

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Análise do Efeito de Proximidade e Explosão Coulombiana de Íons Moleculares em Filmes Ultrafinos*

Samir de Moraes Shubeita

Tese de doutorado realizada sob orientação dos Profs. Pedro Luis Grande e Johnny Ferraz Dias, e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento dos requisitos parciais para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre
2010

* Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Agradecimentos

Aos Profs. Pedro Luis Grande e Johnny Ferraz Dias pela orientação dedicada, pelo incentivo e pela amizade.

Aos Profs. Ian Vickridge, Jean Jaques Ganem, Alain L'Hoir e Isabel Trimaille, do Laboratório SAFIR (UPMC, Paris, França) pela colaboração durante a realização de atividades experimentais naquele laboratório.

Aos Profs. Nestor Arista (Argentina), Cristian Denton, Isabel Abril e Rafael Garcia-Molina (Espanha) pela colaboração.

Aos funcionários do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS pela colaboração durante a realização dos experimentos neste laboratório.

Às agências de fomento CNPq e CAPES pela concessão da bolsa de doutorado e doutorado sanduíche no exterior, respectivamente.

Aos colegas de laboratório e da sala M203 pelas eventuais discussões de trabalho e pela amizade.

À minha família pelo apoio.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo geral explorar os fenômenos decorrentes da interação de íons moleculares com a matéria, dando ênfase ao estudo dos efeitos de proximidade/vizinhança e explosão coulombiana para investigar as excitações eletrônicas coerentes (plasmons), bem como desenvolver uma técnica alternativa de perfilometria elementar. Esses fenômenos ocorrem em tempos muito curtos de interação entre os íons moleculares e o meio eletrônico do alvo e, portanto, a avaliação dos mesmos necessita de técnicas experimentais adequadas à essa escala temporal. Assim, os experimentos são conduzidos com a utilização de técnicas experimentais com alta resolução em energia [MEIS (*Medium Energy Ion Scattering*), $\Delta E/E \cong 3 \times 10^{-3}$; NRP (*Nuclear Reaction Profile*)] e filmes finos (10-50 Å para análises via MEIS, e centenas de Å para análise via NRP) metálicos e dielétricos.

A partir da comparação dos espectros de perda de energia eletrônica, obtidos via MEIS, de íons monoatômicos (H^+) e moleculares (H_2^+ e H_3^+) pode-se extrair a contribuição do efeito de proximidade na perda de energia de íons moleculares, e conseqüentemente, a contribuição das excitações de longo alcance (excitações coerentes), como a excitação de plasmons. A partir da análise das curvas de excitação obtidas via NRP, obtém-se a dependência do efeito de vizinhança com a espessura dos filmes analisados, bem como o efeito da explosão coulombiana para tempos longos de interação entre os fragmentos moleculares e o meio eletrônico. Os resultados obtidos para a perda de energia de íons moleculares mostram que a contribuição da excitação de plasmons neste processo pode ser observada em filmes ultrafinos de materiais com estrutura eletrônica simples.

Utilizando o mecanismo de explosão coulombiana das moléculas de H_2^+ , é proposta uma técnica inédita de perfilometria de filmes ultrafinos que não requer o conhecimento prévio da densidade destes filmes. Os resultados para a perfilometria via explosão coulombiana mostram a potencialidade da técnica MEIS na determinação de espessuras absolutas de filmes ultrafinos (espessura < 100 Å).

Abstract

The aim of this work is to explore the phenomena resulting from the interaction of molecular ions with matter, emphasizing the study of the proximity/vicinage effects and the Coulomb explosion in order to investigate the coherent electronic excitations (plasmons) and to develop an alternative technique of elemental profiling. These phenomena occur at very short interaction times among the molecular ions and the electrons of the target, and thus their evaluation requires experimental techniques appropriate to this timescale. Thus, the experiments are conducted through high energy-resolution experimental techniques [MEIS (*Medium Energy Ion Scattering*), $\Delta E/E \cong 3 \times 10^{-3}$; NRP (*Nuclear Reaction Profile*)] and thin (10-50 Å for analysis via MEIS, and a few hundred Å for analysis via NRP) metallic and dielectric films.

By comparing the spectra of electronic energy loss, obtained by MEIS, from monatomic (H^+) and molecular ions (H_2^+ and H_3^+) one can extract the contribution of the proximity or vicinage effect in the energy loss of molecular ions, and therefore, the contribution of long-range excitations such as plasmon excitations. From the analysis of the excitation curves obtained in the NRP experiments, it is possible to obtain the dependence of the vicinage effect on the thickness, as well as the Coulomb explosion effect for long interaction times among the molecular fragments and the electronic media. The results of the molecular energy loss show that the contribution of the plasmon excitations to this process can be observed in thin films of materials with simple electronic structure.

By the Coulomb explosion of H_2^+ molecules, we propose a new profiling technique of ultrathin films that does not require the knowledge of the film density. The results of the Coulomb explosion profiling show the potentiality of the MEIS technique in determining absolute thickness of ultrathin films (thickness < 100 Å).

Conteúdo

1. Introdução	1
2. Interação de Íons com a Matéria	6
2.1 Íons Monoatômicos	6
2.1.1 Retroespalhamento: Conceitos Básicos	6
2.1.2 Formalismo Dielétrico	12
2.2 Íons Moleculares	15
2.2.1 Perda de Energia	15
2.2.2 Explosão Coulombiana	16
2.2.3 Estados de carga e espalhamento múltiplo nuclear	21
2.3 Modelos Dielétricos	23
2.3.1 Função Dielétrica de Lindhard	25
2.3.2 Função Dielétrica de Mermin	26
3. Técnicas Analíticas e Métodos Experimentais	30
3.1 Técnica Experimental MEIS (<i>Medium Energy Ion Scattering</i>)	30
3.1.1 Sistema de detecção	30
3.2 Técnica experimental NRP (<i>Nuclear Reaction Profiling</i>)	34
3.2.1 Perfilometria através de reações ressonantes	35
3.3 Amostras analisadas	37
3.4 Experimentos	38
3.4.1 MEIS	38
3.4.2 NRP	39
3.5 Análise dos resultados experimentais	39
3.5.1 Espectros de perda de energia em experimentos via MEIS	39
3.5.2 Curvas de excitação em experimentos via NRP	41
4. Resultados e Discussões	45
4.1 Efeito de proximidade e perda de energia: experimentos e cálculos	45
4.1.1 SiO ₂	45
4.1.2 LaScO ₃ e HfO ₂	47
4.1.3 Au	51
4.1.4 Si ₃ ¹⁵ N ₄	52
4.1.5 Al ₂ O ₃	54
4.2 Efeito de proximidade e perda de energia: discussão	56
4.3 Explosão Coulombiana: experimentos e cálculos	57

4.3.1	HfO ₂	57
4.3.2	LaScO ₃	60
4.3.3	LaAlO ₃	61
4.3.4	Si ₃ ¹⁵ N ₄	62
4.3.5	Al ₂ O ₃	64
4.4	Explosão Coulombiana: discussão	65
5.	Conclusões	67
A.	Unidades Atômicas	70
B.	Formalismo Dielétrico e Efeito de Proximidade	71
C.	Espectros MEIS: Correções	74
D.	Explosão Coulombiana e Distribuição de Perda de Energia	76
E.	Curvas de Excitação Obtidas via NRP	77
F.	Relação de Símbolos e Abreviaturas	80
	Referências	83

Capítulo 1

Introdução

A interação de partículas carregadas com alvos sólidos é um dos temas de grande interesse na Física, com uma base de conhecimento bem desenvolvida com relação a íons monoatômicos. Feixes de íons monoatômicos são utilizados tanto para modificar [1] quanto para estudar a estrutura da matéria [2]. Além do interesse puramente acadêmico, este existe também do ponto de vista de aplicação. Particularmente, a implantação iônica [3, 4] merece destaque devido ao interesse despertado na indústria microeletrônica.

Esta área do conhecimento em Física tem avançado desde que Rutherford obteve as primeiras informações consistentes acerca da estrutura da matéria, através do seu famoso experimento em que lâminas delgadas de Au foram bombardeadas por partículas α , em 1909 [5]. A primeira teoria a descrever a interação de projéteis iônicos com o meio eletrônico de alvos sólidos foi desenvolvida por Bohr, em 1913 [6]. Uma abordagem quântica do mesmo problema foi posteriormente desenvolvida por Bethe (1930) [7] e Bloch (1933) [8], que encontraram resultados similares aos obtidos por Bohr. A utilização do formalismo dielétrico para estudar o freamento de partículas carregadas em meios materiais começou com Fermi, em 1940 [9]. Na década de 50, Lindhard obteve uma expressão analítica para a função dielétrica de um sólido, numa aproximação de gás de elétrons [10]. O comportamento do sólido frente a uma perturbação externa podia então ser descrita através de sua função dielétrica. Desta forma, Lindhard e Winther calcularam o poder de freamento de um gás de elétrons [11]. A partir da década de 70 o estudo envolvendo este tipo de interação sofreu um forte impulso, devido às novas possibilidades advindas de métodos numéricos e simulações computacionais. De uma forma geral, o estudo do poder de freamento e *straggling* de energia de íons em sólidos estão razoavelmente estabelecidos, mas apresentam discrepâncias quando se comparam os inúmeros estudos já realizados, sendo em menor grau para o poder de freamento [12].

Neste trabalho a atenção está voltada para os fenômenos decorrentes da interação de íons moleculares com alvos sólidos. A compreensão destes fenômenos demanda uma abordagem mais ampla do problema quando comparada com a interação de íons monoatômicos. Isto se deve ao fato de que, no caso de íons moleculares, observa-se uma série de efeitos que não ocorrem para íons monoatômicos independentes. Merecem destaque os efeitos de proximidade ou vizinhança e a explosão coulombiana.

O efeito de proximidade pode ser entendido como o resultado do movimento correlacionado de fragmentos iônicos, antes pertencentes a um íon molecular, em um meio eletrônico. Cada fragmento promove uma perturbação no meio eletrônico no qual se desloca, e esta

perturbação afeta o seu próprio estado de movimento tanto quanto o estado de movimento do(s) fragmento(s) no movimento correlacionado. Como consequência, tem-se uma alteração no mecanismo de perda de energia eletrônica destes fragmentos. A magnitude do efeito de proximidade é considerável apenas nos instantes iniciais da molécula dentro do alvo, enquanto os fragmentos ainda estiverem correlacionados. O efeito de proximidade pode também ser explicado como resultado da interferência na excitação eletrônica do alvo pelos componentes do íon molecular em movimento correlacionado. Assim, mesmo em alvos gasosos esse efeito é importante. Um dos primeiros trabalhos publicados acerca da interação de íons moleculares com a matéria foi realizado por Poizat, em 1971 [13], o qual abordou a dissociação de íons H_2^+ ao atravessarem filmes finos de carbono. Em 1974, Brandt e colaboradores [14] obtiveram a primeira evidência experimental do efeito de proximidade na perda de energia de íons moleculares, realizando experimentos de perda de energia na transmissão de íons H_2^+ e H_3^+ em filmes de carbono e ouro. Diversos trabalhos teóricos e experimentais foram realizados em seguimento a este último, com foco no efeito de proximidade [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25]. Em sua maioria, a técnica de transmissão com íons moleculares foi utilizada. Neste caso, os fragmentos resultantes da dissociação das moléculas na interação com o meio material, além das moléculas transmitidas sem fragmentação e moléculas recombinadas, são detectados após atravessarem finas camadas de materiais diversos. A referência [26] apresenta uma compilação de diversos resultados experimentais para o caso particular da transmissão de íons H_2^+ em filmes finos de carbono. Porém, técnicas de transmissão de íons podem gerar inconsistências nos resultados experimentais devido a degradação dos alvos. A perda de energia de íons moleculares é avaliada a partir da razão de perda de energia destas moléculas com relação a íons monoatômicos. Uma característica em particular desperta interesse nesta razão de perda de energia: o limiar de energia de incidência dos íons moleculares no qual a excitação de plasmons no meio eletrônico começa a ter importância no mecanismo de perda de energia. Ou seja, a partir da razão de perda de energia pode-se avaliar o mecanismo de excitação de plasmons por incidência de íons moleculares, pois a seção de choque para a produção de plasmons é muito sensível à interferência dos fragmentos em movimento correlacionado.

Além de experimentos de transmissão em alvos sólidos, alguns trabalhos envolvem a fragmentação de íons moleculares via transmissão em alvos gasosos. O objetivo deste tipo de estudo é determinar a seção de choque de dissociação das moléculas incidentes, parâmetro importante para construir modelos de dissociação molecular e fragmentação de aglomerados de moléculas [27, 28].

Com relação a experimentos via retroespalhamento [a partir da técnica de RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*)], o estudo do efeito de proximidade se concentra na análise dos efeitos moleculares em materiais cristalinos, através da incidência dos íons moleculares em condição de canalização [29, 30, 31]. A característica mais importante da canalização, seja para íons monoatômicos ou moleculares, é o fato de os íons ou os fragmentos de um íon molecular terem o movimento dentro do sólido guiado pelos potenciais da rede cristalina, que geram uma sucessão de colisões fracas e correlacionadas entre cada projétil e os átomos do alvo. Normalmente os resultados experimentais obtidos a partir de RBS apresentam incertezas significativas, proveniente da baixa resolução em energia desta técnica. A baixa resolução em energia da técnica RBS também restringe o limite mínimo de espessuras das amostras de interesse.

Outro tipo de abordagem experimental que pode ser utilizada é através da técnica de perfilometria por reação nuclear [NRP (*Nuclear Reaction Profiling*)], onde se obtém informação dos efeitos moleculares a partir da análise das curvas de excitação obtidas neste tipo de experimento [25, 32]. Porém o uso desta técnica para o estudo de efeitos moleculares em alvos sólidos está restrita a determinados isótopos e energias de excitação para as quais determinadas reações ocorrem. Por outro lado, por se tratar de uma técnica de perfilometria, permite obter uma informação completa da dinâmica de transição de um completo efeito de proximidade entre os fragmentos moleculares para um quadro de partículas totalmente independentes (dependência do efeito de proximidade com a profundidade, relacionado a uma distância de correlação λ) [32].

Mas não somente o efeito de proximidade foi alvo de intensos trabalhos experimentais com íons moleculares. A chamada explosão coulombiana também foi abordada em inúmeros trabalhos [31, 33, 34, 35, 36]. Ao penetrar num meio material, o íon molecular perde o(s) seu(s) elétron(s) já nas primeiras camadas atômicas. A partir daí, os fragmentos de mesma carga repelem-se mutuamente via forças quasi-coulombianas (blindadas pelo meio eletrônico), alterando o estado de movimento destes fragmentos. Em experimentos de transmissão o efeito da explosão coulombiana pode ser avaliado a partir da energia cinética total no centro de massa dos fragmentos moleculares detectados [37, 38, 39, 40]. Já em experimentos via retroespalhamento, o efeito da explosão coulombiana aparece no desvio quadrático médio da perda de energia (*straggling*) de um fragmento iônico originado da molécula em comparação com íons monoatômicos independentes.

Particularmente, o estudo da explosão coulombiana em moléculas obteve grande sucesso na determinação da estrutura geométrica destas [37, 38, 39, 40]. Esta abordagem experimental consiste basicamente em detectar os fragmentos de moléculas dissociadas na transmissão das mesmas através de filmes ultrafinos.

Outro exemplo de estudo envolvendo explosão coulombiana está em experimentos via retroespalhamento de íons em materiais cristalinos, onde observou-se que os fenômenos de canalização e explosão coulombiana, juntas, conduzem ao fenômeno conhecido como *Coulomb heating* [29, 30, 31, 35, 36], que consiste no acréscimo da energia associada ao movimento do íon na direção transversal ao canal.

Atualmente, os avanços nas técnicas experimentais permitem a obtenção e aceleração de grandes moléculas e até mesmo aglomerados de centenas de moléculas, mais comumente aglomerados de C, H₂O e H [41, 42, 43, 44]. Estudos com moléculas grandes e aglomerados de moléculas despertam grandes interesses por possíveis aplicações em física de plasmas [45, 46], pesquisa de materiais [47, 48] e sputtering [49]. Um ponto particular a ser destacado é o fato de que estes grandes aglomerados e moléculas tem a capacidade de depositar uma grande quantidade de energia no material no qual incidem, despertando interesse até em estudos de fusão [50, 51].

O efeito de proximidade e a explosão coulombiana são afetados por alguns outros fenômenos, sendo um exemplo o estado de carga dos fragmentos moleculares. O efeito de proximidade se vê alterado conforme a configuração de carga com que podem se apresentar os fragmentos. A perturbação no meio eletrônico que estes fragmentos promovem é diferente se estamos tratando de cargas positivas, negativas ou fragmentos neutros. Outro fenômeno que pode ser destacado é o chamado espalhamento múltiplo nuclear (*multiple scattering*) [52, 53, 54]. O espalhamento múltiplo é entendido como várias deflexões de pequeno ângulo sofridas

pelos íons incidentes em um alvo como resultado da interação com os átomos do mesmo. O espalhamento múltiplo também pode exercer influência sobre a explosão coulombiana blindada, alterando a dinâmica da mesma. Em filmes ultrafinos o espalhamento múltiplo tem sido considerado desprezível e, neste caso, o efeito dominante para íons moleculares é a explosão coulombiana.

Ao mesmo tempo em que se observam os avanços experimentais na interação de íons moleculares com a matéria, diferentes métodos teóricos foram desenvolvidos para tentar melhor explicar os resultados experimentais [55, 56, 57, 58, 59]. Muitos dos avanços teóricos nesta área são generalizações das abordagens utilizadas na interação de íons monoatômicos com a matéria. Como exemplo se pode citar o cálculo da perda de energia eletrônica de íons moleculares via formalismo dielétrico [60], similar a primeira aproximação de Born, também usada em alvos gasosos [61, 62, 63]. Em estudos de explosão coulombiana, um aspecto importante a ser abordado é o tipo de blindagem que o meio eletrônico impõe ao potencial de interação entre os fragmentos moleculares. Esta blindagem está diretamente relacionada à velocidade dos íons incidentes [64].

Apesar de todo o esforço realizado, uma compreensão completa dos mecanismos mencionados é ainda inexistente. Uma descrição mais detalhada dos fenômenos envolvendo a interação de íons moleculares com a matéria será dada no capítulo 2.

Objetivos

O primeiro objetivo deste trabalho é usar o efeito de proximidade para investigar a contribuição da excitação de plasmons na perda de energia de íons moleculares H_2^+ e H_3^+ incidentes em filmes ultrafinos, bem como o papel da estrutura eletrônica e do espalhamento múltiplo, em experimentos de retroespalhamento através da técnica MEIS (*Medium Energy Ion Scattering*). A escolha desta técnica está baseada no fato de que ela proporciona a análise de alvos ultrafinos com uma alta resolução em energia (uma a duas ordens de grandeza melhor que RBS convencional) e em uma larga faixa de ângulos de retroespalhamento de forma simultânea (devido a um particular sistema de detecção), fornecendo dados com incertezas significativamente menores do que os dados obtidos através das técnicas já mencionadas. Para a realização dos experimentos foram utilizados alvos de materiais dielétricos (SiO_2 , $LaScO_3$ e HfO_2) e metálicos (Au). Particularmente os óxidos apresentam estruturas com baixo nível de rugosidade, além de serem de grande interesse tecnológico. O alvo de Au foi escolhido por ser um alvo metálico de fácil obtenção e pelo interesse experimental comparativo com trabalhos previamente publicados [14, 65]. Os resultados experimentais são comparados com diversas abordagens teóricas.

O segundo objetivo deste trabalho é a apresentação de uma nova aplicação para o efeito de explosão coulombiana: a determinação da espessura absoluta de filmes ultrafinos amorfos. A motivação para tanto está no fato de que as medidas de perfil de profundidade de filmes finos realizadas a partir de espectrometria de retroespalhamento, amplamente utilizada, expressam profundidade em unidades de comprimento assumindo o conhecimento da densidade do alvo. Ou seja, "profundidade" significa o número de átomos por unidade de área (at/cm^2) sobre a distância percorrida (comprimento) no alvo. Um método para determinar a espessura absoluta sem o conhecimento da densidade é útil, pois densidade é uma quantidade física que pode apresentar diferentes valores para o mesmo material, de-

pendendo inclusive do método de preparação. A partir da interação de íons moleculares H_2^+ com filmes ultrafinos (espessura $< 100 \text{ \AA}$), determina-se o tempo de trânsito dos fragmentos moleculares dentro dos filmes (*dwell time*) no regime de explosão coulombiana. Experimentalmente, observa-se uma variação no *straggling* de energia nos espectros de perda de energia de íons moleculares quando comparados com íons monoatômicos, relacionada ao efeito da explosão coulombiana. Resultados teóricos e experimentais do *straggling* coulombiano são comparados e a espessura absoluta dos filmes ultrafinos sob análise é então determinada a partir do tempo de trânsito dos fragmentos moleculares dentro dos filmes.

Em caráter complementar, experimentos envolvendo NRP em filmes finos de Si_3N_4 enriquecido com ^{15}N e Al_2O_3 também foram realizados. Neste caso os filmes são mais espessos (centenas de \AA), e o objetivo é observar a dinâmica da explosão coulombiana para grandes espessuras (previsão de comportamento assintótico para a contribuição da explosão coulombiana no *straggling* de energia) e a influência do efeito de proximidade em reações nucleares, pois, como já mencionado, esta técnica permite obter uma informação completa sobre o efeito de proximidade em um único experimento.

Capítulo 2

Interação de Íons com a Matéria

Neste capítulo serão discutidos aspectos teóricos relacionados a interação de íons com a matéria com o foco voltado para íons moleculares, a partir de uma generalização do caso de íons monoatômicos. Serão discutidos modelos teóricos para o efeito de proximidade no modelo de gás de elétrons. Também serão apresentados cálculos teóricos para a explosão coulombiana, sendo neste caso a abordagem voltada para íons moleculares H_2^+ , devido ao interesse relacionado à perfilometria por explosão coulombiana. Serão destacados também aspectos referentes ao espalhamento múltiplo nuclear e ao estado de carga dos fragmentos moleculares na interação com o meio eletrônico, com respeito à sua influência sobre o efeito de proximidade e a explosão coulombiana.

2.1 Íons Monoatômicos

Íons energéticos interagindo com um meio material são submetidos a processos de perda de energia e variação de suas direções iniciais de movimento. Com relação à perda de energia, os íons incidentes perdem energia na interação com os elétrons do meio ou com os núcleos atômicos, e a região de domínio de cada um destes processos depende basicamente da relação íon/alvo e da velocidade dos íons incidentes. A mudança na direção de movimento dos íons é ocasionada por colisões elásticas com os núcleos dos átomos do alvo, resultando nos fenômenos de espalhamento. Estes processos são melhor entendidos a partir de alguns conceitos básicos, apresentados a seguir.

2.1.1 Retroespalhamento: Conceitos Básicos

Fator Cinemático

Consideremos uma partícula de massa M_1 , movendo-se com velocidade inicial constante, que colide com uma partícula em repouso de massa M_2 . Durante a colisão, uma certa quantidade de energia será transferida da partícula em movimento para a partícula estacionária. Em experimentos de retroespalhamento, M_1 é a massa do íon incidente e M_2 é a massa do átomo alvo. Considera-se que a interação entre os dois átomos é descrita por uma simples colisão elástica de duas partículas isoladas (figura 2.1).

O fator cinemático K é definido como a relação entre a energia E_1 do íon incidente

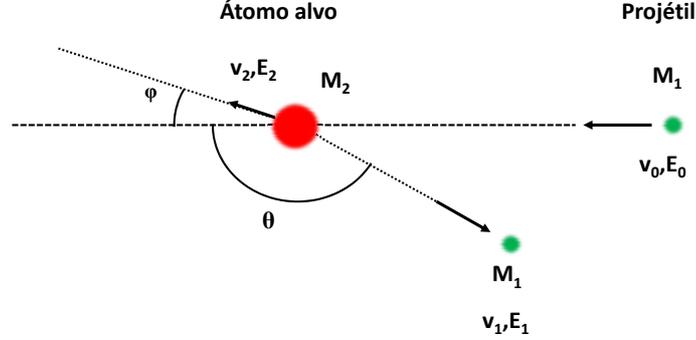


Fig. 2.1: Representação esquemática de uma colisão elástica de um projétil de massa M_1 , velocidade v_0 (cte) e energia E_0 (cte) com um alvo inicialmente em repouso. Após a colisão, as velocidades e energias do projétil e do alvo são v_1 , E_1 e v_2 , E_2 , respectivamente. Todas as quantidades se referem ao referencial do laboratório [66].

imediatamente após a colisão e a energia E_0 imediatamente antes da colisão [66]:

$$K = \frac{E_1}{E_0}. \quad (2.1.1)$$

A partir dos princípios da conservação de energia

$$\frac{1}{2}M_1v_0^2 = \frac{1}{2}(M_1v_1^2 + M_2v_2^2) \quad (2.1.2)$$

e da conservação do momentum linear

$$M_1v_0 = M_1v_1 \cos \theta + M_2v_2 \cos \varphi \quad (2.1.3)$$

$$0 = M_1v_1 \sin \theta - M_2v_2 \sin \varphi, \quad (2.1.4)$$

pode-se demonstrar que o fator cinemático é dado pela equação

$$K_{M_2}(M_1, M_2, \theta) = \left(\frac{[1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta]^{1/2} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right)^2. \quad (2.1.5)$$

Este resultado é importante para a análise de dados experimentais obtidos em técnicas baseadas no princípio de retroespalhamento de íons.

Seção de Choque de Espalhamento

O conceito de seção de choque de espalhamento está diretamente relacionado com a probabilidade de ocorrência de uma colisão. Se a força de repulsão entre o projétil incidente e o núcleo do átomo alvo for puramente coulombiana, então a seção de choque para que uma partícula seja espalhada no ângulo sólido $d\Omega$ definido pelo detector será dada pela fórmula de Rutherford [67]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{cm} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_{cm} \sin^2(\theta_{cm}/2)}\right]^2, \quad (2.1.6)$$

onde o subscrito cm indica que as respectivas quantidades são tomadas no referencial do centro de massa, Z_1 e Z_2 são respectivamente os números atômicos do íon e do alvo, θ é o ângulo de espalhamento, e é a carga eletrônica e E é a energia do íon antes da colisão. Na aproximação $M_1 \ll M_2$, a seção de choque de Rutherford (equação 2.1.6) pode ser reescrita no referencial do laboratório como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E}\right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left(\sqrt{1 - (M_1/M_2 \sin \theta)^2} + \cos \theta\right)^2}{\sqrt{1 - (M_1/M_2 \sin \theta)^2}}. \quad (2.1.7)$$

A relação 2.1.7 nos revela importantes dependências funcionais na seção de choque de Rutherford, que são:

- A seção de choque é proporcional a Z_1^2 , revelando que, para um dado átomo do alvo, a sensibilidade da técnica aumenta com o aumento do número atômico dos átomos do feixe;
- A seção de choque é proporcional a Z_2^2 , mostrando que, para um dado íon, a sensibilidade da técnica será maior para elementos do alvo mais pesados;
- A seção de choque é proporcional ao inverso do quadrado da energia do feixe. Portanto, a sensibilidade diminui quando se aumenta a energia dos íons incidentes;
- A seção de choque decresce rapidamente com o aumento do ângulo θ .

Perda de Energia

Quando um feixe de íons energéticos incide sobre um alvo sólido, ocorre uma grande variedade de processos tais como ejeção de íons e elétrons, cascatas de colisões, deslocamentos de átomos no interior do alvo e a emissão de raios-X devido à excitações eletrônicas. Desta forma, os íons incidentes geram danos e perdem energia à medida que atravessam o alvo. Define-se então uma taxa de perda de energia dos íons incidentes por unidade de comprimento percorrida no interior do alvo (dE/dx), também denominada de poder de freamento.

Os processos de perda de energia são classificados em dois tipos: eletrônico e nuclear [66]. O freamento nuclear é de natureza elástica e está relacionado com a interação coulombiana blindada entre o íon incidente e os átomos do alvo, onde o íon incidente transfere energia

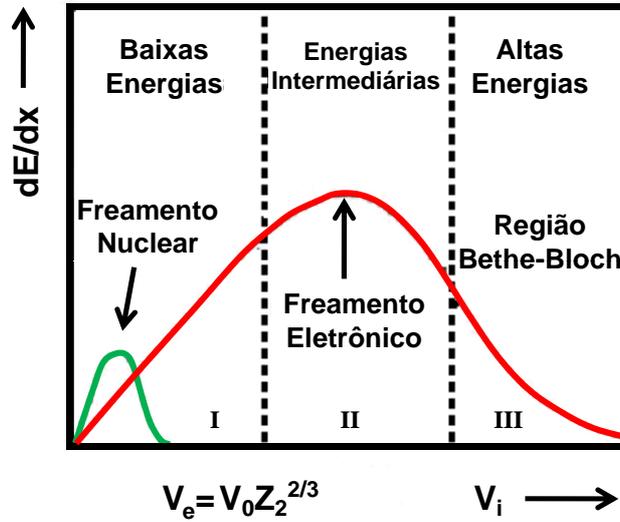


Fig. 2.2: Diagrama da perda de energia eletrônica e nuclear de íons em alvos amorfos.

cinética para os átomos do alvo. Observa-se que o freamento nuclear tem importância para baixas velocidades do íon quando comparada com a velocidade típica dos elétrons no átomo do alvo ($v_i \ll v_e = v_0 Z_2^{2/3}$), onde v_0 é a velocidade de Bohr, Z_2 é o número atômico do alvo, v_i e v_e as velocidades do íon e do elétron respectivamente.

O freamento eletrônico é de natureza inelástica e está relacionado com as interações do íon incidente com os elétrons do alvo. Neste caso o íon perde energia através de processos de excitação eletrônica e ionização. O freamento eletrônico é dominante quando $v_i > v_e$.

Na figura 2.2 pode-se visualizar as contribuições relativas de cada um destes mecanismos considerando um alvo amorfo. Na região I, a interação com os elétrons do alvo pode ser entendida como a interação com um gás de elétrons, resultando em um freamento friccional, proporcional à velocidade do íon. Na região II, o íon tem velocidade alta o suficiente para excitar e ionizar os átomos do alvo e, ao mesmo tempo, baixa o suficiente para capturar elétrons. Nesta região o freamento do íon resulta da atuação competitiva de todos os mecanismos de perda de energia eletrônica. Na região III o freamento eletrônico se deve a excitações e ionizações dos átomos do alvo. Portanto, o poder de freamento dos íons pode ser representado por

$$\left(\frac{dE}{dx}\right) = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e, \quad (2.1.8)$$

onde os índices n e e representam a parcela nuclear e a eletrônica no poder de freamento.

Os comportamentos do poder de freamento nuclear e eletrônico descritos na figura 2.2 são similares para qualquer combinação íon/alvo. Entretanto, as regiões de energia onde estão localizados os máximos no poder de freamento dependem de cada particular combinação íon/alvo.

A perda de energia é que permite a obtenção de uma escala de profundidade dos alvos sob análise. Consideremos o caso em que uma partícula de massa M_1 e energia E_0 incide

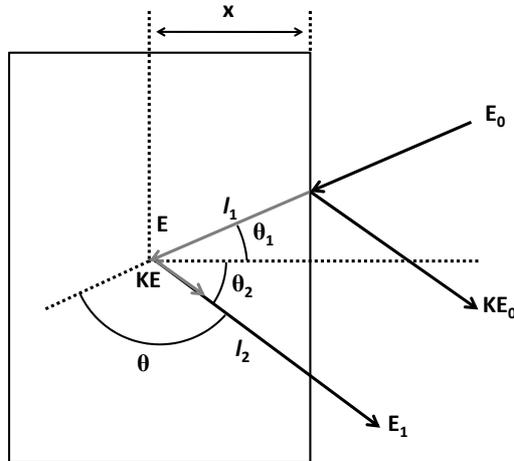


Fig. 2.3: Figura ilustrativa mostrando dois eventos de retroespalhamento, um ocorrendo na superfície e outro em uma profundidade x de uma amostra monoisotópica. O feixe incidente, a direção de detecção e a direção normal à amostra são coplanares [66].

sobre um alvo monoisotópico, constituído de átomos de massa M_2 , conforme representado na figura 2.3.

