

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

NEUTRALIZAÇÃO E EFEITOS DE FORÇA DE ARRASTO
NA INTERAÇÃO DE ÍONS MOLECULARES EM FILMES ULTRAFINOS
DE ÓXIDO DE TITÂNIO E ALUMINA

Lúcio Flávio dos Santos Rosa

Porto Alegre-RS
Maio de 2015

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

NEUTRALIZAÇÃO E EFEITOS DE FORÇA DE ARRASTO
NA INTERAÇÃO DE ÍONS MOLECULARES EM FILMES ULTRAFINOS
DE ÓXIDO DE TITÂNIO E ALUMINA

Lúcio Flávio dos Santos Rosa

Tese apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luis Grande
Co-orientador: Prof. Dr. Johnny Ferraz Dias

Porto Alegre-RS
Maio de 2015

Dedico este trabalho à minha amada esposa e companheira Elis e aos meus pais Ivan e Terezinha

Agradecimentos

Neste caminho que me trouxe até aqui não poderia de agradecer aos grandes mestres que souberam me segurar com os pés no chão e nortear meu trabalho, meu muito obrigado aos professores Dr. Pedro Luis Grande e Dr. Johnny Ferraz Dias. Gostaria de agradecer também aos professores que foram fundamentais no decorrer trabalho: Dr. Raul Fadanelli, Dr. Agenor Hentz, Dr. Daniel Batista e o Dr Antonio Marcos de Andrade. Ao Dr. Marteen Vos pela colaboração experimental e por toda discussão pertinente que permitiu a escrita do primeiro artigo deste trabalho.

Neste período que trabalhei no Laboratório de Implantação Iônica tive a felicidade de encontrar pessoas que me ensinaram muito sobre técnicas de análise de materiais com feixes de íons, pessoas como Samir, Maurício e Dario. Além dos técnicos que tornaram possíveis nossas ideias, sempre serei grato ao Augustinho, Miro, Borba, Kovalick, Marcelo, Eduardo, Éder, Michele, Aline e ao Dr. Júlio. Muito obrigado aos funcionários do Instituto de Física da UFRGS que mantêm toda estrutura funcionando, viabilizando o desenvolvimento desta tese.

Muito obrigado Rafael e Zacarias por facilitarem demais minha adaptação à Porto Alegre. Não poderia esquecer das grandes parcerias que tive nas republicas por onde passei, a grande REP. Máfia de Itajubá valeu Russão, Denis e Luxa histórias épicas e em Floripa grande Alemão do Oeste, Marcelo e Robson nessa Rep a densidade de aventuras foi grande *É Tetra!!* (parafraseando o grande Dr. Ribeiro). Realmente falta palavras para agradecer o período vivido nessas casas.

Nesta parte final queria de mencionar a família que tive a honra de nascer, muito obrigado Amigão, Zinha, Aline, Marília e aos sobrinhos incríveis que posso deseducar Lais, Diego e Clarinha, todo este trabalho só foi possível ao apoio recebido de vocês, mesmo que de longe.

E toda essa aventura que está acabando é apenas parte da maior de todas, Minha Aventura Paranaense, a aventura mais doce e tênue possível de ser vivida. Muito obrigado por fazer minha pequena família crescer, pelas noites de vinho, por ser a parte mais linda, calma e turbulenta da minha vida. Elis, te amo.

Ainda em tempo, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos que recebi neste doutorado.

Porto Alegre, Rio Grande do Sul
Maio 2015

Lúcio Flávio dos Santos Rosa

*"Rogo a Deus como se esperasse tudo d'Ele,
mas trabalho como se esperasse tudo de mim."
(São Tomás de Aquino)*

Conteúdo

Agradecimentos	4
Lista de Tabelas	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Abreviaturas	viii
Lista de Símbolos	ix
Resumo	xi
Abstract	xii
1 Introdução	1
1.0.1 Explosão Coulombiana	1
1.0.2 Explosão Coulombiana - Objetivos	5
1.0.3 Efeito de Vizinhança	6
1.0.4 Efeito de Vizinhança - Objetivos	8
2 Princípios Fundamentais	10
2.1 Introdução	10
2.2 Fator Cinemático	10
2.3 Seção de Choque de Rutherford	12
2.4 Perda de Energia	14
2.5 <i>Straggling</i>	16
2.6 Troca de Cargas	18
3 Força de <i>Wake</i>	20
3.1 Função Dielétrica	24
3.1.1 Função Dielétrica de Drude-Lorentz	24
3.1.2 Diferentes Modelos para Função Dispersão	26
3.1.3 <i>Random Phase Approximation (RPA)</i>	28
3.2 Aplicações do Formalismo Dielétrico	31
3.2.1 Análise de Kramers - Kronig	32
4 Feixes Moleculares	34
4.1 Introdução	34
4.2 Efeito de Vizinhança	34
4.3 Explosão Coulombiana	36

5	Procedimento Experimental	39
5.1	MEIS	40
5.2	Análise de Dados	45
5.3	PowerMEIS	46
5.4	Programas Adicionais	48
5.4.1	Determinação do Potencial de Wake	48
5.4.2	Determinação do σ_c	49
5.5	Análise Complementar	50
6	Resultados	51
6.1	Ajuste dos Espectros Experimentais - MEIS	51
6.2	Ajuste dos Espectros Experimentais - ELF	52
6.3	Potencial Induzido e Forças de Wake - TiO_2	55
6.4	Explosão Coulombiana para TiO_2	58
6.4.1	Efeito da Densidade no σ_C	59
6.4.2	Resultados Finais TiO_2	60
6.5	Explosão Coulombiana para Al_2O_3	63
6.6	Efeito da Força de Wake	67
6.7	Diferentes formas de determinar σ_C	74
6.8	Explosão Coulombiana para os íons H_3^+ e HeH^+	76
6.9	Efeito de Vizinhança no Poder de Freamento	80
7	Conclusão	85
7.1	Explosão Coulombiana	85
7.2	Poder de Freamento	86
8	Perspectivas	88
	Bibliografia	90

Lista de Tabelas

5.1	condição de deposição das amostras.	39
5.2	Amostras utilizadas no trabalho com suas respectivas espessuras e os íons com o intervalo de energia utilizado em cada caso.	40
5.3	Ângulos de incidência do feixe, utilizados em cada caso analisado neste trabalho. A ultima coluna mostra a distância percorrida pelo feixe H_2^+ , no interior do alvo, com movimento correlacionado, no interior da amostra.	40
5.4	Valores utilizados no programa PowerMEIS [6] para simular espectros de MEIS medidos do filme de TiO_2	47
5.5	Valores de <i>Straggling</i> para H^+ , com 150keV, em TiO_2 com densidade de $4,23g/cm^3$	47
5.6	Valores de Z_{eff} e o raio atômico r_{bound} ($= 1/Z_{eff}$) para algumas energias.	50
6.1	Tabela com os coeficientes do ajuste presente na figura 6.2. Estes coeficientes foram determinados desconsiderando a dependência do momento, k , na função dielétrica de Drude-Lorentz	54
6.2	Tabela com os coeficientes do ajuste presente na figura 6.3.	55
6.3	Transições eletrônicas presente no espectro de REELS e suas respectivas energias.	55
6.4	Comparação entre os valores de σ_C , de um feixe de H_2^+ com 150keV/u, obtidos experimentalmente antes e após a mudança no valor na seção de choque de freamento.	59
6.5	Coeficientes utilizados para gerar o potencial induzidos e as forças de <i>wake</i> , em um amostra de Al_2O_3 . Na ultima coluna temos as transições correspondentes a cada energia.	64
6.6	Valores experimentais de σ_C , de um filme de 10nm de TiO_2 , medidos experimentalmente com os feixes H_2^+ , H_3^+ e HeH^+ com 60keV/u.	78

Lista de Figuras

1.1	Nesta figura há um filme (círculos vermelhos) depositado sobre um substrato (círculos azuis). Um feixe monoatômico ao interagir com o filme pode ser retroespalhado e sua energia final pode ser medida por um detector. Com a aquisição dos dados obtêm-se um espectro contagem de eventos em função da energia.	2
1.2	Experimento no qual há incidência de um feixe de monoatômico em um amostra e a energia do feixe transmitido é medida, em duas amostra com diferentes espessuras mas mesma densidade atômica areal.	3
1.3	Representação da interação de um feixe molecular de H_2^+ com um alvo.	3
1.4	Espectro simulado para um feixe com energia igual a 150 keV/nucleon de H_2^+ em TiO_2 com diferentes densidades e espessuras mas com número fixo de átomos/cm ² , $1,54 \times 10^{17}$. A geometria utilizada para fazer as simulações também é ilustrada. A linha preta se refere ao espectro simulado com um feixe de H^+ com mesma energia.	4
1.5	Representação da dependência de σ_C de um feixe de H_2^+ com a espessura de um filme.	5
1.6	Medida experimental de R_2 para filmes de SiO_2	7
1.7	Medida experimental de R_2 para filmes de HfO_2 . Figura adaptada de [7].	7
1.8	Comparativo das ELF's das amostras de SiO_2 e Al_2O_3	8
1.9	Comparativo das ELF's das amostras de TiO_2 e HfO_2	9
2.1	Representação do espalhamento de um íon por um núcleo atômico	11
2.2	Fator cinemático para alguns centros espalhadores	12
2.3	Relação entre parâmetro de impacto b e o ângulo de espalhamento θ	13
2.4	Retroespalhamento de um íon após percorrida uma distância l_1 dentro do alvo	16
3.1	Potencial induzido devido a interação de um feixe com 150keV de H^+ com um alvo de TiO_2	22
3.2	Corte em $\rho=0$ no potencial induzido devido a interação de um feixe de H^+ com um filme TiO_2	22
3.3	Componente perpendicular à velocidade da força de <i>wake</i> obtida da equação 3.0.11, para um feixe de H^+ com 50keV interagindo com um alvo TiO_2	23
3.4	Componente paralela, à velocidade, da força de <i>wake</i> obtida de eq.3.0.11, para um feixe de H^+ com 50keV interagindo com um alvo TiO_2	24
3.5	Função de perda de energia de Lindhard, projetada no plano ωk	29
3.6	Espectro de <i>REELS</i> de um filme de HfO_2 , figura adaptada de [8].	31
3.7	Espectro de <i>EELS</i> de amostras de H_2O líquida (círculo azul), PMMA (triângulo vermelho), e PS (quadrado preto). Figura adaptada de [9].	32
4.1	Termo de interferência I_{ij} de um íon H^+ , sobre outro de mesma natureza, considerando um feixe de H_2^{2+} com 50keV/u interagindo com uma amostra de TiO_2 , obtido pela equação 4.2.3.	36
4.2	Ilustração da EC uma molécula de H_2^+	37

5.1	Esquema das instalações utilizadas nas medidas	41
5.2	Sistema de coleta dos íons retroespalhados	43
5.3	Esquema do detector 2D.	44
5.4	Espectro 2D de TiO_2 sobre Si	44
5.5	Espectro 1-D de TiO_2 sobre Si	45
5.6	o painel A mostra um espectro 2D do Al_2O_3 medido com um feixe de H^+ com 200keV. Nesta figura temos destacado, com uma linha cheia, um intervalo angular de 124° a 132° . O painel B mostra um espectro 1D de MEIS, obtido com um ângulo de retroespalhamento igual a 128° , resultado da soma de canais considerando a massa do alumínio nas devidas correções, enquanto que o painel C, mostra o resultado da soma de canais considerando a massa do oxigênio nas correções.	46
5.7	Dados experimentais referente ao titânio presente no TiO_2 medido com H^+ e H_3^+ com 120keV/u e os melhores ajustes obtidos com o programa PowerMEIS.	48
6.1	Pico referente ao Ti presente nos espectros 1-D de MEIS medidos com feixes de H^+ (dado simulado - linha pontilhada azul) e H_2^+ (dado experimental - círculo aberto e simulado - linha contínua vermelha) com 150keV/u. Na figura há o espectro 2-D, com o sinal do titânio além de uma ilustração do feixe incidente (H_2^+) e do retroespalhado (H^+). As simulações foram feita com o programa PowerMEIS.	52
6.2	ELF do TiO_2 (triângulo azul) retirada de [10] e o ajuste feito utilizando oito funções dielétricas de Drude-Lorentz (linha vermelha).	53
6.3	ELF do TiO_2 medida neste trabalho, triângulo azul, e o ajuste feito utilizando oito funções dielétricas de Drude-Lorentz, linha vermelha.	54
6.4	Potencial Induzido devido a interação de H^+ de 150keV com um filme de TiO_2	56
6.5	Projeção no plano ρz , da componente paralela à velocidade do íon, da força de wake calculada utilizando as funções dielétricas de Drude-Lorentz e Mermin, para um feixe de H_2^+ com 150keV/u em um filme de TiO_2	57
6.6	Projeção no plano ρz , da componente perpendicular à velocidade do íon, da força de wake calculada utilizando as funções dielétricas de Drude-Lorentz e Mermin, para um feixe de H_2^+ com 150keV/u em um filme de TiO_2	57
6.7	Comparação entre os dados experimentais e simulados da σ_C , considerando a densidade de um material <i>bulk</i> e sem efeito de vizinhança no estado de carga. Painel (a) considera a seção de choque de freamento retirada do SRIM. Painel (b) considera uma queda de 10 % na seção de choque de freamento.	58
6.8	EC simulada para um feixe de H_2^+ com 150keV/u interagindo com um filme de TiO_2 com algumas densidades, ver legenda na figura.	60
6.9	Explosão Coulombiana experimental considerando queda na densidade do material bulk, além do efeito de vizinhança no estado de carga, para 50, 120 e 150keV	62
6.10	(a) Imagem feita com TEM de alta resolução do filme de TiO_2 obtida através do modo contraste de fase. Nesta figura é possível observar o filme de TiO_2 , um filme nativo de SiO_2 e o <i>bulk</i> , esta imagem foi obtida no Centro de Microscopia da UFGRS. (b) Imagem obtida em um microscópio Titan da FEI, instalado no INMETRO, no modo STEM e <i>bright field</i> , nesta imagem podemos identificar regiões com menor densidade no filme de TiO_2	63

6.11	Ajuste do espectro 1D de MEIS de um filme de Al_2O_3 medido com feixe de H^+ com 80keV.	64
6.12	Potencial induzido, ao longo de dois eixos paralelos à velocidade do íon, devido a interação de um íon H^+ com a amostra de Al_2O_3	65
6.13	Projeção no plano ρz , das componentes paralela e perpendicular à velocidade do íon, da força de wake calculada utilizando as funções dielétricas de Drude-Lorentz, para um feixe de H^+ com 80keV/u em um filme de Al_2O_3	65
6.14	EC para uma amostra de Al_2O_3 , utilizando um feixe de H_2^+ com 80 keV/u e 175 keV/u. Em ambos os painéis estão ilustradas a EC em um filme com a mesma densidade do material <i>bulk</i> (3,95 g/cm ³) e com uma densidade menor (3,6 g/cm ³). Esta densidade foi determinada de tal forma que o σ_C simulada se aproximasse o máximo possível do dado experimental em ambas medidas.	66
6.15	Representação do ângulo de orientação de uma molécula de H_2^+	67
6.16	Simulação do angulo de orientação das moléculas de um feixe de H_2^+ , com 200keV/u, em função da profundidade em TiO_2 , mantendo-se fixo a orientação inicial e desconsiderando efeitos de espalhamento múltiplo. Os símbolos representam a média ponderada de diversas simulações.	68
6.17	σ_C em função da espessura de um filme de TiO_2 , simulada através dos modelos 1 e 2, ver no texto, para diferentes orientações iniciais, os quais estão indicadas em cada painel. A energia e o feixe também estão indicados.	69
6.18	σ_C em função da espessura de um filme de TiO_2 , simulada através dos modelos 1 e 2, (ver no texto), para diferentes orientações iniciais, os quais estão indicadas em cada painel. A energia e o feixe também estão indicados.	70
6.19	Representação do rastro formado logo atrás do íon ao passar por um plasma, com 30keV/u(painel a) e 200keV/u(painel b).	71
6.20	σ_C para uma molécula de H_2^+ com direção inicial randômica, em função da espessura de um filme de TiO_2	72
6.21	σ_C em função da energia para um feixe de H_2^+ em um amostra de TiO_2 com 100 Å de espessura, calculada a partir de vários modelos, descritos ao longo da seção.	73
6.22	Equivalência entre alguns modelos de EC para um feixe de H_2^+ com 150keV/u em uma amostra de TiO_2	75
6.23	Equivalência entre alguns modelos de σ_C para um feixe de H_2^+ com 50keV/u em uma amostra de TiO_2	76
6.24	Comparação entre <i>straggling</i> total (considerando a entrada e a saída do íon), os valores de σ_C simulados para um feixe de H_2^+ com 60 keV/u e, os valores experimentais de σ_C para os feixes H_2^+ , H_3^+ e HeH^+	77
6.25	Efeito da explosão coulombiana no pico de Ti para os feixes de H_2^+ , H_3^+ e HeH^+ com 60keV/u. Para obter estes espectros foram analisados os íons H^+ retroespalhados à 120°.	79
6.26	Razão do poder de freamento para o feixe de H_2^+	80
6.27	Comparação entre os valores de R_2 , R_3 e R_{HeH^+} medidos para uma amostra de TiO_2	82
6.28	Comparação entre os valores de R_2 medidos para amostras de TiO_2 e HfO_2	83
6.29	Comparação entre os valores de R_2 medidos para amostras de SiO_2 e Al_2O_3	84

Lista de Abreviaturas

- RBS* : Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*)
MEIS : Espalhamento de Íons de Energia Média (*Medium Energy Ion Scattering*)
EC : Explosão Coulombiana
LII : Laboratório de Implantação Iônica - IF - UFRGS
EV : Efeito de Vizinhança
EELS : Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (*Electron Energy Loss Spectra*)
REELS : Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons por Reflexão (*Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy*)
ELF : Função de Perda de Energia (*Energy Loss Function*)
SRIM : Poder de Freamento e Alcance de Íons na Matéria (*The stopping and range of ions in matter*) - Programa utilizado para determinar o poder de freamento dos feixes monoatômicos
CasP : *Convolution Approximation for Swift Particles* - Programa utilizado para determinar o poder de freamento dos feixes monoatômicos e estado de carga de íons isolados
RPA : Aproximação de Fase Randômica - (*Random Phase Approximation*)
LFC : *Local Field Correlation*
LCN : Laboratório de Conformação Nanométrica - IF - UFRGS
HVEE : *High Voltage Engineering Europa* - Empresa que forneceu o acelerador utilizado nos experimentos
TEA : Analisador Toroidal Eletrostático
MCP : *Micro Channel Plate*
TEM : Microscopia de Transmissão Eletrônica - (*Transmission Electron Microscopy*)
STEM : *Scanning Transmission Electron Microscope*
INMETRO : Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
MUCA : *Molecular Unitary Convolution Approximation*

Lista de Símbolos

- σ_C^2 : Dispersão estatística na perda de energia, devido à explosão coulombiana
 R_n : Razão de poder de freamento
 M_i : Massa do íon
 σ_0 : Resolução Experimental
 K : Fator cinemático
 E_0 : Energia inicial do íon
 E_f : Energia do íon após interagir com um núcleo presente no alvo
 $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)$: Seção de Choque Diferencial
 b : Parâmetro de impacto
 Z_1 : Número atômico do feixe
 Z_i : Número atômico que provoca o espalhamento
 θ : Ângulo de espalhamento
 ϵ_0 : Permissividade do vácuo
 $\sigma(\theta)$: Seção de choque de Rutherford em função do angulo de espalhamento
 $[S]$: Poder de freamento
 d : Profundidade na qual há o retroespalhamento
 Ω_{Bohr}^2 : *Straggling* de Bohr
 N : Densidade atômica
 Ω^2 : *Straggling* de Lindhard
 Ω_{Chu}^2 : *Straggling* de Chu
 $\lambda_{captura}$: Caminho médio de captura eletrônica
 λ_{perda} : Caminho médio de perda eletrônica
 $\langle q \rangle$: Estado de carga médio
 \vec{D} : Vetor deslocamento
 \vec{E} : Campo elétrico
 ρ_{ext} : densidade de carga externa
 ρ_{ind} : densidade de carga induzida
 $\hbar\omega$: Energia transferida do feixe para o *plasmon*
 k : Momento
 $\epsilon(k, \omega)$: Função dielétrica no espaço de Fourier
 $\epsilon(k, \omega)_M$: Função dielétrica de Mermin no espaço de Fourier
 $\epsilon(k, \omega)_L$: Função dielétrica de Lindhard no espaço de Fourier
 $\tau(r)$: Tempo em que há movimento correlacionado entre os íons
 v_CM : Velocidade do centro de massa do feixe
 I_{ij} : Termo de interferência de um íon sobre os demais componentes do feixe

S_{cl} : Poder de freamento de um *cluster*

$\Im \left[\frac{-1}{\epsilon(\omega)} \right]$: Perda de energia eletrônica

$\mathcal{N}_{eff}(\omega)$: Número efetivo de elétrons (elétrons que serão excitados, devido a interação com o feixe)

$\hbar\omega_{pl}$: Energia de excitação do *plasmas*

v_F : Velocidade dos elétrons no nível de Fermi

k_F : Momento dos elétrons no nível de Fermi

$f_{\mathbf{k}\sigma}$: Distribuição de ocupação eletrônica

$\rho_i(\mathbf{k})$: Densidade de carga total de um íon na posição \mathbf{r}_i

ΔE : Variação de energia cinética devido a explosão coulombiana

$\Phi_{ind}(z, \rho)$: Potencial induzido (Potencial de *Wake*)

F_ρ : Componente da força de *wake* perpendicular à velocidade íon

F_z : Componente da força de *wake* paralela à velocidade do íon

\mathbf{P} : Vetor de polarização

ρ_L : Densidade de elétrons ligados

m_{eff} : Massa efetiva dos elétrons que sofrem uma transição eletrônica χ^2 : Chi quadrado reduzido

Z_{eff} : Número atômico efetivo

r_{bound} : raio atômico, após o próton capturar um elétron do meio

γ_i : Largura do pico no espectro de perda de energia eletrônica

\mathcal{A}_i : Está relacionado com a importância de cada transição observada no espectro de perda de energia eletrônica.

Resumo

O principal objetivo deste trabalho é usar a explosão coulombiana do feixe de H_2^+ , para determinar o tempo de trânsito de fragmentos que atravessam filmes amorfos e conseqüente extrair a espessura e densidade do filme analisado. Neste trabalho é demonstrado a aplicabilidade desta técnica (chamada *Perfilometria de Coulomb*) para feixes moleculares de baixa energia. Neste caso efeitos de neutralização e espalhamento múltiplo devem ser considerados. Também é demonstrado o papel das forças de arrasto para todas as energias. Para este objetivo, foram utilizados feixes moleculares de H_2^+ de 50 - 200keV/u incidindo sobre filmes de TiO_2 (10nm) e Al_2O_3 (3,4 nm) e medimos a energia dos fragmentos retroespalhados (H^+) com uma técnica de alta resolução em energia, MEIS (Espalhamento de Íons de Energia Média). O efeito de neutralização no feixe, ao longo do caminho de entrada, foi claramente observado à baixas energias. Todos estes efeitos foram implementados em um programa Monte-Carlo, utilizado para gerar os valores da dispersão da perda de energia, causada pela repulsão entre os íons. Os resultados foram compatíveis aos obtidos por medidas de TEM.

Também foram realizadas medidas para quantificar o efeito que a proximidade entre os componentes dos feixes H_2^+ , H_3^+ e HeH^+ tem no poder de freamento (do fragmento H^+). Estas medidas foram realizadas com o objetivo de obter a assinatura de excitação de *plasmons*, recentemente observada em um filme de SiO_2 . Para este objetivo, a técnica de MEIS foi usada para medir a razão entre a perda de energia do feixe molecular e a soma da perda de energia de seus constituintes, para um intervalo de energia entre 50 e 200 keV/u.

Abstract

The main aim of this work is to use the Coulomb explosion of small cluster beams to measure the dwell time of fragments traversing amorphous films. It has been demonstrated that, the thickness of thin films can be obtained with the so-called Coulomb depth profiling technique using relatively high energies clusters where the fragments are fully ionized after breakup. Here we demonstrate the applicability of Coulomb depth profiling technique at lower cluster energies, where neutralization comes into play. The importance of wake forces is also discussed in this work. To that end, we used 50-175 keV/u H_2^+ molecular ions impinging on a 10nm TiO_2 and on a 4nm Al_2O_3 films and measured the energy of the backscattered H^+ fragments with a high energy resolution using MEIS technique. The effect of the neutralization of the H^+ fragments along the incoming trajectory before the backscattering collision is clearly observed at lower energies through the decrease of the energy broadening due to the Coulomb explosion. The reduced values of the Coulomb explosion combined with full Monte-Carlo simulations provide compatible results with those obtained at higher cluster energies where neutralization is less important. The results are corroborated by Transmission Electron Microscopy (TEM) measurements.

We have also performed measurements of vicinage effect on the stopping power, which arises when H_2^+ , H_3^+ e HeH^+ cluster ions interact with both films and in order to understand the transition of negative and positive interferences found recently by Shubeita et al in SiO_2 . For this purpose, MEIS was used to measure the ratio, R_n , between the energy loss of the cluster and the sum of the energy loss of its constituents, at energy range between 50 and 200 keV per nucleon. We have also observed a steep increase around 90 keV for both cluster ions and films, which is associated with the plasmon excitation threshold .

Capítulo 1

Introdução

1.0.1 Explosão Coulombiana

Há um grande interesse tecnológico na utilização de filmes finos em células fotovoltaicas [1], sensoriamento [2], entre outros. O conhecimento da espessura destes filmes é fundamental para tais aplicações [3], visto que suas propriedades estão diretamente relacionadas à sua espessura [4]. Uma das maneiras de se caracterizar tais filmes é através da espectroscopia de retroespalhamento de íons, que consiste basicamente em incidir íons energéticos sobre a amostra e detectar a energia com que retroespalham. Ao final de cada medida obtém-se um espectro do tipo contagem de eventos¹ em função da energia.

A figura 1.1 mostra, de maneira simplificada, a técnica descrita no parágrafo anterior. Nesta figura observa-se que, ao final da medida de um filme composto por apenas um tipo de átomo, haverá um único pico no espectro experimental. Através da área deste pico é possível obter diretamente a densidade atômica areal.

É possível entender as consequências deste tipo de medida através de um experimento ilustrado na figura 1.2. Na figura há um feixe monoatômico com 150keV incidindo em uma amostra com espessura Δx (1.2(a)), ao atravessar a amostra verifica-se que o feixe perdeu 50keV. Repetindo o experimento em condições idênticas, apenas aumentando a distância entre as camadas atômicas da amostra ² (1.2(b)), verifica-se que houve a mesma perda de energia. Este fato é consequência da dependência da perda de energia em relação à densidade atômica areal. Sendo assim, para

¹Quantidade de íons que chegam ao detector

²Em outras palavras; aumentamos a espessura da amostra mantendo fixa a densidade atômica areal

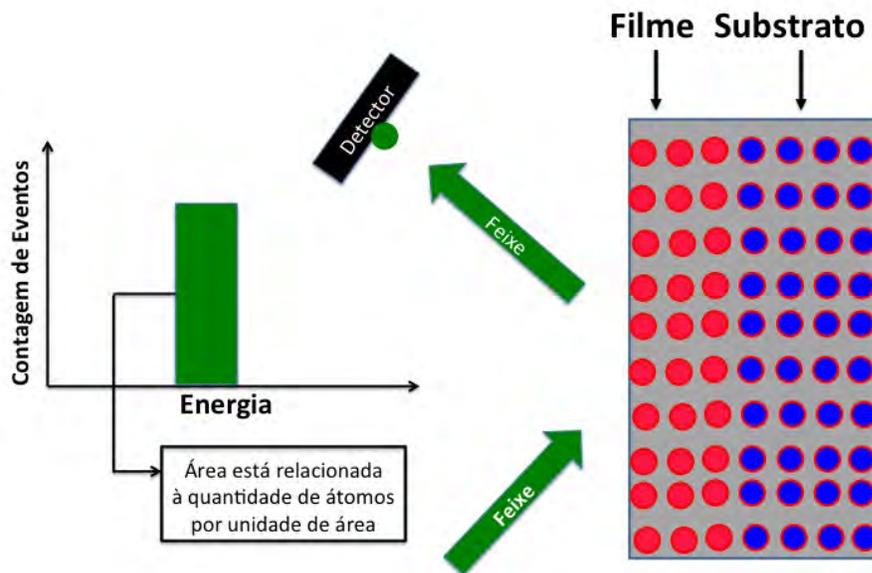


Figura 1.1: Nesta figura há um filme (círculos vermelhos) depositado sobre um substrato (círculos azuis). Um feixe monoatômico ao interagir com o filme pode ser retroespalhado e sua energia final pode ser medida por um detector. Com a aquisição dos dados obtêm-se um espectro contagem de eventos em função da energia.

obter a espessura absoluta de um filme (ou camada) é necessário conhecer o valor de sua densidade volumétrica. No entanto, esse valor nem sempre é conhecido, pois filmes finos, em geral, apresentam defeitos em sua estrutura [5], o que resulta em uma menor densidade em relação ao material *bulk*.

Esta descrição é válida para feixes monoatômicos, mas este tipo de medida pode ser feita com feixes moleculares. Para entender qual informação essa medida fornece, o caso mais simples é apresentado na figura 1.3: inicialmente há um feixe molecular de H_2^+ incidindo sobre uma amostra. Para o intervalo de energia que será utilizado neste trabalho, ao interagir com o alvo, o feixe perderá seu único elétron. A partir de então, observa-se dois prótons com movimento correlacionado. Isso faz com que, além da velocidade do centro de massa, haja uma velocidade adicional (v_0) que provoca o distanciamento entre os prótons, até que um deles interaja com um átomo do alvo e seja retroespalhado. Este processo é denominado *Explosão Coulombiana* (EC).

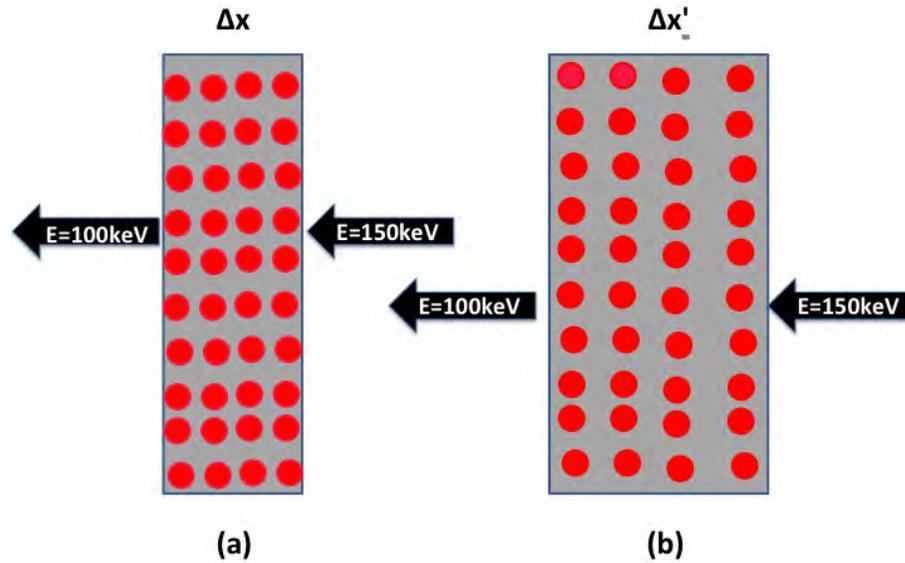


Figura 1.2: Experimento no qual há incidência de um feixe de monoatômico em um amostra e a energia do feixe transmitido é medida, em duas amostra com diferentes espessuras mas mesma densidade atômica areal.

