

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

MEDIDA DA PERDA DE ENERGIA
DE MOLÉCULAS DE HIDROGÊNIO
ATRAVÉS DA TÉCNICA MEIS*

Samir de Moraes Shubeita

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Johnny Ferraz Dias e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre

2006

* Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Agradecimentos

Ao Prof. Johnny Ferraz Dias pela orientação dedicada e paciente, pelo incentivo e, acima de tudo, pela amizade.

Ao Prof. Pedro Luis Grande pelo incentivo, discussões e intensa colaboração na realização deste trabalho.

Ao Dr. Nestor Arista (Instituto Balseiro - Argentina) pela colaboração.

Aos funcionários do Laboratório de Implantação Iônica Agostinho Bulla, Clodomiro Castello, Paulo Borba, Manoel Pinheiro e Péricles Castello, pela ajuda e qualidade dos serviços prestados.

Aos colegas de laboratório e de curso pela agradável convivência e amizade.

À minha família pelo apoio incondicional.

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

Sumário

1. Introdução	1
2. Interação de Íons com a Matéria	7
2.1 Aspectos Fundamentais.....	7
2.1.1 Fator Cinemático.....	7
2.1.2 Seção de Choque de Espalhamento.....	8
2.1.3 Perda de Energia.....	10
2.1.4 Perda de Energia e Escala de Profundidade.....	11
2.1.5 <i>Stragglings</i>	14
2.1.6 Cone de Sombra, Sombreamento e Bloqueio.....	15
2.2 Íon Molecular H_2^+	18
2.3 Íon Molecular H_3^+	20
2.4 Explosão Coulombiana.....	21
2.5 Formalismo Dielétrico e Efeito de Vizinhança.....	25
3. MEIS (Medium Energy Ion Scattering)	29
3.1 Introdução.....	29
3.2 Sistema MEIS do IF-UFRGS.....	32
3.2.1 Acelerador Eletrostático.....	33
3.2.2 Câmara de Análise.....	33
3.2.3 Goniômetro.....	34
3.2.4 Detector.....	35
3.2.4a Analisador Toroidal Eletrostático (TEA).....	35
3.2.4b Placas de Microcanais (MCP).....	36

3.2.4c Detector Sensível à Posição (PSD).....	38
3.3 Capacidades e Limitações da Técnica MEIS.....	39
4. Procedimento Experimental e Análise de Dados.....	41
4.1 Preparação de Amostras.....	41
4.2 Medidas.....	43
4.3 Análise de Dados.....	44
4.3.1 Espectros.....	44
4.3.2 Software.....	48
5. Resultados, Discussão e Conclusão.....	50
5.1 Perda de Energia.....	50
5.1.1 Íons H_2^+	52
5.1.2 Íons H_3^+	53
5.2 <i>Straggling</i>	55
5.3 Conclusões.....	57
Apêndice A. Formalismo Dielétrico e Efeito de Vizinhança.....	60
Apêndice B. Software SimulMEIS.....	63
Referências.....	68

Lista de Figuras

- 1.1 Razão das perdas de energia entre aglomerados de H_n^+ e nH^+ incidentes em diversos alvos de C e Au como função do tempo de separação dos componentes iônicos. As linhas representam os cálculos teóricos. Resultados correspondentes à perda de energia eletrônica [10].....2
- 1.2 Cálculos teóricos e valores experimentais da razão de perda de energia para íons H_2^+ incidentes sobre filmes de carbono. Os pontos representam os valores experimentais de várias fontes, conforme indicação [35]. Símbolos iguais para uma mesma energia representam espessuras diferentes dos filmes de carbono. As linhas representam cálculos teóricos via formalismo dielétrico, para diferentes distâncias entre os prótons constituintes da molécula de H_2^+5
- 2.1 Representação esquemática de uma colisão elástica de um projétil de massa M_1 , velocidade v_0 e energia E_0 com um alvo inicialmente em repouso. Após a colisão, as velocidades e energias do projétil e do alvo são v_1 , E_1 e v_2 , E_2 , respectivamente. Todas as quantidades se referem ao referencial do laboratório [39].....8
- 2.2 À esquerda, diagrama da perda de energia de íons em materiais amorfos [41]. À direita, comparativo entre cálculos teóricos para a perda de energia de prótons em SiO_2 [42,43].....11
- 2.3 Figura ilustrativa mostrando dois eventos de retroespalhamento, um ocorrendo na superfície e outro em uma profundidade x de uma amostra monoisotópica. O feixe incidente, a direção de detecção e a direção normal à amostra são coplanares [39].....12

2.4	Formação do cone de sombra na região atrás do átomo. O raio do cone na posição do próximo átomo é denotado por R [48].....	15
2.5	Trajетórias geradas por computador para um feixe de íons incidente ao longo de um eixo cristalino, no caso em que os átomos não apresentam vibração térmica. É visível o cone de sombra estreito e o sombreado quase perfeito, com apenas algumas poucas colisões de parâmetro de impacto pequeno o suficiente para que possam conduzir ao retroespalhamento [48].....	16
2.6	Trajетórias geradas por computador para uma rede de átomos vibrando termicamente. Ocorrem vários eventos de retroespalhamento nos átomos das subcamadas que estavam encobertos no caso da rede ideal (figura 2.5) [48].....	17
2.7	Ilustração esquemática de bloqueio, e formação do mínimo de bloqueio no espectro angular. Uma mudança no espaçamento entre camadas é observada experimentalmente como um deslocamento na posição angular do mínimo de bloqueio. O espaçamento entre a primeira e a segunda camada é representado por d_{12}	18
2.8	Probabilidade relativa das diferentes distâncias internucleares (em unidades atômicas) na molécula de H_2^+ [10].....	19
2.9	A configuração espacial de uma molécula de H_3^+ é a de um triângulo equilátero de lado d	21
2.10	Representação do fenômeno de explosão coulombiana no referencial do centro de massa.....	23
2.11	Representação do fenômeno de explosão coulombiana no referencial do laboratório.....	23
2.12	Potencial de esteira (<i>wake potential</i>) formado por uma partícula se deslocando em um meio eletrônico homogêneo.....	28