A energia E da partícula imediatamente antes desta ser retroespalhada pode ser relacionada com o comprimento da trajetória de entrada $l_1 = x / \cos \theta_1$ pela equação

$$l_1 = \frac{x}{\cos \theta_1} = - \int_{E_0}^E \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE, \quad (2.1.9)$$

onde dE/dx é a perda de energia por unidade de comprimento percorrido pelas partículas do feixe no alvo. Imediatamente após o retroespalhamento, a partícula incidente terá energia KE . Então, para a trajetória de saída têm-se

$$l_2 = \frac{x}{\cos \theta_2} = - \int_{KE}^{E_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE. \quad (2.1.10)$$

O problema nas equações 2.1.9 e 2.1.10 é que somente as energias E_1 e E_0 são acessíveis experimentalmente, enquanto que o valor de E não é. A forma mais comum para resolver este problema é supor dE/dx constante ao longo das trajetórias de entrada e saída. Dessa forma, estas equações se reduzem a

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{entrada} \quad (2.1.11)$$

e

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{saída}. \quad (2.1.12)$$

Eliminando E nas equações 2.1.11 e 2.1.12, obtemos

$$KE_0 - E_1 = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{saida}} \right] x. \quad (2.1.13)$$

Define-se então um fator de perda de energia, $[S]$, tal que

$$KE_0 - E_1 = [S]x. \quad (2.1.14)$$

A relação entre perda de energia e escala de profundidade descrita acima é um procedimento usual na análise de espectros de perda de energia obtidos em experimentos de retroespalhamento. Os valores de dE/dx são obtidos, usualmente, a partir de compilações de resultados experimentais [12], mas também podem ser obtidos a partir de modelos teóricos [68].

Uma compreensão mais ampla dos processos de perda de energia de íons em alvos sólidos demanda uma abordagem mais fundamental do ponto de vista teórico. Um dos métodos mais utilizados para obter a perda de energia eletrônica de uma partícula carregada ao penetrar num meio material é o chamado formalismo dielétrico [69]. Esta abordagem pode ser estendida para o caso de íons moleculares.

Straggling

Quando uma partícula energética se move através de um meio material, a perda de energia se dá por sucessivas colisões individuais entre esta partícula e os átomos constituintes do meio material. Este processo está sujeito a flutuações estatísticas, que resulta no fato de que partículas energeticamente idênticas, com a mesma velocidade inicial, não tem exatamente a mesma energia depois de atravessar uma espessura Δx de um meio homogêneo. Este fenômeno é chamado de *straggling* de energia e é caracterizado por um alargamento na distribuição de energia que o feixe incidente sofre ao passar pelo material. Para o caso em que a estatística de colisões envolve um grande número de eventos, esta distribuição de energia tende a ser uma distribuição gaussiana.

No regime de altas energias ($E \approx \text{MeV}$) o *straggling* de energia é dado pela aproximação de Bohr [70]

$$\Omega_B^2 = (\Delta E - \langle \Delta E \rangle)^2 = 4\pi(Z_1 e^2)^2 N Z_2 x, \quad (2.1.15)$$

onde Z_1 e Z_2 são os números atômicos do projétil e do alvo respectivamente, N é a densidade atômica do alvo, e é a carga do elétron e x é a espessura do alvo. Nota-se que neste cálculo não existe uma dependência com a energia dos projéteis.

Para baixas energias, mas ainda no regime de perda de energia eletrônica, existem vários modelos para o cálculo do *straggling* de energia. Lindhard e Scharff [71] estenderam o tratamento dado por Bohr, e o resultado por eles obtido é expresso em termos do *straggling* de Bohr:

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

onde

$$y = \frac{E(\text{keV/nucleon})}{25Z_2}, \quad (2.1.16)$$

$$L(y) = 1.36y^{1/2} - 0.016y^{3/2}. \quad (2.1.17)$$

Em meados da década de 70, Chu [72] desenvolveu um modelo para a determinação do *stragglng* de energia para íons H^+ e He^+ a partir da carga efetiva dos íons na interação com o meio eletrônico. Para baixas energias os valores obtidos por este modelo são compatíveis com aqueles obtidos no modelo de Lindhard e Scharff. Mais tarde, Yang e colaboradores [73] definiram uma fórmula empírica que relaciona o *stragglng* calculado por Chu e o *stragglng* calculado por Bohr, para o caso de íons H^+ , dado por

$$\frac{\Omega_{CHU}^2}{\Omega_B^2} = (1 + A_1 E^{A_2} + A_3 E^{A_4})^{-1}, \quad (2.1.18)$$

onde E é a energia dos íons H^+ em MeV, e os coeficientes $A_1 - A_4$ dependem de Z_2 . Os valores dos coeficientes $A_1 - A_4$ são apresentados em [73].

2.1.2 Formalismo Dielétrico

No estudo da perda de energia de íons, a utilização do formalismo dielétrico foi introduzida por Fermi, através de um tratamento clássico do poder de freamento em meios densos para partículas relativísticas [9]. Posteriormente, desenvolvimentos na formulação dielétrica proporcionaram uma melhor descrição dos efeitos quânticos em sólidos [10, 74, 75]. Lindhard [10] utilizou uma aproximação chamada RPA (*Random Phase Approximation*) na qual foi possível avaliar a resposta de um gás de elétrons livres diante de uma perturbação externa. Neste modelo os elétrons do meio podem sustentar dois tipos distintos de excitações, sendo que ambas contribuem para a perda de energia: excitações binárias e excitações coletivas. No primeiro caso, os íons incidentes podem excitar elétrons da esfera de Fermi à estados fora desta, gerando pares elétron-buraco. Quanto às excitações coletivas, é possível que os íons incidentes excitem modos coletivos de oscilação ressonante do gás de elétrons, e estas oscilações tem frequências que são características para cada material, chamadas de *frequência de plasma* (ω_{pl}). Também foram desenvolvidos outros modelos para descrever a resposta dielétrica de materiais como semicondutores [76], extensões do modelo dielétrico de Drude [77, 78] e um modelo que se baseia em uma modificação da função dielétrica de Lindhard, proposta por Mermin [79].

No formalismo dielétrico a resposta dos elétrons de um meio à uma perturbação externa está contida em uma função dielétrica $\epsilon(\vec{k}, \omega)$. Seja um meio eletrônico homogêneo, com uma relação entre campo elétrico \vec{E} e o vetor deslocamento \vec{D} , no espaço de Fourier, dada por¹:

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \epsilon(\vec{k}, \omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega), \quad (2.1.19)$$

sendo $\vec{D}(\vec{k}, \omega)$ relacionado à densidade de carga externa $\rho_{ext}(\vec{k}, \omega)$ (que promove a perturbação no meio), e $\vec{E}(\vec{k}, \omega)$ relacionado com a carga total, $\rho_{tot} = \rho_{ext} + \rho_{ind}$ (ρ_{ind} é a carga induzida no meio devido à presença da carga externa ρ_{ext}):

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{k}, \omega) = 4\pi \rho_{ext}(\vec{k}, \omega) \quad (2.1.20)$$

¹ Os cálculos são desenvolvidos considerando unidades atômicas.

$$\nabla \cdot \vec{E}(\vec{k}, \omega) = 4\pi[\rho_{ext}(\vec{k}, \omega) + \rho_{ind}(\vec{k}, \omega)]. \quad (2.1.21)$$

Resolvendo a equação 2.1.20 e combinando com 2.1.19:

$$i\vec{k}\epsilon(\vec{k}, \omega)\vec{E}(\vec{k}, \omega) = 4\pi\rho_{ext}(\vec{k}, \omega). \quad (2.1.22)$$

Por outro lado, têm-se uma relação entre o campo elétrico $\vec{E}(\vec{k}, \omega)$ e o potencial total $\varphi_{tot}(\vec{k}, \omega)$, dado por

$$\vec{E}(\vec{k}, \omega) = -i\vec{k}\varphi_{tot}(\vec{k}, \omega). \quad (2.1.23)$$

Das equações 2.1.22 e 2.1.23 têm-se uma relação entre a carga externa $\rho_{ext}(\vec{k}, \omega)$ e o potencial total $\varphi_{tot}(\vec{k}, \omega)$ (devido à carga externa e à induzida):

$$\varphi_{tot}(\vec{k}, \omega) = \frac{4\pi\rho_{ext}(\vec{k}, \omega)}{k^2\epsilon(\vec{k}, \omega)}. \quad (2.1.24)$$

Consideremos o caso em que um meio material interage com uma partícula de carga Z_1 , que se move com velocidade constante \vec{v} . A densidade de carga externa é dada por

$$\rho_{ext}(\vec{k}, \omega) = 2\pi Z_1 \delta(\omega - \vec{k} \cdot \vec{v}). \quad (2.1.25)$$

Substituindo 2.1.25 em 2.1.24, temos para o potencial total

$$\varphi_{tot}(\vec{k}, \omega) = \frac{8\pi^2 Z_1 \delta(\omega - \vec{k} \cdot \vec{v})}{k^2 \epsilon(\vec{k}, \omega)}. \quad (2.1.26)$$

Para o caso em que a partícula de carga Z_1 se move no vácuo ($\epsilon(\vec{k}, \omega) = 1$), temos

$$\varphi_{coul}(\vec{k}, \omega) = \frac{8\pi^2 Z_1 \delta(\omega - \vec{k} \cdot \vec{v})}{k^2}, \quad (2.1.27)$$

que é o potencial coulombiano criado por uma carga Z_1 , que se desloca com velocidade \vec{v} .

Pode-se então agora determinar o potencial induzido pela carga Z_1 quando passa pelo meio eletrônico, a partir de

$$\varphi_{ind}(\vec{k}, \omega) = \varphi_{tot}(\vec{k}, \omega) - \varphi_{coul}(\vec{k}, \omega) = \frac{8\pi^2 Z_1}{k^2} \left(\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \omega)} - 1 \right) \delta(\omega - \vec{k} \cdot \vec{v}) \quad (2.1.28)$$

ou, no espaço real

$$\varphi_{ind}(\vec{r}, t) = \frac{Z_1}{2\pi^2} \int \frac{d^3k}{k^2} \int d\omega e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \left[\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \omega)} - 1 \right] \delta(\omega - \vec{k} \cdot \vec{v}). \quad (2.1.29)$$

Este potencial é também chamado de *wake*, e sua forma pode ser visualizada na figura 2.4. Esta perturbação promovida no meio eletrônico conduz a uma alteração na dinâmica do movimento do próprio gerador da perturbação.

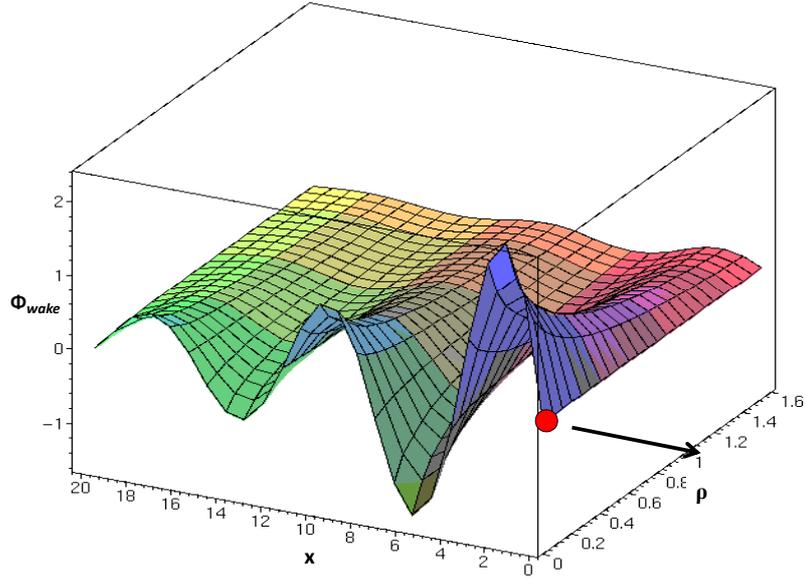


Fig. 2.4: Potencial de esteira ou wake provocado no meio eletrônico por um íon em movimento.

Da mesma forma, podemos considerar o campo elétrico induzido $\vec{E}_{ind}(\vec{r}, t)$ pela densidade de carga, associado ao potencial induzido $\varphi_{ind}(\vec{r}, t)$:

$$\vec{E}_{ind}(\vec{r}, t) = -\nabla\varphi_{ind}(\vec{r}, t). \quad (2.1.30)$$

A única força que atua sobre a partícula de carga Z_1 é aquela devida a densidade de carga induzida por esta no meio eletrônico, sendo

$$\vec{F}(\vec{r}, t) = Z_1\vec{E}_{ind}(\vec{r}, t)|_{\vec{r}=\vec{v}t} = Z_1[-\nabla\varphi_{ind}(\vec{r}, t)|_{\vec{r}=\vec{v}t}]. \quad (2.1.31)$$

Por simetria, esta força atua na direção do movimento da partícula, em sentido oposto à velocidade. Tem-se então que o trabalho realizado pela partícula será negativo, o que implica que a partícula perderá energia ao percorrer uma distância $d\vec{r}$, dada por $dE = -\vec{F}\cdot d\vec{r}$. Daí, a perda de energia por unidade de distância será

$$S_p = \frac{dE}{dx} = -\vec{F} \cdot \frac{\vec{v}}{v} = Z_1 \frac{\vec{v}}{v} \nabla\varphi_{ind}(\vec{r}, t)|_{\vec{r}=\vec{v}t}. \quad (2.1.32)$$

Resolvendo, tem-se finalmente

$$S_p = \frac{2Z_1^2}{\pi v^2} \int_0^\infty \frac{dk}{k} \int_0^{kv} d\omega \omega \text{Im} \left[-\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \omega)} \right]. \quad (2.1.33)$$

O termo $\text{Im} \left[-\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \omega)} \right]$ é a chamada ELF (*Energy Loss Function*), já que esta função está relacionada com a absorção de energia que ocorre em um meio material.

Nota-se que o freamento que a partícula sofre depende de sua velocidade e carga, e do material através de sua função dielétrica.

O formalismo dielétrico também dá conta do *straggling* de energia, através de

$$\Omega^2 = \frac{dW^2}{dx}(v) = \frac{2Z_1^2}{\pi v^2} \int_0^\infty \frac{dk}{k} \int_0^{kv} d\omega \omega^2 \text{Im} \left[-\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \omega)} \right]. \quad (2.1.34)$$

2.2 Íons Moleculares

2.2.1 Perda de Energia

O cálculo da perda de energia que resultou na equação 2.1.33 pode ser generalizado para o caso de um aglomerado de N cargas Z_i que se move em um meio com função dielétrica $\epsilon(\vec{k}, \omega)$ [60]. Neste caso, assume-se a densidade de carga externa como

$$\rho_{ext}(\vec{r}, t) = \sum_i Z_i e \delta(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{v}t), \quad (2.2.1)$$

onde \vec{r}_i são as posições das cargas correspondente a $t = 0$. Seguindo o mesmo procedimento adotado para uma única carga, temos para a perda de energia de um aglomerado de N cargas

$$S_{mol} = \frac{dE}{dx} = \frac{1}{2\pi^2 v} \int d^3k \frac{\vec{k} \cdot \vec{v}}{k^2} \text{Im} \left(-\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \left[\sum_i Z_i^2 + \sum_{i \neq j} Z_i Z_j \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}) \right]. \quad (2.2.2)$$

Detalhes deste cálculo podem ser encontrados no apêndice B.

A equação 2.2.2 pode ser apresentada de uma forma simplificada, onde estão explícitas as contribuições individuais dos componentes do aglomerado e do efeito de interferência do movimento correlacionado na perda de energia:

$$S_{mol} = \sum_{i=1}^N S_i(v) + \sum_{i \neq j} S_{ij}(\vec{r}_{ij}, \vec{v}). \quad (2.2.3)$$

Comumente a perda de energia de íons moleculares é representada a partir de uma razão de perda de energia:

$$R_n = \frac{S_n}{nS_1}, \quad (2.2.4)$$

onde S_n representa a perda de energia de um fragmento de uma molécula que origina n fragmentos e S_1 é a perda de energia do íon independente (neste trabalho, $n = 2, 3$, correspondendo a íons H_2^+ e H_3^+ , respectivamente).

No caso de uma molécula que se fragmenta ao penetrar em um meio eletrônico, a perturbação promovida no meio (φ_{ind}) exerce influência não só na partícula geradora da perturbação, mas também no(s) fragmento(s) que se desloca(m) de forma correlacionada [80, 81, 82, 83, 84]. Tem-se aqui um mecanismo de interferência no movimento correlacionado.

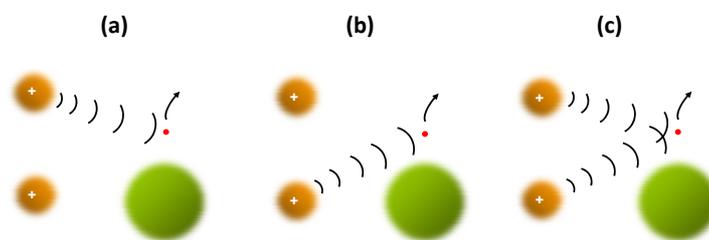


Fig. 2.5: Representação da excitação de um átomo por duas partículas de carga positiva. Em (a) e (b) tem-se as excitações provocadas individualmente. Em (c) tem-se excitação promovida pelo conjunto de cargas.

A interferência no movimento correlacionado dos fragmentos moleculares pode também ser vista de outra forma. Consideremos o caso dos fragmentos originalmente de uma molécula de H_2^+ ao excitar um átomo presente no meio material, visualizado de uma forma simples na figura 2.5. Nesta situação, além da probabilidade de cada fragmento excitar individualmente o átomo (2.5a e 2.5b), tem-se a interferência resultante da soma das amplitudes de probabilidade (2.5c). O resultado disto é que a probabilidade total é dada por $P = |a + b|^2 = |a|^2 + |b|^2 + 2\text{Re}(a * b)$, onde $|a|^2$ e $|b|^2$ são as probabilidades de cada fragmento excitar o elétron, e o termo de interferência aparece explicitamente. Para o caso de fragmentos neutros (todos ou apenas um) as amplitudes de probabilidades individuais de excitação são menores, resultando em uma interferência de menor magnitude.

Para a descrição da perda de energia molecular em meios eletrônicos que podem ser considerados homogêneos, o formalismo dielétrico obteve relativo sucesso. No caso de materiais que não apresentam estrutura eletrônica homogênea, este formalismo não pode ser prontamente usado. Como exemplo se pode citar alvos cristalinos, onde se torna necessário descrever as interações locais entre íons e alvo. A perda de energia de íons moleculares em sistemas não homogêneos pode ser avaliada a partir de cálculos *ab initio* em aproximações semi-clássicas como o método de canais acoplados usado orbitais atômicos [85, 86], além de modelos para a perda de energia eletrônica de íons moleculares em função do parâmetro de impacto [MPCA (*Molecular Perturbative Convolution Approximation*) e MUCA (*Molecular Unitary Convolution Approximation*)] [87, 88].

2.2.2 Explosão Coulombiana

A explosão coulombiana de moléculas na interação com um meio eletrônico é governada pelas forças de *wake*, derivadas do potencial total (equação 2.1.24) no meio eletrônico promovido pelas cargas em movimento:

$$\vec{F}(\vec{r}, t) = Z_1 e [-\nabla \varphi_{tot}(\vec{r}, t)|_{\vec{r}=\vec{v}t}], \quad (2.2.5)$$

onde Z_1 é a carga do íon. Este potencial total, conforme já exposto, corresponde ao potencial induzido no meio eletrônico pelas cargas em movimento e ao potencial coulombiano na interação entre os fragmentos moleculares. O potencial total pode ser aproximado por potenciais quasi-coulombianos (potenciais blindados). Para os propósitos deste trabalho utilizaremos uma destas aproximações, adequada ao caso de íons moleculares H_2^+ .

Conforme pode ser visto na figura 2.4, o potencial induzido é extremamente assimétrico, e a perturbação que promove no meio eletrônico assume uma forma cônica a partir da partícula que o induz, na direção contrária ao movimento (uma analogia simples é a de um barco em movimento na superfície de um lago). Uma partícula que se desloca inserida nesta perturbação, ou seja, uma partícula em movimento correlacionado com a promotora da perturbação, será afetada por esta força.

Quando uma molécula de H_2^+ penetra em um meio material, perde seu elétron já nas primeiras camadas atômicas (a seção de choque de dissociação é cerca de $5 - 10 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ no intervalo de energia 30-200 keV) [89]. A partir daí temos um conjunto de duas cargas positivas que se repelem mutuamente sob forças quasi-coulombianas (figura 2.6). Esta repulsão aumenta a distância internuclear dos fragmentos moleculares que se deslocam no meio material, e depende do tempo que estes fragmentos permanecerem nesta configuração de cargas. O potencial de interação através do qual os prótons se repelem é aproximado por um potencial coulombiano blindado pelos elétrons do meio. Usualmente um potencial do tipo Yukawa descreve bem esta interação [64]:

$$U(r) = \frac{e^2}{r} e^{-r/\alpha}. \quad (2.2.6)$$

Neste potencial α representa o comprimento de blindagem do meio eletrônico, dependente da velocidade do íon incidente. Os valores usuais para este comprimento de blindagem são

$$\alpha = \begin{cases} \frac{v}{\omega_{pl}} & , \quad v > v_F \\ \frac{v_F}{\omega_{pl}} & , \quad v < v_F \end{cases}$$

onde v é a velocidade do íon, v_F é a velocidade de Fermi e ω_{pl} é a frequência de plasma do material alvo. Frequentemente os valores do comprimento de blindagem são apresentados com um termo extra ($\alpha = (\pi/2)v/\omega_{pl}$ ou $\alpha = (\pi/2)v_F/\omega_{pl}$), mas não há uma definição sobre qual das abordagens é a mais correta. Neste trabalho utilizamos as relações apresentadas sem o termo $\pi/2$. Na aproximação de gás de elétrons, a frequência de plasma ω_{pl} está relacionada às características do material através de r_s (raio de Wigner-Seitz)

$$\omega_{pl} = \frac{1.919}{r_s}. \quad (2.2.7)$$

Consideremos o caso para uma partícula que é detectada, proveniente de íon molecular H_2^+ , que é retroespalhada em algum ponto do alvo. É fato que esta partícula estava antes

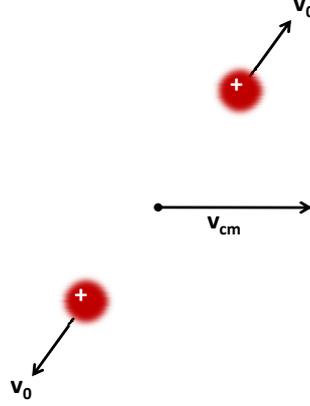


Fig. 2.6: Representação da explosão coulombiana para um íon molecular H_2^+ , que se fragmenta em duas cargas positivas. Nesta condição, cada fragmento tem adicionado ao seu movimento uma velocidade v_0 .

do retroespalhamento correlacionada com a outra partícula componente do íon molecular. Temos então a variação de sua energia:

$$\Delta E = E_0 - E_1, \quad (2.2.8)$$

onde E_0 é a energia inicial da partícula e E_1 é a energia da partícula no instante anterior ao retroespalhamento, e

$$E_0 = \frac{1}{2} m \vec{v}_{cm}^2, \quad (2.2.9)$$

$$E_1 = \frac{1}{2} m (\vec{v}_{cm} + \vec{v}_0(r))^2, \quad (2.2.10)$$

onde \vec{v}_{cm} é a velocidade do centro de massa e $\vec{v}_0(r)$ é o incremento da velocidade devido à explosão coulombiana. Então

$$\Delta E = m \vec{v}_{cm} \cdot \vec{v}_0(r) + \frac{1}{2} m v_0^2(r). \quad (2.2.11)$$

O segundo termo em 2.2.11 é desprezível em comparação ao primeiro devido ao fato de que $v_{cm} \gg v_0$. Então 2.2.11 se resume a

$$\Delta E = m \vec{v}_{cm} \cdot \vec{v}_0(r). \quad (2.2.12)$$

A contribuição da explosão coulombiana na perda de energia dos fragmentos é calculada a partir de uma média angular para ΔE , pois precisamos considerar todas as orientações possíveis da molécula original na interação com o meio eletrônico. Então

$$\langle \Delta E \rangle = m v_{cm} v_0(r) \langle \cos \theta \rangle = m v_{cm} v_0(r) \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \cos \theta = 0. \quad (2.2.13)$$

Deste resultado concluímos que a explosão coulombiana não contribui para a perda de energia dos fragmentos (ou contribui de uma forma insignificante se levarmos em conta o termo desprezado em 2.2.11). Porém, a explosão coulombiana tem um grande efeito sobre o *stragglings* de energia. Esta contribuição pode ser calculada a partir da dispersão estatística de energia

$$\sigma_c^2 = \langle \Delta E^2 \rangle - \langle \Delta E \rangle^2, \quad (2.2.14)$$

onde σ_c^2 é o *stragglings* causado pela explosão coulombiana. Do fato de que $\langle \Delta E \rangle$ é nulo, temos

$$\sigma_c^2 = m^2 v_{cm}^2 v_0^2(r) \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (2.2.15)$$

ou

$$\sigma_c^2 = \frac{1}{3} m^2 v_{cm}^2 v_0^2(r). \quad (2.2.16)$$

A equação 2.2.16 determina a contribuição da explosão coulombiana de uma molécula de H_2^+ ao *stragglings* de energia. Experimentalmente isto se reflete em um alargamento da borda de baixa energia em um espectro de perda de energia de partículas (fragmentos moleculares) retroespalhadas quando comparado com um espectro de perda de energia de íons monoatômicos. Em curvas de excitação obtidas em experimentos de NRP, este alargamento se dá na borda de alta energia (maiores detalhes serão fornecidos no capítulo 3). O incremento na velocidade dos fragmentos (dada por $v_0(r)$) é determinada a partir do princípio de conservação de energia, e é dado por

$$v_0^2(r) = \frac{[U(r_0) - U(r)]}{m}, \quad (2.2.17)$$

onde r_0 é a distância internuclear dos fragmentos para um tempo $t = 0$. O parâmetro r_0 é comumente considerado como um valor médio de uma distribuição de distâncias internucleares na molécula de H_2^+ . Porém o procedimento correto envolve considerar a distribuição completa de distâncias internucleares (que podem ser determinadas experimentalmente [90]), com os respectivos pesos de cada distância na distribuição. Neste trabalho, os cálculos de explosão coulombiana são realizados à partir de valores experimentais de r_0 conforme a ref. [90] (quando utilizado um valor médio para r_0 , à critério de exemplo, este aspecto será destacado).

Para determinar a dependência da explosão coulombiana com a distância atravessada pelos fragmentos, precisamos determinar o tempo de trânsito (*dwell time*) dos fragmentos sob influência da explosão coulombiana dentro material alvo (figura 2.7). Este tempo de trânsito tem uma dependência com r (distância internuclear entre os fragmentos) e é calculado a partir de

$$t(r) = \int_{r_0}^{r'} \frac{dr'}{2\sqrt{[U(r_0) - U(r')]} m}. \quad (2.2.18)$$

No gráfico da figura 2.8 podemos visualizar a influência da explosão coulombiana no incremento da distância internuclear r entre os fragmentos de uma molécula de H_2^+ , como função do tempo de trânsito dos fragmentos, para um potencial dado pela equação 2.2.6 e considerando um caso com comprimento de blindagem α e outro para o caso de um potencial

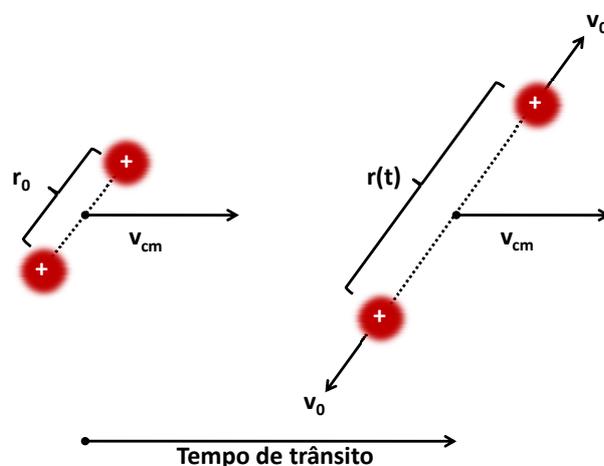


Fig. 2.7: Dependência entre a distância internuclear r e o tempo de trânsito dos fragmentos moleculares dentro dos filmes (dwell time) para uma molécula de H_2^+ sob influência da explosão coulombiana.

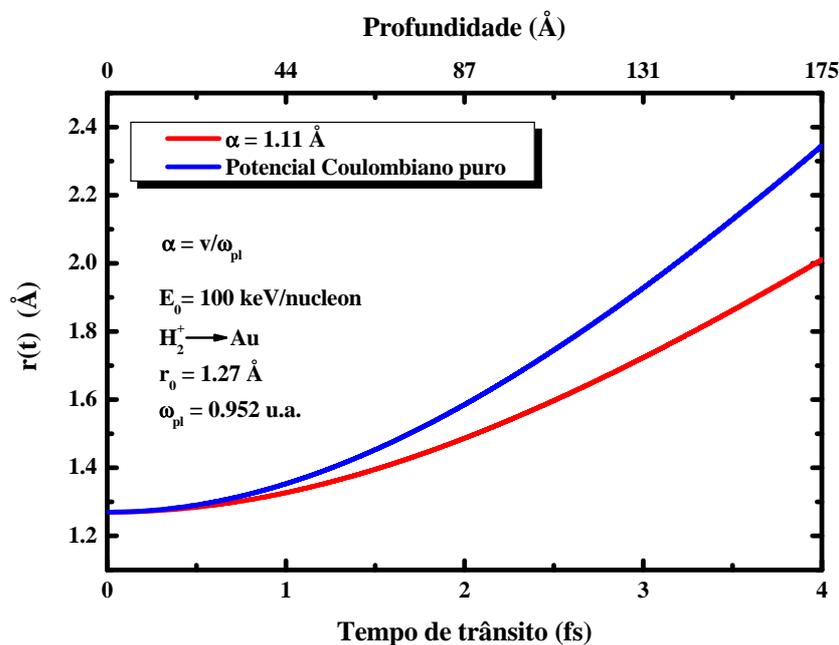


Fig. 2.8: Variação da distância internuclear r entre fragmentos de carga positiva, originados na explosão coulombiana de íons H_2^+ , como função do tempo de trânsito dos fragmentos moleculares dentro dos filmes, incidentes em um alvo de Au. Neste exemplo foram considerados dois casos distintos: potencial coulombiano puro e potencial coulombiano blindado.

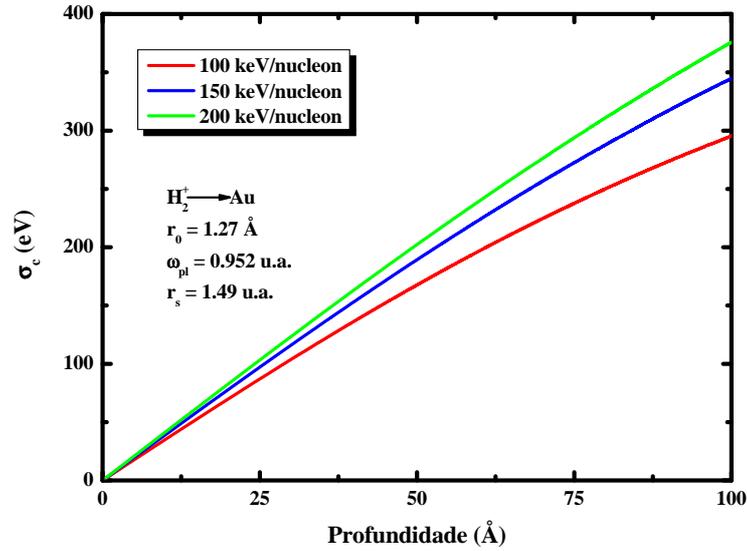


Fig. 2.9: Relação σ_c vs. distância, para o caso de íons moleculares H_2^+ incidentes em um alvo de Au, para diferentes velocidades de incidência dos íons.

puramente coulombiano. Neste exemplo consideramos r_0 como um valor médio, e não uma distribuição de distâncias ponderada pelo peso individual de cada distância.

