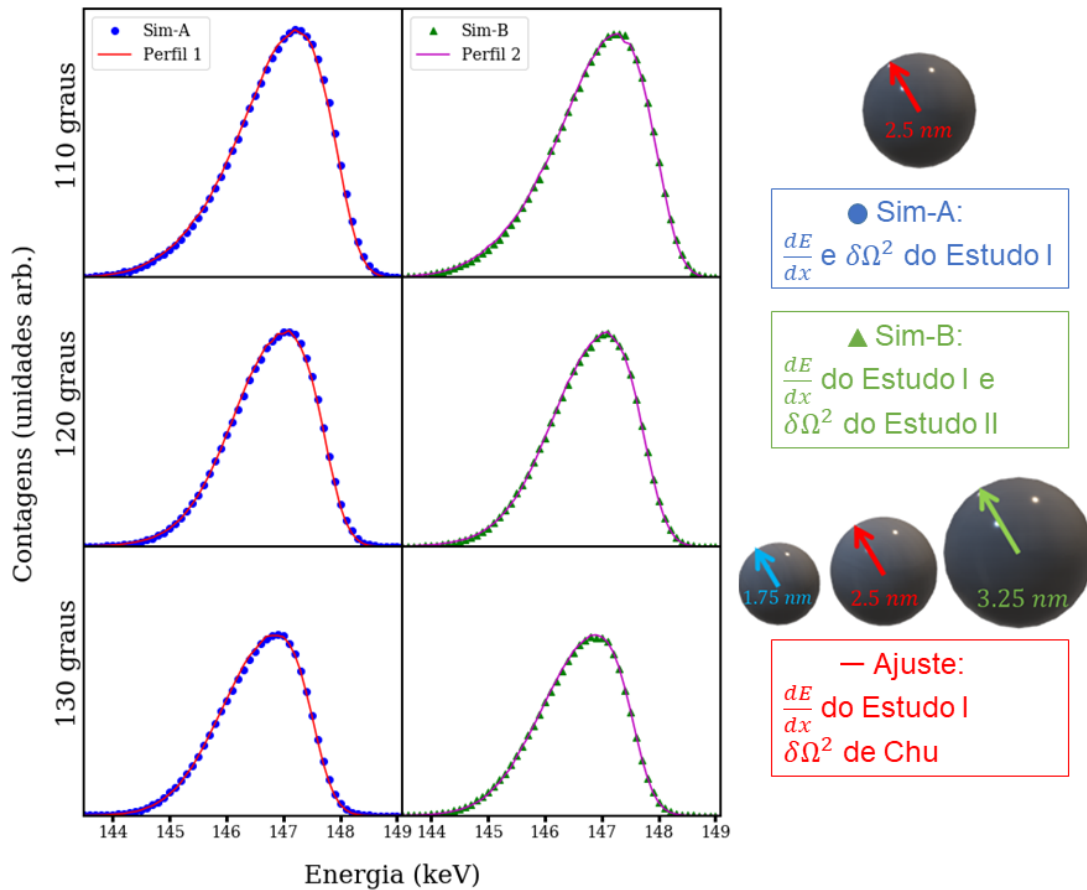


Figura 5.3 – Simulações de MEIS para prótons (150 keV) interagindo com NPs de Pt. Os símbolos correspondem as simulações de NPs com raio de 2.5 nm e valores de *stopping* e *straggling* obtidos nos Cap. 3 e 4. As linhas vermelha e roxa correspondem as simulações que melhor ajustam os símbolos utilizando o valor de poder de freamento obtido experimentalmente no Capítulo 3, o valor da dispersão da perda de energia dada pelo modelo de Chu e diferentes perfis de tamanhos para as NPs.

distribuição de tamanhos em espectros com energias maiores. Mesmo assim, a diferença entre os valores de dispersão da perda de energia de Chu e os valores obtidos dos estudos apresentados nos Capítulos 3 e 4 torna necessário a utilização de uma distribuição de tamanhos para o ajuste dos espectros de MEIS.

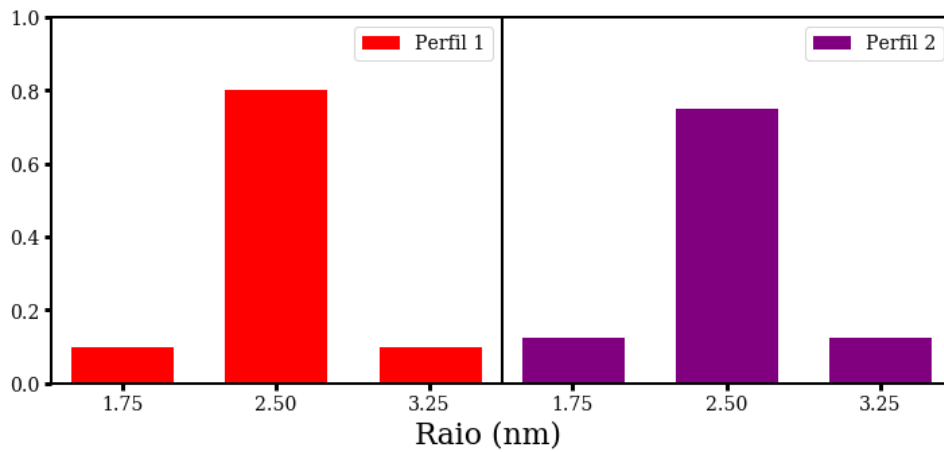


Figura 5.4 – Distribuições de tamanhos utilizados para o ajuste exibido na Fig. 5.3. O eixo vertical corresponde ao fração ocupada por cada tamanho (raio) de NPs.

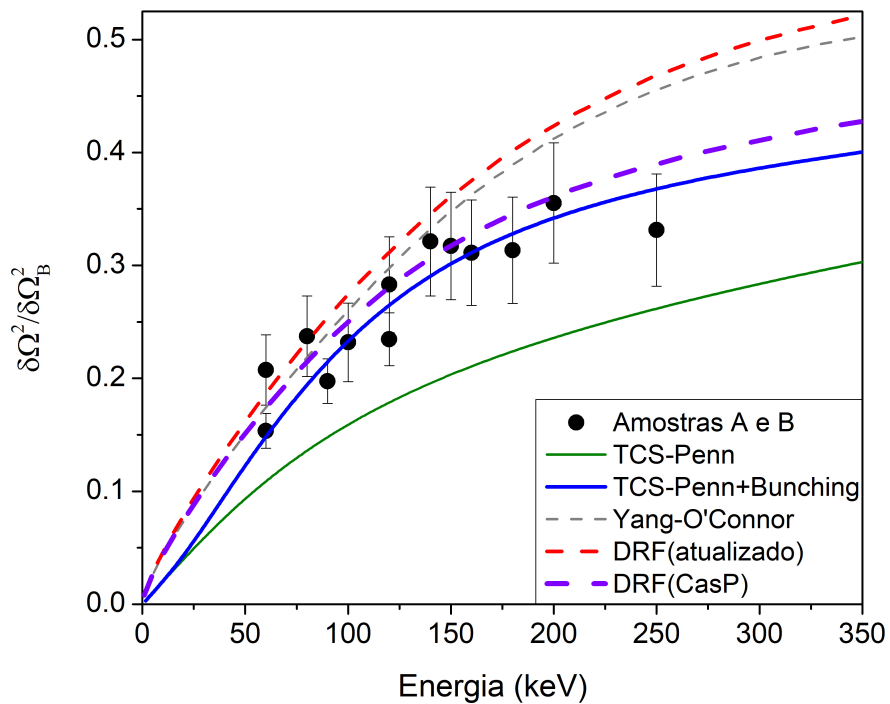


Figura 5.5 – Dispersão da perda de energia de prótons em Pt. Os pontos correspondem aos valores obtidos experimentalmente no estudo de perda de energia de prótons em filmes finos de platina. As curvas verde e vermelha correspondem aos modelos TCS-Penn e o mesmo modelo acrescido do efeito do agrupamento de elétrons, respectivamente. As linhas tracejadas são ajustes da DRF aos dados experimentais de prótons em elementos simples, sendo que a cinza corresponde ao ajuste obtido por [Yang, O'Connor e Wang \(1991\)](#) e as demais foram apresentadas no [Cap. 3](#) (Adaptada de [\(SELAU et al., 2020\)](#)).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram apresentados dois estudos sobre poder de freamento e dispersão da perda de energia de H^+ em alvos sólidos. No estudo com filmes finos de platina foram produzidas duas amostras com espessuras distintas que foram analisadas pela técnica MEIS em dois laboratórios distintos. Além disso, as simulações para análise dos espectros utilizaram dois modelos. O primeiro modelo supõe somente uma única deflexão de grande ângulo de espalhamento por interação (*v-shape*) e o segundo é baseado em simulações do tipo Monte Carlo completas (*full MC*). Os valores de *stopping power* e *stragglings* foram extraídos das simulações do tipo MC completa, visto que somente esse modelo pôde reproduzir os espectros a baixas energias com acurácia. Além disso, na publicação desse estudo foi proposto um modelo para a dispersão da perda de energia baseado em cálculos do tipo TCS para sistemas de elétrons não homogêneos utilizando o esquema de Penn e adicionando o efeito do agrupamento de elétrons para a interação de prótons em platina. As medidas obtidas de poder de freamento concordam com medidas recentes realizadas por [Moro, Bauer e Primetzhofer \(2020\)](#), que variam em torno de 20% de medidas anteriores e cálculos com o programa SRIM-2013. O modelo teórico TCS-Penn concorda com os valores experimentais obtidos nesse trabalho para o poder de freamento para energias abaixo de 80 keV (em concordância com as medidas de [Primetzhofer \(2012\)](#), [Moro, Bauer e Primetzhofer \(2020\)](#)). As medidas de dispersão da perda de energia obtidas nesse trabalho possuem valores maiores em comparação com os valores dos modelos de Chu ([CHU, 1976](#); [YANG; O'CONNOR; WANG, 1991](#)) e Lindhard ([LINDHARD; SCHARFF, 1953](#)). Em contrapartida, os cálculos obtidos para *stragglings* com o modelo TCS-Penn somados ao efeito de agrupamento de elétrons concordam com as medidas realizadas e particularmente indicam a importância do efeito de agrupamento de elétrons na descrição da dispersão da perda de energia na faixa de baixas e médias energias.

O segundo estudo apresentado nesse trabalho envolveu cálculos de agrupamento de elétrons de prótons em alvos sólidos e gases nobres por meio do programa CasP 6.0. Nesse estudo foi mostrado que a bem conhecida fórmula para a dispersão da perda de energia adicional proposta por [Yang, O'Connor e Wang \(1991\)](#) capturou efeitos de agrupamento de elétrons a partir dos dados experimentais de dispersão da perda de energia. Essa fórmula foi refinada, no presente trabalho, ao incluir os dados subsequentes presentes na literatura. Os novos parâmetros são exibidos na Tabela 2. A análise por correlação indicou que o ajuste da DRF (Eq. (2.38) e (2.39)) descreve bem os dados experimentais para *stragglings* adicional, ou seja, são obtidos bons ajustes aos valores de dispersão da perda de energia que excedem os resultados obtidos pela fórmula de Chu. Além disso, a forte correlação entre os dados experimentais, Equação (2.38) e (2.39) (DRF(YOW) e DRF(atualizado)), e as curvas obtidas pelo programa CasP 6.0 mostram a importância do efeito de agrupamento de elétrons para o estudo de dispersão da perda de energia de prótons na matéria. Este efeito e a dispersão da perda de energia adicional são similares e

altamente correlacionados tanto para alvos sólidos quanto para gasosos e, portanto, os efeitos de empacotamento devem ser de menor importância. Finalmente, o efeito de agrupamento de elétrons representa uma importante parte da dispersão da perda de energia de prótons na matéria na faixa de 0.2 MeV/ua e requer cálculos de *stragglings* e medidas acuradas.

Ambos os estudos mostram a relevância da consideração do efeito de agrupamento de elétrons na determinação da dispersão da perda de energia e abrem novas perspectivas de trabalhos. O estudo da determinação experimental do *stopping* e *stragglings* de prótons em Pt motiva novas determinações dessas grandezas para outros metais de transição como Pd e Au em colaboração com o HZDR. Com essa perspectiva em vista, foram produzidas novas amostras de filmes de Pd, Au e liga de PtPd que poderão ser caracterizadas e medidas nos sistemas MEIS do LII da UFRGS e HZDR para diferentes energias de feixes. Já o segundo estudo nos abre a perspectiva de um trabalho teórico voltado ao efeito de empacotamento dos elétrons. Esse efeito foi mencionado no segundo estudo e pode ser entendido como um efeito similar ao do agrupamento de elétrons, mas ao contrário desse, os elétrons envolvidos são alocados em átomos diferentes. Por fim, também foi apresentado que a determinação mais acurada do poder de freamento e do *stragglings* são cruciais para a caracterização do formato e perfil de composição de nanoestruturas. O valor subestimado de *stopping power* fornecido pelo programa SRIM-2013 induz um aumento no raio das NPs de 12%, enquanto que o valor de *energy stragglings* dado por Chu promove a utilização de distribuições de tamanhos. Estes efeitos são menos significativos em outras técnicas de caracterização como é o caso da reação nuclear ressonante do oxigênio dezoito $^{18}\text{O}(p, \alpha')^{15}\text{N}$.

A TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS E ARTIGOS

A.1 APRESENTAÇÃO DE TRABALHO EM CONGRESSOS CIENTÍFICOS

Nesta seção serão listados os trabalhos apresentados em conferências e eventos durante o doutorado.

[i] **24th International Conference on Ion Beam Analysis.** Antibes (França), 2019. *Stopping power measurements for proton on platinum.*

[ii] **10th International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter & 28th International Conference on Atomic Collisions in Solids.** Caen (França), 2018. *Characterization of resistive memories using nuclear reaction analysis.*

[iii] **9th International Workshop on High-Resolution Depth Profiling.** Uppsala (Suécia), 2018. *ERBS and MEIS characterization of platinum thin films.*

[iv] **9th International Workshop on High-Resolution Depth Profiling.** Uppsala (Suécia), 2018. *Characterization of oxygen self-diffusion in TiO₂ resistive memories by NRP.*

A.2 ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

Nesta seção serão apresentados os artigos publicados durante o doutorado. Primeiramente, serão elencados os artigos que serviram como base para a Tese. E posteriormente, os artigos que são relacionados à Tese, mas que não tiveram seu conteúdo incluído na sua elaboração. Nesses últimos serão descritas as atividades desenvolvidas pelo autor da Tese em cada trabalho.

Artigos que serviram como base para a composição dessa Tese:

[i] **SELAU, F. F.; TROMBINI, H.; VOS, M.; GRANDE, P. L.** On the energy-loss straggling of protons in elemental solids: the importance of electron bunching. *Nucl. Instr. and Meth. B*, v. 497, p. 70-77, 2021.

[ii] **SELAU, F. F.; TROMBINI, H.; MARMITT, G. G.; ANDRADE, A. M. H.; MORAIS, J.; GRANDE, P. L.; VELLAME, I. A.; VOS, M.; HELLER, R.** Stopping and straggling of 60–250-keV backscattered protons on nanometric Pt films. *Phys. Rev. A*, v. 102, n. 3, p. 032812, 2020.

Artigos relacionados à Tese:

[iii] TEE, B. P. E.; VOS, M.; TROMBINI, H.; SELAU, F. F.; GRANDE, P. L.; THOMAZ, R. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 179, p. 109173, 2021.

Medidas e análises com a técnica de RBS obtendo a relação do decaimento da quantidade de Cl na amostra de PVC em função da fluência da irradiação com feixe de H^+ e contribuição no processo de revisão do artigo.

[iv] QADIR, M. I.; CASTEGNARO, M. V.; SELAU, F. F.; SAMPERI, M.; FERNANDES, J. A.; MORAIS, J.; DUPONT, J. Catalytic Semi-Water Gas Shift Reaction: A Simple Green Path to Formic Acid Fuel. *ChemSusChem*, v. 13, n. 7, p. 1817, 2020.

Medidas e análises das amostras de nanopartículas de RuFe suportadas em silício com a técnica de RBS e produção de um breve resumo dos procedimentos adotados e conclusões dessas medidas.

[v] TROMBINI, H.; VOS, M.; MARMITT, G. G.; TEE, B. P. E.; SELAU, F. F.; ANDRADE, A. M. H.; GRANDE, P. L. The effect of ion implantation on reflection electron energy loss spectroscopy: The case of Au implanted Al films. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 240, p. 146935, 2020.

Simulações para a definição das doses utilizadas, preparação das amostras para irradiação.

[vi] SULZBACH, M. C.; SELAU, F. F.; TROMBINI, H.; GRANDE, P. L.; MARMITT, G. G.; PEREIRA, L. G.; VOS, M.; ELLIMAN, R. G. Characterization of oxygen self-diffusion in TiO_2 resistive-switching layers by nuclear reaction profiling. *Nucl. Instr. and Meth. B*, v. 441, p. 8, 2019.

Organização das medidas e análises realizadas pela primeira autora, análise dos espectros de reação nucleares com o programa *PowerMEIS-3*, redação da primeira versão do manuscrito e correção das demandas no processo de revisão e submissão.

B PRINCÍPIO DE PAULI

Na Figura B.1 são exibidas duas curvas de dispersão da perda de energia de prótons em platina obtidas pelo modelo TCS-Penn (SELAU et al., 2020) com (curva verde) e sem (curva vermelha) a correção pelo princípio de Pauli. Essa correção impossibilita as transições de elétrons entre duas posições dentro da esfera de Fermi o que produz a redução da dispersão da perda de energia exibida na figura.

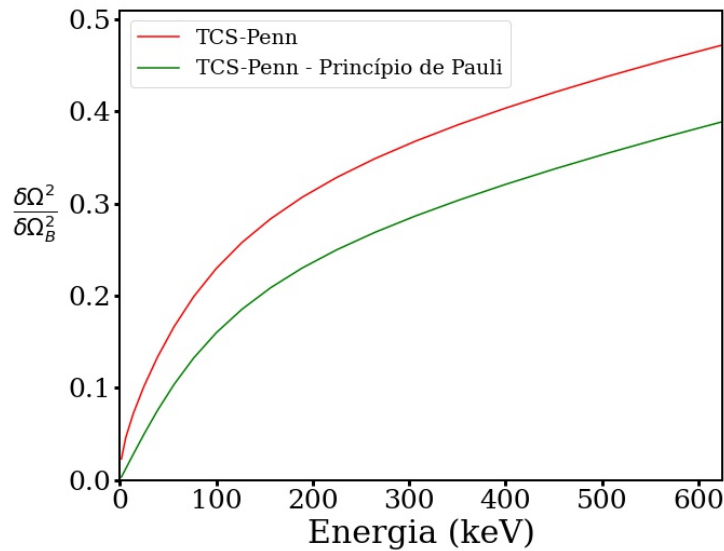


Figura B.1 – Dispersão da perda de energia de íons H^+ em Pt calculadas pelo modelo TCS-Penn. As curvas vermelha e verde correspondem aos valores sem e com a correção pelo princípio de Pauli, respectivamente.

Como comentado no Capítulo 3, a forma geral para a correção do princípio de Pauli para um gás de elétrons degenerado foi apresentada por Sigmund (1982). O autor parte da seção de choque de espalhamento reescrita em função das velocidades do projétil e alvo $d\sigma_0$ e inclui o princípio de Pauli de forma a obter a seguinte relação:

$$d\sigma_0 = d\sigma_0(u_2, \theta) \frac{dv_2'^2}{\pi} \left[b^4 - (v_2'^2 - a^2)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (\text{B.1})$$

no intervalo onde a raiz quadrada é real e diferente de zero. Os termos a e b são escritos da seguinte forma:

$$a^2 = v_1^2 + u_2^2 + 2\vec{v}_1 \cdot \vec{u}_2 \cos \theta \quad (\text{B.2})$$

$$b^2 = 2 \left[v_1^2 u_2^2 - (\vec{v}_1 \cdot \vec{u}_2)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \sin \theta, \quad (\text{B.3})$$

onde θ o ângulo de espalhamento, v_1 e v_1' as velocidades do projétil antes e depois da colisão no referencial do laboratório, v_2 e v_2' as velocidades do alvo antes e depois da colisão no referencial

do laboratório, u_2 é a velocidade do alvo ($\vec{u}_2 = \vec{v}_2 - \vec{V}$) antes da colisão no referencial do centro de massa e V a velocidade do centro de massa. Na Figura B.2 estão ilustrados os sistemas de referência e as representações dos vetores antes e depois da colisão como utilizados por Sigmund (1982).

Referencial	Antes da colisão	Depois da colisão
Laboratório		
Centro de massa		

Figura B.2 – Ilustração dos sistemas de referência utilizados na correção dada pelo princípio de Pauli (Adaptada de (SIGMUND, 1982))

C EQUIPAMENTO PARA MEDIDAS DE MEIS - LII-UFRGS

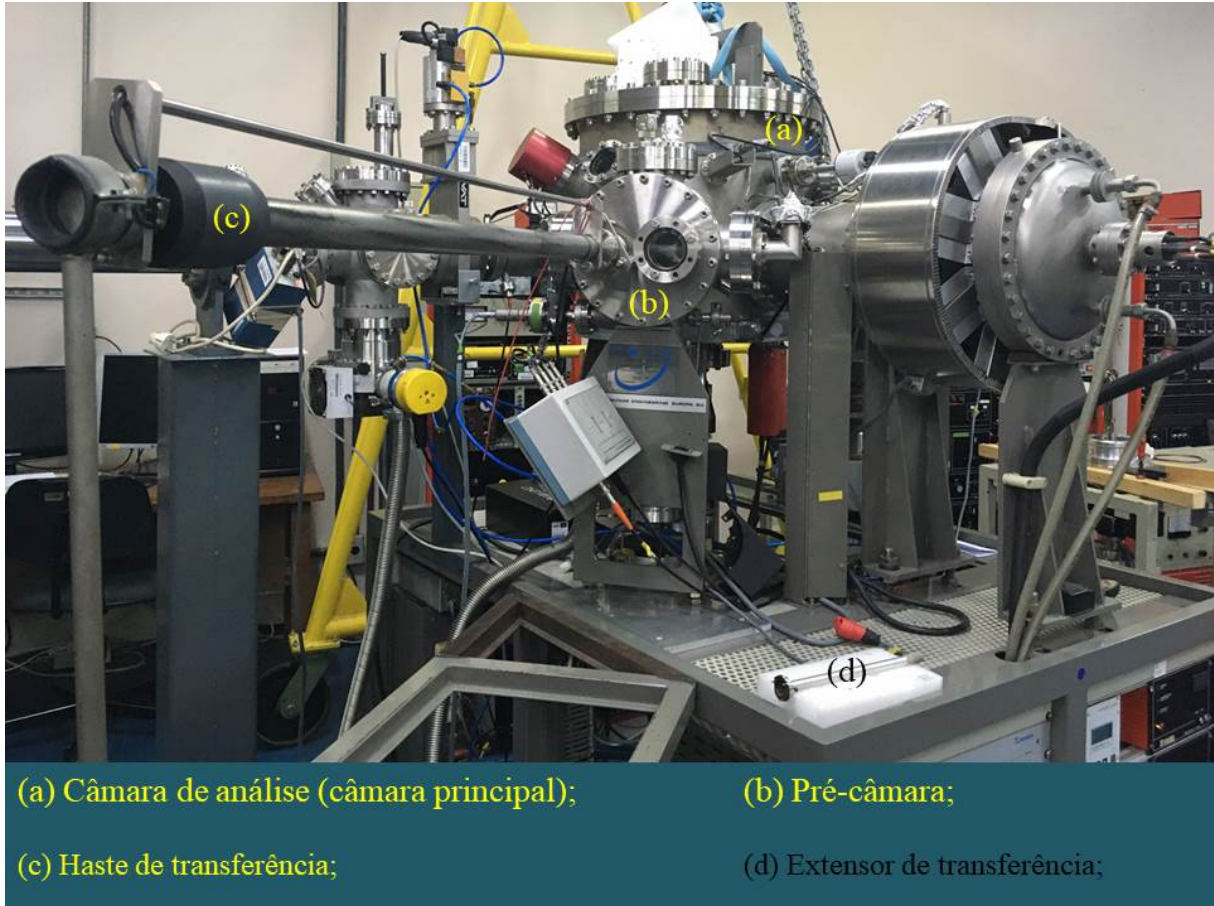


Figura C.1 – Equipamento para experimentos com a técnica de MEIS do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

Na Figura C.1 é mostrado o equipamento de MEIS do Laboratório de Implantação Iônica (LII) da UFRGS que consiste de uma câmara de análise (Fig. C.1 (a)) em ultra-alto vácuo (pressão $< 10^{-9}$ mbar). Esse regime de vácuo é necessário para análises de superfícies, contudo a técnica pode operar normalmente em alto vácuo (pressão $< 10^{-6}$ mbar). A câmara de análise conta com uma pré-câmara (Fig. C.1 (b)), onde as amostras são introduzidas com o auxílio do extensor (Fig. C.1 (d)) antes de serem transferidas para a câmara principal por meio da haste de transferência (Fig. C.1 (c)). Para preservar o vácuo da câmara principal as amostras são carregadas na pré-câmara onde são submetidas a um pré-vácuo com pressão da ordem de 10^{-4} mbar. Além disso, o carregamento na câmara de análise é realizado cerca de 24 h antes da realização do experimento. Seguindo os procedimentos citados obtém-se uma pressão de 1.4×10^{-7} mbar na câmara de análise.