3.1	Espectro 2-D de um filme de SiO ₂ /Si-c obtido por incidência de íons H ⁺ em direção paralela a um dos eixos cristalinos do Si-c, em um experimento de MEIS. A camada de óxido é composta pelos isótopos ¹⁶ O e ¹⁸ O.....	30
3.2	Espectro de energia obtido pela soma de canais referentes a informação angular dos íons retroespalhados, a partir de um espectro 2-D (figura 3.1).....	31
3.3	Esquema simplificado do sistema MEIS do IF-UFRGS.....	33
3.4	Esquema do detector utilizado em MEIS [58].....	35
3.5	Placas de microcanais (MCP) [58].....	37
3.6	Detector sensível à posição (PSD) [58].....	38
4.1	Estrutura de uma amostra de SIMOX.....	42
4.2	Evolução da espessura da camada de SiO ₂ após o processo de limpeza para a remoção do óxido nativo. A escala de tempo foi comprimida para melhor visualização.....	43
4.3	Processo de análise de dados obtidos via MEIS.....	45
4.4	Comparativo entre espectro corrigido e não corrigido pelo fator cinemático <i>K</i> , obtidos pela soma de 50 canais referentes ao ângulo de retroespalhamento.....	47
4.5	Comparativo entre espectros obtidos pela incidência de H ⁺ , H ₂ ⁺ e H ₃ ⁺ em um filme de SiO ₂ (espessura de ~17Å).....	47
4.6	Janela principal do software de ajuste de espectros de MEIS.....	48
4.7	Gráfico gerado pelo software SimulMEIS, comparativo entre o espectro experimental e o espectro simulado.....	49
5.1	Resultados experimentais para o fator de perda de energia <i>R_n</i> , para íons H ₂ ⁺ e H ₃ ⁺ . As linhas servem apenas para guiar os olhos.....	51

5.2	Comparativo entre resultados experimentais e cálculos teóricos do fator de perda de energia para os íons H_2^+ com relação a prótons. A linha pontilhada serve apenas de guia para os olhos.....	53
5.3	Comparativo entre resultados experimentais e cálculos teóricos do fator de perda de energia para os íons H_3^+ com relação a prótons. A linha pontilhada serve apenas de guia para os olhos.....	54
5.4	Gráfico comparativo entre resultados experimentais e cálculo teórico. O cálculo teórico corresponde ao formalismo dielétrico com função dielétrica de Lindhard [55], considerando o valor de $r_s=1.56$ (raio de Wigner-Seitz, correspondente a frequência de plasma observada para o SiO_2), adequado para o caso.....	55
5.5	<i>Straggling</i> obtido para os íons H^+ , H_2^+ e H_3^+ , em comparação com cálculos teóricos [44,46] e resultados experimentais [61]. O <i>straggling</i> calculado por Abril e colaboradores [46] é apresentado com uma contribuição do chamado efeito de <i>bunching</i> [60]. As linhas cheias servem apenas para guiar os olhos.....	56
B.1	Campo referente a parâmetros de feixe e geometria de incidência/retroespalhamento.....	63
B.2	Geometria de incidência/retroespalhamento.....	63
B.3	Resolução em energia.....	64
B.4	Características referentes às camadas constituintes da amostra.....	64
B.5	Características das espécies atômicas constituintes da amostra.....	65
B.6	Fator de perda de energia R	65
B.7	Intervalo de energia e contagens de fundo do espectro.....	65

Siglas utilizadas neste trabalho

MEIS	<i>Medium Energy Ion Scattering</i> (técnica experimental) Espalhamento de Íons de Energia Média
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i> (técnica experimental) Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford
NRA	<i>Nuclear Reaction Analysis</i> (técnica experimental) Análise por Reação Nuclear
CASP	<i>Convolution Aproximation for Swift Particles</i> (software) Software para o cálculo da perda média de energia eletrônica de íons na interação com a matéria
SRIM	<i>The Stopping and Range of Ions in Matter</i> (software) Software para o cálculo de diversas características de transporte de íons na matéria
UHV	<i>Ultra High Vacuum</i> Ultra Alto Vácuo
PSD	<i>Position Sensitive Detector</i> (instrumento) Detector Sensível à Posição
MCP	<i>Microchannel Plates</i> (instrumento) Placas de Microcanais
TEA	<i>Toroidal Electrostatic Analyser</i> (instrumento) Analisador Toroidal Eletrostático
AES	<i>Auger Electron Spectroscopy</i> (técnica experimental) Espectroscopia de Elétrons Auger

XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> (técnica experimental) Espectroscopia de Elétrons Excitados por Raios-X
SIMS	<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i> (técnica experimental) Espectrometria de Massa por Íons Secundários
SIMOX	<i>Separation by Implanted Oxygen</i> Separação por meio de Oxigênio Implantado

Resumo

O estudo da interação de íons moleculares com a matéria tem sido alvo de diversos trabalhos, tanto teóricos quanto experimentais, ao longo das últimas décadas. Comparativamente ao que ocorre com íons monoatômicos, os fenômenos envolvendo íons moleculares são mais complexos e não tão bem compreendidos. No estudo da perda de energia, observam-se efeitos moleculares que não ocorrem com íons monoatômicos. Além da força de freamento, a perturbação que cada constituinte da molécula incidente provoca nos elétrons do meio durante seu deslocamento afeta os demais componentes da molécula original, fazendo com que estes experimentem uma força extra. Este fenômeno é conhecido como efeito de interferência ou vizinhança, e sua magnitude é considerável apenas nos instantes iniciais da molécula dentro do alvo, enquanto os constituintes ainda estiverem correlacionados. A influência deste efeito sobre os íons incidentes pode ser verificada através da interação de íons moleculares com camadas muito finas de um determinado alvo. Outro fenômeno observado na interação de íons moleculares com a matéria é a chamada explosão coulombiana, decorrente da força de repulsão que causa o progressivo afastamento entre si dos constituintes da molécula após a perda de seus elétrons nas primeiras camadas do material.

Com base nestas considerações, este trabalho se propõe a avaliar a perda de energia eletrônica de feixes de H_2^+ e H_3^+ relativamente a feixes monoatômicos (H^+), incidentes sobre filmes ultrafinos de SiO_2 (10-25 Å), crescidos sobre um substrato de Si cristalino. Para tanto, utilizamos a técnica MEIS (*Medium Energy Ion Scattering*) que permite a obtenção de espectros de energia/profundidade destas camadas ultrafinas com alta resolução.

Com o auxílio de um software desenvolvido para a análise de espectros provenientes de experimentos com a técnica MEIS, determinamos os fatores de perda de energia eletrônica

de íons H_2^+ e H_3^+ com relação a íons H^+ , juntamente com uma análise do *stragglings* de energia para estes diferentes íons. Os experimentos foram realizados como função das energias das partículas incidentes, cobrindo uma faixa de energias entre 40 e 150 keV/uma para íons H_3^+ e entre 40 e 200 keV/uma para íons H_2^+ .

Os resultados mostram que a razão entre a perda de energia da molécula e a soma da perda de energia de seus constituintes é cerca de 0.85 para ambos H_2^+ e H_3^+ em energias abaixo de 80 keV/uma. Para as energias mais altas (acima de 120 keV/uma), esta razão atinge aproximadamente 1.2 e 1.5 para H_2^+ e H_3^+ respectivamente. A região de transição ocorre entre 80 e 100 keV/uma, onde uma abrupta variação das razões das perdas de energia é observada. Uma interpretação desses resultados em termos do formalismo dielétrico mostrou-se adequada somente para energias acima de 100 keV/uma. Para mais baixas energias, efeitos não-lineares estão presentes e o formalismo dielétrico tende a superestimar os resultados experimentais. Além disso, tais cálculos mostraram a importância da inclusão de excitações de plasmon na região acima de 100 keV/uma.