O tempo de trânsito dos fragmentos moleculares dentro dos filmes pode ser convertido em uma escala de profundidade, através da velocidade v_{cm} , sendo $x = v_{cm}t(r)$. Tem-se então uma relação entre o *straggling* de energia promovido pela explosão coulombiana e a distância percorrida pelos fragmentos moleculares em um meio material (figura 2.9). É nesta relação que está contida a proposta de determinar espessuras absolutas de filmes ultrafinos a partir da explosão coulombiana de moléculas de H_2^+ , e o procedimento para obter os valores experimentais desta relação serão apresentados no capítulo 3. A potencialidade desta técnica para a determinação de espessuras absolutas de filmes ultrafinos pode ser visualizada no gráfico da figura 2.10. Para uma dada incerteza obtida no valor da explosão coulombiana têm-se uma incerteza associada na espessura do alvo, e esta incerteza na espessura é muito mais significativa para espessuras maiores do que para espessuras menores (considerando a mesma incerteza na explosão coulombiana).

Conforme mencionado anteriormente, o princípio da explosão coulombiana foi utilizado com sucesso para a observação da estrutura geométrica de moléculas [37, 38, 39, 40]. Naquela abordagem utilizaram-se filmes ultrafinos unicamente para promover a fragmentação da molécula, os quais são detectados após a transmissão pelo filme. Na proposta deste trabalho os ingredientes são os mesmos (íons moleculares, filmes ultrafinos e explosão coulombiana), mas o foco está nos filmes e os experimentos são conduzidos com uma técnica de retroespalhamento.

2.2.3 Estados de carga e espalhamento múltiplo nuclear

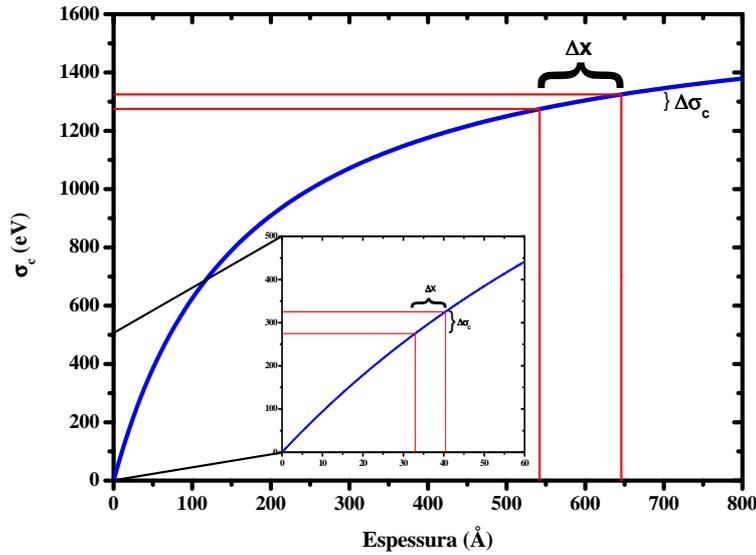


Fig. 2.10: Incertezas associadas à espessura de um alvo para uma dada incerteza em σ_c . Observa-se uma diferença significativa nas incertezas quando considerados alvos mais finos ou mais espessos.

Quando um íon penetra em um meio material, o seu estado de carga sofre mudanças até atingir um estado de equilíbrio, através de processos de perda e captura de elétrons. Este estado de equilíbrio está relacionado às respectivas seções de choque de perda e captura de elétrons dos íons incidentes, que escalona com a energia de incidência dos íons. Para um caso em que temos dois estados de carga possíveis (H^+ e H^0 , por exemplo), um dos modelos para determinar as frações de carga é o que segue [91]:

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sigma_{12} + \sigma_{21}} \left[\begin{pmatrix} \sigma_{21} & \sigma_{12} \\ \sigma_{21} & \sigma_{12} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sigma_{12} & -\sigma_{12} \\ -\sigma_{21} & \sigma_{21} \end{pmatrix} e^{-Nx(\sigma_{12} + \sigma_{21})} \right], \quad (2.2.19)$$

onde F_{ij} representam as frações de carga (mudança do estado i para o estado j), σ_{ij} representam as seções de choque de perda e captura de elétrons, N é a densidade do meio e x a distância percorrida pelo íon dentro do material.

Os estados de carga de íons na interação com um meio material também podem ser obtidas a partir de outros modelos, como por exemplo via o código CasP [68]. Modelos diferentes podem apresentar pequenas diferenças na distribuição de estados de carga. O gráfico da figura 2.11 mostra as frações de carga para um feixe de prótons incidente em Si, como função da energia de incidência, obtidas via CasP. Observa-se que a carga de equilíbrio é atingida já para energias relativamente baixas.

Conforme já mencionado, o estado de carga dos fragmentos moleculares exerce influência no efeito de proximidade, uma vez que a interferência é reduzida para o caso de fragmentos com cargas diferentes (por exemplo, um par $H^+ - H^0$). O gráfico da figura 2.12 mostra a influência do estado de carga dos fragmentos originalmente pertencentes a uma molécula de H_2^+ , na razão de perda de energia quando incidem em um alvo de SiO_2 . Os cálculos foram realizados a partir do modelo de Lindhard. Neste gráfico são também apresentados

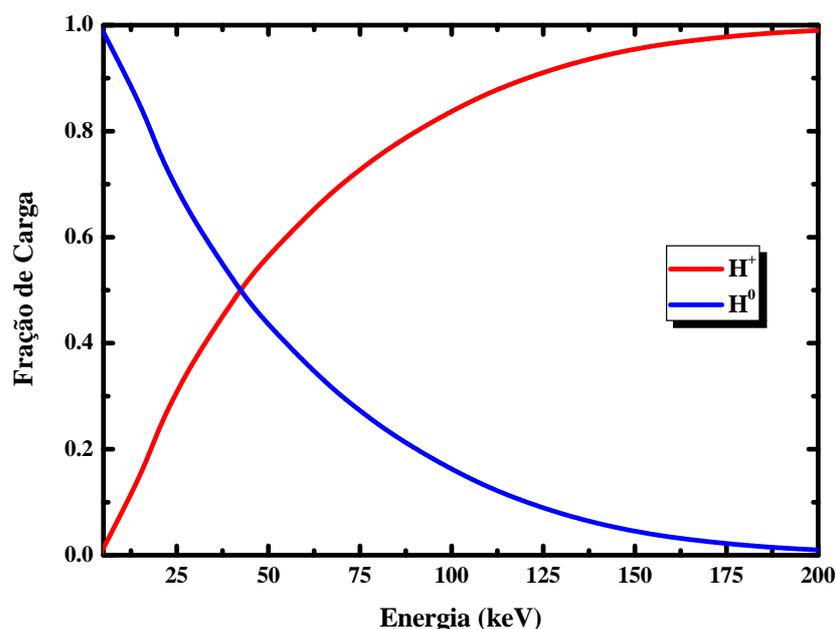


Fig. 2.11: Fração de carga de prótons incidentes em um alvo de Si, como função da energia de incidência dos íons.

separadamente os cálculos para cada configuração de carga dos fragmentos, sendo o caso H^0 - H^0 considerado sem efeito de interferência.

Para o caso da explosão coulombiana, estamos apenas interessados na configuração de cargas em que os fragmentos são positivos.

O espalhamento múltiplo nuclear é entendido como uma sucessão de colisões dos íons incidentes com os núcleos do alvo, caracterizado por pequenas deflexões na direção de movimento dos íons. O espalhamento múltiplo é mais efetivo para íons incidentes de baixa energia, espessura e número atômico do material alvo maiores [92]. Para o caso de íons moleculares, o efeito do espalhamento múltiplo se dá no incremento da distância internuclear r entre os componentes da molécula. Isto influi diretamente na dinâmica da explosão coulombiana, em maior ou menor grau, conforme o caso. O gráfico da figura 2.13 mostra um exemplo da influência do espalhamento múltiplo na distância internuclear entre fragmentos originados de uma molécula de H_2^+ incidentes em um filme de HfO_2 de 50 Å. Observa-se que, mesmo tratando-se de um alvo com núcleos de alto Z , o incremento na distância internuclear não é tão significativo.

Neste trabalho a ordem de espessura dos filmes sob análise e o regime de energias de incidência dos íons conduz a um reduzido efeito do espalhamento múltiplo nuclear nos resultados experimentais, no que concerne aos experimentos realizados via MEIS.

2.3 Modelos Dielétricos

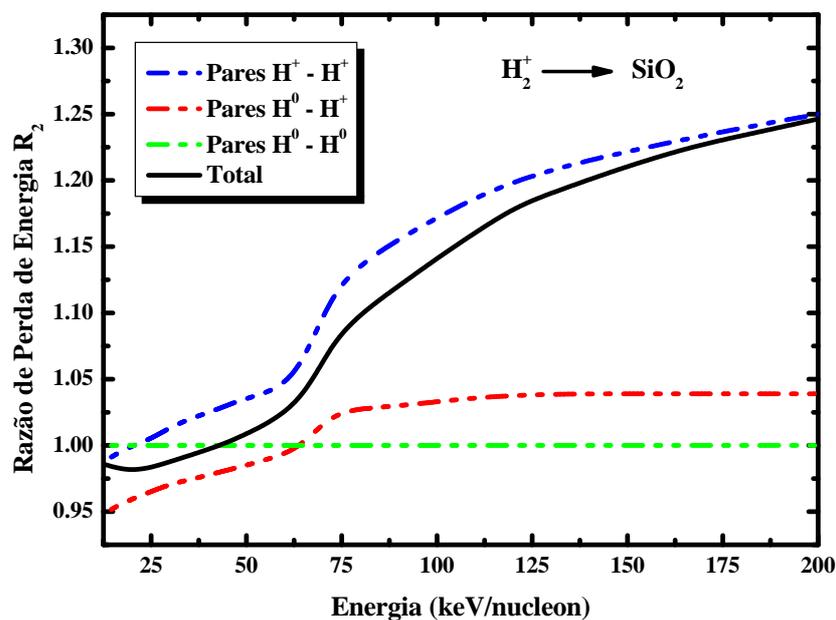


Fig. 2.12: Razão da perda de energia de íons H_2^+ incidentes em SiO_2 , considerando o estado de carga dos fragmentos originados.

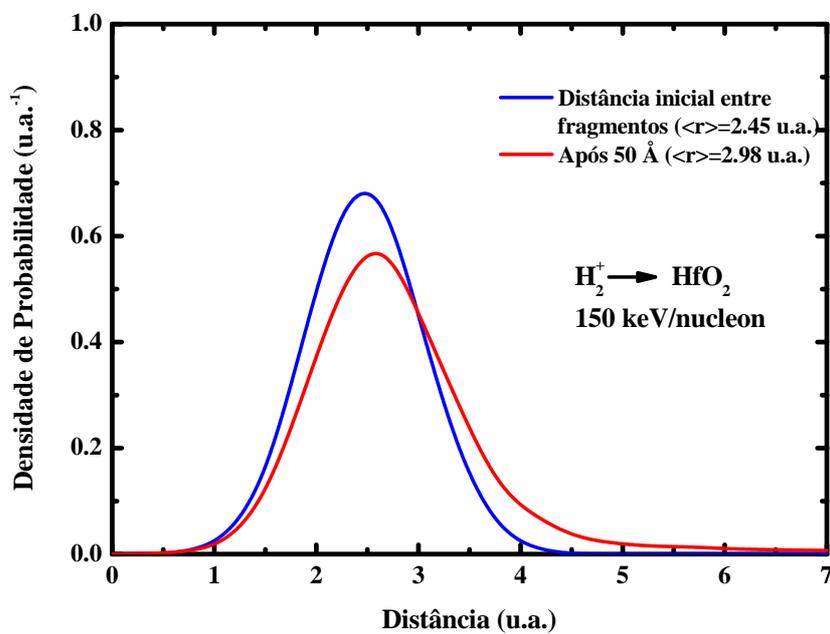


Fig. 2.13: Cálculo da distribuição da distância internuclear entre os fragmentos de moléculas de H_2^+ incidentes em um filme HfO_2 após atravessarem 50 \AA , para uma energia de incidência de 150 keV/nucleon .

No formalismo dielétrico, as características do meio eletrônico com a qual os íons incidentes interagem estão contidas em uma função dielétrica $\epsilon(\vec{k}, \omega)$. Na sequência, serão descritos alguns modelos dielétricos desenvolvidos para explicar os processos de absorção de energia por um meio eletrônico.

2.3.1 Função Dielétrica de Lindhard

A função dielétrica obtida por Lindhard [10] descreve a resposta de um gás de elétrons livres degenerado a uma perturbação externa, em termos de momentum $\hbar k$ e energia transferida $\hbar\omega$. Usualmente é representada na forma [69]

$$\epsilon_L(k, \omega) = 1 + \frac{\chi^2}{z^2} [f_1(u, z) + i f_2(u, z)], \quad (2.3.1)$$

onde $u = \omega/(kv_F)$ e $z = k/(2k_F)$ (variáveis adimensionais), e $\chi^2 = e^2/(\pi\hbar v_F)$ é um parâmetro de densidade;

$$f_1(u, z) = \frac{1}{2} + \frac{1}{8z} [g(z - u) + g(z + u)], \quad (2.3.2)$$

$$f_2(u, z) = \begin{cases} \frac{\pi}{8z} [1 - \frac{\pi}{2}u] & , \quad z + u < 1 \\ \frac{\pi}{8z} [1 - (z - u)^2] & , \quad |z - u| < 1 < z + u \\ 0 & , \quad |z - u| > 1 \end{cases}$$

onde

$$g(x) = (1 - x^2) \ln \left| \frac{1 + x}{1 - x} \right|. \quad (2.3.3)$$

Este modelo descreve os dois modos básicos de absorção de energia pelos elétrons do meio: as excitações de par elétron-buraco e as excitações coletivas ou plasmons. As regiões em um plano $\omega-k$ onde cada uma destas excitações é relevante são mostradas no gráfico da figura 2.14 (considerando um alvo de Au). Neste gráfico, a região hachurada corresponde às excitações binárias elétron-buraco, que ocorrem no intervalo $k^2/2 - kv_F < \omega < k^2/2 + kv_F$, e a curva verde corresponde à dispersão de plasmons $\omega \cong \omega_p \left\{ 1 + \frac{3}{10} \frac{k^2 v_F^2}{\omega_p^2} \right\}$. As possíveis excitações que um íon pode promover interagindo com um meio eletrônico pode ser visualizado nas linhas tracejadas no gráfico da figura 2.14. Estas linhas representam a relação entre ω e k para estes íons, através de $\omega = kv$, sendo v a velocidade do íon (no gráfico da figura 2.14, esta velocidade está convertida em energia). Podemos verificar na descrição deste modelo o surgimento das excitações coletivas no meio eletrônico (plasmons), um importante mecanismo na perda de energia eletrônica de íons. Observa-se que somente a partir de uma certa energia os íons podem excitar plasmons no meio eletrônico. Apesar disso, experimentalmente é praticamente impossível determinar o limiar de energia de incidência no qual íons monoatômicos perdem energia pela excitação de plasmons no meio eletrônico. Mas este limiar pode ser determinado a partir de íons moleculares interagindo com um meio eletrônico, através da razão de perda de energia (equação 2.2.4). No gráfico da figura 2.15 pode ser visualizado este limiar, no modelo dielétrico de Lindhard, para o caso de íons H_2^+ incidentes em Au. A energia correspondente ao limiar de excitação de plasmons está associada à frequência de plasma ω_{pl} do material alvo, a qual é um dos parâmetros no cálculo via

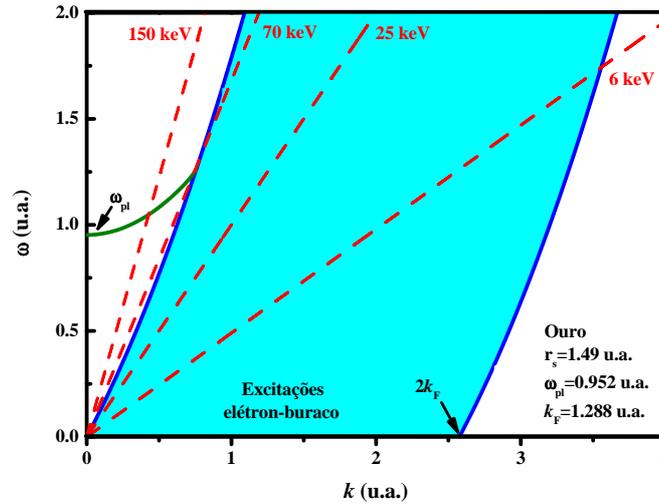


Fig. 2.14: Relação de dispersão para a resposta dielétrica de Lindhard para o Au. A região delimitada pelas linha azuis corresponde às excitações elétron-buraco. À esquerda desta região aparece a dispersão de plasmons, representada pela linha verde. As linhas tracejadas vermelhas correspondem à íons e às respectivas excitações que podem promover no Au, de acordo com a energia de incidência.

formalismo dielétrico. Os cálculos apresentados no gráfico da figura 2.15 foram realizados a partir de um código MathCad cedido pelo Prof. N. R. Arista, do Centro Atômico Bariloche, Argentina.

A seção de choque para excitação de plasmons é sensível à interferência entre os fragmentos em movimento correlacionado. As excitações de plasmons são produzidas pelas chamadas "colisões distantes" entre os fragmentos da molécula e o meio eletrônico no qual se deslocam e tem grande comprimento de onda (k pequeno). A seção de choque para produção de plasmons é proporcional a Z^2 . No caso de colisões distantes, o meio eletrônico interage com os fragmentos da molécula como se ela fosse uma partícula de $Z = 2$ (para o caso de íons H_2^+). No caso de colisões próximas, o meio eletrônico interage com duas partículas independentes de $Z = 1$ cada (figura 2.16). Deste quadro percebe-se a importância da excitação de plasmons no mecanismo de perda de energia de íons moleculares.

2.3.2 Função Dielétrica de Mermin

Uma das deficiências da função dielétrica de Lindhard está no fato de que ela não representa o tempo de vida finito dos plasmons em materiais reais. Este problema foi resolvido por Mermin [79], partindo da função dielétrica de Lindhard com frequência complexa e introduzindo de forma consistente um tempo de vida finito para os plasmons. A função dielétrica obtida por Mermin é escrita em termos da função dielétrica de Lindhard, conforme segue:

$$\epsilon_M(\vec{k}, \omega) = 1 + \frac{(1 + i\gamma/\omega)[\epsilon_L(\vec{k}, \omega + i\gamma) - 1]}{1 + (i\gamma/\omega)[\epsilon_L(\vec{k}, \omega + i\gamma) - 1]/[\epsilon_L(\vec{k}, 0) - 1]}, \quad (2.3.4)$$

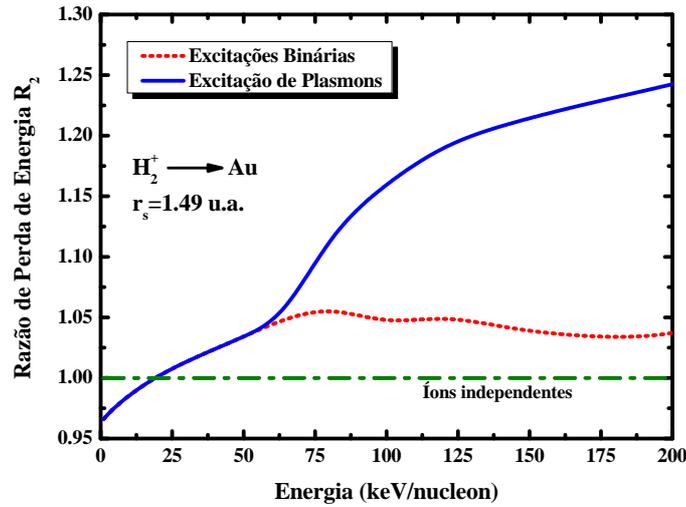


Fig. 2.15: Razão da perda de energia de íons H_2^+ incidentes em Au como função da energia de incidência, calculada a partir do formalismo dielétrico com função dielétrica de Lindhard. A linha azul corresponde ao cálculo considerando a contribuição da excitação de plasmons no meio eletrônico. A linha vermelha corresponde somente às excitações binárias. A linha verde representa íons independentes (H^+).

onde $\gamma = 1/\tau$ é a constante de amortecimento e τ é a vida média do plasmon.

Alguns materiais, como por exemplo alumínio e silício, possuem uma estrutura eletrônica relativamente simples, com uma ELF definida por um único pico estreito, centrado na frequência de plasma desses materiais. Nestes casos, uma única função dielétrica é suficiente para condensar a informação da resposta eletrônica destes materiais por uma perturbação externa. No entanto, observa-se para materiais com estrutura eletrônica mais complexa a necessidade de uma combinação linear de diversas funções dielétricas para representar as excitações possíveis nesses meios. Este é o procedimento usual adotado para materiais reais, onde a ELF destes materiais é construída no limite óptico ($k = 0$) ajustando a ELF experimental em uma extensa região de energias transferidas ao meio. A combinação linear de ELF's do tipo Mermin tem como parâmetros livres ω_i , γ_i e A_i :

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(k=0, \omega)} \right]_{exp} = \sum_{i=1} A_i \text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon_M(\omega_i, \gamma_i, k=0, \omega)} \right], \quad (2.3.5)$$

onde ω_i e γ_i estão relacionados com a posição e a largura de cada uma das ressonâncias do espectro experimental que se deseja ajustar. Os coeficientes A_i estão associados à importância relativa de cada pico do espectro.

Um parâmetro importante que deve ser considerado neste modelo é o número efetivo de elétrons envolvidos nas excitações $N_{ef}(\omega)$, dado por

$$N_{ef}(\omega) = \frac{1}{2\pi^2 n} \int_0^\omega d\omega' \omega' \text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(k, \omega')} \right], \quad (2.3.6)$$

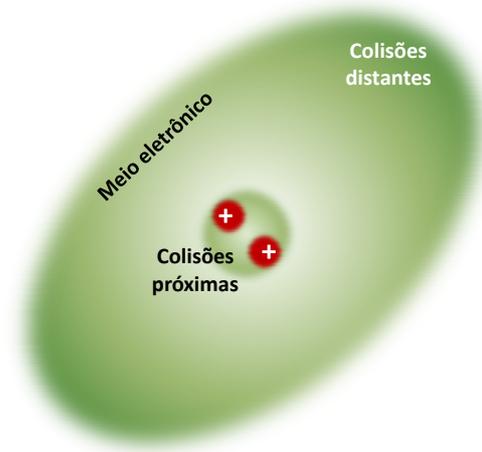


Fig. 2.16: Representação esquemática de uma molécula de H_2^+ em um meio eletrônico, diferenciando as regiões onde ocorrem as colisões próximas e as colisões distantes.

onde n é a densidade atômica do material. Para o caso limite de alta transferência de energia ($\omega \rightarrow \infty$) todos os elétrons do átomo alvo podem ser excitados e portanto $N_{ef} = N$, sendo N o número total de elétrons de cada átomo:

$$N = \frac{1}{2\pi^2 n} \int_0^\infty d\omega' \omega' \text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(k, \omega')} \right]. \quad (2.3.7)$$

O uso de uma combinação linear de funções dielétricas do tipo Mermin aparece como a mais adequada para avaliar as possíveis excitações em um meio eletrônico, e consequentemente a perda de energia dos íons incidentes nestes materiais, pois o modelo dielétrico de Lindhard apresenta inconsistências quando se deseja calcular a perda de energia eletrônica em um regime de baixas velocidades dos íons [93]. Neste trabalho consideramos os dois modelos.

Outros Modelos Dielétricos

Além dos modelos descritos, alguns outros foram desenvolvidos na tentativa de entender a resposta de um meio eletrônico à uma perturbação externa. Dentre eles pode-se destacar um modelo desenvolvido para tratar de materiais semicondutores, levando em conta o gap de energia destes materiais, desenvolvido por W. Brandt e J. Reinheimer [76]. Neste trabalho também fazemos uso deste modelo. Este modelo é uma extensão daquele desenvolvido por Lindhard (para elétrons livres) que inclui os efeitos de um gap de energia. É um modelo que

inclui dois tipos de excitações: elétrons individuais e plasmons. Entretanto, este modelo não inclui o efeito de amortecimento das excitações de plasmons (tempo de vida finito).

Outro modelo simples é o baseado em funções dielétricas do tipo Drude, cuja ELF é dada por [94]

$$\text{Im} \left[\frac{-1}{\epsilon(k, \omega)} \right] = \frac{\omega_p^2 \gamma \omega}{[(\omega_p + k^2/2)^2 + \gamma^2 \omega^2]}. \quad (2.3.8)$$

Capítulo 3

Técnicas Analíticas e Métodos Experimentais

Neste capítulo serão descritas as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho (MEIS e NRP), bem como os procedimentos de análise dos resultados experimentais e as características das amostras estudadas.

3.1 Técnica Experimental MEIS (*Medium Energy Ion Scattering*)

MEIS é uma técnica de análise de materiais comumente utilizada para estudos de superfícies e interfaces em escala nanométrica [95]. Conjuga retroespalhamento Rutherford (RBS) com um sistema de detecção de alta resolução em energia. Esta é uma das principais vantagens da técnica MEIS, pois a resolução em energia pode ser de uma a duas ordens de grandeza melhor que em RBS tradicional, proporcionando o estudo de perfis de profundidade de camadas extremamente finas com grande precisão. Recentemente, esta técnica tem sido utilizada para o estudo de partículas nanoestruturadas, depositadas em superfícies ou enterradas em uma matriz [96, 97]. Outra vantagem desta técnica está relacionada ao fato de que os íons retroespalhados são analisados em termos de sua energia sobre uma região angular de $\approx 30^\circ$, diferentemente do que ocorre em RBS, onde os íons coletados pelo detector são aqueles retroespalhados, a grosso modo, em um único ângulo. Esta característica permite obter informação sobre a estrutura cristalina de um dado material e átomos adsorvidos na superfície de cristais, através da análise de espectros angulares [98, 99].

3.1.1 Sistema de detecção

Em análises via MEIS utilizam-se feixes de íons H^+ ou He^+ , em uma faixa de energia típica de 30-300 keV do feixe incidente (este intervalo pode variar conforme especificações do equipamento). O sistema de detecção em MEIS é composto por um detector toroidal eletrostático (figura 3.1). De uma forma simplificada, o detector utilizado em MEIS pode ser dividido em 3 partes principais: o Analisador Toroidal Eletrostático, o conjunto de Placas de Microcanais e o Detector Sensível à Posição. Na sequência, uma breve descrição de cada um destes componentes. Maiores detalhes sobre todo o sistema de detecção podem ser obtidos em [95].

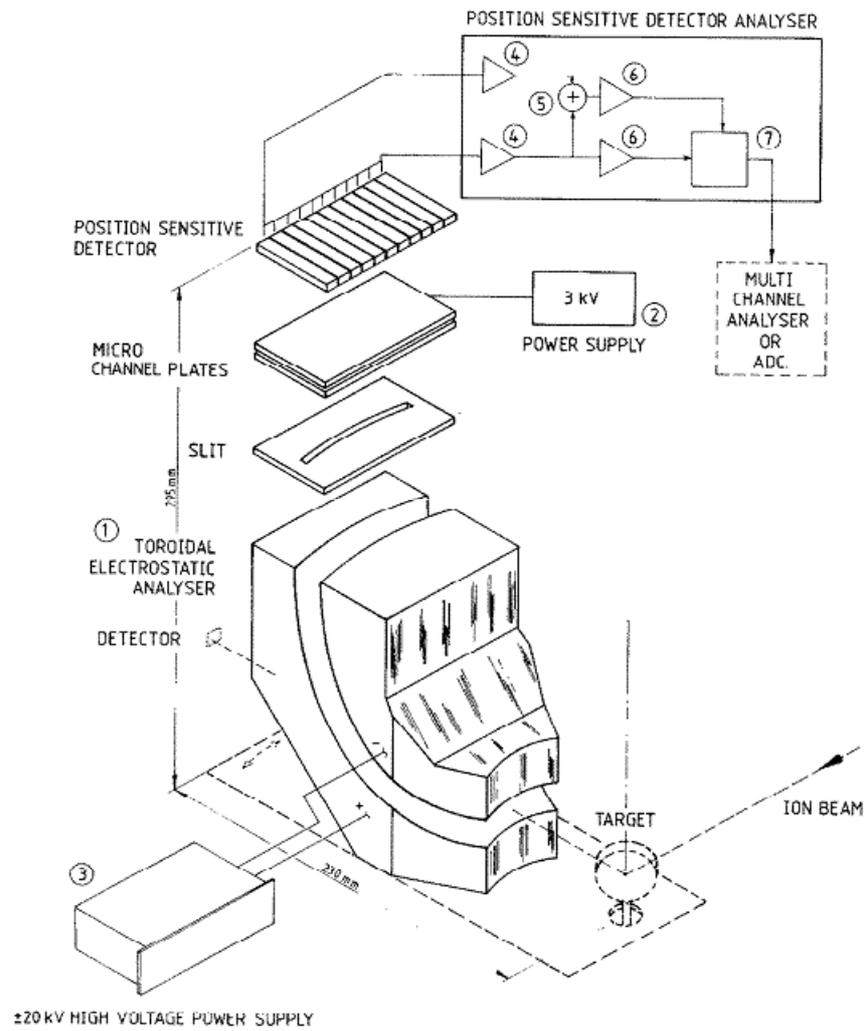


Fig. 3.1: Esquema geral do detector utilizado na técnica MEIS [95].

Analizador Toroidal Eletrostático

O Analizador Toroidal Eletrostático é responsável pela seleção em energia dos íons retroespalhados na amostra sob análise. Através de uma tensão aplicada entre as placas do toróide, os íons são selecionados pela sua velocidade (ou seja, energia), e direcionados às Placas de Microcanais. Da mesma forma, a faixa de energia dos íons incidentes em análise via MEIS é definida pela faixa de tensão que pode ser aplicada nas placas do toróide. Comumente esta faixa de tensão se estende de 0.5 kV até 20-25 kV. A relação entre a energia passante (do íon retroespalhado) E_p no Analizador Toroidal e a tensão aplicada V_p é dada por $E_p = kV_p$, onde k é um parâmetro específico para o tipo de detector. Para o detector utilizado no sistema MEIS do IF-UFRGS, $k = 100/6$ keV/kV.

O Analizador Toroidal Eletrostático também permite a coleta de íons retroespalhados em uma extensa faixa angular. Esta característica, associada ao Detector Sensível à Posição, permite obter informação estrutural bastante acurada das amostras sob análise.

Placas de Microcanais

Uma Placa de Microcanais consiste de um conjunto de tubos de vidro, ou canais, fundidos na forma de um fino disco. Na figura 3.2 é mostrado um exemplo de placas de microcanais. Estes tubos tem cerca de 25 μm de diâmetro, com uma superfície resistiva interna processada para ter uma alta taxa de emissão de elétrons secundários. Este multiplicador é operado em vácuo com uma diferença de potencial aplicada entre os eletrodos nas bordas dos tubos. Quando um íon entra na parte de baixo potencial de um dos tubos e colide com a parede, vários elétrons secundários são produzidos. Estes elétrons são, então, acelerados por um campo axial aplicado e produzem mais elétrons secundários, em novas colisões com as paredes dos tubos. Este processo é repetido diversas vezes dentro do canal, e um grande número de elétrons (maior que 10^8 por íon incidente) finalmente atinge a saída de mais alto potencial (figura 3.3). O ganho de carga nos canais depende da tensão aplicada nos mesmos, da razão comprimento/diâmetro dos canais, e das características da superfície dos canais para a emissão de elétrons secundários. Tipicamente, o ganho aumenta de cerca de 10^3 a 0.9 kV para mais de 10^8 a 3 kV. Informação mais detalhada sobre Placas de Microcanais pode ser encontrada em [100].