Na Figura C.2 são exibidas fotos dos principais componentes do sistema de detecção utilizados na técnica MEIS. Os íons retroespalhados na amostra (Fig. C.2 (b)) passam por três

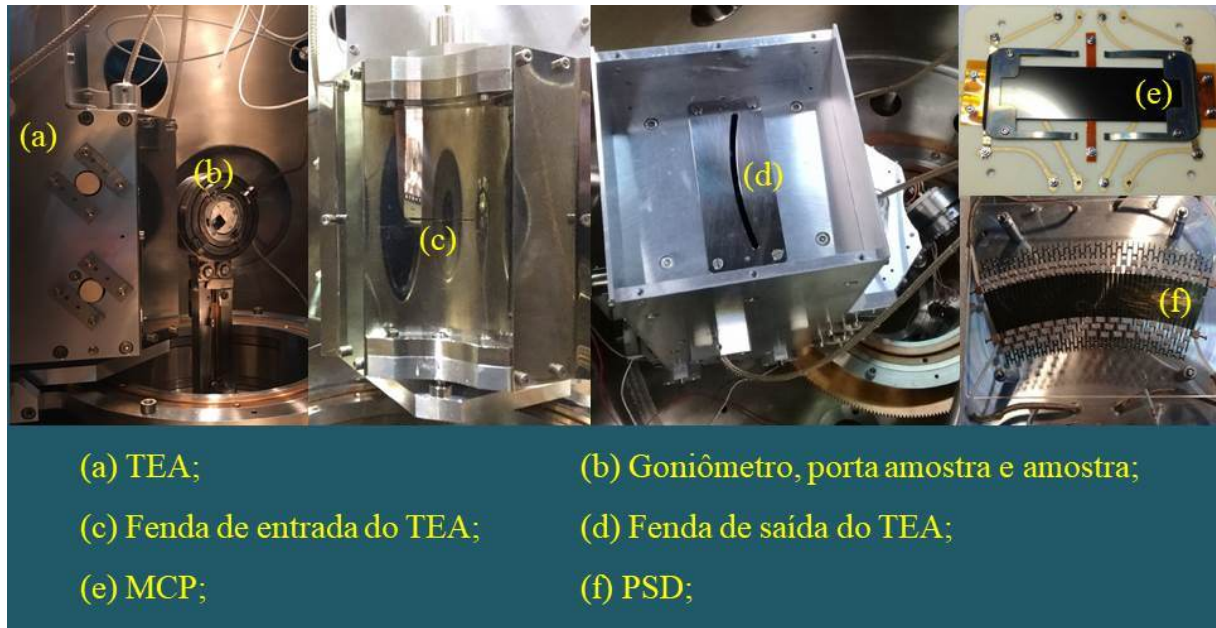


Figura C.2 – Sistema de detecção de íons para experimentos com a técnica de MEIS do LII da UFRGS.

estágios antes de serem detectados. Primeiro eles entram por uma fenda horizontal (Fig. C.2 (c)) na entrada do TEA (do inglês *Toroidal Electrostatic Analyzer*) (Fig. C.2 (a)) que possui uma abertura angular de 30 graus onde serão selecionados em energia e ângulo. Como o detector do sistema MEIS do LII está centrado em 120 graus somente os íons retroespalhados entre 105 a 135 graus passam pela fenda. Uma vez dentro do toroide os íons tem sua energia selecionada por meio de um campo eletrostático. Esse campo é produzido aplicando-se uma diferença de potencial entre os eletrodos toroidais V_p e $-V_p$, onde V_p corresponde ao potencial de passagem. A energia do íon é selecionada mediante a variação desse campo eletrostático, sendo que a energia de passagem E_p é dada por:

$$E_p = \kappa V_p, \quad (\text{C.1})$$

onde κ é a constante de proporcionalidade do TEA dada pela seguinte razão 100 keV/6 kV (a varredura de energias é automatizada via *software* de aquisição dos dados). Os íons que possuem energia suficiente para serem defletidos pelo TEA passam por uma segunda fenda (Fig. C.2 (d)) e incidem sobre as placas de micro-canais (MCPs do inglês *Micro-Channel Plates*) (Fig. C.2 (e)). As duas placas MCPs utilizadas no sistema são constituídas de matizes de tubos e vidro (canais) com diâmetros internos de 25 μm e superfícies resistivas internas que maximizam a taxa de elétrons secundários. Dessa forma cada íon que interage com a primeira placa gera vários elétrons secundários. Essa nuvem de elétrons é acelerada até a segunda placa devido à diferença de potencial de 1.6 kV que é aplicada sobre o conjunto e nela são produzidos mais elétrons secundários. A escolha do valor de tensão de operação está relacionada ao melhor ganho possível no sistema em questão, onde a aplicação de tensões mais elevadas pode provocar mal funcionamento da MCP, como acúmulo de cargas e posteriores descargas elétricas (a eficiência

da MCP é de 4 a 60% para íons positivos com energia de 50 a 200 keV). Finalmente, a nuvem de elétrons gerada nas MCPs chega ao detector sensível a posição (PSD do inglês *Position Sensitive Detector*) (Fig. C.2 (f)) que registra as informações de energia e ângulo da nuvem de elétrons e consequentemente do íon retroespalhado que à originou. Basicamente o PSD é constituído de dois conjuntos de eletrodos triangulares que são eletricamente isolados. Os triângulos adjacentes são interligados por um circuito resistivo e capacitivo (RC) e os triângulos das extremidades são ligados a pré-amplificadores sensíveis à carga. Essas três etapas de detecção podem ser vistas na Figura 3.5.

D RESULTADOS DE MEIS AMOSTRA A E B

Na Figura D.1 são mostrados os espectros de MEIS para as energias entre 60 e 120 keV que foram produzidos pelas medidas sobre a amostra B que possui uma espessura de 20 nm para o filme de platina. Para cada energia são mostrados os dados experimentais e simulações do tipo *full MC* (realizadas com o programa *PowerMEIS-3*) para os três ângulos de retroespalhamento 107, 118 e 128 graus. No caso das medidas à 60 keV (Fig. D.1 (a)), mais precisamente no espectro à

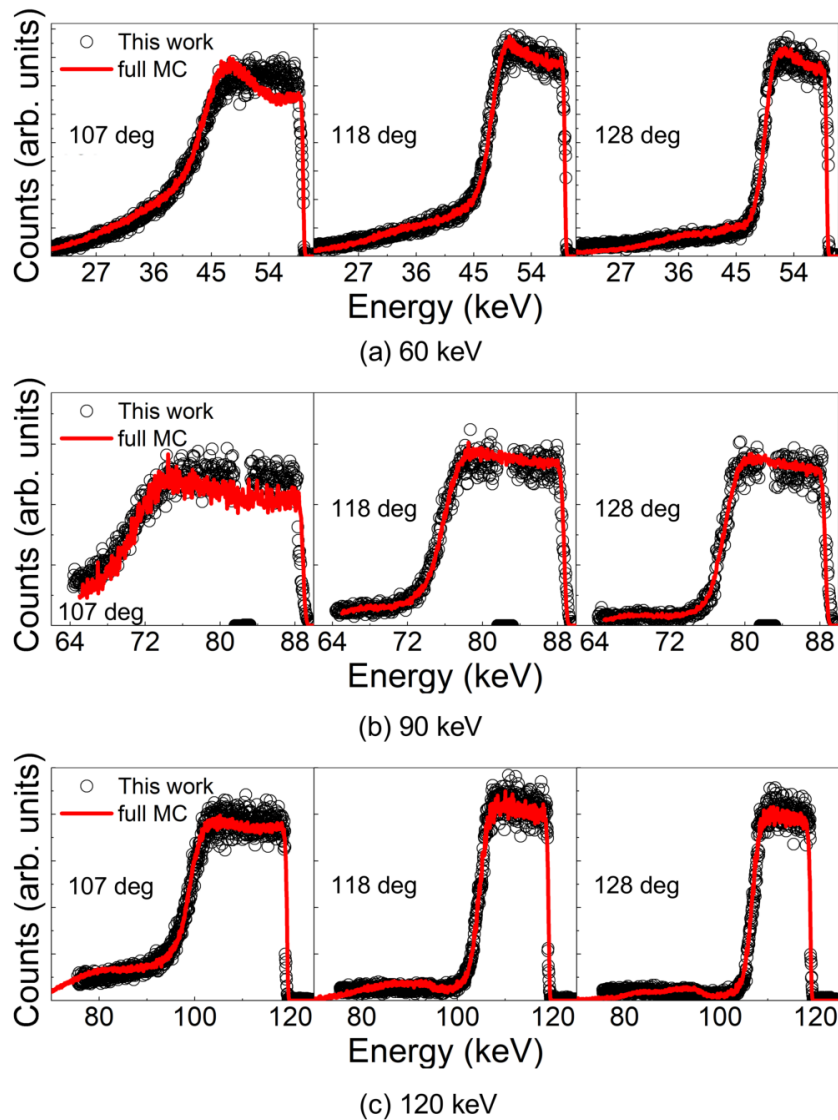


Figura D.1 – Espectros de MEIS da amostra B para os ângulos de retroespalhamento de 107, 118 e 128 graus) adquiridos com as seguintes energias: (a) 60 keV, (b) 90 keV e (c) 120 keV. Os círculos pretos são os dados experimentais e as linhas vermelhas são as simulações do tipo MC completas obtidas com o programa *PowerMEIS-3* (retirada de (SELAU et al., 2020)).

107 graus, é possível observar um máximo na região próxima da borda de menor energia do sinal do metal. Este efeito é devido a artefatos originados do algoritmo de espalhamentos múltiplos

atualmente implementado no programa *PowerMEIS-3*, que conecta as trajetórias de entrada e de saída. Esses efeitos estão sendo investigados pelo autor do programa e são importantes para baixas energias e ângulos de detecção rasantes. Testes adicionais com o programa TRBS, que não é baseado em trajetórias conectadas, foram feitos e mostraram que tais efeitos são de menor importância para a atual faixa de energia. Além disso, veremos que esse efeito é magnificado pela espessura da amostra, visto que na medida realizada sobre a amostra mais fina para a energia de 60 keV (Fig. D.2 (a)) não temos um efeito tão elevado como na de 20 nm. Nas Figuras D.2 e D.3 são mostrados os espectros medidos sobre a amostra de filme de platina com espessura de sete nanômetros (amostra A) com as energias entre 60 e 250 keV, e ângulos de retroespalhamento de 110, 120 e 130 graus. As linhas vermelhas correspondem às simulações do tipo MC completas realizadas com o programa *PowerMEIS-3*.

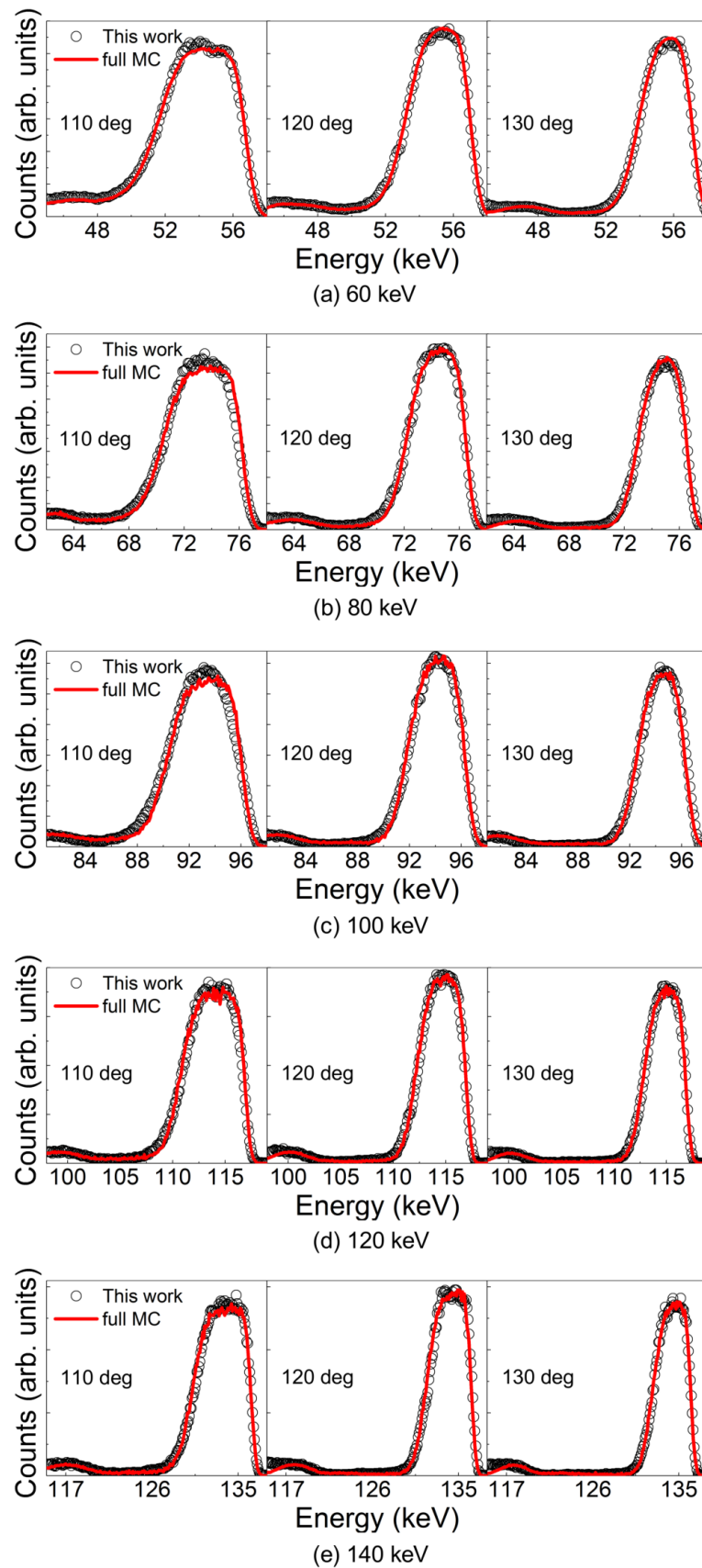


Figura D.2 – Espectros de MEIS da amostra A para os ângulos de retroespalhamento 110, 120 e 130 graus, medidos com as seguintes energias: (a) 60 keV, (b) 80 keV, (c) 100 keV, (d) 120 keV e (e) 140 keV. Os círculos pretos são os dados experimentais e as linhas vermelhas são as simulações do tipo MC completas obtidas com o programa *PowerMEIS-3* (retirada de (SELAU et al., 2020)).

