

Gabriel G. Marmitt

***Efeitos de Espalhamentos Múltiplos na Análise de
Materiais Nanoestruturados via MEIS***

Porto Alegre - RS, Brasil

24 de Setembro de 2013

Gabriel G. Marmitt

***Efeitos de Espalhamentos Múltiplos na Análise de
Materiais Nanoestruturados via MEIS***

Dissertação apresentada para obtenção do Grau
de Mestre em Física pela Universidade Federal
do Rio Grande do Sul.

Orientador:
Pedro Luis Grande

Co-orientador:
Agenor Hentz

INSTITUTO DE FÍSICA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Porto Alegre - RS, Brasil

24 de Setembro de 2013

Resumo

A síntese de sistemas nanoestruturados bidimensionais enterrados em matrizes sólidas têm atraído interesse em associação, por exemplo, com aplicações plasmônicas e magnéticas. Para ambas, as propriedades dos sistemas de nano-partículas (NPs) são fortemente dependentes em seus tamanhos, formas, densidade areal e ordem espacial do conjunto de NP. Espalhamento de íons de energia intermediária (MEIS) é uma técnica de feixe de íons, que possui grande potencial na investigação de tais sistemas através do uso do *software* PowerMEIS. Este considera qualquer geometria, distribuição de tamanhos, composição e densidade das nanoestruturas.

Porém, efeitos de Espalhamento Múltiplo (EM) e Espalhamento Plural (EP) não haviam ainda sido considerados em trabalhos anteriores. Estes efeitos podem ser importantes na análise de sistemas compostos por NPs enterradas e também para análises de MEIS com uso de íons mais pesados que He^+ , além de medidas a baixas energias. Para tal, um estudo do efeito de EM e EP em espectros de MEIS foi realizado, salientando-se a diferença dos dois processos de espalhamento.

Neste trabalho, um algoritmo Monte Carlo para a simulação da perda de energia dos íons devido à efeitos de EM e EP foi incluído no *software* de simulação PowerMEIS. Os resultados mostram uma contribuição de efeitos de EM no caso de análises de sistemas 2D de NPs de Pb, entre 44 e 61 nm distantes da superfície, medidos por MEIS com íons de He^+ com energias de 100 keV. A determinação do tamanho das NPs pela análise de MEIS foi afetada pela inclusão dos efeitos de EM, alcançando um valor mais próximo ao obtido por Microscopia de Transmissão de Elétrons (TEM). Simulações de EP de espectros de MEIS utilizando íons de He^+ com 98,3 KeV sobre um filme de 12 nm de Pt depositado sobre substrato de Si exemplificam amostras onde os processos de EP possuem forte influência no espectro obtido.

Abstract

The synthesis of 2-dimensional nanostructured systems buried into a solid matrix has attracted interest in connection e.g. with plasmonic or magnetic applications. For both, the properties of the nanoparticle (NP) system are strongly dependent on the size, shape, areal number density and spatial order of the NP set. Medium energy ion scattering (MEIS) is an ion beam characterization technique, which has great potentiality to investigate such kind of systems through the use of PowerMEIS software. Who considers any geometry, size distribution, composition and density of the nanostructures.

However, Multiple Scattering (MS) and Plural Scattering (PS) effects have not been taken into account. These effects can be important for the analysis of systems composed by buried NPs and also for MEIS analysis using ions heavier than He^+ , measured at lower energies. For such, a study about the MS and PS effects in MEIS spectra was executed, stressing the difference between both scattering process.

In this work, a Monte Carlo algorithm for the ion energy loss simulation due to MS and PS effects was included in the PowerMEIS simulation software. The results show a contribution of MS effects in case of the analysis of a 2D array of Pb NPs, distant from the surface between 44 and 61 nm, using 100 keV He^+ ions. The size determination of the NPs by the MEIS analysis was affected by the inclusion of MS effects, achieving a value closer to that obtained by Transmission Electron Microscopy (TEM). Simulations of PS effects in MEIS spectra, from 98,3 keV He^+ on 12 nm Pt film deposited on Si substrate, illustrates samples where PS process have great influence in the output spectra.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos meus pais, José e Edith, pelo apoio incondicional que sempre recebi. À minha namorada, Vívian, por todo o carinho e compreensão.

Ao Dr. Pedro Luis Grande, pela orientação dedicada e pela amizade. Meu muito obrigado ao Dr. Agenor Hentz pelos conselhos e excelentes discussões, bem como a todos os professores que aprofundaram meus conhecimentos.

Aos colegas do grupo de implantação iônica pela amizade e companheirismo.

Sumário

Lista de Figuras	p. vii
Lista de abreviaturas e siglas	p. xi
Lista de símbolos	p. xiii
1 Introdução	p. 1
1.1 MEIS	p. 2
1.2 Efeitos dos EM em técnicas de feixes de íons	p. 3
1.3 Objetivos deste trabalho	p. 5
2 Técnica de Análise MEIS	p. 6
2.1 Equipamento	p. 8
2.1.1 Acelerador Eletrostático	p. 9
2.1.2 Câmera de Análise	p. 9
2.1.3 Goniômetro	p. 9
2.1.4 Detector	p. 10
2.2 Princípios Físicos	p. 12
2.2.1 Equação da órbita	p. 13
2.2.2 Seção de choque de espalhamento	p. 14
2.2.3 Fator Cinemático	p. 16
2.2.4 Perda de Energia	p. 17
2.2.5 Stragling Gaussiano	p. 19

3	Espalhamentos múltiplos	p. 22
3.1	Teoria básica	p. 22
3.1.1	Descrição geométrica	p. 22
3.1.2	Aproximação de pequenos ângulos	p. 23
3.1.3	Desvio lateral	p. 24
3.1.4	Forma da distribuição de energia	p. 26
3.2	Implementação do EM	p. 28
3.2.1	Livre caminho médio entre colisões	p. 28
3.2.2	Variação no fator cinemático	p. 30
3.2.3	Corte nos ângulos α_i	p. 31
3.2.4	Deflexões causadas pelo EM	p. 32
3.2.5	Simulação dos EM por Monte Carlo	p. 32
3.3	Implementação do ED	p. 34
3.3.1	Modelo de ED	p. 35
3.3.2	Probabilidade de não-colisão	p. 35
3.3.3	Simulação de ED por Monte Carlo	p. 36
3.3.4	Produção do espectro total	p. 37
4	Resultados	p. 39
4.1	Efeitos de EM em simulações de espectros de MEIS	p. 39
4.1.1	Parâmetros de simulação e geometria	p. 39
4.1.2	Dependência na composição das amostras	p. 41
4.1.3	Influência de variação no tipo do feixe de íons	p. 44
4.2	EM em NPs de Pb enterradas	p. 44
4.2.1	Procedimentos experimentais	p. 45
4.2.2	Simulações dos espectros de MEIS	p. 47
4.2.3	Resultados e discussão	p. 49

4.3	ED em filme de Pt/Si	p. 52
4.3.1	Medidas de MEIS	p. 52
4.3.2	Simulações de ED	p. 52
5	Conclusão	p. 54
	Anexo A – Programa de simulação PowerMEIS	p. 57
A.1	Parâmetros para as simulações	p. 57
A.2	Simulação para Nanoestruturas	p. 59
	Anexo B – Integração por Monte Carlo	p. 61
B.1	Distribuição de números aleatórios	p. 61
B.2	Resolução de integrais	p. 63
	Anexo C – Comparação de espectros utilizando χ^2	p. 64
C.1	Cálculo do χ^2	p. 64
C.2	Interpolação de H^{sim}	p. 65
	Referências Bibliográficas	p. 67

Lista de Figuras

- 2.1 Espectro 3D de um filme de SiO₂/Si-c obtido por MEIS irradiado por um feixe de H⁺, incidente em uma direção cristalina do Si-c. É possível distinguir entre os isótopos O¹⁶ e O¹⁸ presentes na amostra. p. 7
- 2.2 Diferentes esquemas de MEIS obtidos através do cortes em energia e ângulo do espectro 3D. p. 7
- 2.3 Esquema da configuração experimental do sistema de detecção do MEIS. . . p. 8
- 2.4 Esquema do funcionamento das MCPs. Os íons incidentes geram uma cascata de elétrons, assim amplificando o sinal depois detectado no PSD. . . . p. 11
- 2.5 Ilustração do detector sensível a posição.[1] p. 12
- 2.6 Representação da colisão de um íon de massa m_1 , inicialmente com energia E_1 e velocidade \vec{v}_1 , em um átomo alvo de massa m_i que se encontra em repouso. Após a colisão, o projétil sofre um espalhamento por um ângulo Θ , e o projétil e átomo alvo possuem, respectivamente, velocidades \vec{v}_2 e \vec{v}_i , e energias E_2 e E_i p. 13
- 2.7 Tendência geral da perda de energia como função da velocidade do projétil. [2] p. 18
- 2.8 Distribuição de perda de energia devido a sucessivas interações com átomos do material. [3] p. 20
- 3.1 Esquema da descrição geométrica dos EM. Em a) é vista a esfera unitária fixa em relação a direção inicial dos íons, junto com a projeção no plano \mathbf{P} , e uma sequência de ângulos de espalhamentos sucessivos é mostrado em b). [4] . . p. 23
- 3.2 Esquema mostrando o desvio lateral produzido pelo EM. [4] p. 25
- 3.3 Família de curvas $f(\tilde{\alpha}; \tau)$, normalizadas com a altura de pico e FWHM unitários. Estas curvas representam a distribuição de perda de energia após EMs, onde τ é inversamente proporcional à distância percorrida e $\tilde{\alpha}$ são ângulos finais de espalhamento. Maiores detalhes são apresentados na Seção 3.1.4. [4] p. 26

- 3.4 Esquema mostrando a origem das duas principais fontes de deformações no espectro devido ao EM. Em a) é apresentada um histórico de colisões, o que leva ao aumento do caminho percorrido pelo íon, e em b) temos a colisão elástica, onde uma variação no ângulo de espalhamento é introduzida pelo EM. p. 29
- 3.5 Representação gráfica da superfície de valores do fator cinemático com relação ao ângulo de espalhamento Θ , e a razão entre as massas do projétil e alvo. p. 30
- 3.6 Em (a) há um esquema da escolha do parâmetro de impacto, utilizando-se de números aleatórios de distribuição uniforme em um círculo de raio b_{max} , estes b_i são então relacionados com seus relativos ângulos de espalhamento (b), causando cada uma das pequenas deflexões que formam o EM. p. 32
- 3.7 Esquema da divisão em três trajetórias A, B e C utilizadas para descrever EDs, onde R_{ED} é o raio da esfera dentro da qual o segundo espalhamento é aleatoriamente escolhido. O íon incidente interage com dois átomos-alvo na amostra, sofrendo espalhamentos com ângulos Θ_1 e Θ_2 , antes de alcançar o detector. p. 34
- 4.1 Esquema das amostras usadas nas simulações, à esquerda, e da geometria dos espalhamentos, mostrado à direita. p. 40
- 4.2 Espectros simulados com EM de íons de He^+ com energia de 100 keV incidindo sobre 20 nm Si/5 nm Au, com detalhe na cauda do pico de Au. Mostra-se a convergência do efeito do EM em função de Λ : simulações com valores abaixo de 10 Å não apresentam mudança significativa. p. 41
- 4.3 Comparação de espectros simulados com e sem EM da amostra de Si/Au. Simulações com diferentes ângulos de espalhamento, como indicados na figura, indicam a forte correlação entre o efeito do EM e a geometria utilizada. . . . p. 42
- 4.4 Comparação de espectros simulados com e sem EM para amostras com espessura da camada de Si variável sobre o filme de Au, como descrito na figura. Os espectros com espessuras de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 nm de Si foram deslocados em energia para estarem na mesma região do espectro da amostra sem filme. p. 43
- 4.5 Espectros de feixes de a) H^+ , b) He^+ e c) N^+ com 100 keV de energia incidentes na amostra de 20 nm Si/5 nm Au. p. 44

- 4.6 (a) Imagem de alta resolução de TEM de uma amostra com o Si orientado na direção [110] onde apresenta-se uma visão em secção transversal de NPs parcialmente dentro da matriz de Si; (b) Imagem do tipo campo claro onde fica evidente que as NPs estão exclusivamente na interface SiO₂/Si(100). Nesta imagem a espessura de óxido foi reduzida por desbaste químico a uma espessura de 61 nm; (c) Imagem de TEM de vista planar próximo do eixo de zona (001), onde observa-se as NPs apresentando-se como quadrados com um alinhamento preferencial paralelo aos planos (010) do Si da matriz. [5] . . . p. 46
- 4.7 Espectros bidimensionais de MEIS da amostra com filme mais fino (acima) e da amostra com filme mais grosso (abaixo). p. 47
- 4.8 O modelo de forma geométrica utilizado é descrito por 3 parâmetros, o raio, o ângulo θ e a profundidade h . A anisotropia observada em TEM é levada em consideração neste modelo. p. 48
- 4.9 Espectros de MEIS de a) dados experimentais e da janela seleccionada onde um ajuste 2D foi efetuado, entre b) os dados experimentais e c) os dados das simulações, através da minimização do coeficiente χ^2 . Em d) a diferença depois do ajuste é mostrada em relação ao desvio padrão dos dados. p. 49
- 4.10 Comparação entre os espectros das NPs de Pb simulados com e sem EM. É claro o aumento do efeito de distorção do EM para ângulos de espalhamento menores, e nos casos de 110° e 115° vemos a sobreposição do pico do Pb sobre o Si. p. 50
- 4.11 Comparação dos valores de χ_{red}^2 calculados para um conjunto de simulações com e sem EM, para diversos valores de raio das NPs de Pb. O efeito de alargamento para baixas energias desloca o mínimo para raios menores, e apresenta um melhor ajuste, representado pelo vale mais profundo. p. 51
- 4.12 Espectro de MEIS de 98,3 keV de He⁺ sobre uma amostra de 12 nm Pt / Si comparado com simulações realizadas com EU, ED e a soma destas duas contribuições. p. 53
- A.1 Espalhamento em um filme. Para qualquer íon espalhado a uma mesma profundidade Δx o caminho percorrido pelo íon dentro do material na entrada e saída será o mesmo. p. 59
- A.2 Espalhamento em uma nanopartícula. Íons espalhados em uma profundidade Δx não percorrerão necessariamente a mesma distância dentro do material. . . p. 60

C.1 Esquema da interpolação linear utilizada. Os pontos $H^{sim}(i, j)$, $H^{sim}(i + 1, j)$, $H^{sim}(i, j + 1)$ e $H^{sim}(i + 1, j + 1)$ são interpolados para obter-se o valor de $H^{sim}(a, b)$ p. 65

Lista de abreviaturas e siglas

CM	centro de massa
DLD	<i>delay line detector</i> (equipamento) - detector por atraso de linha
ED	espalhamento duplo
EM	espalhamento múltiplo
EP	espalhamento plural
eRBS	<i>electron Rutherford backscattering spectrometry</i> (técnica experimental) - espectrometria de retroespalhamento de Rutherford com elétrons
ERDA	<i>elastic recoil detection analysis</i> (técnica experimental) - análise por detecção de recuo elástico
EU	espalhamento único
FWHM	<i>full width at half maximum</i> - largura a meia altura
IF-UFRGS	Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul
K-MAC	<i>Korea Materials & Analysis Corporation</i>
MC	Monte Carlo
MCP	<i>micro-channel plates</i> (equipamento) - placa de microcanais
MEIS	<i>medium energy ion scattering</i> (técnica experimental) - espalhamento de íons com energias intermediárias
NE	nanoestrutura
NP	nanopartícula
NRA	<i>nuclear reaction analysis</i> (técnica experimental) - análise por reação nuclear
PF	<i>pyramidal frustum</i> - tronco piramidal
PSD	<i>position sensitive detector</i> (equipamento) - detector sensível à posição
RBS	<i>Rutherford backscattering spectrometry</i> (técnica experimental) - espectrometria de retroespalhamento de Rutherford

TEA	<i>toroidal electrostatic analyzer</i> (equipamento) - analisador toroidal eletrostático
TEM	<i>transmission electron microscopy</i> (técnica experimental) - microscopia eletrônica de transmissão
TOF-MEIS	<i>time of flight medium energy ion scattering</i> (técnica experimental) - espalhamento de íons com energias intermediárias por tempo de voo
UHV	<i>ultra high vacuum</i> - ultra alto vácuo

Lista de símbolos

Θ	ângulo de espalhamento
$\frac{dE}{dx}(E)$	taxa média da perda de energia, por unidade de distância, sofrida por íons com energia E
$\frac{dW^2}{dx}(E)$	taxa média do <i>straggling</i> em energia, por unidade de distância, sofrido por íons com energia E
σ	seção de choque de espalhamento
θ_1	ângulo de incidência do feixe
θ_2	ângulo de detecção do feixe
b	parâmetro de impacto
E_0	energia inicial dos íons
E_1	energia dos íons logo antes da colisão
E_2	energia dos íons logo depois da colisão
E_{out}	energia do íon detectada
I	intensidade, densidade de fluxo
m_1	massa do íon
m_i	massa do átomo alvo i
N	densidade atômica do material
$U(r)$	potencial entre o íon e o átomo alvo
W^2	variância da distribuição de perda de energia, chamado de <i>straggling</i>
Z_1	número atômico do íon
Z_i	número atômico do átomo alvo i

1 Introdução

Nanomateriais caracterizam-se por apresentar pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica i.e., no intervalo entre 1 e 100 nm. Nanopartículas (NPs) são um tipo de nanoestruturas (NEs) com as 3 dimensões em escala nanoscópica. Suas propriedades podem começar a diferir bastante dos materiais massivos, quando suas dimensões se tornam próximas ou menores do que as dos comprimentos de onda das excitações coletivas pertinentes. Assim, propriedades óticas, magnéticas e elétricas são afetadas e tendem a variar monotonicamente com o tamanho das NPs. Também, a alta razão de átomos de superfície/volume pode tornar as NPs muito mais reativas quimicamente.

Materiais com sistemas de arranjos planares de NPs embebidas em matriz sólida em regiões próximas à superfície possuem aplicação nas áreas de plasmônica [6, 7, 8, 9] e magnetismo [9, 10, 11, 12, 13, 14]. Para ambas as aplicações, as propriedades físicas destes sistemas podem apresentar forte dependência com o tamanho e dispersão em tamanho, forma geométrica, ordenamento espacial, composição estequiométrica e densidade de número de NPs por área. Somando-se a estas propriedades, a distribuição em profundidade é um fator de muita importância a ser caracterizado para otimizar estes usos de NPs. De modo geral, entender a dependência das propriedades físicas desse tipo de sistema com os tamanhos, formas e características do arranjo espacial do sistema de NPs é fundamental para poder planejar a síntese destes materiais e tentar controlar e ajustar sua funcionalidade, aprimorando assim suas aplicações nas mais diversas áreas.

A caracterização estrutural detalhada de sistemas de NPs é um problema complexo e requer necessariamente uma combinação de diferentes técnicas experimentais. O problema pode se tornar ainda mais complexo quando se trata de um sistema de NPs enterradas em matriz sólida [15, 16].

1.1 MEIS

Nos anos 70, com o surgimento e popularização da implantação iônica, surgiram várias técnicas de análise de materiais através de feixes iônicos, como o retroespalhamento de Rutherford (RBS), a análise por reação nuclear (NRA) e a análise por detecção de recuo elástico (ERDA). Entre estas, a técnica de RBS é a mais utilizada, sendo consagrada no estudo de composição elementar, perfilometria e determinação quantitativa de espessura de filmes finos. À medida que crescia a exigência tecnológica e surgia a necessidade de análise em dimensões cada vez menores, surgia também a necessidade de uma técnica de análise de superfície mais precisa. Neste âmbito, o uso de espalhamento de íons com energias intermediárias (MEIS), utilizando íons incidentes de H^+ ou He^+ com energias de 100 - 200 keV, é cada vez mais frequente, pois ajuda a elucidar problemas que referem-se as características composicionais e estruturais da região próxima à superfície de sólidos, no intervalo entre 5 - 100 Å de profundidade. A técnica é parente próxima da técnica convencional (usando íons com energia na ordem de MeV) de RBS. Contudo, a maior resolução espectral, possível através da troca do detector de estado sólido por um analisador toroidal eletrostático, permite a possibilidade de uma resolução substancialmente superior (de 10 - 20 keV em RBS para ≈ 120 eV em MEIS, equivalente a uma resolução em profundidade de 3 - 5 Å).

A técnica de MEIS rapidamente se tornou uma ferramenta muito utilizada para determinar quantitativamente composição e concentrações elementares em filmes finos amorfos [17, 18, 19]. Nos anos seguintes, MEIS foi aplicado na caracterização de NPs de Au para determinação da forma das NPs [20, 21], na caracterização de concentrações elementares em *quantum dots* (do inglês, pontos quânticos) de InAs-GaAs [16] e caracterização de inhomogeneidades nanométricas em filmes ultra-finos [22]. O grande potencial da técnica é fazer perfilometria com resolução sub-nanométrica, assim possibilitando determinar a concentração de elementos químicos dentro das NPs [23, 24, 25, 26], o que é dificilmente obtido por outras técnicas analíticas.

Porém, o efeito de dano causado pelo feixe de íons em medidas de MEIS torna-se restritivo, sendo necessário o uso de baixa corrente de íons durante a medida. Esta relação entre intensidade do feixe de íons e dano causado leva a várias horas de medida para adquirir-se estatística suficiente para as análises, principalmente no caso de amostras com baixa densidade areal de NPs. Mover amostras contendo NPs durante as medidas é um meio para que a incidência do feixe se dê sobre uma grande área, reduzindo o dano causado por este. Assim, existem dificuldades em obter-se perfis em profundidade de NPs, pois essas são muito suscetíveis aos danos causados pelo feixe de íons.

Recentemente foi desenvolvida a técnica de *Time of Flight* (TOF)-MEIS (do inglês, MEIS por tempo de voo), que possui eficiência de coleta dos íons 3 ordens de magnitude superior aquela do MEIS convencional. Este aumento de ganho de detecção permite medidas de MEIS em poucos minutos. Tornando-a assim de grande interesse para uso na indústria como técnica de análise de NPs e NEs, principalmente aquelas muito suscetíveis aos danos causados pelo feixe de íons. Isto porque espectros podem ser obtidos com uma irradiação até 100 vezes menos intensa (cargas de 0,8 - 1,5 μC , em contraste com exposições em torno de 150 μC , necessárias em sistemas baseados em analisadores eletrostáticos), minimizando o dano causado pelo feixe de íons mas mantendo uma resolução em energia similar aquela do MEIS convencional [27]. Análises ainda mais rápidas podem ser obtidas pelo uso de íons mais pesados, como o N^+ e Ne^+ , pois a seção de choque é consideravelmente maior neste casos. Isto é possível no TOF-MEIS pois a detecção por tempo de voo resolve o problema de neutralização de carga, muito intenso em medidas com tais íons.

A técnica de TOF-MEIS está sujeita a um regime onde íons pesados a médias energias incidem em alvos densos, nestes sistemas os íons possuem uma probabilidade maior de sofrerem múltiplas deflexões no seu trajeto dentro do material, portanto uma descrição mais sofisticada de sua trajetória é necessária.

1.2 Efeitos dos EM em técnicas de feixes de íons

O estudo dos processos de espalhamento levou a uma divisão do fenômeno em três regiões: espalhamento único (EU), espalhamento plural (EP) e espalhamento múltiplo (EM). Esta é uma divisão fenomenológica, derivada das diferentes características exibidas nos espectros decorrentes de cada caso.

O EU é o processo principal dos espectros obtidos na região de médias energias operadas pelo MEIS. Ele consiste na aproximação do processo de espalhamento por trajetórias retilíneas de entrada e saída conectadas pelo espalhamento de grande ângulo. O processo de EP consiste em duas colisões, chamado de espalhamento duplo (ED), ou mais sofridas pelo íon na trajetória dentro do material. Este é caracterizado por ângulos de espalhamento grandes em cada uma das colisões, produzindo uma transferência de energia projétil-alvo considerável. Já o EM consiste em uma sequência de muitas colisões de pequeno ângulo, chamadas aqui de *deflexões*, sofridas pelo íon na trajetória de entrada e saída, conectadas por uma colisão de grande ângulo de espalhamento.