Detector Sensível à Posição

A nuvem eletrônica que emerge das Placas de Microcanais carrega a informação proveniente dos íons retroespalhados na amostra sob análise. Esta informação consiste basicamente da energia do íon e do ângulo de retroespalhamento. A posição dos íons é determinada usando um detector 2-D, cujo esquema geral pode ser visualizado na figura 3.4. Este detector consiste de dois conjuntos de eletrodos triangulares, sendo que cada conjunto é disposto de forma que um dos vértices de cada triângulo esteja direcionado para a região central do detector. Estes dois conjuntos estão eletricamente isolados um do outro. Triângulos vizinhos de cada conjunto estão acoplados por capacitores e resistores. Os dois triângulos das extremidades de cada conjunto estão conectados a pré-amplificadores sensíveis à carga (pontos A, B, C e D). Então, cada triângulo está associado a dois capacitores, ligados a dois pré-amplificadores de cada conjunto. A nuvem eletrônica referenciada acima incide sobre

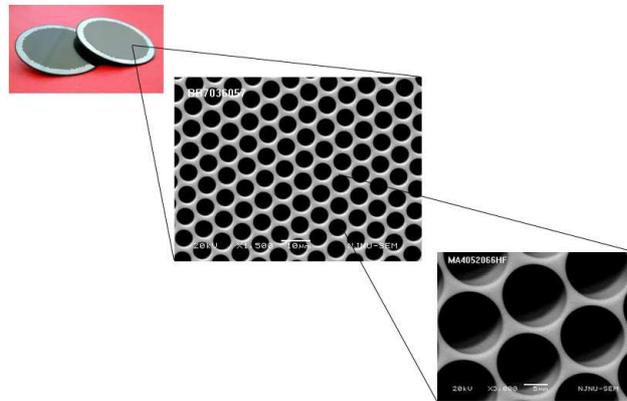


Fig. 3.2: Exemplo de placas de microcanais (extraído de <http://mcp-detector.com/>).

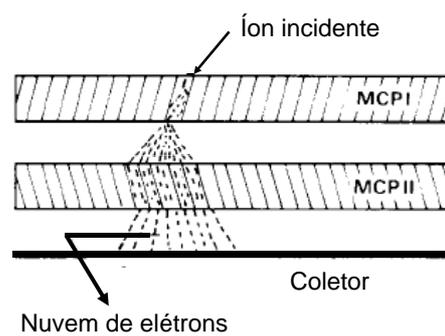


Fig. 3.3: Esquema de funcionamento de um conjunto de placas de microcanais utilizadas em MEIS.

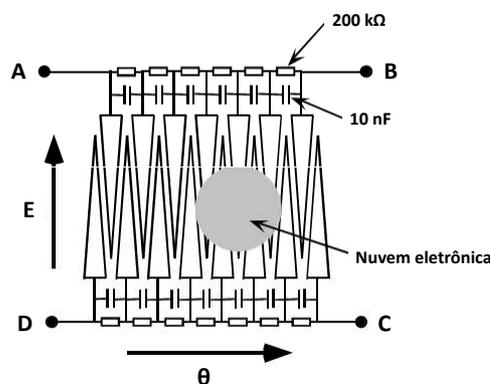


Fig. 3.4: Esquema geral do detector sensível à posição (adaptado de [101]).

estes conjuntos, e o sinal recebido por cada pré-amplificador será relacionado à posição na qual o sinal foi originado.

O ângulo de espalhamento dos íons coletados é determinado pela razão $(A + B)/(A + B + C + D)$. A posição radial do íon (relacionada à energia) é determinada pela razão das cargas chegando nos dois conjuntos de triângulos $(B + C)/(A + B + C + D)$. Fica claro que o diâmetro da nuvem de carga incidindo no detector deve ser suficientemente grande para atingir mais do que um triângulo. A resolução em energia do sistema MEIS do IF-UFRGS é de $\Delta E/E \cong 3 \times 10^{-3}$ e a resolução angular é de $\Delta \theta = 0.08^\circ$.

Os quatro pré-amplificadores sensíveis à carga estão conectados a um decodificador de posição 2-D, que determina a posição angular e de energia de cada íon detectado. Esta informação é então armazenada e apresentada na forma de um histograma. A figura 3.5 mostra um espectro 2-D obtido através da técnica MEIS, pela incidência de um feixe de prótons em um filme fino de LaScO_3 , em incidência normal, bem como a conversão para um espectro 1-D a partir da soma de um intervalo angular. Nesta figura, a escala de contagem dos íons retroespalhados é dada no eixo perpendicular à página, onde pontos claros (escuros) estão associados à baixa (alta) contagem para eventos de retroespalhamento. Escalas de energia e ângulo também estão destacadas nesta figura. O procedimento para a análise das informações contidas neste tipo de espectro serão apresentadas nas seções subsequentes.

3.2 Técnica experimental NRP (*Nuclear Reaction Profiling*)

A principal característica das técnicas experimentais baseadas em reações nucleares é que elas são sensíveis somente para isótopos específicos. Isto representa uma limitação à

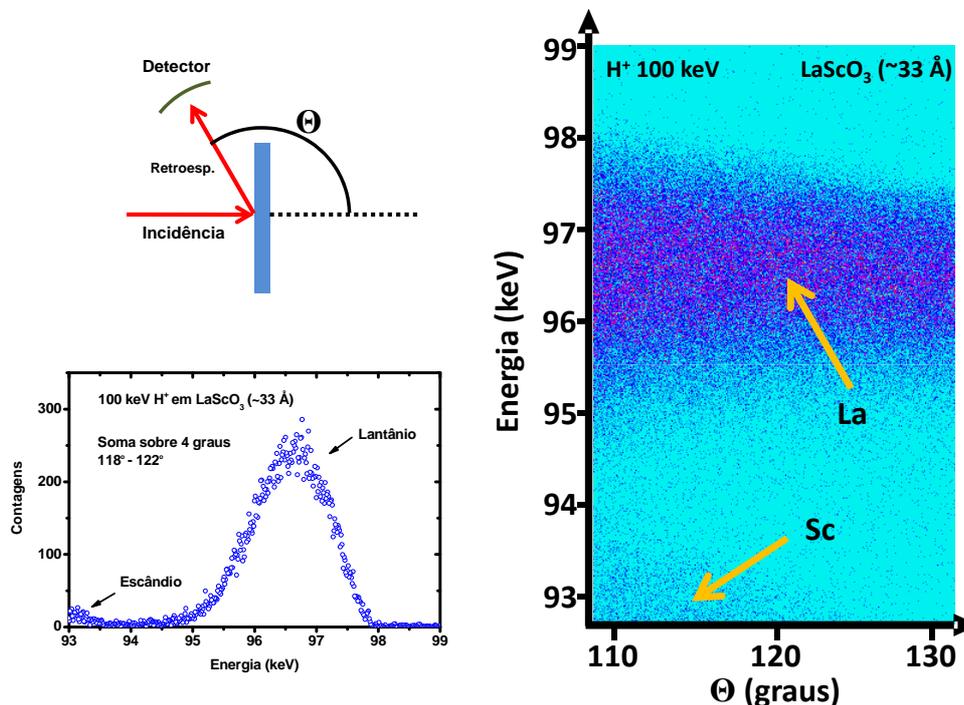


Fig. 3.5: Espectros 2-D obtido através da técnica MEIS, e o espectro 1-D obtido através da soma de um intervalo angular do espectro 2-D.

sua aplicabilidade, mas também é a característica que a torna uma poderosa ferramenta para os casos em que pode ser utilizada. Neste estudo fizemos uso das chamadas reações partícula- γ . Quando um feixe de íons (prótons, íons de hélio, dêuterons) incide em um alvo, reações nucleares são induzidas e radiação γ é emitida. Análises por reação nuclear com emissão de raios- γ são utilizadas quando a composição química do alvo é qualitativamente conhecida e uma particular reação γ é usada para quantificar a concentração ou detectar mudanças nos perfis de concentração.

3.2.1 Perfilometria através de reações ressonantes

A maioria dos núcleos leves ($Z < 30$) possui ressonâncias estreitas e fortes na seção de choque de reação nuclear $\sigma(E)$ induzida por íons leves e de baixa energia (< 3 MeV) [102]. Considere um alvo fino e uniforme contendo uma distribuição homogênea $N(x)$ de um isótopo sob estudo. O alvo é bombardeado por um feixe de íons e radiação γ é emitida do alvo e detectada por um apropriado sistema de detecção. Se a energia do feixe incidente corresponde à energia da ressonância E_r , a reação ressonante ocorrerá somente na superfície do alvo. Para energias de incidência maiores, as partículas incidentes devem perder energia na interação com o alvo até a profundidade onde E_r é atingida, onde a reação é possível (figura 3.6). A contagem de eventos detectada para esta energia de incidência E_i reflete a

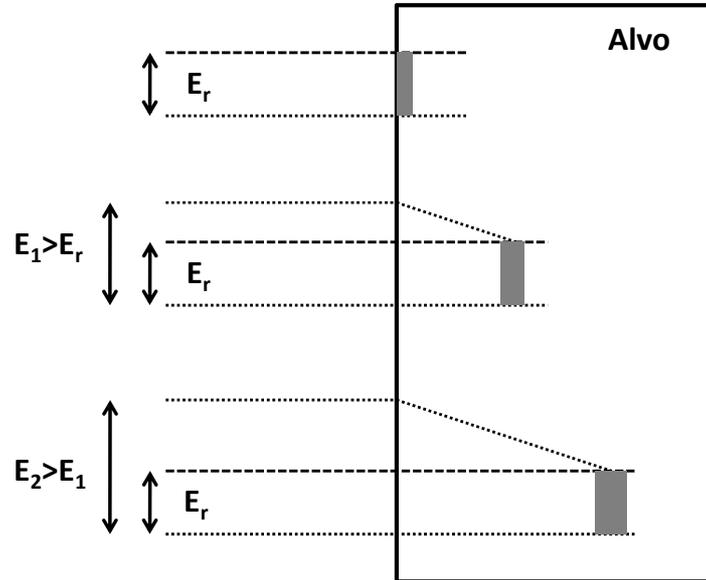


Fig. 3.6: Esquema da técnica NRP. Prótons com energia de incidência igual à energia de ressonância E_r promovem a reação nas primeiras camadas atômicas. Para energias de incidência maiores do que a energia de ressonância, os prótons incidentes induzirão as reações nucleares em uma escala de profundidade, conforme vão perdendo energia e atingindo a energia de ressonância.

concentração de isótopos nesta profundidade. Desta forma, o número de eventos de reação *versus* a energia de incidência ($Y(E_i)$) dá uma estimativa da distribuição da concentração dos isótopos no alvo analisado. Isto dá origem ao que chamamos de *curva de excitação*.

Experimentalmente, a curva de excitação é construída a partir de

$$Y(E_i) = C \int dE \sigma(E) \int dx N(x) F(E, E_i, x), \quad (3.2.1)$$

onde C é uma constante relacionada às condições experimentais, $N(x)$ é a concentração do isótopo, $F(E, E_i, x)dE$ é a probabilidade da partícula incidente ter uma energia no intervalo $[E, E + dE]$ a uma profundidade x , $\sigma(E)$ é a seção de choque para reação nuclear, centrada na energia de ressonância E_r . Se a ressonância é estreita e o feixe possui uma boa resolução em energia a curva de excitação representa bem o perfil de concentração do isótopo sob estudo. O gráfico da figura 3.7 mostra um exemplo de uma curva de excitação obtida pela incidência de íons H^+ em um filme de Si_3N_4 enriquecido com ^{15}N .

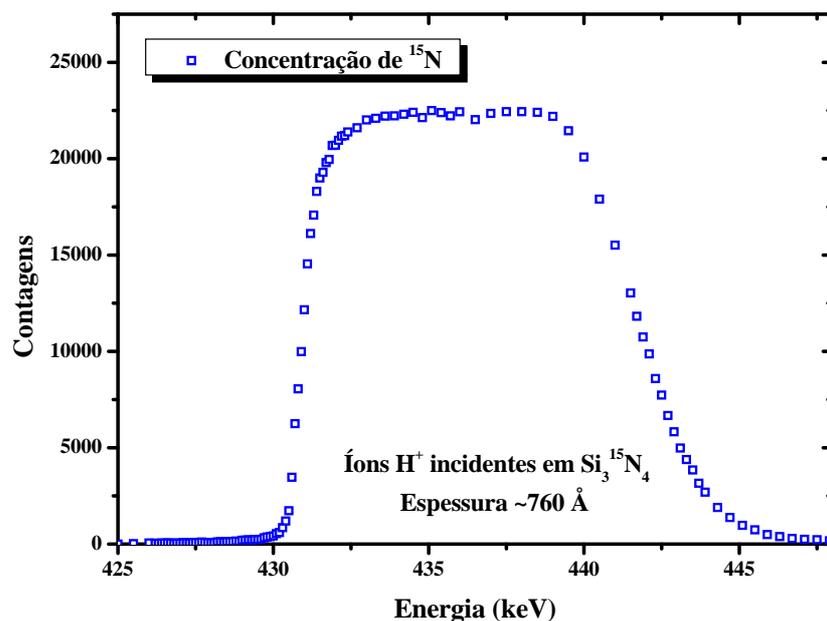


Fig. 3.7: Curva de excitação obtida pela incidência de íons H^+ em um filme de Si_3N_4 enriquecido com ^{15}N .

3.3 Amostras analisadas

As amostras analisadas correspondem a filmes de SiO_2 (10-25 \AA) (parte das análises foi realizada durante o período de mestrado), HfO_2 (21 e 50 \AA), LaScO_3 (33 e 67 \AA), LaAlO_3 (38 \AA), Au (38 \AA), Si_3N_4 enriquecido com ^{15}N (760 \AA) e Al_2O_3 (345 \AA). Os filmes ultrafinos (dezenas de \AA) foram utilizados nos experimentos via MEIS e as amostras mais espessas (centenas de \AA) foram utilizadas nos experimentos via NRP. Maiores detalhes sobre os experimentos serão apresentados na próxima seção.

Para a obtenção das amostras de SiO_2 foi utilizada uma estrutura do tipo SOI (*Silicon on Insulator*), da qual somente a estrutura cristalina $\text{Si}\langle 100 \rangle$ foi usada no processo de oxidação. O processo de limpeza das amostras foi realizado de acordo com técnicas usuais, que incluem o uso de água deionizada, H_2O_2 , NH_4OH e HF (40%). Este processo remove a camada de óxido nativo da estrutura SOI. Após o processo de limpeza, a amostra é exposta ao ar com o objetivo de desenvolver uma fina camada de óxido sobre a camada cristalina exposta de $\text{Si}\langle 100 \rangle$. O processo de crescimento da camada de SiO_2 foi monitorado durante as análises e apresentou espessuras de 10 a 25 \AA .

Os filmes de HfO_2 são obtidos por MOCVD (*Metalorganic Chemical Vapor Deposition*) utilizando Hf e um gás oxidante [103], depositados em um substrato de Si . Os filmes finos de LaScO_3 são depositados por MBD (*Molecular Beam Deposition*) em substratos de Si . Neste processo La e Sc são depositados ao mesmo tempo, envolvidos por uma atmosfera de O_2 que promove a oxidação dos átomos evaporados de La e Sc [104]. O filme fino de LaAlO_3 é depositado por *sputtering* a partir de um alvo cerâmico de LaAlO_3 em plasma de Argônio. O filme de Au foi depositado via PVD (*Physical Vapor Deposition*) por *sputtering*, sobre

substratos de Si. O filme de Si_3N_4 enriquecido com ^{15}N foi construído sobre um substrato de $\text{Si}\langle 100 \rangle$, via PECVD (*Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition*) em uma atmosfera reativa de gases SiH_4 e N_2 enriquecido com ^{15}N . O filme de Al_2O_3 foi construído também via PECVD.

A escolha das amostras de filmes óxidos ultrafinos está diretamente relacionada aos processos de construção dos filmes, que garantem estruturas de boa qualidade com baixo nível de rugosidade. Além disso, os óxidos de alta constante dielétrica (óxidos *high- κ*) HfO_2 e LaScO_3 são de grande interesse tecnológico. O filme de Au foi escolhido para estudos de efeito de proximidade por motivo de comparação com resultados prévios [14, 65]. O filme de Si_3N_4 enriquecido com ^{15}N e o filme de Al_2O_3 foram escolhidos para os experimentos via NRP, pois ambos apresentam reações de ressonância bastante estreita.

3.4 Experimentos

3.4.1 MEIS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS, utilizando o sistema MEIS que se encontra acoplado a um acelerador eletrostático de íons de 500 kV. Como feixe de íons, utilizamos H^+ , H_2^+ e H_3^+ cobrindo uma faixa de energia de 40-200 keV/nucleon para os íons H^+ e H_2^+ , e 40-150 keV/nucleon para os íons H_3^+ . Espectros de perda de energia dos diferentes íons foram obtidos para cada tipo de amostra, conforme apresentado na tabela 3.1.

Tab. 3.1: *Experimentos em MEIS*

Amostra	Espessura (Å)	Íons	Energia (keV/nucleon)	Objetivo
SiO_2	10 - 25	H^+ , H_2^+ e H_3^+	40 - 200 (H^+ e H_2^+) 40 - 150 (H_3^+)	Proximidade
HfO_2	21 e 50	H^+ e H_2^+	40 - 160	Proximidade Perfilometria
LaScO_3	33 e 67	H^+ e H_2^+	40 - 200	Proximidade Perfilometria
LaAlO_3	38	H^+ e H_2^+	150	Perfilometria
Au	38	H^+ , H_2^+ e H_3^+	80 - 200 (H^+ e H_2^+) 80 - 140 (H_3^+)	Proximidade

Para o caso do SiO_2 , a espessura é apresentada correspondendo a uma faixa de espessuras devido ao crescimento natural do óxido na superfície cristalina do SOI durante o período em que as análises foram realizadas. A quase totalidade dos resultados que serão apresentados correspondentes ao SiO_2 foram obtidos no período de realização do mestrado [105], mas foram complementados no período de desenvolvimento do doutorado e exercem papel importante na interpretação dos resultados das demais amostras.

As análises que envolvem perfilometria por explosão coulombiana foram realizadas com os feixes incidindo nas amostras em diversos ângulos (entre 0° e 60°), com o objetivo de

simular uma trajetória maior para os fragmentos moleculares em movimento correlacionado. Este artifício exclui a necessidade de diversas amostras do mesmo material.

A corrente do feixe incidente utilizada nas análises variou conforme o tipo de material e de feixe utilizado. Isto ocorre devido a uma limitação imposta pelo sistema de aquisição de dados em experimentos de MEIS, e também como forma de preservar a integridade das amostras. Para a análise de materiais leves como Si e O, correntes típicas podem chegar a algumas dezenas de nA, enquanto para materiais como Au a faixa ideal de corrente é menor que 10 nA (considerando um feixe de H^+). Quando da incidência de íons moleculares, a corrente do feixe é controlada pela taxa de contagens no sistema de aquisição de dados e, usualmente, é menor do que a utilizada no feixe de H^+ .

3.4.2 NRP

Os experimentos de NRP foram realizados no laboratório SAFIR (INSP, UMR7588 do CNRS e Université Pierre & Marie Curie, Paris, França). Um acelerador de íons do tipo Van de Graaff de 2.5 MV foi utilizado para a geração dos feixes de H^+ , H_2^+ e H_3^+ . As amostras analisadas foram os filmes de Si_3N_4 enriquecido com ^{15}N , e Al_2O_3 . A escolha destes alvos está relacionada ao fato de que as reações nucleares ressonantes em ^{15}N e Al são bastante estreitas em termos de energia, em torno da energia de ressonância à qual estamos interessados em cada caso. Além disso, são reações com alta seção de choque, ou seja, de eficiência alta. Estes experimentos foram realizados no laboratório francês devido ao fato de que os aceleradores de íons do laboratório em Porto Alegre não são capazes de produzir os feixes moleculares na faixa de energia necessária para as reações nucleares pretendidas. Na tabela 3.2 são apresentados detalhes dos experimentos.

Tab. 3.2: *Experimentos em NRP*

Amostra	Esp. (Å)	Reação	E (keV/nucleon)	Íons	Objetivo
$Si_3^{15}N_4$	760	$^{15}N(p,\alpha\gamma)^{12}C$ ($\Gamma = 120$ eV)	429	H^+ , H_2^+ e H_3^+	Proximidade Perfilometria
Al_2O_3	345	$^{27}Al(p,\gamma)^{28}Si$ ($\Gamma = 105$ eV)	992	H^+ e H_2^+	Proximidade Perfilometria

Estes experimentos foram realizados com diferentes ângulos de incidência do feixe de íons, sendo 20° , 48° e 60° para ambas amostras. O objetivo é avaliar o efeito de proximidade dependente da distância percorrida na interação com o alvo e o comportamento da explosão coulombiana para tempos longos de interação com o alvo.

3.5 Análise dos resultados experimentais

3.5.1 Espectros de perda de energia em experimentos via MEIS

No que concerne aos experimentos via retroespalhamento, toda a informação a ser obtida está associada à análise de espectros de perda de energia de íons retroespalhados. Estes

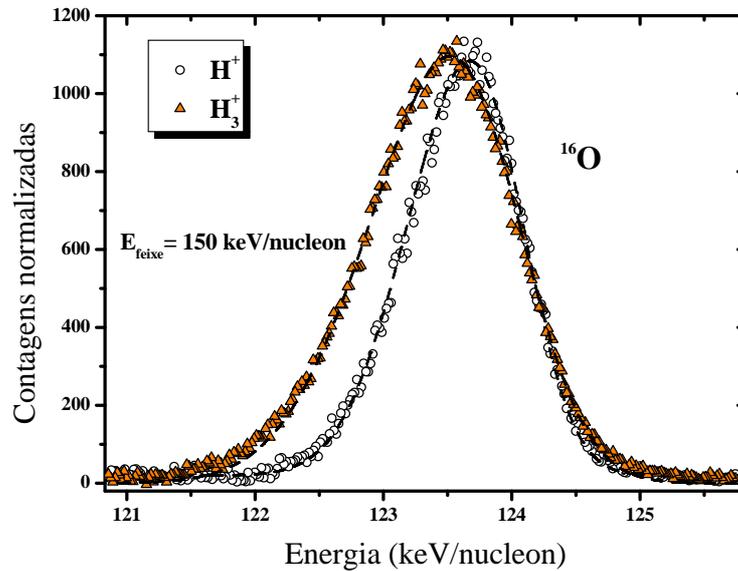


Fig. 3.8: Espectro 1-D comparativo para íons H^+ e H_3^+ incidentes em um filme fino de SiO_2 .

podem apresentar diferenças significativas quando comparamos espectros provenientes de retroespalhamento de íons individuais ou não-correlacionados (H^+) e fragmentos de íons moleculares (resultantes da dissociação das moléculas H_2^+ e H_3^+). A figura 3.8 mostra a comparação de espectros de perda de energia obtidos para íons H^+ e H_3^+ incidentes em um filme de SiO_2 , onde esta diferença pode ser visualizada. Os fragmentos resultantes das moléculas dissociadas sofrem retroespalhamento da mesma forma que os íons individuais do feixe de H^+ , *mas com a diferença de que estes fragmentos carregam a informação do movimento correlacionado entre eles*, no qual ocorrem os fenômenos de proximidade e explosão coulombiana. Da comparação destes espectros podemos obter a diferença na perda de energia para os diferentes íons e também a diferença no *straggling* de energia.

Os espectros de perda de energia na forma dos apresentados na figura 3.8 são obtidos a partir dos espectros 2-D (semelhantes ao da figura 3.5) coletados nos experimentos de MEIS. No processo de conversão de espectros 2-D para espectros 1-D (contagens *versus* energia) é realizada a soma de um intervalo angular do espectro 2-D, proporcionando um significativo aumento na estatística de contagens para cada espectro de energia. Nos espectros analisados neste trabalho, o intervalo angular sobre o qual foram realizadas as somas corresponde a 4° ou 6° , dependendo da amostra sob análise. Para proceder esta soma, algumas correções são necessárias para evitar distorções nos resultados. A correção por fator cinemático K é necessária, pois ele depende da relação ângulo de incidência/retroespalhamento e está associado à borda de alta energia dos espectros. Outra correção necessária está relacionada às diferentes distâncias percorridas pelos íons retroespalhados em diferentes ângulos. Uma descrição deste processo de correção é apresentado no apêndice C.

A razão de perda de energia é obtida a partir da comparação dos espectros de perda de energia de íons H^+ e íons moleculares H_n^+ ($n=2,3$). Os espectros obtidos para os dife-

rentes íons são analisados com o auxílio de um software desenvolvido especialmente para a análise de espectros obtidos em experimentos via MEIS. Semelhante a outros programas bem conhecidos [106], este código considera todos os fatores geométricos envolvidos e todos os parâmetros necessários para a simulação dos espectros de perda de energia. Os parâmetros livres nestas simulações são a espessura dos alvos e o *straggling* de energia. Para o caso dos íons H^+ , os valores de perda de energia considerados nos ajustes correspondem àqueles obtidos via SRIM2008 [12]. Neste processo, a densidade presumida do material é fornecida, de forma a se obter uma tabela de perda de energia. Para o caso dos íons H_n^+ , a perda de energia sofre variação (somente na trajetória de entrada) de forma a obter o melhor ajuste. As incertezas associadas aos resultados finais levam em conta o número de experimentos independentes, o número de espectros analisados (para cada energia) e as incertezas associadas a cada parâmetro nas sessões de ajuste.

Os valores da razão de perda de energia obtidos para cada amostra são então comparados com cálculos teóricos via formalismo dielétrico. Desta comparação podemos obter informação acerca da excitação de plasmons e influências do estado de carga dos fragmentos moleculares e do espalhamento múltiplo no mecanismo de perda de energia eletrônica. Estes aspectos serão discutidos em maiores detalhes no capítulo 4.

Além da perda de energia, o *straggling* na perda de energia também é obtido a partir dos ajustes dos espectros experimentais. Conforme já mencionado, a diferença no *straggling* medido para íons moleculares com relação a íons monoatômicos está relacionada, em maior grau, à explosão coulombiana. Essa contribuição é extraída a partir de

$$\Omega_{H_2^+}^2 = \Omega_{H^+}^2 + \sigma_c^2. \quad (3.5.1)$$

O valor σ_c é obtido nas sessões de ajuste dos espectros experimentais, assim como a espessura. Neste procedimento se obtém uma relação direta entre o *straggling* coulombiano e a distância percorrida pelos fragmentos moleculares em um dado material. Estes resultados experimentais são então comparados com os cálculos teóricos apresentados no capítulo 2. É através desta comparação que pretende-se determinar a espessura absoluta dos filmes analisados. No gráfico da figura 3.9 podem-se visualizar as diferenças nas bordas de alta e baixa energia entre espectros obtidos por íons H^+ e H_2^+ para um caso particular. Na borda de alta energia essa diferença corresponde basicamente à resolução em energia e às vibrações térmicas das moléculas de H_2^+ , e na borda de baixa energia se destaca a diferença no *straggling*. O apêndice D apresenta a distribuição de perda de energia na qual σ_c é incluído para o caso de íons moleculares.

3.5.2 Curvas de excitação em experimentos via NRP

Neste trabalho, nos experimentos via NRP, temos um cenário diferente daquele observado nos experimentos via retroespalhamento de íons, dado que não estamos analisando íons retroespalhados. Conforme já descrito anteriormente, as curvas de excitação são obtidas pela coleção de radiação γ por um detector cintilador do tipo BGO. Aqui temos que a informação contida no movimento correlacionado dos fragmentos moleculares está apenas na trajetória de entrada nas amostras, até o ponto em que a reação nuclear acontece. Em termos de análise dos resultados isto deve ser levado em conta e, de certo modo, torna a

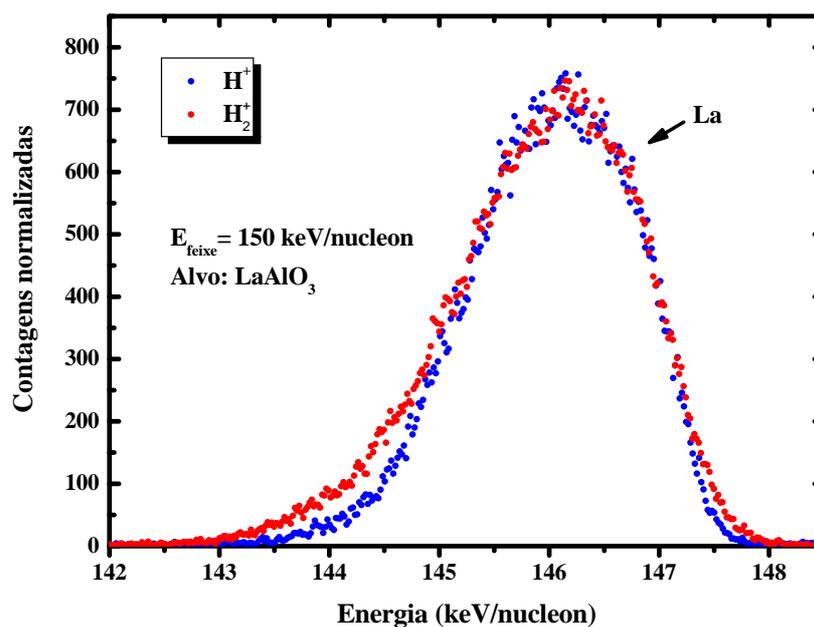


Fig. 3.9: Comparativo entre espectros de perda de energia de íons H^+ e H_2^+ incidentes em um filme de $LaAlO_3$. Observam-se as diferenças nas bordas de alta e baixa energia.

análise um pouco mais simples quando comparada com retroespalhamento, pois agora não temos de lidar com a estatística de colisões na trajetória de saída dos íons.

A figura 3.10 apresenta um conjunto de curvas de excitação obtidos através da incidência de íons H^+ , H_2^+ e H_3^+ em uma amostra de Si_3N_4 enriquecida com ^{15}N . As curvas de excitação são normalizadas pela área, e observa-se nesta comparação as diferenças advindas das reações nucleares promovidas pelos diferentes íons. As diferenças estão associadas aos diferentes estados vibracionais das moléculas, que afetam a distribuição de energia dos fragmentos que promovem a reação nuclear (borda de baixa energia, correspondente à superfície da amostra), ao efeito de proximidade no movimento correlacionado dos fragmentos moleculares (altura das curvas de excitação dos íons moleculares) e à explosão coulombiana (alargamento na borda de alta energia das curvas de excitação, como contribuição ao *stragglng* de energia).