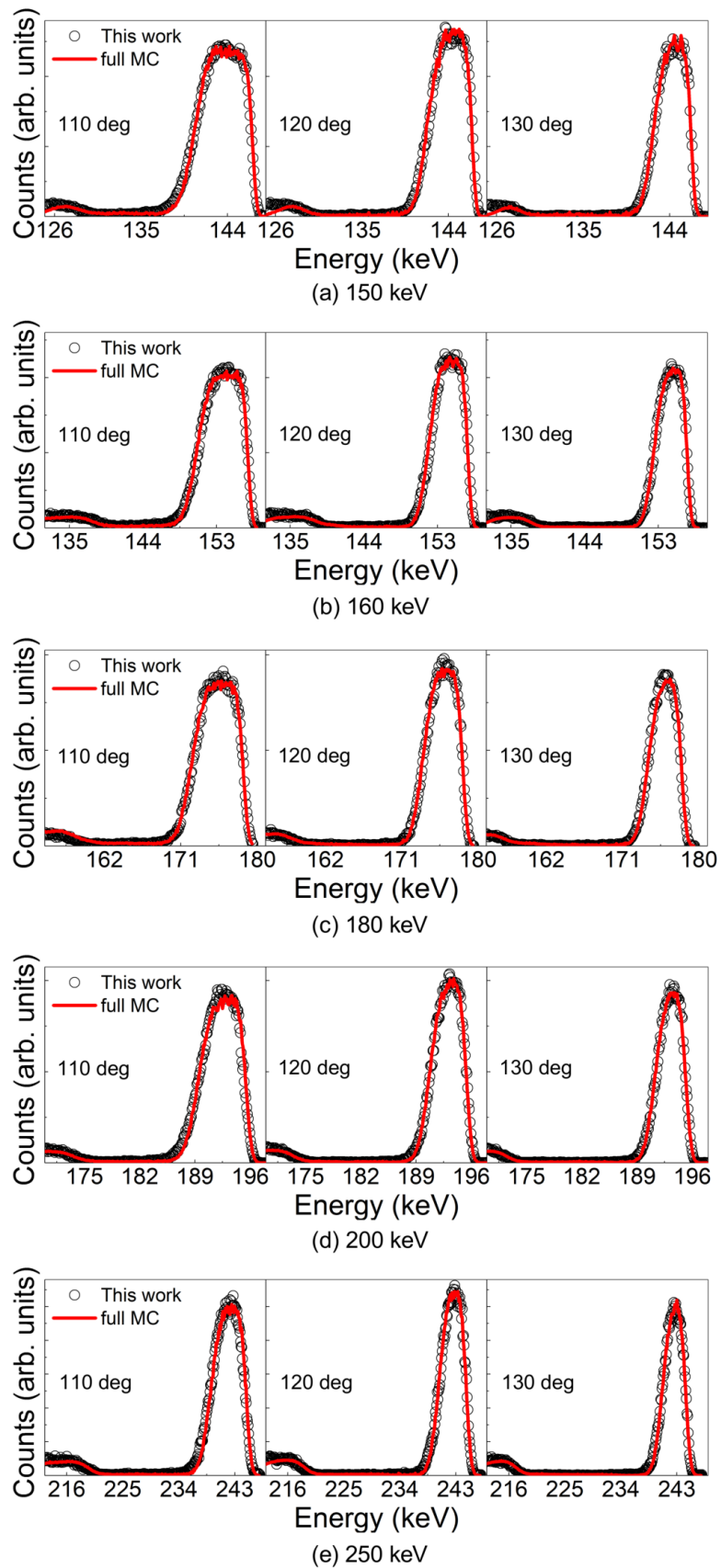


Figura D.3 – Espectros de MEIS da amostra A para os ângulos de retroespalhamento 110, 120 e 130 graus, medidos com as seguintes energias: (a) 150 keV, (b) 160 keV, (c) 180 keV, (d) 200 keV e (e) 250 keV (retirada de (SELAU et al., 2020)).

E CARACTERIZAÇÃO DE NPS OXIDADAS

Neste apêndice serão relatadas as primeiras etapas do estudo de caracterização de nanopartículas (NPs) de platina (Pt) e paládio (Pd). Esse estudo foi planejado para ocorrer em três etapas: Primeira - obtenção do melhor regime de deposição das NPs sobre o substrato de óxido de silício crescido (SiO_2); Segunda - Caracterização pela técnica MEIS (do inglês *Medium Energy Ion Scattering*); Terceira - Oxidação das NPs com oxigênio dezoito seguido da caracterização pelas técnicas MEIS e XPS (do inglês *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), bem como a obtenção do perfil de oxidação pela técnica de reação nuclear (NRP do inglês *Nuclear Reaction Profiling*).

E.1 INTRODUÇÃO

A caracterização de nanoestruturas tem alto grau de complexidade como mostram [Baer et al. \(2013\)](#). Os autores salientam a necessidade da combinação de várias técnicas (e.g. MEIS, XPS, *Scanning Probe Microscopy*, *Secondary Ion Mass Spectroscopy* – SIMS, *X-ray Diffraction* – XRD) para a caracterização de NPs. Dentre os estudos sobre NPs bimetálicas são destacados os trabalhos realizados com diferentes composições de Pt e Pd. Com as técnicas de XPS em conjunto com EXAFS (do inglês *Extended X-ray Absorption Fine Structure*), o grupo de pesquisa do Laboratório de Espectroscopia de Elétrons (LEe⁻) da UFRGS mostrou que estes metais formam uma estrutura do tipo Pt@Pd (nomenclatura utilizada na literatura para designar a configuração caroço@casca, logo Pt@Pd significa que as NPs possuem um caroço de platina e casca de paládio) quando submetidos a tratamentos térmicos ([BERNARDI, 2010](#); [BERNARDI et al., 2010](#); [BERNARDI et al., 2011](#)). Em outro trabalho do mesmo grupo, foram testadas diferentes combinações de ligas de Pt e Pd suportados em dois substratos distintos (carbono e sílica) como catalizadores para a quebra do gás NO_x ([SCHAFER et al., 2017](#)). O NO_2 , quando comparado aos demais gases provenientes da queima de combustíveis (e.g. CO_2), é o gás mais prejudicial à saúde, pois apresenta alta dissociação de lipídios, causando problemas dermatológicos ([ROY; HEGDE; MADRAS, 2009](#); [IMANAKA; MASUI, 2012](#)). Além disso, a sua oxidação na atmosfera promove chuvas ácidas que prejudicam fauna e a flora. Uma alternativa para esse problema seria a reação de conversão do NO_x em nitrogênio e oxigênio que necessita da utilização de catalizadores devido a sua alta energia de ativação (364 kJ/mol). Contudo, como pode ser visto na Figura E.1, a reação promovida por NPs de Pt e Pd com diferentes combinações caroço e casca tem sua eficiência reduzida para 50% em menos de 20 minutos. Uma possível explicação para este efeito seria a oxidação das NPs pelo O_2 gerado na reação.

Entender os mecanismos da oxidação das NPs é um tema muito relevante para o combate aos efeitos nocivos do NO tanto à saúde da população quanto ao meio ambiente. Para

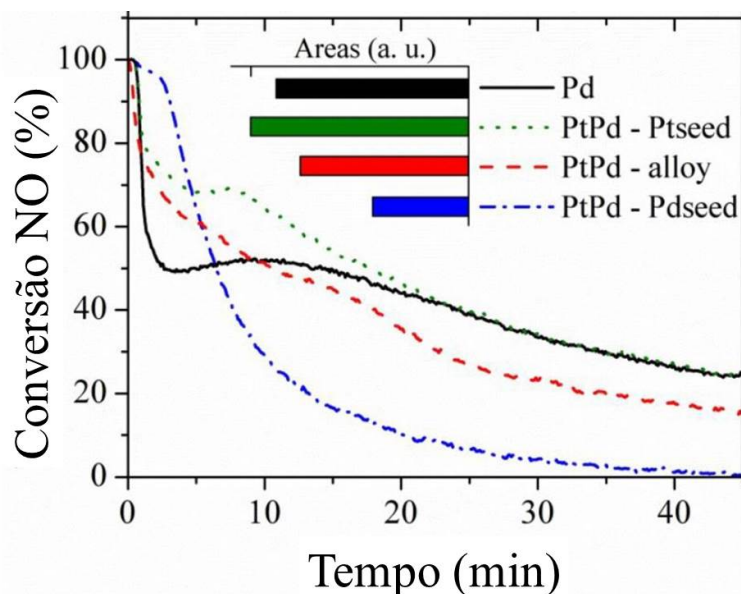


Figura E.1 – Taxa de conversão do NO em N₂ e O₂ em função do tempo (Adaptada de (SCHAFER et al., 2017)).

isso foi planejado desenvolver uma metodologia de caracterização 3D das NPs com a técnica de perfilometria por reação nuclear (NRP). Essa técnica vem sendo utilizada na literatura para a obtenção do perfil de difusão do oxigênio-18 em sistemas planares como no trabalho publicado por Sulzbach et al. (2019). Nesse trabalho foi utilizado o bombardeamento de prótons sobre as amostras de filmes de titânio oxidado. Os prótons com energia de 151 keV promovem a ressonância da reação $^{18}\text{O}(p, \alpha')^{15}\text{N}$ sobre o núcleo do ^{18}O . Nesse processo temos a produção de um núcleo instável de ^{19}F , que emite uma partícula α com energia aproximadamente de 3.4 MeV, que decai para um núcleo de ^{15}N . Essa ressonância tem somente 50 eV de largura a meia altura e aumenta em pelo menos 103 vezes a seção de choque diferencial da reação. Dessa forma, a reação nuclear para o ^{18}O torna possível a determinação do perfil de difusão em NPs (raio da ordem de 5 nm) previamente oxidadas em ambiente controlado, enquanto a técnica MEIS permite analisar forma e composições das NPs antes e depois desses tratamentos.

Nas próximas seções serão reportados os procedimentos experimentais e resultados preliminares obtidos na primeira e segunda etapa do estudo das NPs de PtPd. Contudo, devido à interrupção das atividades presenciais (março de 2020 até a data atual) promovida pela pandemia da COVID-19 não foi possível concluir a parte final da segunda etapa prevista, bem como toda a terceira e decisiva etapa do estudo.

E.2 DEPOSIÇÃO DAS NPS

As NPs são constituídas por uma liga de paládio e platina e possuem em média um diâmetro de 6 nm. Elas foram preparadas com base no processo já estabelecido na literatura para a produção de NPs contendo ligas de metais (MORAIS et al., 2012). Esse processo utiliza a

redução química (ácido ascórbico como agente redutor e citrato de sódio como estabilizante) dos sais metálicos diluídos em água deionizada para obter uma solução aquosa onde as NPs estão suspensa de forma uniforme (solução denominada coloide). Logo após ser produzido o coloide foi gotejado de forma a cobrir toda a superfície do substrato já montado no *spinner*. Cada lâmina do substrato de óxido de silício crescido e/ou óxido de silício nativo sobre silício (1 0 0) com dimensões aproximadas de 1 cm x 1 cm foi previamente limpo pelo processo RCA completa (processo de limpeza química utilizada para remover compostos orgânicos e metálicos que contaminam um substrato) seguindo os procedimentos apresentados na página do [Laboratório de Microeletrônica \(2021\)](#). Tanto o processo de produção do coloide como os procedimentos adotados com o *spinner* ocorreram à temperatura ambiente. O conjunto substrato e coloide foram rotacionados com o acionamento do *spinner*, o qual trabalha com dois estágios de rotação distintos: no primeiro a velocidade angular (ω_1) é mantida constante por um período de tempo t_1 ; no segundo é variada a velocidade até atingir um valor determinado ω_2 , a velocidade angular varia de ω_1 até ω_2 em um período de tempo t_2 . Os regimes de deposição testados no presente trabalho são expostos na Tabela E.2. Após depositadas todas as amostras passaram por um processo de secagem em uma câmara de vácuo (pressão de aproximadamente 10^{-4} mbar produzida por uma bomba mecânica) por cerca de 24 horas. Na tabela são apresentadas as

Tabela 3 – Regimes de deposição das amostras de NPs.