Abstract

The study of molecular ions interacting with matter has been the subject of an intense theoretical and experimental activity in the last decades. In comparison to what occurs with monoatomic ions, the phenomena involving molecular ions are more complex and not so well understood. Indeed, effects that have been observed in the study of the energy loss of molecules in solids do not occur with monoatomic ions. In addition to the stopping force, there is the perturbation that each constituent of the impinging molecule induces in the electrons of the target, which affects the trailing components of the original molecule, exerting an additional force upon them. This phenomenon is known as interference or vicinage effect, and its magnitude is considerable only during the initial stages of the molecule inside the target while its constituents remain correlated. The influence of this effect over the impinging ions can be verified through the interaction of molecular ions with very thin layers of particular targets. Another phenomena observed in the interaction of molecular ions with matter is the so-called Coulomb explosion, generated by the repulsion force that causes the progressive separation of the molecular constituents inside the target after the loss of their electrons.

Based on these considerations, this work aims to evaluate the electronic energy loss of H_2^+ and H_3^+ beams in comparison to monoatomic beams (H^+), impinging over ultra-thin films of SiO_2 (10-25 Å) grown over Si crystalline substrates. To that end, we employ the MEIS (Medium Energy Ion Scattering) technique, which provides energy/depth spectra of these ultra-thin layers with high energy resolution.

With the support of a software developed for the analysis of experimental spectra obtained via MEIS technique, we were able to determine the electronic energy loss factors of H_2^+ and H_3^+ ions, together with a analysis of the energy straggling for these ions. The

experiments were carried out as functions of the incident particle energies, covering a range between 40 and 150 keV/amu for H_3^+ ions and between 40 and 200 keV/amu for H_2^+ ions.

The results show that the ratio between the molecule energy loss and the sum of the energy loss of its constituents is about 0.85 for both H_2^+ and H_3^+ ions at energies below 80 keV/amu. For energies above 120 keV/amu, this ratio reaches approximately 1.2 and 1.5 for H_2^+ and H_3^+ respectively. A sudden change in these ratios is observed for both molecules in the energy region between 80 and 100 keV/amu. The ratios obtained at higher energies are well described by calculations carried out in the framework of the dielectric formalism. At lower energies, non-linear effects come into play and such calculations tend to overestimate the experimental results. Finally, a comparison between these calculations and the experimental results at higher energies show the importance of plasmon excitations in this energy regime.

Capítulo 1

Introdução

A interação de partículas carregadas com a matéria sempre foi um dos temas de maior interesse dentro da física. Feixes de íons mononucleares são utilizados tanto para modificar [1] quanto para estudar a estrutura da matéria [2]. Do ponto de vista aplicado, por exemplo, a implantação iônica [3,4] se destaca devido ao grande interesse despertado na indústria de microeletrônica. Nas últimas décadas, o estudo e a aplicação de feixes iônicos moleculares têm recebido grande atenção, devido à observação de fenômenos na interação com a matéria que não ocorrem com íons mononucleares. Com relação a íons moleculares podemos destacar alguns aspectos experimentais como, por exemplo, a aplicação em processos de desbaste (*sputtering*) [5-8] e a determinação da estrutura geométrica de íons moleculares detectando-se os fragmentos das moléculas dissociadas [9]. No caso de *sputtering*, por exemplo, onde a taxa de desbaste molecular é maior do que a monoatômica, os efeitos moleculares são devidos principalmente a fenômenos ligados à perda de energia direta entre os núcleos dos projéteis e dos alvos, apesar de que efeitos eletrônicos ou não lineares nas cascatas de colisões também contribuem para o *sputtering*. Do ponto de vista da física básica, tem-se estudado como as moléculas incidentes no material manifestam os fenômenos de perda de energia [10-13], estado de carga [14], porcentagem de íons transmitidos na forma molecular [15] e emissão de elétrons secundários [16].

No intervalo de velocidades onde a perda de energia de partículas carregadas na matéria é dominada pelo regime de freamento eletrônico, a perda de energia por íon em sólidos é conhecida como sendo significativamente diferente para projéteis moleculares, quando comparada com íons independentes à mesma velocidade. Em 1974, Brandt e

colaboradores [10], num trabalho pioneiro, mediram e calcularam a perda de energia de feixes de H_2^+ e H_3^+ em lâminas delgadas de C e Au (figura 1.1) e compararam os resultados com o poder de freamento correspondente a feixes de prótons de mesma velocidade. A conclusão deste trabalho foi que a perda de energia dos agregados atômicos tinha diferenças importantes, chamadas efeitos de vizinhança (*vicinage effect*), com respeito à perda de energia de seus componentes quando considerados separadamente.

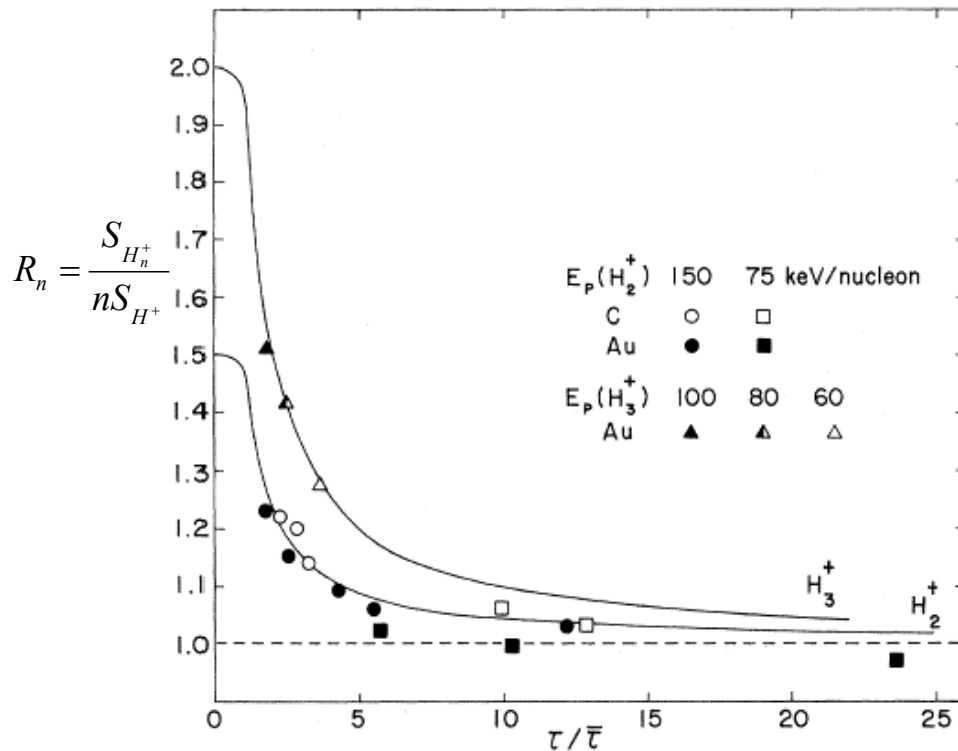


Fig. 1.1: Razão das perdas de energia entre aglomerados de H_n^+ e nH^+ incidentes em diversos alvos de C e Au como função do tempo de separação dos componentes iônicos. As linhas representam os cálculos teóricos. Resultados correspondentes à perda de energia eletrônica [10].