O EM começou a se tornar relevante para física de partículas em conexão à descoberta do

núcleo atômico atribuída a Rutherford [28] utilizando para isso experimentos de espalhamento de partículas α . Se a visão do átomo dada por Thomson estivesse correta, apenas deflexões de pequenos ângulos poderiam ocorrer em cada espalhamento, e quaisquer grandes ângulos de saída dos íons medidos deveriam ser causados por EM, sob estas condições uma distribuição normal ou Gaussiana é esperada [29]. As observações estavam em extremo desacordo com tal distribuição, e foram explicados quantitativamente assumindo a agora bem conhecida equação de EU de Rutherford, negligenciando qualquer efeito de EM. Wentzel [30] reconheceu que o EM deve ter desempenhado certo papel em alguns dos últimos experimentos do grupo de Rutherford, especialmente com partículas beta, e produziu fórmulas para EPs envolvendo até sete colisões. Ele também concebeu um critério para quando a aproximação de EU permanece válida. Bothe [31] mostrou que a lei de distribuição Gaussiana não é válida quando os eventos elementares sendo combinados possuem distribuições com longas caudas, forma típica das distribuições de perda de energia influenciadas por EM. Nos anos que se seguiram o EM e EP foram extensivamente descritos teoricamente, por meio de fórmulas analíticas [32, 33, 34]. Uma descrição analítica bastante completa do fenômeno de EM foi compilada por Scott [35].

As fórmulas analíticas desenvolvidas somente podem ser utilizadas se o sistema estudado for composto por estruturas simples - enquanto a análise de filmes finos era o objeto de estudo primário na física de superfícies, esta abordagem era apropriada. Conforme os sistemas estudados por técnicas de feixes de íons aumentavam de complexidade, deu-se a implementação de soluções numéricas para simulações de EM e EP. Neste âmbito, simulações utilizando algoritmos Monte Carlo (MC) possuem uma grande vantagem de flexibilidade e eficiência, permitindo a solução de diversos sistemas diferentes rapidamente. Diversos *softwares* de simulação MC são utilizados até hoje para simulação de espectros de RBS [36, 37, 38] e de espectros de ERDA [39, 40].

Como atualmente o foco de técnicas de feixes de íons com alta resolução, como o caso do MEIS, está no estudo da composição e estrutura de NPs e NEs, é necessária a análise via simulações computacionais dos espectros destes sistemas. Quando tratam-se de dimensões da ordem de poucos nanômetros os efeitos de EMs e EPs podem levar a equívocos nas análises. Apesar da existência de *softwares* de simulação para espectros de MEIS, é visível a falta de um *software* de simulação de EMs e EPs em amostras complexas [41], que possibilite a análise por MEIS de sistemas cada dia mais sofisticados.

1.3 Objetivos deste trabalho

Observada essa falta de programas de simulação de efeitos de EM e EP aplicáveis na análise de NPs, o desenvolvimento de um algoritmo e sua implementação no *software* PowerMEIS [42] é o foco deste trabalho. O PowerMEIS vem há vários anos sendo desenvolvido no IF-UFRGS, e é utilizado para simular espectros de MEIS típicos, de contagens por energia (ou por ângulo), e também espectros 3D (contagens por ângulo e energia). Este permite a simulação de espectros de MEIS de NEs em geral, sendo capaz de simular espectros de amostras com NPs de diversas geometrias, densidades e tamanhos (ver Anexo A). Modificou-se o *software*, incluindo-se algoritmos para simulação de EM e ED em sistemas de NPs e NEs. Estudos dos efeitos de EM em materiais enterrados sobre um filme denso foram realizados, avaliando a influência das diversas propriedades existentes nestas simulações. Então, o método desenvolvido foi aplicado à análise de um sistema bidimensional de NPs de Pb enterradas na interface SiO₂. Investigamos ainda os efeitos de ED nos espectros de MEIS, analisando o caso de filmes finos de Pt sobre Si, onde exemplificamos sistemas que exibem efeitos de EP mais relevante em comparação com aqueles de EM.

2 *Técnica de Análise MEIS*

A técnica de análise por MEIS possui alta resolução em energia e ângulo, sendo baseada no mesmo princípio físico da técnica de RBS [43]. A técnica consiste na irradiação de íons, normalmente H^+ ou He^+ , com energias entre 40 e 400 keV, e a subsequente detecção e análise dos íons retro-espalhados. Enquanto o RBS convencional utiliza um detector de estado sólido, o MEIS utiliza um sistema de detecção mais sensível, possuindo uma resolução em energia até duas ordens de grandeza melhor, o que pode corresponder a resolução de profundidade da ordem de alguns ângstroms. Isto é possível graças ao analisador eletrostático (TEA), um conjunto de placas de microcanais (MCP) e um detector de carga sensível à posição (PSD) que compõem o sistema de detecção. Com este método, obtém-se um espectro 3D de contagens por energia e por ângulo, como é mostrado na Fig. 2.1. Podemos ver neste espectro a capacidade da técnica de MEIS em identificar isótopos em suas análises, neste caso realçando as duas espécies de oxigênio presentes na amostra. Também podemos identificar ângulos nos quais a direção de saída dos íons coincide com a direção de um eixo cristalino do material, conhecidos como ângulos de bloqueio (*blocking*). Nestes ângulos, íons espalhados em camadas abaixo da superfície são bloqueados no caminho de saída. Como a análise é feita em diversos ângulos simultaneamente, podemos, a partir do espectro 3D, obter um espectro de energia, somando contagens em um estreito intervalo de ângulos, ou um espectro angular, somando contagens em um estreito intervalo de energias. Deconvoluindo o espectro em energia, podemos obter o perfil em profundidade das camadas que compõem o material, como mostrado na Fig. 2.2 (a), e a partir de simulações MC do espectro angular, podemos obter a estrutura da superfície para materiais cristalinos, como mostrado na Fig. 2.2 (b).

Portanto, a técnica de análise por MEIS é poderosa quando utilizada para o estudo estrutural de superfícies e interfaces em escala sub-nanométrica, capaz de obter resoluções de monocamada em superfícies cristalinas [44], perfil em profundidade com resolução da ordem de 2 a 3 Å de filmes finos amorfos [45], entre outras aplicações.

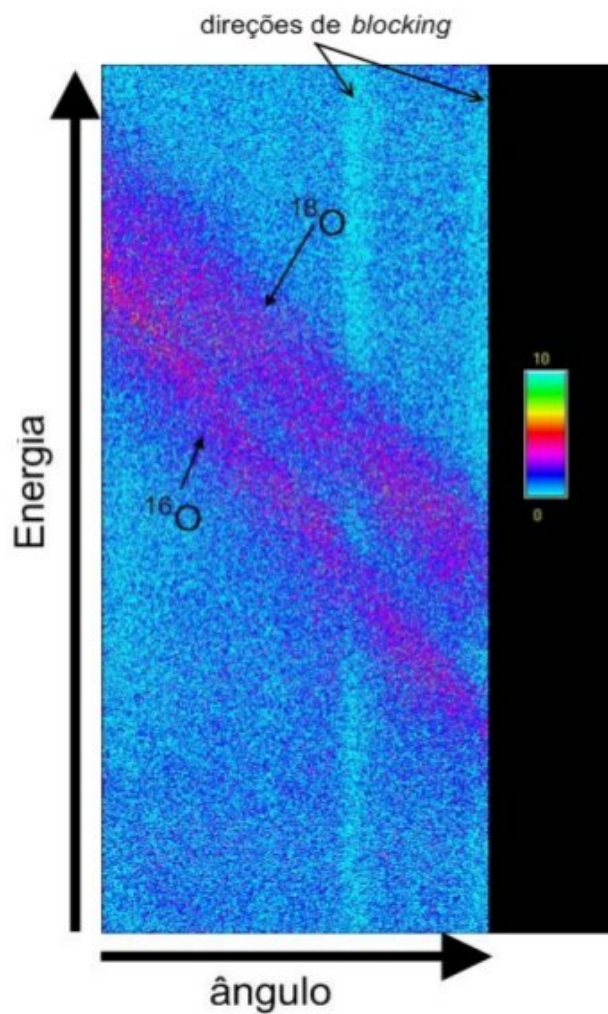


Figura 2.1: Espectro 3D de um filme de $\text{SiO}_2/\text{Si-c}$ obtido por MEIS irradiado por um feixe de H^+ , incidente em uma direção cristalina do Si-c. É possível distinguir entre os isótopos O^{16} e O^{18} presentes na amostra.

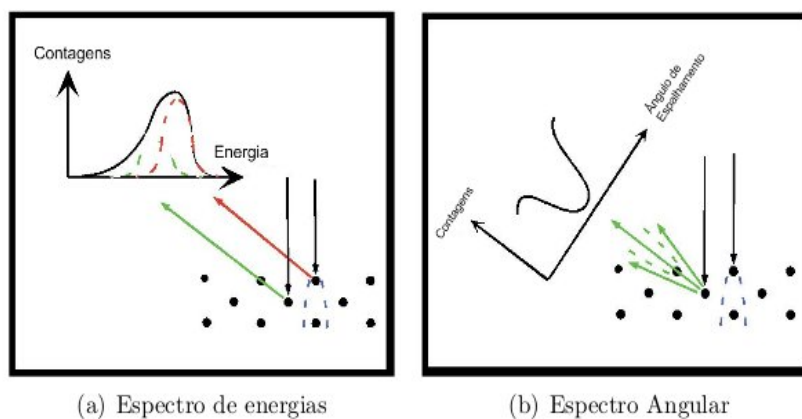


Figura 2.2: Diferentes esquemas de MEIS obtidos através do cortes em energia e ângulo do espectro 3D.

2.1 Equipamento

A configuração experimental do MEIS, presente no laboratório de implantação de íons do Instituto de Física da UFRGS (IF-UFRGS), é composta por uma câmara de análise em UHV (ultra alto vácuo, capaz de obter uma pressão menor que 1×10^{-9} mbar) onde o goniômetro e o detector estão localizados, e está acoplada à saída de um acelerador de íons onde o feixe é gerado. Ligada a esta, há uma pré-câmara, utilizada para o armazenamento em alto vácuo de até 7 amostras, posicionadas em um mecanismo tipo carrossel, para serem posteriormente analisadas. O goniômetro permite posicionar a superfície da amostra em relação ao feixe ou em relação ao eixo do braço de transferência que move as amostras da pré-câmara para a câmara principal. O detector, composto pelo analisador toroidal eletrostático (TEA), por um conjunto de placas de microcanais (MCPs) e pelo detector sensível a posição (PSD), é capaz de identificar a energia e o ângulo por íon detectado.

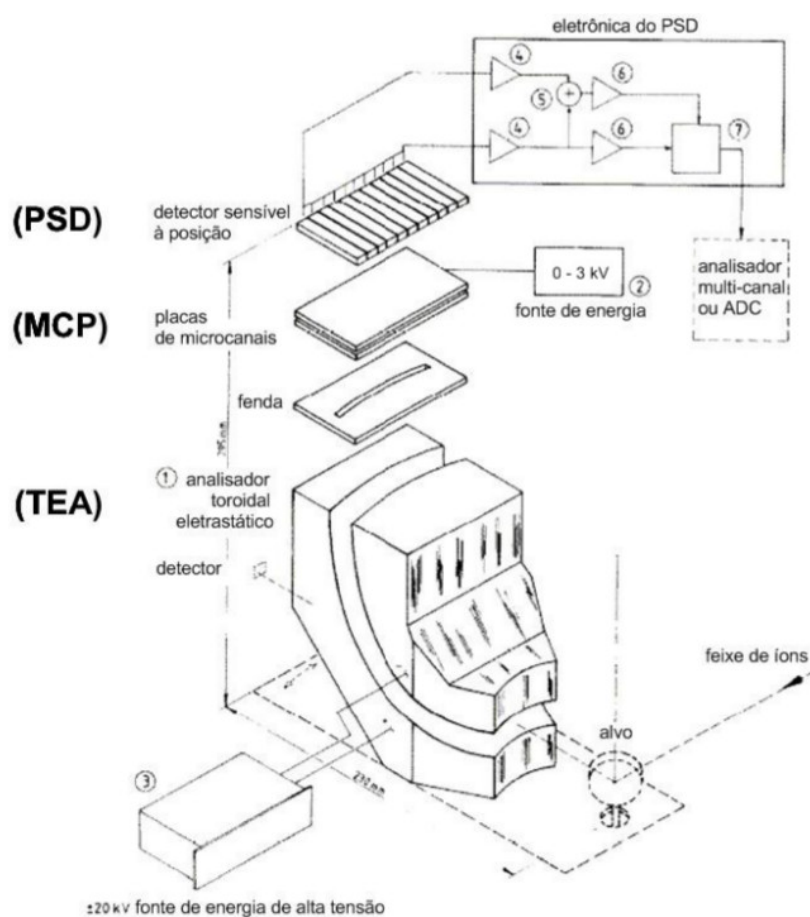


Figura 2.3: Esquema da configuração experimental do sistema de detecção do MEIS.

2.1.1 Acelerador Eletrostático

O feixe é gerado por um acelerador eletrostático de 500 keV. Esse sistema possui uma excelente estabilidade da fonte de alta tensão, baixa divergência do feixe de íon (com uma dispersão de aproximadamente 80 eV para um feixe de 100 keV de H^+) e opera tipicamente em uma faixa de energia entre 10-450 keV. A separação de massa é feita antes da aceleração principal por um analisador magnético, gerando um feixe composto apenas por um elemento, sendo possível acelerar íons com massa entre 1 e 125 u.m.a. com corrente de 10 nA a 100 μA , dependendo do íon utilizado.

2.1.2 Câmera de Análise

A câmera de análise é onde ocorre o retroespalhamento dos íons para o detector. Trata-se de uma câmera cilíndrica de aço contendo o goniômetro e o detector, no interior da qual se mantém condições de UHV. O detector é apoiado sobre um suporte móvel que pode girar em torno do centro da câmara. Isso possibilita selecionar a geometria de espalhamento a ser medida. Uma bomba de vácuo iônica (200 L/s), uma bomba turbo-molecular (330 L/s) e uma bomba de sublimação de titânio (200 L/s) são utilizadas para se obter o UHV. Há ainda um sistema de aprisionamento criogênico por nitrogênio líquido acoplado à tampa da câmara, utilizado para a condensação de moléculas e diminuição da pressão da câmara.

2.1.3 Goniômetro

O goniômetro é o sistema que posiciona a amostra em relação ao feixe, possibilitando assim a canalização de amostras cristalinas.

O goniômetro possui seis eixos independentes: três para rotação e outros três para translação da amostra ao longo dos eixos cartesianos. Isso possibilita não só a canalização, mas também o posicionamento do goniômetro para realização da troca de amostra entre a câmara de análise e a pré-câmara. Os movimentos de translação são utilizados também para efetuar pequenos deslocamentos da posição do feixe na amostra, diminuindo assim os danos causados pela irradiação prolongada.

Os movimentos de rotação são comandados eletronicamente através de motores de passos controlados por um computador, e os eixos de translação são controlados manualmente.

2.1.4 Detector

Podemos descrever a detecção dos íons retro espalhados em algumas etapas. Primeiro o feixe passa pelo TEA que seleciona o intervalo de energia e de ângulo dos íons que serão detectados. Os íons que tiverem sido filtrados em energia passam então por uma fenda e incidem sobre as MCPs, onde cada íon que entra em um dos microcanais (de acordo com a eficiência do MCP) é convertido em uma nuvem de elétrons. Esta nuvem de elétrons é então acelerada até o PSD, que então detecta a posição, e esta é convertida em energia e ângulo do íon.

Analizador Toroidal Eletrostático - TEA

O TEA é composto por um conjunto de dois eletrodos toroidais paralelos entre si. Entre estes eletrodos é aplicado uma diferença de potencial de $2V_{TEA}$, de forma que um dos eletrodos esteja a V_{TEA} e o outro a $-V_{TEA}$. Assim, os íons que percorrem o interior do analisador serão defletidos de forma que somente os íons com uma determinada energia consigam emergir na outra extremidade em direção à MCP. Portanto, podemos controlar a energia dos íons filtrados E_{TEA} alterando o potencial dos eletrodos, através de uma relação linear de coeficiente angular $c = \frac{100}{6} \frac{\text{keV}}{\text{kV}}$, mostrada abaixo:

$$E_{TEA} = cV_{TEA}. \quad (2.1)$$

No MEIS da UFRGS essa varredura é controlada automaticamente através do MEISX (*software* para aquisição de dados do MEIS desenvolvido no IF-UFRGS). A abertura angular do TEA é de 30° , sendo o ângulo central desse intervalo definido pela posição do detector dentro da câmara. No equipamento presente no IF-UFRGS o detector está centrado a 60° em relação à direção de incidência do feixe, equivalendo a um intervalo de ângulos de espalhamento de $105 - 135^\circ$, porém devido a diferenças na eficiência do PSD nas suas extremidades, apenas os ângulos entre $109 - 131^\circ$ são utilizados.

Placa de Microcanais - MCP

O MCP é um disco fino formado por uma matriz de tubos de vidro (chamados de canais). Cada canal possui aproximadamente $25 \mu\text{m}$ de diâmetro interno e uma superfície resistiva interna de forma que possa haver uma alta taxa de emissão de elétrons secundários. Neste sistema de detecção se utiliza um conjunto de dois MCPs, sobre os quais são aplicados uma diferença de potencial entre 0 - 3 kV, cujo valor é selecionado em uma fonte de tensão. No MEIS presente no IF-UFRGS, o MCP opera com tensões de 1,68 keV, e este ajuste está relacionado ao melhor ganho possível no sistema MCP em questão. O uso de tensão muito elevadas pode ocasionar mal

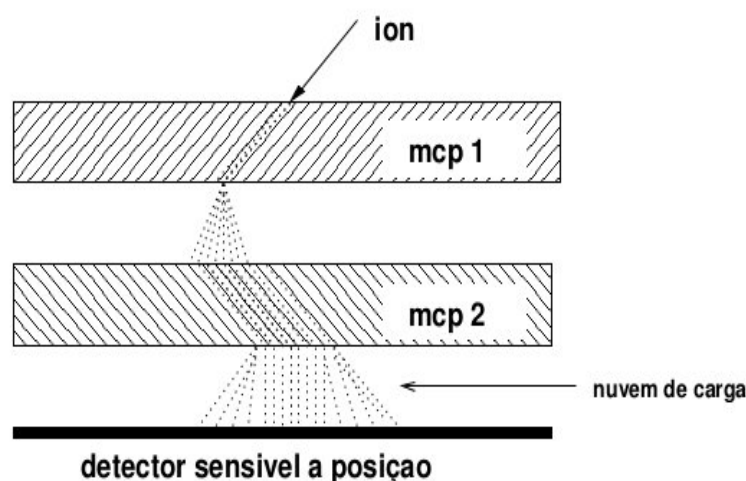


Figura 2.4: Esquema do funcionamento das MCPs. Os íons incidentes geram uma cascata de elétrons, assim amplificando o sinal depois detectado no PSD.

funcionamento do equipamento, tal como o acúmulo de carga e posteriores descargas elétricas. Os íons incidem sobre a extremidade de potencial mais baixo, emitindo elétrons secundários ao colidir com a parede do canal. Essa nuvem de elétrons é acelerada no canal pela diferença de potencial, produzindo ainda mais elétrons secundários. Esse efeito ocorre em cascata até que um grande número de elétrons saiam pela extremidade oposta. O ganho de elétrons depende da razão comprimento/diâmetro do canal, da tensão aplicada e das características da parede do canal quanto à emissão de elétrons (tipicamente entre 10^3 , para tensão de 0,9 kV, e 10^8 para tensão de 3,0 kV).

Detector Sensível à Posição - PSD

O PSD é composto por dois conjuntos de eletrodos triangulares eletricamente isolados. Nestes, triângulos adjacentes são interligados por um circuito r-c e triângulos das extremidades (A, B, C, D) são ligados a pré amplificadores sensíveis a carga, conforme Fig. 2.5. Quando elétrons provenientes das MCPs incidem sobre o detector, a carga recebida por cada amplificador indica a posição de origem. O ângulo de espalhamento e a energia podem ser determinados pelas seguintes expressões:

$$\theta = \frac{A+B}{A+B+C+D} \quad e \quad E = \frac{B+C}{A+B+C+D}.$$

Esse sinal referente aos pré-amplificadores é então enviado a um decodificador de posição 2D, que possui uma matriz de 512x1024 canais de ângulo e energia, respectivamente, e esta

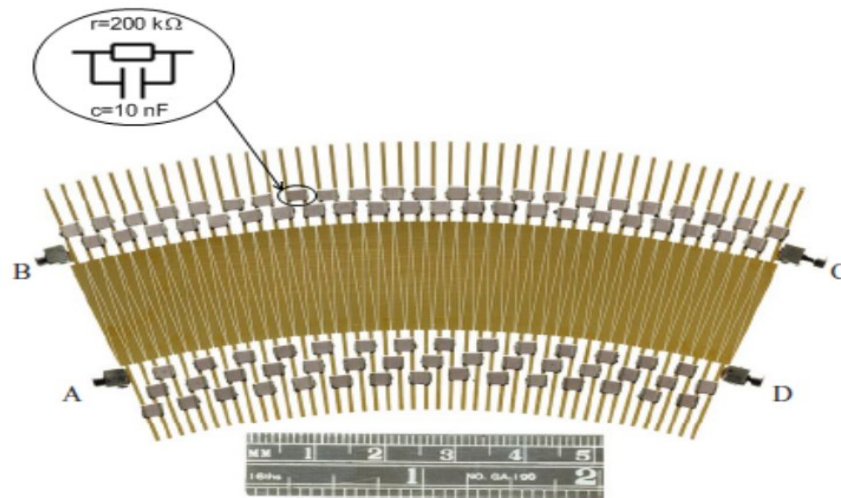


Figura 2.5: Ilustração do detector sensível a posição.[1]

informação é armazenada na forma de um histograma [46].

2.2 Princípios Físicos

O espectro de energia de um retroespalhamento de íons é uma medida da quantidade de energia perdida pelos íons espalhados na amostra a um dado ângulo de espalhamento. Ele contém detalhes a respeito da composição e morfologia da amostra. A intenção da análise destes espectros é obter a maior quantidade de informações possíveis da amostra medida, e isto pode ser trabalhoso, pois diversos fenômenos físicos contribuem na interação entre o íon e o material alvo. Portanto vários conceitos físicos básicos são necessários para entender a espectrometria de espalhamento. A energia transferida de um projétil para um átomo durante uma colisão binária leva à definição do fator cinemático, que está relacionado à capacidade das técnicas analíticas de retroespalhamento de identificar diferentes massas, e portanto distinguir diferentes materiais. A probabilidade de que um evento de retroespalhamento ocorra está relacionada com a seção de choque de retroespalhamento. Esta carrega informações a respeito das quantidades relativas dos elementos que compoem a amostra. A perda de energia de um íon ao percorrer um meio denso está relacionada com a resolução espacial deste tipo de técnica. Nas subseções seguintes, estes aspectos da análise serão desenvolvidos, e no capítulo seguinte o impacto do espalhamento múltiplo nestes aspectos será discutido.

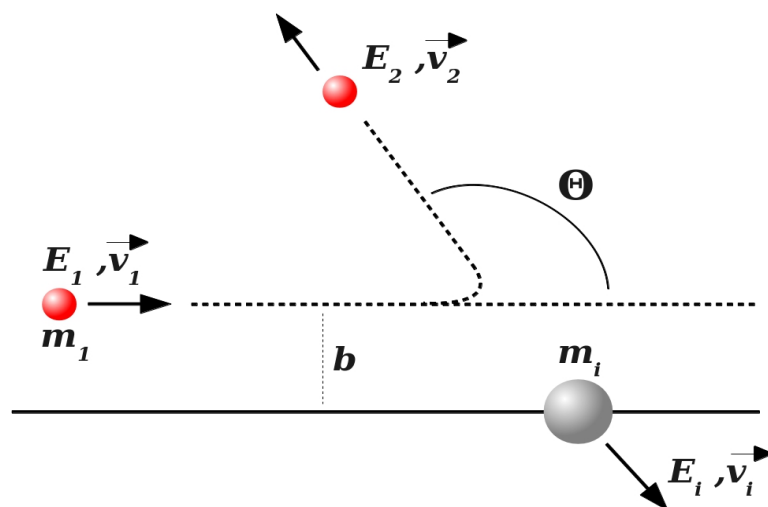


Figura 2.6: Representação da colisão de um íon de massa m_1 , inicialmente com energia E_1 e velocidade \vec{v}_1 , em um átomo alvo de massa m_i que se encontra em repouso. Após a colisão, o projétil sofre um espalhamento por um ângulo Θ , e o projétil e átomo alvo possuem, respectivamente, velocidades \vec{v}_2 e \vec{v}_i , e energias E_2 e E_i .