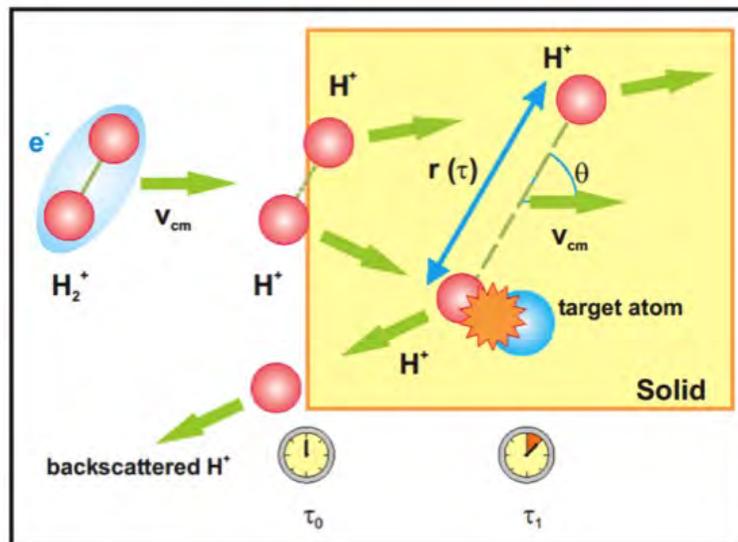


Figura 1.3: Representação da interação de um feixe molecular de H_2^+ com um alvo.

A trajetória do íon retroespalhado pode ser dividida em duas partes:

1. *Caminho de entrada*: O movimento de um próton é modificado pela proximidade com o segundo;

2. *Caminho de saída:* O movimento do próton retroespalhado é idêntico ao movimento de um feixe monoatômico.

Ao medir a energia perdida pelo próton ao deixar a amostra, observa-se que a repulsão entre os íons no caminho de entrada não altera sua perda de energia média, mas aumenta a dispersão estatística na perda de energia.

A figura 1.4 apresenta simulações de um espectro de perda de energia referente ao Ti do filme de TiO_2 para os feixes H^+ e H_2^+ , com 150keV/u , considerando diferentes espessuras, mantendo-se constante a densidade atômica areal. O espectro simulado com um feixe de prótons não sofrerá mudanças. Ao comparar os espectros simulados com feixe molecular, é possível afirmar que, quanto maior a espessura, maior será a dispersão estatística na perda de energia.

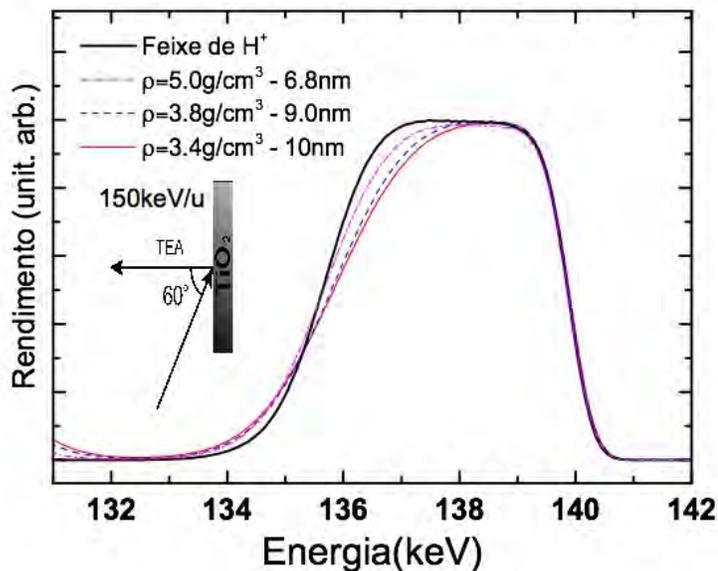


Figura 1.4: Espectro simulado para um feixe com energia igual a 150keV/nucleon de H_2^+ em TiO_2 com diferentes densidades e espessuras mas com número fixo de átomos/ cm^2 , $1,54 \times 10^{17}$. A geometria utilizada para fazer as simulações também é ilustrada. A linha preta se refere ao espectro simulado com um feixe de H^+ com mesma energia.

A figura 1.5 mostra como a dispersão estatística na dispersão de energia (σ_C) varia em relação à profundidade que o íon penetra no filme. No início, σ_C apresenta uma alta taxa de crescimento, uma vez que os prótons estão muito próximos, havendo, portanto, grande aumento de

v_0 ; à medida com que a profundidade aumenta, há uma saturação dos valores de σ_C , pois os prótons estão longe o suficiente para que não haja interferência entre os movimentos.

O principal objetivo deste trabalho é determinar o valor da espessura do filme a partir do tempo de movimento correlacionado na entrada, por este motivo, σ_C deve ser medido com a maior precisão possível, já que uma pequena incerteza no valor de σ_C pode resultar em uma incerteza muito grande na determinação da espessura absoluta do filme, como pode ser visto na figura 1.5. Para obter os valores de σ_C mais precisos possível, será utilizada a técnica de alta resolução em energia MEIS (Espalhamento de Íons de Energia Média).

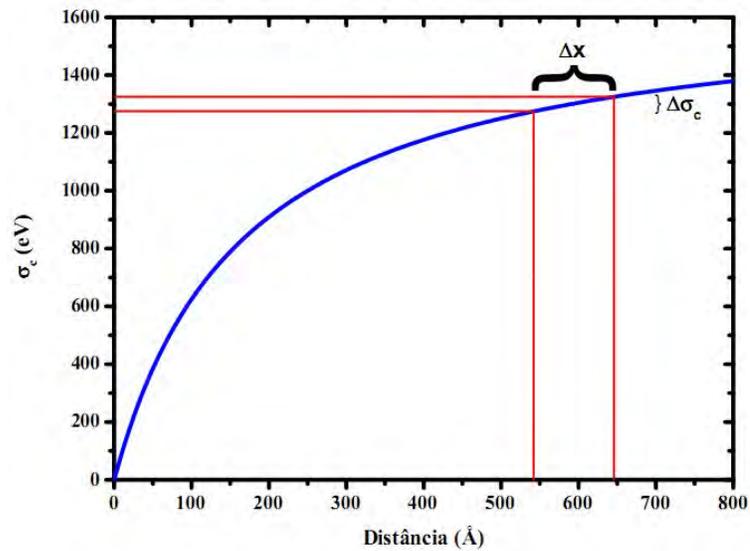


Figura 1.5: Representação da dependência de σ_C de um feixe de H_2^+ com a espessura de um filme.

Esta linha de pesquisa vem sendo desenvolvida pelo LII (Laboratório de Implantação Iônica). Nestes trabalhos, os valores de σ_C foram determinados a partir de uma equação analítica que faz uso do potencial de Yukawa para modelar a blindagem sobre os fragmentos ionizados, desconsidera efeitos de neutralização e espalhamento múltiplo. Devido a suas limitações, esta técnica foi utilizada somente para feixe de H_2^+ com 150keV/u e amostras com 10nm.

1.0.2 Explosão Coulombiana - Objetivos

Neste trabalho serão determinados os valores de σ_C somente para feixes de H_2^+ , mas será desenvolvido um programa Monte-Carlo que permitirá considerar efeitos de neutralização e espalhamento múltiplo. Além disso, a blindagem será descrita pelo formalismo dielétrico. Com estas mudanças será possível determinar os valores de σ_C de maneira mais precisa, o que permitirá o uso de feixes com baixas energias e análise de filmes mais espessos.

1.0.3 Efeito de Vizinhaça

Além da EC, a proximidade entre os componentes de um feixe molecular permite que haja interferência entre as excitações da nuvem eletrônica, induzidas por cada componente [11], esse fenômeno é denominado *Efeito de Vizinhaça* (EV). A primeira evidência experimental do EV foi a alteração no valor na perda de energia de feixes de H_2^+ atravessando folhas de carbono [12]. A proximidade entre os íons também induzirá a mudanças nos valores do estado de carga dos íons [13].

A quantificação do EV sobre o poder de freamento é feita pela *Razão de Poder de Freamento* (R_n), dada pela equação 1.0.1.

$$R_n = \frac{S_{cl}(v)}{\sum_1^n S_i(v)}, \quad (1.0.1)$$

onde n é o número de constituintes do feixe molecular, S_i é o poder de freamento de cada íon que constitui o íon molecular.

Em medidas realizadas em trabalhos anteriores pelo grupo do LII, com feixe de H_2^+ em filmes de SiO_2 (figura 1.6), foi observado que, a baixas energias (até 80keV/u), temos uma interferência negativa, $R_2 < 1$ (R_2 é uma maneira de representar R_n para uma molécula de H_2^+); para energias entre 80 e 120keV/u, há uma transição na qual R_2 atinge valores maiores que 1. Finalmente, para energias superiores a 120keV/u, o valor de R_2 tem uma saturação em torno de 1,25 [14].

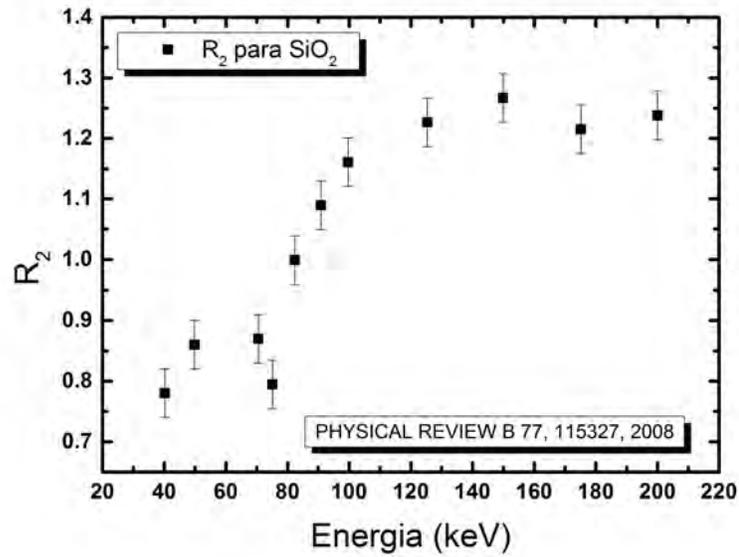


Figura 1.6: Medida experimental de R_2 para filmes de SiO_2 .

O mesmo procedimento experimental foi adotado para analisar amostras de HfO_2 , mas não foi observada a interferência negativa e, ao invés da transição descrita no parágrafo anterior, foi observado um crescimento monótono de R_2 (figura 1.7) [7].

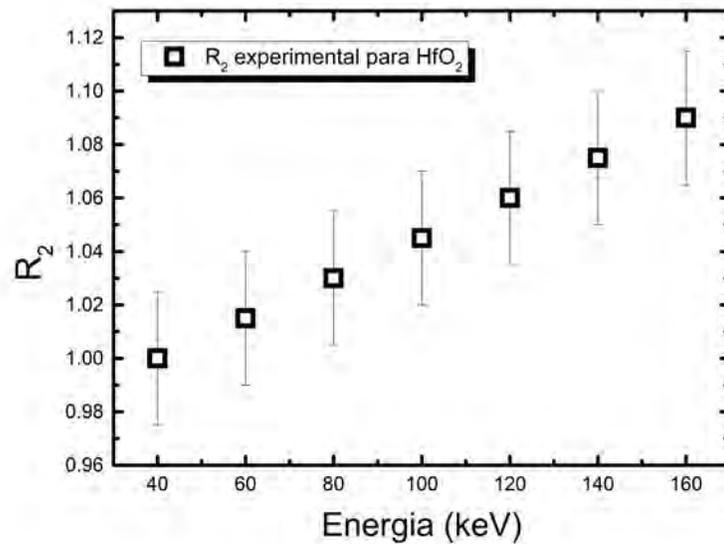


Figura 1.7: Medida experimental de R_2 para filmes de HfO_2 . Figura adaptada de [7].

1.0.4 Efeito de Vizinhança - Objetivos

Como não há uma teoria que explique o comportamento observado nas medidas apresentadas na seção anterior, este trabalho visa obter mais dados experimentais que possam levar a um melhor entendimento do fenômeno e, conseqüentemente, auxiliar no desenvolvimento de uma teoria. Com este objetivo foram escolhidas duas amostras:

1. Al_2O_3 : Possui um espectro de ELF (Função de Perda de Energia) muito similar ao espectro de ELF do SiO_2 , como pode ser constatado na figura 1.8;
2. TiO_2 : Possui um espectro de ELF muito similar ao espectro de ELF do HfO_2 (figura 1.9).

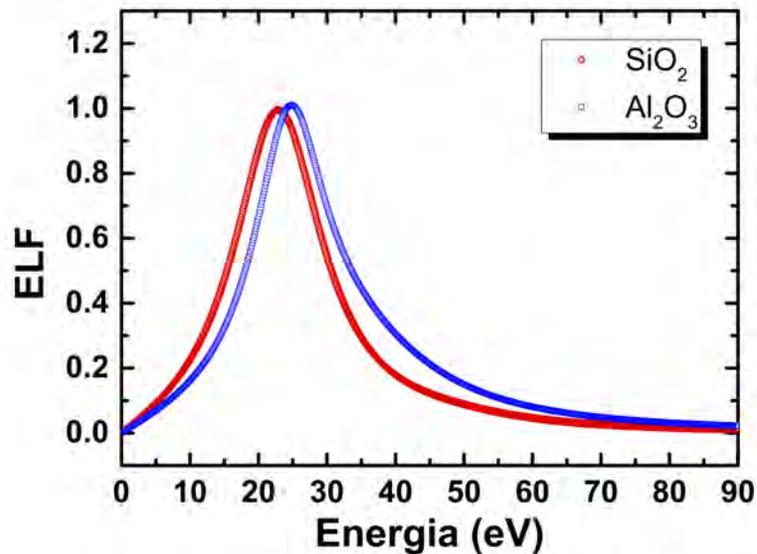


Figura 1.8: Comparativo das ELFs das amostras de SiO_2 e Al_2O_3 .

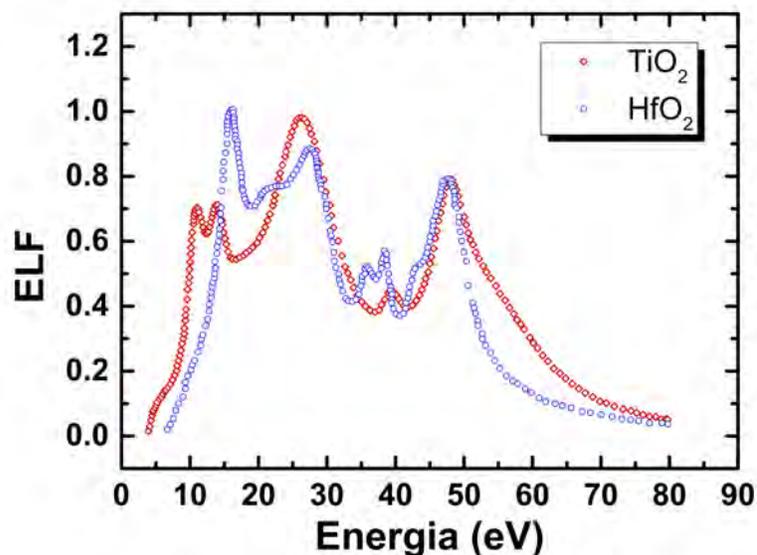


Figura 1.9: Comparativo das ELFs das amostras de TiO_2 e HfO_2 .

Este trabalho pode ser dividido da seguinte forma: no capítulo 2, apresentaremos os conceitos básicos necessários com o entendimento do trabalho como seção de choque de Rutherford, perda de energia, *straggling* (dispersão na perda de energia média), troca de carga entre íon e meio, entre outros. No capítulo 3 será apresentado como foram utilizados os espectros experimentais de *EELS* (Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons) ou *REELS* (Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons por Reflexão) no limite óptico na descrição da interação do feixe monoatômico com um alvo e, no capítulo 4 os conceitos serão estendidos para feixes moleculares. Apresentaremos o sistema utilizado na caracterização dos filmes além da metodologia empregada na análise dos dados no capítulo 5. No 6 são expostos todos os resultados obtidos bem como, possíveis explicações e fechando o trabalho, apresentamos uma conclusão e perspectivas de trabalhos futuros.

Capítulo 2

Princípios Fundamentais

2.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os conceitos físicos fundamentais necessários para compreensão de um espectro de MEIS. A descrição será baseada em feixes monoatômicos e será estendida para feixes moleculares nos capítulos subsequentes.

2.2 Fator Cinemático

Começaremos apresentando a perda de energia exclusivamente devido à colisão entre o íon incidente e um núcleo atômico presente na amostra.

Um íon de massa M_1 ao interagir com um núcleo atômico com massa M_2 , inicialmente no repouso, perderá energia cinética e sua trajetória será desviada [15]. Este fenômeno é classificado como espalhamento e pode ser tratado como um evento puramente elástico. Para encontrar a relação entre as energias inicial e final de um íon incidente consideramos a conservação do momento linear e da energia total e desconsideramos efeitos nucleares [16]. Esta relação é denominada de *Fator Cinemático* e é representada simbolicamente por K . O fenômeno é ilustrado pela figura 2.1

Podemos escrever o fator cinemático como [16]:

$$K(M_1, M_2, \theta) = \frac{E_f}{E_0} = \left[\frac{[1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta]^{1/2} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right]^2 \quad (2.2.1)$$

onde E_0 e E_f são as energias inicial e final, respectivamente, do íon incidente.

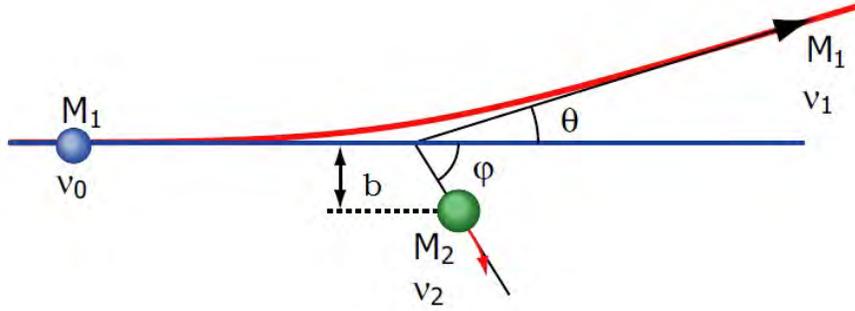


Figura 2.1: Um íon M_1 com velocidade inicial constante, interage com um átomo do alvo M_2 inicialmente no repouso; após a interação ambos são espalhados. θ é o ângulo entre as velocidades inicial (v_0) e final do íon (v_1), φ é o ângulo entre as velocidades inicial do íon (v_0) e a velocidade final do átomo do alvo (v_2) e b é o parâmetro de impacto. Figura adaptada de [17].

Desta maneira em um experimento de retroespalhamento de íons, no qual medimos o ângulo de espalhamento e a energia do feixe iônico após a interação, podemos identificar com qual elemento do alvo o íon interagiu, através da equação 2.2.1.

Na figura 2.2 são mostradas curvas representando o fator cinemático em função do ângulo de espalhamento, mantendo fixo $M_1=1$, para alguns núcleos espalhadores. Analisando a região com ângulos entre 90° e 180° , podemos ver claramente a forte dependência do fator cinemático com M_2 , quanto maior Z_{alvo} , menos energia o íon incidente perderá na colisão e menor será a taxa de variação de K em relação a θ .

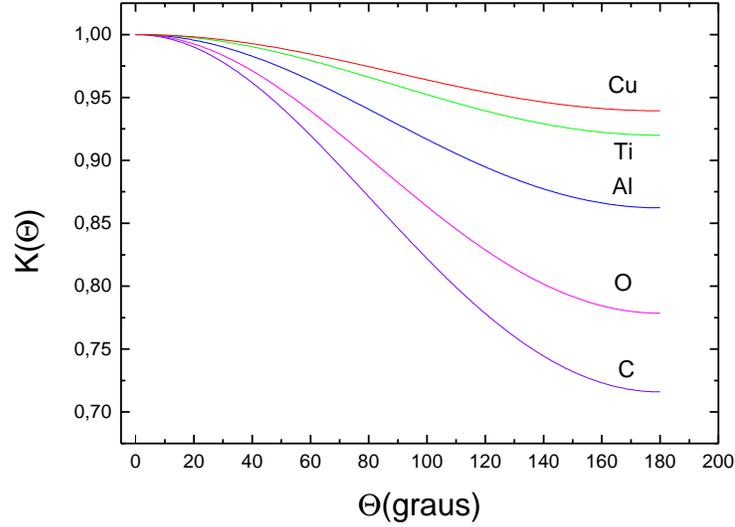


Figura 2.2: Fator cinemático para alguns centros espalhadores em função do ângulo de espalhamento, considerando um feixe de H^+ .

2.3 Seção de Choque de Rutherford

Nesta seção será apresentado uma grandeza relacionada à probabilidade, de um átomo do alvo, desviar a trajetória do íon incidente, com energia E_0 , em um determinado ângulo. Essa grandeza é denominada *Seção de Choque*, e varia em relação ao ângulo de espalhamento, energia e natureza do íon incidente bem como o átomo da amostra que causa o desvio.

Para determinarmos a expressão da seção de choque, podemos partir de uma relação entre os íons incidentes, com parâmetro de impacto entre b e $b + db$, e os espalhados entre os ângulos θ e $\theta + d\theta$, como ilustrado na figura 2.3. Essa relação é denominada *Seção de Choque Diferencial* $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)$ e é dada pela equação 2.3.1, [18]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \frac{b}{\sin \theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right|. \quad (2.3.1)$$

Considerando o caso mais simples, em que a interação entre o íon incidente e o núcleo atômico é puramente coulombiana, a trajetória do íon é descrita por uma hipérbole [18]. A relação entre parâmetro de impacto e o ângulo de espalhamento é:

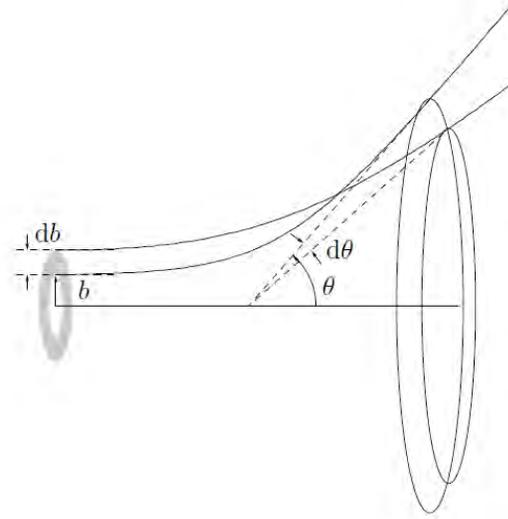


Figura 2.3: Relação entre parâmetro de impacto b e o ângulo de espalhamento θ .

$$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi E_0 \epsilon_0} \cot \frac{\theta}{2}, \quad (2.3.2)$$

onde Z_1 e Z_2 são os números atômicos do projétil e do átomo do alvo respectivamente, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e E_0 a energia do projétil incidente.

Diferenciando a equação 2.3.2 e substituindo na equação 2.3.1, obtêm-se a seção de choque de Rutherford em função do ângulo de espalhamento, $\sigma(\theta)$, tendo como referencial o centro de massa do sistema. Como a medida dos eventos é feita em um laboratório, é conveniente alterar o referencial do centro de massa para o laboratório, dessa maneira temos:

$$\sigma(\theta) = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{16\pi \epsilon_0 E_0} \right]^2 \frac{1}{\sin^4 \theta} \frac{\left[M_2 \cos(\theta) + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2(\theta)} \right]^2}{M_2 \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2(\theta)}}. \quad (2.3.3)$$

Analisando a dependência da eq.2.3.3 em relação as variáveis Z_1 , Z_2 , θ e E_0 , podemos estabelecer 3 comportamentos característicos da seção de choque de Rutherford:

1. A seção de choque é proporcional ao quadrado dos números atômicos do íon incidente e do alvo;
2. Quanto maior o ângulo de espalhamento menor será a seção de choque;

3. A quantidade dos íons espalhados diminui gradualmente com o aumento da energia do feixe incidente.

Para aplicar a equação 2.3.3 a casos nos quais os íons incidentes possuem energia intermediária¹, é necessário inserir uma blindagem no potencial, de uma forma genérica podemos escrever:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \phi\left(\frac{r}{a}\right), \quad (2.3.4)$$

onde a função $\phi\left(\frac{r}{a}\right)$ é responsável pela blindagem. Um dos modelos que descrevem essa blindagem foi elaborado por Molière [19]:

$$\phi\left(\frac{r}{a_f}\right) = 0.35 \exp\left(-\frac{0.3r}{a_f}\right) + 0.55 \exp\left(-\frac{1.2r}{a_f}\right) + 0.10 \exp\left(-\frac{6.0r}{a_f}\right), \quad (2.3.5)$$

onde a_f é dado por [20]:

$$a_f = 0.88534a_0 \left(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2}\right)^{\frac{-2}{3}}, \quad (2.3.6)$$

em que a_0 é o raio de Bohr.

2.4 Perda de Energia

Além dos fenômenos descritos nas seções anteriores, ao penetrar em um meio material o íon perderá energia de várias maneiras causando, por exemplo, ejeção de elétrons e emissão de raios-X pelos átomos, cascata de colisões, entre outros eventos [21]. Para descrever a perda de energia ao longo de seu percurso do íon no interior do alvo, introduziremos o conceito de *Poder de Freamento*.

Podemos distinguir dois mecanismos de perda de energia, em função da faixa de energia do feixe incidente:

¹Faixa de energia utilizada no *MEIS*

1. *Poder de Freamento Nuclear*: O íon sofrerá deflexões, que são colisões elásticas, causadas pela interação com os núcleos atômicos que compõem o alvo. Esse mecanismo é predominante em baixas energias por núcleon;
2. *Poder de Freamento Eletrônico*: O íon sofrerá colisões inelásticas, que são resultado da interação do íon com os elétrons do meio. Esse mecanismo predomina em médias e altas energias por núcleon.

Há vários trabalhos na literatura que medem experimentalmente o valor do poder de freamento para vários íons e alvos [22, 23]. Estes trabalhos serviram de base para Ziegler *et al* [24], determinar uma fórmula que ajusta os dados experimentais. Assim é possível calcular a perda de energia para qualquer íon e composto. Baseado nesse trabalho foi desenvolvido o programa computacional SRIM [25]. Também podemos citar um método que determina o poder de freamento através da solução da equação de Schrödinger dependente do tempo pelo método de canais acoplados [26]. Baseado neste método foi desenvolvido o programa computacional CasP [27]. Um outro caminho para se obter o poder de freamento devido os elétrons de valência, é o formalismo dielétrico, que será apresentado no capítulo 3 deste trabalho.

Conhecendo o valor da perda de energia por unidade de comprimento $[S]$, podemos escrever a perda de energia total de um íon com energia inicial E_0 , penetrando no meio com um ângulo θ_{in} com relação a normal à superfície, que irá retroespalhar em uma profundidade d com um ângulo de saída θ_S :

$$E_1 = E_0 - [S] \frac{d}{\cos \theta_{in}} \quad (2.4.1)$$

$$E_2 = E_1 K - [S] \frac{d}{\cos (\pi - \theta_S - \theta_{in})} \quad (2.4.2)$$

onde E_1 é energia do íon imediatamente antes da interação com o átomo do alvo, E_2 é a energia do íon ao sair do alvo. A representação do efeito descrito nesta seção pode ser visto na figura 2.4.

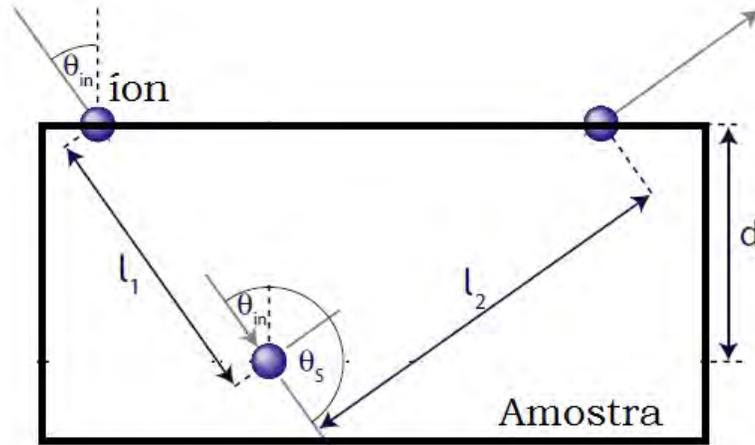


Figura 2.4: Retroespalhamento de um íon após percorrida uma distância l_1 dentro do alvo, figura adaptada de [17].

2.5 *Straggling*

O processo de perda de energia descrito na seção 2.4, depende de grandezas como parâmetro de impacto da interação entre o íon incidente com os átomos do alvo [28], densidade eletrônica do alvo, transição eletrônica, entre outros. Se considerarmos dois íons idênticos percorrendo a mesma trajetória no interior do alvo, em instantes diferentes, teremos diferentes valores de perda energia. Isto se deve à constantes mudanças no parâmetro de impacto e à diferentes transições eletrônicas induzidas. Desta maneira para descrever o processo de perda de energia temos que informar um valor médio além de sua dispersão estatística. Essa dispersão estatística é definida como variância e experimentalmente é representada pelo *Straggling* medido.

Temos vários modelos teóricos para descrever esse fenômeno, entre eles temos o de Bohr que parte de 3 aproximações:

1. A velocidade do íon é muito maior que a dos elétrons de valência do meio;
2. A perda de energia é muito menor que a energia do feixe;
3. Os átomos do meio são randomicamente distribuídos.

Com essas aproximações podemos escrever o *straggling* de Bohr (Ω_{Bohr}^2) como[29]:

$$\Omega_{Bohr}^2 = 4\pi (Z_1 e^2)^2 Z_2 N x, \quad (2.5.1)$$

onde Z_1 e Z_2 são os números atômicos do íon e alvo, respectivamente, N é a densidade atômica do alvo e x sua espessura. O valor de *straggling* obtido pelo modelo Bohr é tido como limite superior.

Pelas aproximações feitas, a equação 2.5.1 é válida apenas para altas energias, visando estender sua validade para baixas energias alguns modelos sugerem correções entre os quais podemos citar Lindhard (Ω^2) [30], dado por:

$$\frac{\Omega^2}{\Omega_{Bohr}^2} = \begin{cases} 0.5L(y) & \text{se } y \leq 75Z_2 \\ 1 & \text{se } y > 75Z_2 \end{cases}, \quad (2.5.2)$$

onde:

$$L(y) = 1.36y^{1/2} - 0.016y^{3/2}, \quad (2.5.3)$$

$$y = \frac{E \text{ (keV/Nucleon)}}{25Z_2}. \quad (2.5.4)$$

Também podemos citar *Chu* [31], como expansão do modelo do modelo de Bohr para feixe de hidrogênio para baixas e médias energias:

$$\Omega_{Chu}^2 = \frac{\Omega_{Bohr}^2}{1 + A_1 E^{A_2} + A_3 E^{A_4}}, \quad (2.5.5)$$

os parâmetros A_1 , A_2 , A_3 e A_4 são retirados de ajustes de dados experimentais e estão listados em [31].

Considerando o mesmo íon, alvo e energia do íon incidente os modelos apresentados nessa seção fornecem diferentes valores de *straggling*. Em princípio não há razões que nos levem a adotar um valor ou outro, por este motivo, inicialmente, foi utilizado o modelo de Lindhard para calcular o valor de *straggling* e, em seguida, este valor foi alterado até obtermos o melhor ajuste.

2.6 Troca de Cargas

O estado de carga de um íon com velocidade v_1 , ao interagir com um alvo, varia em função da profundidade do alvo[32], os feixes de H_2^+ , com energias até 200keV/u, perderão seu elétron já nas primeiras camadas atômicas. Neste processo, as probabilidades de perda e captura eletrônica são diferentes inicialmente, até que o equilíbrio seja atingido. A partir de então a probabilidade de perda se iguala à de captura. Esse é um problema de grande interesse, pois afeta diretamente o cálculo do poder de freamento e excitações no alvo.