O comportamento assintótico das curvas teóricas para íons moleculares H_2^+ e H_3^+ apresentadas no gráfico da figura 1.1 pode ser entendido de um modo aproximado a partir da regra de equi-partição da perda de energia, na qual $S = S_{prox.} + S_{dist.}$ é composto das contribuições $S_{prox.}$, referente às colisões próximas, e $S_{dist.}$, referente às colisões ressonantes distantes. Segundo essa regra, essas contribuições resultam em partes aproximadamente iguais, isto é $S_{prox.} \sim S_{dist.} \sim S/2$. Nenhum aglomerado de íons age como uma carga única e, em princípio

$S_{mol.} = (\sum Z_i)^2 S_p$ quando $X_{ij} < r_{prox.} = \hbar/2mv$, que se configura em uma condição nunca encontrada em moléculas. Aqui X_{ij} é a distância entre os íons originados da molécula, r é a distância entre a molécula e o elétron com o qual interage no processo de perda de energia, S_{mol} é a perda de energia da molécula e S_p é a perda de energia de um único próton. Quando $r_{prox.} < X_{ij} < r_{dist.} = v/\omega_0$, os íons agem como partículas independentes com respeito a colisões próximas e como uma carga única com respeito a colisões distantes, e $S_{mol} \sim 1/2[\sum Z_i^2 + (\sum Z_i)^2] S_p$. Quando $X_{ij} > r_{dist.}$, os íons agem como partículas independentes em todas as colisões, e $S_{mol} = \sum Z_i^2 S_p$ [10]. Efetuando os cálculos para as moléculas de H_2^+ e H_3^+ na condição $r_{prox.} < X_{ij} < r_{dist.}$, que caracteriza tempos muito curtos de interação destas moléculas com os elétrons do meio, encontramos os valores de $R_2 = 1.5$ e $R_3 = 2$. Na condição $X_{ij} > r_{dist.}$, associada a tempos longos de interação entre os constituintes da molécula e os elétrons do meio, temos os valores de $R_2 \sim 1$ e $R_3 \sim 1$.

O efeito de vizinhança foi explicado teoricamente [10] como consequência da excitação dos elétrons do alvo por interações simultâneas de dois ou mais íons movendo-se de modo correlacionado para curtas distâncias através do sólido. Além desse efeito, quando uma molécula penetra no sólido, ela perde seus elétrons nas primeiras camadas, transformando-se num aglomerado de íons positivos. Neste instante, uma força de repulsão eletrostática começa a agir sobre os componentes da molécula, conduzindo a um fenômeno conhecido como explosão coulombiana [17], onde íons começam a se separar e o efeito de interferência começa a diminuir até desaparecer para uma certa distância de separação característica. No caso específico de íons moleculares H_3^+ incidentes em filmes de SiO_2 , o efeito de interferência começa a diminuir significativamente para espessuras a partir de 200 Å.

Desde então, intensos estudos tanto teóricos [18-24] quanto experimentais [22,25-34] sobre este assunto têm sido desenvolvidos. Do ponto de vista experimental, muitos dos trabalhos mencionados foram realizados via retroespalhamento Rutherford (RBS) [28-30],

técnicas de transmissão [10,13,25,31-33] e análise por reação nuclear (NRA) [34]. Os resultados obtidos por RBS apresentam incertezas bastante elevadas, provenientes da baixa resolução em energia desta técnica. Nos experimentos realizados a partir de técnicas de transmissão, os resultados apresentam inconsistências que podem ser provocadas pela degradação dos filmes analisados. As análises realizadas através da técnica de NRA apresentam, por sua vez, restrições devidas ao fato de que dependem das energias de reação para uma determinada combinação íon-alvo. Na figura 1.2 [35], temos um sumário de diversos resultados para o caso de moléculas de H_2^+ incidindo em filmes de C, onde várias características interessantes podem ser observadas. Primeiro, há uma grande dispersão nos dados experimentais para diversas energias. Segundo, nenhum dos valores experimentais atinge o valor teórico assintótico de $R \approx 1.5$ previsto por Brandt e colaboradores [10]. As linhas cheias representam os cálculos teóricos baseados no formalismo dielétrico [36], que considera o alvo como um gás homogêneo de elétrons, de forma que todas as informações deste alvo passam a ser dadas por uma única função dielétrica $\epsilon(\vec{k}, \omega)$. Observa-se que estas linhas apresentam uma acentuada variação entre 40 e 100 keV/uma e a causa desta variação pode ser atribuída ao efeito de excitação de plasmons [37], que se torna relevante para mais altas energias. Deve ser mencionado que todos os resultados experimentais apresentados na figura 1.2 são provenientes de experimentos com técnicas de transmissão usando filmes de carbono amorfo com espessura entre 10 e 25 nm.

No caso de aglomerados iônicos de H_3^+ , são poucos os dados experimentais [28,33,34], mas as características gerais são as mesmas relacionadas para H_2^+ . Neste caso, em particular, o valor assintótico previsto por Brandt e colaboradores [10] de $R \approx 2.0$ foi finalmente observado experimentalmente [34].