2.2.1 Equação da órbita

Considere a situação na qual uma partícula de massa m_1 colide elasticamente com outra partícula de massa m_i , havendo uma força repulsiva entre elas, como mostrado na Fig. 2.6. Simplificamos o problema utilizando o conceito de massa reduzida μ , assim o sistema é descrito pelo vetor \vec{R} do centro de massa (CM) e pelo vetor $\vec{r} \equiv \vec{r}_1 - \vec{r}_i$ cujo módulo exprime a distância entre as partículas. A massa reduzida é definida por:

$$\mu \equiv \frac{m_1 m_i}{m_1 + m_i}. \quad (2.2)$$

Este problema é então equivalente a uma partícula de massa μ se movendo em campo de força central. Podemos descrever seu movimento através de uma equação da órbita. Neste caso a energia potencial depende apenas da distância entre a partícula e o centro da força, portanto este sistema possui simetria esférica. O lagrangiano do sistema pode então ser convenientemente expressado em coordenadas polares, dado por:

$$L = \frac{1}{2} \mu (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2) - U(r), \quad (2.3)$$

onde $U(r)$ é o potencial entre as partículas. Como o momento angular é conservado, chegamos a $l \equiv \mu r^2 \dot{\theta}$, que é uma constante de movimento, e a energia do sistema pode ser escrita em

termos de l :

$$E = \frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 + \frac{1}{2}\frac{l^2}{\mu r^2} + U(r). \quad (2.4)$$

Se resolvermos essa equação para \dot{r} , chegaremos a equação da órbita para uma partícula de massa μ com energia E_{CM} em um campo de força central (Eq. 2.5). Se integrarmos da posição de mínima aproximação r_{min} até a de máxima aproximação r_{max} teremos uma expressão que nos dá a variação angular no sistema CM devido a colisão entre as partículas (Eq. 2.6).

$$\theta(r) = \pm \int \frac{(l/r^2) dr}{\sqrt{2\mu(E_{CM} - U(r) - \frac{l^2}{2\mu r^2})}}, \quad (2.5)$$

$$\Delta\theta = 2 \int_{r_{min}}^{r_{max}} \frac{(l/r^2) dr}{\sqrt{2\mu(E_{CM} - U(r) - \frac{l^2}{2\mu r^2})}}. \quad (2.6)$$

Portanto, se a partícula m_1 se aproxima do entorno da partícula m_i como se não houvesse forças agindo entre as partículas, m_1 iria passar m_i com a uma distância mínima de aproximação b . A quantidade b é chamada de parâmetro de impacto. Esta equação pode então ser integrada numericamente, e os resultado para diversos valores de ângulos calculados.

Agora pode-se escrever o ângulo de espalhamento Θ_{CM} , representado no referencial do centro de massa, de uma colisão em função da Eq. 2.6, através da relação $\Theta_{CM} = \pi - \delta\theta^{total}$. Para obtermos $\delta\theta^{total}$ devemos integrar desde a posição de maior afastamento entre a partícula e o alvo, chegando à distância de maior aproximação e em seguida ao afastamento ao infinito, estas condições de contorno são expressas pelos limites de integração.

$$\Theta_{CM}(b, r, E_{CM}) = \pi - 2 \int_{r_{min}}^{+\infty} \frac{b dr}{r \sqrt{r^2(1 - \frac{U(r)}{E_{CM}}) - b^2}}. \quad (2.7)$$

A Eq. 2.7 está escrita em termos do parâmetro de impacto b , da distância r entre as partículas, da energia do sistema no centro de massa E_{CM} e do potencial $U(r)$ de interação entre as partículas.

2.2.2 Seção de choque de espalhamento

Agora consideremos a distribuição de ângulos de espalhamento que resultam de colisões à vários parâmetros de impacto. Dado que tenhamos um feixe estreito de partículas, cada uma de-

las possuindo massa m_1 e energia E_1 , podemos direcionar este feixe a uma região contendo uma coleção de partículas de massa m_i em repouso. Definimos então a intensidade (ou densidade de fluxo) I das partículas incidentes como o número de partículas atravessando uma unidade de área normal à direção do feixe por unidade de tempo.

Se assumirmos que a força entre m_1 e m_i decai rapidamente com a distância, então depois do encontro o movimento de uma partícula espalhada se aproxima assintoticamente a uma linha reta formando um ângulo Θ entre as direções iniciais e finais de movimento. Podemos então definir uma seção de choque $\sigma(\Theta)$ no sistema CM para o espalhamento em um elemento de ângulo sólido $d\Omega$ em um particular ângulo Θ como sendo:

$$\sigma_i(\Theta) = \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{I} \frac{dN_{ions}}{d\Omega}. \quad (2.8)$$

onde dN_{ions} é o número de íons espalhados dentro do ângulo sólido $d\Omega$. Esta quantidade pode ser interpretada como sendo a probabilidade de um íon do feixe sofrer espalhamento em um dado elemento i , num ângulo sólido diferencial $d\Omega$ no detector localizado a um ângulo de espalhamento Θ . Para o caso de forças centrais, a sua dependência com o ângulo de espalhamento é dada por:

$$\sigma_i(\Theta) = \frac{b}{\sin \Theta} \frac{1}{\left[\frac{d\Theta}{db}\right]}. \quad (2.9)$$

Em um regime de alta energia, como o caso do RBS, podemos supor que os íons sofrem espalhamento pela interação com um potencial Coulombiano e nessa caso calcula-se a seção de choque de Rutherford [43, 47] no sistema CM por:

$$\left(\frac{d\sigma_i}{d\Omega}\right)_{Ruth}^{CM} = \left[\frac{Z_1 Z_i e^2}{4E_{CM} \sin^2\left(\frac{\Theta_{CM}}{2}\right)}\right]^2, \quad (2.10)$$

onde Z_1 e Z_i são os números atômicos do íon projétil e do átomo alvo, respectivamente, e e é a carga do elétron. Ao transformarmos a Eq. 2.10 para o sistema laboratório, obtemos:

$$\left(\frac{d\sigma_i}{d\Omega}\right)_{Ruth} = \left(\frac{Z_1 Z_i e^2}{4E_1}\right)^2 \frac{4}{\sin^4 \Theta} \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{m_1}{m_i} \sin \Theta\right)^2\right]^{1/2} + \cos \Theta \right\}^2}{\left[1 - \left(\frac{m_1}{m_i} \sin \Theta\right)^2\right]^{1/2}}. \quad (2.11)$$

Porém, no regime de médias energias utilizado no MEIS, os efeitos de blindagem dos elétrons no potencial Coulombiano de espalhamento não podem ser desconsiderados. Portanto,

devemos utilizar um potencial mais realista que combine o potencial Coulombiano do núcleo positivo com uma função que represente o efeito de blindagem produzido pelos seus elétrons. Esta função de correção é chamada $\Phi(r)$, e é definida pela Eq. 2.12 onde U_{Cmb} é o potencial Coulombiano e $U(r)$ é o potencial total aplicado sobre os projéteis.

$$\Phi(r) = \frac{U(r)}{U_{Cmb}} \quad (2.12)$$

Neste formalismo utilizamos o potencial interatômico universal obtido pela função de blindagem, cuja expressão é dada por:

$$\Phi(X) = 0,1818e^{-3,2X} + 0,5099e^{-0,9423X} + 0,2802e^{-0,4028X} + 0,02817e^{-0,2016X}$$

$$X = r/a_U$$

$$a_U = 0,8854a_0/(Z_1^{0,23} + Z_i^{0,23}),$$

onde $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ é o raio de Bohr, X é um raio reduzido e a_U é o comprimento da blindagem para o potencial universal [48]. Para substituímos o potencial universal na equação da órbita antes apresentada na Eq. 2.7, devemos aplicar a seguinte transformação:

$$X = r/a_U$$

$$\beta = b/a_U$$

$$\varepsilon = \frac{E_{CM}}{Z_1 Z_i (e/a_U)}.$$

Assim chega-se a expressão para a equação da órbita, agora em função de X , β , ε e com o potencial modificado por $\Phi(X)$, dada por:

$$\Theta_{CM}(\beta, X, \varepsilon) = \pi - 2 \int_{X_0}^{+\infty} \frac{\beta dX}{X^2 \sqrt{1 - \frac{\Phi(X)}{X\varepsilon} - \left(\frac{\beta}{X}\right)^2}}, \quad (2.13)$$

que pode ser integrada numericamente, devolvendo os ângulos de espalhamento relacionados com cada parâmetro de impacto (na forma de β) fornecido.

2.2.3 Fator Cinemático

Quando o íon projétil de massa m_1 , movendo-se com velocidade constante, colide elasticamente com um átomo alvo m_i , inicialmente em repouso, ocorre uma transferência de energia da partícula móvel para aquela em repouso. A suposição de que a interação íon e átomo alvo possa ser adequadamente descrita por uma colisão elástica de duas partículas isoladas depende

de que a energia do projétil seja muito maior que a energia média da ligação interatômica dos elementos constituintes da amostra (da ordem de 10 eV) e que as reações nucleares e ressonâncias sejam suprimidas, o que exige um limite máximo para a energia inicial das partículas E_0 (para feixes de H^+ , reações nucleares podem ocorrer mesmo abaixo de 1 MeV).

O fator cinemático k é definido como a razão entre a energia da partícula incidente imediatamente antes (E_1) e depois (E_2) da colisão:

$$k \equiv \frac{E_2}{E_1}. \quad (2.14)$$

Utilizando-se princípios de conservação de energia e momentum, o fator cinemático da colisão destas partículas pode ser reescrito como [43]:

$$k = \left[\frac{\sqrt{m_i^2 - (m_1^2 \sin^2 \Theta)} + m_1 \cos \Theta}{m_1 + m_i} \right]^2. \quad (2.15)$$

2.2.4 Perda de Energia

Quando o íon se desloca dentro do material ele interage com esse meio através de vários processos que levam a sua perda de energia. Esses processos podem ser divididos em perdas de energia nuclear e perdas de energia eletrônica. A perda de energia nuclear é decorrente da interação do íon com o núcleo blindado do alvo, enquanto a perda de energia eletrônica deve-se a vários processos, como colisões entre os elétrons do íon com os elétrons do material, excitações ou ionizações do meio ou captura eletrônica pelo próprio íon.

A Fig. 2.7 mostra, esquematicamente, as contribuições relativas de cada um destes mecanismos, para um alvo amorfo, depois de várias colisões. Pode-se observar que o poder de freamento só é importante quando a velocidade do projétil v_1 é baixa comparada com a velocidade típica dos elétrons dentro do átomo do alvo, isto é, $v_1 \ll v_e = v_{Bohr} Z_i^{2/3}$ onde v_{Bohr} e Z_i são a velocidade de Bohr e o número atômico do alvo, respectivamente. Nas regiões II e III da figura, o freamento é dominado pelo freamento eletrônico. Na região II, o projétil tem velocidade alta o suficiente para excitar e ionizar os átomos do alvo, e baixa o suficiente para capturar elétrons. Nesta região o freamento do projétil resulta da atuação competitiva de todos os mecanismos de perda de energia. Já na região III, o freamento eletrônico se deve, principalmente, a excitações e ionizações dos átomos do alvo.

A quantidade de energia perdida pelo íon ao penetrar o material é expressa pela taxa média

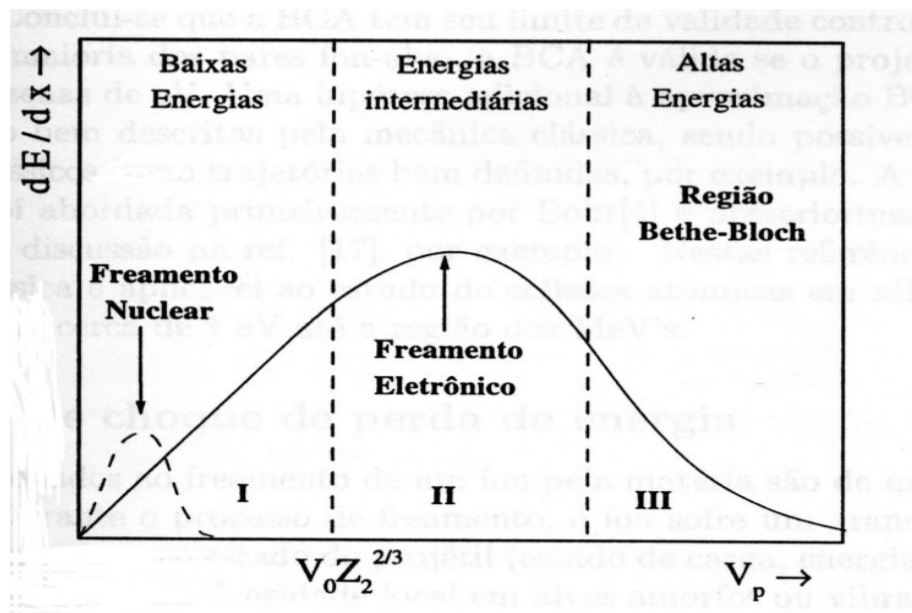


Figura 2.7: Tendência geral da perda de energia como função da velocidade do projétil. [2]

de perda de energia $\frac{dE}{dx}(E)$. A distância percorrida pelo íon no material até que este chegue a posição onde é espalhado é dada por:

$$\Delta x_{in} = - \int_{E_0}^{E_1} \left[\frac{dE}{dx}(E) \right]_{in}^{-1} dE, \quad (2.16)$$

e o caminho que o íon percorre para sair do material é dado por:

$$\Delta x_{out} = - \int_{E_2}^{E_{out}} \left[\frac{dE}{dx}(E) \right]_{out}^{-1} dE, \quad (2.17)$$

onde E_{out} é a energia com a qual o íon foi detectado. Portanto a perda de energia é diretamente dependente da distância total percorrida pelo íon dentro da amostra, sendo assim o aumento de caminho percorrido devido a colisões múltiplas deve levar a uma alteração na perda de energia dos íons.

Ao se analisar um espectro de energia experimental sabemos os valores de E_0 e E_{out} , mas não temos informação a respeito de E_1 e E_2 . Aqui pode-se utilizar a aproximação de energia de superfície, onde se faz a aproximação $\left[\frac{dE}{dx}(E) \right]_{in} \cong \frac{dE}{dx}(E_0)$ e $\left[\frac{dE}{dx}(E) \right]_{out} \cong \frac{dE}{dx}(kE_0)$. Este procedimento é usado para determinar-se a espessura t de filmes finos utilizando-se a largura do pico no espectro de um dos elementos que o compoem, através da relação:

$$t = \frac{\Delta E_s}{[S]}, \quad (2.18)$$

onde $[S]$ é definido como o fator de perda de energia de superfície na aproximação de filmes

finos:

$$[S] = \left[\frac{k}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx}(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx}(kE_0) \right], \quad (2.19)$$

sendo que θ_1 , θ_2 são respectivamente os ângulos de incidência e de detecção do feixe, dados em relação a normal da superfície da amostra. Já ΔE_s é a largura do espectro, expressada por:

$$\Delta E_s = kE_0 - E_{out}. \quad (2.20)$$

Podemos então descrever a energia final do íon espalhado a uma profundidade t por:

$$E_{out} = k \left[E_0 - \frac{t}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx}(E_0) \right] - \frac{t}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx}(kE_0). \quad (2.21)$$

Deve-se lembrar que esta descrição só é válida para um caminho de entrada e saída retilíneos, de onde são proveniente os fatores $\frac{1}{\cos \theta_1}$ e $\frac{1}{\cos \theta_2}$, e que deixa de ser válida para os casos em que as trajetórias sejam tortuosas.

2.2.5 Straggling Gaussiano

A perda de energia é um processo estocástico sujeito a flutuações estatísticas, por isso a perda de energia em duas partículas com mesma energia inicial que percorrem uma mesma distância t não será necessariamente a mesma. O resultado desta flutuação é uma distribuição de perda de energia. Após atravessar uma certa espessura de material, o íon interage com um número grande de átomos, de modo que a distribuição de perda de energia tende a uma gaussiana, conforme o teorema do limite central. Na Fig. 2.8 podemos ver que a perda de energia para uma única interação é assimétrica, porém a cada nova interação uma nova distribuição é convoluída, produzindo uma distribuição de perda de energia que tende rapidamente a uma gaussiana, tal como:

$$f(E) = \frac{1}{\sigma_E \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(E - E_{out})^2}{2\sigma_E^2} \right], \quad (2.22)$$

onde σ_E^2 é a variância da distribuição de perda de energia, que pode ser calculada por:

$$\sigma_E^2 = W^2 + \sigma_{exp}^2 \quad \text{e} \quad \sigma_{exp}^2 = \frac{\Gamma_{exp}}{(8 \ln 2)^{1/2}}. \quad (2.23)$$

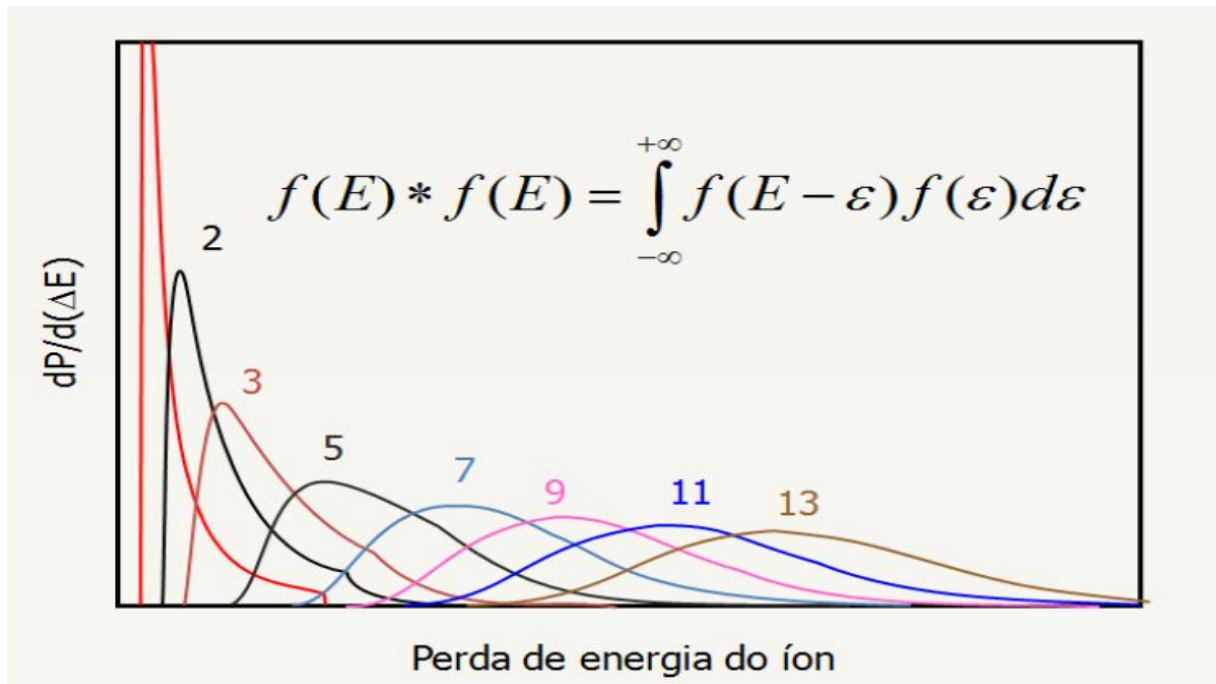


Figura 2.8: Distribuição de perda de energia devido a sucessivas interações com átomos do material. [3]

Aqui, Γ_{exp} é a largura em energia devido à resolução experimental e o *stragglings* W^2 é o alargamento da distribuição de perda de energia decorrente do íon ter percorrido uma distância t dentro da amostra.

A descrição para o regime de altas energias ($E \sim \text{MeV}$) é dada pela aproximação de Bohr:

$$\left[\frac{dW^2}{dx} \right]_{Bohr} = 4\pi(Z_1 e^2)^2 N Z_i, \quad (2.24)$$

onde N é a densidade atômica do material e e é a carga do elétron. Porém, para as energias mais baixas tipicamente utilizadas no MEIS, o *stragglings* de Bohr não é uma boa aproximação, assim é necessário utilizar-se modelos mais sofisticados, como o de Lindhard e Sharff [49]:

$$\left[\frac{dW^2}{dx}(E) \right]_{LS} = \begin{cases} \frac{1}{2} L(y) \left[\frac{dW^2}{dx} \right]_{Bohr} & \text{se } y \leq 3 \\ \left[\frac{dW^2}{dx} \right]_{Bohr} & \text{se } y > 3 \end{cases} \quad (2.25)$$

$$y = \frac{v_1}{v_{Bohr}} \frac{1}{Z_i}$$

$$L(y) = 1,36y^{\frac{1}{2}} - 0,016y^{\frac{3}{2}},$$

sendo v_{Bohr} a velocidade de Bohr e v_1 a velocidade do íon. De forma análoga a utilizada para a

perda de energia, aqui pode-se aproximar $\left[\frac{dW^2}{dx}(E)\right]_{in} \cong \frac{dW^2}{dx}(E_0)$ e $\left[\frac{dW^2}{dx}(E)\right]_{out} \cong \frac{dW^2}{dx}(kE_0)$ para filmes muito finos. Assim, se o íon percorrer uma trajetória retilínea, o *straggling* total é:

$$W^2 = k^2 \frac{t}{\cos \theta_1} \frac{dW^2}{dx}(E_0) + \frac{t}{\cos \theta_2} \frac{dW^2}{dx}(kE_0). \quad (2.26)$$

3 *Espalhamentos múltiplos*

Neste capítulo será abordada a teoria básica dos EM utilizada e sua implementação no *software* PowerMEIS. Uma série de aproximações para a descrição do EM são necessárias, que envolvem uma descrição geométrica detalhada. A aplicação destas aproximações no problema de perda de energia por íons em sólidos leva à modificação do tratamento dado ao fator cinemático e à seção de choque de espalhamento no caso de EM. Por fim, a implementação de ED no *software* é discutida.

3.1 Teoria básica

Nesta seção uma teoria básica para os EM segundo a formulação de Amsel[4] é estudada. Esta consiste em uma descrição geométrica das pequenas deflexões sofridas por um projétil durante a penetração em um material. Isto leva a mudanças da distribuição de perda de energia dos íons, observada em espectros experimentais de MEIS.

3.1.1 Descrição geométrica

A direção do projétil depois de uma deflexão é representada, como mostrado na Fig. 3.1 a), por um ponto \mathbf{M} em uma esfera unitária, ou por um vetor esférico $\vec{\phi}_s$ posicionado ao longo do meridiano correspondente. O ângulo polar $\phi_s = |\vec{\phi}_s|$ é o análogo à latitude no globo terrestre. O ângulo entre este meridiano e o meridiano referência (ao longo de $x = 0$) é chamado de ângulo azimutal γ . Nesta descrição é conveniente projetar o vetor $\vec{\phi}_s$ em um plano, \mathbf{P} , perpendicular à direção inicial, e assim obter o vetor polar $\vec{\phi} = \{\phi_x, \phi_y\}$. Assim o plano \mathbf{P} exibe o deslocamento angular devido ao espalhamento.