Para a análise das curvas de excitação, dois métodos diferentes foram utilizados: análise via software SPACES [107, 108], e análise através de um software desenvolvido para a análise das curvas de excitação obtidas com íons moleculares. Primeiramente, para as curvas de excitação obtidas com íons H^+ , fez-se uso do software SPACES [107, 108] com o objetivo de validar o método utilizado no software desenvolvido para a análise das curvas de excitação obtidas pela incidência de íons moleculares, e também obter informação estrutural das amostras e outros parâmetros (perda de energia e *stragglng*) que devem ser utilizados para a análise das curvas obtidas por incidência dos íons moleculares. Nesta análise, a concentração dos isótopos associados às reações são considerados como um perfil tipo caixa,

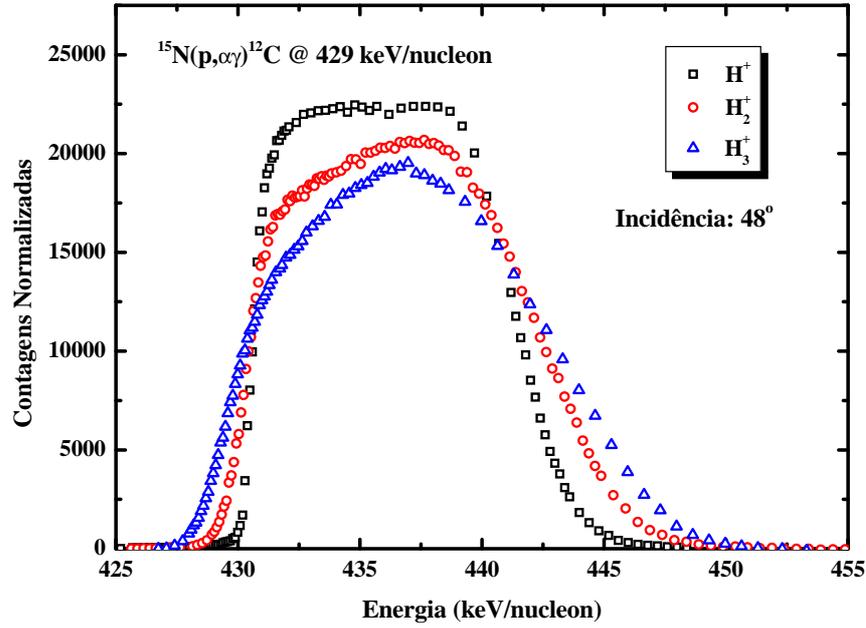


Fig. 3.10: Curvas de excitação como função da energia por nucleon, para íons H^+ , H_2^+ e H_3^+ . O ângulo de incidência dos feixes é 48° . As curvas de excitação para H_2^+ e H_3^+ apresentam uma diferença significativa quando comparadas com a curva de excitação obtida para íons H^+ , demonstrando os efeitos devido ao movimento correlacionado dos fragmentos.

levando em conta pequenas variações de concentração resultantes de troca isotópica na superfície das amostras. Uma vez verificados os parâmetros das amostras via incidência de íons H^+ , procede a análise das curvas obtidas com íons moleculares. Para as curvas de excitação obtidas via feixes de H_2^+ e H_3^+ , o software desenvolvido permite extrair os parâmetros experimentais (a razão de perda de energia R_n e o comprimento característico λ devido ao efeito de proximidade, e a contribuição da explosão coulombiana σ_c ao *straggling* de energia). Neste software, o número de eventos para a reação nuclear é dado por

$$Y_1(E) \propto \int_0^\infty N(x)F(\Delta E, x)\sigma(E - \Delta E)dx \quad (3.5.2)$$

onde $N(x)$ é a concentração do isótopo, $\sigma(E_r)$ é a seção de choque para reação nuclear (considerada como uma distribuição Lorentziana com largura Γ), e $F(\Delta E, x)$ é a probabilidade de uma partícula incidente perder uma energia $\Delta E = E - E_r$ depois de atravessar uma profundidade x , e é dada por (para o caso de H^+)

$$F(\Delta E, x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{-(\Delta E - \overline{\Delta E})^2}{2\sigma^2}\right] \quad (3.5.3)$$

onde $\overline{\Delta E}$ e σ estão relacionadas à perda de energia $\frac{dE}{dx}$ e ao *straggling* de energia W respectivamente ($\overline{\Delta E} = \frac{dE}{dx}x$ e $\sigma = \frac{dW^2}{dx}x$). Esta probabilidade de perda de energia é conside-

rada como um distribuição gaussiana, mas diferentes abordagens podem ser consideradas [109, 110] quando as amostras sob análise são filmes utrafinos.

Quando trata-se de íons moleculares, a probabilidade $F(\Delta E, x)$ deve ser modificada (preservando a forma gaussiana para filmes mais grossos) para considerar o efeito de vizinhança e a explosão coulombiana. Neste caso, todas as orientações espaciais das moléculas incidentes devem ser consideradas. Então

$$F_{mol}(\Delta E, x) = \frac{1}{2\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^\pi \exp \left[\frac{-(\Delta E - \eta \cos \theta - \overline{\Delta E}_{mol})^2}{2\sigma^2} \right] \sin \theta d\theta, \quad (3.5.4)$$

com $\eta = \sqrt{3}\sigma_c$ (σ_c é a contribuição da explosão coulombiana para o *straggling* de energia). Em se tratando de íons moleculares, precisamos levar em conta o efeito de proximidade entre os fragmentos moleculares na perda de energia. Na equação 3.5.4, esta contribuição é considerada em $\overline{\Delta E}_{mol} = \int_0^x R_n(x') \frac{dE}{dx} dx'$, com $R_n(x)$ (a razão de perda de energia) dada por

$$R_n(x) = (R_n - 1) \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{\lambda} \right)^2 \right] + 1, \quad (3.5.5)$$

onde λ é a distância característica associada ao efeito de proximidade e R_n é a razão de perda de energia para profundidade $x = 0$. Nestes experimentos, os valores experimentais obtidos para a razão de perda de energia devido ao efeito de proximidade são $R_n(x = 0)$.

A contribuição da explosão coulombiana para o *straggling* de energia σ_c na equação 3.5.4 é considerada como

$$\sigma_c = \frac{ax}{1 + bx}, \quad (3.5.6)$$

(a e b são parâmetros de ajuste) com o objetivo de reproduzir a forma da curva teórica σ_c *versus* x (figura 2.9, por exemplo), que tende a uma saturação para grandes distâncias.

O número total de eventos de reação nuclear é dado pela convolução da probabilidade $F(\Delta E, x)$ (ou $F_{mol}(\Delta E, x)$, para íons moleculares), a dispersão em energia do feixe de íons e a dispersão em energia devido à vibração térmica das moléculas, sendo estas duas últimas consideradas como distribuições gaussianas. Realizados os ajustes das curvas de excitação, têm-se a informação da perda de energia e da explosão coulombiana dos íons moleculares em experimentos de NRP.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos para a perda de energia e explosão coulombiana de íons moleculares. Com relação à perda de energia o foco está na razão da perda de energia R_n de íons moleculares H_2^+ e H_3^+ , destacando a influência das excitações coletivas no meio eletrônico (excitação de plasmons) dos alvos analisados. As informações experimentais obtidas para a explosão coulombiana serão analisadas em termos de sua potencialidade para a determinação de espessuras absolutas através do tempo de trânsito dos fragmentos das moléculas incidentes. A interpretação dos resultados será baseada em comparações com os modelos teóricos previamente descritos.

4.1 Efeito de proximidade e perda de energia: experimentos e cálculos

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos para a perda de energia de íons moleculares para cada tipo de amostra, em comparação com diferentes modelos teóricos. Ao final desta seção os resultados serão discutidos de uma forma comparativa entre os diferentes alvos e suas características eletrônicas.

4.1.1 SiO_2

Os resultados obtidos para o filme de SiO_2 aqui apresentados também podem ser encontrados em trabalho já publicado [111], anexado a este manuscrito.

O filme de SiO_2 foi analisado via MEIS com feixes de H^+ , H_2^+ e H_3^+ , cobrindo um intervalo de energia entre 40 e 200 keV/nucleon para H^+ e H_2^+ e 40 a 150 keV/nucleon para H_3^+ . Conforme já mencionado, os espectros obtidos com incidência de feixes de H^+ servem como base para a determinação dos parâmetros experimentais associados à incidência de íons moleculares. Cada íon molecular será discutido separadamente.

Íons H_2^+

Os resultados obtidos para a razão de perda de energia de íons H_2^+ em função da energia de incidência dos íons estão apresentados no gráfico da figura 4.1.

Neste gráfico, a linha preta contínua representa o cálculo teórico via formalismo dielétrico (no modelo de Lindhard) para a razão de perda de energia de íons H_2^+ em SiO_2 , cuja

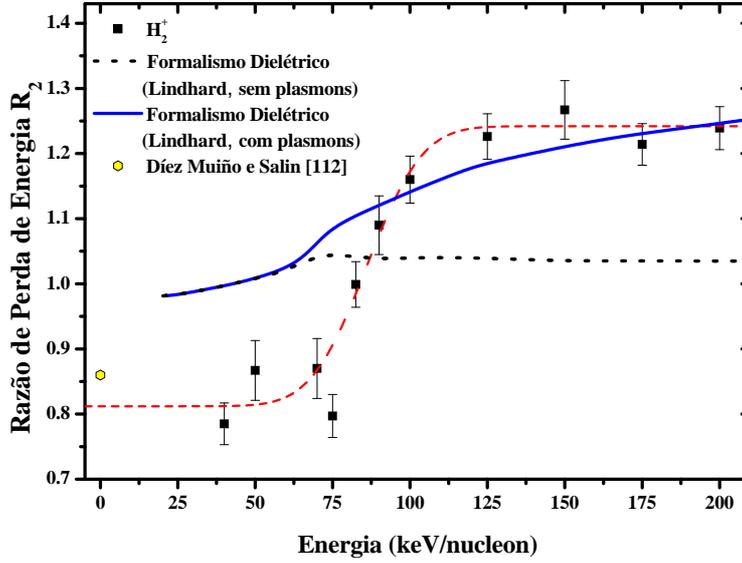


Fig. 4.1: Resultados experimentais da razão de perda de energia R_2 para o filme de SiO_2 como função da energia de incidência dos íons H_2^+ (a linha tracejada vermelha é apenas uma guia para os olhos). A linha azul representa o cálculo via formalismo dielétrico (função dielétrica de Lindhard) incluindo a excitação de plasmons e a linha preta tracejada sem considerar excitação de plasmons. O ponto amarelo representa um cálculo não-linear realizado de acordo com a ref. [112].

estrutura eletrônica é considerada através de $r_s=1.56$ [raio de Wigner-Seitz correspondente a frequência de plasma observada experimentalmente para o SiO_2 ($\omega_{pl} = 24$ eV)]. A linha azul pontilhada representa o cálculo teórico via formalismo dielétrico, mas considerando apenas as excitações não-coerentes, isto é, sem as excitações de plasmons. A linha vermelha é apenas uma guia para os olhos.

Podemos dividir a discussão do resultado acima apresentado em 3 casos, cada um correspondendo a uma região distinta de energia de incidência dos íons moleculares:

(i) Região de alta energia ($E > 100$ keV/nucleon): nesta região observamos uma boa concordância entre cálculos teóricos e resultados experimentais. É sabido que para energias de incidência mais altas o formalismo dielétrico de Lindhard é um modelo que descreve muito bem o comportamento da perda de energia de íons moleculares (para alvos com estrutura eletrônica simples). Nesta faixa de energia, observamos que a perda de energia de um fragmento do íon molecular apresenta uma significativa alteração quando comparado com íons independentes. Aqui temos que um fragmento em movimento correlacionado com outro fragmento, sendo ambos da mesma molécula original, perde mais energia na comparação com íons independentes. Esta é uma das formas mais claras de como o efeito de proximidade se revela.

(ii) Região de baixa energia ($E < 70$ keV/nucleon): nesta região não há concordância entre resultados experimentais e cálculos teóricos, no que concerne ao formalismo dielétrico de Lindhard. O efeito observado experimentalmente apresenta um expressivo valor $R_2 < 1$,

caracterizando um forte efeito de interferência negativa na perda de energia de íons H_2^+ . Em outras palavras, um fragmento iônico proveniente de uma molécula de H_2^+ perde menos energia quando se desloca no meio eletrônico de modo correlacionado com outro fragmento do que em comparação a íons independentes (feixe de íons H^+). Mas é necessário considerar que nesta faixa de energia efeitos não lineares são importantes, como a blindagem de prótons no meio eletrônico. Sendo o formalismo dielétrico uma teoria linear, é razoável que não haja concordância nesta região de energia. Nesta região apresentamos também um valor assintótico teórico para R_2 , no cálculo não linear [112] e este mostra um efeito negativo em R_2 , com valor compatível com os obtidos experimentalmente neste trabalho.

(iii) Região intermediária ($70 \text{ keV/nucleon} < E < 100 \text{ keV/nucleon}$): esta região apresenta um aumento de 50% no valor de R_2 . Uma comparação entre os resultados experimentais e os cálculos baseados no formalismo dielétrico indica que este aumento seja a assinatura de uma forte contribuição da excitação de plasmons na razão de perda de energia.

A partir dos resultados obtidos, podemos verificar a forma com a qual o efeito de vizinhança altera a perda de energia de íons moleculares. Observa-se também aqui o mecanismo de excitação de plasmons com íons moleculares, conforme descrito no capítulo 2, baseado nas chamadas *colisões distantes*.

Íons H_3^+

Os resultados obtidos para a razão de perda de energia de íons H_3^+ em função da energia de incidência dos íons estão apresentados no gráfico da figura 4.2. Neste gráfico, a convenção das linhas é a mesma utilizada no gráfico anterior. Para o caso dos íons moleculares H_3^+ , não há concordância entre os resultados experimentais e previsão teórica via formalismo dielétrico de Lindhard, mas, assim como para íons moleculares H_2^+ , a mesma região de energia ($70 \text{ keV/nucleon} < E < 100 \text{ keV/nucleon}$) é caracterizada por um aumento de cerca de 75% nos valores da razão de perda de energia, e a conclusão é a mesma: assinatura de uma forte contribuição da excitação de plasmons na razão de perda de energia. Na região de baixa energia observa-se uma interferência negativa na razão de perda de energia, mas em menor escala quando comparada com os íons moleculares H_2^+ .

4.1.2 LaScO₃ e HfO₂

Para o filme de LaScO₃, medidas foram realizadas com feixes de H^+ e H_2^+ cobrindo uma região de energia entre 40-200 keV/nucleon. Os espectros de perda de energia analisados foram tomados apenas para íons retroespalhados nos átomos de La, os quais estão presentes apenas na camada de óxido superficial. O filme sob análise tem espessura de aproximadamente 33 Å ($\rho=4.0427 \text{ g/cm}^3$). Para o filme de HfO₂, medidas foram realizadas com feixes de H^+ e H_2^+ cobrindo uma região de energia entre 40-160 keV/nucleon. Os espectros de perda de energia analisados foram tomados apenas para íons retroespalhados nos átomos de Hf, os quais estão presentes apenas na camada de óxido superficial. O filme sob análise tem espessura de aproximadamente 50 Å ($\rho=9.7 \text{ g/cm}^3$).

Os valores experimentais da razão de perda de energia R_2 para íons H_2^+ incidindo em LaScO₃ são apresentados no gráfico da figura 4.3, em comparação com diversos modelos teóricos. Os resultados experimentais mostram um efeito de interferência bastante reduzido,

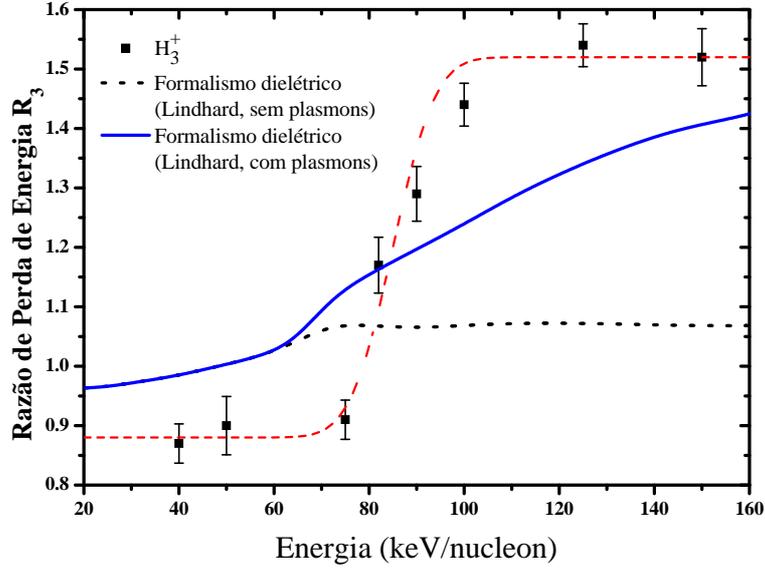


Fig. 4.2: O mesmo da figura 4.1, mas para íons H_3^+ .

uma vez que os valores de R_2 são próximos de 1. Apenas um pequeno acréscimo nestes valores é observado em torno da energia de 120 keV/nucleon, o que indica que em torno desta energia cerca de 7% da perda de energia é devida aos efeitos de interferência entre os fragmentos. Os valores experimentais da razão de perda de energia R_2 para íons H_2^+ incidindo em HfO_2 são apresentados no gráfico da figura 4.4, em comparação com diversos modelos teóricos. Da mesma forma que foi observado para o filme de $LaScO_3$, os resultados experimentais mostram um efeito de interferência bastante reduzido, uma vez que os valores de R_2 são próximos de 1. Estes resultados são significativamente diferentes daqueles observados para SiO_2 . Uma discussão mais detalhada acerca destas diferenças será apresentada no final deste capítulo, e também é encontrada em publicação já realizada [113].

Cálculos baseados em 3 modelos teóricos foram realizados com o objetivo de interpretar os resultados experimentais: (i) o formalismo dielétrico; (ii) simulações usando o código SEICS (*Simulation of Energetic Ions and Clusters through Solids*) [114, 115] e (iii) o modelo MUCA (*Molecular Unitary Convolution Approximation*) [88]. Os dois primeiros baseiam-se em uma descrição realística da resposta eletrônica dos alvos, enquanto a última trata de efeitos de alta ordem.

Os cálculos baseados no formalismo dielétrico foram realizados usando dois modelos diferentes: (a) o modelo de Brandt-Reinheimer [76] e (b) o modelo de Mermin [79] (apenas uma função dielétrica). O modelo de Brandt-Reinheimer é uma extensão do modelo de Lindhard-Winther (válido para elétrons livres) que inclui o efeito de um gap de energia. É um modelo quântico que inclui dois tipos de excitações: elétrons individuais e plasmons. Entretanto, não inclui o efeito de amortecimento das excitações de plasmons. Os parâmetros neste modelo são o raio de Wigner-Seitz r_s e a energia do gap E_{gap} . Os valores utilizados nos cálculos foram $r_s=2.04$ e $E_{gap} = 5.7$ eV para o $LaScO_3$, e $r_s=1.5$ e $E_{gap} = 5.9$ eV para o HfO_2 . O modelo dielétrico de Mermin é baseado no ajuste de uma função de perda de

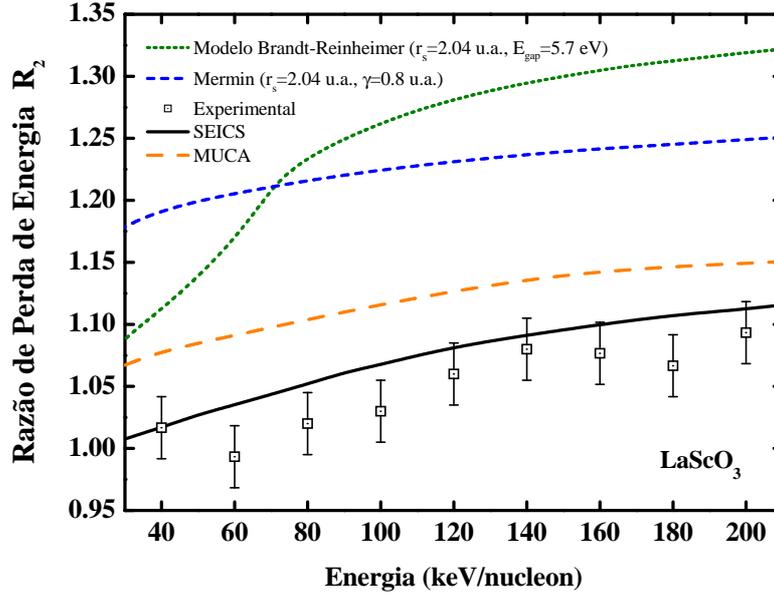


Fig. 4.3: Resultados experimentais da razão de perda de energia R_2 para o filme de LaScO_3 como função da energia de incidência dos íons H_2^+ . A linha tracejada azul corresponde ao cálculo do formalismo dielétrico considerando uma função dielétrica do tipo Mermin. A linha preta representa os cálculos obtidos via SEICS. A linha pontilhada verde corresponde aos cálculos considerando o modelo de Brandt-Reinheimer. Todos estes cálculos consideram a contribuição da excitação de plasmons. A linha tracejada laranja representa os cálculos realizados via MUCA.

energia [na literatura conhecida como ELF (*Energy Loss Function*)] no limite óptico usando dados experimentais disponíveis de outras fontes. Para este modelo os parâmetros são o raio de Wigner-Seitz r_s , a energia do gap E_{gap} e o fator de amortecimento γ . Os valores utilizados nos cálculos foram $r_s=2.04$ e 1.5 u.a., $E_{gap}=5.7$ e 5.9 eV, e $\gamma=0.8$ u.a., para LaScO_3 e HfO_2 , respectivamente. Observa-se que os resultados experimentais tanto para o filme de LaScO_3 quanto para o filme de HfO_2 apresentam discrepâncias quando comparado com os dois modelos dielétricos.

O código SEICS simula as trajetórias dos constituintes moleculares dentro do alvo. O código incorpora as forças de freamento sobre cada fragmento, assim como o *straggling* de energia. Estas forças são calculadas usando o formalismo dielétrico e o modelo MELF-GOS (*Mermin Energy Loss Function - Generalized Oscillator Strengths*) [82, 116] para levar em conta a resposta eletrônica do alvo. As forças de *wake* entre os fragmentos, que são as maiores responsáveis pelo efeito de proximidade na perda de energia, são também implementadas neste código usando o formalismo dielétrico. Este modelo faz uso de uma combinação linear de funções dielétricas do tipo Mermin para reproduzir as características do meio eletrônico do material alvo, a partir da ELF experimental. O programa também inclui a repulsão coulombiana entre os fragmentos e o espalhamento múltiplo com os núcleos do alvo. Considera também as trocas e frações de carga dos projéteis, calculando as trajetórias livres entre sucessivos eventos de perda e captura de elétrons. Este modelo também considera

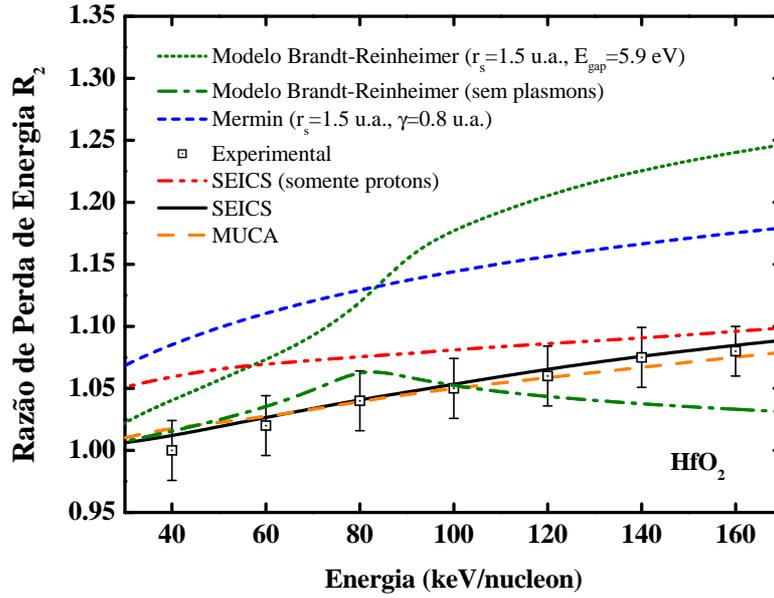


Fig. 4.4: Resultados experimentais da razão de perda de energia R_2 para o filme de HfO_2 como função da energia de incidência dos íons H_2^+ . A linha tracejada azul corresponde ao cálculo do formalismo dielétrico considerando uma função dielétrica do tipo Mermin. A linha preta representa os cálculos obtidos via SEICS. A linha tracejada vermelha corresponde ao cálculo via SEICS considerando apenas fragmentos positivos (prótons). A linha pontilhada verde corresponde aos cálculos considerando o modelo de Brandt-Reinheimer. Todos estes cálculos consideram a contribuição da excitação de plasmons. A linha tracejada verde corresponde ao cálculo no modelo de Brandt-Reinheimer para o caso em que não se considera a excitação de plasmons. A linha tracejada laranja representa os cálculos realizados via MUCA.

as excitações binárias (elétron-buraco) e excitação de plasmons. Para o caso do filme de LaScO_3 verifica-se uma concordância razoável entre simulações e experimentos, sendo que as simulações apresentam resultados levemente superiores para a razão de perda de energia. Aqui foi utilizada uma combinação linear de dez funções dielétricas do tipo Mermin para o ajuste da ELF experimental. Já para o caso do filme de HfO_2 a concordância é excelente. A ELF experimental foi ajustada com o uso de sete funções dielétricas. A característica comum nestes dois casos está no suave incremento e no baixo valor de R_2 , e a principal razão para isso está na complexa estrutura eletrônica destes dois óxidos. Ambos possuem diversas e igualmente importantes energias de excitação (excitação de plasmons, excítons e transições interbandas). Esta característica não permite a observação de uma transição semelhante à observada para o caso do SiO_2 , ou até mesmo para o carbono [26]. Finalmente, uma discussão completa com referência aos cálculos via MUCA para o LaScO_3 e HfO_2 pode ser encontrada na ref. [113].

Em todos os cálculos realizados é necessário considerar o estado de carga dos fragmentos dentro do sólido, pois o efeito de proximidade é reduzido para o caso em que os fragmentos

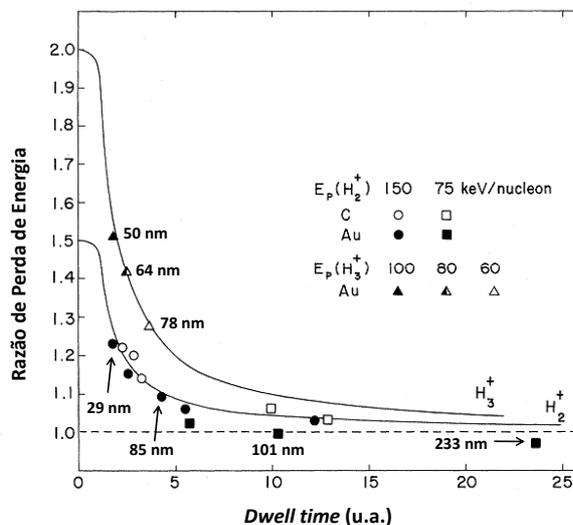


Fig. 4.5: Resultados experimentais para a razão de perda de energia de íons H_2^+ e H_3^+ incidentes em filmes de Au e C obtidos por Brandt et. al. (adaptado de [14]).

tem carga neutra (H^0). O estado de carga de cada fragmento para um dado tempo é calculado usando modelos simples para as seções de choque de perda de elétrons e os valores de equilíbrio das frações de carga são obtidos a partir do software CasP [68]. A inclusão dos estados de carga tem como efeito a redução da razão da perda de energia, principalmente a baixas energias, onde a fração de fragmentos neutros é maior. À critério de exemplo, o gráfico da figura 4.4 apresenta o caso onde tem-se apenas pares H^+-H^+ , implementado nas simulações via SEICS.

4.1.3 Au

Conforme já mencionado, a escolha do filme de Au para estudo do efeito de proximidade se deu por motivos de comparação com estudos prévios [14, 65]. No estudo realizado por Brandt e colaboradores nos anos 70, são apresentados valores experimentais da razão de perda de energia de íons moleculares H_2^+ e H_3^+ em filmes de Au e C, para diversas espessuras e energias de incidência (figura 4.5). Pode-se visualizar que os valores da razão de perda de energia são relativamente altos quanto menor a espessura dos alvos. Outra comparação pode ser realizada com o trabalho publicado por Horino [65], que calculou a perda de energia de íons H_2^+ e H_3^+ em filmes de Au de 36 nm, com energia de incidência de 500 keV/nucleon. Os valores por ele obtidos foram $R_2 = 1.06$ e $R_3 = 1.22$, significativamente menores aos obtidos por Brandt e comparáveis aos obtidos neste trabalho.

As medidas, neste trabalho, foram realizadas com feixes de H^+ , H_2^+ e H_3^+ cobrindo uma região de energia entre 80-200 keV/nucleon para íons H^+ e H_2^+ , e entre 80-140 keV/nucleon para íons H_3^+ . No gráfico da figura 4.6 estão apresentados os resultados experimentais para a razão de perda de energia obtidos para o Au na incidência de íons H_2^+ e H_3^+ , em comparação

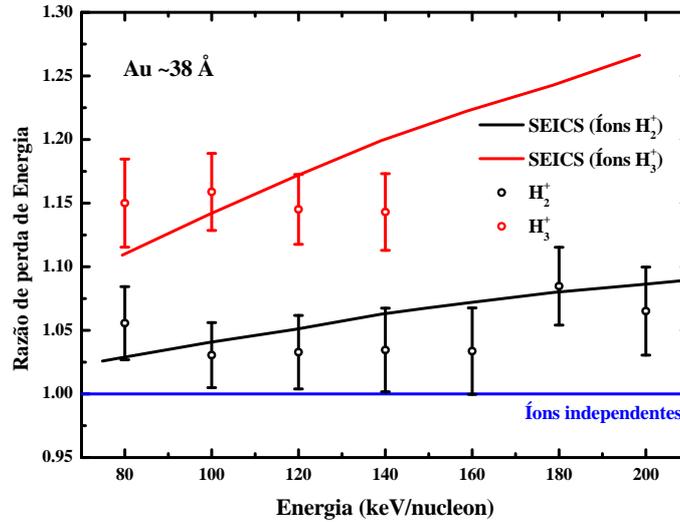


Fig. 4.6: Resultados experimentais para a razão de perda de energia de íons H_2^+ e H_3^+ incidentes em um filme de Au ($\cong 38 \text{ \AA}$).

com cálculos teóricos realizados via SEICS. Pode-se verificar uma boa concordância entre os resultados experimentais e os cálculos teóricos para o caso de íons H_2^+ , enquanto que para o caso de íons H_3^+ a concordância não é tão boa.

O aspecto importante a ser observado aqui é aquele que advém da comparação dos resultados experimentais com o trabalho publicado por Brandt e colaboradores. Nos gráficos das figuras 4.7 e 4.8 podem ser visualizadas compilações dos resultados experimentais para R_2 e R_3 , respectivamente, como função da espessura dos alvos. Para objetivo de comparação, os valores experimentais obtidos neste trabalho são apresentados na forma de um valor médio sobre todo o intervalo de energia analisado. Os valores experimentais obtidos neste trabalho diferem enormemente daqueles previamente publicados por Brandt e colaboradores, mas são compatíveis com aqueles obtidos por Horino. Na próxima seção estas diferenças, bem como um comparativo com os resultados obtidos para os óxidos, serão discutidas em termos da estrutura eletrônica destes materiais.

4.1.4 $Si_3^{15}N_4$

A análise do filme de $Si_3^{15}N_4$ foi realizada via NRP. Neste tipo de análise pode-se obter a informação do efeito de proximidade pela comparação das curvas de excitação obtidas pela incidência de íons H^+ , H_2^+ e H_3^+ (figura 3.10). Curvas de excitação foram obtidas para três diferentes ângulos de incidência: 20° e 60° para íons H^+ e H_2^+ , e 48° para íons H^+ , H_2^+ e H_3^+ . A energia de incidência dos íons corresponde a 429 keV/nucleon , sendo esta a energia correspondente à reação $^{15}N(p,\alpha\gamma)^{12}C$. Os resultados experimentais foram obtidos a partir dos ajustes das curvas de excitação com o auxílio de um software desenvolvido para este fim, já descrito no capítulo 3. O gráfico da figura 4.9 apresenta um exemplo de ajuste das curvas experimentais realizado para o caso de incidência dos íons H^+ e H_2^+ (a partir do

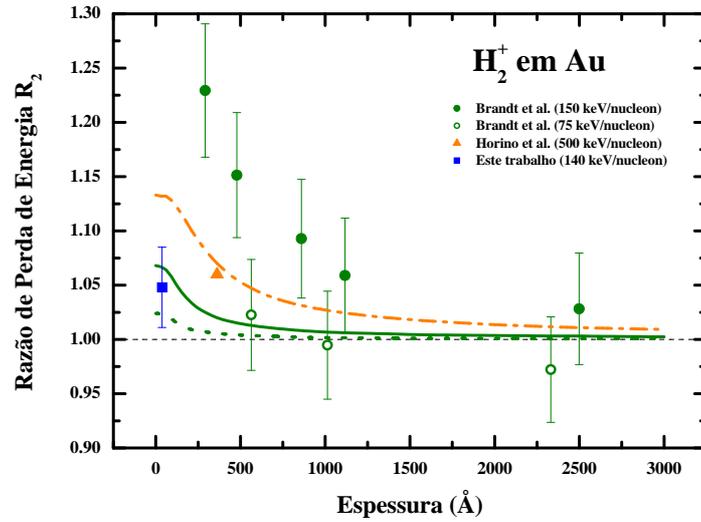


Fig. 4.7: Resultados experimentais para a razão de perda de energia de íons H_2^+ como função da espessura dos alvos. Círculos cheios e vazados: Brandt e colaboradores [14] para 150 e 75 keV/nucleon, respectivamente; triângulo: Horino e colaboradores [65] para 500 keV/nucleon; quadrado: este trabalho, para 140 keV/nucleon. Linhas verde cheia, verde pontilhada e laranja representam os cálculos baseados no formalismo dielétrico para 150, 75 e 500 keV/nucleon respectivamente.