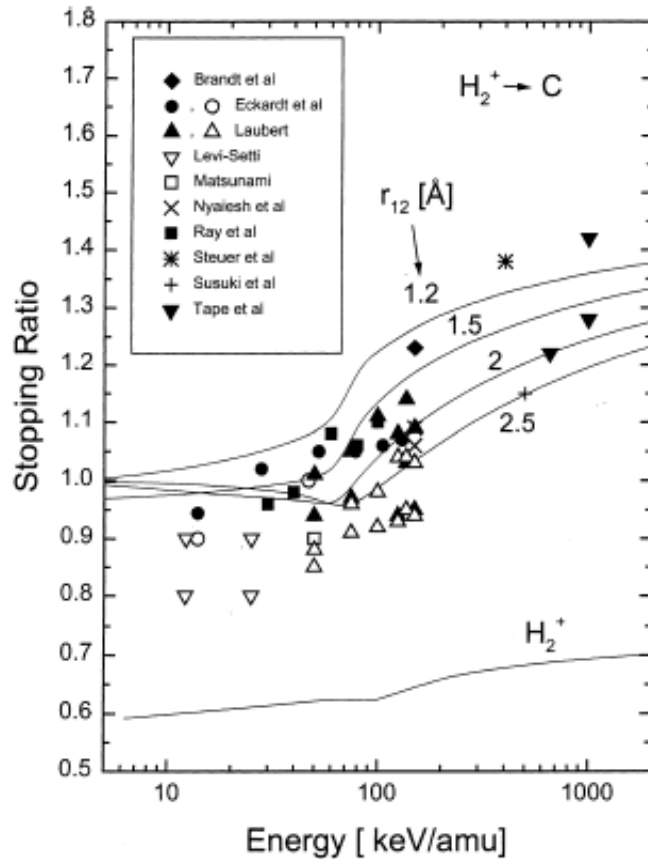


Fig. 1.2: Cálculos teóricos e valores experimentais da razão de perda de energia para íons H_2^+ incidentes sobre filmes de carbono. Os pontos representam os valores experimentais de várias fontes, conforme indicação [35]. Símbolos iguais para uma mesma energia representam espessuras diferentes do filme de carbono. As linhas representam cálculos teóricos via formalismo dielétrico, para diferentes distâncias entre os prótons constituintes da molécula de H_2^+ .

Também tem sido alvo de estudo a incidência de íons moleculares em cristais na condição de canalização [27,28,38]. A característica mais importante da canalização, seja para íons monoatômicos ou moleculares, é o fato de os íons, ou os fragmentos de um íon molecular, terem o movimento dentro do alvo guiado pelos potenciais do alvo que geram uma sucessão de colisões fracas e correlacionadas entre cada projétil e os átomos do alvo. A canalização e a explosão coulombiana juntas conduzem ao fenômeno conhecido como *Coulomb heating* ou aquecimento de Coulomb [27-30,38], que consiste no acréscimo da energia associada ao movimento do íon na direção transversal ao canal.

Neste trabalho, estudaremos a perda de energia de moléculas de H_2^+ e H_3^+ com relação a H^+ num intervalo de energia entre 40 e 200 keV/uma para H_2^+ e entre 40 e 150 keV/uma

para H_3^+ , através da incidência destes íons sobre uma camada de SiO_2 da ordem de 10-25 Å crescida sobre silício cristalino (Si-c). O diferencial deste trabalho está relacionado à realização das medidas correspondentes através da técnica MEIS (Medium Energy Ion Scattering), que proporciona a análise de camadas muito finas com uma alta resolução em energia e em uma larga faixa de ângulos de retroespalhamento de forma simultânea, fornecendo dados com incertezas relativamente menores do que os dados obtidos através das técnicas de transmissão, NRA ou RBS. Nos capítulos seguintes abordaremos a parte teórica envolvendo a interação de feixes moleculares com sólidos, os aspectos físicos e instrumentais da técnica MEIS, bem como a parte experimental, envolvendo a realização das medidas e a posterior análise dos dados. Finalizando, discutiremos as conclusões e perspectivas provenientes deste trabalho.

Capítulo 2

Interação de íons com a matéria

As interações que um projétil sofre ao penetrar em um material, tanto com os elétrons do meio quanto com os núcleos do mesmo, acarretam nos processos de perda de energia deste projétil e na variação de sua direção inicial de movimento. Estas interações (eletrônicas e nucleares, respectivamente) predominam em intervalos de ação diferentes, relacionados diretamente à sua energia e sua massa [39]. A mudança na direção de movimento do projétil é ocasionada por colisões elásticas com os núcleos dos átomos constituintes do material, resultando nos fenômenos de espalhamento.

Um dos métodos mais utilizados para obter a perda de energia eletrônica de uma partícula carregada ao penetrar num meio material é o formalismo dielétrico [36]. Este tratamento também é realizado para estudo de feixes moleculares.

Neste capítulo abordaremos os aspectos fundamentais da interação íon-matéria, com ênfase particular para os casos dos íons moleculares H_2^+ e H_3^+ , que constituem o foco deste trabalho. Convém ressaltar que neste trabalho não abordaremos os casos envolvendo fenômenos de canalização.

2.1 Aspectos Fundamentais

2.1.1 Fator Cinemático

Consideremos uma partícula de massa M_1 , movendo-se com velocidade constante, que colide com uma partícula em repouso de massa M_2 . Durante a colisão, uma certa quantidade

de energia será transferida da partícula em movimento para a partícula estacionária. Em experimentos de retroespalhamento, M_1 é a massa do projétil do feixe e M_2 é a massa do átomo alvo. Considera-se que a interação entre os dois átomos é descrita por uma simples colisão elástica de duas partículas isoladas (figura 2.1).

O fator cinemático K é definido como a relação entre a energia E_1 do íon incidente imediatamente após a colisão e a energia E_0 imediatamente antes da colisão [39]:

$$K = E_1 / E_0. \quad (2.1)$$

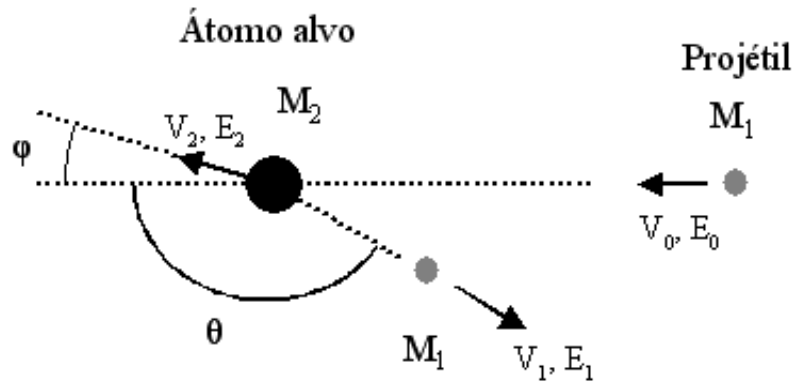


Fig. 2.1: Representação esquemática de uma colisão elástica de um projétil de massa M_1 , velocidade v_0 e energia E_0 com um alvo inicialmente em repouso. Após a colisão, as velocidades e energias do projétil e do alvo são v_1 , E_1 e v_2 , E_2 , respectivamente. Todas as quantidades se referem ao referencial do laboratório [39].

Pode-se demonstrar que o fator cinemático é dado pela equação [39]:

$$K_{M_2}(M_1, M_2, \theta) = \left\{ \frac{\left[1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta \right]^{1/2} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right\}^2. \quad (2.2)$$

Este resultado é importante para a análise de dados de experimentos envolvendo retroespalhamento, como é o caso do RBS tradicional e do próprio MEIS.