Grande parte dos trabalhos que analisam o estado de carga de um íon interagindo com um alvo é experimental, outra parte são compilações dessas medidas que buscam uma função que ajuste estes dados experimentais, para que, assim, seja possível determinar o estado de carga, no equilíbrio, na maior quantidade de casos possíveis, sem a necessidade de medir experimentalmente. Nessa linha, Schiwietz e Grande [33], analisaram cerca de 850 dados experimentais, propuseram que o estado de carga em um sólido, após o equilíbrio, pode ser escrito como:

$$q_{mean} = Z_1 \frac{12x + x^4}{0.07/x + 6 + 0.3x^{0.5} + 10.37x + x^4}, \quad (2.6.1)$$

onde Z_1 é o número atômico do íon incidente e:

$$x = \left(\frac{v_1}{v_0} Z_1^{-0.52} Z_2^{-0.019 Z_1^{-0.52} \frac{v_1}{v_0}} \frac{1}{1.68} \right)^{1 + \frac{1.8}{Z_1}}, \quad (2.6.2)$$

onde v_1 é a velocidade do íon incidente, v_0 a velocidade de Bohr (2.19×10^6 m/s) e Z_2 o número atômico do alvo.

Como dito no início da seção, durante a interação de um íon com um alvo há troca de carga entre eles. É possível determinar o caminho médio percorrido pelo íon no material sem que haja perda de elétron, λ_{perda} , da seguinte maneira:

$$\lambda_{perda} = \frac{1}{n\sigma_{perda}}, \quad (2.6.3)$$

onde n é a densidade eletrônica do alvo e σ_{perda} é a seção de choque de perda eletrônica.

O caminho médio percorrido por um próton para capturar um elétron do meio é definido de maneira semelhante:

$$\lambda_{captura} = \frac{1}{n\sigma_{captura}}. \quad (2.6.4)$$

É possível definir a seção de choque de captura eletrônica ($\sigma_{captura}$), de um feixe de hidrogênio, a partir das frações ionizada (F_+) e neutra (F_0) do feixe incidente.

$$F_+ = \frac{\sigma_{perda}}{\sigma_{captura} + \sigma_{perda}}, \quad (2.6.5)$$

$$F_0 = \frac{\sigma_{captura}}{\sigma_{captura} + \sigma_{perda}}. \quad (2.6.6)$$

Ao dividir a equação 2.6.6 pela equação 2.6.5, além de considerar que:

$$F_0 + F_+ = 1, \quad (2.6.7)$$

chegamos à seção de choque de captura eletrônica ($\sigma_{captura}$):

$$\sigma_{captura} = \sigma_{perda} \frac{1 - \langle q \rangle}{\langle q \rangle}, \quad (2.6.8)$$

onde $\langle q \rangle$ é estado médio de carga determinado pelo programa CasP [27]. Como neste trabalho iremos utilizar feixes moleculares, os valores de $\langle q \rangle$ serão modificados pelo efeito de vizinhança. Há vários trabalhos experimentais [34–38] e teóricos [39, 40] mostrando que a proximidade entre os componentes de um feixe molecular diminui o estado médio de carga de cada íon. Neste trabalho, nos basearemos em medidas feitas com H_2^+ em carbono [41], já que não foram encontrados dados experimentais para o feixe e amostras utilizados no trabalho.

Capítulo 3

Força de *Wake*

O objetivo deste capítulo é descrever como elétrons de um meio respondem à perturbações externas. Para isso começaremos escrevendo a relação linear entre o vetor deslocamento $\vec{\mathcal{D}}$ e o campo elétrico $\vec{\mathcal{E}}$ no espaço de Fourier [42] (ao iniciar o desenvolvimento com esta relação, são assumidas apenas duas respostas da nuvem eletrônica à excitação externa: movimento coletivo (*plasmons*) e a formação de pares elétrons buraco):

$$\vec{\mathcal{D}}(\vec{k}, \omega) = \epsilon(k, \omega) \vec{\mathcal{E}}(\vec{k}, \omega), \quad (3.0.1)$$

onde k é o momento, $\hbar\omega$ é a energia transferida e $\epsilon(k, \omega)$ é a função dielétrica no espaço de Fourier, nela estão contidas as características do plasma que será excitado.

Usando a primeira lei de Maxwell, podemos relacionar o vetor deslocamento, $\vec{\mathcal{D}}$, com a densidade de carga externa, ρ_{ext} , e o campo elétrico, $\vec{\mathcal{E}}$, com as densidades de carga induzida, ρ_{ind} , e externa, ρ_{ext} :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathcal{D}} = 4\pi\rho_{ext}, \quad (3.0.2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathcal{E}} = 4\pi(\rho_{ind} + \rho_{ext}), \quad (3.0.3)$$

a densidade de carga externa no espaço de Fourier pode ser escrita como $2\pi Z_1 \delta(\omega - \vec{k}\vec{v})$.

Substituindo 3.0.1 em 3.0.2:

$$i\vec{k}\epsilon(\vec{k}, \omega) \vec{\mathcal{E}}(\vec{k}, \omega) = 4\pi\rho_{ext}(\vec{k}, \omega), \quad (3.0.4)$$

Podemos substituir, na equação 3.0.4, a relação entre campo elétrico e o potencial total, dado pela equação 3.0.5:

$$\vec{\mathcal{E}}(k, \vec{\omega}) = -i\vec{k}\Phi_{tot}(\vec{k}, \omega). \quad (3.0.5)$$

E assim obtemos:

$$\Phi_{tot}(\vec{k}, \omega) = \frac{8\pi^2 Z_1 \delta(\omega - \vec{k} \cdot \vec{v})}{k^2 \epsilon(k, \omega)}, \quad (3.0.6)$$

segundo Abril e colaboradores [43] a equação 3.0.6 pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \Phi_{ind}(z, \rho) = & \frac{2}{\pi v} \int_0^\infty \frac{dk}{k} \int_0^{kv} d\omega J_0\left(\rho \sqrt{k^2 - \frac{\omega^2}{v^2}}\right) \\ & \left\{ \cos\left(\frac{\omega z}{v}\right) \Re\left[\frac{1}{\epsilon(k, \omega)} - 1\right] - \sin\left(\frac{\omega k}{v}\right) \Im\left[\frac{1}{\epsilon(k, \omega)} - 1\right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.0.7)$$

Para ilustrar a equação 3.0.7 é apresentado, na figura 3.1, o potencial induzido pela passagem de um feixe de H^+ com 150keV por uma amostra TiO_2 ; nesta figura é utilizado um sistema de coordenadas cilíndricas pois o potencial induzido depende do polinômio de Bessel e não por que apresenta algum tipo de simetria. Também é apresentado, na figura 3.2, o potencial induzido ao longo do eixo da velocidade. Nesta figura fica claro que há maior concentração de elétrons atrás do íon e, à medida que a energia do íon incidente aumenta, há uma diminuição e distanciamento da concentração de elétrons.

Através do potencial induzido. dado pela equação 3.0.7, é possível determinar a força, devido a polarização da nuvem eletrônica, em qualquer ponto do plasma.

$$\vec{\mathcal{E}}_{ind}(k, \omega) = -ik\nabla\Phi_{ind}(k, \omega) \quad (3.0.8)$$

$$\vec{F}_{wake} = Z_1 \vec{\mathcal{E}}_{ind} \quad (3.0.9)$$

Podemos determinar as componentes, perpendicular (F_ρ) e paralela (F_z) à velocidade do íon, da força induzida [43].

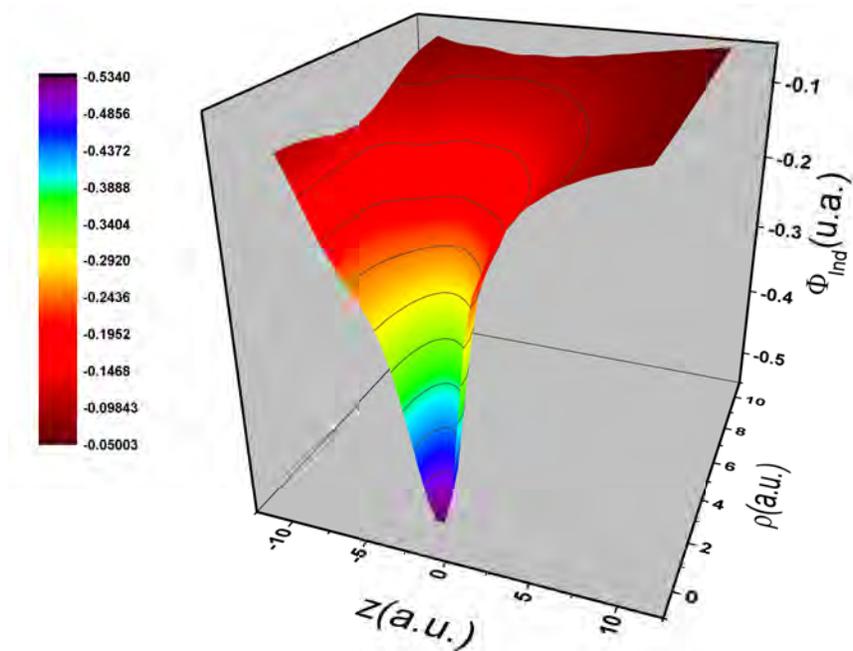


Figura 3.1: Potencial induzido devido a interação de um feixe com 150keV de H^+ com um alvo TiO_2 .

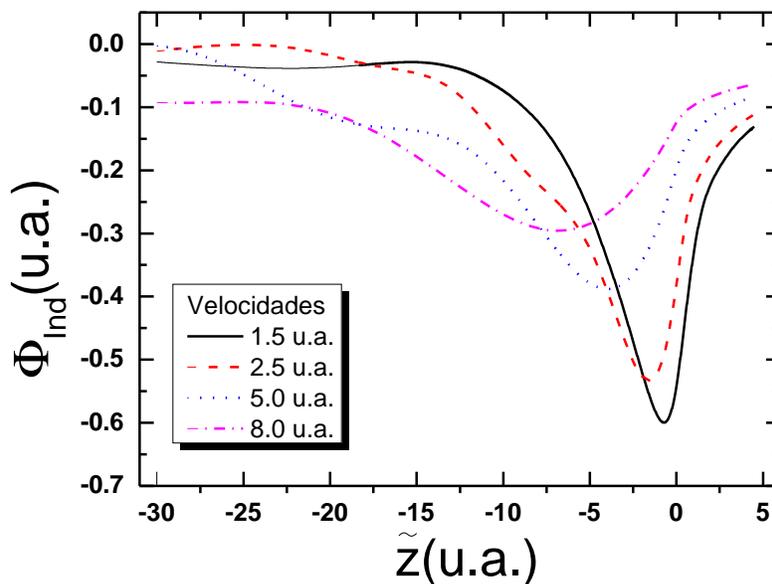


Figura 3.2: Potencial induzido, ao longo do eixo da velocidade, devido a interação de um feixe de H^+ em um alvo TiO_2 . Cada curva representa uma determinada energia, na figura apresentamos uma legenda com as respectivas velocidades.

$$F_\rho(z, \rho) = \frac{-2Z}{\pi v} \int_0^\infty \frac{dk}{k} \int_0^{kv} d\omega \sqrt{k^2 - \frac{\omega^2}{v^2}} J_1\left(\rho \sqrt{k^2 - \frac{\omega^2}{v^2}}\right) \left\{ \cos\left(\frac{\omega z}{v}\right) \Re\left[\frac{1}{\epsilon(k, \omega)} - 1\right] - \sin\left(\frac{\omega k}{v}\right) \Im\left[\frac{1}{\epsilon(k, \omega)} - 1\right] \right\}, \quad (3.0.10)$$

$$F_F(z, \rho) = \frac{-2Z}{\pi v^2} \int_0^\infty \frac{dk}{k} \int_0^{kv} d\omega \omega J_0\left(\rho \sqrt{k^2 - \frac{\omega^2}{v^2}}\right) \left\{ \sin\left(\frac{\omega z}{v}\right) \Re\left[\frac{1}{\epsilon(k, \omega)} - 1\right] + \cos\left(\frac{\omega k}{v}\right) \Im\left[\frac{1}{\epsilon(k, \omega)} - 1\right] \right\}. \quad (3.0.11)$$

As equações 3.0.10 e 3.0.11 estão representadas nas figuras 3.3 e 3.4, para um feixe de H^+ com 50keV interagindo com um alvo de TiO_2 . Para isso, temos um sistema de coordenadas cilíndricas, no qual a origem acompanha o íon com velocidade v na direção z . Em cada figura há, também, a projeção da força de wake no plano ρz . O motivo pelo qual foi utilizado um sistema de coordenadas cilíndricas é o mesmo apresentado no caso anterior.

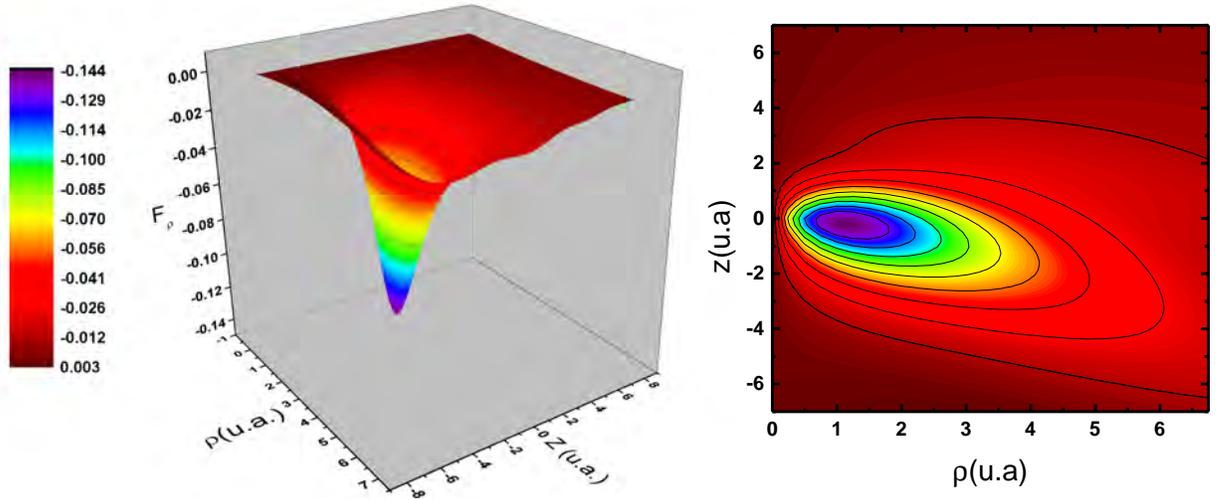


Figura 3.3: Componente perpendicular à velocidade da força de *wake* obtida da equação 3.0.11, para um feixe de H^+ com 50keV interagindo com um alvo TiO_2 .

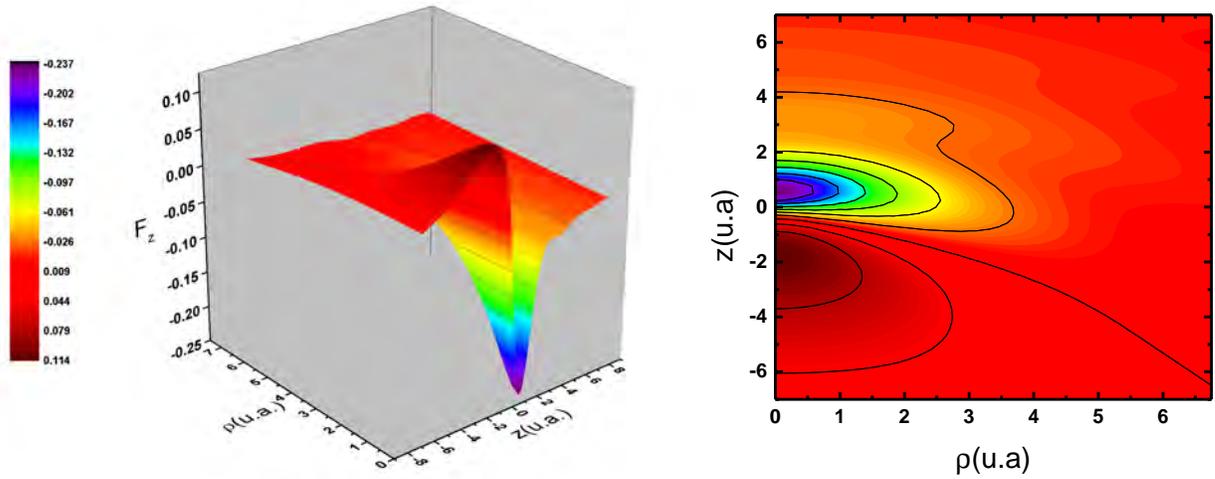


Figura 3.4: Componente paralela, à velocidade, da força de *wake* obtida de eq.3.0.11, para um feixe de H^+ com 50keV interagindo com um alvo TiO_2 .

3.1 Função Dielétrica

Todo conteúdo apresentado, até o momento (potencial induzido dado pela equação 3.0.7 e força de *wake* dada pelas equações 3.0.10 e 3.0.11) depende de uma função denominada *função dielétrica*, representada no espaço de Fourier por $\epsilon(k, \omega)$ e foi apresentada, de uma maneira simples, como sendo a função que contém as características do plasma que será excitado pela passagem do íon.

Nessa seção, serão apresentados três modelos de funções dielétricas, além de alguns resultados obtidos a partir delas. Serão apresentadas apenas algumas etapas, para verificar o desenvolvimento completo indicaremos referências.

3.1.1 Função Dielétrica de Drude-Lorentz

Quando temos um campo elétrico $E(t) = E_0 \exp(-i\omega t)$, em um sistema formado por

portadores de cargas independentes entre si, podemos escrever a equação do movimento de um elétron (supondo que temos um gás de elétrons) da seguinte maneira:

$$m_{eff}\ddot{r} + m_{eff}\gamma\dot{r} + m_{eff}\omega_0^2 r = -eE_0 \exp(-i\omega t), \quad (3.1.1)$$

onde m_{eff} é a massa efetiva dos elétrons que sofrem uma transição eletrônica, decorrente da interação com o campo $E_0 \exp(-i\omega t)$, γ é o termo de amortecimento, que está relacionado ao livre caminho médio e ω_0 é denominada frequência natural de oscilação essa é a representação clássica do processo de transição eletrônica inter bandas. No caso de partículas livres ω_0 se anula e m_{eff} se iguala a massa do elétron.

Uma possível solução para a equação 3.1.1 é dada por:

$$r(t) = r_0 e^{-i\omega t}. \quad (3.1.2)$$

Substituindo 3.1.2 em 3.1.1 podemos encontrar a amplitude de r_0 :

$$\mathbf{r}(t) = \frac{e}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega} \frac{\mathbf{E}(t)}{m_{eff}}. \quad (3.1.3)$$

Podemos determinar o momento de dipolo devido ao movimento de uma carga, por:

$$\mathbf{p}(t) = -e\mathbf{r} = -\frac{e^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega} \frac{\mathbf{E}(t)}{m_{eff}}, \quad (3.1.4)$$

porém, o que medimos experimentalmente é o efeito coletivo dos movimentos dos elétrons. Uma maneira de escrever esse efeito coletivo é através do vetor de polarização por unidade de volume (\mathbf{P}):

$$\mathbf{P}(t) = -\frac{e^2 \rho_L}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega} \frac{\mathbf{E}(t)}{m_{eff}}, \quad (3.1.5)$$

onde ρ_L é a densidade de elétrons ligados. De [44] temos a relação entre campo elétrico, função dielétrica e polarização:

$$\epsilon_0 \epsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega) = \epsilon_0 \mathbf{E}(\omega) + \mathbf{P}(\omega). \quad (3.1.6)$$

Substituindo 3.1.5 em 3.1.6, obtemos a função dielétrica de Drude-Lorentz, separando a função em parte real e imaginária temos:

$$\Re \left[\frac{1}{\epsilon(\omega)} \right] = 1 + \frac{\omega_p^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - (\gamma\omega)^2}, \quad (3.1.7)$$

$$\Im \left[\frac{1}{\epsilon(\omega)} \right] = \frac{\omega_p^2 \Gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - (\gamma\omega)^2}, \quad (3.1.8)$$

onde ω_p é conhecida como *frequência de plasmon* e é definida como:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{\rho_L e^2}{m_{eff} \epsilon_0}}. \quad (3.1.9)$$

A função dielétrica de Drude-Lorentz, como apresentada, se aplica unicamente quando há apenas troca de energia e não de momento (no limite óptico). Para analisar eventos nos quais há transferência de momento e energia, devemos inserir a dependência do vetor de onda nas funções 3.1.7 e 3.1.8. Para isso, as equações serão modificadas por uma *Função Dispersão*, que será apresentada posteriormente.

3.1.2 Diferentes Modelos para Função Dispersão

A função dielétrica de Drude-Lorentz apresentada na seção anterior, se aplica exclusivamente no limite óptico. Para estender sua aplicação para casos mais gerais, é necessário inserir a dependência do momento nos parâmetros ω_0 ou γ , através de uma *função dispersão*. Há algumas formas para isso, uma delas é conhecida como aproximação de Ritchie-Howie. Este modelo tem como base a *RPA (Random Phase Approximation)*, originalmente é dado por [45]:

$$\omega_i(k) = \omega_i + \alpha_{RPA} \frac{\hbar k^2}{2m}, \quad (3.1.10)$$

onde $\hbar\omega_i$ é a energia na qual ocorre a transição eletrônica, $\hbar\hbar$ a constante de Planck dividido por 2π , k o número de onda, m a massa do próton e α_{RPA} uma constante dada por $(6\omega_F/5\omega_p)$, em que ω_F é a energia de Fermi e ω_p é a frequência de *plasmon*. Temos uma segunda aproximação nesse modelo que se deve ao fato que para água o valor de α_{RPA} é muito próximo de 1, sendo assim convencionou-se adotar α_{RPA} como 1 para qualquer material. Este modelo se mostra adequado para feixes de alta energia [45].

Uma outra maneira de se inserir a dependência do momento na função dielétrica de Drude-Lorentz é através da *LFC* (*Local Field Correlation*), neste modelo estão inseridas interações de curto alcance, desconsideradas na *RPA*, e pode ser escrita como [46]:

$$\omega_i(k) = \omega_i + (1 - \exp(-ck^d)) \frac{\hbar k^2}{2m}, \quad (3.1.11)$$

as constantes c e d são parâmetros empíricos a serem determinados a partir de dados experimentais.

Até agora, foi inserido a dependência do momento apenas na energia onde há uma transição eletrônica, essa dependência também poderá ser feita por meio do fator de amortecimento, γ_i . Neste modelo também temos a dependência linear e quadrática [47]:

$$\gamma_i(k) = \gamma_i + ak + bk^2, \quad (3.1.12)$$

onde as constantes a e b são parâmetros empíricos a serem determinados a partir de dados experimentais.

Com base nessas três *funções dispersão* vamos utilizar 2 extensões, para incluir a dependência de k na função dielétrica e assim gerar as componentes da força de *wake*:

1. Extensão 1: Dada apenas pela equação 3.1.10, com $\alpha_{RPA}=1$;
2. Extensão 2: Neste modelo, a dependência do momento será inserida tanto em ω_i através da equação 3.1.11 quando em γ_i pela equação 3.1.12.

3.1.3 *Random Phase Approximation (RPA)*

Nessa seção será apresentada, de maneira resumida, alguns princípios físicos da *Aproximação de Fase Aleatória (Random Phase Approximation)*, para que possamos ter melhor compreensão das funções dielétricas de *Lindhard* e *Mermin*

Dentre as principais características de um *plasmon* na *RPA*, podemos citar [48, 49]:

1. As colisões elétron-núcleo e elétron-elétron não são consideradas. Isso porque a duração, destas colisões, é muito curta quando comparada à duração de oscilação do *plasmon*. A probabilidade de ocorrência destas colisões é baixa e, como essas colisões levam a destruição dos *plasmons*, podemos representá-las por um fator de amortecimento na amplitude de oscilação;
2. A amplitude de oscilação dos plasmons são suficientemente pequenas, de tal maneira que cada elétron sofra apenas pequenas perturbações seu estado.

Partindo desses conceitos físicos, é possível determinar uma função dielétrica geral[50] :

$$\epsilon^{RPA}(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \mathcal{V}_C \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} + f_{\mathbf{k}\sigma}}{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} - \omega - i\eta}, \quad (3.1.13)$$

onde $f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}$ e $f_{\mathbf{k}\sigma}$ representam a distribuição de ocupação eletrônica de dois estados, dependente do spin, $\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ e $\epsilon_{\mathbf{k}}$ suas respectivas energias, ω a energia transferida ao sistema e η é apenas uma constante necessária para garantir que o sistema seja não perturbado em $t=-\infty$.

A função 3.1.13, de maneira simplificada, nos fornece a probabilidade de termos uma distribuição eletrônica após o plasma receber certa quantidade de energia e momento. Lindhard foi o primeiro a determinar o valor do somatório da equação 3.1.13. Em seu artigo Lindhard apresenta o seguinte resultado para um gás de elétrons livres [51]:

$$\epsilon_L(k, \omega) = 1 + \frac{\chi^2}{z^2} [f_1(u, z) + if_2(u, z)], \quad (3.1.14)$$

onde:

$$f_1(u, z) = \frac{1}{2} + \frac{1}{8z} [g(z-u) + g(z+u)], \quad (3.1.15)$$

$$f_2(u, z) = \begin{cases} \frac{\pi}{2}u & \text{se } z+u < 1 \\ \frac{8\pi}{z} [1 - (z-u)^2] & \text{se } |z-u| < 1 < z+u, \\ 0 & \text{se } |z-u| > 1 \end{cases} \quad (3.1.16)$$

$$u = \frac{\omega}{kv_F}, \quad z = \frac{k}{2k_F}, \quad \chi^2 = \frac{e^2}{\pi\hbar v_F},$$

v_F e k_F representam a velocidade e o momento dos elétrons na esfera de Fermi, e é a carga do elétron, $\hbar\omega$ e $\hbar k$ são a energia transferida e o momento respectivamente.

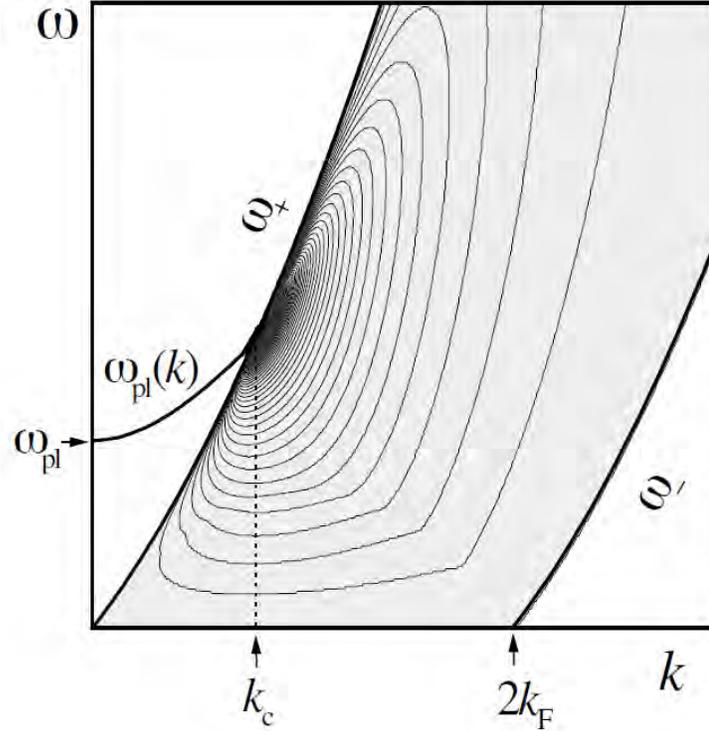


Figura 3.5: Função de perda de energia de Lindhard, projetada no plano ωk .

A parte $\Im \left[\frac{-1}{\epsilon_L} \right]$, denominada *Energy Loss Function (ELF)*, está relacionada à absorção de energia pelo meio. Na figura 3.5 temos representada uma ELF no plano (k, ω) , em que é possível

observar uma região hachurada que corresponde à região na qual $\Im \left[\frac{-1}{\epsilon_L} \right] \neq 0$ e está entre duas linhas ω_+ e ω_- , dadas pela equação 3.1.17, que correspondem à maior e menor absorção de energia pelo elétron do meio devido a formação do par elétron-buraco. Também temos destacado uma linha, $\omega_{pl}(k)$, sobre esta linha $\Re[\epsilon_L]=0$, neste caso temos a absorção de energia por meio de excitações coletivas dos elétrons que se encontram na esfera de Fermi.

$$\omega_{\pm} = \frac{1}{2} (k^2 \pm 2kv_F). \quad (3.1.17)$$

Como já foi dito, a função dielétrica de Lindhard descreve tanto excitações coletivas quanto a criação de um par elétron-buraco. Porém, termos responsáveis pela colisão elétron-elétron são desconsiderados, o que confere aos plasmons um tempo de vida infinito.

A primeira tentativa de inserir o amortecimento, foi simplesmente trocar o termo ω por $\omega + \frac{i}{\tau}$, porém essa simples troca de variáveis não conserva o número local de elétrons, dado por 3.1.18 [52].

$$\mathcal{N}_{eff}(\omega) = \frac{m}{2\pi^2 e^2 n} \int_0^{\omega} d\omega' \omega' \Im \left[\frac{-1}{\epsilon(k, \omega')} \right], \quad (3.1.18)$$

onde n é a densidade eletrônica, m e e representam a massa e a carga eletrônica. Nos limite de altas energias, todos os elétrons do meio podem ser excitados, por este motivo, quando $\omega \rightarrow \infty$, \mathcal{N}_{eff} tenderá ao número total de elétrons de cada átomo.

Em seu artigo, Mermin [52] apresenta a seguinte equação, como uma forma possível de solucionar este problema:

$$\epsilon_M(\mathbf{k}, \omega) = 1 + \frac{(1 + i\gamma/\omega) [\epsilon_L(\mathbf{k}, \omega + i\gamma) - 1]}{1 + i\gamma/\omega [\epsilon_L(\mathbf{k}, \omega + i\gamma) - 1] / [\epsilon_L(\mathbf{k}, 0) - 1]}. \quad (3.1.19)$$

Essa equação vem sendo aplicada para descrever metais, semi condutores e isolantes, tanto com $\mathbf{k}=0$ quanto para $\mathbf{k} \neq 0$.

3.2 Aplicações do Formalismo Dielétrico

Os diferentes modelos de funções dielétricas, apresentados até o momento, geram espectros de perda de energia eletrônica, com um único pico e simétrico, mas como pode ser visto nas figuras 3.6 [8] e 3.7, uma *ELF*, em geral, apresenta vários picos, ou um único pico não simétrico. Por este motivo, utilizaremos uma combinação linear de funções dielétricas, equação 3.2.1, com $\mathbf{k}=0^1$ [43], para analisar um espectro de EELS ou REELS no limite óptico (*ELF*).

$$\Im \left[\frac{-1}{\epsilon(\omega)} \right]_{exp} = \sum_i \mathcal{A}_i \Im \left[\frac{-1}{\epsilon(\mathbf{k} = 0, \omega; \omega_i, \gamma_i)} \right]_{Drude-Lorentz \text{ ou } Mermin}, \quad (3.2.1)$$

onde ω_i e γ_i são a posição e largura de cada pico no espectro de perda de energia, respectivamente, \mathcal{A}_i está relacionado com a relevância de cada transição na *ELF*.

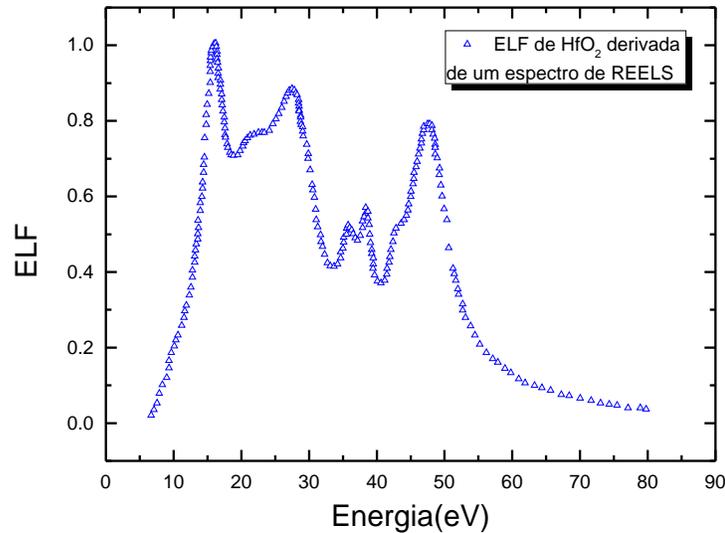


Figura 3.6: Espectro de *REELS* de um filme de HfO_2 , figura adaptada de [8].