Substratos	Amostra	ω_1 (RPM)	t_1 (s)	ω_2 (RPM)	t_2 (s)	FWHM (keV)	
						Pt	Pd
SiO ₂ nativo	PtPd-1	1500	18	3500	60	14	17
	PtPd-2	1500	18	3500	30	15	15
	PtPd-3	1500	18	3500	30	14	15
	PtPd-4	2000	18	7000	30	16	26
SiO ₂ crescido	PtPd-5	1000	18	3500	30	PI	PI
	PtPd-6	560	18	3500	30	36	PP
	PtPd-7	1500	18	3000	30	PI	PI

PI = Pico Indefinido – PP = Presença de Platô.

medidas da largura a meia altura (FWHM) dos sinais metálicos retiradas diretamente dos dados experimentais obtidos pela técnica de RBS. Foram produzidas quatro cópias para os regimes denominados PtPd-3 e PtPd-4 (sobre óxido de silício crescido), visto que eles possuem condições de deposição que mais se aproximam das adotadas por [Paes et al. \(2017\)](#). O substrato de óxido de silício crescido se mostrou mais eficaz nas análises realizadas no estudo de filmes finos de platina (amostra B) apresentado no Capítulo 3, visto que o platô produzido pelo sinal do Si do óxido crescido fornece uma boa referência para as normalizações das alturas das simulações. Isso se deve a composição amorfa desse composto e, por isso, não promove efeitos de canalização como pode ocorrer no caso do substrato de Si que é cristalino de orientação (100). Na Figura E.2 são mostrados os espectros de RBS obtidos para as quatro réplicas do regime PtPd-3, que apresentou

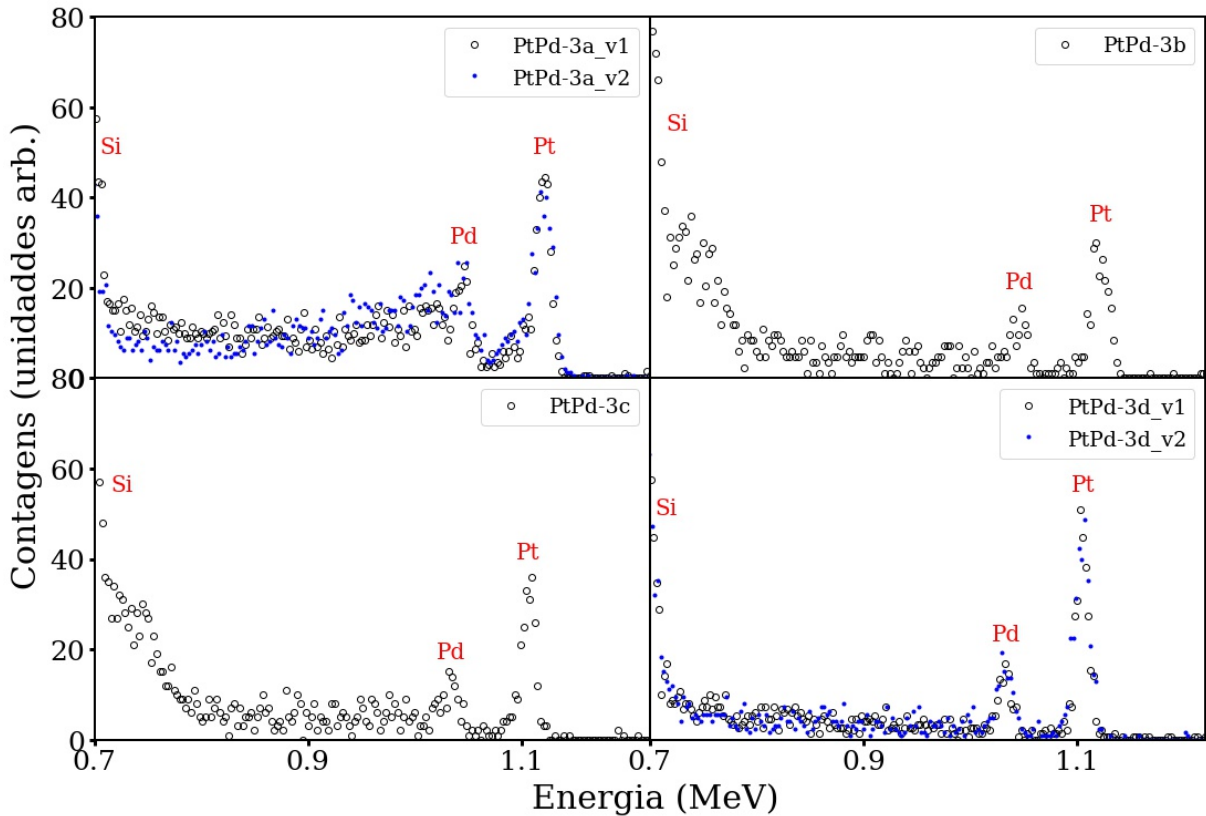


Figura E.2 – Espectros de RBS das amostras produzidas com o regime de deposição denominado PtPd-3 medidos com feixe de He^+ 1.2 MeV. Os círculos pretos correspondem a primeira medida realizada sobre a respectiva amostra e os pontos azuis correspondem a uma segunda medida realizada nas amostras a e d.

a menor largura em energia para ambos sinais metálicos (Tab. E.2). A quantidade de material depositado sobre o substrato é muito pequena como pode ser visto pelo número de contagens dos sinais metálicos quando comparados ao sinal do silício do SiO_2 crescido (com tipicamente três mil contagens). O espectro referente a amostra PtPd-3a apresentou certa estrutura para energias abaixo dos sinais metálicos, a qual não foi percebida nos demais espectros com mesmo regime. Os espectros possuem um pequeno *background*, contudo somente o primeiro espectro apresenta uma estrutura que se assemelha a um platô. A figura também exibe duas medidas adicionais para as amostras PtPd-3a e PtPd-3d (pontos azuis) que foram realizadas cerca de um ano e meio depois da primeira medida (círculos pretos). As novas medidas conservam as características apresentadas pela medida anterior e, portanto, indicando a durabilidade das amostras após serem submetidas à medidas com feixes de íons. A estrutura apresentada na amostra PtPd-3a foi consistente, o que descartou a possibilidade da sobreposição do sinal do material que constitui o porta amostras (caso o feixe incida em uma borda da amostra e parte deste colida com o metal do porta amostras). Acredita-se que alguma alteração na rotação do *spinner* possa ter originado esta estrutura. Devido ao baixo valor de FWHM e menor *background* a amostra PtPd-3d foi selecionada para a segunda etapa que envolve a caracterização pela técnica MEIS.

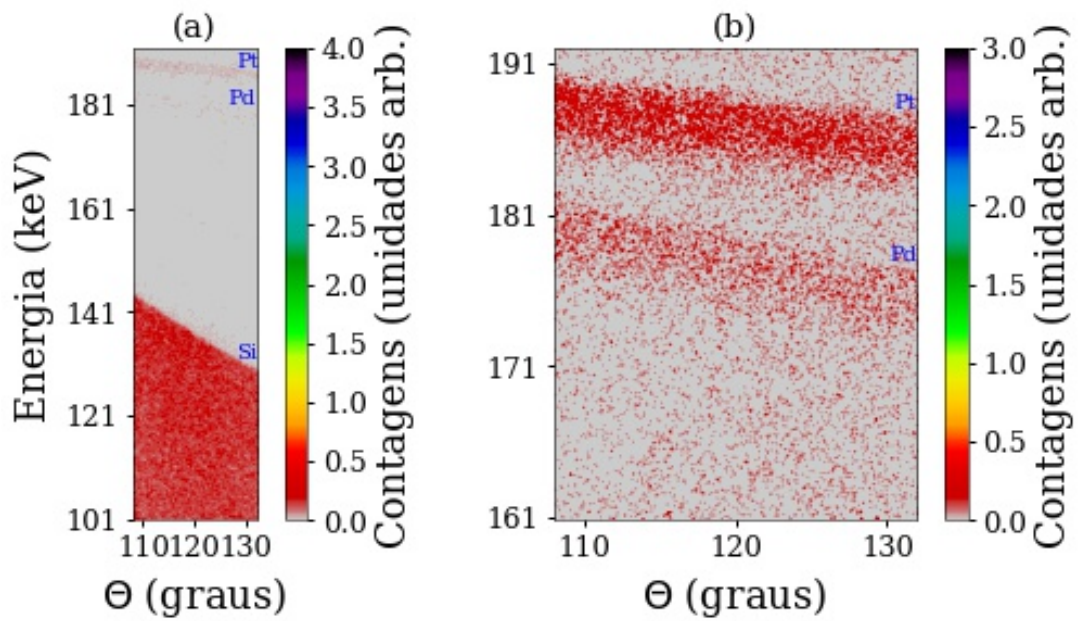


Figura E.3 – Espectros 2D MEIS da amostra PtPd-3d medidos com feixe de He^+ 200 keV: (a) varredura longa (VL) e (b) sinais metálicos (SM). As cores representam a intensidade de íons retroespalhados em unidades arbitrárias.

E.3 CARACTERIZAÇÃO DAS NPS - MEIS

Após a triagem realizada na primeira etapa, a amostra PtPd-3d foi submetida a medidas com a técnica MEIS no LII da UFRGS. Para essas medidas foram adotadas duas etapas distintas: 1) Varredura longa (VL) - que engloba os sinais dos metais e parte do platô do Si correspondente ao óxido de silício crescido; 2) Sinais metálicos (SM) - que restringe o intervalo de energias de forma a focar nos sinais de paládio e platina. Na Figura E.3 são mostrados dois mapas 2D das medidas de MEIS realizadas com feixe de He^+ , energia de 200 keV e corrente de feixe de aproximadamente 10 nA. Com essa corrente foram necessárias quatro horas para obter o mapa com a VL (Fig. E.3 (a)) e oito horas no caso do mapa dos SM (Fig. E.3 (b)). Cabe ressaltar que as medidas foram realizadas em dias distintos (problemas como falta de luz, rompimento do filamento do acelerador de íons foram registrados). As principais características técnicas para a aquisição desses espectros são apresentadas na Tabela 4. O mapa com a varredura longa (Fig.

Tabela 4 – Condições para aquisição dos espectros de MEIS das NPs.

Medida	Energia feixe (keV)	Energia inicial (keV)	Páginas de energia	Número de varreduras	Contador	Pressão câmara principal (mbar)
VL	200	192	40	2	1×10^4	4.8×10^{-8}
SM	200	192	11	11	1×10^4	6.8×10^{-8}

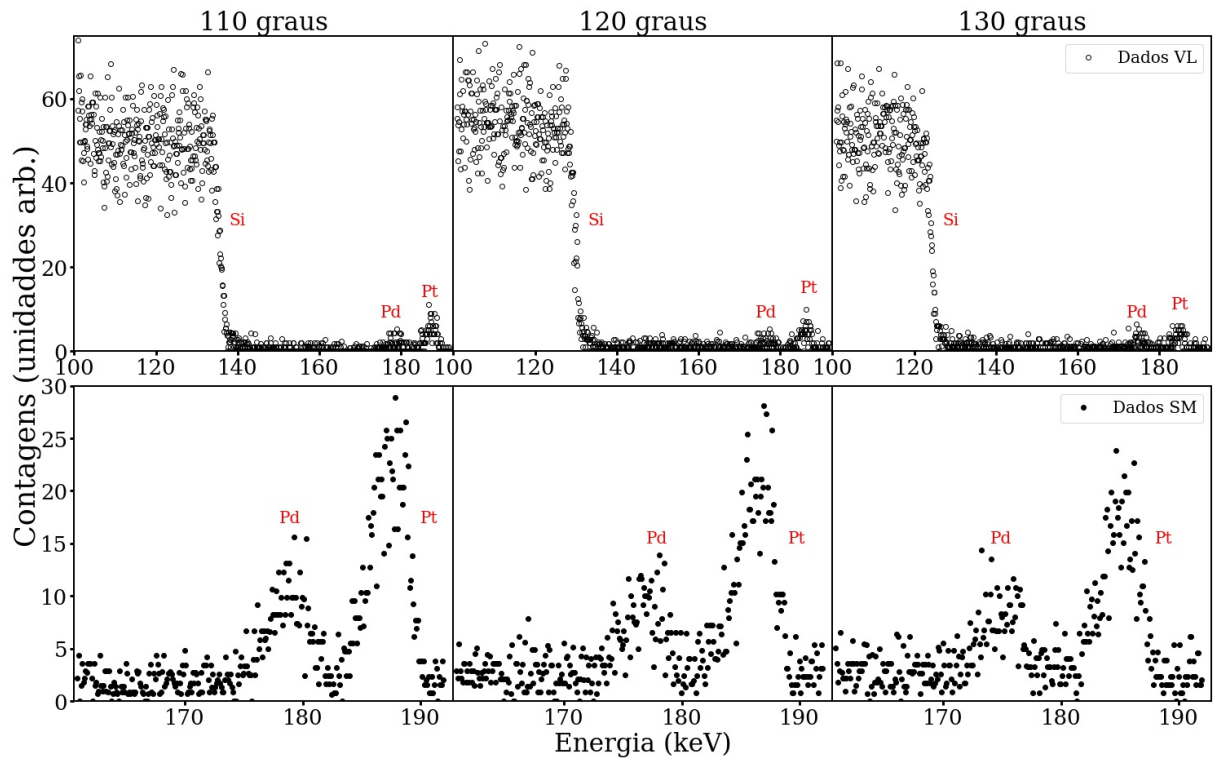


Figura E.4 – Espectros MEIS medidos com feixe de He^+ 200 keV sobre a amostra PtPd-3d. Os ângulos de retroespalhamento utilizados nos cortes foram de 110, 120 e 130 graus. Os círculos e pontos correspondem respectivamente aos dados experimentais da varredura longa (VL) e da região dos sinais metálicos (SM) com E_{bin} de 0.1 keV, respectivamente.