Considere agora o resultado líquido de uma sucessão de espalhamentos. A i -ésima deflexão ocorre com um ângulo esférico $\vec{\phi}_s^i$ com relação à última direção do íon, ou seja, a direção resultante de todas as $n - 1$ deflexões já tomadas pelo íon. O conjunto de pontos M_i , $i = 1, 2, \dots, n$, resultantes de n espalhamentos sucessivos, gera um caminho aleatório com passos $\vec{\phi}_s^i$ sobre uma esfera unitária. O último ponto deste conjunto, M_n , corresponde à deflexão resultante de n su-

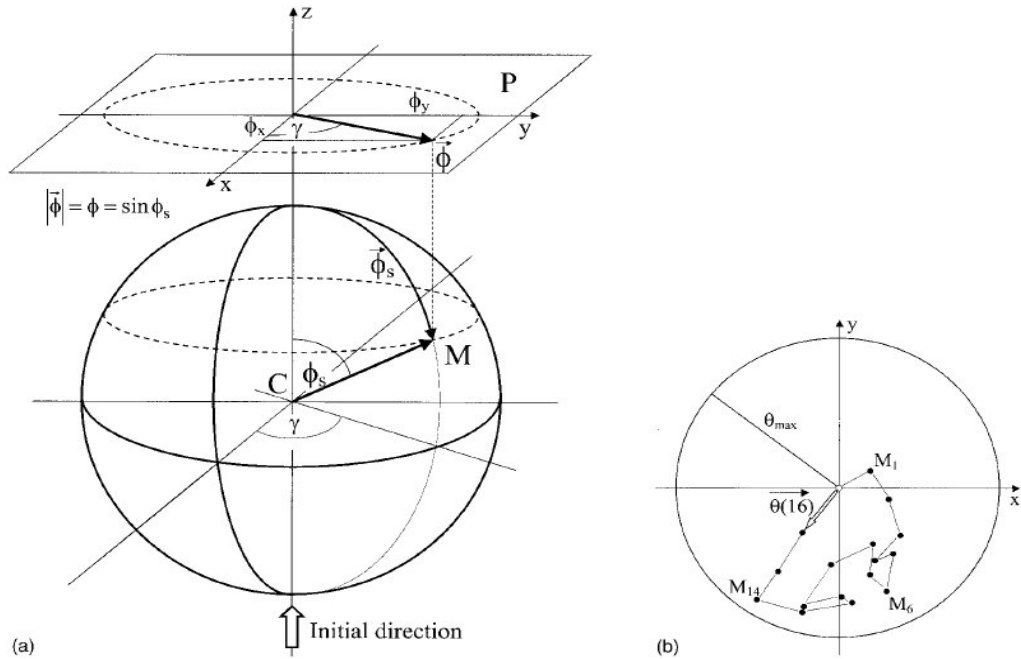


Figura 3.1: Esquema da descrição geométrica dos EM. Em a) é vista a esfera unitária fixa em relação a direção inicial dos íons, junto com a projeção no plano **P**, e uma sequência de ângulos de espalhamentos sucessivos é mostrado em b). [4]

cessivas colisões, cujo ângulo é representado por $\vec{\theta}_s^n = \vec{\phi}_s^1 + \vec{\phi}_s^2 + \dots + \vec{\phi}_s^n$. A Fig. 3.1 b) mostra o caminho aleatório sobre a projeção de uma esfera unitária no plano **P** perpendicular à direção inicial do íon, dado em passos $\vec{\phi}_s^i$ e assim gerando uma sequência de pontos M_i .

O valor de cada passo $\vec{\phi}_s^i$ em uma sucessão de espalhamentos é determinado a partir da seção de choque de espalhamento, que depende do ângulo polar ϕ_s^i e do ângulo azimutal γ_i . O cálculo da resultante de todas as deflexões $\vec{\theta}_s^n$ vinda da sucessão de ϕ_s^i e da γ_s^i requer complexas equações não lineares derivadas da trigonometria esférica. Por esta razão uma abordagem numérica para este problema se torna atraente, em particular o uso de integração por MC, onde há uma sequência de eventos estocásticos. Mais detalhes referentes a integrações por MC podem ser encontrados no Anexo B.

3.1.2 Aproximação de pequenos ângulos

A aproximação de pequenos ângulos permite simplificar estes cálculos através da linearização das equações. A aproximação consiste em assumir que a sequência de pontos M_i , representados sobre a esfera unitária, está restrita a um ângulo polar máximo θ_s^{max} , de tal forma que possamos admitir as aproximações:

$$\sin \theta_s^{max} \approx \theta_s^{max}$$

$$\tan \theta_s^{max} \approx \theta_s^{max}$$

$$\cos \theta_s^{max} \approx 1.$$

Sobre estas circunstâncias a restrição de ângulo máximo de espalhamento pode ser identificada com sua projeção no plano \mathbf{P} sob a forma de uma esfera de raio θ_{max} . Portanto os vetores $\vec{\phi}_s$ e $\vec{\phi}$, assim como $\vec{\theta}_s$ e $\vec{\theta}$, são equivalentes entre si sendo vetores esféricos e suas projeções no plano \mathbf{P} , representados na Fig. 3.1 (b).

Com esta aproximação os ângulos esféricos $\vec{\phi}_s^i$, agora equivalente a $\vec{\phi}^i$, podem ser somados de maneira simples como:

$$\vec{\theta}^n = \sum_{i=1}^n \vec{\phi}^i. \quad (3.1)$$

Aproveitando o fato de que as projeções nos eixos x e y, denotadas ϕ_x^i e ϕ_y^i respectivamente, do vetor $\vec{\phi}^i$ no plano \mathbf{P} são escalares, trazemos ainda maiores simplificações, de forma que:

$$\theta_x^n = \sum_{i=1}^n \phi_x^i \quad \theta_y^n = \sum_{i=1}^n \phi_y^i. \quad (3.2)$$

Esta relação representa a versão escalar da linearização da combinação de sucessivas deflexões no espaço e é a base da teoria de EM de pequenos ângulos.

3.1.3 Desvio lateral

Além das mudanças de direção da trajetória provocadas pelas pequenas e aleatórias deflexões, há um deslocamento lateral ocorrendo na trajetória em comparação ao eixo inicial, que aumenta conforme o íon atravessa uma crescente espessura t da amostra. Este deslocamento é descrito pelo vetor $l(\vec{t})$ no plano perpendicular ao eixo em t .

Após a n -ésima interação ocorrendo nas coordenadas $(t_n, l(\vec{t}_n))$, a direção do projétil possui uma deflexão total, comparada com o eixo inicial, de $\vec{\theta}^n$. Até que haja outra colisão o íon percorrerá esta trajetória com direção constante $\vec{\theta}^n$. Este processo é ilustrado utilizando sua projeção no plano xt , mostrado na Fig. 3.2 b), considerando o que a trajetória seja definida por:

$$\theta_x(t) = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}(t)} \phi_x^i, \quad (3.3)$$

onde $\mathcal{N}(t)$ é o número de interações ocorridas até a profundidade t da amostra. A Fig. 3.2 a)

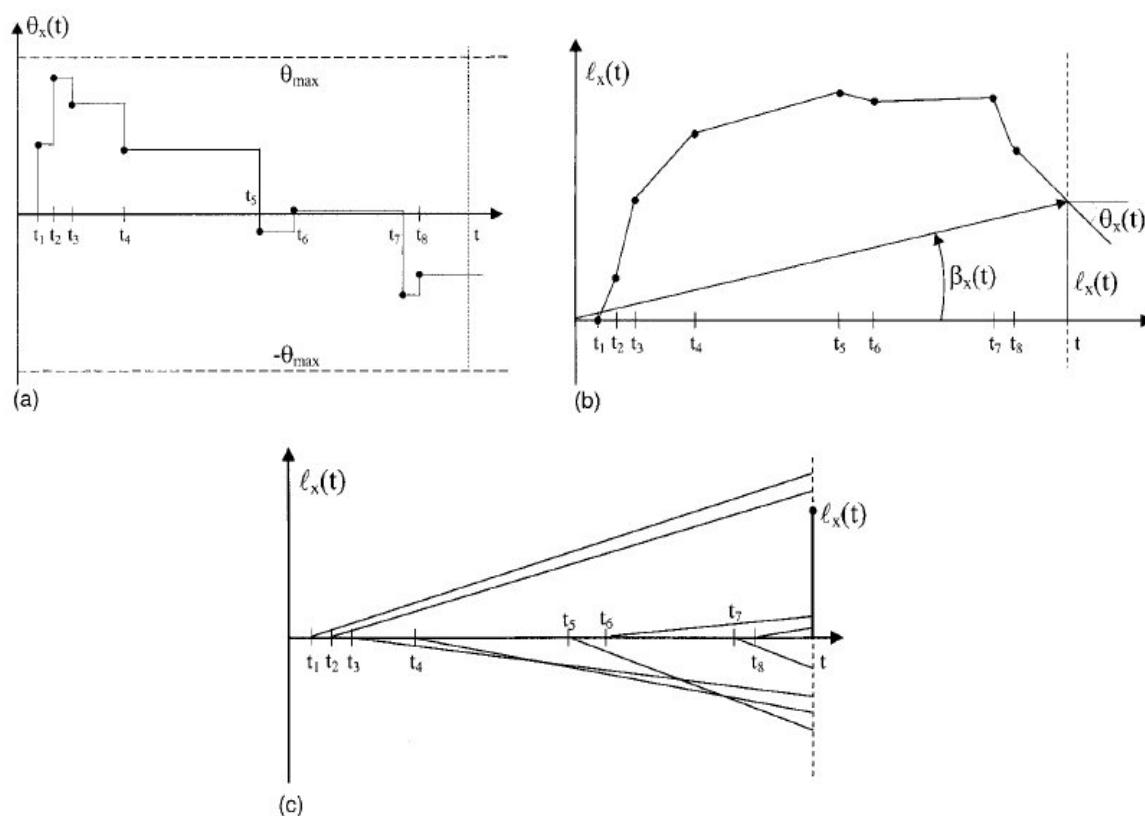


Figura 3.2: Esquema mostrando o desvio lateral produzido pelo EM. [4]

mostra uma típica função $\theta_x(t)$, que muda de valor com passos discretos ϕ_x^i nas posições t_i , gerando uma função tipo degrau. A trajetória projetada do íon é vista na Fig. 3.2 b), ou seja, ela representa o desvio lateral como função da profundidade t . Na aproximação de pequenos ângulos, onde $\tan \theta \approx \theta$, a inclinação em $l_x(t)$ tem valor próximo a deflexão $\theta_x(t)$ e podemos escrever:

$$l_x(t) = \int_0^t \theta_x(\eta) d\eta. \quad (3.4)$$

Cada ponto com abscissa t da trajetória mostrada na Fig. 3.2 b) pode ser considerado como a soma geométrica de linhas retas com origens em t_i e inclinações ϕ_x^i , representadas na Fig. 3.2 c). De fato, a Eq. 3.3 pode ser escrita como $\theta_x(t) = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}(t)} \phi_x^i Y(t - t_i)$ onde $Y(t)$ é a função de degrau unitária. Assim a integração da Eq. 3.4 com a substituição acima leva à Eq. 3.5, cuja representação é mostrada na Fig. 3.2 c).

$$l_x(t) = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}(t)} (t - t_i) \phi_x^i Y(t - t_i) \quad (3.5)$$

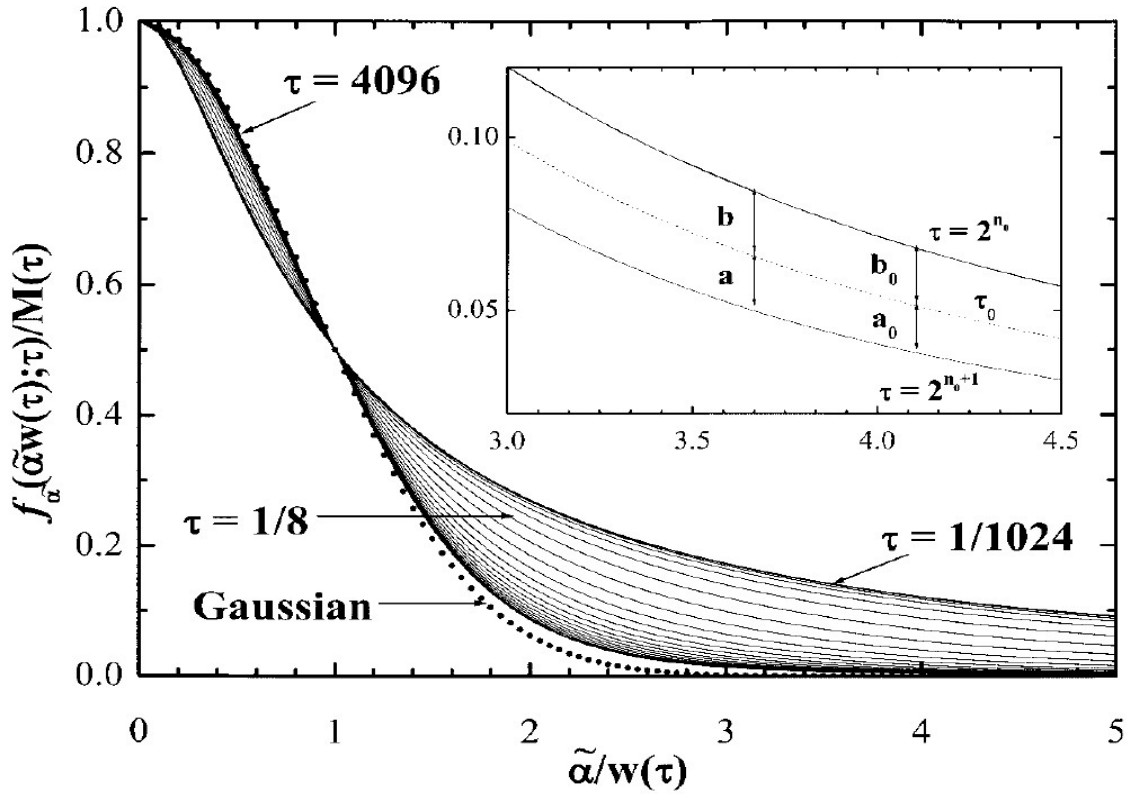


Figura 3.3: Família de curvas $f(\tilde{\alpha}; \tau)$, normalizadas com a altura de pico e FWHM unitários. Estas curvas representam a distribuição de perda de energia após EMs, onde τ é inversamente proporcional à distância percorrida e $\tilde{\alpha}$ são ângulos finais de espalhamento. Maiores detalhes são apresentados na Seção 3.1.4. [4]

3.1.4 Forma da distribuição de energia

O desvio angular causado por uma sequência de espalhamentos pode ser descrito por uma função densidade de probabilidades $f_{\alpha}(\alpha)$ de ângulos finais de espalhamento. Podemos imaginar diversas trajetórias aleatórias, conjunto denotado por α^i , que levem a esse ângulo. A probabilidade de que o histórico de deflexões produza um ângulo final α é dado por:

$$f_{\alpha}(\alpha) = \frac{\sigma_{\perp}(\alpha)}{\sigma_T}. \quad (3.6)$$

onde $\sigma_{\perp}(\alpha)$ é a seção de choque projetada, com norma finita σ_T . Exemplos de seções de choque finitas são as seções de choque clássicas truncadas e aquelas calculadas a partir de descrições quânticas.

O número de interações ocorridas a uma profundidade t é uma variável aleatória $\mathcal{N}(t)$ com média $\overline{\mathcal{N}(t)} = \sigma_T N t$. Assumindo independência entre as colisões, $\mathcal{N}(t)$ se comporta como uma distribuição de Poisson, com probabilidades dadas por:

$$P_n(t) = \frac{(\sigma_T N t)^n}{n!} \exp(-\sigma_T N t). \quad (3.7)$$

Partindo-se de $P_o(t) = \exp(-\sigma_T N t)$, se pode deduzir que os intervalos, $t_i - t_{i-1}$, entre colisões subsequentes (ver Fig. 3.2) são distribuídas exponencialmente com um valor médio $1/(\sigma_T N)$.

Agora é possível escrever a função densidade de probabilidade, $f_\alpha(\alpha; t)$, de uma deflexão total $\alpha(t)$ resultado de sucessivas colisões ocorridas ao longo de uma profundidade t de matéria. Considerando-se a Eq. 3.2, podemos escrever uma regra aditiva para as deflexões, tal como:

$$\alpha(t) = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}(t)} \alpha_i, \quad (3.8)$$

onde $\mathcal{N}(t)$ é o número de colisões, que é também aleatório. A curva que representa uma história particular da variável aleatória $\alpha(t)$, ou seja, um caminho particular tomado pelo íon dentro da amostra, varia com passos α_i nos pontos de colisão t_i , como ilustrado na Fig. 3.2 (a).

Se condicionarmos $\mathcal{N}(t) = n$, então a densidade correspondente é $f_\alpha(\alpha)^{*n}$, onde o expoente $*n$ representa uma convolução em potência n . Esta condição tem probabilidade P_n de ser satisfeita. Desta forma, somando sobre todos os n eventos mutualmente exclusivos, a distribuição angular $f_\alpha(\alpha; t)$ no ponto t é dada por:

$$f_\alpha(\alpha; t) = \sum_0^\infty P_n(t) f_\alpha(\alpha)^{*n}. \quad (3.9)$$

Esta equação expressa a relação da distribuição final de ângulo de deflexão com a distribuição de uma colisão individual. A distribuição $f_\alpha(\alpha; t)$ carrega informação a respeito das trajetórias possíveis tomadas pelo íon durante a penetração na amostra, e portanto possuem um impacto direto na distribuição de perda de energia dos íons. Pode-se pensar nesta contribuição como vindo na forma de um novo *straggling*, já que a média do caminho continua sendo uma trajetória linear. Porém, o efeito sobre a distribuição de perda de energia não é descrito por uma gaussiana, e sim por uma distribuição mais complexa que deforma a região de mais baixa energia, mas mantém a distribuição gaussiana válida para a região de alta energia. Isto decorre do limite da Eq. 3.9 para $n \rightarrow 0$, mostrado abaixo:

$$\lim_{n \rightarrow 0} f_\alpha(\alpha; t) = \sum_0^\infty P_0(t) f_\alpha(\alpha)^{*0} = f_\alpha(\alpha). \quad (3.10)$$

Este regime é referente a região de alta energia da distribuição, espacialmente localizada nas

posições mais próximas à superfície, onde os íons percorrem menor caminho e assim colidem um menor número de vezes, pois $n \propto t$. Este limite leva ao problema trivial de perda de energia, discutido na Seção 2.2.4, onde o íon detectado sofre apenas uma deflexão com ângulo igual ao ângulo de espalhamento.

A Fig. 3.3 mostra uma ilustração de distribuições $f_\alpha(\tilde{\alpha}_w(\tau); \tau)$ normalizadas com a altura de pico e FWHM unitários para diversos valores de τ . Aqui, a variável τ é associada de Fourier a t , e $M(\tau)$ é uma normalização aplicada a fim de comparar distribuições em diferentes τ 's. A tendência das curvas à distribuição Gaussiana é observado quando $\tau \rightarrow \infty$, portanto $t \rightarrow 0$, e as maiores distorções são vistas nas curvas com $\tau \rightarrow 0$, ou seja, $t \rightarrow \infty$.

3.2 Implementação do EM

Inicialmente o *software* PowerMEIS [42] foi desenvolvido para simulações de MEIS onde o íon percorre uma trajetória linear, uma colisão então ocorre e o íon é espalhado para fora da amostra com um ângulo de espalhamento Θ (mais no Anexo A). Este processo foi descrito utilizando-se o método de MC para a integração da perda de energia, cuja base teórica é desenvolvida no Anexo B.

A implementação do EM neste *software* envolveu uma mudança na integração da perda de energia implementada e uma reestruturação do código. O resultado destas melhorias é uma maior flexibilidade do programa, permitindo simulações em 3D da trajetória dos íons, tornando possível simulações de espalhamentos com mais de um centro espalhador (em processos de EP, discutidos na Seção 3.3) além de uma descrição bastante detalhada para os detectores, em termos de ângulos sólidos ocupados por estes.

O primeiro passo na integração da trajetória aleatória é a escolha do ponto de espalhamento na amostra, onde uma colisão com ângulo de espalhamento Θ ocorre. Além disso, o átomo no qual houve o espalhamento é escolhido caso haja mais de uma espécie atômica no composto. Então, a partir deste ponto na amostra as trajetórias são produzidas - mais sobre o procedimento de integração será discutido ao longo do texto.

3.2.1 Livre caminho médio entre colisões

Se imaginarmos um feixe de íons incidindo sobre uma folha de espessura dx , e com densidade de partículas N , chegaremos a conclusão de que da área A_{tot} sobre o qual estes íons incidem, existe uma porção de tamanho $A_{atm} = A_{tot} \sigma N dx$ onde os íons colidiram com os

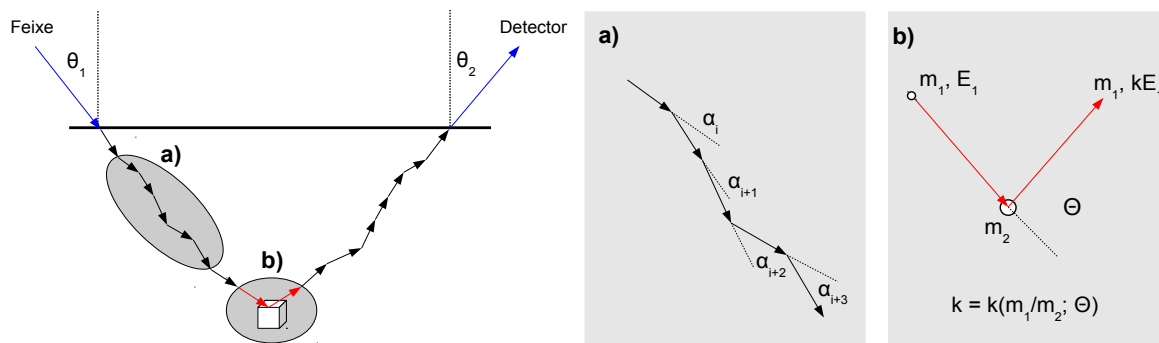


Figura 3.4: Esquema mostrando a origem das duas principais fontes de deformações no espectro devido ao EM. Em a) é apresentada um histórico de colisões, o que leva ao aumento do caminho percorrido pelo íon, e em b) temos a colisão elástica, onde uma variação no ângulo de espalhamento é introduzida pelo EM.

átomos do material. A probabilidade de um íon colidir com um átomo do material será dada por:

$$dP = \frac{A_{atm}}{A_{tot}} = \frac{A_{tot} \sigma N dx}{A_{tot}} = \sigma N dx. \quad (3.11)$$

Dado que o feixe tenha intensidade inicial I_0 , a diminuição da intensidade deste feixe após atravessar esta folha será proporcional a essa probabilidade:

$$dI = -I \sigma N dx = -I \frac{dx}{\Lambda}, \quad (3.12)$$

$$I = I_0 e^{-\frac{x}{\Lambda}}. \quad (3.13)$$

O livre caminho médio, Λ , dá então informação sobre o quão rápido um feixe perde sua intensidade, pois é um parâmetro calculado a partir da probabilidade de haver uma colisão em um material e portanto da taxa média de colisões. Neste trabalho este conceito foi extensivamente utilizado no que tange a probabilidade de uma próxima colisão entre o íon projétil e um átomo alvo dentro do material.

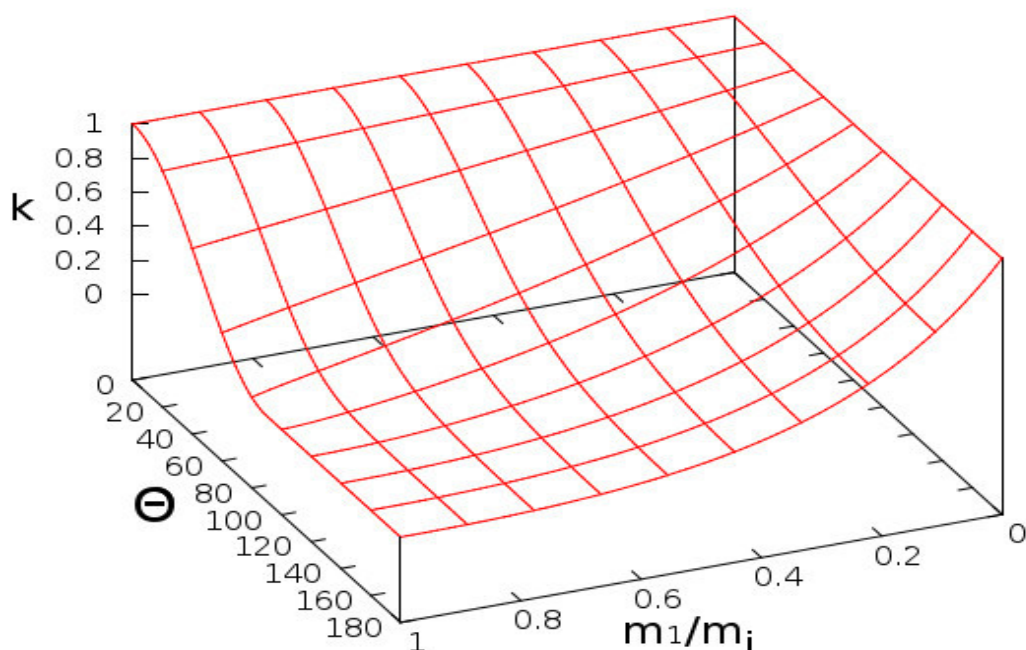


Figura 3.5: Representação gráfica da superfície de valores do fator cinemático com relação ao ângulo de espalhamento Θ , e a razão entre as massas do projétil e alvo.