Uma vez que os parâmetros da combinação das funções dielétricas são determinados, é possível determinar a contribuição dos elétrons de valência para o *Poder de Freamento* (equação 3.2.2) e *Stragling* (equação 3.2.3) [9].

¹Um espectro de EELS fornece informações acerca da transferência de energia e não de momento (limite óptico)

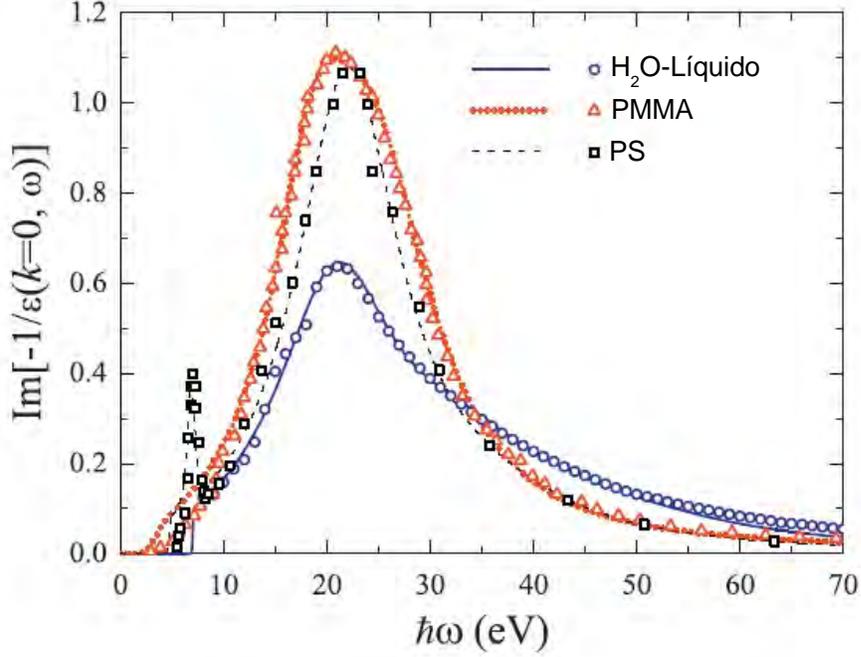


Figura 3.7: Espectro de *EELS* de amostras de H₂O líquida (círculo azul), PMMA (triângulo vermelho), e PS (quadrado preto). Figura adaptada de [9].

$$\mathcal{S} = \frac{2}{\pi v^2} \int_0^\infty \frac{dk}{k} \int_0^{vk} d\omega \omega \Im \left[\frac{-1}{\epsilon(\mathbf{k}, \omega)} \right], \quad (3.2.2)$$

$$\frac{d\Omega^2}{dx} = \frac{2Z_1^2 e^2 \hbar}{\pi v^2} \int_0^\infty \frac{dk}{k} \int_0^{vk} d\omega \omega^2 \Im \left[\frac{-1}{\epsilon(\mathbf{k}, \omega)} \right]. \quad (3.2.3)$$

3.2.1 Análise de Kramers - Kronig

Os espectros de EELS ou REELS, medidos experimentalmente, podem ser relacionados diretamente com $\Im \left[\frac{-1}{\epsilon(\omega)} \right]$. É possível obter muitas informações do material analisado, somente com a parte imaginária de ϵ , como por exemplo, as equações 3.2.2 (poder de freamento) e 3.2.3 (*straggling*). Porém para uma análise completa necessitamos da parte real de ϵ , como pode ser visto nas equações 3.0.10 e 3.0.11, que são as componentes da força de wake.

É possível resolver este problema pela análise de Kramers-Kronig, que relaciona a parte real e imaginária de uma função complexa [53]:

$$\Re \left[\frac{1}{\epsilon(\omega)} \right] = 1 - \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \Im \left[\frac{-1}{\epsilon(\omega')} \right] \frac{d\omega' \omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \quad (3.2.4)$$

onde \mathcal{P} é o valor principal de Cauchy, que pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\int_a^c f(x) dx = \lim_{\alpha \rightarrow 0^+} \left[\int_a^{b-\alpha} f(x) dx + \int_{b+\alpha}^c f(x) dx \right]. \quad (3.2.5)$$

Sendo $a < b < c$ e $f(x)$ uma função que possui uma descontinuidade em b ($f(b) \rightarrow \infty$). Com o valor principal de Cauchy evitamos essas descontinuidades, no caso de 3.2.4, contornamos o polo $\omega' = \omega$. A constante α informa o quão próximo é possível aproximar do polo, onde há a divergência.

Esta análise não é necessária se a função dielétrica de Drude-Lorentz for utilizada. Pode-se determinar a parte real a partir dos parâmetros da parte imaginária, como pode ser visto ao comparar as equações 3.1.8 e 3.1.7. Mas, se optarmos pelo uso da função dielétrica de Mermin, o uso da análise de Kramers - Kronig é obrigatória.

Capítulo 4

Feixes Moleculares

4.1 Introdução

Nesse capítulo utilizaremos todos conceitos apresentados até o momento (feixes mono-atômicos e o formalismo dielétrico) para analisar como se dá a interação entre os constituintes de um feixe molecular, com velocidade v , em um material.

Em um feixe molecular, as distâncias internucleares são pequenas o suficiente para que a excitação na nuvem eletrônica provocada por um íon interfira nas excitações, provocadas pelos demais íons do feixe[54]. Esse efeito é conhecido como, *Efeito de Vizinhança* e será apresentado através do formalismo dielétrico. Também será mostrado como a repulsão entre os íons influencia os espectros, 1-D, medidos por MEIS. Para isso será apresentado um modelo simples para descrever a influência da EC no *straggling* total.

4.2 Efeito de Vizinhança

Podemos definir a *Razão de Poder de Freamento*, R_n , que nos dará a influência do efeito de vizinhança no poder de freamento como:

$$R_n = \frac{S_{cl}(v)}{\sum_1^n S_i(v)}, \quad (4.2.1)$$

onde n é o número de constituintes do feixe, S_i é o poder de freamento de cada íon que constitui o feixe, já definida pela eq.3.2.2, S_{cl} é o poder de freamento do feixe molecular, que pode ser escrito

como a soma do poder de freamento de todos seus componentes mais um termo de interferência. Considerando apenas interações aos pares, temos [55]:

$$S_{cl}(v) = \sum_{i=1}^n S_i(v) + \sum_{i \neq j} I_{ij}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{v}), \quad (4.2.2)$$

em que:

$$I_{ij}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{v}) = \frac{2}{\pi v^2} \int_0^\infty \frac{dk \sin(kr)}{k} \frac{f_i(k) f_j^*(k)}{kr} \int_0^{vk} d\omega \omega \Im \left[\frac{-1}{\epsilon(k, \omega)} \right], \quad (4.2.3)$$

onde $f_i(k)$ denominado *fator de forma*, é o termo responsável por inserir o estado de carga na equação 4.2.3:

$$f_i(\mathbf{k}) = \int d^3r \rho_i(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i), \quad (4.2.4)$$

$\rho_i(\mathbf{k})$ é a densidade de carga total de um íon na posição \mathbf{r}_i .

A equação 4.2.3 contempla tanto excitações devido a formação do par elétron-buraco quanto excitações coletivas. A figura 4.1 mostra o valor de I_{ij} , em unidades atômicas, para diferentes posições do segundo íon, ao incidirmos um feixe de H_2^{2+} , com energia de 50keV/u, sobre um filme de TiO_2 . Podemos calcular a interferência que um íon exerce sobre o outro, através de eq.4.2.3, desconsiderando efeitos de captura de elétrons e a menor distância entre os íons de 2,04 u.a.

Além de atuar sobre o poder de freamento, as primeiras medidas experimentais mostraram que o efeito de vizinhança aumenta a seção de choque de captura de elétrons, aumentando assim a taxa de neutralização [55].

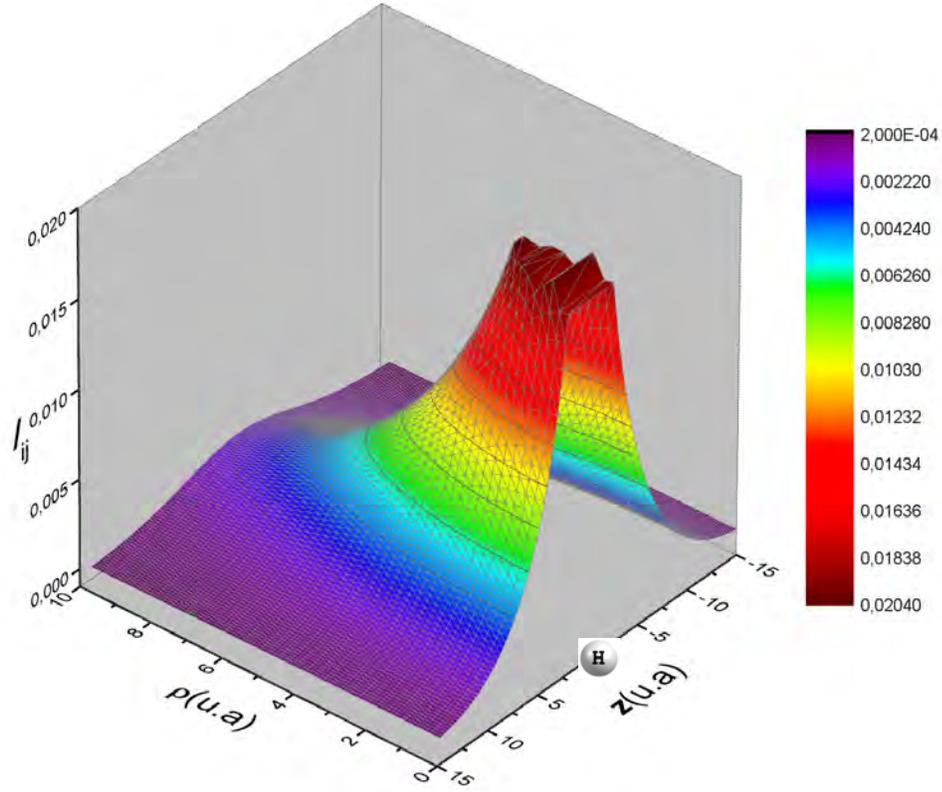


Figura 4.1: Termo de interferência I_{ij} de um íon H^+ , sobre outro de mesma natureza, considerando um feixe de H_2^+ com 50keV/u interagindo com uma amostra de TiO_2 , obtido pela equação 4.2.3.

4.3 Explosão Coulombiana

A proximidade entre os íons que formam o feixe molecular faz com que haja uma repulsão entre eles, convertendo desta maneira energia potencial elétrica em energia cinética. Imaginando uma molécula de H_2^+ , como ilustrado na figura 4.2, o principal efeito da explosão coulombiana é o surgimento de uma velocidade v_0 no eixo de ligação das partículas.

A variação da energia do feixe provocada pela repulsão entre os íons é dada por:

$$\Delta E = E_0 - E_1, \quad (4.3.1)$$

onde E_0 é a energia do feixe considerando apenas sua velocidade do centro de massa (v_{cm}) e E_1 a energia do feixe considerando a velocidade (v_0) devido a repulsão coulombiana. Essas energias

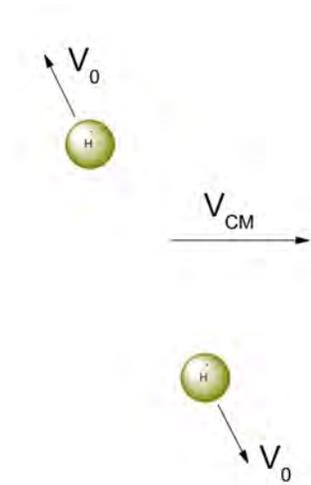


Figura 4.2: Uma molécula de H_2^+ , ao interagir com um alvo, se quebra e passa a ter o movimento correlacionado de dois prótons. Nesta situação é somada à velocidade do centro de massa (v_{CM}) uma velocidade v_0 devido a repulsão entre as cargas. Ilustração da EC em uma molécula de H_2^+ .

podem ser escritas como:

$$E_0 = \frac{1}{2} m \vec{v}_{cm}^2, \quad (4.3.2)$$

$$E_1 = \frac{1}{2} m (\vec{v}_{cm} + \vec{v}_0(r))^2. \quad (4.3.3)$$

Se substituirmos as equações 4.3.2 e 4.3.3 na equação 4.3.1, teremos:

$$\Delta E = m \vec{v}_{cm} \cdot \vec{v}_0(r) + \frac{1}{2} m v_0^2(r). \quad (4.3.4)$$

Considerando que o termo quadrático da equação 4.3.4 é muito pequeno quando comparado com o primeiro termo podemos desconsiderá-lo. Tomando a média sobre todas as possíveis orientações da molécula angular, chegamos ao seguinte resultado:

$$\langle \Delta E \rangle = m v_{cm} v_0(r) \langle \cos(\theta) \rangle = 0. \quad (4.3.5)$$

Da equação 4.3.5, fica claro que não há contribuição da explosão coulombiana para a perda de energia. Para determinar a contribuição para dispersão na perda energia total do feixe, usamos o desvio padrão:

$$\sigma_c^2 = \langle \Delta E^2 \rangle - \langle \Delta E \rangle^2, \quad (4.3.6)$$

como $\langle \Delta E \rangle$ é nulo, apenas nos resta a contribuição do primeiro termo em 4.3.6.

$$\sigma_c^2 = (mv_{cm}v_0(r))^2 \langle \Delta \cos(\theta)^2 \rangle = \frac{1}{3} (mv_{cm}v_0(r))^2. \quad (4.3.7)$$

onde v_0 é dada por:

$$v_0 = \sqrt{\frac{[V(r_0) - V(r)]}{2\mu}}, \quad (4.3.8)$$

onde r_0 e r são as distâncias internucleares inicial (momento que se inicia a interação entre o feixe e o meio) e final (momento em que há o retroespalhamento de um dos íons). O potencial $V(r)$ é dado pelo potencial de Yukawa, Shubeita considerou em seu trabalho [56] um íon totalmente ionizado, assim o potencial é dado por:

$$V(r) = \frac{\exp(-r\omega_p/v)}{r}, \quad (4.3.9)$$

A equação 4.3.7 quantifica a contribuição da repulsão entre os íons para o *straggling*. Dessa maneira, com um equipamento com resolução em energia adequada, devemos ser capazes de medir essa contribuição, apenas comparando a borda de baixa energia dos espectros medidos com feixes monoatômicos e moleculares.

Uma vez determinado o valor de σ_C em função da distância entre os componentes do feixe, deve-se determinar quanto o feixe penetrou na amostra em função da distância nuclear. Kanter [57] apresenta uma forma para determinar o tempo de trânsito $\tau(r)$ (*dwell time*) até o retroespalhamento de um dos íons:

$$\tau(r) = \int_{r_0}^r \frac{dr}{\sqrt{\frac{2[V(r_0) - V(r)]}{\mu}}}. \quad (4.3.10)$$

Para determinar a espessura atravessada pelo feixe basta fazer o produto do tempo de transito, $\tau(r)$, pela velocidade do feixe.

Capítulo 5

Procedimento Experimental

O filme de TiO_2 foi depositado por *RF Magnetron Sputtering* [58], utilizando um alvo cerâmico de TiO_2 com alta pureza ($\approx 99,99\%$), sobre SiO_2 nativo de 2nm, crescido sobre um substrato de Si $\langle 100 \rangle$. Para isso utilizamos as facilidades disponíveis no Laboratório de Conformação Nanométrica, *LCN* da UFRGS (Sputtering AJA modelo Orion-8 UHV e alvos da mesma empresa). O filme de Al_2O_3 foi depositado utilizando a mesma técnica, sobre um substrato de carbono amorfo. As condições de deposição estão listadas na tabela 5.1.

Amostra	Temperatura (°C)	Pressão (Ar) (mtorr)	Fluxo (sccm)	Potência (W)	DVC (Volts)	Rotação (rpm)	Tempo (min)
TiO_2	21	3	20	150	298	20	13
Al_2O_3	21	2	20	200	373	80	8

Tabela 5.1: condição de deposição das amostras.

As medidas de MEIS foram feitas na câmara instalada no Laboratório de Implantação Iônica, *LII*. Foram feitas medidas com diferentes energias (como mostra a tabela 5.2) e ângulos de incidência, para que fosse possível medir o valor de σ_C para diferentes profundidades, como exposto na tabela 5.3.

Amostra	Espessura (\AA)	Íons	Energia (keV/u)
TiO ₂	100	H ⁺ , H ₂ ⁺	50 - 200
		H ₃ ⁺	60 - 120
Al ₂ O ₃	34	H ⁺ , H ₂ ⁺	60 - 200

Tabela 5.2: Amostras utilizadas no trabalho com suas respectivas espessuras e os íons com o intervalo de energia utilizado em cada caso.

Amostra	Espessura do Filme (\AA)	Energia (keV/u)	Ângulo de Incidência	Nova Espessura (\AA)
TiO ₂	100	50	0°	100
			30°	115
			45°	140
			60°	200
TiO ₂	100	120	0°	100
			20°	106
			40°	130
			60°	200
TiO ₂	100	150	0°	100
			20°	106
			40°	130
			50°	156
			60°	200
Al ₂ O ₃	34	80	0°	34
			30°	39
			60°	68
Al ₂ O ₃	34	175	0°	34
			30°	39
			40°	44
			50°	53
			60°	68

Tabela 5.3: Ângulos de incidência do feixe, utilizados em cada caso analisado neste trabalho. A ultima coluna mostra a distância percorrida pelo feixe H₂⁺, no interior do alvo, com movimento correlacionado, no interior da amostra.

5.1 MEIS

O MEIS é uma técnica que de retroespalhamento de íons de alta resolução em energia, que permite a coleta de íons retroespalhados em uma janela angular de cerca de 30° , levando a uma análise precisa da estrutura investigada. Por esses motivos a técnica pode ser utilizada para estudar superfícies [59], filmes finos, nano partículas [60], entre outras aplicações.

Nos experimentos realizados no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS a linha MEIS está acoplada à um acelerador de 500kV produzido pela HVEE. Temos, inicialmente, hidrogênio ou hélio, que será ionizado por elétrons oriundos de um filamento aquecido. Estes íons passam por uma pré aceleração, de até 30kV, por um conjunto de lentes Einzel, para focalização, antes de passar por um seletor magnético de massa de 90° . Após a seleção, o feixe é acelerado novamente, passa por um quadrupolo para focalização, por um defletor eletrostático, em seguida por outro quadrupolo e duas válvulas, que isolam a câmara principal do acelerador. A figura 5.1 apresenta esquematicamente o sistema de MEIS, descrito acima.

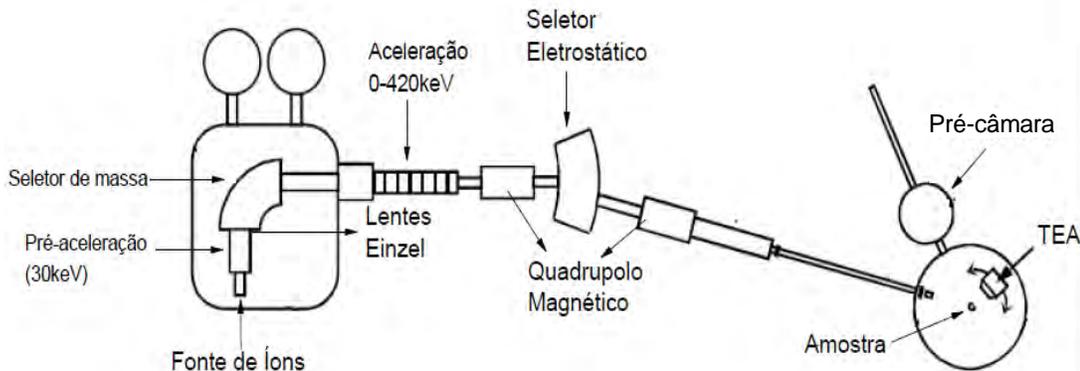


Figura 5.1: Esquema das instalações utilizadas nas medidas, acelerador, linha instalada e câmara de MEIS. Figura adaptada de [61].

O sistema de medida é formado, basicamente, por duas câmaras, sendo uma delas uma câmara auxiliar acoplada à câmara principal, para que possamos fazer a troca de amostras sem que seja necessário quebrar o vácuo da câmara principal. A câmara principal trabalha com vácuo de aproximadamente 10^{-8} mbar, para isso estão instaladas uma bomba iônica e outra turbomolecular, além de um *trap*, que diminui a contaminação da câmara no momento que abrimos a válvula que a isola do acelerador ou da câmara auxiliar.

Há instalado no interior da câmara principal um goniômetro, onde é fixado o porta amostra. Este arranjo permite a movimentação da amostra nos três eixos de translação, além dos três de rotação. A translação nos permite posicionar a amostra na maneira mais conveniente para realizamos o experimento. A rotação permite fazer medidas com diferentes ângulos de incidência (viabilizando medidas em condições de canalização), além de fazer a coleta dos íons retroespalhados em diferentes ângulos azimutais (permitindo a análise estrutural de materiais cristalinos).

O íon após ser retroespalhado passa por um analisador toroidal eletrostático (*TEA*), que é constituído por duas placas submetidas a uma diferença de potencial V , para fazer uma seleção em energia do íons retroespalhados. A relação entre energia e potencial aplicado é dada por:

$$V = kE_{feixe}, \quad (5.1.1)$$

onde k é uma constante do sistema que vale $6/100(\text{kV}/\text{keV})$, E_{feixe} é a energia do feixe retroespalhado e V a diferença de potencial aplicada entre as placas do TEA. Ou seja, para coletar íons retroespalhados com 200keV , o potencial aplicado deve ser 12kV , não importando o íon.

O íon, após passar pelo *TEA*, passa por uma fenda, para diminuir sua dispersão em energia e logo em seguida atinge o MCP (*Micro Channel Plate*). O MCP é uma placa feita de um material com alta resistividade, com espessura em torno de 2 mm e possui micro tubos que o atravessam. Estes tubos (micro canais) são paralelos entre si e formam um ângulo de 8° com a normal à superfície. A parte interna de um microcanal é revestida de um material semicondutor. Ao penetrar em um microcanal a partícula é acelerada por um forte campo elétrico e, ao se chocar com a parede, irá provocar uma cascata de elétrons que se propagará, desta forma, amplificando o sinal. Na figura 5.2 temos uma representação simplificada do sistema descrito acima.

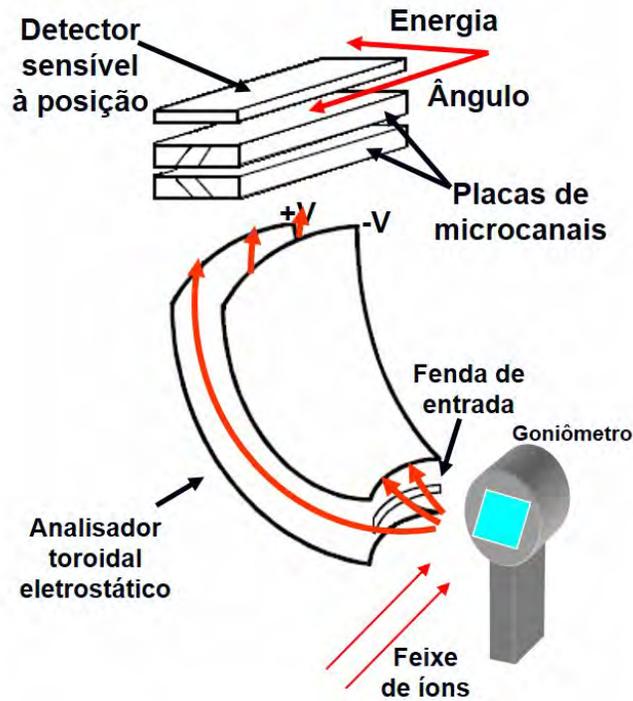


Figura 5.2: Sistema de coleta dos íons retroespalhados, formado pelo toroide eletrostático, MCP e detector 2D [17].

A nuvem eletrônica gerada pelo MCP é coletada por um detector 2D, composto por eletrodos em forma de triângulos isolados entre si, como ilustrado pela figura 5.3. O sinal coletado é pré-amplificado e lido em 4 diferentes pontos. Através destas leituras, é possível determinar a energia e o ângulo de espalhamento do íon, através das equações 5.1.2 e 5.1.3, respectivamente:

$$E = \frac{A + B}{A + B + C + D}, \quad (5.1.2)$$

$$\alpha = \frac{C + B}{A + B + C + D}. \quad (5.1.3)$$

onde A, B, C e D são tensões lidas em quatro diferentes pontos (ilustrados na figura), E a energia do feixe retroespalhado em keV e α o ângulo de retroespalhamento. A resolução em energia ($\Delta E/E$) do sistema utilizado é aproximadamente 3×10^{-3} , enquanto que a angular é de $0,08^\circ$.

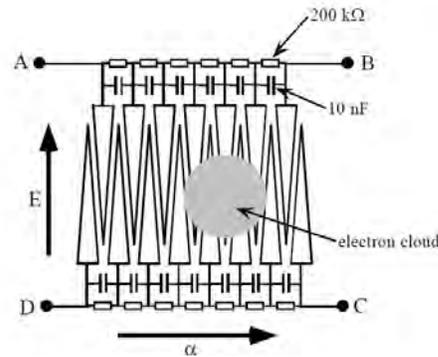


Figura 5.3: Esquema do detector 2D.

Na figura 5.4 é apresentado um espectro de um filme de TiO_2 sobre Si cristalino, medido pelo sistema descrito acima. No espectro, há sinais referentes ao titânio, oxigênio e à superfície do silício. Também observa-se uma fina camada, em torno de 6 \AA , de carbono sobre o filme de TiO_2 , além de uma faixa mais clara, paralela ao eixo da energia, denominada linha de bloqueio; causada pelo bloqueio do caminho de saída do íon por um átomo do substrato de Si.

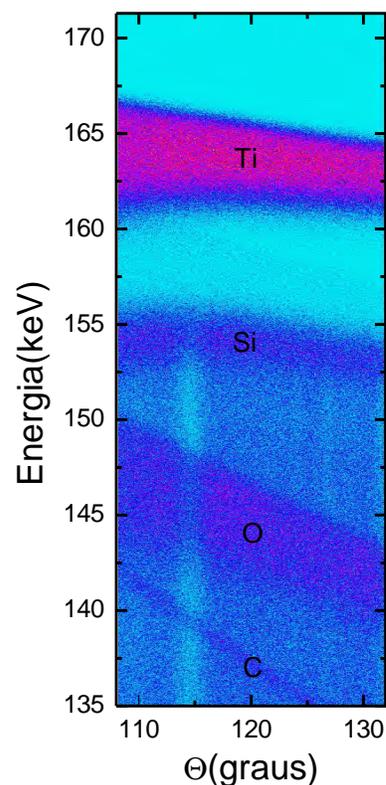


Figura 5.4: Espectro 2D de TiO_2 sobre Si, medido com um feixe de H_2^+ com 175keV/u .

A figura 5.5 mostra um espectro 1D obtido da soma de canais no intervalo angular referente a linha de bloqueio presente figura 5.4.

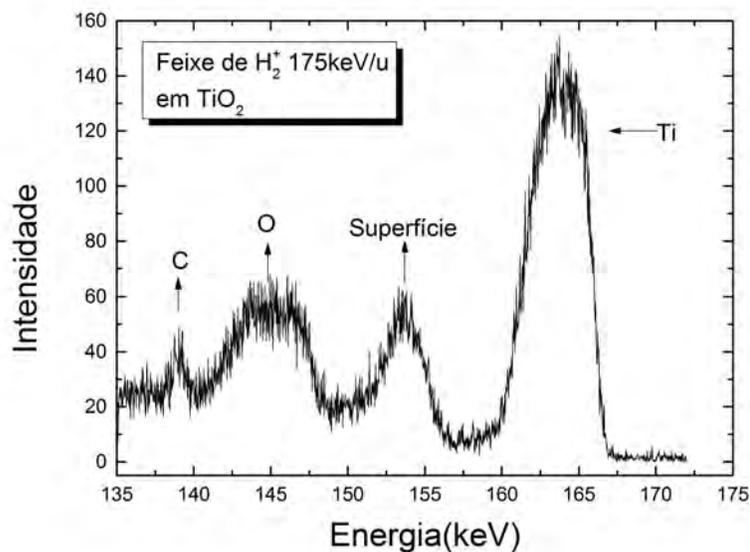


Figura 5.5: Espectro 1-D de TiO_2 sobre Si, medido com um feixe de H_2^+ com 175keV/u. Este espectro é resultado da soma angular referente à linha de bloqueio presente na figura 5.4.

5.2 Análise de Dados

Os dados experimentais foram analisados através do ajuste do espectro 1D, obtido a partir da soma de canais em um intervalo angular do espectro 2D medido. Esta soma foi feita através de um programa que corrige a aparente perda de resolução, devido a variação no fator cinemático e aos diferentes valores de perda de energia [56]. A figura 5.6 ilustra o resultado, em um caso específico, da soma de canais feita pelo programa.

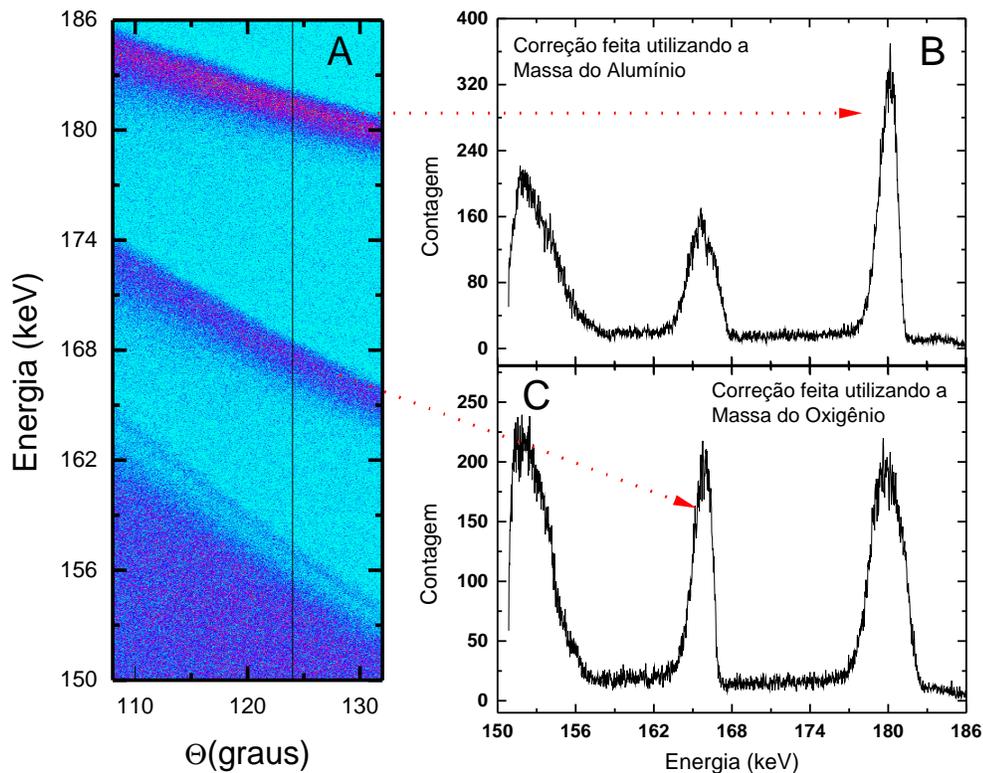


Figura 5.6: o painel A mostra um espectro 2D do Al_2O_3 medido com um feixe de H^+ com 200keV. Nesta figura temos destacado, com uma linha cheia, um intervalo angular de 124° a 132° . O painel B mostra um espectro 1D de MEIS, obtido com um ângulo de retroespalhamento igual a 128° , resultado da soma de canais considerando a massa do alumínio nas devidas correções, enquanto que o painel C, mostra o resultado da soma de canais considerando a massa do oxigênio nas correções.