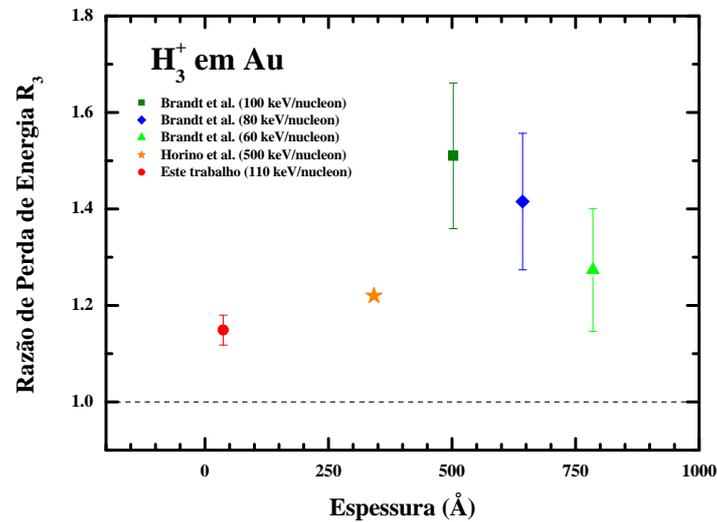


Fig. 4.8: Resultados experimentais para a razão de perda de energia de íons H_3^+ como função da espessura dos alvos. Quadrado, diamante e triângulo: Brandt e colaboradores [14] para 100, 80 e 60 keV/nucleon, respectivamente; estrela: Horino e colaboradores [65] para 500 keV/nucleon; círculo: este trabalho, para 110 keV/nucleon.

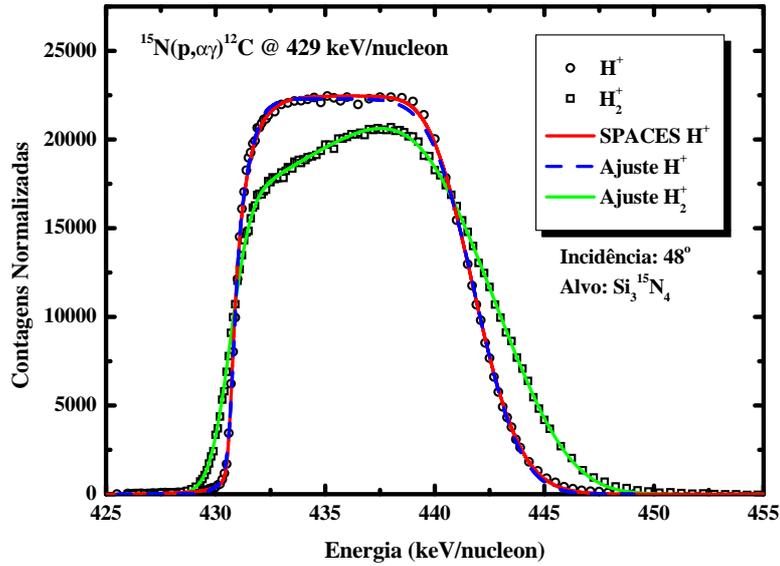


Fig. 4.9: *Curvas de excitação normalizadas como função da energia/nucleon, para íons H^+ e H_2^+ . O ângulo de incidência é 48° . As curvas de excitação são apresentadas com os melhores ajustes obtidos via SPACES e o software desenvolvido para as análises.*

software desenvolvido), bem como para a curva de excitação obtida para a íons H^+ (a partir do software SPACES [107] e do software desenvolvido), para incidência a 48° (as curvas de excitação para as demais incidências são apresentadas no apêndice E).

Os valores obtidos para o efeito de proximidade são $R_2 = 1.22 \pm 0.02$ e $\lambda = 279 \pm 22$ Å (λ é o comprimento característico de correlação entre os fragmentos). O resultado obtido para R_2 mostra um aumento significativo na perda de energia ($> 20\%$) devido aos efeitos de interferência entre os fragmentos depois da dissociação da molécula de H_2^+ . Este significativo aumento é típico para materiais de estrutura eletrônica simples, tal como o SiO_2 . Para o caso de íons H_3^+ os resultados experimentais obtidos são $R_3 = 1.5 \pm 0.1$, e $\lambda = 240 \pm 60$ Å. Os resultados experimentais para os íons H_2^+ são compatíveis com resultados teóricos obtidos por simulações tipo Monte Carlo [32], adaptadas ao caso do Si_3N_4 , sendo estes $R_2=1.21$ e $\lambda = 255$ Å. Já para o caso dos íons H_3^+ , os valores obtidos através das simulações são $R_3=1.56$ e $\lambda = 170$ Å, sendo o valor calculado para λ ligeiramente inferior à incerteza obtida experimentalmente.

4.1.5 Al_2O_3

À semelhança do filme de $Si_3^{15}N_4$, a análise do filme de Al_2O_3 também foi realizada via NRP. As curvas de excitação foram obtidas para três diferentes ângulos de incidência dos íons, sendo 20° , 48° e 60° para íons H^+ e H_2^+ . A energia de incidência dos íons corresponde a 992 keV/nucleon, sendo esta a energia correspondente à reação $^{27}Al(p,\gamma)^{28}Si$. O procedimento de ajuste das curvas experimentais é o mesmo realizado para o filme de $Si_3^{15}N_4$. O

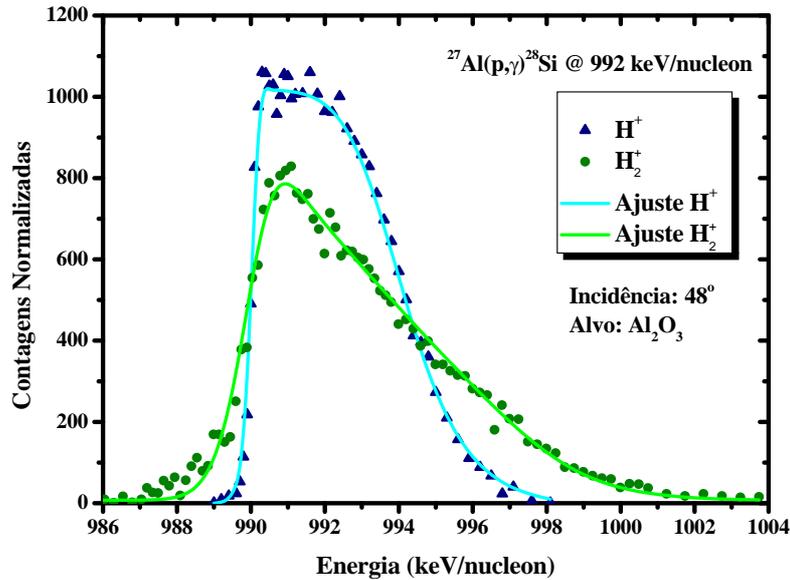


Fig. 4.10: *Curvas de excitação normalizadas como função da energia/nucleon, para íons H^+ e H_2^+ . O ângulo de incidência é 48° . As curvas de excitação são apresentadas com os melhores ajustes obtidos via o software desenvolvido para as análises.*

gráfico da figura 4.10 apresenta um exemplo de ajuste das curvas experimentais realizado para o caso de incidência à 48° dos íons H^+ e H_2^+ , a partir do software desenvolvido para este fim (as curvas de excitação para as demais incidências são apresentadas no apêndice E). Observa-se que a curva de excitação obtida para este filme apresenta uma diferença muito mais acentuada em relação ao mesmo caso para o filme de $Si_3^{15}N_4$, na comparação com a curva obtida para íons H^+ . Um dos aspectos que promove essa diferença mais significativa é o efeito dos estados vibracionais das moléculas de H_2^+ , pois, para energias de incidência mais elevadas, a dispersão em energia dos fragmentos promotores das reações nucleares será maior. Outro aspecto está relacionado à espessura do filme de Al_2O_3 (que é aproximadamente a metade do $Si_3^{15}N_4$), pois, neste caso, a dispersão em energia para o caso molecular não permite que a curva de excitação obtida para íons H_2^+ atinja o platô da curva obtida para íons H^+ .

Os valores obtidos para o efeito de proximidade são $R_2 = 1.23 \pm 0.02$ e $\lambda = 370 \pm 20 \text{ \AA}$. O resultado obtido para R_2 mostra um aumento significativo na perda de energia ($> 20\%$) devido aos efeitos de interferência entre os fragmentos depois da dissociação da molécula de H_2^+ . Da mesma forma, este resultado é compatível com o observado para materiais com estrutura eletrônica simples.

4.2 Efeito de proximidade e perda de energia: discussão

A partir de uma visão geral dos resultados obtidos para a razão de perda de energia para os diferentes materiais, em experimentos de retroespalhamento, nota-se que apenas o SiO_2 apresenta uma forte transição de um regime negativo para um positivo na perda de energia de íons moleculares, e esta transição está próxima do valor em energia que corresponde ao limiar da contribuição da excitação de plasmons na perda de energia. Os demais óxidos e o Au não apresentam este comportamento, e também apresentam valores próximos da unidade para o caso de íons H_2^+ . Considerando que o efeito de proximidade ocorre devido a interação dos fragmentos moleculares com o meio eletrônico dos alvos, podemos encontrar nas características do meio eletrônico uma explicação para tal observação.

Podemos obter informação acerca da estrutura eletrônica destes materiais a partir de medidas ópticas e de EELS (*Electron Energy Loss Spectrometry*), e esta informação é levada em conta nos modelos dielétricos. Sendo que a ELF é obtida no limite óptico ($k \rightarrow 0$, ou seja, praticamente não há transferência de momentum na interação fóton/elétron), a informação contida em um espectro EELS deve ser adaptada a este caso, pois aqui tem-se transferência de momentum na interação elétron/elétron. Dentre os materiais analisados via MEIS, o SiO_2 é o que apresenta a estrutura eletrônica mais simples (a ELF apresenta uma única frequência dominante no espectro) [117], como pode ser observado na figura 4.11. Situação contrária ocorre para o HfO_2 [118] e o Au [119], cujas ELF's também são apresentadas no gráfico da figura 4.11. A ELF do óxido LaScO_3 [120] não é mostrada neste gráfico, mas apresenta estrutura de complexidade semelhante ao HfO_2 . Como pode ser observado nos espectros de medidas ópticas destes materiais, há uma série de picos associados à diferentes frequências, todas de relativa importância (associados à plasmons, excitons, transições interbandas). Ou seja, HfO_2 , LaScO_3 e Au apresentam uma estrutura eletrônica muito mais complexa do que o SiO_2 e com energias de excitação muito maiores, que implicam em colisões mais próximas. Para o caso dos materiais que apresentam uma estrutura mais complexa, é necessário fazer uso de uma combinação linear de funções dielétricas para descrever as características do meio eletrônico. Os resultados obtidos para o alvo de Au são também comparados com resultados experimentais obtidos por outros autores. Particularmente desperta interesse a comparação com os resultados obtidos por Brandt e colaboradores [14], que observaram efeitos de interferência significativamente altos para íons H_2^+ e H_3^+ , resultados estes que não são corroborados pelo presente trabalho.

Para o caso dos resultados obtidos via NRP, o valor obtido para a razão de perda de energia é aquele correspondente à $R_n(x = 0)$, e em energias superiores à esperada para a transição em R_n onde plasmons começam a tomar parte no processo de perda de energia. Desta forma, não podemos inferir se existe ou não uma transição na razão de perda de energia semelhante ao que foi observado para o SiO_2 , mas apenas afirmar que os valores são compatíveis em magnitude com os esperados para materiais de estrutura eletrônica simples. Os resultados experimentais obtidos para R_2 e R_3 , considerando o alvo de $\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$, concordam com àqueles obtidos via simulações. Com relação ao comprimento de correlação λ , o valor obtido para íons H_2^+ é compatível com o obtido via simulações, enquanto que para íons H_3^+ o valor teórico é ligeiramente inferior ao limite da incerteza obtida experimentalmente.

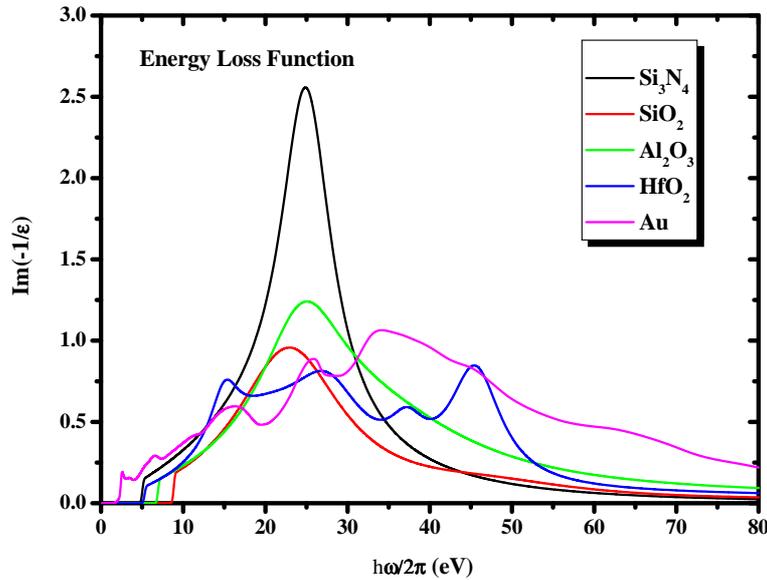


Fig. 4.11: *Energy Loss Function (ELF) dos alvos analisados, obtidas a partir de medições ópticas. SiO₂, Al₂O₃ e Si₃N₄ apresentam estrutura eletrônica simples em comparação com HfO₂ e Au. Ver referências no texto.*

4.3 Explosão Coulombiana: experimentos e cálculos

Nesta seção será discutida a proposta de perfilometria por explosão coulombiana, baseada na comparação entre resultados experimentais e cálculos teóricos. Os resultados experimentais serão apresentados separadamente para cada um dos filmes analisados, e por fim uma discussão comparativa entre os mesmos será realizada, destacando as dependências da explosão coulombiana com a velocidade dos íons e a blindagem do meio eletrônico.

4.3.1 HfO₂

A amostra de HfO₂ utilizada para o estudo de perfilometria por explosão coulombiana corresponde a um filme de $\cong 21$ Å, irradiado por feixes de H⁺ e H₂⁺, com energias de 100, 150 e 200 keV/nucleon, e com incidência de 0°, 40°, 50° e 60° com relação ao eixo normal da amostra. As medidas foram realizadas via MEIS.

No gráfico da figura 4.12 são apresentados os valores experimentais obtidos para a contribuição da explosão coulombiana ao *straggling* de energia, para 3 energias de incidência, como função da distância percorrida pelos fragmentos iônicos sob repulsão. Nestes dados, as incertezas associadas correspondem aos valores obtidos nas diversas sessões de ajuste dos espectros experimentais. Para cada medida, 5 regiões diferentes do espectro 2-D são selecionadas, cada uma correspondendo a um intervalo angular de 4°. Os parâmetros básicos (perda de energia, espessura, *straggling*) são obtidos nos ajustes dos espectros experimentais dos íons H⁺ e mantidos fixos nos ajustes para os íons H₂⁺, onde os parâmetros variáveis são a resolução em energia (o uso de feixes moleculares promove uma degradação na resolução

em energia), perda de energia na trajetória de entrada dos íons no alvo (os fragmentos estão correlacionados apenas na trajetória de entrada), e a contribuição da explosão coulombiana ao *stragglings* de energia. Neste mesmo gráfico são apresentadas as curvas teóricas da contribuição da explosão coulombiana ao *stragglings* de energia, calculadas a partir das equações 2.2.16 e 2.2.18 considerando um potencial repulsivo puramente coulombiano (curvas cheias) e potencial repulsivo blindado (curvas pontilhadas), para cada uma das energias utilizadas nos experimentos. Os comprimentos de blindagem foram calculados a partir de $\alpha = v/\omega_{pl}$, onde, para o caso do HfO_2 , $\omega_{pl} = 25.7$ eV. Nos cálculos a distância internuclear r_0 entre os prótons da molécula original foi considerada a partir de uma distribuição de distâncias obtidas experimentalmente [90].

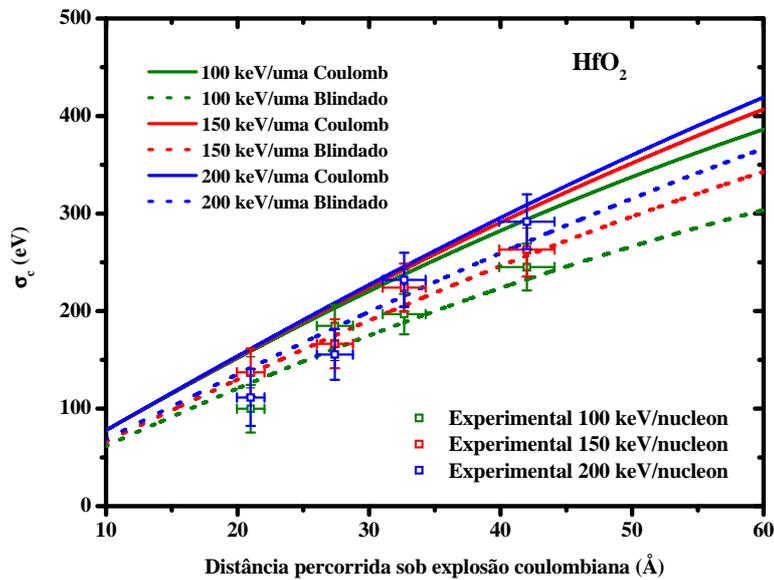


Fig. 4.12: Resultados experimentais e cálculos teóricos para a contribuição da explosão coulombiana para o *stragglings* de energia no filme de HfO_2 . Os resultados experimentais correspondem a três distintas energias de incidência dos íons (100, 150 e 200 keV/nucleon) e quatro ângulos de incidência (0° , 40° , 50° e 60°). Os cálculos teóricos correspondem às três distintas energias, considerando potenciais puramente coulombianos e potenciais blindados ($\omega_{pl} = 25.7$ eV).

A partir dos resultados experimentais, observa-se uma fraca dependência da explosão coulombiana com a energia de incidência dos íons, na faixa de energia analisada. De fato, esta é uma característica dos cálculos teóricos na faixa de espessuras analisada, sendo mais evidente para o caso de um potencial repulsivo puramente coulombiano. Para o caso de um potencial blindado, a dependência com a energia já se mostra um pouco mais evidente, sendo mais expressiva para maiores distâncias percorridas. Em uma primeira análise, podemos assumir que os resultados experimentais são compatíveis com os cálculos considerando um potencial repulsivo blindado, mas temos de levar em conta de que os cálculos dependem fortemente da distribuição inicial de distâncias internucleares r_0 entre os prótons constituintes da molécula original. É comum o uso de distâncias internucleares médias ao invés de

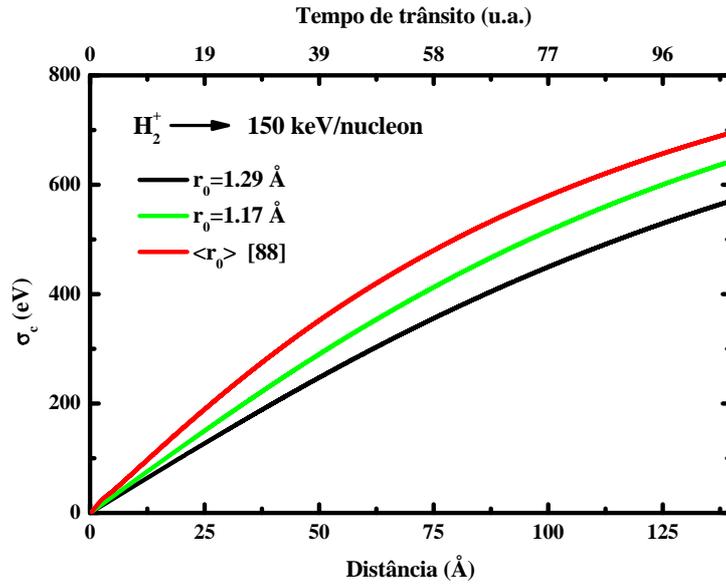


Fig. 4.13: Comparativo da contribuição da explosão coulombiana para o straggling de energia calculado para diferentes distâncias iniciais r_0 entre os fragmentos moleculares, como função da distância percorrida pelos fragmentos na interação com os alvos.

uma distribuição de distâncias, e essas distâncias médias apresentam diferenças significativas. No gráfico da figura 4.13 podemos observar uma comparação do comportamento das curvas σ_c versus distância percorrida sob influência da explosão coulombiana para valores médios de distância internuclear comumente utilizados [14, 121] e a distribuição de distâncias utilizada neste trabalho, retirada de [90], considerando um potencial repulsivo puramente coulombiano. A tendência de diminuição do efeito da explosão coulombiana para distâncias internucleares médias maiores é devido ao fato de que nestes casos a energia potencial armazenada nas moléculas é menor. De qualquer forma, os resultados experimentais apresentam uma boa concordância com os cálculos teóricos, independente da distância média ou distribuição de distâncias utilizada, para o caso de um potencial puramente coulombiano. Já se considerarmos o efeito da blindagem, a tendência é de desacordo para o caso de distâncias médias de r_0 maiores, pois os valores de σ_c calculados a partir de um potencial blindado tendem a reduzir significativamente.

Conforme já mencionado, os ajustes dos espectros de perda de energia requerem o conhecimento de determinados parâmetros, sendo a densidade do material analisado de grande importância, pois a partir dela é que se obtém os valores de perda de energia para um dado íon incidente. Comumente em análises de espectros de perda de energia de íons os valores de densidade utilizados são aqueles do material alvo na forma *bulk*, mas esta pode não ser a densidade do material quando na forma de filmes ultrafinos. A vantagem do método de perfilometria a partir da explosão coulombiana está no fato de que a contribuição da explosão coulombiana ao *straggling* de energia não depende da densidade do material sob análise (para o caso de um potencial repulsivo coulombiano puro), mas somente da distância percorrida

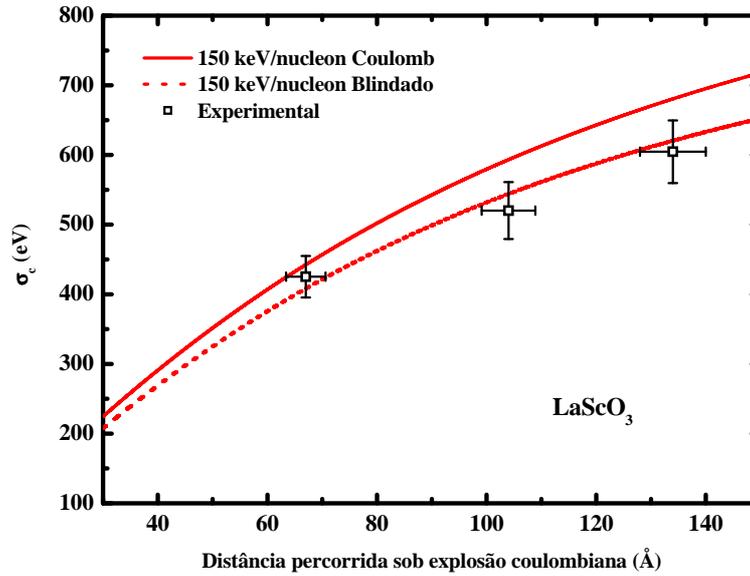


Fig. 4.14: Resultados experimentais e cálculos teóricos para a contribuição da explosão coulombiana para o stragglng de energia no filme de LaScO_3 , para energia de incidência dos íons de 150 keV/nucleon e ângulos de incidência de 0° , 50° e 60° . Para o cálculo do potencial blindado foi utilizado o valor de $\omega_{pl} = 16.2$ eV.

na interação com o mesmo. Isto significa que se analisarmos os espectros experimentais de perda de energia de um dado material, com densidades distintas na obtenção dos valores de perda de energia, observaremos um deslocamento dos resultados experimentais de σ_c no eixo horizontal do gráfico da figura 4.12, uma vez que para uma diminuição/aumento de densidade observa-se um aumento/diminuição das espessuras dos alvos. É neste aspecto que reside a proposta de perfilometria por explosão coulombiana: pode-se determinar a densidade dos alvos sob análise a partir da concordância dos resultados experimentais com os cálculos teóricos.

Verifica-se que, para o caso do HfO_2 , o valor de densidade utilizado ($\rho = 9.7$ g/cm³) para a análise dos espectros experimentais conduz a resultados experimentais satisfatórios na comparação com os cálculos teóricos.

4.3.2 LaScO_3

A amostra de LaScO_3 utilizada para o estudo de perfilometria por explosão coulombiana corresponde a um filme de $\cong 67$ Å, irradiado por feixes de H^+ e H_2^+ , com energia de 150 keV/nucleon, e com incidência de 0° , 50° e 60° com relação ao eixo normal da amostra. As medidas foram realizadas via MEIS. Os resultados experimentais são apresentados no gráfico da figura 4.14, em comparação com os cálculos teóricos.

Dado que para este alvo as medidas foram realizadas apenas para uma energia, não é possível determinar uma dependência dos valores experimentais da explosão coulombiana com a energia de incidência dos íons. À semelhança do que se observou para o alvo de HfO_2 ,

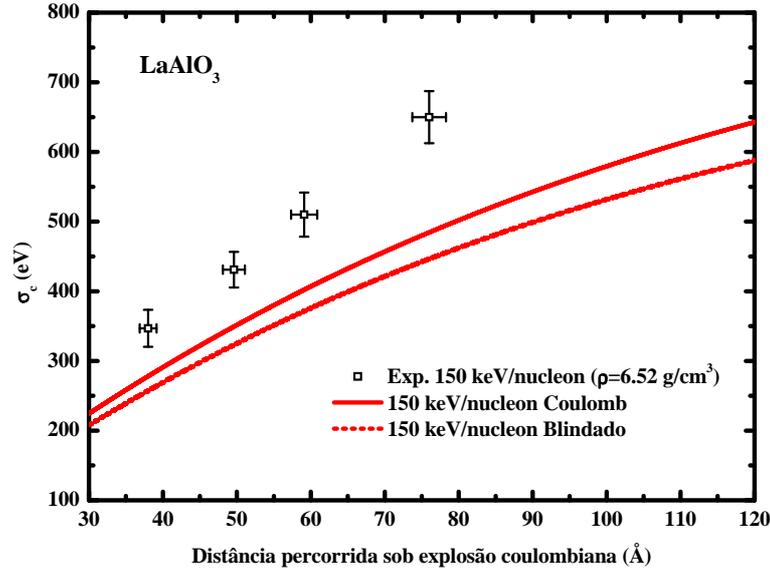


Fig. 4.15: Resultados experimentais e cálculos teóricos para a contribuição da explosão coulombiana para o stragglng de energia no filme de LaAlO_3 , considerando uma densidade de $\rho = 6.52 \text{ g/cm}^3$, para energia de incidência dos íons de 150 keV/nucleon e ângulos de incidência de 0° , 40° , 50° e 60° . Para o cálculo do potencial blindado foi utilizado o valor de $\omega_{pl} = 16.3 \text{ eV}$.

verifica-se uma concordância dos valores experimentais com os cálculos considerando um potencial repulsivo blindado, para um densidade presumida de $\rho = 4.0427 \text{ g/cm}^3$ obtida através de experimentos de XRR (*X-Ray Reflectometry*) fornecida pelo fabricante da amostra [104]. Para este caso, o comprimento de blindagem foi calculado considerando $\omega_{pl} = 16.2 \text{ eV}$.

4.3.3 LaAlO_3

A amostra de LaAlO_3 utilizada para o estudo de perfilometria por explosão coulombiana corresponde a um filme de $\cong 38 \text{ \AA}$ (densidade *bulk* $\rho = 6.52 \text{ g/cm}^3$), irradiado por feixes de H^+ e H_2^+ , com energia de 150 keV/nucleon , e com incidência de 0° , 40° , 50° e 60° com relação ao eixo normal da amostra. As medidas foram realizadas via MEIS, e os resultados experimentais são apresentados no gráfico da figura 4.15.

Para o caso do alvo de LaAlO_3 observa-se uma significativa diferença entre os resultados experimentais e os cálculos teóricos, seja para o caso de um potencial puramente coulombiano ou um potencial blindado. O aspecto mais importante neste caso é o fato de que os valores experimentais são superiores aos valores teóricos. Com base na proposta de perfilometria por explosão coulombiana, esse é um resultado decorrente do uso de um valor de densidade superior ao valor real do alvo sob análise. Conforme já mencionado, se o valor de densidade utilizado nos ajustes dos espectros de perda de energia for reduzido, a distância percorrida pelos fragmentos sob influência da explosão coulombiana (espessura do filme) aumenta, sem aumentar o valor da explosão coulombiana (deslocamento horizontal

dos pontos experimentais no gráfico da figura 4.15). Para os cálculos teóricos o comprimento de blindagem foi determinado considerando $\omega_{pl} = 16.3$ eV.

Podemos então para este caso realizar as sessões de ajustes dos espectros experimentais considerando uma densidade reduzida. Um critério para a escolha da densidade a ser testada pode ser extraído da distância entre os pontos experimentais e as curvas teóricas, no eixo horizontal. Neste caso, assume-se que a perda de energia é constante com a profundidade atravessada pelos fragmentos, uma vez que o filme em questão é ultrafino e, em decorrência disto, a relação densidade/distância é constante. Realizando este procedimento, verifica-se que o ponto experimental correspondente à incidência a 0° está distante 16 \AA da curva teórica calculada com potencial blindado. Ou seja, a espessura deverá ser de 54 \AA para haver concordância com os cálculos teóricos. Em termos de densidade isto representa uma redução de 30%, sendo então o novo valor $\rho = 4.55 \text{ g/cm}^3$. Consideramos então agora esta densidade para os ajustes dos espectros experimentais. O gráfico da figura 4.16 apresenta os resultados experimentais obtidos através dos ajustes dos espectros considerando a nova densidade (e conseqüentemente os novos valores de perda de energia), em comparação com os resultados experimentais da densidade utilizada previamente e com os cálculos teóricos. A variação vertical dos pontos experimentais (valor da explosão coulombiana), na comparação dos resultados experimentais para as duas densidades, é de pequena magnitude e está dentro da incerteza experimental. A invariabilidade da explosão coulombiana neste procedimento demonstra que de fato ela não está relacionada diretamente à densidade do material analisado, mas sim unicamente com tempo de interação com o meio material. Tem-se então um mecanismo de determinação de espessuras absolutas e, conseqüentemente, da densidade do material sob análise. O gráfico da figura 4.17 apresenta os ajustes experimentais dos espectros de perda de energia de íons H^+ e H_2^+ para as duas densidades consideradas.