3.2.2 Variação no fator cinemático

Quando o EM é levado em consideração, uma distribuição de ângulos de espalhamento é produzida, como visto na dependência da distribuição $f(\alpha; t)$ com a profundidade t . Tal variação de ângulos leva à perda de energia na colisão entre o íon e o alvo diferentes, resultado da dependência do fator cinemático com o ângulo de espalhamento, o que produz um efeito no espectro obtido.

Como visto na Subseção 2.2.3 o fator cinemático possui uma dependência com o ângulo de espalhamento Θ e com a razão entre as massas do projétil, m_1 , e do alvo, m_i . Uma representação dessa dependência é mostrada na Eq. 3.5, onde é fácil perceber que a dependência de k com o ângulo de espalhamento varia com a razão entre as massas. Mais precisamente, quanto menor a razão m_1/m_i menor é a dependência de k com Θ .

$$k\left(\frac{m_1}{m_i}, \Theta\right) = \left[\frac{\left(1 - \left(\frac{m_1}{m_i}\right)^2 \sin^2(\Theta)\right)^{1/2} + \left(\frac{m_1}{m_i}\right) \cos(\Theta)}{\left(\frac{m_1}{m_i}\right) + 1} \right]^2 \quad (3.14)$$

Por esta razão a variação no fator cinemático pôde ser desprezada nas simulações presentes neste trabalho, onde nos concentramos em simulações de medidas realizadas com feixes leves

sobre alvos pesados. Desta forma, o fator cinemático é calculado para o ângulo de espalhamento Θ referente a direção inicial do feixe e do detector, tal como ocorre nas simulações sem EM. Este procedimento reduz o tempo de simulação consideravelmente, o que se traduz em simulações com estatísticas maiores.

3.2.3 Corte nos ângulos α_i

Em cada uma das colisões do íon durante sua trajetória, uma deflexão por certo ângulo possui uma probabilidade de ocorrer relacionada à seção de choque do espalhamento em questão, como visto na Subseção 2.2.2. Como se pretende simular o efeito do EM isoladamente, adicionamos um corte nos possíveis ângulos de espalhamento ocorridos ao longo da trajetória. Este ângulo de corte é chamado $\psi(t)$ e é calculado para cada ponto de espalhamento gerado. A intenção é restringir os valores de α^i estimando qual é a variância da distribuição $f(\alpha)$ antes da geração da trajetória completa, para isso somamos a média do desvio causado pelo número médio de colisões ao longo de uma hipotética trajetória linear entre o ponto de espalhamento e a saída da amostra. Este corte é importante para excluir destas simulações grandes ângulos de espalhamento nas colisões ao longo das trajetórias, que serão simulados separadamente utilizando um algoritmo de ED desenvolvido na Seção 3.3.

A variância $\overline{\alpha^2}$ da distribuição $f(\alpha)$ é calculada no intervalo definido pelos parâmetros de impacto relevantes, $0 < b < b_{max}$. Isto é conveniente porque o parâmetro de impacto é escolhido aleatoriamente para cada colisão, a partir deste calculamos o ângulo de espalhamento correspondente. Um valor máximo, b_{max} , é escolhido arbitrariamente, pois para $b \gg 1$ o ângulo de espalhamento correspondente tende a zero e portanto tais colisões não são relevantes. A variância $\overline{\alpha^2}$ relaciona a distribuição de ângulos de espalhamento da colisão de grande ângulo, a qual direciona o íon ao detector, com as pequenas deflexões causadas pelos EMs:

$$\overline{\alpha^2} = \frac{\int_0^{b_{max}} \Theta^2(b) d\sigma}{\int d\sigma}. \quad (3.15)$$

Agora basta estimar o número de colisões que podem ocorrer em uma trajetória linear, aqui utilizamos o conceito de livre caminho médio entre colisões. O número médio de colisões fica então calculado por $\overline{\mathcal{N}}(t) = l(t)/\Lambda$, onde $l(t)$ é o comprimento da trajetória linear. A variância de ψ em um ponto de espalhamento a uma profundidade t será dada por:

$$\overline{\psi^2}(t) = \overline{\mathcal{N}}(t) \overline{\alpha^2}. \quad (3.16)$$

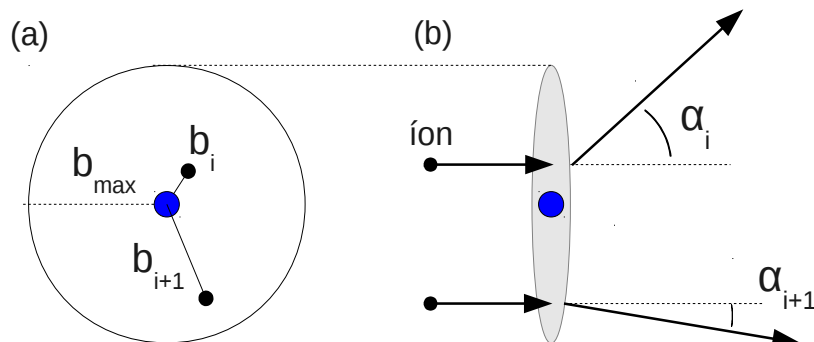


Figura 3.6: Em (a) há um esquema da escolha do parâmetro de impacto, utilizando-se de números aleatórios de distribuição uniforme em um círculo de raio b_{max} , estes b_i são então relacionados com seus relativos ângulos de espalhamento (b), causando cada uma das pequenas deflexões que formam o EM.

3.2.4 Deflexões causadas pelo EM

A cada deslocamento Λ que o íon percorrer dentro do material, uma nova colisão de EM em média ocorrerá, esta colisão terá um parâmetro de impacto b_i e um ângulo de espalhamento α_i . O parâmetro de impacto máximo b_{max} é relacionado com Λ e a densidade do material N no ponto de deflexão por:

$$\pi b_{max}^2 N \Lambda = 1, \quad (3.17)$$

isto porque em média uma colisão dentro do volume $\pi b^2 \Lambda$ ocorrerá, consistente com o conceito de livre caminho médio. Portanto um parâmetro de impacto pode ser obtido sorteando-se uniformemente um ponto dentro do círculo de raio b_{max} . O ângulo de espalhamento para a i -ésima deflexão é então obtido pela equação da órbita, que relaciona o parâmetro de impacto b_i com o ângulo de deflexão α_i .

3.2.5 Simulação dos EM por Monte Carlo

O procedimento de integração da perda de energia nos caminhos de entrada e saída utilizado nas simulações de EM é descrito a seguir. O algoritmo consiste em escolher um ponto de espalhamento aleatório no material, e a partir dele passo a passo construir a trajetória, que é constituída de uma sequência de pequenas deflexões também aleatórias, percorrida pelo íon.

Para cada íon espalhado no material os seguintes passos são conduzidos:

1. Um ponto aleatório na amostra é escolhido, para isso um conjunto (x_i, y_i, z_i) é sorteado dentro da matriz. Isto envolve a escolha, também aleatória, de um elemento específico El_i do composto Cp_i no qual o íon espalhou;
2. O fator cinemático para uma colisão em El_i é calculado, para isso utiliza-se o ângulo de espalhamento retirado da diferença do ângulo entre a direção do feixe e do detector, aqui despreza-se a influência da variação no ângulo produzida pelo EM;
3. Supondo-se uma trajetória linear de entrada e saída do íon, a variância média $\overline{\psi_i^2}$ na direção do íon após este atravessar o material é calculado;
4. As trajetórias de entrada e saída do íon são construídas até a superfície do material, iterando-se os seguintes passos:
 - Partindo-se de (x_t, y_t, z_t) o íon percorre um comprimento retilíneo Λ ;
 - A perda de energia $\Lambda \left[\frac{dE}{dx}(E_i) \right]_{Cp_t}$ e o *stragglings* $\Lambda \left[\frac{dW^2}{dx}(E_i) \right]_{Cp_t}$ são somados em ΔE e ΔW^2 respectivamente;
 - Uma deflexão na direção do íon é produzida, isso se dá sorteando-se um dos elemento El_t presentes no composto Cp_t do local da deflexão;
 - Considerando-se o limite dado por b_{max, Cp_t} , sorteia-se um parâmetro de impacto b_t ;
 - O ângulo de espalhamento relacionado α_t é comparado com o desvio total médio devido aos EM $\overline{\psi_i}$, caso seja maior a deflexão é desprezada e outro b_t é sorteado;
 - A direção do íon é atualizada, levando-se em conta a recém deflexão calculada;
5. Desta forma adquirimos ΔE_{in} , ΔE_{out} , ΔW_{in}^2 , ΔW_{out}^2 , que descrevem a perda de energia total devido ao percurso e colisões do íon;
6. A contribuição deste evento ao histograma é calculada por:

$$\begin{aligned}
 H(E, \Theta) &= x_{El_i} \sigma(E_1, \Theta) f(E - E_{out}, \Delta W_{in}^2 + \Delta W_{out}^2) F^+(E), \\
 E_1 &= E_0 - \Delta E_{in}, \\
 E_{out} &= k_{El_i}(\Theta) E_1 - \Delta E_{out},
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

onde x_{El_i} é a fração atômica de El_i presente no composto Cp_i , $\sigma(E_1, \Theta)$ é a seção de choque de espalhamento, $f(E - E_{out}, \Delta W_{in}^2 + \Delta W_{out}^2)$ é a distribuição de energia em torno de E_{out} devido ao *stragglings* e $F^+(E)$ é a fração dos íons que não são neutralizados.

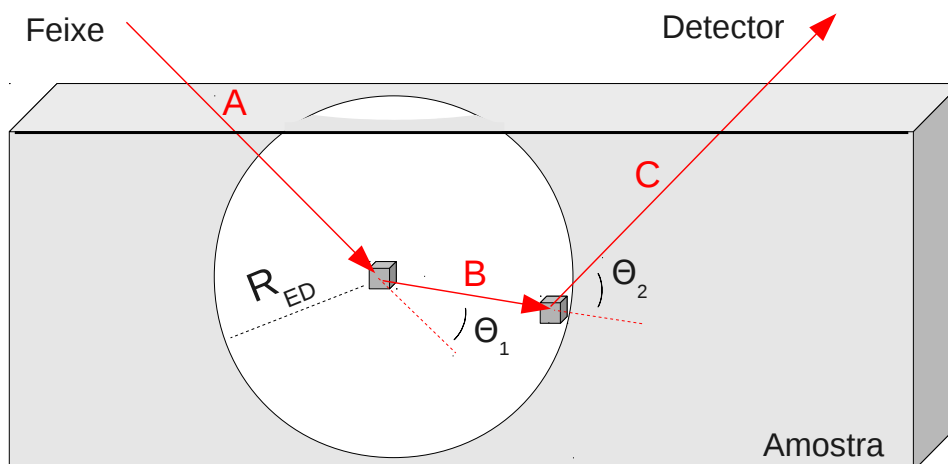


Figura 3.7: Esquema da divisão em três trajetórias A, B e C utilizadas para descrever EDs, onde R_{ED} é o raio da esfera dentro da qual o segundo espalhamento é aleatoriamente escolhido. O íon incidente interage com dois átomos-alvo na amostra, sofrendo espalhamentos com ângulos Θ_1 e Θ_2 , antes de alcançar o detector.

O histograma final $H(E, \Theta)$, resultado da soma da contribuição de cada íon, é o espectro 2D de MEIS simulado.

3.3 Implementação do ED

Complementarmente ao estudo dos efeitos de EM, conduziu-se uma modelagem e implementação de efeitos de ED em simulações de espectros de MEIS. Um evento de ED consiste em duas colisões com ângulos grandes subsequentes entre o íon incidente e átomos do alvo. Diferentemente das pequenas deflexões ocorridas nas simulações dos EM, neste caso os ângulos de espalhamento em cada uma das colisões não podem ser desprezados nos cálculos de fator cinemático e seção de choque.

Implementou-se no *software* PowerMEIS um modo de simulação que gera um espectro de ED, isto é, um espectro produzido apenas por eventos nos quais o íon sofre duas colisões de altos ângulos. Portanto, é necessário somar-se este espectro de ED com o espectro de espalhamento único, produzindo-se desta forma o espectro total do sistema estudado. O problema da soma entre estes espectros é abordado na Subseção 3.3.4.

3.3.1 Modelo de ED

Para simulações de ED a escolha aleatória de um segundo ponto de espalhamento é necessária. Para tal, constrói-se uma esfera de raio R_{ED} em torno do ponto da primeira colisão, assim definindo a distância máxima entre as duas colisões. Como o íon percorrerá, no mínimo, a distância entre as duas colisões antes de alcançar o detector, deve-se escolher um valor de R_{ED} grande o suficiente para que eventos com colisões tão distantes não contribuam na região do espectro analisada. Em simulações de ED, os caminhos percorridos pelo íon da superfície até a primeira colisão (A), entre as colisões (B) e da segunda colisão à superfície (C) são retilíneos.

A cada colisão aplica-se o fator cinemático dado pela Eq. 2.15, considerando-se o ângulo de espalhamento correspondente. A seção de choque de espalhamento é também calculada iterativamente nas colisões, aplica-se a Eq. 2.11 considerando-se a perda de energia ocorrida até o ponto de espalhamento. A perda de energia e *straggling* são adquiridas durante todo o caminho percorrido, de forma análoga à utilizada em simulações com apenas uma colisão.

3.3.2 Probabilidade de não-colisão

Os íons somente percorrerão trajetórias lineares, como as supostas neste trabalho, se não sofrerem outras deflexões entre as colisões definidas pelo algoritmo de MC. Esta condição pode ser entendida como a probabilidade de não-colisão de um íon após um deslocamento no material, e é a medida da fração de íons que cumpre essa condição. Primeiramente a seção de choque referente a colisões acima de um certo ângulo de corte θ_C é definida:

$$\sigma_{NC} = \int_{\theta_C}^{\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega, \quad (3.19)$$

onde $d\Omega$ é a diferencial de ângulo sólido e $d\sigma/d\Omega$ é a seção de choque de espalhamento diferencial por ângulo sólido. O ângulo de corte restringe a região de integração da seção de choque de não-colisão, e regula o quão importante colisões com baixo ângulo de espalhamento são nas simulações.

A probabilidade de não-colisão P_{NC} é calculada para cada segmento i de trajetória de comprimento l_i percorrido pelo íon, então estas probabilidades são multiplicadas, conforme Eq. 3.20. O peso dado a cada evento durante a integração do histograma $H(\Theta, E)$ é alterado por este valor, expressando a probabilidade de um íon percorrer a trajetória considerada.

$$P_{NC} = \prod_i \exp(-\sigma_{NC} N_i l_i). \quad (3.20)$$

Um ângulo de corte próximo a Θ significa que se está desconsiderando colisões com ângulos menores durante o percurso dentro do material, o que restringe o espectro total ao de EU. Conforme o ângulo de corte se torna menor que Θ , um maior número de colisões se torna mais provável, pois uma sequência de colisões com menor ângulo de espalhamento pode produzir aquele mesmo ângulo Θ observado experimentalmente. O resultado é a necessidade da consideração de um maior número de processos de espalhamento, em regiões onde os EPs se tornam importantes para a produção do espectro. Caso o ângulo de corte tenha um valor da ordem dos ângulos observados nas deflexões de EM, se poderia descrever até mesmo estes através deste formalismo. A dificuldade neste caso seria a complexidade do algoritmo, pois espectros diferentes referentes a cada um dos processos teriam de ser produzidos, procedimento que consumiria muito poder computacional.

3.3.3 Simulação de ED por Monte Carlo

O processo de integração da perda de energia nos segmentos A, B e C é descrito a seguir. O algoritmo consiste na escolha aleatória de dois pontos de espalhamentos, e a partir destes pontos na construção de trajetórias retilíneas para a obtenção da perda de energia e *straggling* correspondentes.

Para cada íon espalhado no material os seguintes passos são conduzidos:

1. Um ponto aleatório na amostra é escolhido, para isso um conjunto (x_1, y_1, z_1) é sorteado dentro da matriz. Isto envolve a escolha, também aleatória, de um elemento específico El_1 do composto Cp_1 no qual o íon espalhou;
2. Um segundo ponto aleatório é escolhido conforme uma distribuição uniforme dentro da esfera de raio R_{ED} centrada no primeiro ponto de espalhamento. Adquire-se também o elemento El_2 do composto Cp_2 no qual o íon colidiu;
3. Os vetores para as três trajetórias são construídos. Os ângulos de espalhamento Θ_1 e Θ_2 , referentes à 1ª e 2ª colisão, respectivamente, são calculados;
4. Os fatores cinemáticos k_{El_1} e k_{El_2} são calculado para a 1ª e 2ª colisão, respectivamente;
5. As trajetórias A, B e C do íon são construídas até a superfície do material, iterando-se os seguintes passos:
 - Partindo-se de (x_t, y_t, z_t) o íon percorre um comprimento retilíneo Λ ;

- A perda de energia $\Lambda \left[\frac{dE}{dx}(E_i) \right]_{Cp_i}$ e o *stragglings* $\Lambda \left[\frac{dW^2}{dx}(E_i) \right]_{Cp_i}$ são somados em ΔE e ΔW^2 respectivamente;
6. Desta forma adquirimos $\Delta E_A, \Delta E_B, \Delta E_C, \Delta W_A^2, \Delta W_B^2$ e ΔW_C^2 , que juntos descrevem a perda de energia total devido ao percurso e colisões do íon;
 7. A contribuição deste evento ao histograma é calculada por:

$$\begin{aligned}
 H_2(E, \Theta) &= x_{El_1} x_{El_2} \sigma(E_1, \Theta_1) \sigma(E_2, \Theta_2) \\
 &\quad f(E - E_{out}, \Delta W_A^2 + \Delta W_B^2 + \Delta W_C^2) F^+(E) P_{NC}, \\
 E_1^1 &= E_0 - \Delta E_A, \\
 E_1^2 &= k_{El_1}(\Theta) E_1^1 - \Delta E_B, \\
 E_{out} &= k_{El_2}(\Theta) E_1^2 - \Delta E_C,
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

onde x_{El_i} é a fração atômica de El_i presente no composto Cp_i , referente a cada colisão. As seções de choque de espalhamento são dadas por $\sigma(E_1^1, \Theta_1)$ e $\sigma(E_1^2, \Theta_2)$, onde E_1^1 e E_1^2 são as energias logo antes da 1ª e 2ª colisão, respectivamente. Já $f(E - E_{out}, \Delta W_A^2 + \Delta W_B^2 + \Delta W_C^2)$ é a distribuição de energia em torno de E_{out} devido ao *stragglings* e $F^+(E)$ é a fração dos íons que não são neutralizados.

O histograma obtido $H_2(E, \Theta)$, resultado da soma da contribuição de cada íon, produz um espectro 2D de MEIS de EDs.

3.3.4 Produção do espectro total

Pode-se pensar no espectro total de simulações de MEIS como a soma de uma série de termos aproximativos, onde o ângulo de corte regula a importância dos fatores. Cada termo da série corresponde ao número de colisões que o íon sofre antes de ser detectado, vide Eq. 3.22. O termo mais importante é a porção do espectro produzido por uma única colisão, conectado por trajetórias retilíneas. O segundo termo desta soma são as colisões duplas, onde o íon colide duas vezes antes de ser direcionado ao detector. Os termos de alta ordem desta série possuem cada vez menos importância, devido à seção de choque de espalhamento de cada colisão ser multiplicada na contribuição deste evento ao $H(\Theta, E)$.

$$H(\Theta, E) = H_1(\Theta, E) + H_2(\Theta, E) + H_3(\Theta, E) + \dots \tag{3.22}$$

Podemos identificar os termos desta série produzidos pelas simulações de EM como sendo o conjunto de contribuições de alta ordem. Assim, simulações de EU produzem o termo $H_1(\Theta, E)$,

simulações de ED o termo $H_2(\Theta, E)$ e simulações de EM a soma de termos $H_i(\Theta, E) + H_{i+1}(\Theta, E) + H_{i+2}(\Theta, E) + \dots$, onde o número mínimo de colisões i pode ser medido aumentando-se o valor de Λ iterativamente até que haja um desvio nos espectros obtidos. Uma análise do impacto do livre caminho médio nos espectros de MEIS obtidos pelas simulações de EM é apresentada na Seção 4.1.

4 Resultados

Neste capítulo os resultados de simulações de EM em simulações de MEIS são discutidos. Para testar a importância de diversos parâmetros nos efeitos dos EM nos espectros simulados, sistemas teóricos de filmes enterrados foram estudados. A aplicação das simulações em análises de espectros experimentais de MEIS é conduzida para um sistema de NPs de Pb enterradas na interface de Si/SiO₂, e uma forte contribuição de ED é simulada em um filme fino de Pt sobre substrato de Si.

4.1 Efeitos de EM em simulações de espectros de MEIS

Nesta seção o impacto dos diversos parâmetros que influenciam o efeito do EM nos espectros simulados é estudado. Estes testes em amostras teóricas servirão de base para a simulação de NPs enterradas, revelando como podemos acelerar o processo de integração e melhorar a qualidade dos ajustes com os dados experimentais.

4.1.1 Parâmetros de simulação e geometria

As simulações foram todas realizadas com incidência normal à superfície com feixes de He⁺ de 100 keV sobre amostras constituídas de um filme de Au de 5 nm sobre um substrato de Si, recoberto por outro filme de Si, este chamado de superficial. Os filmes superficiais de Si utilizados possuem espessuras entre 5-30 nm, e têm como objetivo produzir EM nos íons espalhados no filme de Au, assim pode-se verificar no pico isolado de Au o efeito produzido pelas deflexões no filme de Si. As simulações foram realizadas utilizando-se uma resolução experimental de 500 eV, e valores de Λ entre 10 - 100 Å.

A influência do livre caminho médio

O livre caminho médio, como visto na Subseção 3.3.3, discretiza a amostra no que concerne o processo de geração de deflexões sobre o íon. Não é esperado que este parâmetro tenha um

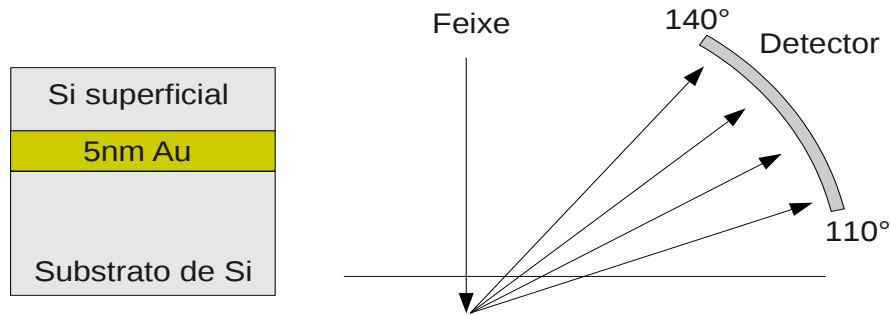


Figura 4.1: Esquema das amostras usadas nas simulações, à esquerda, e da geometria dos espalhamentos, mostrado à direita.

impacto profundo nos espectros, pois o peso de Λ é utilizado na escolha aleatória do parâmetro de impacto, visto na Eq. 3.17. Assim, o desvio angular médio produzido por cada deflexão, relacionado com o parâmetro de impacto máximo b_{max} permitido, é correlacionado com o número de deflexões médio que o íon poderá receber em sua trajetória, este sendo inversamente proporcional a Λ .