5.3 PowerMEIS

Os ajustes dos espectros 1D foram feitos utilizando um programa Monte-Carlo, criado no LII, conhecido como PowerMEIS [6]. Neste programa fornecemos parâmetros como energia do feixe, resolução experimental (σ_0), poder de freamento, *straggling*, características da amostra (espessura, componentes e estequiometria), entre outros, e assim o programa gera o espectro MEIS desejado. A tabela 5.4 contem os valores de alguns parâmetros utilizados para se obter os melhores ajustes para a amostra de TiO_2 .

Energia (keV/u)	Poder de Freamento (eV/Å)	<i>Straggling</i> (eV ² /Å)	$\sigma_0(H^+)$ (eV)	$\sigma_0(H_2^+)$ (eV)
50	16,4	870	210	240
60	17,3	1000	245	485
80	18,0	1200	330	375
100	18,1	1250	400	460
120	17,8	1500	480	530
150	17,0	1750	600	670
175	16,2	2000	700	760
200	15,4	2100	800	900

Tabela 5.4: Valores utilizados no programa PowerMEIS [6] para simular espectros de MEIS medidos do filme de TiO₂.

O poder de freamento foi determinado considerando a densidade *bulk* de ambas as amostras [62]. Parâmetros como espessura do filme, resolução experimental, energia do feixe e *Straggling* foram determinados através da minimização do χ^2 , dado pela equação 5.3.1.

$$\chi^2 = \frac{1}{N-1} \sum^N \frac{[n_i + \min(n_i, 1) - m_i]^2}{n_i + 1}, \quad (5.3.1)$$

onde n_i é o valor experimental, m_i o valor simulado, N é a quantidade de dados e o termo $\min(n_i, 1)$ adota o menor valor entre 1 e o valor experimental de índice i . A tabela 5.5 mostra uma comparação entre os valores de *Straggling* obtidos por diferentes modelos e por este trabalho, para um feixe de H⁺, com 150keV incidindo em TiO₂.

Modelo	<i>Straggling</i> (eV ² /Å)
Lindhard-Scharff	1495
Yang	2034
Bohr	3254
Este Trabalho	1743

Tabela 5.5: Valores de *Straggling* para H⁺, com 150keV, em TiO₂ com densidade de 4,23g/cm³.

Com os parâmetros obtidos a partir do espectro medido com feixe de H⁺, foi feito o ajuste dos espectros referentes aos feixes de H₂⁺, H₃⁺ e HeH⁺, com a mesma energia por nucleon, apenas alterando a *Razão de Poder de Freamento*, definido pela equação 4.2.1, e um parâmetro livre

denominado γ^1 . A minimização de χ^2 também foi adotada para determinar o melhor valor destes parâmetros. Desta forma foram determinadas experimentalmente a R_n e σ_C . A figura 5.7 mostra o pico referente ao Ti medido com H^+ e H_3^+ e as respectivas simulações.

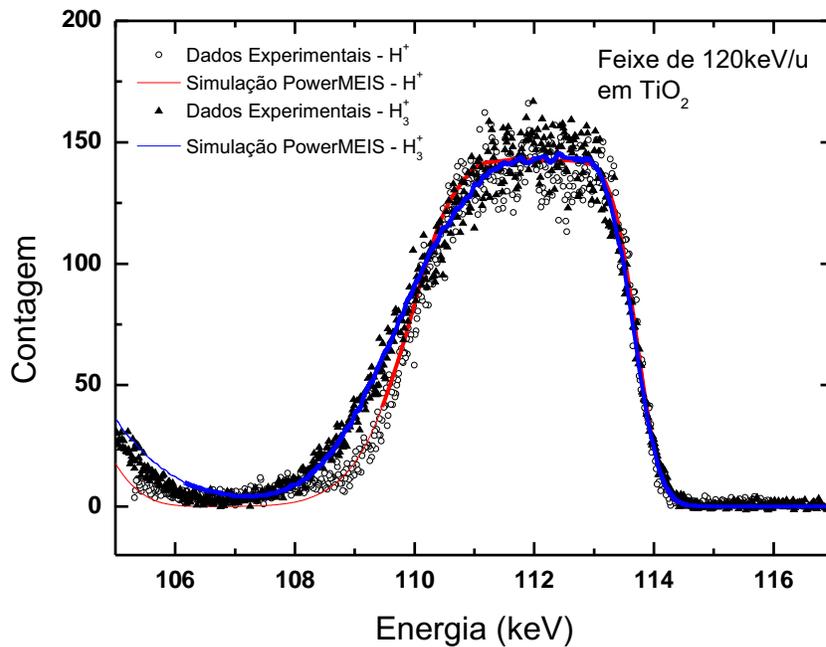


Figura 5.7: Dados experimentais referente ao titânio presente no TiO_2 medido com H^+ e H_3^+ com 120keV/u e os melhores ajustes obtidos com o programa PowerMEIS.

5.4 Programas Adicionais

5.4.1 Determinação do Potencial de Wake

Para determinar o potencial de *wake* deve-se partir da análise de espectros experimentais da ELF, para isso foi escrito um programa que utiliza uma soma de funções dielétricas de Drude-Lorentz para fazer o ajuste do espectro experimental. Para ajustar a ELF do filme de TiO_2 , foram

¹Esse valor será multiplicado pela espessura, para determinarmos o valor da explosão coulombiana

empregadas oito funções dielétricas. A ELF do filme de Al_2O_3 é representada por 3 funções dielétricas, porém não foi necessário utilizar o programa para determinar os valores de seus parâmetros, já que os mesmos foram publicados por Abril e colaboradores [63].

Após o ajuste, o programa gera o potencial induzido através da função dielétrica de Drude-Lorentz e as componentes da força *wake* por integração numérica. Também foi escrito um programa que, dados os parâmetros da soma de funções dielétricas de Mermin, calcula o potencial induzido e, por derivação numérica, as componentes da força de *wake*.

5.4.2 Determinação do σ_c

Foi escrito um programa Monte-Carlo, para calcular a explosão coulombiana. Inicialmente é sorteada uma distância entre os átomos¹, sua orientação inicial e a posição do centro de massa. São dados passos temporais, sendo que em cada passo é calculada a distância percorrida e a velocidade final. Para isso, consideramos o poder de freamento, a repulsão coulombiana, as forças de *wake* além do espalhamento múltiplo. Também verificamos se, para a distância percorrida, houve troca de carga.

Para calcularmos a repulsão coulombiana consideramos também os fragmentos neutros do feixe (H^0), pois o componente ionizado do feixe (H^+), blindado pela nuvem eletrônica, ao capturar um elétron o meio apresentará um raio atômico maior que o de Bohr. Este aumento no raio atômico resultará em uma blindagem menos efetiva do próton, o que causa a repulsão coulombiana mesmo em fragmentos neutros. Representamos tal fenômeno pelo número atômico efetivo, Z_{Eff} . A tabela 5.6 mostra os valores de Z_{Eff} e seus raios atômicos, para algumas energias.

Para definirmos a distância média entre duas trocas de carga, necessitamos, inicialmente da seção de choque de perda eletrônica. Como não encontramos tais valores para os filmes analisados neste trabalho, utilizamos dados experimentais apresentados em [64] para um alvo de CO_2 gasoso.

A probabilidade de interação com os átomos do alvo também é calculada considerando

¹Temos uma distribuição de 20 valores devido aos estados vibracionais da molécula

Energy (keV)	Z_{eff}	r_{bound}
30	0,74	1,35
50	0,79	1,27
70	0,83	1,20
100	0,87	1,15
150	0,90	1,11
200	0,93	1,08

Tabela 5.6: Valores de Z_{eff} e o raio atômico r_{bound} ($= 1/Z_{eff}$) para algumas energias.

sua densidade e estequiometria. Após a colisão, são calculados a direção e o módulo da velocidade e, desta maneira, se dá a evolução do sistema até, o íon percorrer a distância desejada. Como dito no início da seção, consideramos o espalhamento múltiplo nas simulações, porém não foram observados efeitos significativos nos valores finais de σ_C .

5.5 Análise Complementar

Para verificar os resultados obtidos através do modelo apresentado neste trabalho, foi preparada uma amostra do tipo *cross section* com o filme de TiO_2 para ser analisada através de medidas de TEM (*Transmission Electron Microscopy*). Para tal fim foram utilizados dois microscópios, sendo que um deles JEM 2010 instalado no Centro de Microscopia Eletrônica-UFRGS(CME), para fazer medidas em alta resolução através do contraste de fase no modo *underfocus*. Também utilizamos um microscópio Titan FEI instalado na Laboratório de Microscopia-INMETRO (Labmi) no modo STEM (*Scanning Transmission Electron Microscope*).

Capítulo 6

Resultados

6.1 Ajuste dos Espectros Experimentais - MEIS

A figura 6.1 apresenta dois espectros experimentais (2D e outro 1D obtido da soma de canais entre os ângulos 116° e 124° , tendo como referência o ângulo 120°) de um filme de TiO_2 medido com um feixe de H_2^+ com 150keV/u . Além dos melhores ajustes referentes aos espectros medidos com os feixes de H^+ e H_2^+ e a configuração experimental utilizada nas medidas. Na figura é possível constatar a contribuição de σ_C para o *stragglings* total na borda de baixa energia no pico de Ti, ao comparar os melhores ajustes. O procedimento para extrair o valor de σ_C dos dados experimentais foi descrito na seção 5.3.

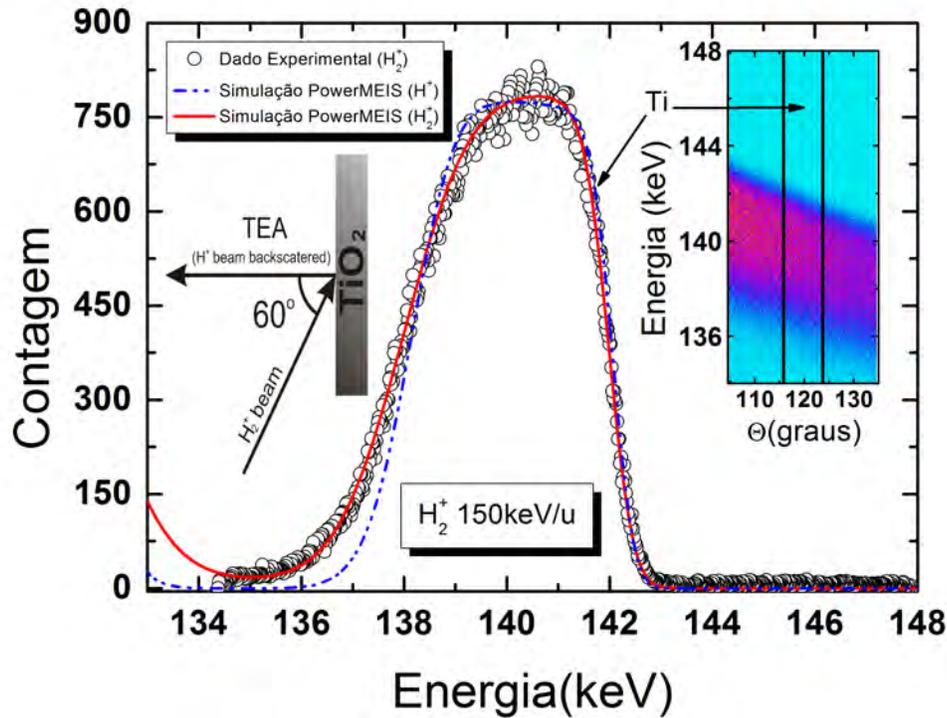


Figura 6.1: Pico referente ao Ti presente nos espectros 1-D de MEIS medidos com feixes de H^+ (dado simulado - linha pontilhada azul) e H_2^+ (dado experimental - circulo aberto e simulado - linha continua vermelha) com 150keV/u. Na figura há o espectro 2-D, com o sinal do titânio além de uma ilustração do feixe incidente (H_2^+) e do retroespalhado (H^+). As simulações foram feita com o programa PowerMEIS.

6.2 Ajuste dos Espectros Experimentais - ELF

Os espectros de ELF do TiO_2 , utilizados neste trabalho, foram obtidos a partir de medidas de REELS, nesta seção serão apresentados juntamente com os parâmetros obtidos do melhor ajuste. O procedimento para fazer o ajuste dos dados experimentais foi descrito na seção 3.2, as figuras 6.2 e 6.3 mostram os dados experimentais e seus respectivos ajustes. Os pontos em azul da figura 6.2 foram medidos por Fuentes [10] (com feixe de elétrons com 5keV) e os da figura 6.3 (com feixe de elétrons com 40keV) foram medidos em colaboração com o Dr. Marteen Vos do

Atomic and Molecular Physics Laboratories, da The Australian National University. As linhas em vermelho, nas figuras, correspondem ao ajuste feito com 8 funções dielétricas de Drude-Lorentz. Os coeficientes do melhor ajuste são apresentados nas tabelas 6.1¹ e 6.2². Esses valores foram utilizados em todas as simulações que envolvem o formalismo dielétrico, não importando a função dielétrica empregada.

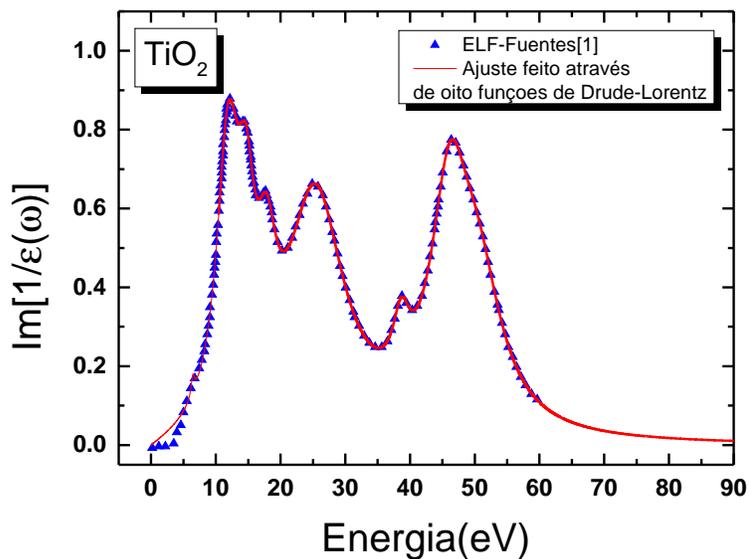


Figura 6.2: ELF do TiO_2 (triângulo azul) retirada de [10] e o ajuste feito utilizando oito funções dielétricas de Drude-Lorentz (linha vermelha).

¹Ajuste da figura 6.2

²Ajuste da figura 6.3

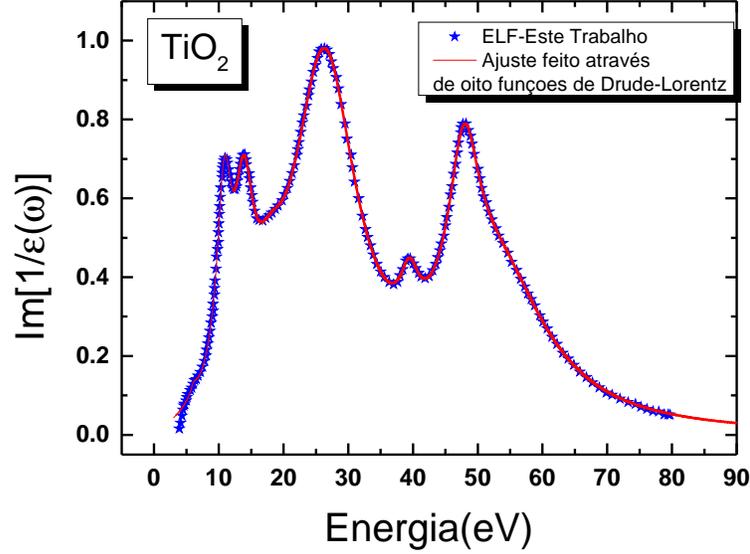


Figura 6.3: ELF do TiO_2 medida neste trabalho, triangulo azul, e o ajuste feito utilizando oito funções dielétricas de Drude-Lorentz, linha vermelha.

Função	\mathcal{A}_i (eV ²)	$\hbar\omega_i$ (eV)	$\hbar\gamma_i$ (eV)
1	0,19	6,45	0,63
2	34,71	12,08	4,30
3	17,59	14,75	3,19
4	18,26	17,92	3,63
5	165,84	25,94	10,75
6	17,67	38,68	3,13
7	178,97	46,26	7,05
8	154,12	50,68	9,08

Tabela 6.1: Tabela com os coeficientes do ajuste presente na figura 6.2. Estes coeficientes foram determinados desconsiderando a dependência do momento, k , na função dielétrica de Drude-Lorentz

Fazendo um paralelo entre os espectros das figuras 6.2 e 6.3 e as tabelas 6.1 e 6.2, constatamos que a energia de cada transição ($\hbar\omega_i$) é a mesma em ambos os casos, porém os demais parâmetros, \mathcal{A}_i e γ_i , são diferentes. Grande e Vos [8] mostram que a diferença entre os espectros está relacionada à dependência de k , na determinação da seção de choque inelástica normalizada (passo necessário para determinar a ELF, a partir de um espectro de REELS). O espectro de *REELS* obtido por Fuentes [10], com feixe de elétrons com 5keV não satisfaz as condições de limite óptico.

Função	\mathcal{A}_i (eV ²)	$\hbar\omega_i$ (eV)	$\hbar\gamma_i$ (eV)
1	0,19	6,14	1,258
2	13,83	10,93	2,74
3	20,46	13,98	3,64
4	17,31	18,17	6,13
5	292,83	26,99	12,13
6	16,84	39,49	3,43
7	118,51	47,96	5,75
8	380,95	53,81	19,30

Tabela 6.2: Tabela com os coeficientes do ajuste presente na figura 6.3.

Enquanto que o espectro medido neste trabalho, com um feixe de elétrons com 40keV, satisfaz a condição do limite óptico. Por este motivo a análise mais precisa do espectro de *REELS* medido por Fuentes [10] deveria considerar uma dependência de k . Nas próximas seções deste trabalho, será apresentado como o valor de σ_C varia em relação às diferentes *ELFs* e modelos de função dielétrica. A tabela 6.3 mostra quais transições correspondem a cada pico [10, 65].

Posição do Pico (eV)	Transição
6.45	O2p→Ti3p
12.08	Plasmon
14.75	VB→Ti4sp
17.92	VB→Ti4sp
25.94	O2p→Ti4sp
38.68	Ti3p→Ti3d (Nível de Fermi)
46.26	Ti3p→3p ⁵ d*
50.67	Ti3p→3p ⁵ d*

Tabela 6.3: Transições eletrônicas presente no espectro de REELS e suas respectivas energias.

6.3 Potencial Induzido e Forças de Wake - TiO₂

Com os parâmetros encontrados é possível determinar o potencial induzido, através da equação 3.0.7. A figura 6.4 mostra o potencial induzido pela passagem de um próton com 150keV, pelo TiO₂. O íon está localizado no ponto $\rho=0$ e $z=0$ ¹. Na mesma figura são apresentadas duas comparações entre os potenciais induzidos, obtidos através das funções dielétricas de Drude-Lorentz

¹Sistema representado por coordenadas cilíndricas, e a origem acompanha o íon

e Mermin.

Observar-se que os modelos geram resultados muito semelhantes; enquanto que o potencial obtido por Mermin é suave, na região onde z assume valores negativos, o obtido por Drude apresenta algumas oscilações, mas os valores absolutos são muito próximos.

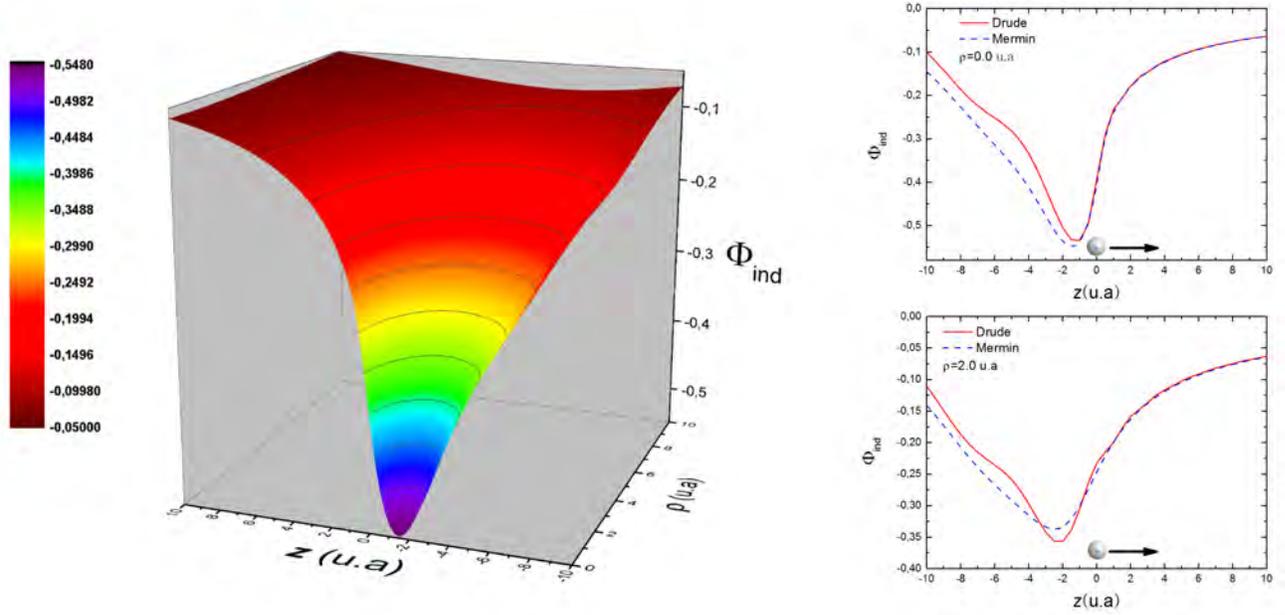


Figura 6.4: Potencial Induzido, devido a interação de H^+ de 150keV com uma amostra de TiO_2 , obtido pela função dielétrica de Drude-Lorentz. E dois comparativos entre os potenciais induzidos calculados por Mermin e Drude-Lorentz, sobre dois eixos paralelos à velocidade do íon.

Neste ponto é possível determinar a força de *wake* fazendo a derivação numérica do potencial apresentado na figura 6.4, ou pela integração numérica das equações 3.0.10 e 3.0.11. Ambos os métodos foram utilizados, ou seja, aplicamos a derivação numérica ao potencial induzido gerado via Mermin e a integração numérica às funções obtidas via Drude-Lorentz. As figuras 6.5 e 6.6 mostram a projeção das componentes da força de *wake* no plano ρz , obtidas pelos dois métodos. A equivalência entre os modelos é facilmente constata, para ambos os casos.

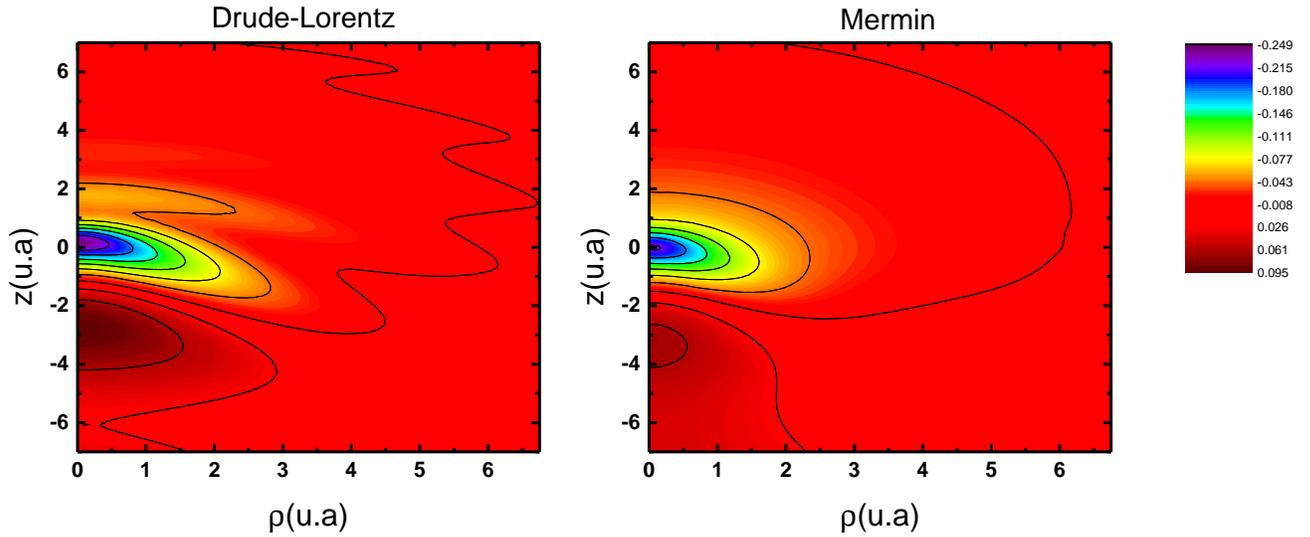


Figura 6.5: Projeção no plano ρz , da componente paralela à velocidade do íon, da força de wake calculada utilizando as funções dielétricas de Drude-Lorentz e Mermin, para um feixe de H_2^+ com 150keV/u em um filme de TiO_2 .

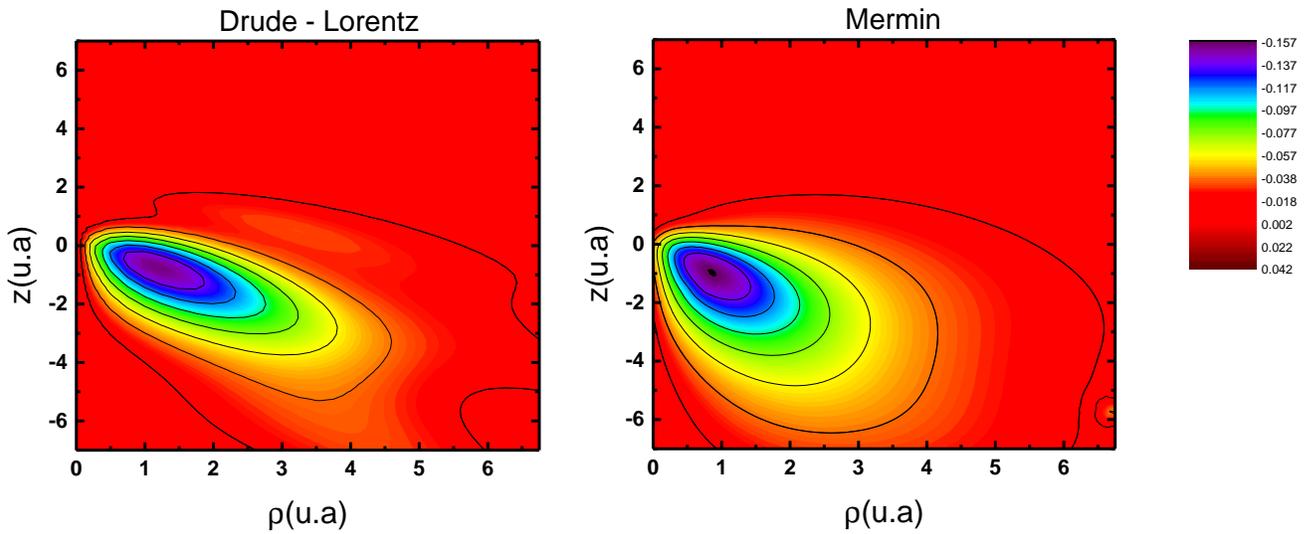


Figura 6.6: Projeção no plano ρz , da componente perpendicular à velocidade do íon, da força de wake calculada utilizando as funções dielétricas de Drude-Lorentz e Mermin, para um feixe de H_2^+ com 150keV/u em um filme de TiO_2 .

Uma vez que as componentes da força de *wake* foram determinadas, basta utilizá-las no algoritmo descrito na seção 5.4.2 para obtermos os valores σ_C .

6.4 Explosão Coulombiana para TiO_2

A figura 6.7(a) compara os valores de σ_C simulados com os valores obtidos experimentalmente. Se as incertezas dos dados experimentais forem consideradas, é possível afirmar que há concordância entre os dados obtidos experimentalmente e simulados, mas é possível melhorar. No ajuste do espectro, 1-D de MEIS, medido foi utilizado o valor da seção de choque de freamento obtida através do programa SRIM, mas, Limandri e colaboradores [66] mostram que, para energias abaixo de 200keV, os valores retirados do SRIM são um limite superior. Para 150keV, essa diferença é de, pelo menos, 10%. Considerando essa diferença, foi terminado o novo valor de σ_C . A tabela 6.4 apresenta os valores encontrados em ambos os processos de ajustes (A: antes da correção de 10%, B: após a correção na seção de choque de freamento).

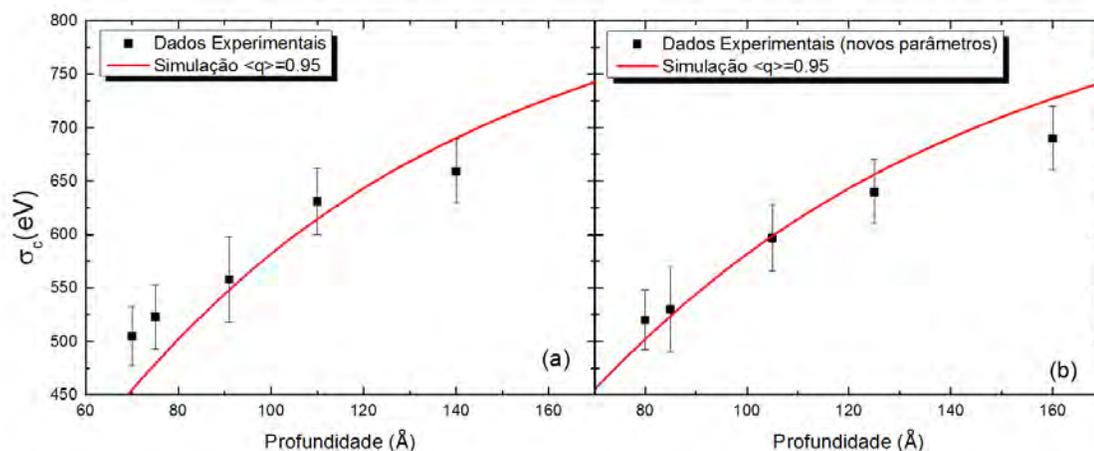


Figura 6.7: Comparação entre os dados experimentais e simulados da σ_C , considerando a densidade de um material *bulk* e sem efeito de vizinhança no estado de carga. Painel (a) considera a seção de choque de freamento retirada do SRIM. Painel (b) considera uma queda de 10 % na seção de choque de freamento.

Ao analisarmos os valores de σ_C , fica evidente que as diferenças entre eles são menores que as incertezas, o que nos permite concluir que σ_C é uma quantidade absoluta, ou seja, o valor de σ_C depende exclusivamente do tempo de entrada do feixe molecular. A figura 6.7(b) mostra os novos valores experimentais e a simulação do σ_C . Mesmo com a correção, ainda é possível melhorar

Pontos	$\sigma_c(\text{eV})$ (A)	$\sigma_c(\text{eV})$ (B)	Variação (%)
1	505	520	3,0
2	525	530	1,3
3	558	597	7,0
4	631	640	1,4
5	659	690	4,7

Tabela 6.4: Comparação entre os valores de σ_C , de um feixe de H_2^+ com 150keV/u, obtidos experimentalmente antes e após a mudança no valor na seção de choque de freamento.

a convergência entre os valores. Essa diferença também foi observada por Shubeita e colaboradores [56, 67] e foi atribuída à variação da densidade.