4.3.4 $Si_3^{15}N_4$

A amostra de $Si_3^{15}N_4$ utilizada para o estudo de perfilometria por explosão coulombiana corresponde a um filme de $\cong 760 \text{ \AA}$, irradiado por feixes de H^+ e H_2^+ , com incidência de 20° , 48° , e 60° com relação ao eixo normal da amostra. Esta amostra foi analisada via NRP, através da reação ressonante $^{15}N(p,\alpha\gamma)^{12}C$ a 429 keV/nucleon ($\Gamma=120 \text{ eV}$). A densidade do Si_3N_4 considerada foi $\rho=3.1 \text{ g/cm}^3$. Por se tratar de uma amostra espessa, o objetivo envolvido nesta análise é o de verificar o comportamento assintótico da contribuição da explosão coulombiana ao *stragglings* de energia para altos tempos de trânsito dos fragmentos moleculares dentro dos filmes. Os resultados experimentais são apresentados no gráfico da figura 4.18, em comparação com os cálculos teóricos considerando ou não a blindagem do meio eletrônico. Para os cálculos com blindagem, foi considerado $\omega_{pl} = 25.2 \text{ eV}$ [123].

Verifica-se uma excelente concordância entre os resultados experimentais e os cálculos teóricos considerando um potencial repulsivo puramente coulombiano, e os resultados experimentais são consistentes com a saturação da contribuição da explosão coulombiana ao *stragglings* de energia. Mas há um aspecto importante a ser destacado neste caso: o efeito do espalhamento múltiplo nuclear. O espalhamento múltiplo exerce influência na explosão coulombiana, uma vez que promove uma variação nas distâncias internucleares dos fragmentos moleculares. Este efeito aparece na forma de uma contribuição extra aos valores da explosão coulombiana, e esta contribuição é mais significativa quanto maior a espessura

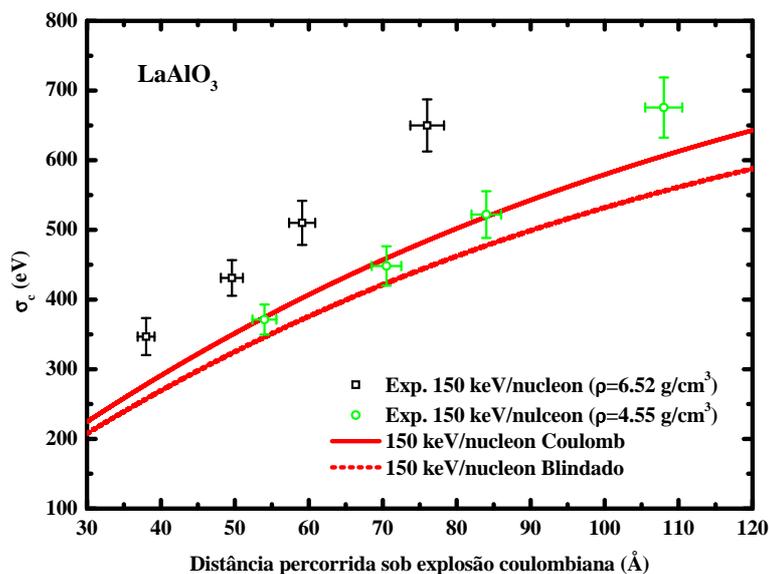


Fig. 4.16: Comparativo entre os resultados experimentais para a contribuição da explosão coulombiana ao stragling de energia obtidos a partir do ajuste dos espectros de perda de energia de íons H_2^+ de 150 keV/nucleon , incidentes em LaAlO_3 , considerando as densidades $\rho = 6.52 \text{ g/cm}^3$ (pontos pretos) e $\rho = 4.55 \text{ g/cm}^3$ (pontos verdes). Verifica-se uma compatibilidade entre resultados experimentais e cálculos teóricos quando a densidade considerada é $\rho = 4.55 \text{ g/cm}^3$.

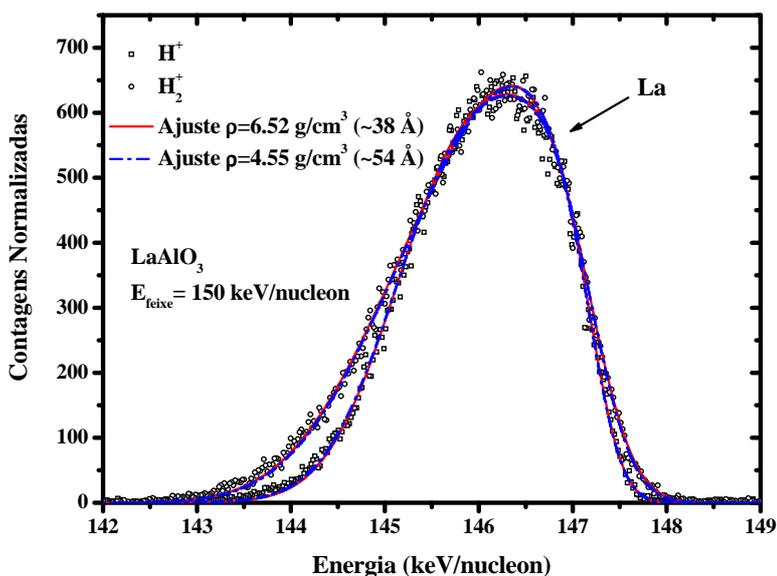


Fig. 4.17: Comparativo entre os ajustes dos espectros de perda de energia de íons H^+ e H_2^+ para as densidades consideradas no alvo de LaAlO_3 .

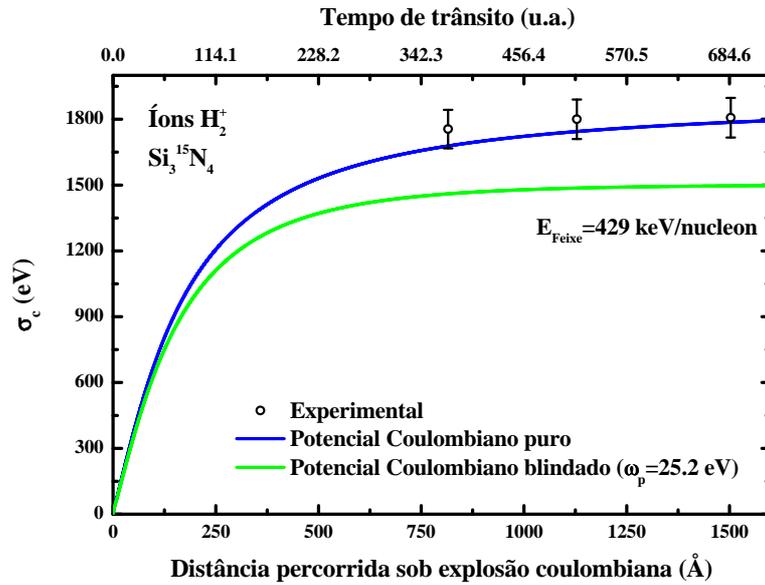


Fig. 4.18: Resultados experimentais e cálculos teóricos para a contribuição da explosão coulombiana para o stragglng de energia no filme de $Si_3^{15}N_4$, como função da distância percorrida pelos fragmentos, para energia de incidência dos íons de 429 keV/nucleon e ângulos de incidência de 20° , 48° e 60° . Para o cálculo do potencial blindado foi utilizado o valor de $\omega_{pl} = 25.2$ eV.

dos alvos sob análise. Em suma, o fato de que os resultados experimentais se mostram compatíveis com um potencial repulsivo coulombiano puro, nesta ordem de espessura, pode ser ocasional, devido à contribuição do espalhamento múltiplo nuclear. De fato espera-se que exista uma influência da blindagem no potencial repulsivo para espessuras dessa magnitude. Outro aspecto importante a ser destacado aqui é o fato de que para as espessuras consideradas neste alvo não podemos inferir sobre densidade e espessura absoluta, pois o grau de liberdade na direção horizontal (espessura) associada aos pontos experimentais é extremamente grande (figura 2.10).

4.3.5 Al_2O_3

A amostra de Al_2O_3 utilizada para o estudo de perfilometria por explosão coulombiana corresponde a um filme de $\cong 345$ Å, irradiado por feixes de H^+ e H_2^+ , com incidência de 20° , 48° , e 60° com relação ao eixo normal da amostra. A densidade do Al_2O_3 considerada foi $\rho = 3.7$ g/cm³. O objetivo envolvido nesta análise é o mesmo da amostra de $Si_3^{15}N_4$, que é verificar o comportamento assintótico da contribuição da explosão coulombiana ao stragglng de energia para altos tempos de trânsito dos fragmentos moleculares dentro dos filmes. Os resultados experimentais são apresentados no gráfico da figura 4.19, em comparação com os cálculos teóricos considerando apenas um potencial coulombiano puro. Observa-se que para a espessura do filme analisado os valores da explosão coulombiana não correspondem propriamente a uma região de saturação, mas mesmo assim não podemos definir diferenças

de densidade do alvo, pois o grau de liberdade dos pontos experimentais no eixo de espessura ainda é grande.

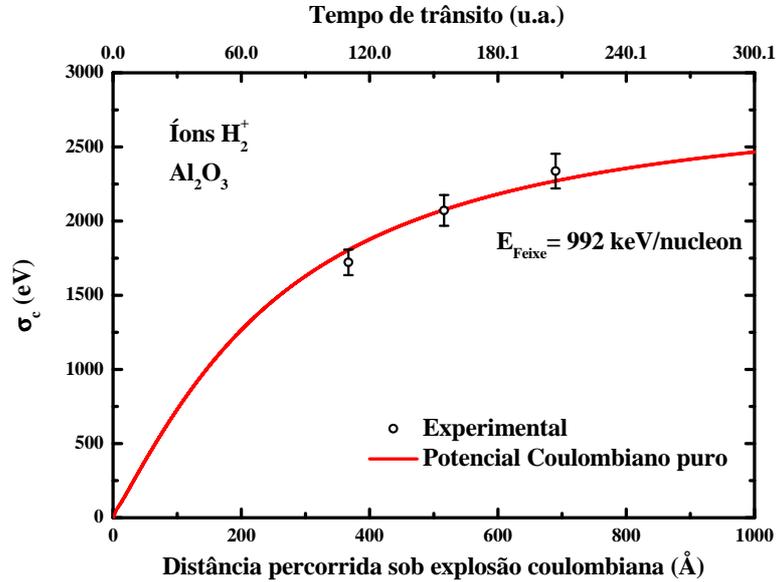


Fig. 4.19: Resultados experimentais e cálculos teóricos para a contribuição da explosão coulombiana para o straggling de energia no filme de Al_2O_3 , como função da distância percorrida pelos fragmentos, para energia de incidência dos íons de 992 keV/nucleon e ângulos de incidência de 20° , 48° e 60° . O potencial de interação considerado é um potencial coulombiano puro.

4.4 Explosão Coulombiana: discussão

A partir dos resultados obtidos para a explosão coulombiana nos diferentes alvos, quanto aos experimentos via retroespalhamento, verifica-se uma boa concordância entre experimento e teoria. Observa-se uma fraca dependência dos resultados experimentais com a energia de incidência dos íons incidentes, para um mesmo alvo na faixa de espessuras aqui estudada, a qual é consistente com o resultado obtido a partir dos cálculos teóricos. Na comparação entre os diferentes alvos, particularmente HfO_2 e LaScO_3 , existe uma tendência de concordância dos resultados experimentais com os cálculos realizados considerando um potencial repulsivo blindado pelo meio eletrônico dos alvos. Por outro lado, se levarmos em conta os resultados obtidos via NRP para os filmes mais espessos, verifica-se uma concordância dos resultados experimentais com os cálculos realizados a partir de um potencial coulombiano puro. Este é um resultado que deve ser levado em conta em uma análise mais geral, pois a diferença entre os cálculos realizados considerando potenciais repulsivos blindado e coulombiano puro é significativa nas espessuras maiores. Por outro lado, o efeito do espalhamento múltiplo nuclear altera a dinâmica da explosão coulombiana, incrementando o seu valor. Então os resultados obtidos para as espessuras maiores podem ter sofrido um

incremento devido ao espalhamento múltiplo nuclear. Mas como já verificado anteriormente, este efeito é muito reduzido quando consideramos alvos extremamente finos, independente de os átomos do alvo possuírem alto Z . Uma conclusão definitiva sobre a dependência ou não da explosão coulombiana com a blindagem do meio eletrônico do alvo não é obtida até o presente momento.

Para o caso do alvo de LaAlO_3 um primeiro resultado obtido pelos ajustes dos espectros de perda de energia mostra uma discrepância significativa quando comparado com os cálculos teóricos. Neste caso, os ajustes dos espectros experimentais foram realizados considerando uma particular densidade para o alvo, correspondente àquela comumente associada a este material na forma *bulk*. Do fato de que a explosão coulombiana não depende da densidade do material sob análise, mas sim do tempo de permanência dos íons interagindo com os alvos, novos ajustes dos espectros experimentais são realizados considerando uma densidade compatível com os resultados obtidos através dos cálculos teóricos. Este procedimento adequa a relação espessura/perda de energia com os resultados teóricos. Considerando este procedimento juntamente com o fato da invariância da explosão coulombiana com a densidade, pôde-se determinar a espessura absoluta do alvo sob análise, ou, de certa forma, a densidade correta do alvo. Para este caso consideramos como referência o cálculo com potencial coulombiano puro, uma vez que ainda não foi possível determinar a dependência ou não com a blindagem do meio eletrônico do alvo.

De uma forma geral, os resultados obtidos para a proposta de perfilometria absoluta por explosão coulombiana mostram a potencialidade deste procedimento para a determinação de espessuras absolutas e, conseqüentemente, densidade de filmes ultrafinos.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho investigamos a interação de íons moleculares com alvos sólidos focados em dois fenômenos, sendo eles o efeito de proximidade ou vizinhança de íons H_2^+ e H_3^+ , e a explosão coulombiana de íons H_2^+ , com objetivos distintos: estudar os mecanismos de perda de energia eletrônica de íons moleculares na interação com alvos sólidos através do efeito de proximidade, com ênfase nas excitações coerentes promovidas pelos fragmentos moleculares no meio eletrônico; e o desenvolvimento de uma técnica inédita de perfilometria absoluta de filmes ultrafinos baseada no mecanismo de explosão coulombiana de íons H_2^+ .

Com relação ao efeito de proximidade, os resultados obtidos apresentam uma diferença significativa na comparação entre os diferentes alvos. O intervalo de energia de incidência dos íons analisado nos experimentos de retroespalhamento engloba a região onde a excitação de plasmons começa a tomar parte no mecanismo de perda de energia. Para o caso do SiO_2 , a região de energia entre 70 e 100 keV/nucleon é caracterizada por um aumento significativo na razão de perda de energia de íons H_2^+ e H_3^+ , destacando o fato que, nesta região, ocorre uma transição de um regime de interferência destrutiva para um regime de interferência construtiva. Pela comparação dos resultados experimentais com os cálculos teóricos baseados no formalismo dielétrico de Lindhard, temos o indicativo de que este aumento abrupto é devido a uma forte contribuição da excitação de plasmons no processo de perda de energia. Na região de baixas energias ($E < 70$ keV) os resultados experimentais e os cálculos via formalismo dielétrico não são compatíveis, enquanto que para mais altas energias ($E > 100$ keV) o modelo teórico mostra-se em melhor acordo com os resultados experimentais. De fato, os resultados discrepantes à baixas energias devem estar relacionados à efeitos não-lineares, associados à blindagem dos prótons na interação com o meio eletrônico e a processos de espalhamento. Para o caso dos alvos de HfO_2 e $LaScO_3$, considerando íons H_2^+ , o comportamento observado nos resultados experimentais é substancialmente diferente do observado para o alvo de SiO_2 . Ao contrário deste, os resultados experimentais indicam que o efeito de proximidade não é tão significativo no processo de perda de energia dos fragmentos iônicos formados na dissociação dos íons moleculares H_2^+ . Esse resultado é uma consequência direta das propriedades eletrônicas destes dois sistemas. Ao contrário do que é observado na ELF do SiO_2 (que apresenta uma única frequência dominante no espectro), HfO_2 e $LaScO_3$ apresentam uma série de picos associados à diferentes frequências, todas de relativa importância (associados à plasmons, excitons, transições interbandas). Ou seja, HfO_2 e $LaScO_3$ apresentam uma estrutura eletrônica muito mais complexa do que o SiO_2 e com energias de excitação muito maiores, que implicam em colisões mais próximas. Esta característica exclui a possibilidade de observar uma alteração significativa na razão de

perda de energia associada às *colisões distantes*. Este quadro também é observado para o alvo de Au, onde o efeito de proximidade é reduzido e não se observa estrutura na razão de perda de energia, associada à contribuição das excitações coerentes na perda de energia. De fato, o Au apresenta estrutura eletrônica tão complexa quanto os alvos de HfO₂ e LaScO₃. Além disso, os resultados obtidos para o alvo de Au são comparados com resultados experimentais obtidos por outros autores. Particularmente desperta interesse a comparação com os resultados obtidos por Brandt e colaboradores, que observaram efeitos de interferência significativamente altos para íons H₂⁺ e H₃⁺, resultados estes não corroborados pelo presente trabalho. Apesar disso, não há questionamento quanto à importância dos experimentos pioneiros realizados por Brandt e colaboradores.

Ainda para o caso do estudo do efeito de proximidade na interação de íons moleculares H₂⁺ e H₃⁺, experimentos envolvendo NRP foram realizados em alvos de Si₃N₄ e Al₂O₃. Este tipo de experimento, realizado em alvos grossos, permite obter uma informação completa da dinâmica de transição do um estado de correlação entre os fragmentos moleculares, para um quadro de fragmentos totalmente independentes. Nestes experimentos, o valor assintótico (para espessura $x = 0$) da razão de perda de energia, e a correspondente distância característica de correlação λ no movimento dos fragmentos formados após a dissociação das moléculas, foram determinados a partir das curvas de excitação. Devido ao fato de que este tipo de experimento só pode ser realizado em energias de incidência específicas para as respectivas reações nucleares envolvidas, não podemos realizar um estudo sistemático como aquele dos experimentos de retroespalhamento, com o intuito de observar um limiar de excitação de plasmons. De qualquer forma, os valores assintóticos obtidos para estes alvos (associado com as distâncias características) nos dá um indicativo de elevado efeito de interferência na razão de perda de energia, compatível com o esperado para materiais de estrutura eletrônica simples (uma única frequência dominante na ELF, a qual é o caso destes alvos). Os resultados experimentais de R_n e λ obtidos para a incidência de íons H₂⁺ e H₃⁺ no alvo de Si₃N₄ foram comparados com resultados teóricos obtidos em simulações Monte Carlo. Para o caso de íons H₂⁺ os resultados experimentais concordam com os valores teóricos, enquanto que para íons H₃⁺ os resultados são discrepantes.

Em suma, conclui-se que a observação do limiar da contribuição da excitação de plasmons na razão de perda de energia eletrônica está associada à filmes finos de materiais que apresentam estrutura eletrônica simples.

Também estudamos o efeito da explosão coulombiana de íons moleculares H₂⁺. Em experimentos via NRP foram utilizados alvos grossos (centenas de Å) de Si₃N₄ e Al₂O₃, e nestes casos observou-se nos resultados experimentais uma tendência de saturação da contribuição da explosão coulombiana ao *straggling* de energia, que são compatíveis com a tendência de saturação observada nos cálculos teóricos, para elevados tempos de trânsito dos fragmentos moleculares no alvo. Estes resultados demonstram que uma tentativa de perfilometria via explosão coulombiana para alvos com centenas de Å não é razoável, uma vez que as incertezas (mesmo reduzidas) na contribuição da explosão coulombiana ao *straggling* de energia conduzem à incertezas de grande magnitude na espessura dos alvos. Soma-se a isto o fato de que os efeitos da blindagem no potencial repulsivo são mais significativos para tempos maiores de trânsito dos fragmentos moleculares dentro dos filmes. Para os experimentos realizados via retroespalhamento, os alvos analisados compreendem filmes de espessura < 100 Å. Nestes experimentos, os alvos de HfO₂ e LaScO₃ apresentaram resul-

tados experimentais para a contribuição da explosão coulombiana ao *straggling* de energia compatíveis com os valores de densidade destes materiais na forma *bulk*, enquanto que para o alvo de LaAlO_3 os resultados experimentais baseados na densidade do material *bulk* divergiram daqueles previstos, indicando que a densidade do alvo utilizada nas análises é superior ao valor real. Neste caso foi realizada uma readaptação dos ajustes experimentais na relação espessura/perda de energia, resultando assim em uma compatibilidade entre experimento e cálculos teóricos, e tendo como consequência a obtenção de uma nova densidade para o alvo. Diferenças de densidade para um mesmo material quando na forma *bulk* ou em filmes ultrafinos são esperadas, pelo fato de que os processos de crescimento de filmes ultrafinos podem acabar gerando estruturas porosas, não compactas ou não uniformes. Para o caso de filmes de espessura na ordem de dezenas de Å, a proposta de perfilometria por explosão coulombiana, baseada nos resultados experimentais, mostra-se promissora dado que as incertezas associadas aos resultados experimentais de σ_c conduzem à incertezas reduzidas na espessura dos alvos sob análise. Além disso, os efeitos de blindagem no potencial repulsivo apresentam uma magnitude significativamente menor na comparação com um potencial repulsivo coulombiano puro, para espessuras menores, frente ao observado para espessuras maiores. Embora ainda o papel da blindagem do meio eletrônico e do espalhamento múltiplo nuclear na explosão coulombiana deva ser melhor esclarecido, apresenta-se aqui a potencialidade desta técnica na determinação de espessuras absolutas de alvos ultrafinos.

Apêndice A

Unidades Atômicas

O sistema de unidades atômicas (u.a.) é muito conveniente para simplificar as equações onde algumas constantes aparecem com frequência, sendo elas a massa do elétron, a carga do elétron e a constante de Plank. Neste sistema todas estas constantes são tomadas como 1. A tabela A.1 apresenta a definição das unidades atômicas e suas magnitudes.

Tab. A.1: *Unidades Atômicas*

1 u.a. de massa (massa do elétron)	m	9.11×10^{-31} kg
1 u.a. de carga (carga do elétron)	e	1.6×10^{-19} C
1 u.a. de energia	$Hartree = me^4/\hbar^2$ $= 27.21$ eV	4.36×10^{-18} J
1 u.a. de distância (Raio de Bohr)	$a_0 = \hbar^2/me^2 = 0.529$ Å	5.29×10^{-11} m
1 u.a de velocidade	e^2/\hbar	2.19×10^6 m/s
1 u.a. de tempo	\hbar^3/me^4	2.42×10^{-17} s

Para o caso de um íon de massa M (em u), a relação entre velocidade (em u.a.) e energia cinética (em keV) é dada por

$$E(keV) = 25Mv^2(u.a.). \quad (A.0.1)$$

Apêndice B

Formalismo Dielétrico e Efeito de Proximidade

Seja um aglomerado de N cargas $Z_i e$, movendo-se com velocidade não relativística \vec{v} em um meio material com constante dielétrica longitudinal $\epsilon(\vec{k}, \omega)$. A densidade de carga pode ser escrita como

$$\rho_{ext}(\vec{r}, t) = \sum_i Z_i e \delta(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{v}t), \quad (\text{B.0.1})$$

onde \vec{r}_i são as posições das cargas correspondentes a $t = 0$, que no espaço de Fourier é dada por

$$\rho_{ext}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{(2\pi)^4} \sum_i Z_i e \int dt \int d^3 r \delta(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{v}t) e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r}_i - \omega t)}. \quad (\text{B.0.2})$$

Resolvendo:

$$\rho_{ext}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_i Z_i e e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r}_i)} \delta(\omega - \vec{k} \cdot \vec{v}). \quad (\text{B.0.3})$$

Para o campo elétrico gerado pelo aglomerado, no espaço de Fourier, tem-se

$$\vec{E}(\vec{k}, \omega) = \frac{-4\pi i \vec{k}}{k^2} \frac{\rho_{ext}(\vec{k}, \omega)}{\epsilon(\vec{k}, \omega)}. \quad (\text{B.0.4})$$

Substituindo B.0.3:

$$\vec{E}(\vec{k}, \omega) = \frac{-2i \vec{k}}{k^2} \frac{1}{(2\pi)^2} \sum_i Z_i e e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r}_i)} \delta(\omega - \vec{k} \cdot \vec{v}) \frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \omega)}. \quad (\text{B.0.5})$$

Voltando ao espaço real, obtêm-se

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{-1}{(2\pi)^2} \sum_i Z_i e \int d^3 k \frac{2i \vec{k}}{k^2} \frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \int d\omega \delta(\omega - \vec{k} \cdot \vec{v}) e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r}_i)} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (\text{B.0.6})$$

que resulta em

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{-1}{(2\pi)^2} \sum_i Z_i e \int d^3 k \frac{2i \vec{k}}{k^2} \frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} e^{i\vec{k}(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{v}t)}. \quad (\text{B.0.7})$$

Nesta expressão, os campos devido às cargas externas e os campos devido à polarização induzida no meio estão somados.

A força agindo na j -ésima partícula é

$$\vec{F}_j = Z_j e \vec{E}(\vec{r}_j + \vec{v}t, t) \quad (\text{B.0.8})$$

$$\vec{F}_j = \frac{-Z_j e}{(2\pi)^2} \sum_i Z_i e \int d^3k \frac{2i\vec{k}}{k^2} \frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ji}}, \quad (\text{B.0.9})$$

onde

$$\vec{r}_{ji} = \vec{r}_j - \vec{r}_i. \quad (\text{B.0.10})$$

Da condição $\epsilon(-\vec{k}, -\omega) = \epsilon^*(\vec{k}, \omega)$,

$$i \left(\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ji}} = - \left[\text{Re} \left(\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ji}) + \text{Im} \left(\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ji}) \right]. \quad (\text{B.0.11})$$

Substituindo B.0.11 em B.0.9, têm-se

$$\vec{F}_j = \frac{Z_j e}{(2\pi)^2} \sum_i Z_i e \int d^3k \frac{2\vec{k}}{k^2} \left[\text{Im} \left(\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ji}) + \text{Re} \left(\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ji}) \right]. \quad (\text{B.0.12})$$

A perda de energia, por unidade de tempo, do aglomerado de cargas pode ser calculada a partir de

$$\frac{dW}{dt} = - \sum_j \vec{v} \cdot \vec{F}_j \quad (\text{B.0.13})$$

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dt} &= - \sum_j Z_j e \sum_i Z_i e \frac{1}{2\pi^2} \\ &\times \int d^3k \frac{\vec{k} \cdot \vec{v}}{k^2} \left[\text{Im} \left(\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ji}) + \text{Re} \left(\frac{1}{\epsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ji}) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.0.14})$$

Na equação B.0.14 podemos comparar a força que a carga i exerce sobre a carga j e a força que esta exerce sobre a primeira. As forças mútuas agindo através do termo em $\text{Re}[1/\epsilon]$ são opostas, e se cancelam na soma das forças agindo nas cargas. Por outro lado, as forças agindo através do termo $\text{Im}[1/\epsilon]$ são dissipativas. Então

$$\frac{dW}{dt} = \frac{e^2}{2\pi^2} \int d^3k \frac{\vec{k} \cdot \vec{v}}{k^2} \text{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \left[\sum_i Z_i^2 + \sum_{i \neq j} Z_i Z_j \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}) \right], \quad (\text{B.0.15})$$

onde estão separados os termos com $i = j$, os quais dão a perda de energia das cargas totalmente independentes, e os termos com $i \neq j$, os quais representam efeitos de interferência sobre a perda de energia devido a perturbação simultânea do meio pelas cargas em movimento correlacionado.

Resolvendo B.0.15 para duas cargas Z_1e e Z_2e em movimento correlacionado com velocidade \vec{v} e distância internuclear r_0 , têm-se

$$\frac{dW}{dt} = \frac{e^2}{2\pi^2} \int d^3k \frac{\vec{k} \cdot \vec{v}}{k^2} \text{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \left[(Z_1^2 + Z_2^2) + 2Z_1Z_2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_0) \right]. \quad (\text{B.0.16})$$

Considerando o caso no qual as orientações de \vec{r}_0 estão aleatoriamente distribuídas, obtém-se a perda de energia média $\langle dW/dt \rangle$:

$$\left\langle \frac{dW}{dt} \right\rangle = \frac{2e^2}{\pi v} \int_0^\infty \frac{dk}{k} \int_0^{kv} \omega \text{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \left[(Z_1^2 + Z_2^2) + 2Z_1Z_2 \frac{\sin(kr_0)}{kr_0} \right] d\omega. \quad (\text{B.0.17})$$

Apêndice C

Espectros MEIS: Correções

Os espectros experimentais obtidos em MEIS correspondem a um intervalo angular e a uma faixa de energia, apresentado na forma de um mapa 2-D de acordo com as contagens para cada conjunto ângulo/energia (figura 3.5). Comumente as análises destes espectros requerem a transformação da forma 2-D para um espectro 1-D (contagens *versus* energia) para um determinado ângulo de retroespalhamento dos íons. Esta conversão apresenta um problema relacionado à baixa estatística de contagens quando se considera um único canal de ângulo, pois neste caso a análise dos espectros pode ser difícil de ser realizada. Uma idéia simples para contornar esse problema é a soma de um intervalo angular, a qual proporciona uma boa estatística de contagens e torna a análise dos espectros 1-D fácil de ser realizada. Para proceder com a soma de um intervalo angular, algumas correções nos espectros 2-D precisam ser realizadas previamente, e são elas: correção por fator cinemático K e correção por diferença de caminho.

A correção por fator cinemático é necessária pois a energia dos íons retroespalhados tem relação direta com o ângulo de retroespalhamento. A soma de um intervalo angular sem esta correção promove uma distorção nos espectros 1-D, notadamente na borda de alta energia (correspondente à superfície do alvo), que pode ser interpretada como uma perda de resolução no experimento.

A correção por diferença de caminho é necessária pois íons retroespalhados na mesma profundidade no alvo, mas a diferentes ângulos, atravessam distâncias diferentes no caminho de saída. É esta característica que promove a diferença de largura nos espectros 2-D (figura 3.5).

Para a realização destas correções um software simples foi desenvolvido, e a idéia básica do procedimento de correção adotado pode ser visualizada na figura C.1. Parte-se do princípio de que a espessura do alvo é a mesma para qualquer um dos ângulos de retroespalhamento, ou seja

$$\Delta x_r = \Delta x_\alpha, \quad (\text{C.0.1})$$

onde Δx_r corresponde ao ângulo escolhido como referência (que será a base para a soma do intervalo angular) e Δx_α é o ângulo (ou diversos ângulos) que será corrigido para se tornar compatível com o ângulo de referência. Segue que

$$\Delta x_r = \frac{K^r E_0 - E_d^r}{[S]_r} \quad (\text{C.0.2})$$

e

$$\Delta x_\alpha = \frac{K^\alpha E_0 - E_d^\alpha}{[S]_\alpha}, \quad (\text{C.0.3})$$

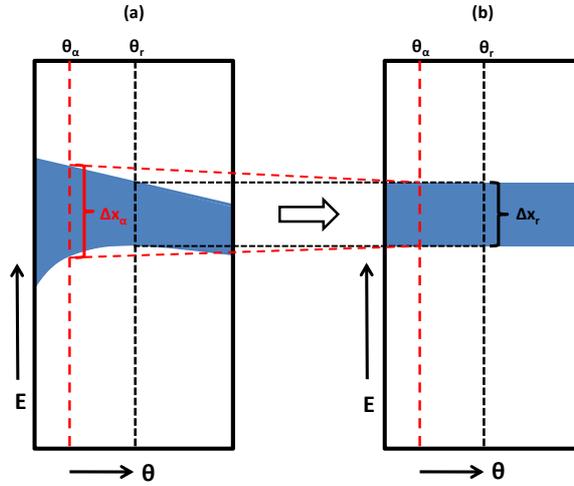


Fig. C.1: Representação esquemática das correções realizadas em espectros MEIS 2-D para a obtenção de espectros 1-D (energia versus contagens).

onde K é o fator cinemático, E_0 é a energia do íon incidente, E_d é a energia detectada (corrigida) e $[S]$ é o fator de perda de energia, que engloba os aspectos geométricos de incidência e retroespalhamento. Os índices α e r correspondem aos ângulos que serão corrigidos e ao ângulo de referência, respectivamente. Temos então que

$$\frac{K^r E_0 - E_d^r}{[S]_r} = \frac{K^\alpha E_0 - E_d^\alpha}{[S]_\alpha}. \quad (\text{C.0.4})$$

Então

$$E_d^r = K^r E_0 - \frac{[S]_r}{[S]_\alpha} (K^\alpha E_0 - E_d^\alpha). \quad (\text{C.0.5})$$

Têm-se agora novos valores de energia E_d^r para o ângulo α , compatíveis com as energias originais do ângulo de referência. Estes novos valores são compatíveis, mas não exatamente iguais àqueles da referência. Para que as contagens associadas aos novos valores E_d^r sejam somadas aos valores de energia da referência, faz-se um cálculo conforme segue:

- Para cada valor E_d^r calculado, encontra-se o intervalo de energia ao qual este se encaixa no intervalo de energia da referência;
- A seguir, o software determina a distância que o valor E_d^r se encontra de cada extremo do intervalo de energia no qual se encaixa na referência;
- Procede com a divisão do número de contagens associado a E_d^r percentualmente à distância dos extremos de energia;
- Soma-se as frações das contagens aos extremos de energia.