E.3 (a)) confirma que existem poucas nanopartículas distribuídas na superfície da amostra, uma vez que os sinais da Pt e do Pd são pouco visíveis por possuírem poucas contagens quando comparados ao sinal do Si. Essa diferença pode ser melhor vista nos cortes angulares da medida de VL apresentados na Figura E.4. Esses cortes seguiram o procedimento padrão que consiste em escolher como ângulos principais 110, 120 e 130 graus, largura angular ($\Delta\Theta$) de quatro graus e *bin* em energia (E_{bin}) de 0.1 keV. Os espectros exibidos na Figura E.4 apresentam uma baixa estatística que prejudica a análise comparativa com simulações, uma vez que os formatos dos sinais ficam pouco definidos e, assim podem levar a conclusões equivocadas sobre a estrutura das NPs. Dessa forma, se faz necessário adotar alguns procedimentos, que serão apresentados na sequência, para minimizar a baixa estatística além de permitir a remoção do *background* apresentado. Primeiramente foram refeitos os cortes angulares alterando o *bin* em energia, o que permite minimizar os efeitos da baixa estatística como pode ser visto nos novos espectros da Figura E.5. Na figura vemos que esse processo de troca de *bin* equivale a uma soma em canais e, dessa forma, reduz a quantidade de pontos experimentais suavizando o ruído presente nos dados. Cabe ressaltar que na Figura E.5, as contagens foram divididas por um fator cinco com o intuito de manter a escala utilizada no gráfico da figura anterior (Fig. E.4), uma vez que a troca de *bin* também afeta a altura dos dados. Após a mudança no E_{bin} foi possível definir uma linha média

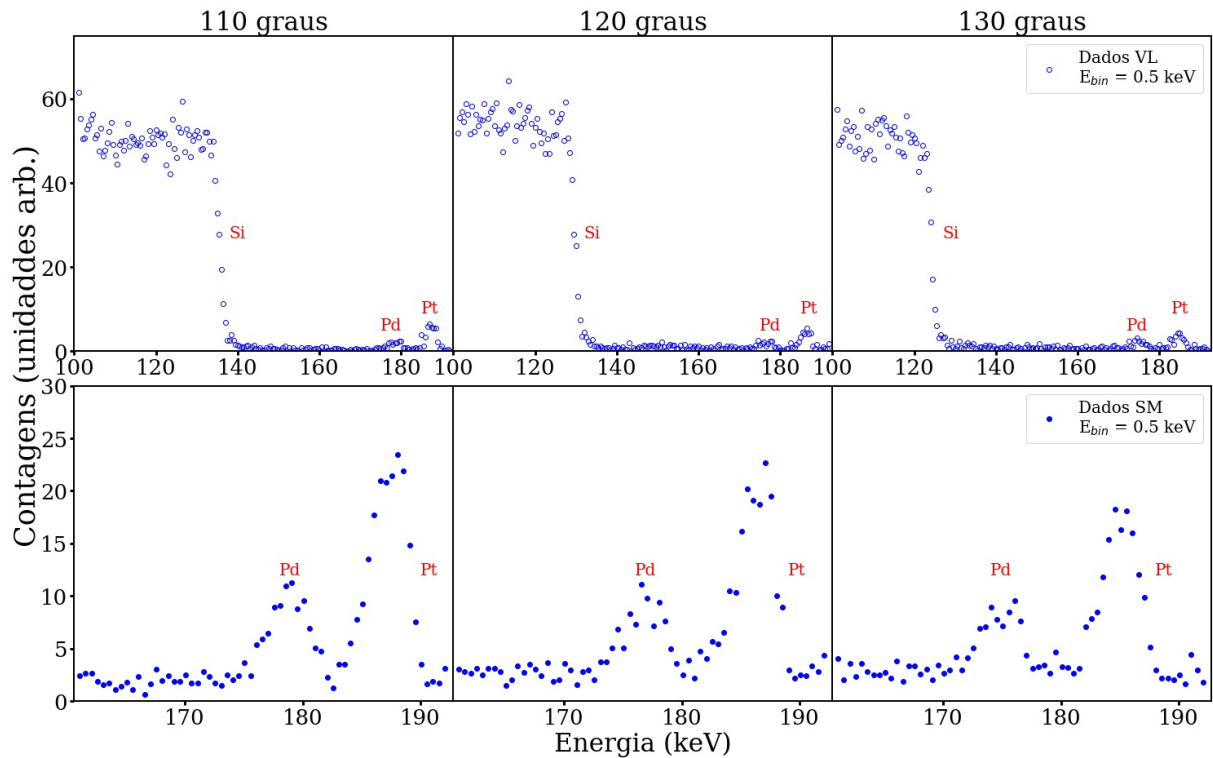


Figura E.5 – A mesma que da Figura E.4 com E_{bin} de 0.5 keV.

de *background*, que forneceu o valor a ser reduzido de todos os valores de contagens dos pontos de cada espectro. Finalmente, são obtidos os espectros exibidos na Figura E.6, que possuem menor ruído e estão deslocados no eixo das contagens devido a remoção do *background*.

Uma vez que foram minimizados os efeitos da baixa estatística e removidos os *backgrounds*, os espectros passam para fase de caracterização de forma e composição. Para obter essas características das NPs foi utilizado o programa *PowerMEIS-3* que permite a utilização de diferentes modelos de estruturas e formatos das amostras para realizar a análise dos espectros. Inicialmente foram feitas algumas simulações com diferentes modelos de NPs (liga (PtPd), Pt@Pd, Pd@Pt, Pt@PtPd e Pd@PtPd) que são exibidos na Figura E.7. Em todos os modelos foi conservada a quantidade de cada metal, logo todos os modelos possuíam o mesmo número de átomos de Pt e Pd distribuídos nas diferentes estruturas. Entretanto, os modelos citados foram ineficientes na descrição dos dados experimentais. Com base nos testes realizados optou-se por um novo modelo do tipo $\text{Pt}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}@Pt_{0.4}\text{Pd}_{0.6}$ com as seguintes características: raio total de 2.8 nm; raio do caroço de 1.6 nm e densidade de 19.61 g/cm^3 ; espessura da casca de 1.2 nm e densidade de 15.86 g/cm^3 . Na Figura E.8 são mostrados os melhores ajustes obtidos com esse modelo. Nos gráficos correspondentes aos SM são indicados os valores de χ_{red}^2 obtidos para os ajustes. Por apresentarem valores muito elevados, os χ_{red}^2 indicam que o modelo deve ser aprimorado ou uma possível mistura de modelos possa ser necessária. As simulações dos SM foram normalizadas em relação aos sinais do Si presentes nos espectros de VL. Esse procedimento foi adotado para obter a densidade areal de NPs distribuídas sobre o substrato, contudo como

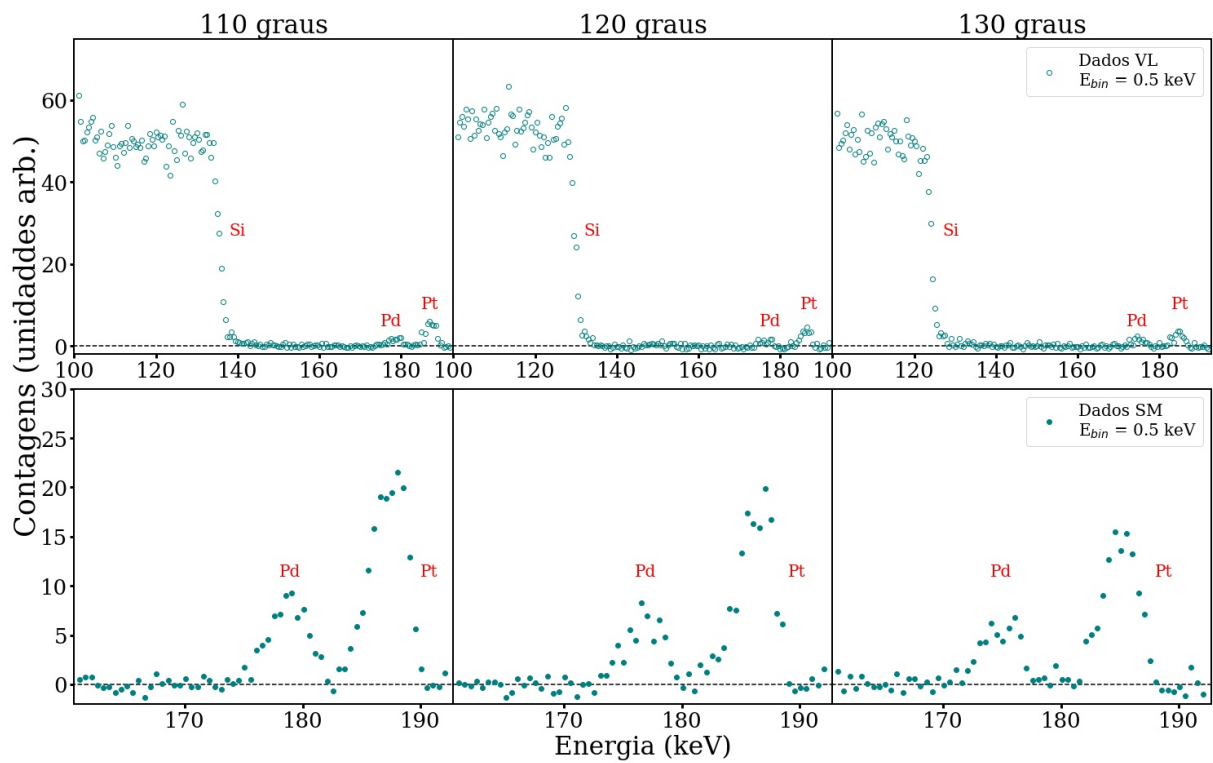


Figura E.6 – Remoção de *background* dos cortes angulares apresentados na Figura E.5. A linha preta tracejada serve como um guia visual da posição zero do eixo y dos gráficos.

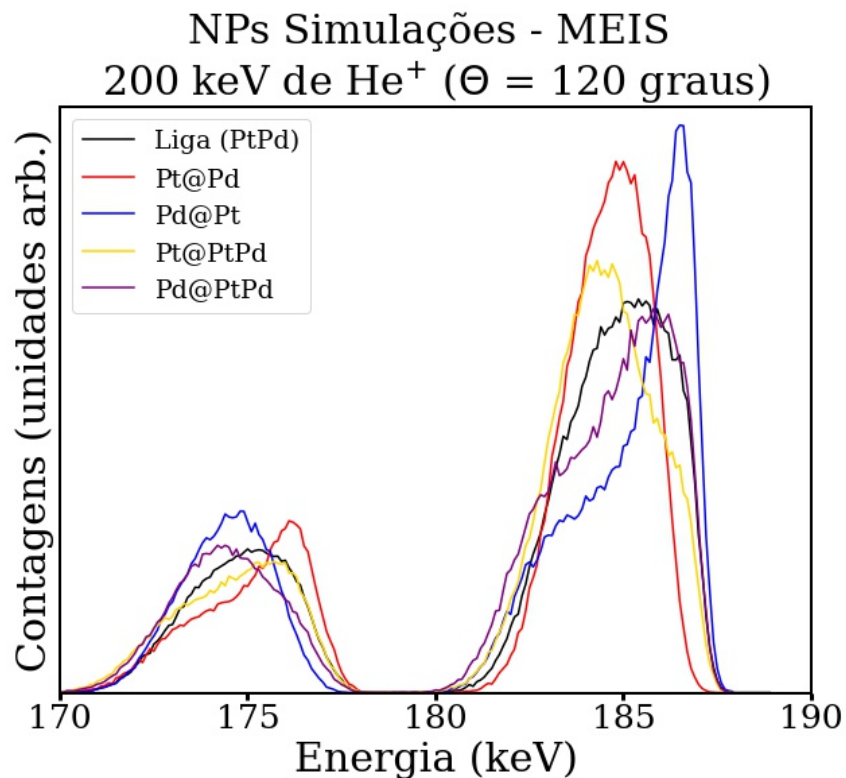


Figura E.7 – Simulações MEIS realizadas com o programa *PowerMEIS* utilizando-se diferentes modelos de nanopartículas. Os modelos possuem a mesma quantidade de átomos de Pt e Pd que são redistribuídos em cada modelo de acordo com a estrutura.