6.4.1 Efeito da Densidade no σ_C

No capítulo introdutório deste trabalho foi apresentado o efeito de σ_C no espectro 1D de MEIS, figura 1.4, para algumas espessuras, mantendo-se fixa a densidade atômica areal. Como um dos objetivos do trabalho é determinar a densidade volumétrica do material através do valor de σ_C , deve-se verificar o comportamento da relação entre σ_C e a espessura do filme perante mudanças no valor da densidade do alvo. A figura 6.8 mostra esse efeito, para alguns valores de densidade volumétrica (ρ), para um feixe de H_2^+ com 150keV/u em uma amostra de TiO_2 .

Analisando a figura 6.8, é possível afirmar que, desde que, tenhamos boa precisão na determinação dos valores de σ_C e vários pontos para uma mesma amostra, somos capazes de determinar os valores de densidade e espessura do filme, com boa precisão.

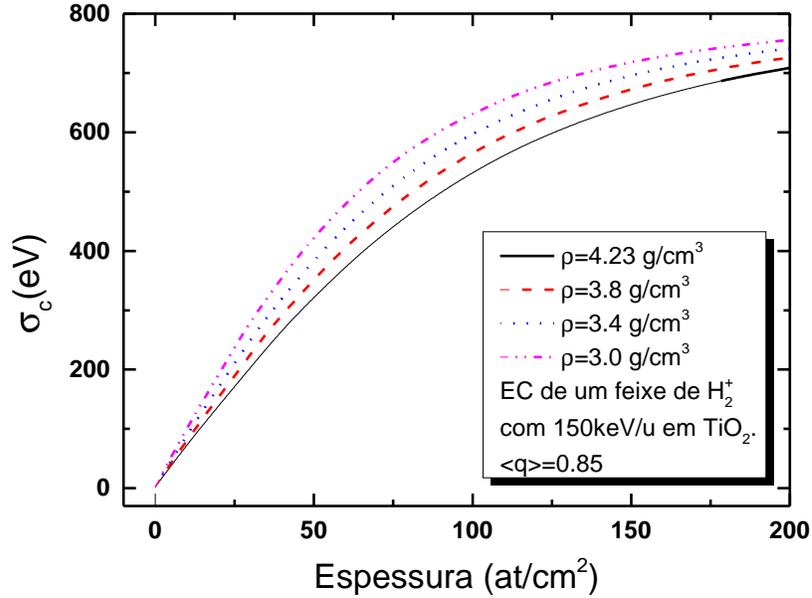


Figura 6.8: EC simulada para um feixe de H_2^+ com 150keV/u interagindo com um filme de TiO_2 com algumas densidades, ver legenda na figura.

6.4.2 Resultados Finais TiO_2

Para melhorar a concordância entre os valores, simulado e experimental de σ_C , serão mantidos fixos os pontos experimentais e a espessura (dada em átomos/ cm^2) dos dados simulados, será multiplicada pela razão entre a nova densidade e a densidade do material *bulk*.

Através deste procedimento, a espessura e a densidade do filme foram determinados. Na primeira simulação, a espessura encontrada foi de 71\AA ; após a correção na seção de choque de freamento, foi obtido 80\AA . Por fim considerando a variação na densidade a espessura foi de aproximadamente 100\AA , para um feixe com 150keV/u , o que representa um filme com $3,4\text{g/cm}^3$ e uma queda de 20% na densidade em relação ao material *bulk*, considerando TiO_2 cristalino cuja densidade vale $4,25\text{g/cm}^3$.

A figura 6.9 mostra o o resultado deste procedimento para três energias (50, 120 e 150keV/u). Para 150keV/u apresentamos o resultado da primeira simulação para o estado de carga sem efeito de vizinhança e a densidade do material *bulk*. Para as demais energias somente os

melhores ajustes são mostrados.

Para nos certificarmos dos resultados, a espessura do filme foi medida através de medidas feitas em um microscópio de transmissão. A figura 6.10(a) apresenta a imagem obtida por contraste de fase. Nesta imagem constata-se que o filme medido é amorfo, que possui densidade igual a $3,8\text{g/cm}^3$ [68], ou seja, a queda real na densidade foi de 10 %. Na mesma figura temos a espessura destacada do filme, aproximadamente 95Å , comprovando a confiabilidade do método proposto.

A imagem 6.10(b) foi obtida por *Scanning Transmission Electron Microscope (STEM)*. Nela não é possível observar a diferença entre o filme de SiO_2 nativo e o de TiO_2 , já que a técnica não é sensível o suficiente para detectar a diferença de densidade entre eles. No entanto, conseguimos observar regiões mais escuras no interior do filme de TiO_2 , tais regiões possuem densidade menor que o restante do filme. A existência dessas bolhas corroboram com a queda na densidade apontada apresentada anteriormente.

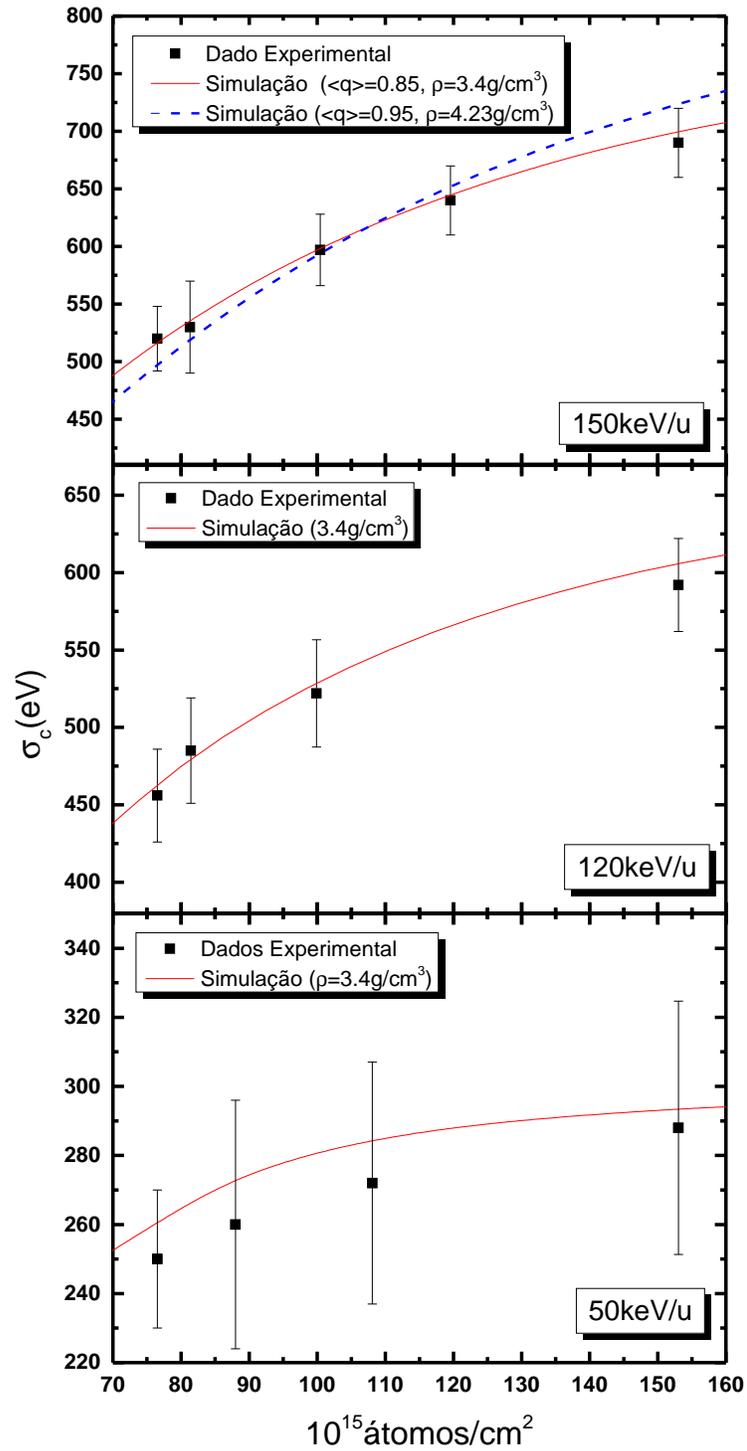


Figura 6.9: Explosão Coulombiana experimental considerando queda na densidade do material bulk, além do efeito de vizinhança no estado de carga, para 50, 120 e 150keV.

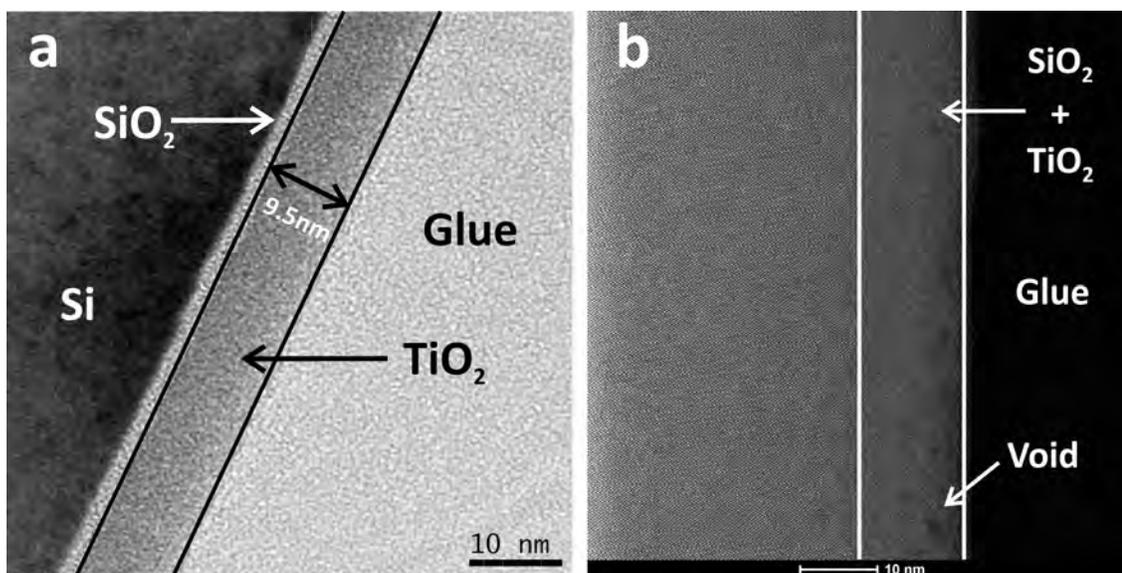


Figura 6.10: (a) Imagem feita com TEM de alta resolução do filme de TiO₂ obtida através do modo contraste de fase. Nesta figura é possível observar o filme de TiO₂, um filme nativo de SiO₂ e o *bulk*, esta imagem foi obtida no Centro de Microscopia da UFRGS. (b) Imagem obtida em um microscópio Titan da FEI, instalado no INMETRO, no modo STEM e *bright field*, nesta imagem podemos identificar regiões com menor densidade no filme de TiO₂.

6.5 Explosão Coulombiana para Al₂O₃

Na seção anterior, o valor de σ_C foi determinado a partir do ajuste do pico referente ao elemento mais pesado presente na amostra analisada, bem como em trabalhos anteriores [56, 67]. Nessa seção, iremos apresentar resultados obtidos de um filme de alumina (Al₂O₃) depositado sobre um substrato de carbono, que nos permitirá obter o valor de σ_C a partir dos picos referentes ao Al e O.

A figura 6.11 mostra dois espectros, que representam a mesma medida, porém o lado esquerdo a correção, a soma de canais angulares do espectro 2-D, foi feita considerando a massa do alumínio e o lado direito a massa do oxigênio. A simulação (linha vermelha) é a mesma para os dois casos e seus parâmetros foram obtidos da mesma forma, já descrita anteriormente.

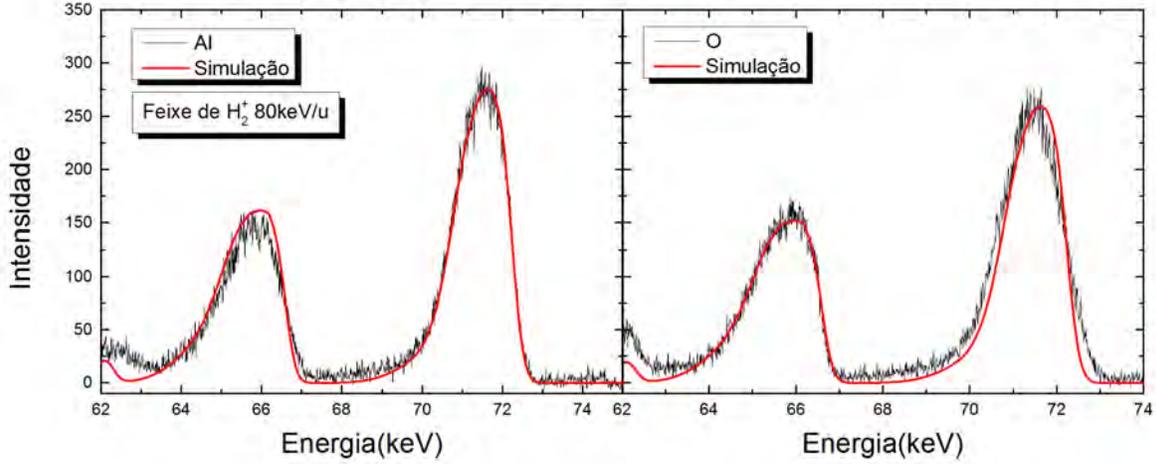


Figura 6.11: Ajuste do espectro 1D de MEIS de um filme de Al_2O_3 medido com feixe de H^+ com 80keV.

Para determinar as componentes da força de *wake*, foram utilizados dados apresentados por Abril e colaboradores [63], neste trabalho os autores fazem uso de 3 funções dielétricas de Mermin, no limite óptico, para ajustar os dados experimentais medidos por Hagemann [69]. Estes parâmetros foram utilizados para calcular o potencial induzido, a partir de funções dielétricas de Drude-Lorentz modificadas pela Extensão 1, apresentada na seção 3.1.2. A tabela 6.5 apresenta os coeficientes utilizados e suas transições correspondentes.

Função	\mathcal{A}_i	$\hbar\omega_i$ (eV)	$\hbar\Gamma_i$ (eV)	Transição
1	0,382	25,31	12,25	Plasmon [70]
2	0,444	35,37	32,65	O2p(Valência)→Al3d (Banda de Condução) [71]
3	0,0511	100,68	136,05	Não identificado

Tabela 6.5: Coeficientes utilizados para gerar o potencial induzidos e as forças de *wake*, em um amostra de Al_2O_3 . Na ultima coluna temos as transições correspondentes a cada energia.

A figura 6.12 mostra o potencial induzido, ao longo de dois eixos paralelos à velocidade. A projeção das componentes da força *wake* no plano ρz é apresentado na figura 6.13.

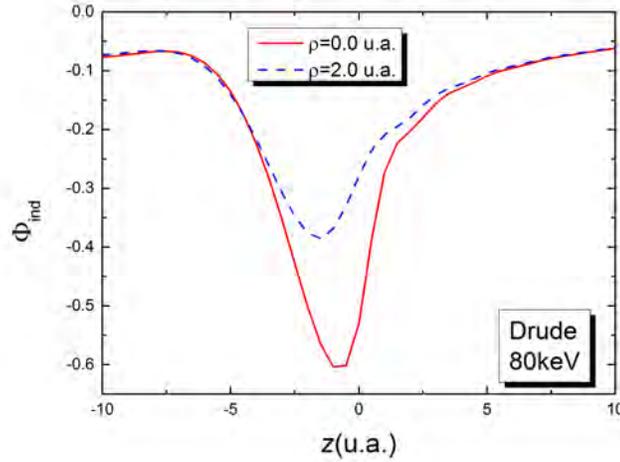


Figura 6.12: Potencial induzido, ao longo de dois eixos paralelos à velocidade do íon, devido a interação de um íon H^+ com a amostra de Al_2O_3 .

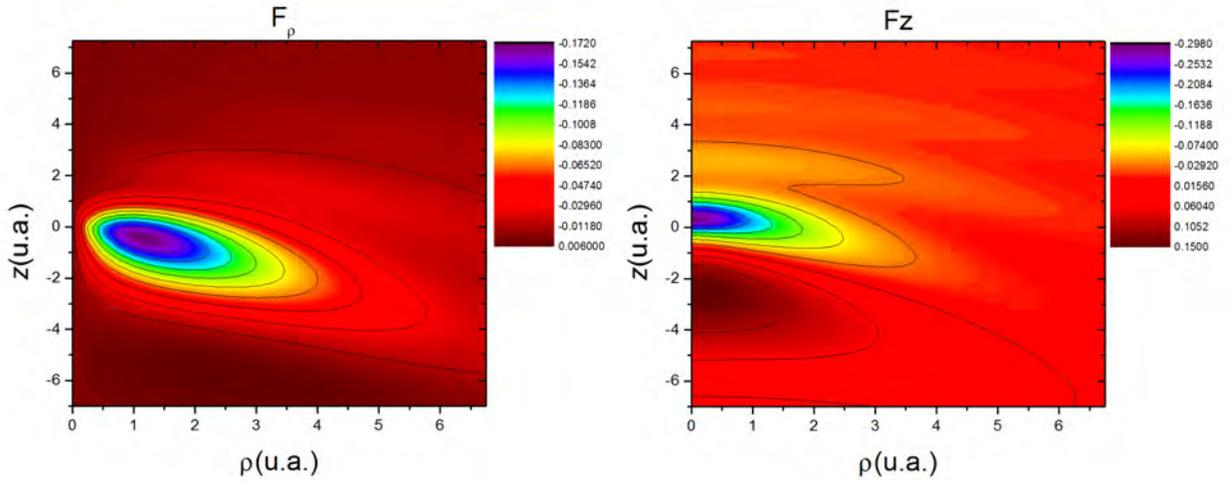


Figura 6.13: Projeção no plano ρz , das componentes paralela e perpendicular à velocidade do íon, da força de wake calculada utilizando as funções dielétricas de Drude-Lorentz, para um feixe de H^+ com 80keV/u em um filme de Al_2O_3 .

Foram simulados os valores de σ_C para as energias desejadas (figura 6.14). O valor da espessura, encontrada no ajuste do espectro, foi igual a 32\AA , valor muito próximo ao obtido pela explosão coulombiana, que foi de 35\AA . Analisando a figura 6.14 observamos que, para ambas as energias o σ_C referente ao material com densidade igual a $3,95\text{g/cm}^3$ tem boa concordância com a medida experimental. Também é apresentado σ_C para a densidade igual a de $3,6\text{g/cm}^3$ (queda de 9% da densidade). Essa comparação mostra que o método não é capaz de indentificar variações na

densidade em torno de 10% em filmes com espessuras abaixo de 4nm.

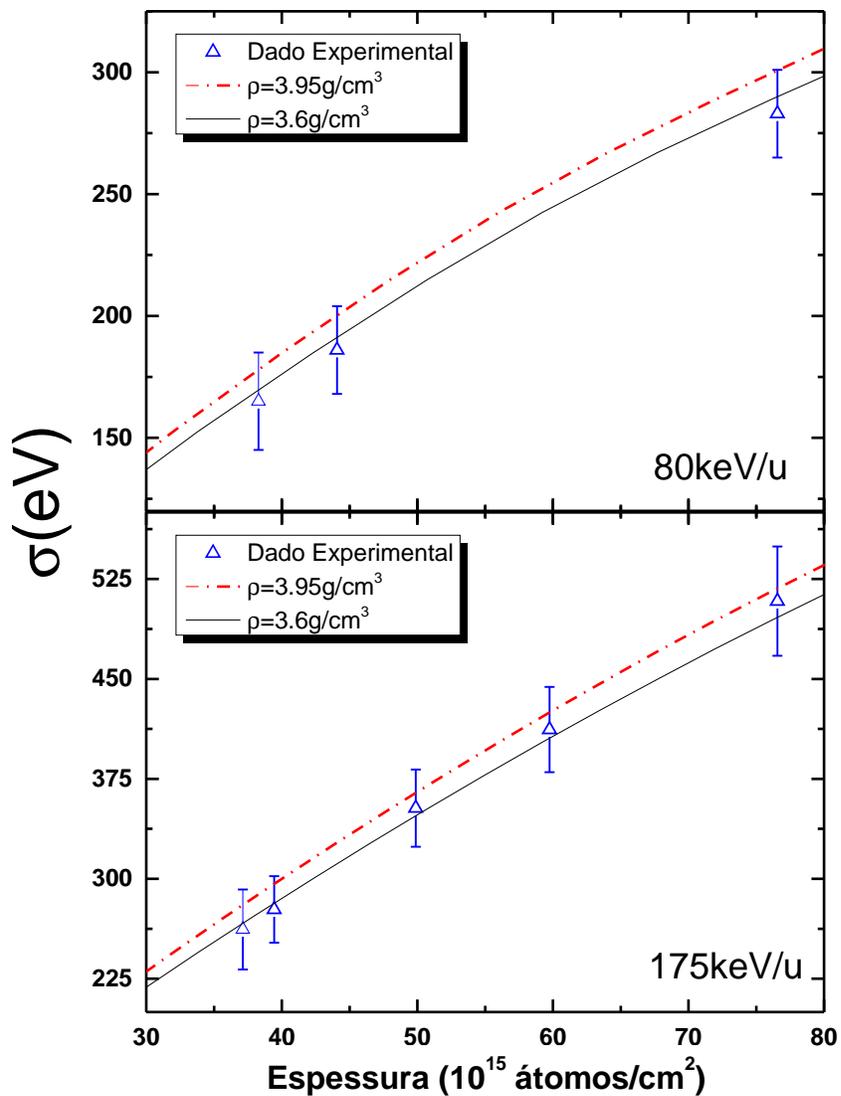


Figura 6.14: EC para uma amostra de Al_2O_3 , utilizando um deixe de H_2^+ com 80 keV/u e 175 keV/u. Em ambos os painéis estão ilustradas a EC em um filme com a mesma densidade do material *bulk* ($3,95\text{ g/cm}^3$) e com uma densidade menor ($3,6\text{ g/cm}^3$). Esta densidade foi determinada de tal forma que o σ_C simulada se aproximasse o máximo possível do dado experimental em ambas medidas.

6.6 Efeito da Força de Wake

Neste trabalho foi utilizado um programa do tipo Monte-Carlo que considera as forças de *wake*, entre outras, para gerar os valores de σ_C . Cabe agora demonstrar o papel que a força de *wake* desempenha sobre o feixe molecular, durante a interação entre do feixe e o alvo. Yasufumi e colaboradores [72] mostraram, através de experimentos de transmissão, que moléculas de H_2^+ de 500keV/u, passando por finas folhas de carbono, se alinham. Ao mencionarmos o *Alinhamento das Moléculas*, estamos nos referindo a um fenômeno no qual o ângulo Θ , representado na figura 6.15, tende à diminuir a medida que o íon penetra no material.

Fazendo uso do formalismo dielétrico, Denton e colaboradores [73], reproduziram as medidas feitas por Yasufumi [72], mostrando que as forças de *wake* induzem orientação das moléculas para feixes de alta energia em experimentos de transmissão.

Este fenômeno também foi investigado neste trabalho, em um experimento de retro-espalhamento e médias energias. Para este fim foi utilizado o programa descrito na seção 5.4.2, desconsiderando o espalhamento múltiplo, para que fosse possível analisar o efeito de alinhamento devido, exclusivamente, às forças de *wake*. Também foi considerado um feixe com direção inicial fixa para diferentes energias.

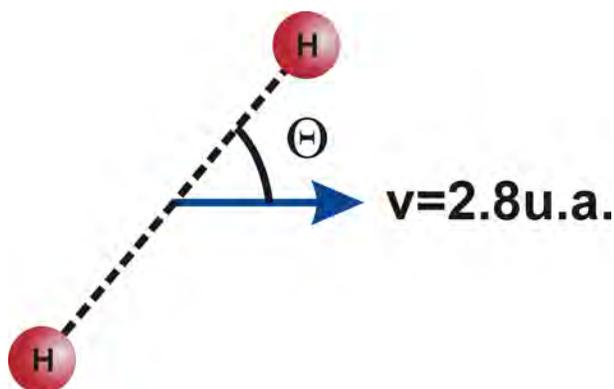


Figura 6.15: Representação do ângulo de orientação de uma molécula de H_2^+ .

Foram simuladas diferentes situações, em uma delas a interação entre os íons se dá, exclusivamente, pelo potencial de Coulomb, outra em que o potencial Coulombiano foi substituído

pelo potencial de Yukawa. Em ambos os casos a orientação das moléculas se manteve constante.

Através deste procedimento, foi possível determinar o efeito da força de *wake* sobre a molécula de H_2^+ , para diferentes orientações iniciais e energias, em um alvo de TiO_2 . A figura 6.16 mostra a média ponderada da orientação das moléculas de um feixe de H_2^+ , com 200keV/u em um filme de TiO_2 .

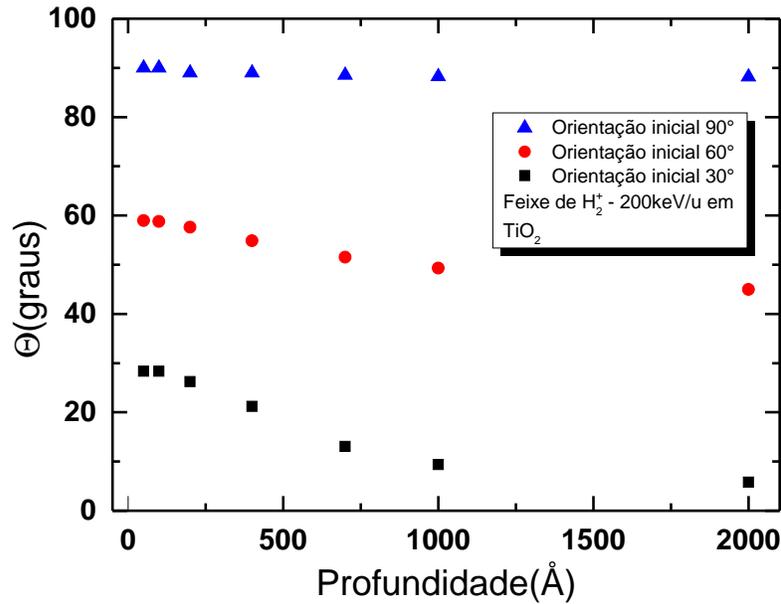


Figura 6.16: Simulação do ângulo de orientação das moléculas de um feixe de H_2^+ , com 200keV/u, em função da profundidade em TiO_2 , mantendo-se fixo a orientação inicial e desconsiderando efeitos de espalhamento múltiplo. Os símbolos representam a média ponderada de diversas simulações.

Podemos analisar a consequência do alinhamento das moléculas nos valores de σ_C através da equação 4.3.4, onde temos o produto interno da velocidade do centro de massa (\vec{v}_{cm}) com a velocidade devido a repulsão coulombiana (\vec{v}_0). Com o alinhamento da molécula, o ângulo Θ diminui, causando, desta maneira um aumento de σ_C . Este efeito é observado nas figuras 6.17 e 6.18. Nelas estão representados os valores de σ_C em função da espessura do material¹, para diferentes orientações iniciais. Comparando os painéis *a*, *b*, *c* e *d* de cada figura, fica claro que, à medida em que o ângulo de orientação inicial da molécula aumenta (6.18(a)→6.18(b)→6.18(c)→6.18(d)),² a

¹ TiO_2

²A mesma sequencia é válida para figura 6.17

EC é atenuada, independente da maneira de descrevê-la.

Nas figuras 6.17 e 6.18 também é feita uma comparação entre os valores de σ_C obtidos por diferentes abordagens:

1. Modelo 1 (*Coulomb*): Neste caso, interação entre os íons é descrita somente pelo potencial de Coulomb;
2. Modelo 2 (*Wake + Coulomb*): No segundo caso, além da repulsão coulombiana, temos a blindagem dos íons pelo elétrons do meio descrita pelas forças de *wake*.

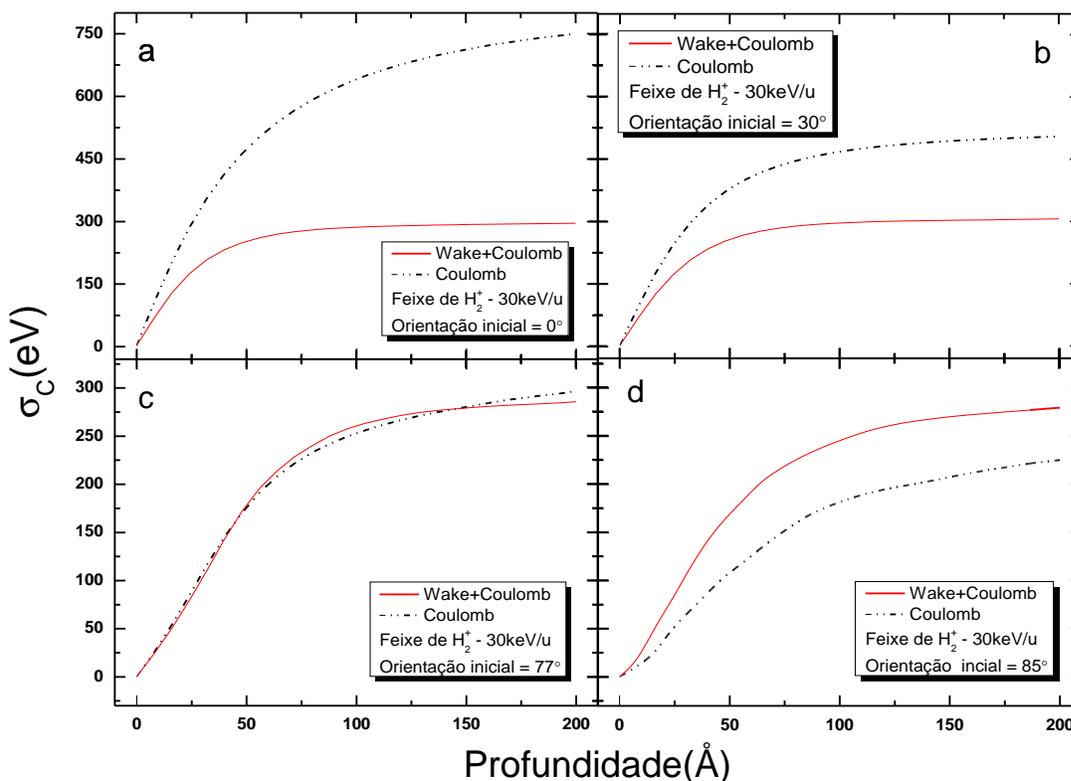


Figura 6.17: σ_C em função da espessura de um filme de TiO_2 , simulada através dos modelos 1 e 2, ver no texto, para diferentes orientações iniciais, os quais estão indicadas em cada painel. A energia e o feixe também estão indicados.

Nas duas figuras (6.17 e 6.18) podemos observar que, para moléculas alinhadas (6.17(a) e 6.18(a)), o σ_C descrito pelo Modelo 1 será sempre maior e, à medida em que há um aumento no ângulo de orientação, o σ_C gerado por ambos os modelos se igualam (6.17(c) e 6.18(b)), até o

momento em que esse comportamento se inverte e o σ_C gerado pelo Modelo 2 se torna maior que o gerado pelo Modelo 1.