A Fig. 4.2 mostra espectros simulados com diferentes valores de Λ , com detalhe na cauda de baixa energia do pico de Au. As amostras são filmes de 20 nm de Si, medidas com ângulo de espalhamento de 120° . Pode-se notar o efeito dos EM aumentando conforme o valor do livre caminho médio diminui, e a convergência ocorre rapidamente. Para valores de Λ abaixo de 10 \AA obtemos espectros iguais dentro da resolução utilizada na simulação.

O livre caminho médio possui também grande influência prática nas simulações, já que é diretamente proporcional ao tempo de computação necessário para produzir os espectros. Isso se torna especialmente importante ao tratarmos com amostras complexas que envolvem diversas matrizes, cada uma com tipicamente 100 milhões de componentes utilizados para descrever os pequenos blocos que compõem as NPs, onde simulações de EM podem demandar alguns dias de computação.

O ângulo de espalhamento

Para a comparação do efeito do EM em diferentes ângulos, utilizamos a geometria mostrada na Fig. 4.1, onde o feixe incide com direção normal à superfície da amostra com ângulos de espalhamento dos íons entre $105 - 140^\circ$, e a amostra utilizada possui filme de 20 nm de espessura de Si superficial. As simulações foram realizadas com um Λ de 10 \AA , que como já

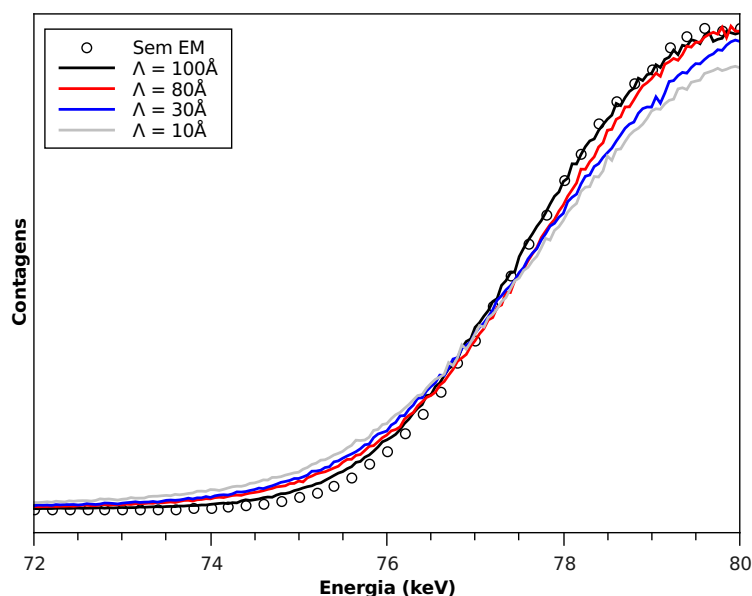


Figura 4.2: Espectros simulados com EM de íons de He^+ com energia de 100 keV incidindo sobre 20 nm Si/5 nm Au, com detalhe na cauda do pico de Au. Mostra-se a convergência do efeito do EM em função de Λ : simulações com valores abaixo de 10 Å não apresentam mudança significativa.

visto na Subseção 4.1.1 é pequeno o bastante para a espessura do filme de Si utilizado.

O ângulo de saída do íon apresenta uma influência muito forte na forma do pico do Au e diferencia as simulações com EM, devido a um forte alargamento do sinal. Pode-se ver na Fig. 4.3 que a cauda do pico de Au se distorce ao diminuirmos o ângulo de espalhamento, pois assim a saída dos íons passa a ser mais rasante. Isto produz dois efeitos: o primeiro é o aumento do caminho percorrido pelos íons dentro da amostra, o que por sua vez aumenta o número de deflexões realizadas pelo íon; o segundo é uma maior assimetria na superfície da amostra durante a simulação, pois mesmo pequenas deflexões podem direcionar os íons para fora da amostra no caminho de saída dos íons. O aumento de caminho percorrido gera a cauda alongada em baixas energias no pico de Au, já a saída precoce do íon devido a uma deflexão produz a cauda em altas energias, e assim, desloca o centro do pico para a direita nos espectros da Fig. 4.3.

4.1.2 Dependência na composição das amostras

O efeito da composição da amostra foi estudado, com foco na espessura da camada de Si superficial. Para todos os casos, um feixe de He^+ de 100 keV com incidência normal à superfície da amostra foi utilizado, o detector é posicionado a um ângulo de espalhamento de 120° .

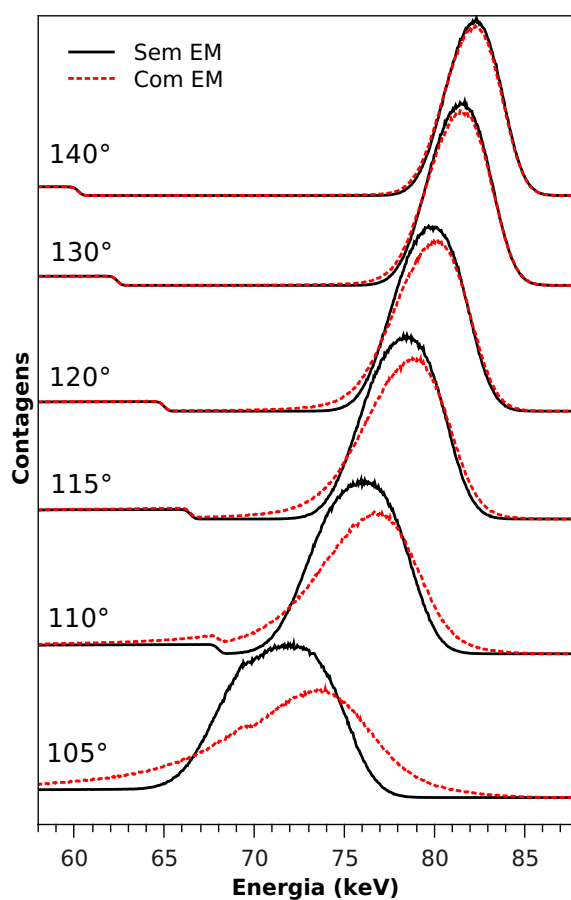


Figura 4.3: Comparação de espectros simulados com e sem EM da amostra de Si/Au. Simulações com diferentes ângulos de espalhamento, como indicados na figura, indicam a forte correlação entre o efeito do EM e a geometria utilizada.

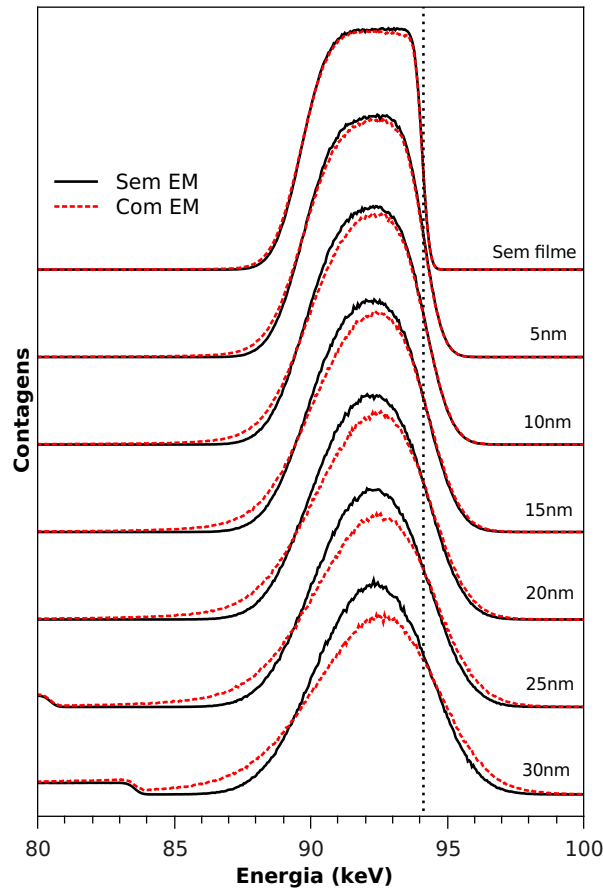


Figura 4.4: Comparação de espectros simulados com e sem EM para amostras com espessura da camada de Si variável sobre o filme de Au, como descrito na figura. Os espectros com espessuras de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 nm de Si foram deslocados em energia para estarem na mesma região do espectro da amostra sem filme.

Profundidade de penetração do íon

Simulações para amostras com variadas espessuras do filme superficial de Si são aqui comparadas. O efeito de deslocamento lateral dos íons cresce rapidamente para profundidades maiores de penetração, como fica evidenciado na Fig. 3.2 c) resultado das somas descritas na Eq. 3.5.

Pode-se ver na Fig. 4.4 o efeito cumulativo no pico do Au devido ao aumento da espessura do Si superficial. Para melhor visualização os picos de Au foram deslocados em energia, de forma a estarem na mesma região do espectro, utilizando para isso a perda de energia média no caminho de entrada $\left(\frac{dE}{dx}(E_0)\right)_{Si \cos \theta_1} \frac{t}{\cos \theta_1}$ e saída $\left(\frac{dE}{dx}(E_0)\right)_{Si \cos \theta_2} \frac{t}{\cos \theta_2}$ dos íons na camada superficial de espessura t de Si.

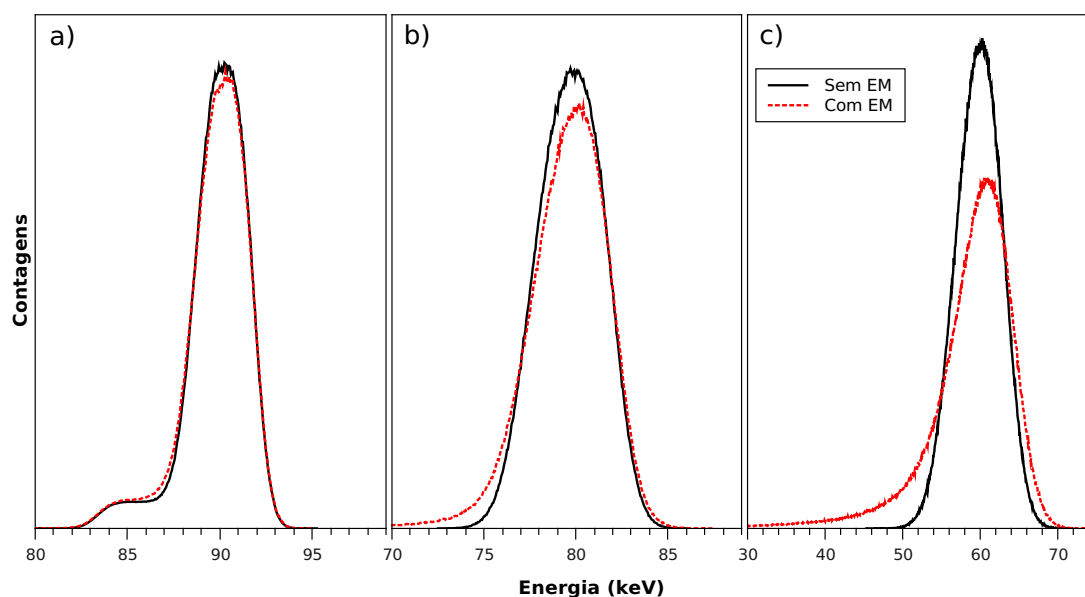


Figura 4.5: Espectros de feixes de a) H^+ , b) He^+ e c) N^+ com 100 keV de energia incidentes na amostra de 20 nm Si/5 nm Au.

4.1.3 Influência de variação no tipo do feixe de íons

Feixes de íons com diferentes energias, massas e números atômicos produzem graus diferentes de EM, isto devido a variações no fator cinemático, seção de choque de espalhamento e perda de energia para estes íons. As simulações foram feitas admitindo-se incidência dos íons normal à superfície com um ângulo de espalhamento de 120° , um livre caminho médio dos íons de 10 Å, e um filme superficial de Si de 20 nm.

Feixes de H^+ e N^+

Por conta da relação com a seção de choque de espalhamento, um feixe de maior número atômico, como é o caso do N^+ , apresenta mais efeito de EM. Na Fig. 4.5 apresenta-se simulações da interação de feixes com 100 keV de H^+ , He^+ e N^+ .

Deve-se lembrar que os efeitos de neutralização se tornam muito importantes para íons com maior número de elétrons, como é o caso do N^+ .

4.2 EM em NPs de Pb enterradas

Nesta seção, simulações de EM para caracterização de um sistema planar de NPs de Pb enterradas em uma matriz de SiO_2/Si são apresentadas. O sistema já foi previamente estudado utilizando-se medidas de MEIS e de TEM, porém a análise de MEIS desconsiderou os efeitos

de EM nas simulações [5]. A associação desta técnica com o MEIS possibilitou uma descrição complexa das NPs, demonstrando a importância do uso de diferentes técnicas na análise de NPs.

4.2.1 Procedimentos experimentais

Os procedimentos experimentais aqui descritos já haviam sido realizados quando do início deste trabalho. Os dados aqui apresentados possuem vital importância como um teste experimental da implementação do EM nas simulações, já que estes mostram fortes efeitos de EM, e como simulações com EM de espectros de MEIS podem melhorar a análise de sistemas de interesse tecnológico.

Implantação iônica

No sistema estudado, as NPs de Pb estão localizadas na interface SiO₂/Si [50] e foram sintetizadas através de implantação de íons de Pb⁺ com fluências de $5,0 \times 10^{15}$ átomos de Pb/cm² em filmes de SiO₂ de 200 nm de espessura, crescidos termicamente sobre um substrato de Si (001). Os íons de Pb⁺ foram acelerados a uma energia de 300 keV, de modo a obter-se o pico de distribuição da concentração de Pb no centro do filme a aproximadamente 100 nm de profundidade [51]. As implantações foram realizadas usando o acelerador eletrostático de 500 keV do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

Tratamentos térmicos

Depois da implantação, as amostras foram submetidas a dois tratamentos térmicos de modo a obter-se a formação de NPs de Pb exclusivamente na interface SiO₂/Si [52]. Estes dois tratamentos consistem em:

1. Um primeiro, chamado de envelhecimento, onde se submete a amostra a temperatura de 200°C durante 100 horas em ar;
2. Um segundo a temperatura de 1100°C durante 1 hora em ambiente de alto vácuo.

Desbaste químico

Para reduzir efeitos indesejáveis como o alargamento da distribuição de perda de energia (*straggling*) e EM, o filme de SiO₂ foi parcialmente removido por desbaste químico utilizando-

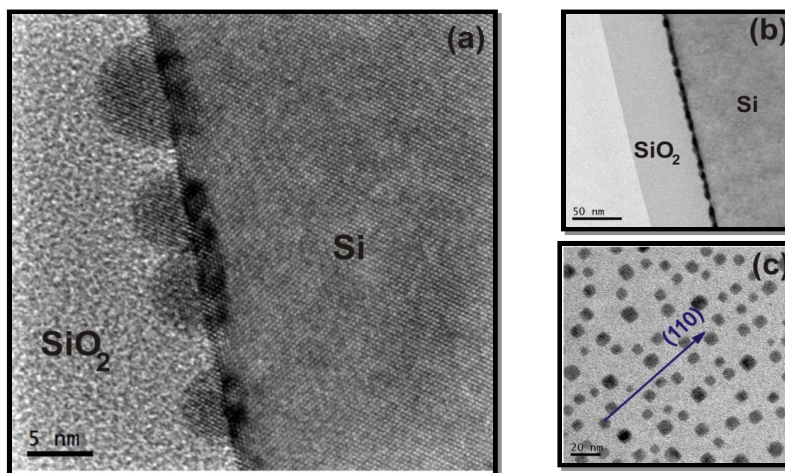


Figura 4.6: (a) Imagem de alta resolução de TEM de uma amostra com o Si orientado na direção [110] onde apresenta-se uma visão em secção transversal de NPs parcialmente dentro da matriz de Si; (b) Imagem do tipo campo claro onde fica evidente que as NPs estão exclusivamente na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$. Nesta imagem a espessura de óxido foi reduzida por desbaste químico a uma espessura de 61 nm; (c) Imagem de TEM de vista planar próximo do eixo de zona (001), onde observa-se as NPs apresentando-se como quadrados com um alinhamento preferencial paralelo aos planos (010) do Si da matriz. [5]

se uma solução de ácido fluorídrico a temperatura ambiente [53]. Foram analisadas duas amostras submetidas a diferentes tempos de desbaste de modo a obter-se espessuras de 44 e 61 nm do filme, conforme as medidas de TEM revelaram.

Observações por TEM

A posição, a cristalinidade e a composição das NPs foram analisadas [5] por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) utilizando uma tensão de 200 keV, em amostras preparadas para serem examinadas em vistas de secção transversal e em vista planar. Imagens de TEM das NPs podem ser vistas na Fig. 4.6, e mostram a forma apresentada pelas NPs.

Experimentos de MEIS

As medidas de MEIS foram realizadas no acelerador eletrostático de 500 kV do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, utilizando-se íons de He^+ com energias de 100 keV. As amostras foram posicionadas em um goniômetro de modo a incidência do feixe ser normal com relação à superfície da amostra, dentro de uma câmara à pressão abaixo de 10^{-7} mbar. A corrente típica a qual as amostras foram expostas foi de 15 nA. Os íons retroespalhados de He^+

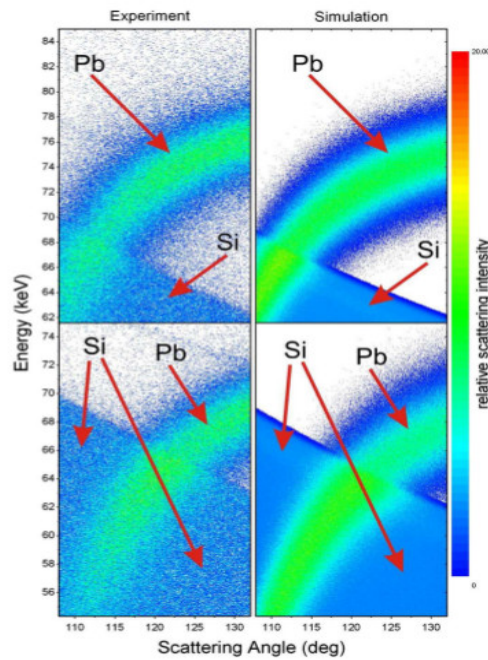


Figura 4.7: Espectros bidimensionais de MEIS da amostra com filme mais fino (acima) e da amostra com filme mais grosso (abaixo).

foram detectados usando um analisador eletrostático toroidal, posicionado a 120° com relação ao feixe de íons incidente. A abertura angular detectada de 24° cobre ângulos de espalhamento entre $108 - 132^\circ$ divididos em canais de $0,08^\circ$ de largura. A resolução total do sistema é de $\Delta E/E = 3 \times 10^{-3}$, e este foi extensivamente descrito no Seção 2.1.

4.2.2 Simulações dos espectros de MEIS

A Fig. 4.6 (a) mostra uma imagem em secção transversal de alta resolução de TEM, onde se pode observar que as NPs estão parcialmente embebidas na região do substrato de Si e parcialmente na região do SiO_2 . Estas apresentam uma geometria que pode ser modelada como descrito na Fig. 4.8, como uma forma semi-esférica da região do SiO_2 e uma pirâmide invertida truncada na região do substrato de Si. Por simplicidade, esta geometria será referida como *pyramidal frustum* (PF) (sigla do inglês, tronco piramidal). Imagens de alta resolução de TEM sugerem que estas partículas são monocristalinas, o que corrobora o alinhamento de suas bases piramidais observado em imagens de TEM em vista planar, como é mostrado na Fig. 4.6 (c) [50]. Pode-se observar ainda, em conjunto com a Fig. 4.6 (b), que trata-se de fato de um arranjo bidimensional com densidade areal observada de $\rho_A = 3,75 \times 10^{11}$ NPs/cm².

As imagens de TEM sugerem uma distribuição de tamanho das NPs relativamente larga, isto é, com um desvio padrão relativamente grande. Porém, diferentemente de casos onde NPs

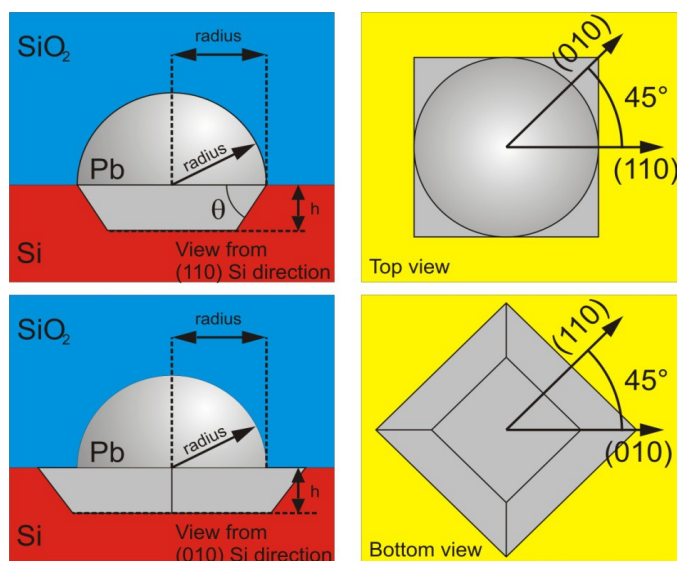


Figura 4.8: O modelo de forma geométrica utilizado é descrito por 3 parâmetros, o raio, o ângulo θ e a profundidade h . A anisotropia observada em TEM é levada em consideração neste modelo.

estão expostas na superfície [42], não observa-se nenhum efeito da distribuição de tamanhos nas simulações dos espectros de MEIS para tal característica estrutural. Isto ocorre devido a um alto *stragglng* correspondente ao caminho percorrido pelos íons no filme de SiO_2 , assim nas simulações realizadas consideram-se sistemas de NPs sem dispersão de tamanhos.

Devido à falta de sensibilidade à forma geométrica, as NPs foram modeladas com forma de PF e o foco das simulações é dado então ao volume das NPs (completamente descrito pelo valor do raio destas, como mostrado na Fig. 4.8). Para tal, simulações de NPs de Pb com valores de raios distintos foram feitas com e sem a adição dos efeitos de EM. Os sistemas bidimensionais de NPs foram gerados de maneira a todos possuírem uma mesma densidade de $\rho_A = 3,5 \times 10^{11}$ NPs/cm², valor com o qual as simulações geraram um melhor ajuste.

As simulações e comparações foram realizadas utilizando-se o conjunto de dados referente à amostra com o filme superficial de Si com 44 nm de espessura. As medidas de MEIS da amostra com o filme mais espesso não foram utilizadas devido a diferente posição do pico de Si no espectro, como mostrado na Fig. 4.7. A dificuldade de análise se deve à sobreposição do pico do filme superficial de Si com o pico de Pb e a um aumento do *stragglng* visto nos picos de Pb nas medidas de MEIS da amostra com o filme mais espesso.

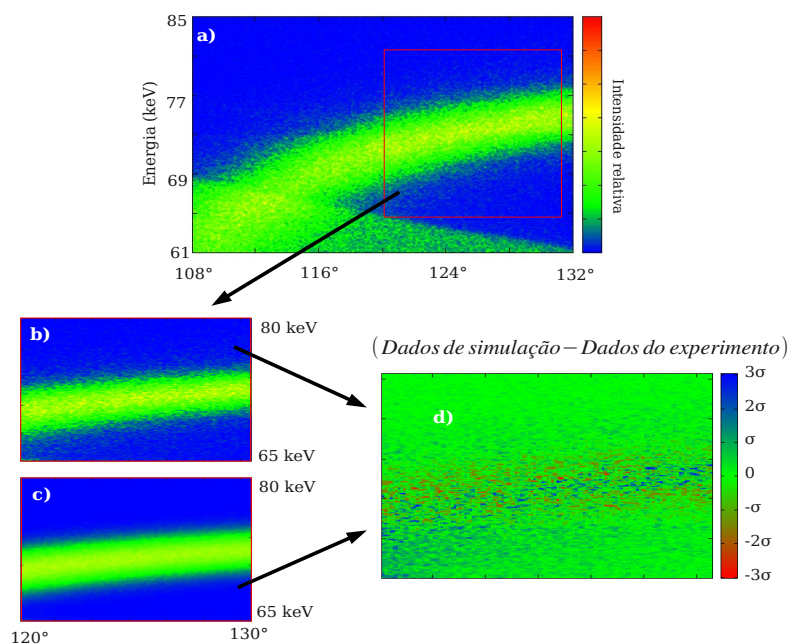


Figura 4.9: Espectros de MEIS de a) dados experimentais e da janela selecionada onde um ajuste 2D foi efetuado, entre b) os dados experimentais e c) os dados das simulações, através da minimização do coeficiente χ^2 . Em d) a diferença depois do ajuste é mostrada em relação ao desvio padrão dos dados.