2.1.2 Seção de Choque de Espalhamento

O conceito de seção de choque de espalhamento está diretamente relacionado com a probabilidade de ocorrência de uma colisão, e possibilita uma capacidade de analisar quantitativamente a composição atômica do alvo. Se a força de repulsão entre o projétil incidente e o núcleo do átomo alvo for puramente coulombiana, então a seção de choque para que uma partícula seja espalhada no ângulo sólido $d\Omega$ definido pelo detector será dada pela fórmula de Rutherford [40]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{cm} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_{cm} \sin^2\left(\frac{\theta_{cm}}{2}\right)} \right]^2 \quad (2.3)$$

onde o subscrito cm indica que as respectivas quantidades são tomadas no referencial do centro de massa, Z_1 e Z_2 são respectivamente os números atômicos do projétil e do alvo, θ é o ângulo de espalhamento, e é a carga eletrônica e E é a energia do projétil antes da colisão. Na aproximação $M_1 \ll M_2$, a seção de choque de Rutherford (equação 2.3) pode ser reescrita no referencial do laboratório como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E}\right)^2 \frac{4}{\sin^4\theta} \frac{\left(\sqrt{1 - (M_1/M_2 \sin\theta)^2} + \cos\theta\right)^2}{\sqrt{1 - (M_1/M_2 \sin\theta)^2}}. \quad (2.4)$$

A relação (2.4) nos revela importantes dependências funcionais na seção de choque de Rutherford, que são:

- a) A seção de choque é proporcional a Z_1^2 , revelando que, para um dado átomo do alvo, a sensibilidade da técnica aumenta com o aumento do número atômico dos átomos do feixe;
- b) A seção de choque é proporcional a Z_2^2 , mostrando que, para um dado projétil, a sensibilidade da técnica será maior para elementos do alvo mais pesados;
- c) A seção de choque é proporcional ao inverso do quadrado da energia do feixe.

Portanto, a sensibilidade diminui quando se aumenta a energia do feixe;

d) A seção de choque decresce rapidamente com o aumento do ângulo θ .

2.1.3 Perda de Energia

Quando um feixe íons energéticos incide sobre um alvo sólido, ocorre uma grande variedade de processos tais como a ejeção de íons e elétrons, cascatas de colisões, deslocamentos de átomos no interior do material e a emissão de raios-x devido a excitações eletrônicas. Desta forma o íon incidente gera danos e perde energia à medida que atravessa o alvo. Define-se então uma taxa de perda de energia do íon incidente por unidade de distância percorrida no interior do alvo sólido (dE/dx), também denominada de poder de freamento.

Os processos de perda de energia são classificados em dois tipos: eletrônico e nuclear [39]. O freamento nuclear é de natureza elástica e está relacionado com a interação coulombiana blindada entre o íon incidente e os átomos do alvo, onde o íon incidente transfere energia cinética para os átomos do alvo. Observa-se que o freamento nuclear tem importância para baixas velocidades do projétil quando comparada com a velocidade típica dos elétrons no átomo do alvo ($v_p \ll v_e = v_0 Z_2^{2/3}$), onde v_0 é a velocidade de Bohr, Z_2 o número atômico do alvo, v_p e v_e as velocidades do projétil e do elétron respectivamente.

O freamento eletrônico é de natureza inelástica e está relacionado com as interações do íon incidente com os elétrons do alvo. Neste caso o íon perde energia através de processos de excitação eletrônica e ionização. O freamento eletrônico é dominante quando $v_p > v_e$. Na figura 2.2, pode-se visualizar as contribuições relativas de cada um destes mecanismos considerando-se um alvo amorfo, bem como um comparativo entre cálculos teóricos realizados por métodos distintos para a perda de energia de prótons em SiO_2 [42,43].

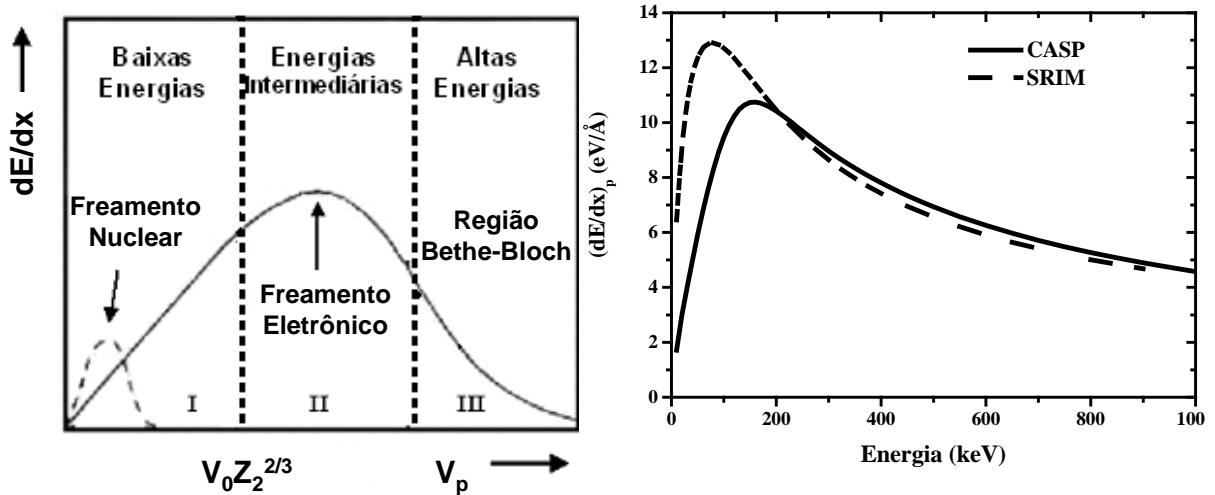


Fig. 2.2: À esquerda, diagrama da perda de energia de íons em materiais amorfos [41]. À direita, comparativo entre cálculos teóricos para a perda de energia de prótons em SiO₂ [42,43].

Na região I do diagrama mostrado na figura 2.2, a interação com os elétrons do alvo pode ser entendida como a interação com um gás de elétrons, resultando num freamento friccional, proporcional a velocidade do íon. Nesta região o freamento eletrônico compete com o freamento nuclear. Na região II, o projétil tem velocidade alta o suficiente para excitar e ionizar os átomos do alvo, e, ao mesmo tempo, baixa o suficiente para capturar elétrons. Nesta região o freamento do projétil resulta da atuação competitiva de todos os mecanismos de perda de energia. Na região III, o freamento eletrônico se deve a excitações e ionizações dos átomos do alvo. Portanto, o poder de freamento dos íons pode ser representado por:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right) = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e, \quad (2.5)$$

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

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

2.1.4 Perda de Energia e Escala em Profundidade

Consideremos o caso em que uma partícula de massa M_1 e energia E_0 incide sobre uma amostra monoisotópica, constituída de átomos de massa M_2 , conforme representado na figura 2.3.