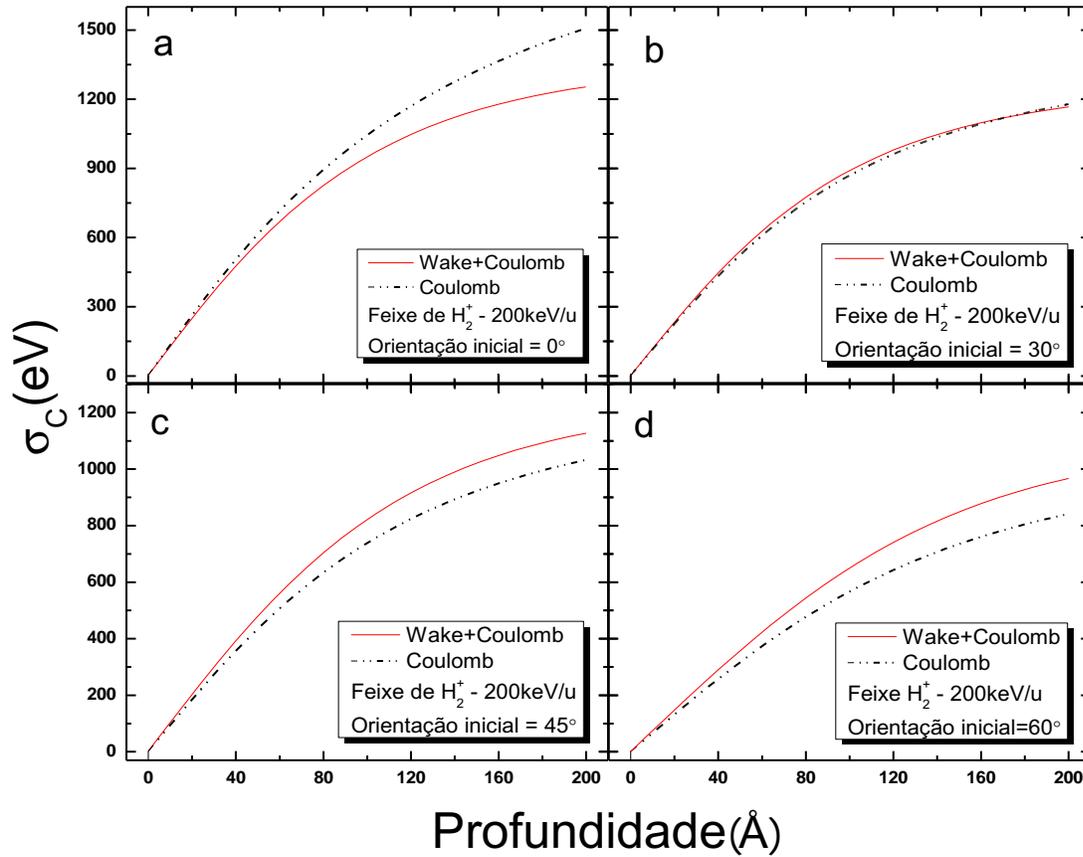


Figura 6.18: σ_C em função da espessura de um filme de TiO_2 , simulada através dos modelos 1 e 2, (ver no texto), para diferentes orientações iniciais, as quais estão indicadas em cada painel. A energia e o feixe também estão indicados.

Esse comportamento pode ser explicado pelo *rastro* na nuvem eletrônica, provocado pela passagem do íon. Esse rastro é formado logo atrás do íon com um ângulo de abertura (θ_{wake}), dado pela equação 6.6.1. A figura 6.19 ilustra os rastros referentes aos íons com 30keV (6.19a) e 200keV (6.19b). A figura mostra o rastro (área hachurada) além de dois ângulos, que nos auxiliarão no entendimento do fenômeno. Esses ângulos se referem ao de abertura da trilha (θ_{wake}) e ao ângulo em que a EC geradas pelo Modelos 1 e 2, mencionados a cima, se igualam (θ_{WC}).

$$\sin(\theta_{wake}) = \frac{v_F}{v_{on}} \quad (6.6.1)$$

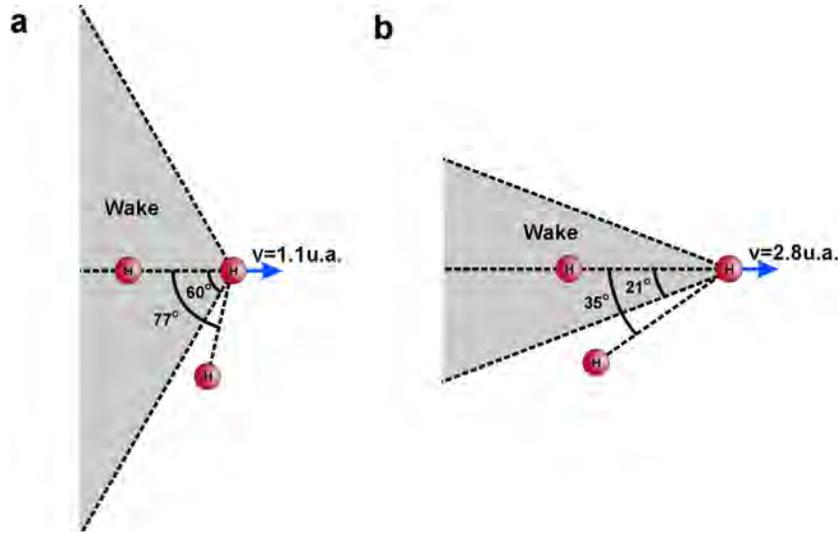


Figura 6.19: Representação do rastro formado logo atrás do íon ao passar por um plasma, com 30keV/u (painel a) e 200keV/u (painel b).

Para analisarmos as figuras 6.17 e 6.18, a partir da figura 6.19, podemos dividir essa última em três diferentes regiões.

1. Área 1 ($0^\circ - \theta_{wake}$): Esta área hachurada corresponde à área em que há o rastro. Se compararmos as figuras 6.17a, 6.17b e 6.18a, vamos constatar que seus respectivos ângulos de orientação estão no interior da Área 1. Essa comparação nos leva a crer que, se o íon de trás estiver no interior do rastro gerado pelo íon da frente, o σ_C será atenuado;
2. Área 2 ($\theta_{wake} - \theta_{WC}$): Na segunda área, percebemos que não há a presença do rastro, os íons presentes nesta região ao se orientarem (fenômeno que elevará o σ_C) irão atingir a área 1 (enfraquecendo o σ_C). Assim, os efeitos de alinhamento e blindagem são compensados, resultando na similaridade dos resultados gerados pelos modelos 1 e 2 (figuras 6.17c 6.18b).
3. Área 3 ($\theta_{WC} - 90^\circ$): Na terceira região, há um aumento de σ_C , como pode ser observado nas figuras 6.17c, 6.18d e 6.18d. Nesta região temos apenas o efeito do alinhamento, provocado pela força de *wake*.

Fazendo uma comparação entre as figuras 6.19a e 6.19b, constatamos que quanto menor a velocidade do íon, maior é o ângulo de abertura de seu rastro. Para 30keV/u (figura 6.19a), temos

um cone com abertura igual a 60° , enquanto que, para 200keV/u (figura 6.19b) o cone apresenta abertura igual a 21° . Esse fato nos leva a crer que, dado um feixe com energia igual a 30keV/u , em que a orientação inicial das moléculas seja aleatória, σ_C será reduzido pela força de *wake*, uma vez que a área em que há blindagem é maior que a região sem. Seguindo a mesma lógica, para um feixe com energia igual a 200keV/u , σ_C terá seu valor aumentado pela força de *wake*, uma vez que a área em que há blindagem é menor que a região sem. A figura 6.20 mostra esta conclusão.

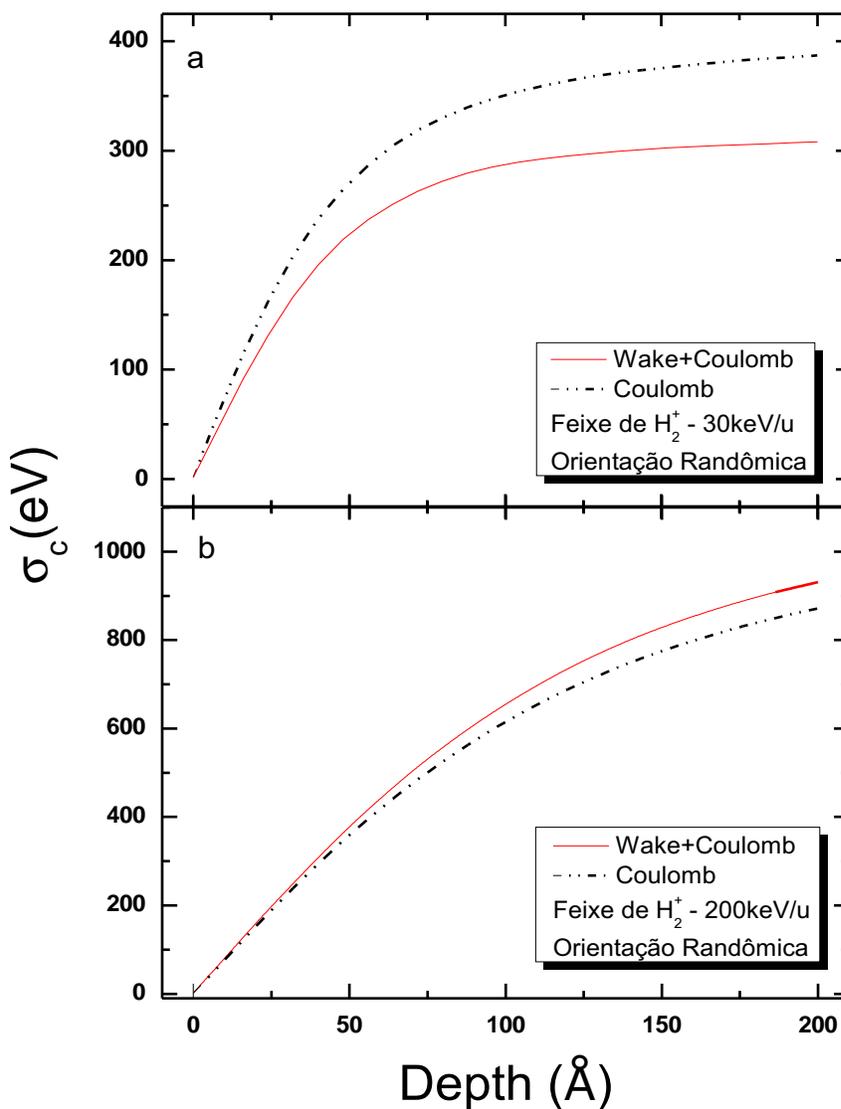


Figura 6.20: σ_C para uma molécula de H_2^+ com direção inicial randômica, em função da espessura de um filme de TiO_2 .

Na figura 6.21, apresentamos como σ_C , calculado por diferentes modelos, varia com a

energia, para um feixe de H_2^+ interagindo com uma mostra de TiO_2 . Os modelos utilizados para isso são:

1. *Coulomb*: Neste modelo o σ_C é calculada considerando apenas a repulsão Coulombiana entre os íons;
2. *Blindado por Yukawa*: O potencial de Coulomb é substituído pelo potencial de Yukawa;
3. *Blindado por Wake*: Neste modelo além da repulsão Coulombiana utilizamos as forças de wake para descrever a blindagem;
4. *Blindado por Wake+Neutralização*: O σ_C é calculado a partir da repulsão Coulombiana, forças de wake e efeitos da troca de carga;
5. *Blindado por Wake+Neutralização+ Z_{Eff}* : Além dos efeitos considerados no modelo anterior foi implementado o efeito da carga efetiva.

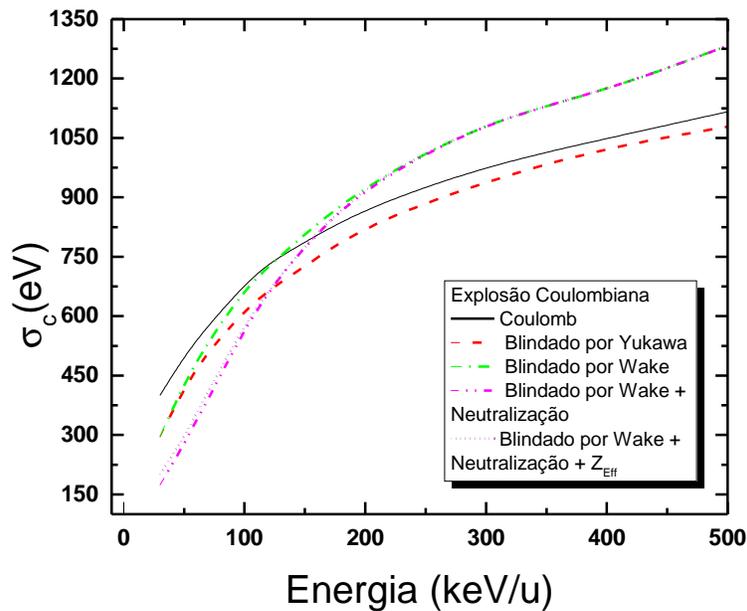


Figura 6.21: σ_C em função da energia para um feixe de H_2^+ em um amostra de TiO_2 com 100 \AA de espessura, calculada a partir de vários modelos, descritos ao longo da seção.

Tomando como base os valores de σ_C calculado apenas pela repulsão Coulombiana podemos estabelecer as seguintes comparações:

1. *Blindado por Yukawa*: O potencial de Yukawa reduz o valor de σ_C , em toda faixa de energia analisada, já que repulsão coulombiana é blindada por um fator exponencial, $\exp(-r\omega_p/v)$, onde a ω_p é a frequência de plasmon, v a velocidade do centro de massa e r a distância entre os íons;
2. *Blindado por Wake*: Nesse caso, podemos ver claramente o efeito do rastro provocado pela passagem do íon da frente. Quanto menor a velocidade maior será o ângulo de abertura do rastro resultando em uma maior blindagem do íon de trás, o que diminuirá σ_C . À medida que a energia aumenta temos a formação de um rastro com menor abertura, permitindo, desta forma, que o efeito de alinhamento se sobreponha ao de blindagem;
3. *Blindado por Wake+Neutralização*: Este fenômeno irá interferir somente na repulsão Coulombiana e é relevante até 200keV/u, energia na qual a captura eletrônica pode ser desconsiderada;
4. *Blindado por Wake+Neutralização+ Z_{Eff}* : Seu principal efeito é o aumento da repulsão coulombiana, acentuando σ_C . É relevante somente para baixas energias, até 50keV/u.

6.7 Diferentes formas de determinar σ_C

Nesta seção será apresentado com os valores de σ_C variam ao utilizar diferentes modelos de funções dielétricas e *ELFs*. A figura 6.22, mostra o primeiro resultado obtido. Nas figuras fica claro a equivalência entre os métodos para a energia 150.

Analisando a figura 6.22, fica evidente que, para esta energia, o σ_C é independente da forma que é obtido, ou seja podemos variar a função dielétrica, o espectros de *ELF*, ou até mesmo fazer uso de um modelo semi-empírico muito simples, que ainda assim vamos obter resultados muito próximos ou, como em alguns casos, idênticos. Mostramos dessa forma a confiabilidade do método

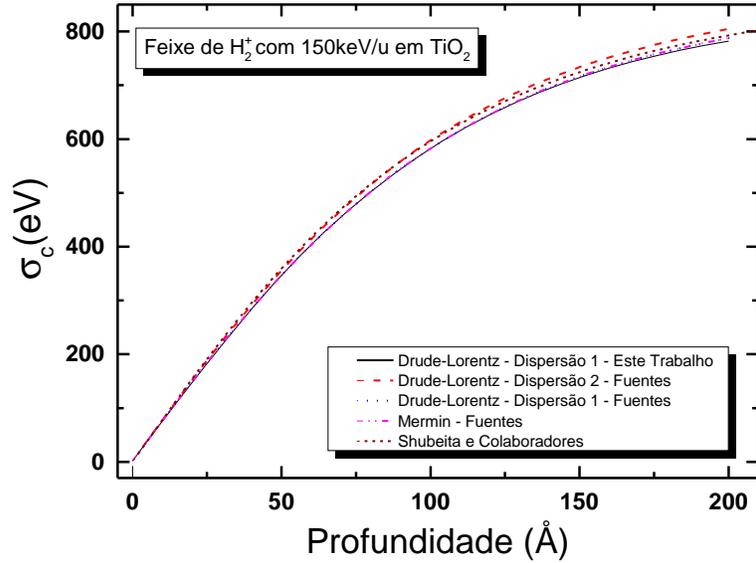


Figura 6.22: Equivalência entre alguns modelos de EC para um feixe de H_2^+ com 150keV/u em uma amostra de TiO_2 .

utilizado para calcular o σ_C , garantindo que, se tivermos uma boa medida experimental de σ_C , o método nos fornecerá a espessura e densidade muito próximas da realidade.

Foi necessário verificar se este fato também é observado para baixas energias, nas quais a neutralização desempenha um papel importante. Com este fim é apresentada uma comparação entre alguns métodos na figura 6.23. Fica claro que, embora tenhamos usado a Extensão 1 no modelo de Drude-Lorentz (que é uma boa aproximação para altas energias), temos uma boa convergência quando comparamos com σ_C gerado pela função dielétrica de Mermin. Nesta mesma figura é apresentado os valores de σ_C obtidos pelo método desenvolvido por Shubeita e colaboradores modificados pelo estado de carga.

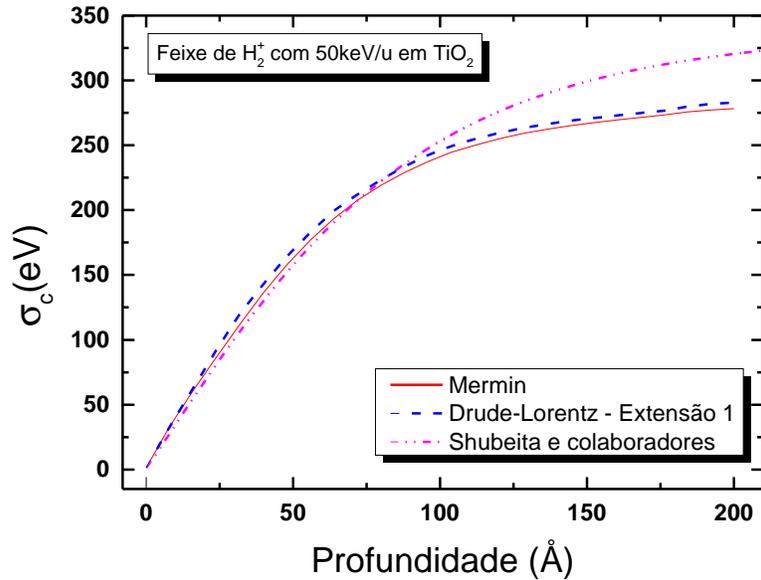


Figura 6.23: Equivalência entre alguns modelos de σ_C para um feixe de H_2^+ com 50keV/u em uma amostra de TiO_2 .

6.8 Explosão Coulombiana para os íons H_3^+ e HeH^+

Até o momento, foram apresentados resultados apenas para feixes de H_2^+ . Nessa seção, serão mostradas algumas medidas com diferentes feixes moleculares, para que possamos aumentar a explosão coulombiana, possibilitando, por exemplo, a aplicação da técnica em filmes mais espessos, pois, quanto mais espesso o filme, maior será o *straggling*, tornando o efeito da explosão menos perceptível. Este efeito é apresentado na figura 6.24, nela é apresentado como o *straggling* total (considerando a entrada e a saída do feixe monoatômico) varia em relação a espessura do filme. Na mesma figura há os valores de σ_C simulados para um feixe de H_2^+ com 60 keV/u, além dos valores experimentais de σ_C para os feixes H_2^+ , H_3^+ e HeH^+ . Nesta figura fica claro o porquê do uso de íons que apresentam um maior valor de σ_C , na análise de filmes mais espessos.

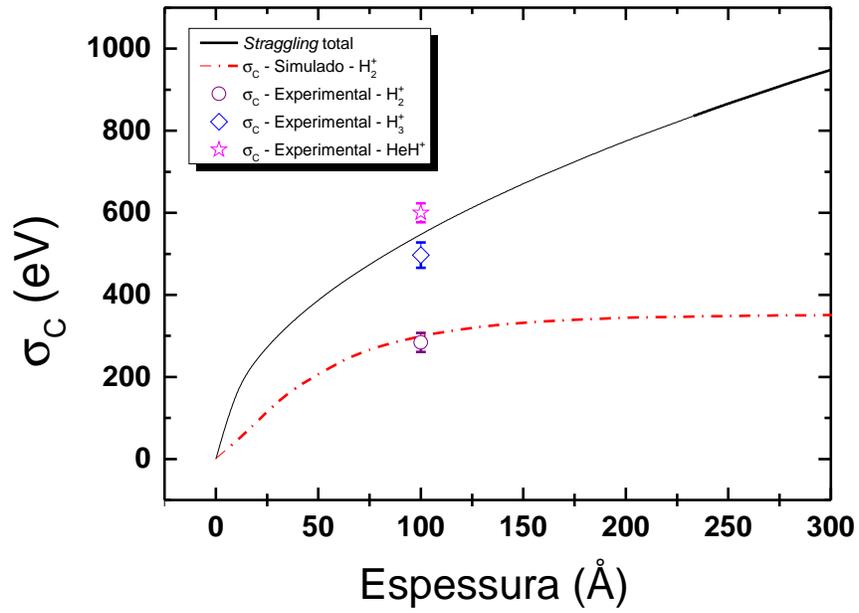


Figura 6.24: Comparação entre *straggling* total (considerando a entrada e a saída do íon), os valores de σ_C simulados para um feixe de H_2^+ com 60 keV/u e, os valores experimentais de σ_C para os feixes H_2^+ , H_3^+ e HeH^+ .

A figura 6.25 mostra o pico referente ao titânio medido coletando o íon H^+ proveniente de três diferentes moléculas, com 60keV/nucleon. A tabela 6.6 mostra os valores de σ_C , para os diferentes casos e o valor de *stragglng* (considerando a entrada e saída do feixe) para um feixe de H^+ ao interagir com um filme de 10nm de TiO_2 . O aumento observado no σ_C , em medidas feitas com H_3^+ , pode ser justificado pela maior proximidade entre os íons. A distância, mais provável, entre os íons de uma molécula de H_3^+ é 1.89 u.a. [74], enquanto que a distância internuclear, mais provável, para a molécula de H_2^+ é de 2.04u.a. [75]. Além da maior proximidade entre os pares de átomos, a presença do terceiro resulta em um aumento de 50% na força de repulsão.

Feixe	σ_C (eV)	<i>Stragglng</i> (eV)
H_2^+	284	
H_3^+	504	547
HeH^+	600	

Tabela 6.6: Valores experimentais de σ_C , de um filme de 10nm de TiO_2 , medidos experimentalmente com os feixes H_2^+ , H_3^+ e HeH^+ com 60keV/u.

Já o aumento observado no valor de σ_C , em medidas feitas com o feixe de HeH^+ , pode ser atribuída a três fatos:

1. *Estado de Carga ($\langle q \rangle$):* Cada íon de um feixe de H_2^+ (ou H_3^+), com 60keV/u, tem um estado de carga igual a 0,64, desconsiderando o EV. Em um feixe de HeH^+ , com 60keV/u, a carga média do íon He^+ será 0,94 e, o estado de carga do íon H^+ será a 0,64, desconsiderando o EV. Ao comparar os três casos, fica claro que, a repulsão Coulombiana será maior em um feixe de HeH^+ ;
2. *Diferença entre as massas:* como o hidrogênio possui massa quatro vezes menor que o hélio, a variação em sua velocidade será maior;
3. *Menor Distância internuclear:* A distancia internuclear mais provável é 1,45u.a. [76], o que aumenta a repulsão coulombiana.

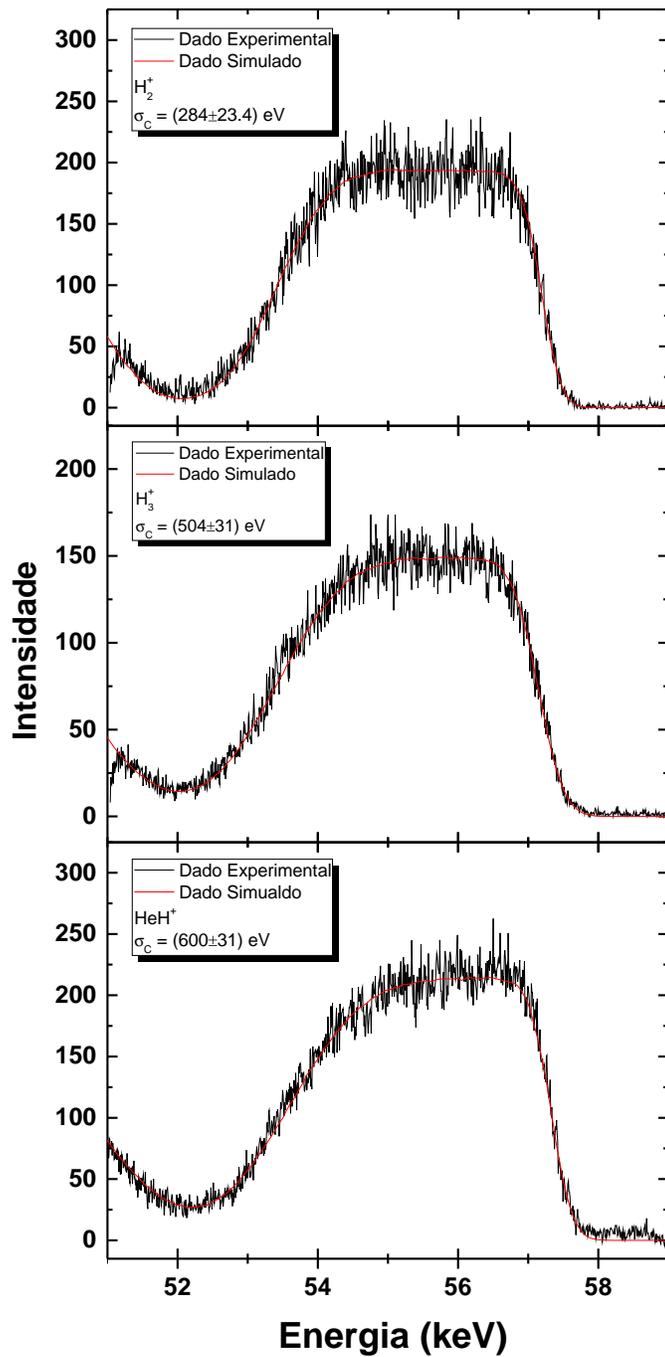


Figura 6.25: Efeito da explosão coulombiana no pico de Ti para os feixes de H_2^+ , H_3^+ e HeH^+ com 60keV/u . Para obter estes espectros foram analisados os íons H^+ retroespalhados à 120° .

6.9 Efeito de Vizinhança no Poder de Freamento

Uma das questões que motivaram este trabalho, foi verificar se a relação observada para o HfO_2 , entre a ELF (figura 3.6) e a R_2 (figura 1.7), iria se repetir para amostras que apresentam uma ELF semelhante ao HfO_2 . Por este motivo optamos por medir a R_2 de um filme de TiO_2 , dado que temos a mesma quantidade de transições eletrônicas observadas em ambas $ELFs$. Por esta mesma razão optamos por medir a R_2 de um filme de Al_2O_3 , para comparar com o resultado medido para um filme de SiO_2 . Mas neste ultimo caso observamos somente 1 pico na ELF .

Na figura 6.26, temos um gráfico mostrando a R_2 da amostra de TiO_2 . Os pontos pretos foram obtidos experimentalmente, os pontos azuis são simulações, feitas pelo Dr. Fadanelli através do método MUCA (*Molecular Unitary Convolution Approximation* - é um cálculo atômico) [77], a linha vermelha foi gerada pela equação 4.2.1 (*Formalismo Dielétrico* - considera apenas elétrons de valência), considerando dois prótons com movimento correlacionado.

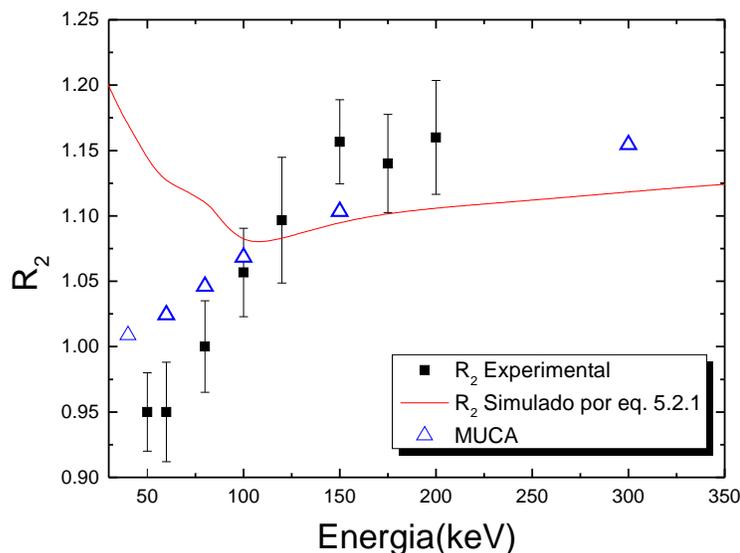


Figura 6.26: Razão do poder de freamento para o feixe de H_2^+ para o TiO_2 , pontos pretos representam valores experimentais, azuis simulações feitas com MUCA, linha vermelha simulação utilizando o formalismo dielétrico para um feixe de H_2^{2+} .

Podemos dividir o gráfico em três regiões em energia:

1. *Acima de 100keV/u*: Nessa região é nítido o aumento da perda de energia (até 15% maior quando comparada com a perda de energia de um feixe monoatômico), quando há movimento correlacionado de dois íons. Este foi o primeiro efeito medido experimentalmente atribuído ao EV. Também observamos boa concordância entre dados experimentais e a simulação feita pelo MUCA. Os valores obtidos pelo formalismo dielétrico, considerando apenas dois prótons, também apresenta relativa concordância.
2. *Entre 70 e 120keV/u*: Nesta faixa de energia há uma transição nos valores de R_2 . É possível identificar que inicialmente os valores de R_2 estão abaixo de 1 (0,95), e à medida, em que a energia aumenta, os valores de R_2 atingem valores superiores a 1 (1,15).
3. *Abaixo de 70keV/u*: Nesta faixa de energia, temos uma interferência negativa, nos valores de R_2 , ou seja, temos valores de R_2 menores que 1. Fica claro que o formalismo dielétrico não descreve de maneira satisfatória a queda no poder de freamento. Mesmo se considerarmos casos mais realistas [56], nos quais os estados de cargas são considerados. Já os resultados obtidos através do MUCA, acompanham de maneira qualitativa os resultados experimentais, porém não reproduzem o principal efeito observado nessa região, a queda no poder de freamento para valores menores que 1.

Na figura 6.27, é feito um comparativo entre a razão do poder de freamento para os feixes de H_2^+ , H_3^+ e HeH^+ , incidindo sobre um filme de TiO_2 . Até 80keV/u os valores de R_2 e R_3 são iguais, enquanto que, R_{HeH} tem um tendência de queda. Essa comparação pode indicar a natureza local do EV (a intederência entre as excitações se dá somente entre os primeiro vizinhos) para baixas energias, não há excitação de plasmons (interações de longo alcance), há apenas formação de par elétron-buraco, ou seja, apenas interações de curto alcance.

Na mesma figura também podemos observar que, há a mesma transição, descrita anteriormente. Reforçando desta maneira a tese de que este efeito é causado, pela excitação de *plasmons*. Outro fato que é perceptível na figura, é que, para energias acima da excitação do *plamons*, os

valores de R_2 e R_3 , não apresentam mais o mesmo valor. Este fato pode ser explicado pelo comprimento adiabático, definido pela equação 6.9.1. Quando há excitações de longo alcance (*plasmons*), quanto maior o comprimento adiabático mais a molécula de H_2 se aproxima de um átomo de He e a molécula de H_3 se aproxima do átomo de Li. Por este motivo R_3 é maior que R_2 após a excitação dos plasmons.

$$\alpha_{adiabco} = \frac{v_{cm}}{\omega_p} \quad (6.9.1)$$

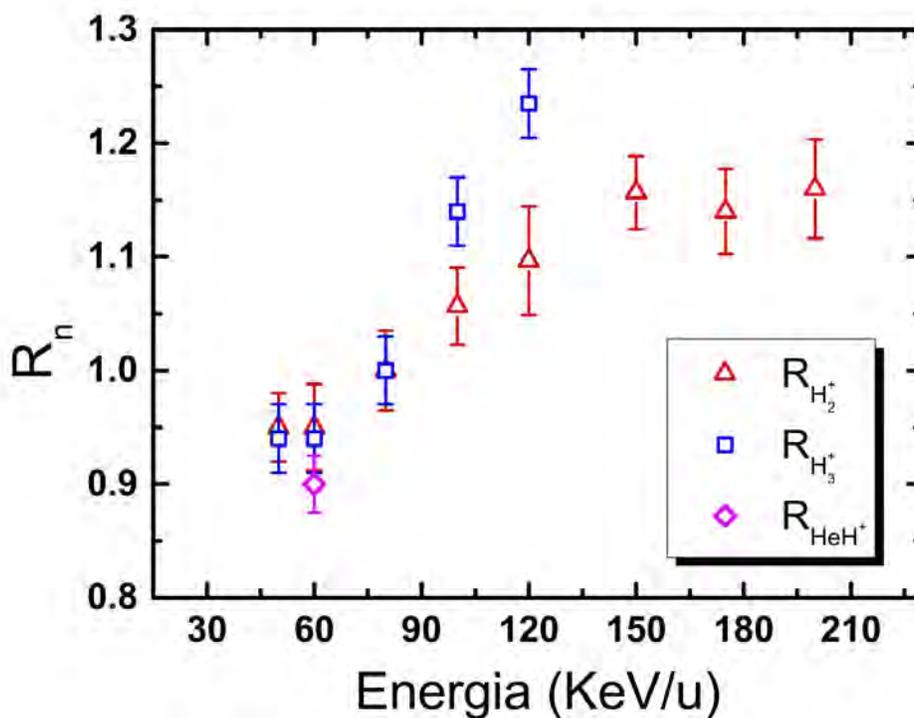


Figura 6.27: Comparação entre os valores de R_2 , R_3 e R_{HeH^+} medidos para uma amostra de TiO_2 .