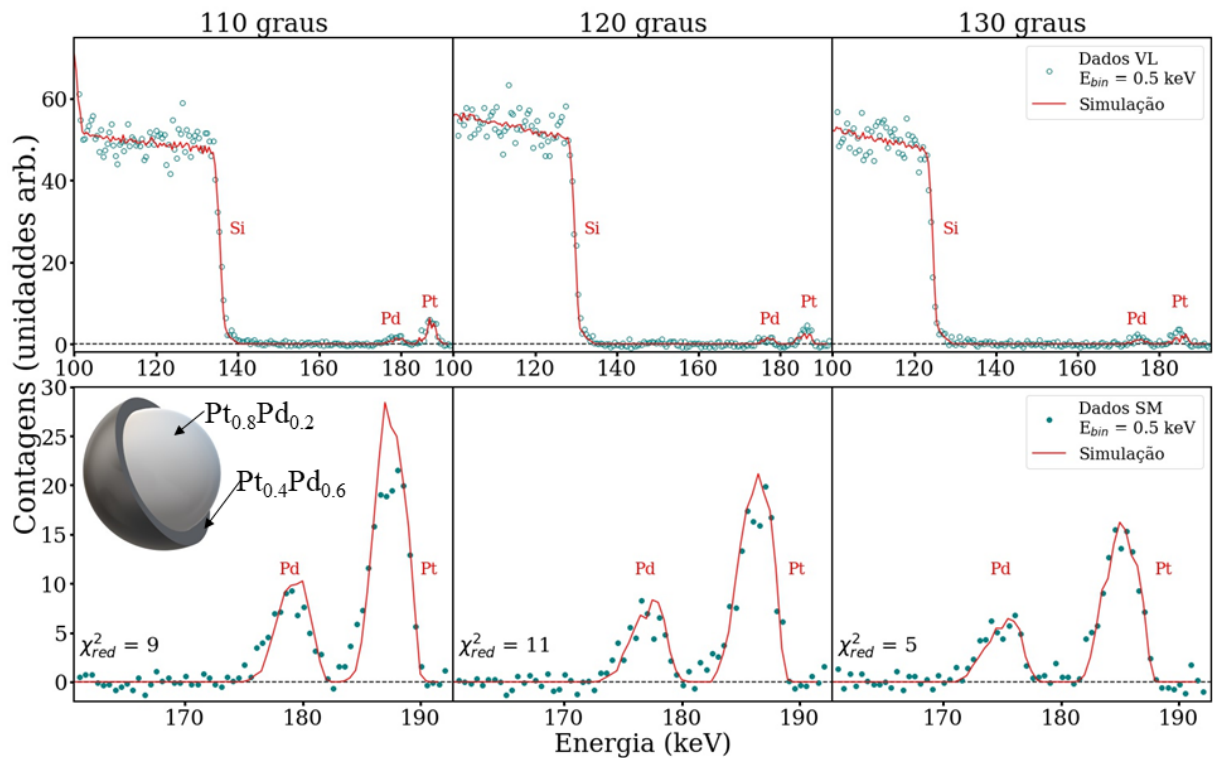


Figura E.8 – Espectros MEIS (a) varredura longa e (b) sinais metálicos medidos com feixe de He^+ 200 keV da amostra PtPd-3d. Os círculos e pontos correspondem respectivamente aos dados experimentais com E_{bin} de 0.5 keV. A linha vermelha corresponde à simulação obtida para cada ângulo de retroespalhamento utilizando o modelo de NPs inserida na figura. A linha preta tracejada serve como um guia visual da posição zero do eixo y dos gráficos.

os espectros VL e SM foram obtidos em dias distintos não se pode garantir a confiabilidade na determinação dessa grandeza. Isso se deve às possíveis diferenças nas condições do acelerador (como energia inicial, corrente do feixe, etc) e câmara de análise (vácuo da câmara principal).

E.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse estudo foi obtido o melhor regime de deposição das NPs de PtPd sobre o substrato de óxido de silício crescido de forma a produzir quatro amostras. Dentre elas foram selecionadas três amostras que apresentaram sinais metálicos estreitos em comparação à resolução da técnica de RBS, ou seja, as medidas indicaram a obtenção de uma monocamada de NPs sobre o substrato. Além disso, com essa técnica foi possível atestar a estabilidade das amostras dentro de um intervalo de um ano e meio. Isso se deve a invariância das características dos espectros produzidos por RBS sobre a mesma amostra (primeira medida realizada poucos dias depois da

deposição e a segunda realizada um ano e meio depois da primeira aquisição). A amostra que apresentou menores larguras a meia altura dos sinais metálicos foi encaminhada para o sistema MEIS do LII para a etapa de caracterização de composição e estrutura. Devido a baixa quantidade de NPs distribuídas na superfície o tempo de aquisição de dados pela técnica MEIS foi de 12 horas. Mesmo assim, os espectros apresentaram baixa estatística e devido aos problemas de falta de luz o protocolo de medida sofreu adaptações que vieram a prejudicar a análise. Foi investido tempo computacional para amenizar os problemas ligados à baixa estatística e remoção de *background*, contudo novos experimentos devem ser realizadas para que se possa obter a forma, composição e distribuição das nanopartículas pela técnica MEIS. Como perspectiva futura deve-se retomar a atividade experimental presencial realizando-se novas aquisições de dados de MEIS sobre as três amostras. Concluída essa etapa, poder-se-á oxidar as NPs e realizar as caracterizações por MEIS, XPS e NRP. Alternativamente, o grupo de pesquisa do LII está desenvolvendo um algoritmo de identificação de espectros de MEIS baseado em *Deep Learning* que poderá ser utilizado na caracterização dos espectros de NPs.

REFERÊNCIAS

- ANDERSEN, H. H. et al. Large-angle scattering of light ions in the weakly screened rutherford region. *Phys. Rev. A*, v. 21, n. 6, p. 1891–1901, 1980. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.21.1891>>.
- ANDERSEN, H. H. et al. An apparatus to measure stopping powers for low-energy antiprotons and protons. *Nucl. Instr. and Meth. B*, v. 194, n. 3, p. 217–225, 2002. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)00692-4](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)00692-4)>.
- ARAUJO, L. L. *Estudo da perda de energia de Be, B e O em direções aleatórias e canalizadas de alvos de Si e determinação da respectiva contribuição Barkas*. Porto Alegre: Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/6101>>.
- BAER, D. R. et al. Surface characterization of nanomaterials and nanoparticles: Important needs and challenging opportunities. *J. Vacuum Sci. Technol. A*, v. 31, n. 5, p. 050820, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1116/1.4818423>>.
- BERGER, M. J. et al. Report 49. *J. ICRU*, v. 25, n. 2, p. NP–NP, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1093/jicru/os25.2.Report49>>.
- BERNARDI, F. *Estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de catalisadores avançados*. Porto Alegre: Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/18803>>.
- BERNARDI, F. et al. Unraveling the formation of core-shell structures in nanoparticles by S-XPS. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 1, n. 6, p. 912–917, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jz100049z>>.
- BERNARDI, F. et al. Correlating sulfur reactivity of Pt_xPd_{1-x} nanoparticles with a bimetallic interaction effect. *J. Phys. Chem. C*, v. 115, n. 25, p. 12243–12249, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp200182a>>.
- BESENBACHER, F.; ANDERSEN, J.; BONDERUP, E. Straggling in energy loss of energetic hydrogen and helium ions. *Nucl. Instrum. Methods*, v. 168, n. 1-3, p. 1–15, 1980. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0029-554X\(80\)91224-0](https://doi.org/10.1016/0029-554X(80)91224-0)>.
- BETHE, H. Quantitative considerations in medium energy ion scattering depth profiling analysis of nanolayers. *Ann. Phys.*, v. 397, n. 3, p. 325–400, 1930. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/andp.19303970303>>.
- BOHR, N. *Charged particle penetration through matter*. Copenhagen: The Royal Danish Academy of Sciences and Letters: Mathematical-Physical Announcements The Royal Danish Society of Sciences, 1948. v. 18. 1–144 p.
- BUSCH, B. W. *Metal and alloy surface structure studies using Medium-Energy Ion Scattering*. New Jersey: Dissertation (Doctor of Philosophy) - Graduate Program in Physics and Astronomy, Graduate School-New Brunswick Rutgers, The State University of New Jersey, 2000. Disponível

em: <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.458.9383&rep=rep1&type=pdf>>.

CELEDÓN, C. E. et al. Band structure effects in the energy loss of low-energy protons and deuterons in thin films of Pt. *Nucl. Instr. and Meth. B*, v. 360, p. 103–110, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.08.018>>.

CHU, W. K. Calculation of energy straggling for protons and helium ions. *Phys. Rev. A*, v. 13, n. 6, p. 2057, 1976. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.13.2057>>.

CHU, W.-K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M.-A. *Backscattering Spectrometry*. New York: Academic Press, 1978. ISBN: 0-12-173850-7.

DEMKOV, A. A.; NAVROTSKY, A. *Materials fundamentals of gate dielectrics*. Dordrecht: Springer, 2005. v. 256. ISBN: 978-1-4020-3078-9.

ECKARDT, J. C. Energy loss and straggling of protons and helium ions traversing some thin solid foils. *Phys. Rev. A*, v. 18, n. 2, p. 426–433, 1978. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.18.426>>.

ECKARDT, J. C.; LANTSCHNER, G. H. Experimental energy straggling of protons in thin solid foils. *Nucl. Instr. and Meth. B*, v. 175-177, n. 6, p. 93–97, 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(00\)00623-6](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(00)00623-6)>.

GOEBL, D.; ROTH, D.; BAUER, P. Role of *d* electrons in electronic stopping of slow light ions. *Phys. Rev. A*, v. 87, n. 6, p. 062903, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.87.062903>>.

GRANDE, P. L.; SCHIWIETZ, G. Impact-parameter dependence of electronic energy loss and straggling of incident bare ions on H and He atoms by using the coupled-channel method. *Phys. Rev. A*, v. 44, n. 5, p. 2984–2992, 1991. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.44.2984>>.

GRANDE, P. L.; SCHIWIETZ, G. *Convolution Approximation for Swift Particles*. 2006. Disponível em: <<http://www.casp-program.org/>>.

GRANDE, P. L.; SCHIWIETZ, G. Convolution approximation for the energy loss, ionization probability and straggling of fast ions. *Nucl. Instr. and Meth. B*, v. 267, n. 6, p. 859–865, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.02.017>>.

HENKE, B. L.; GULLIKSON, E. M.; DAVIS, J. C. X-ray interactions: Photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E = 50\text{--}30,000$ eV, $Z = 1\text{--}92$. *At. Data Nucl. Data Tables*, v. 54, n. 2, p. 181, 1993. Disponível em: <<https://doi.org/10.1006/adnd.1993.1013>>.

HUNTER, W. R.; ANGEL, D. W.; HASS, G. Optical properties of evaporated platinum films in the vacuum ultraviolet from 220 Å to 150 Å. *J. Opt. Soc. Am.*, v. 69, n. 12, p. 1695–1699, 1979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1364/JOSA.69.001695>>.

IAEA. *Stopping Power of Matter Ions*. 1990. Disponível em: <<https://www-nds.iaea.org/stopping/>>.

IMANAKA, N.; MASUI, T. Advances in direct NO_x decomposition catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 431, p. 1–8, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.047>>.