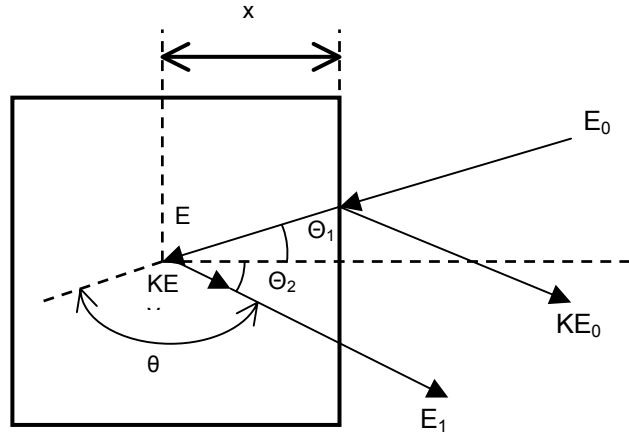


Fig. 2.3: Figura ilustrativa mostrando dois eventos de retroespalhamento, um ocorrendo na superfície e outro em uma profundidade x de uma amostra monoisotópica. O feixe incidente, a direção de detecção e a direção normal à amostra são coplanares [39].

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

$$\frac{x}{\cos\theta_1} = -\int_{E_0}^E \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE, \quad (2.6)$$

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

$$\frac{x}{\cos\theta_2} = -\int_{KE}^{E_1} \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE. \quad (2.7)$$

O problema nas equações 2.6 e 2.7 é que somente as energias E_1 e E_0 são acessíveis experimentalmente, enquanto que o valor de E não é. A forma mais comum para resolver este problema é supor (dE/dx) constante ao longo dos caminhos de entrada e saída. Dessa forma, estas equações se reduzem a:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{entrada}} \quad (2.8)$$

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{saída}} \quad (2.9)$$

Eliminando agora E nas equações 2.8 e 2.9, obtemos:

$$KE_0 - E_1 = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{saída}} \right] x \quad (2.10)$$

Definindo o fator de perda de energia ou fator S como sendo:

$$[S] = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{entrada}} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{saída}} \right], \quad (2.11)$$

então a equação 2.10 pode ser escrita na forma:

$$KE_0 - E_1 = [S]x \quad (2.12)$$

Na prática, são usadas duas aproximações que facilitam a obtenção de valores para o fator S , que são:

- a) Aproximação de Energia de Superfície:** para regiões próximas à superfície, as variações na energia das partículas do feixe ao longo das trajetórias de entrada e de saída são pequenas, e podem ser avaliadas por E_0 e KE_0 respectivamente. Dessa forma, a equação 2.11 resulta em:

$$[S_0] = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \right] \quad (2.13)$$

- b) Aproximação de Energia Média:** quando as trajetórias dos íons dentro do meio material são maiores, então (dE/dx) pode ser avaliado na energia média durante as trajetórias de entrada e saída, obtendo assim:

$$[\bar{S}] = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\bar{E} \text{ entrada}} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\bar{E} \text{ saída}} \right], \quad (2.14)$$

onde $\bar{E}_{entrada} = (E + E_0)/2$ e $\bar{E}_{saida} = (E_1 + KE)/2$.

Uma maneira usual para estimar E , conhecida como aproximação de energia média simétrica, é supor que a perda de energia ΔE está dividida simetricamente entre o caminho de entrada e de saída, de forma que $E \approx E_0 - \Delta E/2$.

2.1.5 Straggling

Quando uma partícula energética se move através de um material, a perda de energia se dá por sucessivas colisões individuais entre esta partícula e os átomos constituintes do material. Este processo está sujeito a flutuações estatísticas, que resultam no fato de partículas energeticamente idênticas, com a mesma velocidade inicial, não terem exatamente a mesma energia depois de passar através de uma espessura Δx de um meio homogêneo. Este fenômeno é chamado de *straggling* de energia e é caracterizado por um alargamento na distribuição de energia que o feixe incidente sofre ao passar pelo alvo.

Para altas energias, onde a perda de energia do íon incidente se dá com os elétrons do alvo, o *straggling*, na aproximação de Bohr [44], é dado por:

$$\Omega_B^2 = 4\pi(Z_1 e^2)^2 N Z_2 t, \quad (2.15)$$

onde Z_1 e Z_2 são os números atômicos do projétil e do alvo respectivamente, N é a densidade do alvo, e é a carga do elétron e t é a espessura do alvo.

Para baixas energias, mas ainda no regime de perda de energia eletrônica, existem vários modelos para o cálculo do *straggling* de energia. Lindhard e Scharff [45] estenderam o tratamento dado por Bohr, e o resultado por eles obtido é expresso em termos do *straggling* de Bohr:

$$\frac{\Omega^2}{\Omega_B^2} = \begin{cases} \frac{1}{2} L(y), & y \leq 3 \\ 1, & y > 3 \end{cases} \quad (2.16)$$

onde

$$y = \left(\frac{v}{v_0} \right)^2 / Z_2, \quad (2.17)$$

$$L(y) = 1.36y^{1/2} - 0.016y^{3/2} \quad (2.18)$$

e v_0 é a velocidade de Bohr. Abril e colaboradores [46] propuseram uma representação do espectro para a perda de energia eletrônica em sólidos reais baseada no formalismo dielétrico com o uso de funções dielétricas $\epsilon_M(k, \omega)$ do tipo Mermin [47] para descrever a resposta dos elétrons externos do sólido a uma perturbação externa e, a partir desta abordagem, determinar o *stragglng* de energia.

2.1.6 Cone de Sombra, Sombreamento e Bloqueio

O cone de sombra é produzido quando um feixe paralelo de íons leves incide sobre um único átomo, devido ao fato de que colisões de grande parâmetro de impacto b apresentam um pequeno ângulo de desvio. Colisões de pequeno parâmetro de impacto têm um ângulo de espalhamento maior (figura 2.4). Nessa figura foram desconsiderados os íons com parâmetro de impacto b pequeno o suficiente para serem retroespalhados.

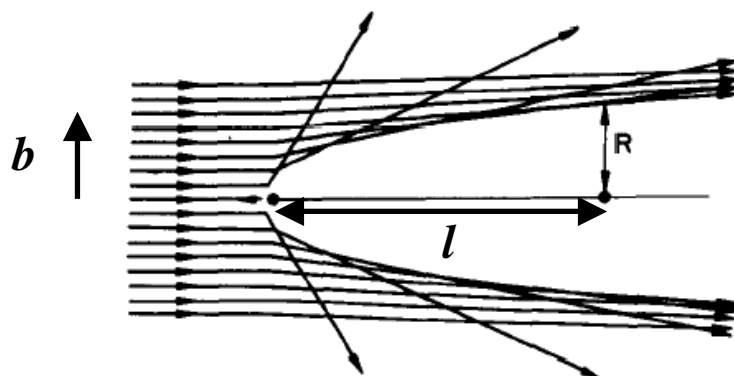


Fig. 2.4: Formação do cone de sombra na região atrás do átomo. O raio do cone na posição do próximo átomo é denotado por R [48].