A figura 6.28 entre os valores da R_2 referentes aos filmes de TiO_2 e HfO_2 . Para energias acima da excitação de *plasmon* os valores referentes à amostra de TiO_2 são maiores, isso se justifica pela diferença entre as energias de excitação do *plasmon* em cada material. Enquanto o TiO_2 tem sua a ecitação coletiva dos elétrons ocorre em torno de 12eV, essa mesma excitação ocorre em torno de 28eV para HfO_2 , ou seja, o comprimento adiabático no TiO_2 é maior; o que permite uma maior interação entre feixe e meio.

A diferença observada na figura 6.28 em energias anteriores à transição no TiO_2 , pode estar relacionada à probabilidade da excitação coletiva frente as demais transições possíveis até a transição de plasmon. Ao comparar as transições observadas em um espectro de ELF do TiO_2 , percebe-se que o plasmon é a segunda transição e é muito mais provável que a primeira transição; ao analisar as transições eletrônicas na ELF do HfO_2 o plasmon é apenas a quarta transição possível e compete fortemente com as anteriores. Esta diferença pode justificar a existência ou não de interferência negativa à baixa energia.

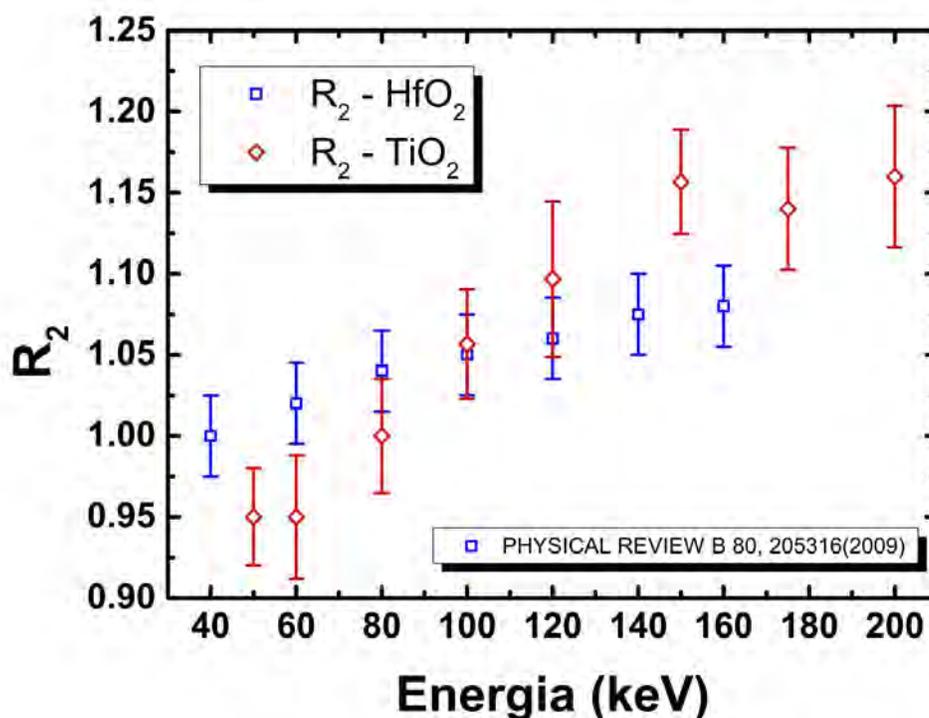


Figura 6.28: Comparação entre os valores de R_2 medidos para amostras de TiO_2 e HfO_2 .

A figura 6.29 mostra os valores da R_2 medidos para a Al_2O_3 e SiO_2 . A grande similaridade entre os espectros para energias acima da transição era esperada, uma vez que, a quantidade de transições eletrônicas observadas nas ELFs é a mesma (três transições) e a energia de plasmon de ambos é muito próxima (em torno de 25eV). Mesmo em baixas energias é possível afirmar (considerando a incerteza da medida) que os valores de R_2 são muito próximos. Tomando como base o caso anterior, ao analisar as ELFs constata-se que a transição de plasmon é a primeira e a mais importante em

ambos os casos.

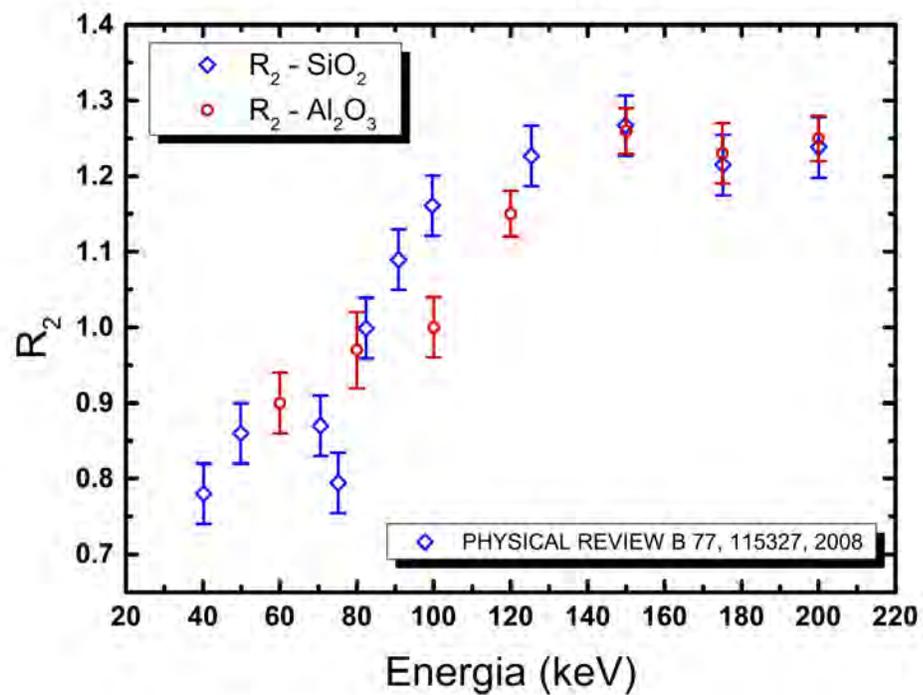


Figura 6.29: Comparação entre os valores de R_2 medidos para amostras de SiO_2 e Al_2O_3 .

Capítulo 7

Conclusão

7.1 Explosão Coulombiana

Neste trabalho foi explorado a EC da molécula de H_2^+ a fim de melhorar a perfilometria feita em filmes ultra-finos, utilizando íons (com energias até 200keV/u) retroespalhados. A descrição correta da dispersão estatística na perda de energia, σ_C , devido à Explosão Coulombiana permite a determinação do tempo em que os fragmentos, permanecem em movimento correlacionado, antes do retroespalhamento de um deles, o que viabilizou determinar a espessura e a densidade de filmes ultra finos em uma única medida e de uma maneira independente. Em baixas energias, efeitos de neutralização e da força de *wake* se mostraram importantes ao contrário do que era esperado em relação ao espalhamento múltiplo; inicialmente acreditava-se que este efeito iria modificar valores de σ_C em baixas energias, mas não foi observada diferença significativa.

Os efeitos citados no parágrafo anterior foram descritos com precisão através de simulações Monte-Carlo. Para baixas energias, até 150keV, a neutralização também é afetada pelo efeito de vizinhança e pelo potencial de *wake*. Já em altas energias, somente as forças de *wake* modificam os valores de σ_C , gerando valores de σ_C maiores, quando comparados à explosão descrita somente pelo potencial de Coulomb.

Um dos filmes estudados neste trabalho foi o TiO_2 , foram feitas medidas com feixes de H_2^+ , com diferentes energias (50, 120 150keV/u) e todas indicaram o mesmo valor para espessura do filme. Para validar os resultados, foram feitas imagens de TEM de alta resolução do filme. A espessura, obtida pela medida de TEM, foi de 95Å, que é muito próximo do valor obtido pelo método proposto nesta tese (100Å).

Nas de medidas de EC também foi constatado uma menor densidade do filme em relação ao material *bulk*. Resultado comprovado pelas medidas de STEM, tais medidas mostraram a existência de bolhas no filme de TiO₂, o que corrobora com o fato de que houve queda na densidade do filme. Também foi medido (por elipsometria) o índice de refração do filme para três comprimentos de onda distintos, todos apresentaram valores menores, quando comparados ao índice de refração referente ao material *bulk*, o que reforça os resultados de queda na densidade.

Também geramos as forças de *wake*, a partir de diferentes modelos de funções dielétricas e duas *ELFs* distintas. Ao contrário que se observou em trabalhos de perda de energia eletrônica [78], o uso de diferentes funções dielétricas não altera de forma significativa os valores finais de σ_C .

Para o filme de Al₂O₃, foi possível analisar dois picos presentes no espectro, referentes ao Al e O. O mesmo valor de σ_C gerou o melhor ajuste para ambos os picos. Neste caso não foi possível fazer medidas de TEM, mas os valores obtidos via MEIS (32Å) e EC(35Å) foram muito próximos, indicando confiabilidade do método.

Finalmente, foram medidos os valores de σ_C utilizando diferentes feixes (H₂⁺, H₃⁺ e HeH⁺) com 60keV/u. Foi observado um aumento significativo no valor de σ_C , o que mostra a influência exercida por diferentes estruturas e constituintes do feixe molecular no valor final de σ_C . Esta constatação, mostra uma maneira de se determinar a espessura de uma forma mais precisa, bem como a aplicação do método em filmes mais espessos (uma vez que quanto mais espesso o filme maior será a contribuição do *stragglng* na borda de baixa energia do pico analisado, diminuindo a relevância de σ_C). No entanto, não foi feita nenhuma simulação para os feixes H₃⁺ e HeH⁺.

7.2 Poder de Freamento

Ao comparar as medidas realizadas com a amostra de TiO₂ com as publicadas do HfO₂ destacam-se os seguintes pontos:

1. Baixas energias:

Interferência negativa: A ocorrência da interferência negativa nesta faixa de energia para o TiO_2 foi atribuída à maior probabilidade de excitação coletiva dos elétrons quando comparada ao HfO_2 ;

Efeito local: As medidas indicaram que em energias inferiores à excitação dos plasmons o valor de R_n depende exclusivamente do primeiro vizinho;

2. Alta energia: Após a excitação dos plasmons os valores de R_2 são maiores para o TiO_2 , pois nesta faixa de energia também ocorrerá interações de longo alcance e neste tipo de interação o comprimento adiabático do material desempenha papel fundamental, como o TiO_2 tem uma frequência de plasmon menor, o feixe de H_2^+ terá maior interação.

Já nas medidas de Al_2O_3 foram muito similares aos resultados obtidos para o SiO_2 como era o esperado devido às semelhanças entre os espectros de ELF e a proximidade entre as frequências de plasmon. Comparando todos os resultados para R_2 obtidos neste trabalho com as respectivas medidas para filme de carbono presentes na literatura e medidos pelo grupo indicam dois pontos:

1. Limite mínimo de R_n para feixes moleculares compostos apenas por H: O valor de R_2 está relacionado à probabilidade da excitação do plasmon, como no carbono há duas transições de plasmon pode-se inferir que para amostra de carbono é possível medir o máximo efeito da excitação do plasma sobre os valores de R_2 . Porém ao comparar os dados é possível afirmar que, os valores de R_2 são os mesmos para filmes de carbono, óxido de silício e alumina, o que pode indicar que o valor mínimo de R_2 está em torno de 0,85.
2. Mudança na posição da transição: Ao sobrepor medidas de óxido de silício, carbono e alumina fica evidente uma mudança na posição da subida.

Capítulo 8

Perspectivas

Com o melhor entendimento dos fenômenos envolvidos na interação de feixes moleculares com filmes ultra-finos, esta técnica poderá ser aplicada em diferentes linhas de pesquisa, como por exemplo:

1. Análise sistemática de dispositivos baseados em filmes finos: Com o método (para determinar a espessura absoluta e densidade em uma única medida) bem estabelecido é possível variar as condições de deposição de um filme (ou vários, desde que seja possível diferenciar pelo menos um pico de cada filme no espectro de MEIS), fazer sua caracterização pelo método e em seguida verificar como suas propriedades (como resistividade e magnetização) variam com relação às diferentes espessuras e densidades;
2. Obtenção dos valores de σ_C através de picos que não sejam necessariamente do filme analisado: Esta linha se aplica à filmes depositados sobre um substrato cristalino. Neste caso é possível medir σ_C a partir do alargamento do pico de superfície do substrato. Este método poder ser muito útil na análise de filme de elementos mais leves que o substrato;
3. Utilização de diferentes feixes: Neste trabalho foram apresentados resultados experimentais que indicam, que a utilização de feixes de H_3^+ e HeH^+ pode ser uma alternativa viável para:

Obtenção de σ_C com maior precisão;

Análise de filmes mais espessos.

Esta linha de pesquisa teria o foco na extensão do programa Monte-Carlo para determinar o valor de σ_C destes feixes;

4. Análise de nano-partículas: O grupo já vem atuando na análise de nano-partículas utilizando MEIS com feixe monoatômicos, uma continuação natural seria aliar estes métodos já bem estabelecidos, para obter um uma análise mais completa (diâmetro e densidade das nano-partículas) de sistemas nano estruturados;
5. Estudo do EV no feixe de HeH^+ à baixas energias: Como não há um teoria que explique o comportamento de R_n de maneira satisfatória, medidas com diferentes feixes podem levar ao melhor entendimento do fenômeno auxiliando desta maneira abordagens teóricas.

Bibliografia

- [1] Zhuoyin Peng, Yueli Liu, Yinghan Zhao, Keqiang Chen, Yuqing Cheng, and Wen Chen. Incorporation of the tio2 nanowire arrays photoanode and cu2s nanorod arrays counter electrode on the photovoltaic performance of quantum dot sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 135(0):276 – 283, 2014.
- [2] Alireza Nikfarjam and Nahideh Salehifar. Improvement in gas-sensing properties of tio2 nanofiber sensor by {UV} irradiation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 211(0):146 – 156, 2015.
- [3] Keith T. Butler and Aron Walsh. Ultra-thin oxide films for band engineering: design principles and numerical experiments. *Thin Solid Films*, 559(0):64 – 68, 2014. The International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics. May 13?15, 2013.
- [4] S.K. Mukherjee, A. Nebatti, F. Mohtascham, S. Schipporeit, C. Notthoff, and D. Mergel. Influence of thickness on the structural properties of radio-frequency and direct-current magnetron sputtered tio2 anatase thin films. *Thin Solid Films*, 558(0):443 – 448, 2014.
- [5] Yadong Zhang, Dragos Seghete, Aziz Abdulagatov, Zachary Gibbs, Andrew Cavanagh, Ronggui Yang, Steven George, and Yung-Cheng Lee. Investigation of the defect density in ultra-thin al2o3 films grown using atomic layer deposition. *Surface and Coatings Technology*, 205(10):3334 – 3339, 2011.
- [6] Maurício de Albuquerque Sortica. Caracterização de nanopartículas através das técnica meis. Master’s thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009. Instituto de Física.
- [7] S. M. Shubeita, R. C. Fadanelli, J. F. Dias, P. L. Grande, C. D. Denton, I. Abril, R. Garcia-Molina, and N. R. Arista. Role of electronic excitations in the energy loss of h_2^+ projectiles in high- κ materials. *Phys. Rev. B*, 80:205316, Nov 2009.
- [8] Maarten Vos and Pedro Luis Grande. The relation between the electron energy loss spectra of hafnia and its dielectric function. *Surface Science*, 630(0):1 – 8, 2014.

- [9] Rafael Garcia-Molina, Isabel Abril, Pablo de Vera, Ioanna Kyriakou, and Dimitris Emfietzoglou. A study of the energy deposition profile of proton beams in materials of hadron therapeutic interest. *Applied Radiation and Isotopes*, 83, Part B(0):109 – 114, 2014. Quantum scattering codes and Monte Carlo simulations to model dynamical processes in biosystems.
- [10] G. G. Fuentes, I. G. Manchelo, F. Balbos, C. Quirós, J. F. Trigo, F. Yubero, E. Elizalde, and J. M. Sanz. Dielectric properties of Ti, TiO₂ and Sn from 1.5 to 60 eV determined by reflection electron energy loss spectroscopy (REELS) and ellipsometry. *Physica Status Solidi (A)*, 175(1):429–436, 1999.
- [11] J. Steinbeck and K. Dettmann. Energy loss of fast H⁺ + molecules in solids. I. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 11(14):2907, 1978.
- [12] J.-C. Poizat and J. Remillieux. Dissociation of a fast H⁺ + molecular ion beam colliding with thin carbon targets. *Physics Letters A*, 34(1):53–54, 1971. cited By (since 1996)13.
- [13] Z. L. Mišković, T. L. Wilson, and Y.-N. Wang. Feedback action of vicinage effect in cluster stopping via nonhomogeneous charge reduction. *Phys. Rev. A*, 67:022903, Feb 2003.
- [14] S. M. Shubeita, M. A. Sortica, P. L. Grande, J. F. Dias, and N. R. Arista. Signature of plasmon excitations in the stopping ratio of fast hydrogen clusters. *Phys. Rev. B*, 77:115327, Mar 2008.
- [15] D.P. Smith. Scattering of low-energy noble gas ions from metal surfaces. *Journal of Applied Physics*, 38(1):340–347, 1967. cited By (since 1996)54.
- [16] Marc-A. Nicolet, Wei-Kan Chu, James W. Mayer. *Backscattering Spectrometry*. Academic Press, 1978.
- [17] Amanda Window. *Medium Energy Ion Scattering Studies of Ultrathin Epitaxial Films*. PhD thesis, University of Warwick, 2009. Department of Physics.
- [18] Kazunori Watari. *Mecânica Clássica*, volume 2. Livraria da Física, 2003.
- [19] G. Molière. Theory of the scattering of fast charged particles. 2. Repeated and multiple scattering. *Z.Naturforsch.*, A3:78–97, 1948.
- [20] O. B. Firsov. Calculation of the Interaction Potential of Atoms. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 6:534, 1958.

- [21] G.W. Grime. High-energy ion beam analysis. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, pages –. Elsevier, 2014.
- [22] Y. Zhang, W.J. Weber, A. Razpet, and G. Possnert. Electronic stopping powers for he, be and f ions in au. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 227(4):479 – 484, 2005.
- [23] C. Pascual-Izarra, M. Bianconi, N.P. Barradas, A. Climent-Font, G. Garc??a, J. Gonzalo, and C.N. Afonso. Continuous stopping power curves of al₂o₃ for 0.2?2.5 mev he ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 219?220(0):268 – 272, 2004. Proceedings of the Sixteenth International Conference on Ion Beam Analysis.
- [24] J.F. Ziegler and J.M. Manoyan. The stopping of ions in compounds. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 35(3?4):215 – 228, 1988.
- [25] James F. Ziegler, M.D. Ziegler, and J.P. Biersack. {SRIM} the stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(1112):1818 – 1823, 2010. 19th International Conference on Ion Beam Analysis.
- [26] P.L. Grande and G. Schiwietz. Ionization and energy loss beyond perturbation theory. *Advances in Quantum Chemistry*, 45:7–46, 2004. cited By 26.
- [27] P. L. Grande and G. Schiwietz. Impact-parameter dependence of the electronic energy loss of fast ions. *Phys. Rev. A*, 58:3796–3801, Nov 1998.
- [28] G.de M. Azevedo, P.L. Grande, and G. Schiwietz. Impact-parameter dependent energy loss of screened ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 164?165(0):203 – 211, 2000.
- [29] N. Bohr and H.O. Lutz. 9. interactions of particles with solids. In Benjamin Bederson and Wade L. Fite, editors, *Atomic and Electron Physics Atomic Interactions*, volume 7, Part B of *Methods in Experimental Physics*, pages 231 – 305. Academic Press, 1968.

- [30] J. Lindhard and M. Scharff. Energy dissipation by ions in the kev region. *Physical Review*, 124(1):128–130, 1961. cited By (since 1996)387.
- [31] Q. Yang, D.J. O’Connor, and Zhonglie Wang. Empirical formulae for energy loss straggling of ions in matter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 61(2):149 – 155, 1991.
- [32] K. Shima, T. Mikumo, and H. Tawara. Equilibrium charge state distributions of ions ($z_1 \geq 4$) after passage through foils: Compilation of data after 1972. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 34(3):357–391, 1986. cited By 86.
- [33] G Schiwietz and P.L Grande. Improved charge-state formulas. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 175?177(0):125 – 131, 2001. Twelfth International Conference of Ion Beam Modification of Materials.
- [34] Z. L. Mišković, S. G. Davison, F. O. Goodman, W.-K. Liu, and Y.-N. Wang. Stopping power of fast, partially stripped molecules and clusters: vicinage effects in charge states. *Phys. Rev. A*, 63:022901, Jan 2001.
- [35] Santiago Heredia-Avalos and Rafael Garcia-Molina. Reduction of the energy loss of swift molecular ions in solids due to vicinage effects in the charge state. *Phys. Rev. A*, 76:032902, Sep 2007.
- [36] Z. L. Mišković, S. G. Davison, F. O. Goodman, W.-K. Liu, and Y.-N. Wang. Vicinage effect on the charge state of fast clusters in solids. *Phys. Rev. A*, 61:062901, May 2000.
- [37] A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, D. Jacquet, Y. Le Beyec, and M. Pautrat. Reduced charge state of mev carbon cluster constituents exiting thin carbon foils. *Phys. Rev. A*, 59:4456–4460, Jun 1999.
- [38] D. Maor, P. J. Cooney, A. Faibis, E. P. Kanter, W. Koenig, and B. J. Zabransky. Charge-state distributions of nitrogen ions resulting from the foil-induced dissociation of 4.2-mev n_2^+ ions. *Phys. Rev. A*, 32:105–111, Jul 1985.
- [39] A. Chiba, Y. Saitoh, K. Narumi, K. Yamada, and T. Kaneko. Quantitative evaluation of charge-reduction effect in cluster constituent ions passing through a foil. *Nuclear Instruments*

- and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 315(0):81 – 84, 2013. 25th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS-25).
- [40] Toshiaki Kaneko, Kohsuke Ihara, and Mahsa Kohno. Electronic stopping for swift carbon cluster ions connected with average charge reduction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 315(0):76 – 80, 2013. 25th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS-25).
- [41] B. Mazuy, A. Belkacem, M. Chevallier, M.J. Gaillard, J.-C. Poizat, and J. Remillieux. Charge exchange processes of foil dissociation fragments of fast h_2^+ ions and hn^+ clusters. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 33(174):105 – 107, 1988.
- [42] Peter Sigmund. *Particle Penetration and Radiation Effects*. Springer, 2006.
- [43] Isabel Abril, Rafael Garcia-Molina, Cristian D. Denton, F. Javier Pérez-Pérez, and Néstor R. Arista. Dielectric description of wakes and stopping powers in solids. *Phys. Rev. A*, 58:357–366, Jul 1998.
- [44] Robert W. Christy Frederick J. Milford, John R. Reitz. *Foundations of Electromagnetic Theory*. Addison Wesley, 1992.
- [45] D Emfietzoglou, R Garcia-Molina, I Kyriakou, I Abril, and H Nikjoo. A dielectric response study of the electronic stopping power of liquid water for energetic protons and a new i -value for water. *Physics in Medicine and Biology*, 54(11):3451, 2009.
- [46] N Watanabe, H Hayashi, and Y Udagawa. Inelastic x-ray scattering study on molecular liquids. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61(3):407 – 409, 2000.
- [47] Ritchie R. H. Turner J. E. Friedland W. Paretzke H. G. Dingfelder, M. and R. N. Hamm. Comparisons of calculations with partrac and norec: transport of electrons in liquid water. *Radiat. Res.*, 169(5):584, 2008.
- [48] David Bohm and David Pines. A collective description of electron interactions: Iii. coulomb interactions in a degenerate electron gas. *Phys. Rev.*, 92:609–625, Nov 1953.

- [49] David Pines and David Bohm. A collective description of electron interactions: Ii. collective vs individual particle aspects of the interactions. *Phys. Rev.*, 85:338–353, Jan 1952.
- [50] Murat Tas. *Dielectric Formulation of the Dimensional Electron Gas*. PhD thesis, The Middle East Technical University, 2004. Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Physics.
- [51] J. Lindhard. On the properties of a gas of charged particle. *Dan. Mat. Fys. Medd*, 8, 1954.
- [52] N. D. Mermin. Lindhard dielectric function in the relaxation-time approximation. *Phys. Rev. B*, 1:2362–2363, Mar 1970.
- [53] G.L. Tan, L.K. DeNoyer, R.H. French, M.J. Guittet, and M. Gautier-Soyer. Kramers-Kronig transform for the surface energy loss function. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 142(2):97 – 103, 2005.
- [54] Néstor R. Arista. Stopping of molecules and clusters. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 164-165(0):108 – 138, 2000.
- [55] N. R. Arista. Energy loss of correlated charges in an electron gas. *Phys. Rev. B*, 18:1–8, Jul 1978.
- [56] Samir de Moraes Shubeita. *Explosão Coulombiana de Íons Moleculares em Filmes Ultrafinos*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010. Departamento de Física.
- [57] Elliot P. Kanter, Patrick J. Cooney, Donald S. Gemmell, Zeev Vager, Werner J. Pietsch, and Bruce J. Zabransky. Measurement of the distributions of internuclear separations in 3.0 mev h_2^+ and 3.63 mev heh^+ beams. *Nuclear Instruments and Methods*, 170(1-3):87 – 91, 1980.
- [58] J C Sagás, D A Duarte, and L C Fontana. Unusual behaviour of current-voltage relations in an unbalanced grid-assisted magnetron sputtering system. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(50):505204, 2012.
- [59] D.P. Woodruff. {MEIS} investigations of surface structure. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 256(1):293 – 299,

2007. Atomic Collisions in Solids Proceedings of the 22nd International Conference on Atomic Collisions in Solids 22nd International Conference on Atomic Collisions in Solids.
- [60] Kang-Won Jung, Hyunung Yu, Won Ja Min, Kyu-Sang Yu, M. A. Sortica, Pedro L. Grande, and DaeWon Moon. Quantitative compositional profiling of conjugated quantum dots with single atomic layer depth resolution via time-of-flight medium-energy ion scattering spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 86(2):1091–1097, 2014.
- [61] Brett W. Busch. *METAL AND ALLOY SURFACE STRUCTURE STUDIES USING MEDIUM-ENERGY ION SCATTERING*. PhD thesis, Rutgers, The State University of New Jersey, 2000. Department of Physics and Astronomy.
- [62] B. Prasai, B. Cai, M. K. Underwood, J. P. Lewis, and D. A. Drabold. Properties of amorphous and crystalline titanium dioxide from first principles. *Journal of Materials Science*, 47:7515–7521, November 2012.
- [63] Isabel Abril, Rafael Garcia-Molina, Nestor R. Arista, and Carlos F. Sanz-Navarro. Electronic energy loss of swift protons in the oxides Al_2O_3 , SiO_2 and ZrO_2 . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 190(1?4):89 – 94, 2002.
- [64] Y. Nakai, T. Shirai, T. Tabata, and R. Ito. Cross sections for charge transfer of hydrogen atoms and ions colliding with gaseous atoms and molecules. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 37(1):69 – 101, 1987.
- [65] David W. Fischer. X-ray band spectra and molecular-orbital structure of rutile TiO_2 . *Phys. Rev. B*, 5:4219–4226, Jun 1972.
- [66] SilvinaP. Limandri, RaulC. Fadanelli, Moni Behar, LuizC.C.M. Nagamine, JoséM. Fernández-Varea, Isabel Abril, Rafael Garcia-Molina, ClaudiaC. Montanari, JulioC. Aguiar, Darío Mitnik, JorgeE. Miraglia, and NéstorR. Arista. Stopping cross sections of TiO_2 for h and he ions. *The European Physical Journal D*, 68(7), 2014.
- [67] S.M. Shubeita, R.C. Fadanelli, J.F. Dias, and P.L. Grande. Determination of film thicknesses through the breakup of H_2^+ ions. *Surface Science*, 608(0):292 – 296, 2013.

- [68] D Mergel, D Buschendorf, S Eggert, R Grammes, and B Samset. Density and refractive index of tio2 films prepared by reactive evaporation. *Thin Solid Films*, 371(1?2):218 – 224, 2000.
- [69] H.-J. Hagemann, W. Gudat, and C. Kunz. Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, al, cu, ag, au, bi, c, and a12o3. *J. Opt. Soc. Am.*, 65(6):742–744, Jun 1975.
- [70] R. H. French A. Ramos M. Gautier-Soyer Y. M. Chiang G. L. Tan, L. K. Denoyer. Characterization of the electronic structure and optical properties of al2o3, zro2 and srtio3 from analysis of reflection electron energy loss spectroscopy in the valence region. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 786:E1.9.1–E1.9.7, 2004.
- [71] Shigemi Kohiki, Masao Arai, Hideki Yoshikawa, and Sei Fukushima. Energy loss structure of x-ray photoelectron spectra of mgo and ?-al2o3. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(25):5296–5299, 1999.
- [72] Yasufumi Susuki, Martin Fritz, Kenji Kimura, Michi-hiko Mannami, Rafael Garcia-Molina, and Isabel Abril. Energy loss of fragment protons dissociated from 0.2- and 0.5-mev/amu h₂⁺ ions incident in carbon foils. *Phys. Rev. A*, 62:012902, Jun 2000.
- [73] Cristian D. Denton, Isabel Abril, Rafael Garcia-Molina, and Santiago Heredia-Avalos. Alignment effects in the interaction of molecules with thin foils. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 256(1):137 – 140, 2007. Atomic Collisions in Solids Proceedings of the 22nd International Conference on Atomic Collisions in Solids 22nd International Conference on Atomic Collisions in Solids.
- [74] M. J. Gaillard, D. S. Gemmell, G. Goldring, I. Levine, W. J. Pietsch, J. C. Poizat, A. J. Ratkowski, J. Remillieux, Z. Vager, and B. J. Zabransky. Experimental determination of the structure of h3+. *Phys. Rev. A*, 17:1797–1803, Jun 1978.
- [75] Donald S. Gemmell. The collision induced fragmentation of fast molecular ions in solids and gases. *Nuclear Instruments and Methods*, 170(1?3):41 – 56, 1980.
- [76] J. Kantor, D. Nir, and B. Rosner. Charge states of fragments of the (heh)⁺ ion after a dissociative single collision in the 500?900 kev energy range. *Nuclear Instruments and Methods*, 171(2):377 – 388, 1980.

- [77] R. C. Fadanelli, P. L. Grande, and G. Schiwietz. Impact-parameter dependence of the energy loss of fast molecular clusters in hydrogen. *Phys. Rev. A*, 77:032902, Mar 2008.
- [78] Domingo J. Planes, Rafael Garcia-Molina, Isabel Abril, and Néstor R. Arista. Wavenumber dependence of the energy loss function of graphite and aluminium. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 82(1?2):23 – 29, 1996.