- KHODYREV, V. A. Energy-loss straggling with higher-order effects and electron correlations taken into account. *Phys. Rev. A*, v. 100, n. 3, p. 032711, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.100.032711>>.
- KIDO, Y.; KOSHIKAWA, T. Energy straggling for medium-energy H⁺ beams penetrating Cu, Ag, and Pt. *Phys. Rev. A*, v. 44, n. 3, p. 1759–1767, 1991. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.44.1759>>.
- KIMURA, K. et al. High-resolution RBS: a powerful tool for atomic level characterization. *Nucl. Instr. and Meth. B*, v. 219-220, n. 1-4, p. 351–357, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.01.081>>.
- KONAC, G. et al. Energy loss and straggling of H and He ions of keV energies in Si and C. *Nucl. Instr. and Meth. B*, v. 136-138, p. 159–165, 1998. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(98\)80016-5](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)80016-5)>.
- KRIST, T.; MERTENS, P. Proton energies at the maximum of the electronic stopping cross section in materials with $57 \leq Z_2 \leq 83$. *Nucl. Instr. and Meth.*, v. 218, n. 1, p. 790–794, 1983. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0167-5087\(83\)91084-0](https://doi.org/10.1016/0167-5087(83)91084-0)>.
- KRIST, T.; MERTENS, P. Stopping ratios for 30–330 keV light ions in materials with $57 \leq Z_2 \leq 83$. *Nucl. Instr. and Meth.*, v. 218, n. 1, p. 821–826, 1983. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0167-5087\(83\)91090-6](https://doi.org/10.1016/0167-5087(83)91090-6)>.
- Laboratório de Microeletrônica. *Manual rápido: processo de limpeza química RCA*. 2021. Disponível em: <https://www.if.ufrgs.br/microel/reserva/Manual_RCA.pdf>.
- LIFSCHITZ, A. F.; ARISTA, N. R. Velocity-dependent screening in metals. *Phys. Rev. A*, v. 57, n. 1, p. 200–207, 1998. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.57.200>>.
- LINDHARD, J.; SCHARFF, M. *Energy Loss in Matter by Fast Particles of Low Charge*. Copenhagen: The Royal Danish Academy of Sciences and Letters: Mathematical-Physical Announcements The Royal Danish Society of Sciences, 1953. v. 15. 27 p.
- LINDHARD, J.; SØRENSEN, A. H. Relativistic theory of stopping for heavy ions. *Phys. Rev. A*, v. 53, n. 4, p. 2443–2456, 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.53.2443>>.
- LINNARSSON, M. K. et al. New beam line for time-of-flight medium energy ion scattering with large area position sensitive detector. *Rev. Sci. Instr.*, v. 83, n. 9, p. 095107, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4750195>>.
- MARION, J. B.; YOUNG, F. C. *Nuclear Reaction Analysis, Graphs and Tables*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1968.
- MARMITT, G. G. *PowerMEIS-3 simulation code*. 2015. Disponível em: <<http://tars.if.ufrgs.br/>>.
- MARMITT, G. G. *Metal oxides of resistive memories investigated by electron and ion backscattering*. Porto Alegre: Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/170451>>.
- MAYER, M. Simnra, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA. *AIP Conf. Proc.*, v. 475, n. 1, p. 541–544, 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.59188>>.

- MAYER, M. *SIMNRA*. 2007. Disponível em: <<https://home.mpcdf.mpg.de/~mam/>>.
- MCKINNEY Wes. Data Structures for Statistical Computing in Python. In: WALT Stéfan van der; MILLMAN Jarrod (Ed.). *Proceedings of the 9th Python in Science Conference*. SciPy.org, 2010. p. 56 – 61. Disponível em: <<https://doi.org/10.25080/Majora-92bf1922-00a>>.
- MIGHELL, K. J. Parameter Estimation in Astronomy with Poisson-distributed Data. *The Astrophysical Journal*, v. 518, n. 1, p. 380–393, 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1086/307253>>.
- MOLIERE, G. Theory of the scattering of fast charged particles. 2. Repeated and multiple scattering. *Z.Naturforsch.*, A3, p. 78–97, 1948.
- MØLLER, S. P. et al. Antiproton and proton energy loss straggling at keV energies. *Eur. Phys. J. D*, v. 46, n. 1, p. 89–92, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1140/epjd/e2007-00314-3>>.
- MOON, D. W. Recent advances in MEIS. *Surf. Interface Anal.*, v. 52, n. 1-2, p. 63–67, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/sia.6708>>.
- MORAIS, J. et al. Preparação de catalisador suportado ativo para decomposição de "NO" utilizando nanopartículas de metais de transição e catalisador assim obtido. p. 12, 2012. Pedido de patente - BR 10 2012 031010-4. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/107436>>.
- MORO, M. V.; BAUER, P.; PRIMETZHOFFER, D. Experimental electronic stopping cross section of transition metals for light ions: Systematics around the stopping maximum. *Phys. Rev. A*, v. 102, n. 2, p. 022808, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.102.022808>>.
- NEUHAUSER, W. D.; ZHANG, R. The physics of proton therapy. *Phys. Med. Biol.*, v. 60, n. 8, p. R155, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0031-9155/60/8/r155>>.
- OKAZAWA, T. et al. Charge states of medium energy He ions scattered from single and poly-crystal surfaces. *Nucl. Instr. and Meth. B*, v. 256, n. 1, p. 1–5, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.11.084>>.
- PAES, V. Z. C. et al. Unveiling the inner structure of PtPd nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, v. 121, n. 35, p. 19461–19466, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05472>>.
- PENN, D. R. Electron mean-free-path calculations using a model dielectric function. *Phys. Rev. B*, v. 35, n. 2, p. 482–486, 1987. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.482>>.
- PRIMETZHOFFER, D. Inelastic energy loss of medium energy H and He ions in Au and Pt: Deviations from velocity proportionality. *Phys. Rev. B*, v. 86, n. 9, p. 094102, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.094102>>.
- RAMSEY, P. H. Critical Values for Spearman's Rank Order Correlation. *Journal of Educational Statistics*, v. 14, n. 3, p. 245–253, 1989. Disponível em: <<https://doi.org/10.3102/10769986014003245>>.
- ROY, S.; HEGDE, M. S.; MADRAS, G. Catalysis for NO_x abatement. *Appl. Energy*, v. 86, n. 11, p. 2283–2297, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.03.022>>.
- RUTHERFORD, E. LXXIX. The scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom. *Philos. Mag. J. Sci.*, v. 21, n. 125, p. 669–688, 1911. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/14786440508637080>>.

- SAMUELSSON, M. et al. On the film density using high power impulse magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, v. 205, n. 2, p. 591–596, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.041>>.
- SANCHEZ, D. F. et al. Morphological and compositional characteristics of bimetallic core@shell nanoparticles revealed by meIS. *Appl. Surf. Sci.*, v. 330, p. 164–171, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.198>>.
- SANTOS, J. H. R. dos. *Estudo do poder de freamento eletrônico de íons de He e B canalizados em Si*. Porto Alegre: Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1997. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/149850>>.
- SANTOS, J. H. R. dos et al. Experimental energy straggling of protons in SiO₂. *Phys. Rev. A*, v. 68, n. 4, p. 042903, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.68.042903>>.
- SCHAFER, D. et al. Controlling the atomic distribution in PtPd nanoparticles: thermal stability and reactivity during NO abatement. *Pure Appl. Chem. Chemical Phys.*, v. 19, n. 15, p. 9974–9982, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c7cp00602k>>.
- SCHINNER, A.; SIGMUND, P. *PASS stopping code*. 2000. <<https://www.sdu.dk/en/dpass>>.
- SCHINNER, A.; SIGMUND, P. Expanded PASS stopping code. *Nucl. Instr. and Meth. B*, v. 460, p. 19–26, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.10.047>>.
- SELAU, F. F. et al. On the energy-loss straggling of protons in elemental solids: the importance of electron bunching. *Nucl. Instr. and Meth. B*, v. 497, p. 70–77, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2021.03.006>>.
- SELAU, F. F. et al. Stopping and straggling of 60–250-keV backscattered protons on nanometric Pt films. *Phys. Rev. A*, v. 102, n. 3, p. 032812, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.102.032812>>.
- SHUBEITA, S. D. M. *Análise do efeito de proximidade e explosão coulombiana de íons moleculares em filmes ultrafinos*. Porto Alegre: Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/26578>>.
- SIGMUND, P. Energy loss of charged particles to molecular gas targets. *Phys. Rev. A*, v. 14, n. 3, p. 996–1005, 1976. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.14.996>>.
- SIGMUND, P. Kinetic theory of particle stopping in a medium with internal motion. *Phys. Rev. A*, v. 26, n. 5, p. 2497–2517, 1982. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.26.2497>>.
- SIGMUND, P. *Particle Penetration and Radiation Effects*. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. v. 1. ISBN: 978-3-540-31713-5.
- SIGMUND, P. *Particle Penetration and Radiation Effects Volume 2*. Berlin: Springer, 2014. v. 2. ISBN: 978-3-319-05563-3.
- SIGMUND, P.; SCHINNER, A. Barkas effect, shell correction, screening and correlation in collisional energy-loss straggling of an ion beam. *Eur. Phys. J. D*, v. 23, n. 2, p. 201–209, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1140/epjd/e2003-00032-x>>.

SIGMUND, P.; SCHINNER, A. Impact-parameter-dependent stopping of swift ions - iii. bunching and packing in energy-loss straggling. *Eur. Phys. J. D*, v. 58, n. 1, p. 105–116, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1140/epjd/e2010-00043-6>>.

SILVA, F. M. *Perda de energia e potenciais de espalhamento para freamento de prótons e dímeros*. Porto Alegre: Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/172989>>.

SIROTININ, E. et al. Proton energy loss in solids. *Nucl. Instr. and Meth. B*, v. 4, n. 3, p. 337–345, 1984. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(84\)90577-9](https://doi.org/10.1016/0168-583X(84)90577-9)>.

SMEENK, R. G. et al. Angle resolved detection of charged particles with a novel type toroidal electrostatic analyser. *Nucl. Instr. and Meth.*, v. 195, n. 3, p. 581–586, 1982. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0029-554X\(82\)90022-2](https://doi.org/10.1016/0029-554X(82)90022-2)>.

SORTICA, M. A. et al. Characterization of nanoparticles through medium-energy ion scattering. *J. Appl. Phys.*, v. 106, n. 11, p. 114320, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3266139>>.

SPEARMAN, C. The Proof and Measurement of Association between Two Things. *The American Journal of Psychology*, v. 100, n. 3/4, p. 441–471, 1987. Disponível em: <<https://doi.org/10.2307/1422689>>.

SULZBACH, M. C. et al. Characterization of oxygen self-diffusion in TiO₂ resistive-switching layers by nuclear reaction profiling. *Nucl. Instr. and Meth. B*, v. 441, p. 8–11, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.11.026>>.

SUN, Y. et al. Calculations of energy-loss function for 26 materials. *Chin. J. Chem. Phys.*, v. 29, n. 6, p. 663–670, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1674-0068/29/cjcp1605110>>.

TESMER, J. R.; NASTASI, M. A. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. first. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995. ISBN: 1-55899-254-5.

The pandas development team. *pandas-dev/pandas: Pandas*. 2020. Disponível em: <<https://github.com/pandas-dev/pandas>>.

The pandas development team. *pandas.DataFrame.corr*. 2020. Disponível em: <<https://pandas.pydata.org/pandas-docs/stable/reference/api/pandas.DataFrame.corr.html>>.

TROMP, R. M. et al. A new UHV system for channeling/blocking analysis of solid surfaces and interfaces. *Nucl. Instr. and Meth. B*, v. 4, n. 1, p. 155–166, 1984. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(84\)90055-7](https://doi.org/10.1016/0168-583X(84)90055-7)>.

VEEN, J. F. van der. Ion beam crystallography of surfaces and interfaces. *Surf. Sci. Rep.*, v. 5, n. 5-6, p. 199–287, 1985. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0167-5729\(85\)90001-9](https://doi.org/10.1016/0167-5729(85)90001-9)>.

VOS, M.; GRANDE, P. L. Extension schemes of the dielectric function, and their implications for ion stopping calculations. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 133, p. 187–196, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.03.010>>.

WANG, C.; BRAULT, P.; SAUVAGE, T. Density measurement of W thin films coating by combination of ion beam analysis and scanning electron microscopy. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, v. 31, n. 1, p. 17–22, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1051/epjap:2005028>>.

WEAVER, J. H. Optical properties of Rh, Pd, Ir, and Pt. *Phys. Rev. B*, v. 11, n. 4, p. 1416–1425, 1975. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.11.1416>>.

WERNER, W. S. M.; GLANTSCHNIG, K.; AMBROSCH-DRAXL, C. Optical constants and inelastic electron-scattering data for 17 elemental metals. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, v. 38, n. 4, p. 1013–1092, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3243762>>.

WOODRUFF, D. P. et al. Structure determination of surface adsorption and surface alloy phases using medium energy ion scattering. *Nucl. Instr. and Meth. B*, v. 183, n. 1, p. 128–139, 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00472-4](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00472-4)>.

YANG, Q.; O'CONNOR, D. J.; WANG, Z. Empirical formulae for energy loss straggling of ions in matter. *Nucl. Instr. and Meth. B*, v. 61, n. 2, p. 149–155, 1991. Disponível em: <<https://doi.org/>>.

ZALM, P. C. et al. Quantitative considerations in medium energy ion scattering depth profiling analysis of nanolayers. *Nucl. Instr. and Meth. B*, v. 387, p. 77–85, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.10.004>>.

ZIEGLER, J. F. *SRIM-2013 software package*. 2013. Disponível em: <<http://www.srim.org>>.

ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P. The stopping and range of ions in matter. In: BROMLEY, D. A. (Ed.). *Treatise on heavy-ion science*. Boston, MA: Springer, 1985. p. 93–129. ISBN: 978-1-4615-8105-5.

ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. New York: Pergamon Press, Inc., 1985. ISBN: 0-08-021603-X.

ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; ZIEGLER, M. D. *SRIM The Stopping and Ranges of Ions in Matter*. Chester: Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 2008. v. 5. ISBN: 0-9654207-1-X.

ZIEGLER, J. F.; ZIEGLER, M. D.; BIRSACK, J. P. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010). *Nucl. Instr. and Meth. B*, v. 268, n. 11, p. 1818–1823, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>>.