4.2.3 Resultados e discussão

Simulações de espectros de MEIS do sistema com 44 nm de espessura de SiO_2 foram realizadas para NPs com valores de raio entre 2,5 - 5,5 nm, de forma a comparar-se os resultados com e sem efeitos de EM.

Os dados obtidos foram então comparados com o espectro experimental através da minimização do valor de χ_{red}^2 em uma janela definida entre 120 - 130° e entre 65 - 80 keV, como mostrado no esquema da Fig. 4.9. Porém, a discretização em ângulo e energia é diferente para espectros experimentais e simulados, portanto, o valor de cada ponto $H^{sim}(a,b)$ é interpolado linearmente utilizando-se os pontos adjacentes $H^{sim}(i,j)$, $H^{sim}(i+1,j)$, $H^{sim}(i,j+1)$ e $H^{sim}(i+1,j+1)$. Estes pontos (i,j) estão presentes no espectro simulado, permitindo a comparação de $H^{exp}(a,b)$ com seu correspondente ponto simulado, $H^{sim}(a,b)$. O procedimento de interpolação e comparação através do uso do método de χ_{red}^2 é melhor discutido no Apêndice C.

Como pode-se observar na Fig. 4.10, conforme o ângulo de espalhamento torna-se mais rasante o pico de Pb se desloca sobre o pico de Si, devido à variação no fator cinemático, mas além disso, uma deformação na cauda de baixa energia do pico de Pb se torna mais pronunciada.

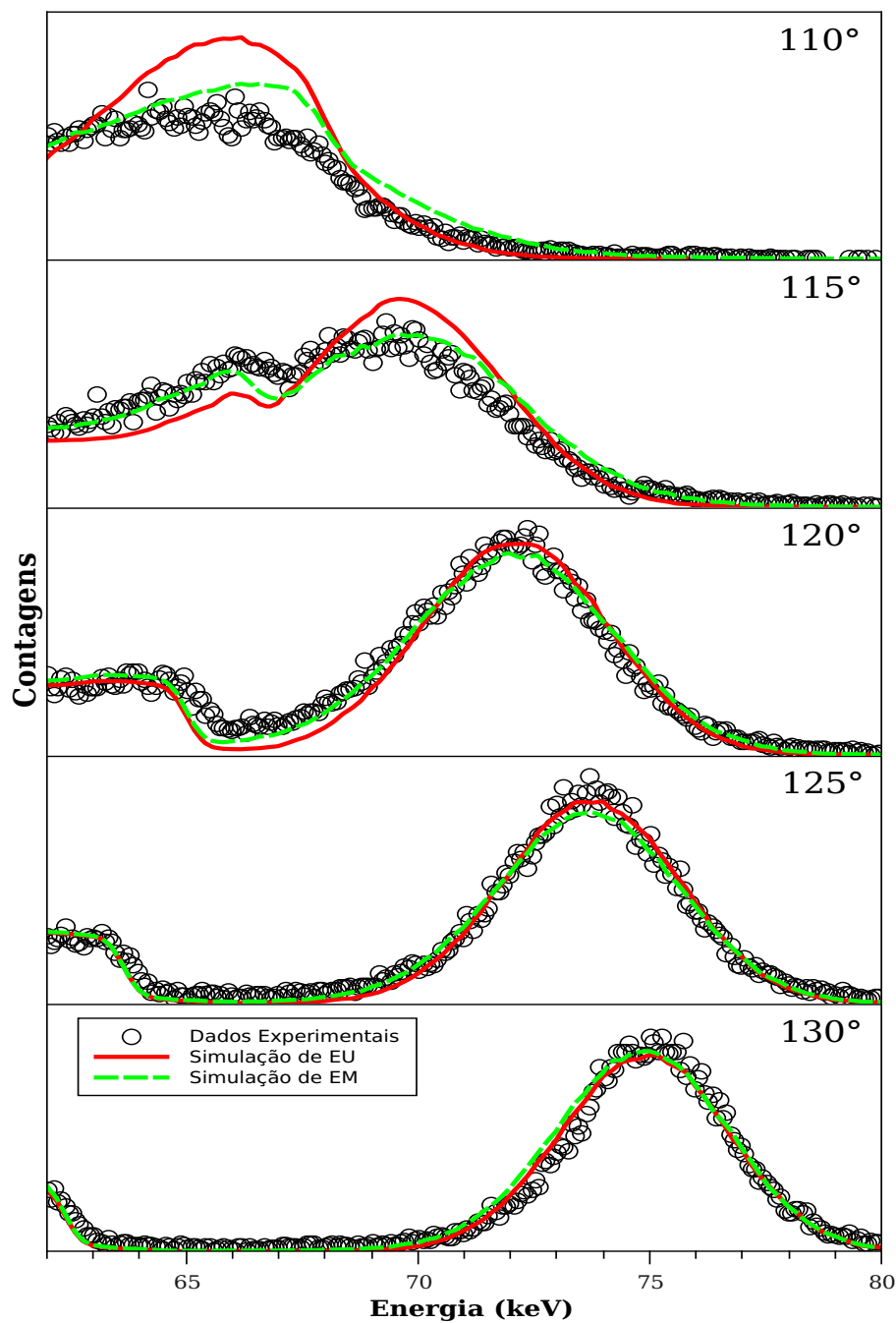


Figura 4.10: Comparação entre os espectros das NPs de Pb simulados com e sem EM. É claro o aumento do efeito de distorção do EM para ângulos de espalhamento menores, e nos casos de 110° e 115° vemos a sobreposição do pico do Pb sobre o Si .

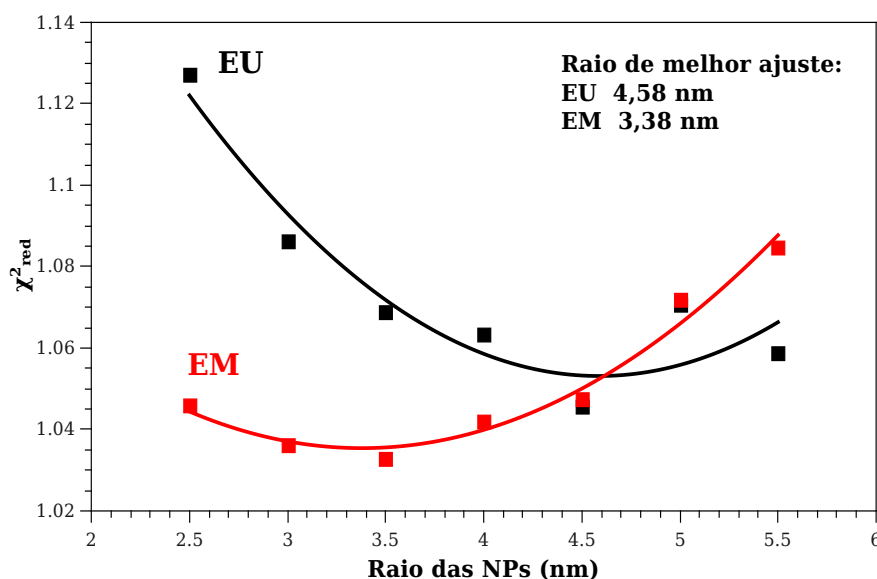


Figura 4.11: Comparação dos valores de χ^2_{red} calculados para um conjunto de simulações com e sem EM, para diversos valores de raio das NPs de Pb. O efeito de alargamento para baixas energias desloca o mínimo para raios menores, e apresenta um melhor ajuste, representado pelo vale mais profundo.

As simulações com EM, como esperado pelo estudo teórico já exposto, se ajustam melhor aos pontos experimentais nestas regiões e não diferem das simulações de EU para grandes ângulos de espalhamento.

Os valores de χ^2_{red} da comparação das simulações com o resultado experimental, que mostra a relação de um parâmetro da simulação, aqui sendo o raio das NPs de Pb, com o ajuste aos pontos experimentais foram calculados. Com estes dados pode-se construir um gráfico como o da Fig. 4.11, onde para ambos os casos observa-se um comportamento parabólico dos valores de χ^2_{red} e a existência de um mínimo local na região do espaço de parâmetros estudado. Nesta comparação podemos observar que as simulações com EM produzem um melhor ajuste em todos os casos quando comparados com as simulações sem EM, isso provavelmente é decorrente da distribuição não gaussiana observada no pico de Pb, devido aos EM sofridos pelo íon durante o caminho de entrada e saída como já discutido anteriormente.

As simulações realizadas sem EM indicam um melhor ajuste para valores de raio das NPs em torno de 4,5 nm. Porém, devido ao alargamento causado pelos efeitos de EM, as simulações realizadas com efeitos de EM indicam um tamanho ideal menor para as NPs, apresentando valores de raio em torno de 3,5 nm. Isto indica que análises de espectros de MEIS utilizando simulações onde os efeitos de EM são levados em consideração podem levar inferências sobre as amostras diferentes das tipicamente obtidas utilizando simulações de EU, como nos casos de NPs enterradas onde o tamanho estimado das estruturas se altera devido aos efeitos de EM.

4.3 ED em filme de Pt/Si

Medidas de MEIS de amostras constituídas por um filme de Pt com 12 nm de espessura sobre substrato de Si mostraram um forte desvio quando comparados com resultados de simulações de EU e EM. Aqui é discutida a simulação destes espectros com o algoritmo de ED desenvolvido na Seção 3.3.

4.3.1 Medidas de MEIS

As medidas de MEIS foram realizadas no sistema de TOF-MEIS da K-MAC (*Korea Materials & Analysis Corp.*), situada em Daejeon, Coreia. O sistema consiste de uma fonte de íons RF seguida por uma coluna aceleradora, nesta um sistema de lentes focaliza e colima o feixe de íons até sua entrada na câmara de análise. Ligada à câmara está conectado um tubo de voo de 0,504 m de comprimento, no fim do qual está posicionado o *Delay Line Detector* (DLD) (do inglês, detector por atraso de linha) de 80 mm com 80 ps de resolução temporal. Para cada íon, o DLD mede um tempo de chegada com informação 2D de sua posição. Os dados referentes a estes eventos de espalhamento são convertidos em um espectro de TOF-MEIS. Os espectros da amostra de 12 nm de Pt/Si foram obtidos usando íons de He^+ com 98,3 keV de energia incidentes com ângulo de 45° em relação a normal da superfície, e um ângulo de espalhamento de 130° com um aceite angular de $9,08^\circ$. Nesta configuração a largura da resolução em energia foi avaliada em 1500 eV. A pressão da câmara de análise foi mantida abaixo de $1,0 \times 10^{-7}$ torr durante a análise.

4.3.2 Simulações de ED

Para as simulações de ED a distância máxima entre colisões R_{ED} foi fixada em $1 \mu\text{m}$. Como a perda de energia dentro da amostra é aproximadamente $20 \text{ eV}/\text{\AA}$, um íon de He^+ que sofra colisões distantes perderá toda sua energia antes de sair da amostra e efetivamente não contribuirá para a produção do espectro. Simulações de ED deste sistema utilizaram ângulos de corte θ_C de $40^\circ \pm 10^\circ$, e observou-se estabilidade nos resultados quando consideradas variações em torno de 10° .

Eventos de EDs são responsáveis por uma grande porção do espectro, como mostrado na Fig. 4.12. Primeiramente há um aumento na cauda do pico de Pt, similar aquela encontrada nas simulações de EM, e a mais baixas energia um fundo se apresenta sobre o pico referente ao substrato de Si. A cauda no pico de Pt se dá por espalhamentos subsequentes em átomos

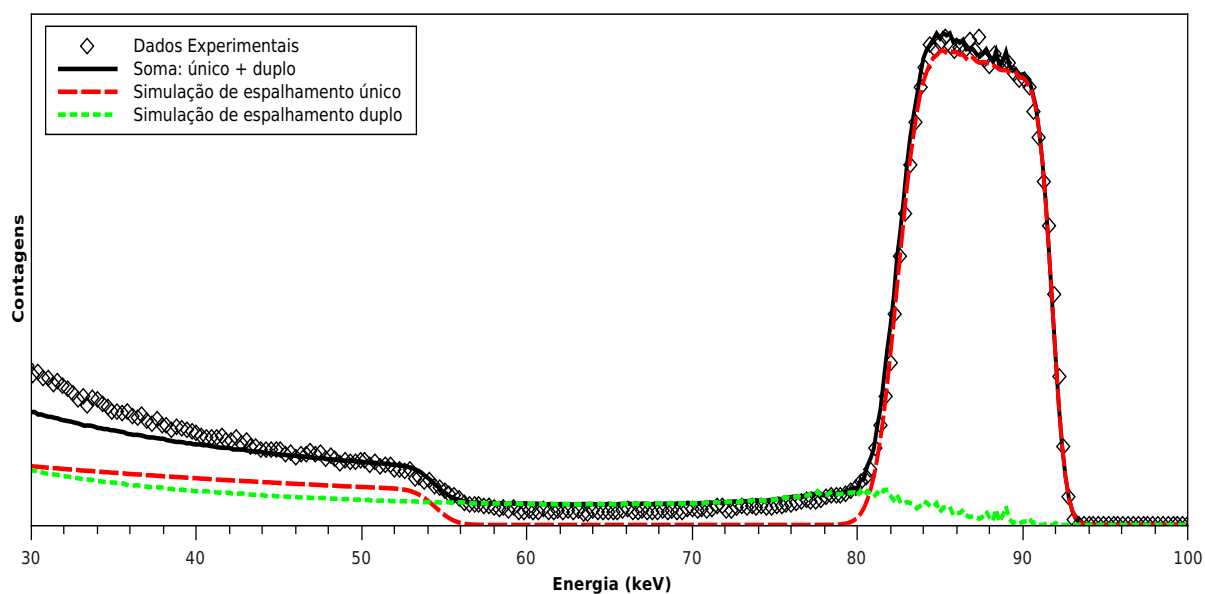


Figura 4.12: Espectro de MEIS de 98,3 keV de He⁺ sobre uma amostra de 12 nm Pt / Si comparado com simulações realizadas com EU, ED e a soma destas duas contribuições.

de Pt, próximos uns dos outros, e a contribuição é mais relevante devido à seção de choque de espalhamento de íons H⁺ incidindo em Pt ser maior que em Si. O fundo se deve às colisões subsequentes em átomos de Pt e Si. Devido ao substrato de Si possuir grande espessura não vemos o final do platô em baixas energias, como visto no pico referente a colisões duplas em átomos de Pt.

5 *Conclusão*

Um modelo teórico para descrever os EM em simulações de MEIS foi desenvolvido, considerando cada evento medido como uma sequência de pequenas deflexões ocorridas na trajetória do íon. A consideração desta teoria, desenvolvida na Seção 3.1, leva à modificação da distribuição de perda de energia, conforme visto na Fig. 3.3, produzindo as longas caudas observadas nos espectros experimentais de MEIS influenciados por EM. Implementando o modelo no código do PowerMEIS através de um algoritmo MC, pôde-se simular os efeitos previstos pela teoria. Ainda, expandimos o modelo para o caso de EDs, onde duas colisões de grande ângulo de espalhamento conduzem os íons ao detector. Por fim, desenvolvemos um formalismo para o estudo da intensidade de cada fenômeno de espalhamento, sendo estes EUs, EPs e EMs, através da aproximação do espectro total como uma série de termos aproximativos. Cada termo da série é pesado pela sua probabilidade de ocorrer, onde considera-se a seção de choque, o fluxo dos íons, a densidade de átomos do alvo na amostra e a probabilidade de não-colisão na trajetória tomada pelo íon. O desenvolvimento deste algoritmo e sua implementação no *software* PowerMEIS levou a uma intensa melhoria no funcionamento das simulações, incluindo uma descrição rica dos detectores, otimização na armazenagem das amostras na forma de matrizes, aumento na velocidade das simulações e modularização do código.

Para investigar os efeitos dos EM em análises de MEIS, amostras teóricas simples foram simuladas e, nestas, pode-se estudar a importância de alguns dos parâmetros do fenômeno. O uso de íons pesados em experimentos de MEIS foi estudado, onde o EM se torna importante, é interessante para a indústria visto que em tais sistemas há um aumento da seção de choque de espalhamento, o que leva a medidas mais rápidas. Além disso, a variação da intensidade do efeito de EM com a espessura do caminho percorrido dentro do material foi estudada, revelando um limite para a importância do EM nas simulações.

Espectros de MEIS de NPs de Pb enterradas em matriz de SiO_2 / Si foram analisados, o efeito do EM foi contabilizado e comparado com o procedimento padrão (simulações de EU). Neste sistema foi observado forte efeito de EM para espectros medidos na região angular de $108 - 120^\circ$, onde existem discrepâncias entre os espectros em energia das simulações de EU e o espectro experimental. A consideração do efeito levou a melhores ajustes entre as simulações e

o espectro experimental, o que resultou em uma reavaliação do tamanho das NPs de Pb, através do processo de minimização do χ_{red}^2 com relação ao raio das partículas, parâmetro principal que define o volume destas.

Adicionalmente, medidas de MEIS de filmes finos de metais pesados, como a Pt, exibem espectros em energia que discordam fortemente dos espectros de simulações de EU. A investigação deste fenômeno levou à inclusão do ED no *software*, mostrando a forte influência destes eventos nos espectros de MEIS obtidos nas medidas experimentais destes sistemas. Estes espectros exemplificam como mesmo em sistemas simples, constituídos por filmes finos, efeitos de ED podem ser relevantes.

Como observado neste trabalho, os feitos de EM e ED podem ter contribuições expressivas para a formação dos espectros finais de MEIS simulados. Porém, se viu o uso pontual das simulações destes efeitos: no caso das NPs de Pb, simulou-se apenas EM; no caso do filme de Pt, apenas ED. Isto se deve ao caráter complementar destes dois modos de simulação, representados como os termos aproximativos da Eq. 3.22. Além disso, as simulações de EM e ED demandam considerável tempo computacional, de várias horas a alguns dias, inspirando uma utilização consciente.

Para que o EM seja relevante é essencial que os íons se desloquem por um meio denso, de forma que as pequenas deflexões ganhem importância ao longo do caminho percorrido. A Eq. 3.10, referente ao processo estocástico das deflexões sofridas pelo íons, reafirma esta conclusão através da dependência forte da forma da distribuição de perda de energia com a profundidade (um exemplo deste efeito é mostrado na Fig. 4.4). Além disto, íons mais pesados sofrem um maior número de EMs, devido a sua maior seção de choque de espalhamento, consistente com casos estudados (apresentados na Fig. 4.5). Corroborando com a teoria, os resultados das simulações de EM na amostra de 12 nm Pt / Si não produzem diferença considerável quando comparados com o espectro de EU, caso similar aquele da simulação do filme de Au exposto à superfície.

Espectros de ED significativos frente aos espectros de EU, ou dito diferentemente, efeitos de ED relevantes são obtidos quando a probabilidade destes eventos é comparável aquela dos EU, de forma que quando da soma das componentes este permaneça expressivo. A seção de choque de espalhamento interfere diretamente nesta probabilidade, tornando o ED em alvos compostos de átomos pesados mais destacado no espectro total. A densidade do alvo é diretamente proporcional à probabilidade de uma colisão, vide Eq. 3.21, e esta pode ser alterada por fatores estruturais, além dos composicionais. Este é o caso encontrado ao estudar-se ED em NPs embebidas em uma matriz sólida, pois a probabilidade de duas colisões ocorrerem dentro

de NPs decai muito rapidamente com a distância. O uso de feixes de íons mais pesados também deve aumentar o fenômeno de ED, pela mesma razão que o faz nos EMs. Simulações do sistema planar de NPs de Pb medido com feixe de He^+ levam a um espectro de ED que pouco contribui para o espectro total, entendemos a razão disto vista a baixa densidade de átomos de Pb no material, já que somente estão presentes nas NPs, e o uso de íons leves.

Perspectivas

Na sequência deste trabalho vamos concluir as modificações ao *software* PowerMEIS para simulações de espectros de MEIS de sistemas de NPs e NEs através de EUs, EMs e EPs. A aplicação do *software* para simulações de EMs e EPs abre possibilidades de simulações de espectros de LEIS, bem como na recente técnica de TOF-MEIS, onde estes efeitos são ainda maiores que no MEIS.

ANEXO A – Programa de simulação PowerMEIS

Tendo como base os princípios físicos discutidos no Capítulo 2 um *software* foi desenvolvido para a simulação de MEIS para nanoestruturas. O PowerMEIS [42] foi desenvolvido para trabalhar com qualquer forma de nanoestruturas, incluindo: distribuições de diferentes NPs, distribuições de tamanhos, e descrição das estruturas em multicamadas. Pode-se gerar tanto o espectro 3D (contagens por energia e ângulo), como o obtido na medida de MEIS, quanto o espectro normal de energias discriminando o espectro devido a cada elemento da amostra.

Durante o desenvolvimento deste trabalho uma nova versão do *software* foi desenvolvida, contando com mais recursos de simulação. Atualmente possui suporte completo para simulações em 3D, possibilitando o uso de detectores com grande ângulo sólido, pois considera os caminhos fora do eixo de espalhamento. Um modo para simulações de eRBS foi adicionado, e está em fase de testes as simulações de efeitos de *plural scattering*.

A.1 Parâmetros para as simulações

Para obter a simulação do espectro de MEIS é necessário que o usuário informe diversos parâmetros, descrevendo a amostra e a configuração experimental desejada. A amostra utilizada é descrita em camadas (sejam filmes, ou nanopartículas), estas podem ser formadas por diversos compostos (como SiO_2 , ou LiF), e por fim tais compostos são descritos em termos de elementos (como Si, O, Li, F). Quanto a configuração experimental, deve-se dar informações a respeito do feixe, descrever o detector utilizado e a geometria do experimento. Tais dados são armazenados em um arquivo de configuração (*.cpm), e cada nanopartícula é armazenada em um arquivo de matriz compactado (*.mtx).

Os parâmetros de descrição da amostra são os seguintes:

1. **composições** - todas as composições elementares são aqui listadas, informando para cada uma delas:

- **nome** - nome que identifica a composição
 - ρ - densidade do material, em g/cm^3
 - $\frac{dE}{dx}(\mathbf{E}_0)$ - perda de energia devido ao deslocamento dos íons do feixe dentro do composto, em $\text{eV}/\text{Å}$
 - $\frac{dW^2}{dx}(\mathbf{E}_0)$ - *straggling* de energia devido ao íon penetrar o composto, em $(\text{eV})^2/\text{Å}$
2. **elementos** - os elementos que compõem os compostos devem aqui serem descritos por:
- **nome** - nome que identifica o elemento
 - Z_i - número atômico
 - M_i - massa atômica, em u.m.a.
 - x_i - fração do elemento na composição
 - σ_0 - desvio padrão para colisão única
3. **perda de energia e *straggling* na saída do feixe** - para cada composição j deve-se relacionar uma perda de energia $\left[\frac{dE}{dx}(k_i E_0)\right]_j$ e *straggling* $\left[\frac{dW^2}{dx}(k_i E_0)\right]_j$ referentes à saída do íon após espalhamento em cada elemento i existente na amostra
4. **camadas** - a amostra é descrita em função de camadas, que são classificadas como filmes ou nanoestruturas.
- **filmes** - a espessura, dada em Å , e o composto do filme são informados
 - **nanoestruturas** - além da espessura e composto é necessário também informar a matriz (*.mtx) que contém a descrição da nanoestrutura

Os parâmetros relativos a configuração experimental são:

1. **informações do feixe** - caracteriza o feixe utilizado na simulação:
- Z_i - número atômico dos íons do feixe
 - M_i - massa atômica, em u.m.a.
 - E_0 - energia inicial do feixe
 - θ_1 - ângulo de incidência do feixe em relação a normal à superfície da amostra, dada em graus ($^\circ$)
2. **informações do detector** - caracteriza o detector utilizado na simulação com descrição detalhada do ângulo sólido ocupado por este

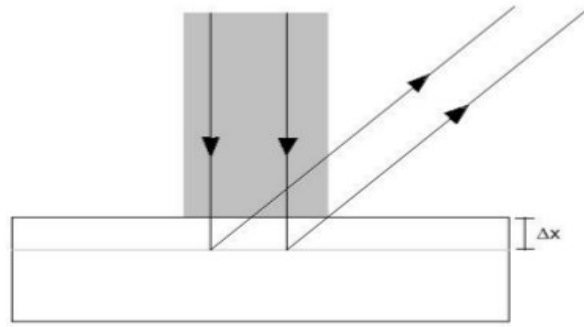


Figura A.1: Espalhamento em um filme. Para qualquer íon espalhado a uma mesma profundidade Δx o caminho percorrido pelo íon dentro do material na entrada e saída será o mesmo.