Realizado este processo têm-se então o espectro 1-D com uma boa estatística de contagens e a análise procede nos moldes já descritos ao longo do texto.

Apêndice D

Explosão Coulombiana e Distribuição de Perda de Energia

Para os ajustes dos espectros experimentais obtidos pela incidência de íons moleculares H_2^+ , em experimentos via MEIS, é necessário acrescentar a contribuição da explosão coulombiana na função distribuição de perda de energia utilizada nas sessões de ajuste dos espectros. Em experimentos via MEIS, a distribuição de perda de energia mais adequada é dada por [109]

$$F(\Delta E) = \frac{a}{2} \exp\left(-\frac{a}{2}(2\Delta E - \sigma^2 a)\right) \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\Delta E - \sigma^2 a}{\sqrt{2}\sigma}\right)\right], \quad (\text{D.0.1})$$

onde σ é a resolução experimental e a quantifica a contribuição do efeito da colisão única. Para o caso de íons moleculares essa distribuição deve conter a contribuição da explosão coulombiana, bem como a distribuição angular na incidência dos íons moleculares H_2^+ . Assim,

$$F_{mol}(\Delta E) = \int_0^\pi \frac{a}{4} \exp\left(-\frac{a}{2}(2(\Delta E + \sqrt{3}\sigma_c \cos \theta) - \sigma^2 a)\right) \times \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\Delta E + \sqrt{3}\sigma_c \cos \theta - \sigma^2 a}{\sqrt{2}\sigma}\right)\right] \sin \theta d\theta, \quad (\text{D.0.2})$$

onde σ_c é a contribuição da explosão coulombiana ao *straggling* de energia. Esta expressão é então resolvida analiticamente e agregada ao software de ajuste dos espectros experimentais, sendo

$$F_{mol}(\Delta E) = \frac{1}{2\sqrt{3}\sigma_c} \left\{ \exp\left(\frac{a^2\sigma^2}{2} + \sqrt{3}\sigma_c - \Delta E\right) \left[\operatorname{erf}\left(\frac{-a\sigma^2 - \sqrt{3}\sigma_c + \Delta E}{\sqrt{2}\sigma}\right) + 1 \right] \right\} - \frac{1}{2\sqrt{3}\sigma_c} \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{3}\Delta E - 3\sigma_c}{\sqrt{6}\sigma}\right) + \frac{1}{2\sqrt{3}\sigma_c} \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{3}\Delta E - 3\sigma_c}{\sqrt{6}\sigma}\right) - \frac{1}{2\sqrt{3}\sigma_c} \left\{ \exp\left(\frac{a^2\sigma^2}{2} - \sqrt{3}\sigma_c - \Delta E\right) \left[\operatorname{erf}\left(\frac{-a\sigma^2 + \sqrt{3}\sigma_c + \Delta E}{\sqrt{2}\sigma}\right) + 1 \right] \right\} \quad (\text{D.0.3})$$

Apêndice E

Curvas de Excitação Obtidas via NRP

Neste apêndice são apresentados os demais resultados experimentais obtidos via NRP, para os alvos de $\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$ e Al_2O_3 .

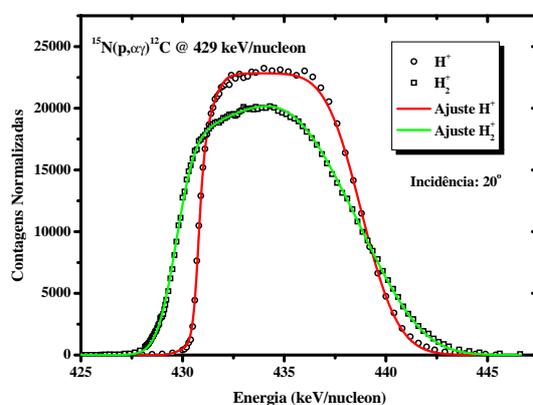


Fig. E.1: Curvas de excitação para íons H^+ e H_2^+ , para incidência à 20° em $\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$.

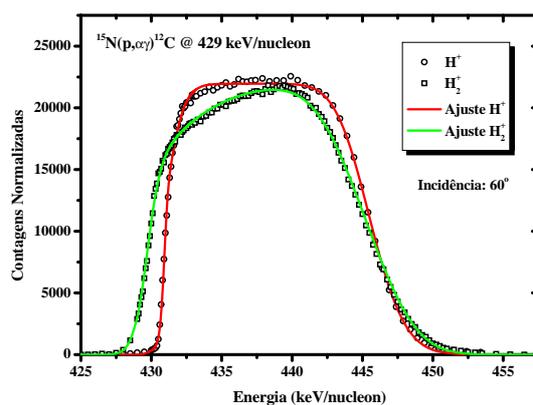


Fig. E.2: Curvas de excitação para íons H^+ e H_2^+ , para incidência à 60° em $\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$.

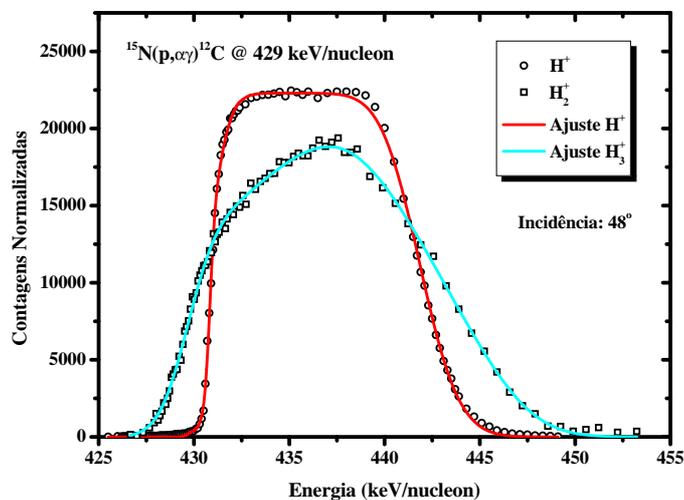


Fig. E.3: Curvas de excitação para íons H^+ e H_3^+ , para incidência à 48° em $\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$.

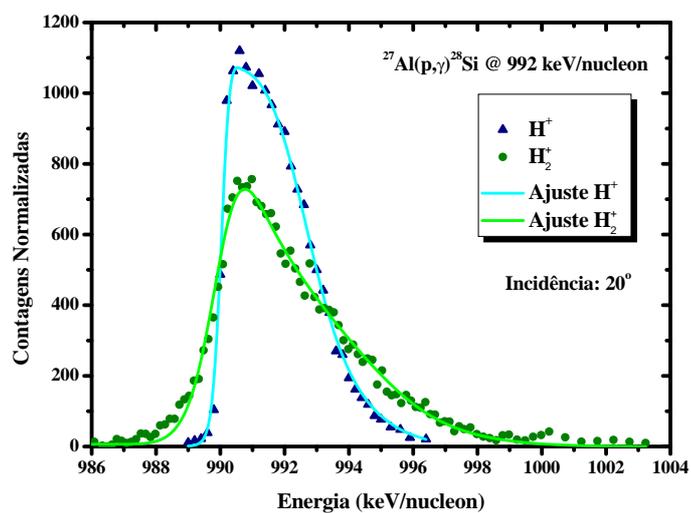


Fig. E.4: Curvas de excitação para íons H^+ e H_2^+ , para incidência à 20° em Al_2O_3 .

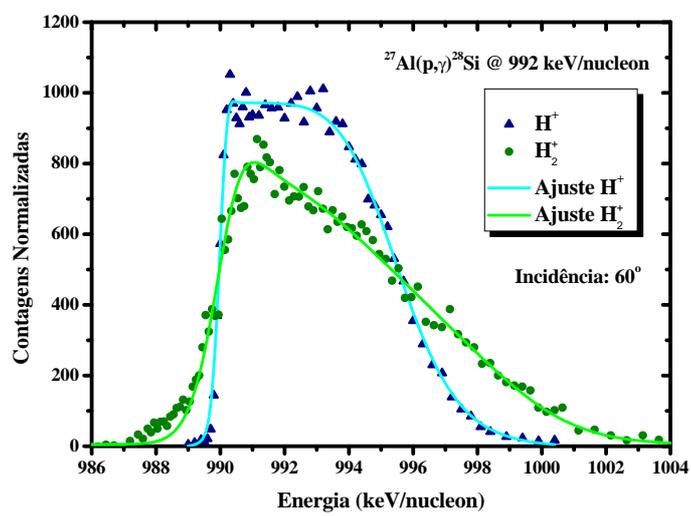


Fig. E.5: Curvas de excitação para íons H^+ e H_2^+ , para incidência à 60° em Al_2O_3 .

Apêndice F

Relação de Símbolos e Abreviaturas

Abreviaturas

BGO – detector de radiação γ utilizado em experimentos de reação nuclear, construído a partir de uma combinação de Bismuto, Germânio e Oxigênio ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$).

CasP – *Convolution Approximation for Swift Particles*. Software para o cálculo da perda de energia de íons (estados de carga dos íons como função da energia também podem ser obtidos).

EELS – Espectrometria de Perda de Energia de Elétrons.

ELF – *Energy Loss Function*. Função de perda de energia obtida através das propriedades dielétricas de um dado material, que contém informações sobre as possíveis excitações eletrônicas ao qual o material sob análise é susceptível.

MBD – *Molecular Beam Deposition*. Técnica de deposição de filmes finos.

MEIS – Espalhamento de Íons de Energia Média.

MELF-GOS – *Mermin Energy Loss Function - Generalized Oscillator Strengths*. Modelo para o cálculo da perda de energia de íons que faz uso de uma combinação linear de funções dielétricas do tipo Mermin para reproduzir as características do meio eletrônico do material alvo, a partir da ELF experimental.

MOCVD – *Metalorganic Chemical Vapor Deposition*. Técnica de deposição de filmes finos.

MPCA – *Molecular Perturbative Convolution Approximation*.

MUCA – *Molecular Unitary Convolution Approximation*.

NRP – Perfilometria por Reação Nuclear.

PECVD – *Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition*. Técnica de deposição de filmes finos.

PVD – *Physical Vapor Deposition*. Técnica de deposição de filmes finos.

RBS – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford.

RPA – *Random Phase Approximation*.

SEICS – *Simulation of Energetic Ions and Clusters through Solids*.

SOI – *Silicon on Insulator*.

XRR – Refletometria de Raios-X.

Símbolos

- $\frac{dE}{dx}$ – perda de energia de um íon após atravessar uma profundidade x de um dado alvo.
 $\frac{dW^2}{dx}$ – *straggling* de energia de um íon ao atravessar uma profundidade x de um dado alvo.
 $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ – Seção de choque de Rutherford.
 e – carga do elétron.
 E_{gap} – energia do *gap* em materiais semicondutores.
 E_p – Energia passante em um detector toroidal sob tensão V_p .
 E_p – Energia de ressonância de uma dada reação nuclear.
 F_{ij} – Fração de carga (mudança de um estado i para um estado j).
 $F(\Delta E, x)$ – Probabilidade de uma partícula perder uma energia ΔE após atravessar uma espessura x .
 K – fator cinemático, associado às colisões íon/alvo.
 M – Massa de uma dada partícula.
 r_0 – Distância internuclear inicial entre constituintes de um íon molecular.
 R_n – Razão de perda de energia de um aglomerado de n componentes.
 r_s – Raio de Wigner-Seitz.
 $[S]$ – Fator de perda de energia.
 S_n – Perda de energia de um aglomerado de n componentes.
 S_{mol} – Perda de energia de uma molécula (semelhante à S_n).
 $U(r)$ – Potencial de interação entre duas cargas separadas por uma distância r .
 $U(r_0)$ – Potencial de interação entre duas cargas separadas por uma distância inicial r_0 .
 v – Velocidade de uma dada partícula.
 v_F – Velocidade de Fermi.
 V_p – Tensão aplicada em um detector toroidal.
 $Y_1(E)$ – Número de eventos de uma particular reação nuclear.
 Z – Número Atômico.
 α – Comprimento de blindagem em um potencial blindado.
 \hbar – Constante reduzida de Planck.
 ω_{pl} – Frequência de plasma.
 ρ – Densidade (em g/cm^3).
 λ – Comprimento de correlação associado à razão de perda de energia de íons moleculares.
 Ω_B^2 – *Straggling* de Bohr.
 Ω_{Chu}^2 – *Straggling* de Chu.
 σ_c^2 – *Straggling* coulombiano.
 $\Delta E/E$ – Representação usual da resolução em energia da técnica MEIS.
 \vec{D} – Vetor deslocamento elétrico.
 \vec{E} – Vetor campo elétrico.
 \vec{E}_{ind} – Vetor campo elétrico induzido por uma densidade de carga.
 \vec{F} – Força elétrica que atua sobre uma carga.
 $\epsilon(\vec{k}, \omega)$ – Função dielétrica, no espaço de Fourier.
 $\epsilon_L(\vec{k}, \omega)$ – Função dielétrica de Lindhard, no espaço de Fourier.
 $\epsilon_M(\vec{k}, \omega)$ – Função dielétrica de Mermin, no espaço de Fourier.
 ρ_{ext} – Densidade de carga externa.

ρ_{ind} – Densidade de carga induzida.

ρ_{tot} – Densidade de carga total.

φ_{ind} – Potencial gerado pela carga induzida no meio eletrônico.

φ_{coul} – Potencial coulombiano gerado por uma carga.

φ_{tot} – Potencial total (devido à carga externa e à carga induzida).

ΔE – Variação de energia.

σ_{ij} – Seção de choque de perda e captura de elétrons.

$\sigma(E)$ – Seção de choque de reação nuclear.

$N(x)$ – Concentração de um dado elemento em uma espessura x de um alvo.

Bibliografia

- [1] KELLY, R.; DA SILVA, M. F. (Eds.) **Material modification by high fluence ion beams**, NATO ASI Series E: Applied Sciences **155** (Kluwer, Dordrecht) (1989).
- [2] GRAS-MARTÍ, A.; URBASSEK, H. M.; ARISTA, N. R.; FLORES, F. (Eds.) **Interaction of charged particles with solids and surfaces**, NATO ASI Series B: Physics **271** (Plenum, New York) (1991).
- [3] RYSSEL, H.; GLAWISCHNING, H. (Eds.) **Ion implantation techniques** (Springer, Berlin) (1982).
- [4] ZIEGLER, J. F. (Ed.) **Ion implantation. Science and technology** (Academic, Boston) (1988).
- [5] RUTHERFORD, E.; *Phil. Mag.* **21**, 669 (1911).
- [6] BOHR, N.; *Phil. Mag.* **25**, 10 (1913).
- [7] BETHE, H. A.; *Ann. Phys. (Leipzig)* **5**, 325 (1930).
- [8] BLOCH, F.; *Ann. Phys. (Leipzig)* **16**, 287 (1933).
- [9] FERMI, E.; *Phys. Rev.* **57**, 485 (1940).
- [10] LINDHARD, J.; *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **28**, 1 (1954).
- [11] LINDHARD, J.; WINTHER, A.; *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **34**, 4 (1964).
- [12] ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P., LITTMARK, U. (Eds.) **The stopping and range of ions in solids** (Pergamon, New York) (1985). Software SRIM disponível em www.srim.org.
- [13] POIZAT, J. -C.; REMILLIEUX, J.; *Physics Letters A* **34**, 53 (1971).
- [14] BRANDT, W.; RATKOWSKI, A.; RITCHIE, R. H.; *Phys. Rev. Lett.* **33**, 1325 (1974).
- [15] ARISTA, N. R., PONCE, V. H.; *J. Phys. C: Sol. State Phys.* **8**, L188 (1975).
- [16] BRANDT, W.; RITCHIE, R. H.; *Nucl. Instrum. Meth.* **132**, 43 (1976).
- [17] TAPE, J. W.; GIBSON, W. M.; REMILLIEUX, J.; LAUBERT, R.; WEGNER, H. E.; *Nucl. Instrum. Meth.* **132**, 75 (1976).

- [18] NYAIESH, A. R.; STECKELMACHER, W.; LUCAS, M. V.; *J. Phys. C: Sol. State Phys.* **11**, 2917 (1978).
- [19] ECKARDT, J. C.; LANTSCHNER, G; ARISTA, N. R.; BARAGIOLA, R. A.; *J. Phys. C: Sol. State Phys.* **11**, L851 (1978).
- [20] REMILLIEUX, J.; *Nucl. Instrum. Meth.* **170**, 31 (1980).
- [21] RAY, E.; KIRSCH, R.; MIKKELSEN, H. H.; POIZAT, J. -C.; REMILLIEUX, J.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **69**, 133 (1992).
- [22] JENSEN, J.; MIKKELSEN, H. H.; SIGMUND, P.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **88**, 191 (1994).
- [23] SUSUKI, Y.; FRITZ, M.; KIMURA, K.; MANNAMI, M.; SAKAMOTO, N.; OGAWA, H.; KATAYAMA, I.; NORO, T.; IKEGAMI, H.; *Phys. Rev. A* **51**, 3868 (1995).
- [24] MATSUNAMI, N.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **115**, 55 (1996).
- [25] BEHAR, M.; DIAS, J. F.; GRANDE, P. L.; DOS SANTOS, J. H. R.; ARISTA, N. R.; *Phys. Rev. A* **64**, 022904 (2001).
- [26] ARISTA, N. R.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **164/165**, 108 (2000).
- [27] CASTRO FARIA, N. V. DE; BORGES JR., I.; COELHO, L. F. S.; JALBERT, G.; *Braz. J. Phys.* **23**, 237 (1993).
- [28] CASTRO FARIA, N. V. DE; BORGES JR., I.; COELHO, L. F. S.; JALBERT, G.; *Phys. Rev. A* **51**, 3831 (1995).
- [29] CAYWOOD, J. M.; TOMBRELLO, T. A.; WEAVER, T. A.; *Phys. Lett. A* **37**, 350 (1971).
- [30] TOMBRELLO, T. A.; CAYWOOD, J. M.; *Phys. Rev. B* **8**, 3065 (1973).
- [31] KHODYREV, V. A.; KULIKAUSKAS, V. S.; YANG, C.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **195**, 259 (2002).
- [32] L'HOIR, A.; GANEM, J. J.; TRIMAILLE, I.; VICKRIDGE, I. C.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* In Press (2010).
- [33] SIGMUND, P.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **67**, 11 (1992).
- [34] SIGMUND, P.; *Phys. Rev. A* **46**, 2596 (1992).
- [35] FADANELLI, R. C.; GRANDE, P. L.; BEHAR, M.; DIAS, J. F.; SCHIWIETZ, G.; DENTON, C. D.; *Phys. Rev. B* **69**, 212104 (2004).
- [36] FADANELLI, R. C.; GRANDE, P. L.; BEHAR, M.; DIAS, J. F.; SCHIWIETZ, G.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **230**, 96 (2005).

- [37] GEMMELL, D. S.; *Nucl. Instrum. Methods* **191**, 425 (1981).
- [38] VAGER, Z.; NAAMAN, R.; KANTER, E. P.; *Science* **244**, 426 (1989).
- [39] ZAJFMAN, D.; KANTER, E. P.; VAGER, Z.; ZAJFMAN, D.; *Phys. Rev. A* **43**, 1608 (1991).
- [40] ZAJFMAN, D.; KANTER, E. P.; GRABER, T.; VAGER, Z.; NAAMAN, R.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **67**, 22 (1992).
- [41] BEUHLER, R. J.; FRIEDLANDER, G.; FRIEDMAN, L.; *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1292 (1989).
- [42] FALLAVIER, M.; KEMMLER, J.; KIRSCH, R.; POIZAT, J. C.; REMMILLIEUX, J.; THOMAS, J. -P.; *Phys. Rev. Lett.* **65**, 621 (1990).
- [43] FALLAVIER, M.; KIRSCH, R.; POIZAT, J. -C.; REMMILLIEUX, J.; ROTHARD, H.; THOMAS, J. -P.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **88**, 122 (1994).
- [44] BAUDIN, K.; et al. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **94**, 341 (1992).
- [45] McCORKLE, R. A.; IAFRATE, G. J.; *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1263 (1977).
- [46] RULE, D. W.; *Phys. Rev. Lett.* **52**, 934 (1984).
- [47] YAMADA, I.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **148**, 1 (1999).
- [48] YAMADA, I.; MATSUO, J.; TOYODA, N.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **206**, 820 (2003).
- [49] ANDERSEN, H. H.; BRUNELLE, A.; DELLA-NEGRA, S.; DEPAW, J.; JACQUET, D.; LE BEYEC, Y.; CHAUMONT, J.; BERNAS, H.; *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5433 (1998).
- [50] D'AVANZO, J.; LONTANO, M.; BORTIGNON, P. F.; *Phys. Rev. A* **45**, 6126 (1992).
- [51] DEUTSCH, C.; TAHIR, N. A.; *Physics of Fluids B* **4**, 3735 (1992).
- [52] MOLIERE, V. G.; *Z. Naturforschg.* **2a**, 133 (1946).
- [53] BETHE, H. A.; *Phys. Rev.* **89**, 1256 (1953).
- [54] ZAJFMAN, D.; GRABER, T.; KANTER, E. P.; VAGER, Z.; *Phys. Rev. A* **46**, 194 (1992).
- [55] BASBAS, G.; RITCHIE, R. H.; *Phys. Rev. A* **25**, 1943 (1982).
- [56] STEUER, M. F.; RITCHIE, R. H.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **33**, 170 (1988).
- [57] NAGY, I.; ARNAU, A.; ECHENIQUE, P. M.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **48**, 54 (1990).

- [58] BARRIGA-CARRASCO, M. D.; GARCIA-MOLINA, R.; *Phys. Rev. A* **68**, 062902 (2003).
- [59] MIŠKOVIĆ, Z. L.; WANG, Y. -N.; SONG, Y. -H.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **256**, 57 (2007).
- [60] ARISTA, N. R.; *Phys. Rev. B* **18**, 1 (1978).
- [61] BATES, D. R.; GRIFFING, G. W.; *Proceedings of the Physical Society: Section A* **68**, 90 (1955).
- [62] BOYD, T. J. M.; MOISEWITSCH, B. L.; STEWART, A. L.; *Proceedings of the Physical Society: Section A* **70**, 110 (1957).
- [63] BELL, K. L.; DOSE, V.; KINGSTON, A. E.; *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **3**, 129 (1970).
- [64] BRANDT, W.; **Atomic Collisions in Solids 1**. (New York: Plenum) (1975).
- [65] HORINO, Y.; RENDA, M.; MORITA, K.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **33**, 178 (1988).
- [66] CHU, W. -K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. (Eds) **Backscattering Spectrometry** (New York: Academic Press) (1978).
- [67] GOLDSTEIN, H. **Classical Mechanics**(2^a ed. Reading: Addison-Wesley) (1980).
- [68] GRANDE, P. L.; SCHIWIETZ, G.; *Phys. Rev. A* **58**, 3796 (1998).
- [69] PINES, D.; **Elementary Excitations in Solids** (New York: Benjamin) (1964).
- [70] BOHR, N.; *Kgl. Danske. Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd.* **8**, 8 (1948).
- [71] LINDHARD, J.; SCHARFF, M.; *Kgl. Danske. Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd.* **27**, 15 (1953).
- [72] CHU, W. -K.; *Phys. Rev. A* **13**, 2057 (1976).
- [73] YANG, Q.; O'CONNOR, D. J.; WANG, Z.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **61**, 149 (1991).
- [74] PINES, D.; BOHM, D.; *Phys. Rev.* **85**, 338 (1952).
- [75] NOZIÈRES, P.; PINES, D.; *Nuovo Cimento* **9**, 470 (1958).
- [76] BRANDT, W.; REINHEIMER, J.; *Phys. Rev. B* **2**, 3104 (1970).
- [77] RITCHIE, R. H.; HOWIE, A.; *Phil. Mag.* **36**, 463 (1977).
- [78] YUBERO, F.; TOUGAARD, S.; *Phys. Rev. B* **46**, 2486 (1992).
- [79] MERMIN, N. D.; *Phys. Rev. B* **1**, 2362 (1970).

- [80] KEMMLER, J.; KOSCHAR, P.; BURKHARD, M.; GROENEVELD, K. O.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **12**, 62 (1985).
- [81] JAKAS, M. M.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **69**, 142 (1992).
- [82] ABRIL, I.; GARCIA-MOLINA, R. DENTON, C. D.; PÉREZ-PÉREZ, F. J.; ARISTA, N. R.; *Phys. Rev. A* **58**, 357 (1998).
- [83] LI, H. -W.; WANG, Y. -N.; MIŠKOVIĆ, Z. L.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **193**, 204 (2002).
- [84] BARRIGA-CARRASCO, M. D.; DEUTCH, C.; *Plasma Phys. Control. Fusion* **48**, 1787 (2006).
- [85] SCHIWIEZ, G.; *Phys. Rev. A* **42**, 296 (1990).
- [86] GRANDE, P. L.; SCHIWIEZ, G.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **132**, 264 (1997).
- [87] FADANELLI, R. C.; **Perda de Energia e Fragmentação de Íons Moleculares em Cristais** Tese (Doutorado em Ciências); Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- [88] FADANELLI, R. C.; GRANDE, P. L.; SCHIWIEZ, G.; *Phys. Rev. A* **77**, 032902 (2008).
- [89] WILLIAMS, I. D.; GEDDES, J.; GILBODY, H. B.; *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **17**, 811 (1984).
- [90] KANTER, E. P.; COONEY, P. J.; GEMMELL, D. S.; GROENEVELD, K. -O.; PIETSCH, W. J.; RATKOWSKI, A. J.; VAGER, Z.; ZABRANSKY, B. J.; *Phys. Rev. A* **20**, 834 (1979).
- [91] SIGMUND, P.; **Statistics of Charged-Particle Penetration** Lectures presented at the NATO Advanced Study Institute on Interaction of Charged Particles with Solids and Surfaces in Alicante, Spain, May 6-18, 1990.
- [92] WEBER, A.; MOMMSEN, H.; SARTER, W.; WELLER, A.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **198**, 527 (1982).
- [93] ABRIL, I.; GARCIA-MOLINA, R.; ARISTA, N. R.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **90**, 72 (1994).
- [94] ASHLEY, J.; COWAN, J. J.; RITCHIE, R. H.; ANDERSON, V. E.; HOELZL, J.; *Thin Solid Films* **60**, 361 (1979).
- [95] TROMP, R. M.; KERSTEN, H. H.; GRANNEMAN, E.; SARIS, F. W.; KOUDIJS, R.; KILSDONK, W. J.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **4**, 155 (1984).

- [96] MATSUMOTO, H.; MITSUHARA, K.; VISIKOVSKIY, A.; AKITA, T.; TOSHIMA, N.; KIDO, Y.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **268**, 2281 (2010).
- [97] SORTICA, M. A.; GRANDE, P. L.; MACHADO, G.; MIOTTI, L.; *J. Appl. Phys.* **106**, 114320 (2009).
- [98] VAN DER VEEN, J. F.; *Surf. Sci. Rep.* **5**, 199 (1985).
- [99] BAILEY, P.; NOAKES, T. C. Q.; BADDELEY, C. J.; TEAR, S. P.; WOODRUFF, D. P.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **183**, 62 (2001).
- [100] WIZA, J. L.; *Nucl. Instrum. Methods* **162**, 587 (1979).
- [101] BUSH, B. W.; **Metal and Alloy Surface Structure Studies Using MEIS** PhD Thesis. The State University of New Jersey, Rutgers; New Brunswick, New Jersey, USA (2000).
- [102] NASTASI, M. A.; TESMER, J. R.; **Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis** Materials Research Society (1995).
- [103] PEZZI, R. P.; MORAIS, J.; DAHMEN, S. R.; BASTOS, K. P.; MIOTTI, L.; SOARES, G. V.; BAUMVOL, I. J. R.; FREIRE, F. L.; *J. Vac. Sci. Tech.* **21**, 1424 (2003).
- [104] LOPES, J. M. J.; ROECKERATH, M.; HEEG, T.; LITTMARK, U.; SCHUBERT, J.; MANTL, S.; JIA, Y.; SCHLOM, D. G.; *Microelectronic Engineering* **84**, 1890 (2007).
- [105] SHUBEITA, S. M.; **Medida da Perda de Energia de Moléculas de Hidrogênio Através da Técnica MEIS** Dissertação (Mestrado em Física); Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- [106] RAUHALA, E.; BARRADAS, N. P.; FAZINIC, S.; MAYER, M.; SZILÁGYI, E.; THOMPSON, M.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **244**, 436 (2006).
- [107] VICKRIDGE, I. C.; AMSEL, G.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **45**, 6 (1990).
- [108] AMSEL, G.; VICKRIDGE, I. C.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **45**, 12 (1990).
- [109] GRANDE, P. L.; HENTZ, A.; PEZZI, R. P.; BAUMVOL, I. J. R.; SCHIWIETZ, G.; *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **256**, 92 (2007).
- [110] PEZZI, R. P.; KRUG, C.; GRANDE, P. L.; DA ROSA, E. B. O.; SCHIWIETZ, G.; BAUMVOL, I. J. R.; *Appl. Phys. Lett.* **92**, 164102 (2008).
- [111] SHUBEITA, S. M.; SORTICA, M. A.; GRANDE, P. L.; DIAS, J. F.; ARISTA, N. R.; *Phys. Rev. B* **77**, 115327 (2008).
- [112] MUIÑO, R. D.; SALIN, A.; *Phys. Rev. B* **62**, 5207 (2000).
- [113] SHUBEITA, S. M.; FADANELLI, R. C.; DIAS, J. F.; GRANDE, P. L.; DENTON, C. D.; ABRIL, I.; GARCIA-MOLINA, R.; ARISTA, N. R.; *Phys. Rev. B* **80**, 205316 (2009).

- [114] GARCIA-MOLINA, R.; DENTON, C. D.; ABRIL, I.; ARISTA, N. R.; *Phys. Rev. A* **62**, 012901 (2000).
- [115] HEREDIA-AVALOS, S.; GARCIA-MOLINA, R.; ABRIL, I.; *Phys. Rev. A* **76**, 012901 (2007).
- [116] HEREDIA-AVALOS, S.; GARCIA-MOLINA, R.; FERNÁNDEZ-VAREA, J. M.; ABRIL, I.; *Phys. Rev. A* **72**, 052902 (2005).
- [117] ABRIL, I.; GARCIA-MOLINA, R.; ARISTA, N. R.; SANZ-NAVARRO, C. F.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **190**, 89 (2002).
- [118] FRANDON, J.; BROUSSEAU, B.; PRADAL, F.; *Phys. Stat. Sol.* **98**, 379 (1980).
- [119] PALIK, E. D.; **Handbook of Optical Constants of Solids** (New York: Academic Press) (1985).
- [120] ARIMA, T.; TOKURA, Y.; *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 2488 (1995).
- [121] ZAJFMAN, D.; *Phys. Rev. A* **42**, 5374 (1990).
- [122] LOPES, J. M. J.; LITTMARK, U.; ROECKERATH, M.; LENK, S.; SCHUBERT, J.; MANTL, S.; BESMEHN, A.; *J. Appl. Phys.* **101**, 104109 (2007).
- [123] MORENO-MARÍN, J. C.; ABRIL, I.; HEREDIA-AVALOS, S.; GARCIA-MOLINA, R.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **249**, 29 (2006).