- γ_0 - ângulo de espalhamento em relação ao feixe medido no centro do detector, em graus ($^\circ$)
- δy - abertura angular do detector no plano de espalhamento, formado pelas direções do feixe e do centro do detector
- α_0 - ângulo entre o centro do detector e o plano de espalhamento, isto é, no plano perpendicular ao de espalhamento
- δx - abertura angular do detector no plano perpendicular ao de espalhamento

A.2 Simulação para Nanoestruturas

Quando um íon, inicialmente com energia E_0 , incide em um material, a probabilidade dele ser detectado com energia E , devido ao espalhamento no elemento i em um volume dV , localizado na γ -ésima posição (x, y, z) da amostra é dada por:

$$dH_{i\gamma}(E) = x_i Q \Omega \sigma_i(E_1, \Theta) f_\gamma(E - E_{out}, \sigma_E) F^+(E) NdV$$

$$E_1 = E_0 - \Delta E_{in}(x, y, z)$$

$$E_{out} = k_i(\Theta) E_1 - \Delta E_{out}(x, y, z)$$
(A.1)

onde x_i é a concentração do i -ésimo elemento em dV , Q é a dose de íons, E_1 é a energia do íon logo antes do espalhamento, Ω é o ângulo sólido do detector, $\sigma_i(E_1, \Theta)$ é a seção de choque de espalhamento, N é a densidade atômica e $\Delta E_{in}(x, y, z)$ e $\Delta E_{out}(x, y, z)$ são a energia perdida pelo íon respectivamente na entrada e saída do íon até a posição (x, y, z) onde ocorre o espalhamento.

Se a amostra for um filme, a quantidade de energia perdida para entrar e sair do material só irá depender da profundidade Δx até a posição de espalhamento, mostrado na Fig. A.1.

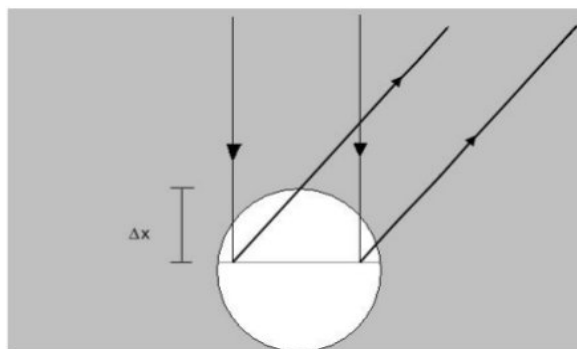


Figura A.2: Espalhamento em uma nanopartícula. Íons espalhados em uma profundidade Δx não percorrerão necessariamente a mesma distância dentro do material.

No caso de uma amostra nanoestruturada, o caminho do íon é calculado partindo-se do ponto de espalhamento e percorrendo os caminhos de entrada e saída utilizando um passo de integração muito menor que a discretização dL da matriz. Desta forma, a perda de energia é integrada ao consultar-se passo-a-passo a composição na posição em que o íon se encontra, produzindo uma soma de perda de energia do íon. Neste caso, íons espalhados em uma mesma profundidade Δx não necessariamente percorrerão um mesmo caminho por determinado composto, já que as matrizes podem possuir estruturas complexas formadas por diversos compostos diferentes, fato esquematizado na Fig. A.2.

ANEXO B – Integração por Monte Carlo

Um método efetivo de descrever o fenômeno de transporte de partículas eletricamente carregadas incidindo em um sólido é por meio de simulações de Monte Carlo (MC). O nome "Monte Carlo" se deve ao caráter randômico do método e ao famoso cassino de Mônaco. A ideia básica do método consiste em resolver uma integral levando-se em conta o integrando somente em alguns pontos representativos.

A trajetória de um íon no material pode ser descrita por uma sequência de segmentos de reta, conectadas por eventos de interação. Estes segmentos de reta são referentes ao movimento assintótico do projétil, entre dois eventos de interação [54].

Assim, a simulação de um sistema experimental, como no caso de um íon energético incidente em um sólido, consiste na geração aleatória de histórias iônicas. Enquanto esta história progride, são medidas quantidades de interesse, como a distância percorrida, e a perda de energia e o *straggling* acumulados.

B.1 Distribuição de números aleatórios

O primeiro passo em uma integração por MC é a geração de números aleatórios segundo a distribuição desejada. Estes números podem se referir, por exemplo, à posição e ao elemento no material onde espalhamentos ocorreram ou ao parâmetro de impacto das colisões.

Os números aleatórios gerados por computador são, normalmente, distribuídos uniformemente no intervalo (0,1). Porém, em vários casos é necessário em cálculos por MC a utilização de diferentes distribuições, e para isto o procedimento descrito a seguir é utilizado.

Seja x uma variável contínua randômica com valores entre os intervalos $x_{min} \leq x \leq x_{max}$. Para medir a probabilidade de se obter x em um intervalo (a,b) , utiliza-se a probabilidade $P\{x|a < x < b\}$. Ela é definida como a razão n/N do número n de valores de x sorteados no interior do intervalo dado e o número total N de valores de x gerados. A probabilidade é definida

no limite de $N \rightarrow \infty$. A probabilidade de se obter x no intervalo diferencial dx , em torno de x_1 , pode ser expressa por

$$P\{x|x_1 < x < x_1 + dx\} = p(x_1)dx \quad (\text{B.1})$$

Uma vez que os valores de x obtidos em cada tentativa deve estar no intervalo (x_{min}, x_{max}) , a Função Densidade de Probabilidade (FDP) $p(x)$ deve ser positiva e normalizada à unidade:

$$p(x) \geq 0 \quad \text{e} \quad \int_{x_{min}}^{x_{max}} p(x)dx = 1. \quad (\text{B.2})$$

Portanto pode-se definir uma função distribuição cumulativa de x , definida por

$$\mathcal{P}(x) \equiv \int_{x_{min}}^x p(x')dx', \quad (\text{B.3})$$

que é uma função crescente de x , que varia de $\mathcal{P}(x_{min}) = 0$ até $\mathcal{P}(x_{max}) = 1$. A função cumulativa $\mathcal{P}(x)$ possui uma função inversa $\mathcal{P}^{-1}(\xi)$, e a transformação $\xi = \mathcal{P}(x)$ define uma nova variável aleatória cujo valor está definido no intervalo de $(0, 1)$. Devido à correspondência entre os valores de x e ξ , as FDPs correspondentes são relacionadas por $p_\xi(\xi)d\xi = p(x)dx$, e consequentemente:

$$p_\xi(\xi) = p(x) \left(\frac{d\xi}{dx} \right)^{-1} = p(x) \left(\frac{d\mathcal{P}(x)}{dx} \right)^{-1} = 1. \quad (\text{B.4})$$

Ou seja, ξ é distribuída uniformemente no intervalo $(0, 1)$, portanto se ξ é um número aleatório, a variável x definida por:

$$x \equiv \mathcal{P}^{-1}(\xi). \quad (\text{B.5})$$

é aleatoriamente distribuída no intervalo x_{min}, x_{max} com FDP $p(x)$. A equação B.3 pode então ser reescrita como:

$$\xi \equiv \int_{x_{min}}^x p(x')dx'. \quad (\text{B.6})$$

Este processo de geração de números aleatórios é conhecido como método da transformação inversa, e é particularmente adequado para FDPs dadas por expressões analíticas simples.

B.2 Resolução de integrais

A aplicação principal do método de MC se dá na resolução de integrais multidimensionais, utilizando para isso a distribuição de números aleatórios mais vantajosa em cada caso. A melhor maneira de visualizar a estratégia básica para solução de integrais é a utilização do MC em uma situação unidimensional.

Dada uma integral genérica I para uma função particular $f(x)$ dada por:

$$I = \int_{x_{min}}^{x_{max}} f(x') dx', \quad (\text{B.7})$$

uma forma de se obter o valor de I é supor que ele é igual ao valor médio da função $f(x)$, no intervalo (x_{min}, x_{max}) .

$$I \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \quad (\text{B.8})$$

Aqui a média de $f(x)$ é feita sobre um conjunto de valores de x escolhidos aleatoriamente $\{x_i\}$. Estes valores são sorteados com igual probabilidade dentro do intervalo de integração. [65]

Portanto, a resolução da integral I por MC é realizada ao computar-se a média $f(x)$ calculada através de um conjunto aleatório de pontos $\{x_i\}$ uniformemente distribuídos sobre o intervalo $(0, 1)$.

ANEXO C – Comparação de espectros utilizando χ^2

Como as diferenças entre os espectros 2D simulados com e sem EM são por vezes sutis, um método mais rigoroso de comparação, na forma de um *software* de ajuste 2D, torna-se necessário. Para tanto, uma implementação simples escrita em C++ do método apresentado aqui foi realizada. A utilização deste *software* requer que provenha-se um espectro base e defina-se uma janela em ângulo e energia onde pretende-se fazer o ajuste. A comparação utilizada consistiu na minimização do valor de χ^2 reduzido calculado ponto a ponto do espectro 2D na janela especificada.

C.1 Cálculo do χ^2

Uma comparação entre os dados experimentais H^{exp} , e simulados H^{sim} , feita através do teste de χ^2 reduzido é calculada por:

$$\chi_{red}^2 \equiv \frac{1}{N-P} \sum_{k=1}^N \frac{(H_k^{exp} - H_k^{sim})^2}{\sigma^2}, \quad (C.1)$$

onde N é o número total de pontos, P é o número de parâmetros aos quais se aplica o ajuste e σ^2 é a variância dos dados.

Pode-se estimar a variância dos dados ao considerar-se que o espectro experimental segue a distribuição de Poisson:

$$f(h; \lambda) = \frac{\lambda^h \exp - h}{h!}, \quad (C.2)$$

onde λ é o parâmetro da distribuição de Poisson e $h = \{0, 1, 2, 3, \dots\}$. Uma característica impar da distribuição de Poisson é que $\bar{h} = \sigma^2$, ou seja, sua média equivale a sua variância.

Ao se adquirir um espectro experimental de MEIS, pode-se calcular a média de todos os pontos (E_k, Θ_k) do espectro (equivalente à distribuição de Poisson medida durante o experi-

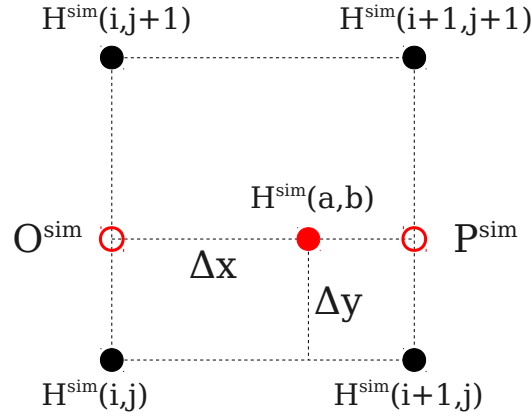


Figura C.1: Esquema da interpolação linear utilizada. Os pontos $H^{sim}(i, j)$, $H^{sim}(i + 1, j)$, $H^{sim}(i, j + 1)$ e $H^{sim}(i + 1, j + 1)$ são interpolados para obter-se o valor de $H^{sim}(a, b)$.

mento), chamada aqui de $\overline{H^{exp}}$. Assim pode-se estimar o valor da variância ao considerarmos que a média medida durante o experimento tende à média real da distribuição do processo:

$$\overline{H^{exp}} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N H_k^{exp}, \quad (C.3)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \overline{H^{exp}} = \bar{h}. \quad (C.4)$$

Portanto, mede-se uma média de contagens espectrais do conjunto (E_k, Θ_k) e assim estima-se a variância da distribuição. Pode-se, a partir da Eq. C.1, escrever-se a expressão:

$$\chi_{red}^2 \approx \frac{1}{N - P} \sum_{k=1}^N \frac{(H_k^{exp} - H_k^{sim})^2}{\overline{H^{exp}}}. \quad (C.5)$$

C.2 Interpolação de H^{sim}

Através dos valores de H_k^{exp} e H_k^{sim} para cada ponto (E_k, Θ_k) do espectro calcula-se o χ_{red}^2 . Porém, o conjunto de dados experimentais, definido pelos pontos (a, b) , pode não possuir a mesma discretização que o conjunto de dados de simulação, definido pelos pontos (i, j) . Portanto, o conjunto dos dados definido em energia por $E_i, \dots, E_k, \dots, E_f$ e em ângulos por $\Theta_i, \dots, \Theta_k, \dots, \Theta_f$ bem como a largura de cada canal $(\Delta E, \Delta \Theta)$ dos histogramas experimentais

e simulados pode não coincidir ao fazermos a comparação.

Desta forma, a soma presente na Eq. C.5 é feita sobre o conjunto de dados experimentais, e para obtermos os valores de H_k^{sim} correspondentes aos pontos experimentais H_k^{exp} uma interpolação é necessária. Como a largura dos canais em energia ($\Delta E \approx 100 \text{ eV}$) e em ângulo ($\Delta\Theta = 0,08^\circ$) são pequenas, uma interpolação linear simples entre os vizinhos mais próximos presentes no conjunto de dados simulados foi utilizada. Conforme a Fig. C.1, calculou-se o valor de $H^{sim}(a, b)$ dos pontos simulados pela linearização dos primeiros vizinhos encontrados no conjunto simulado (i, j) . O método pode ser sucintamente escrito como:

$$\begin{aligned} O^{sim} &= (1 - \Delta y) H^{sim}(i, j) + \Delta y H^{sim}(i, j + 1) \\ P^{sim} &= (1 - \Delta y) H^{sim}(i + 1, j) + \Delta y H^{sim}(i + 1, j + 1) \\ H^{sim}(a, b) &= (1 - \Delta x) O^{sim} + \Delta x P^{sim}, \end{aligned} \tag{C.6}$$

onde Δx e Δy são as razões entre as discretizações em energia e ângulo, respectivamente, dos espectros simulados e experimentais.

Referências Bibliográficas

- [1] COPEL, M. Medium energy ion scattering for analysis of microelectronic materials. *IBM Journal of Research and Development*, v. 44, n. 4, 2000.
- [2] AZEVEDO, G. *Estudo do poder de freamento de He, Li, Eu e Bi canalizados em alvos de Si cristalino*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.
- [3] SIGMUND, P. Particle penetration and radiation effects. *Springer*. (Springer Series in Solid-State Sciences, v. 151). ISBN: 978-3-540-31713-5.
- [4] AMSEL, G.; BATTISTIG, G.; L'HOIR, A. Small angle multiple scattering of fast ions, physics, stochastic theory and numerical calculations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 201, p. 325–388, 2003.
- [5] SANCHEZ, D. F. et al. Structural characterization of pb nanoislands in sio₂/si interface synthesized by ion implantation through meis analysis. *Surface Science*, v. 605, n. 7-8, p. 654–658, 2011.
- [6] ATWATER, H. A.; POLMAN, A. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials*, v. 9, p. 205–213, 2010.
- [7] SCHULLER, J. A. et al. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nature Materials*, v. 9, p. 368, 2010.
- [8] XU, G. et al. Wavelength tuning of surface plasmon resonance using dielectric layers on silver island films. *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 22, p. 3811, 2003.
- [9] ALIVISATOS, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, v. 271, p. 933, 1996.
- [10] MORITZ, J. et al. Writing and reading bits on pre-patterned media. *Applied Physics Letters*, v. 84, p. 1519, 2004.
- [11] WANG, J.; ZENG, X. Core-shell magnetic nanoclusters. *Nanoscale Magnetic Materials and Applications - Springer*, 2009.
- [12] COWBURN, R. P. Superparamagnetism and the future of magnetic random access memory. *Journal of Applied Physics*, v. 93, n. 11, p. 9310, 2003.
- [13] KENNEDY, J. et al. Fabrication of surface magnetic nanoclusters using low energy ion implantation and electron beam annealing. *Nanotechnology*, v. 22, n. 11, p. 5602, 2011.
- [14] LEVENEUR, J. et al. Large room temperature magnetoresistance in ion beam synthesised surface fe nanoclusters on sio₂. *Applied Physics Letters*, v. 98, n. 05, p. 3111, 2011.

- [15] RENAUD, G.; LAZZARI, R.; LEROY, F. Probing surface and interface morphology with grazing incidence small angle x-ray scattering. *Surface Science Reports*, v. 64, p. 255–380, 2009.
- [16] QUINN, P. D. et al. Composition profiles of inas-gaas quantum dots determined by medium-energy ion scattering. *Applied Physics Letters*, v. 87, n. 15, p. 3110, 2005.
- [17] GUSEV, E. et al. Growth-mechanism of thin silicon-oxide films on si(100) studied by medium-energy ion-scattering. *PHYSICAL REVIEW B*, v. 52, n. 3, p. 1759–1775, 1995.
- [18] VEEN, J. F. van der. Ion beam crystallography of surfaces and interfaces. *Surface Science Reports*, v. 5, n. 5, p. 199–287, 1985.
- [19] COPEL, M. Medium energy ion scattering for analysis of microelectronic materials. *IBM Journal of Research and Development*, v. 44, n. 4, 2000.
- [20] OKAZAWA, T. et al. Growth mode and electronic structure of au nano-clusters on nio(0 0 1) and tio₂ (1 1 0). *Surface Science*, v. 600, n. 6, p. 1331–1338, 2006.
- [21] OKAZAWA, T.; KOHYAMA, M.; KIDO, Y. Electronic properties of au nanoparticles supported on stoichiometric and reduced tio₂ (1 1 0) substrates. *Surface Science*, v. 600, n. 19, p. 4430–4437, 2006.
- [22] STOQUERT, J.; SZORENYI, T. Determination of the number and size of inhomogeneities in thin films by ion beam analysis. *Physical Review B*, v. 66, n. 14, p. 4108, 2002.
- [23] SORTICA, M. A. et al. Structural characterization of cdse/zns quantum dots using medium energy ion scattering. *Applied Physics Letters*, v. 101, n. 2, p. 3110, XXXX.
- [24] MATSUMOTO, H. et al. Au(core)/pd(shell) structures analyzed by high-resolution medium energy ion scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 268, n. 13, p. 2281–2284, 2010.
- [25] HAIRE, A. R. et al. Influence of preparation conditions on the depth-dependent composition of aupd nanoparticles grown on planar oxide surfaces. *Surface Science*, v. 605, p. 214–219, 2011.
- [26] GUSTAFSON, J.; HAIRE, A. R.; BADDELEY, C. J. Depth-profiling the composition of bimetallic nanoparticles using medium energy ion scattering. *Surface Science*, v. 605, p. 220–224, 2011.
- [27] VEEN, J. F. Van der. Ion beam crystallography of surfaces and interfaces. *Surface Science Reports*, v. 5, n. 5-6, p. 199–287, 1985.
- [28] RUTHERFORD, E. The scattering of alpha and beta particles by matter and the structure of the atom. *Philosophical Magazine*, v. 21, p. 669–688, 1911.
- [29] THOMSON, J. On the scattering of rapidly moving electrified particles. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 15, p. 465–471, 1910.
- [30] WENTZEL, G. Zur Theorie der Streuung von β -Strahlen. *Annalen der Physik*, v. 374, n. 21, p. 335–368, 1922.

- [31] BOTHE, W. Die Gültigkeitsgrenzen des Gaußschen Fehlergesetzes für unabhängige Elementarfehlerquellen. *Zeitschrift für Physik*, v. 4, p. 161–177, 1921.
- [32] GOUDSMIT, S.; SAUNDERSON, J. L. Multiple scattering of electrons. *Physical Review*, v. 57, p. 24–29, 1940.
- [33] MOLIERE, G.; NATURFORSCH, Z. Theorie der Streuung schneller geladener Teilchen I. Einzelstreuung am abgeschirmten Coulomb-Feld. *Zeitschrift für Naturforschung*, v. 2a, n. 3, p. 133–146, 1947.
- [34] MOLIERE, G.; NATURFORSCH, Z. Theorie der Streuung schneller geladener Teilchen ii. Mehrfach- und Vielfachstreuung. *Zeitschrift für Naturforschung*, v. 3a, n. 2, p. 78–97, 1948.
- [35] SCOTT, W. T. The theory of small-angle multiple scattering of fast charged particles. *Reviews of Modern Physics*, v. 35, n. 2, p. 231–313, 1963.
- [36] STEINBAUER, E.; BAUER, P.; BIRSACK, J. Monte carlo simulation of rbs spectra: Comparison to experimental and empirical results. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 45, n. 1-4, p. 171–175, 1990.
- [37] BIRSACK, J. P.; STEINBAUER, E.; BAUER, P. A particularly fast trim version for ion backscattering and high energy ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 61, n. 1, p. 77–82, 1991.
- [38] BAUER, P.; STEINBAUER, E.; BIRSACK, J. P. The width of an rbs spectrum: influence of plural and multiple scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 64, n. 1-4, p. 711–715, 1992.
- [39] SAJAVAARA, T. et al. Effects of surface roughness on results in elastic recoil detection measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 161, p. 235–239, 2000.
- [40] ARSTILA, K.; SAJAVAARA, T.; KEINONEN, J. Monte carlo simulation of multiple and plural scattering in elastic recoil detection. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 174, n. 1-2, p. 163–172, 2001.
- [41] RAUHALAA, E. et al. Status of ion beam data analysis and simulation software. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 244, n. 2, p. 436–456, 2006.
- [42] SORTICA, M. A. et al. Characterization of nanoparticles through medium-energy ion scattering. *Journal of Applied Physics*, v. 106, n. 11, p. 4320, 2009.
- [43] CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M.-A. Backscattering spectrometry. *Academic Press*, 1978.
- [44] BAILEY, P. et al. Monolayer resolution in medium energy ion scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 183, p. 62–72, 2001.

- [45] HIGH VOLTAGE ENGINEERING EUROPA B.V. Manual for the medium energy inscattering spectroscopy system.
- [46] TROMP, R. M. et al. A new two dimensional particle detector for a toroidal electrostatic analyzer. *Review of Scientific Instruments*, v. 62, n. 11, p. 2679–2683, 1991.
- [47] GOLDSTEIN H.; POOLE, C. S. J. *Classical Mechanics*. 3rd. ed. [S.l.: s.n.], 2002.
- [48] ZIEGLER J. F.; BIERSACK, J. P. L. U. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. [S.l.]: Pergamon Press, 1985.
- [49] LINDHARD J.; SCHARFF, M. Energy loss in matter by fast particles of low charge. *Matematisk-Fysiske Meddelelser Kongelige Danske Videnskabernes Selskab*, v. 27, n. 15, p. 1–31, 1953.
- [50] LUCE, F. P. et al. Aging effects on the nucleation of pb nanoparticles in silica. *Journal of Applied Physics*, v. 109, n. 1, p. 4320, 2011.
- [51] LUCE, F. P. et al. Formation of dense and aligned planar arrangements of pb nanoparticles at silica/silicon interfaces. *MRS Online Proceedings Library*, v. 1308, 2010.
- [52] KREMER, F. et al. Low temperature aging effects on the formation of sn nanoclusters in sio₂/si films and interfaces. *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 8, p. 3102, 2007.
- [53] KNOTTER, D. M. Etching mechanism of vitreous silicon dioxide in hf-based solutions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 122, n. 18, p. 4345, 2000.
- [54] BARRETT, J. Monte carlo channeling calculations. *Physical Review B*, v. 3, n. 5, p. 1527–1547, 1971.