A região imediatamente atrás do cone de sombra caracteriza-se por ter fluxo de partículas nulo. As trajetórias que ocupariam estas regiões se concentram ao longo da borda do cone. Conclui-se que as trajetórias que estão no cone de sombra são provenientes de uma faixa extensa de parâmetros de impacto. Em regiões muito afastadas do átomo, representando grandes parâmetros de impacto, as trajetórias dos íons são pouco afetadas pois o potencial já não é tão intenso.

Para um potencial de interação coulombiano, o cone de sombra apresenta um raio de

$$R(l) = 2\sqrt{\frac{Z_1 Z_2 e^2 l}{E}}, \quad (2.21)$$

que depende da distância l do átomo na direção e sentido do eixo de simetria do cone de sombra, onde E é a energia de incidência do íon [48].

Em experimentos de retroespalhamento, a sensibilidade quanto à superfície de um cristal é obtida pela incidência do feixe de íons alinhado com uma de suas direções cristalinas. Seja, por exemplo, uma rede cristalina estática como a da figura 2.5. No caso ideal, onde a superfície do cristal não apresenta relaxação nem sofreu reconstrução, e para um feixe incidindo em direção canalizada, somente o primeiro átomo de cada coluna é visível ao feixe.

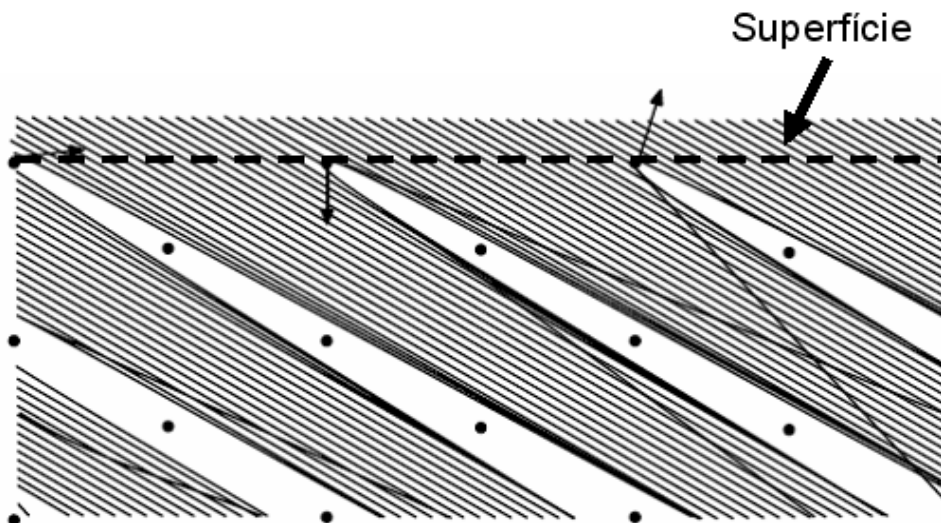


Fig. 2.5: Trajetórias geradas por computador para um feixe de íons incidente ao longo de um eixo cristalino, no caso em que os átomos não apresentam vibração térmica. É visível o cone de sombra estreito e o sombreado quase perfeito, com apenas algumas poucas colisões de parâmetro de impacto pequeno o suficiente para que possam conduzir a retroespalhamento [48].

Quando consideramos a vibração térmica dos átomos, o cone de sombra torna-se mais difuso, deixando visível ao feixe as camadas mais internas (figura 2.6).

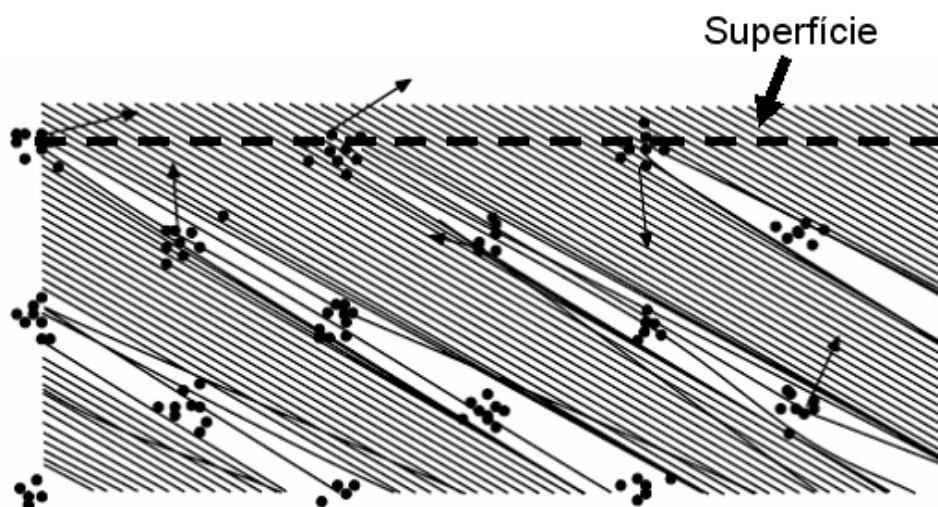


Fig. 2.6: Trajetórias geradas por computador para uma rede de átomos vibrando termicamente. Ocorrem vários eventos de retroespalhamento nos átomos das subcamadas que estavam encobertos no caso da rede ideal (figura 2.5) [48].

Freqüentemente a superfície de um cristal está modificada, ocasionando um aumento na probabilidade de que ocorra um retroespalhamento nos átomos das primeiras camadas atômicas.

Finalmente, quando íons retroespalhados nas primeiras camadas atômicas encontram átomos do cristal no seu deslocamento em direção à superfície, apresentam o fenômeno de bloqueio e, conseqüentemente, têm suas trajetórias desviadas por pequenos ângulos. Se um detector for colocado exatamente ao longo de um eixo cristalino, terá o número de contagens reduzido em relação a uma direção aleatória [49], como exemplificado na figura 2.7.

Neste caso, quando construímos um gráfico da área do pico de superfície em função do ângulo de espalhamento, veremos que existem alguns mínimos em determinados ângulos, que representam os eixos cristalinos. Exatamente nestes ângulos temos o que se chama de “mínimos de bloqueio da superfície”. Mudanças na distância entre camadas será observada experimentalmente como um deslocamento na posição angular do mínimo de bloqueio. Este

efeito também é atenuado pelas vibrações térmicas dos átomos. O efeito de bloqueio pode ser usado para se determinar a estrutura superficial de um cristal.

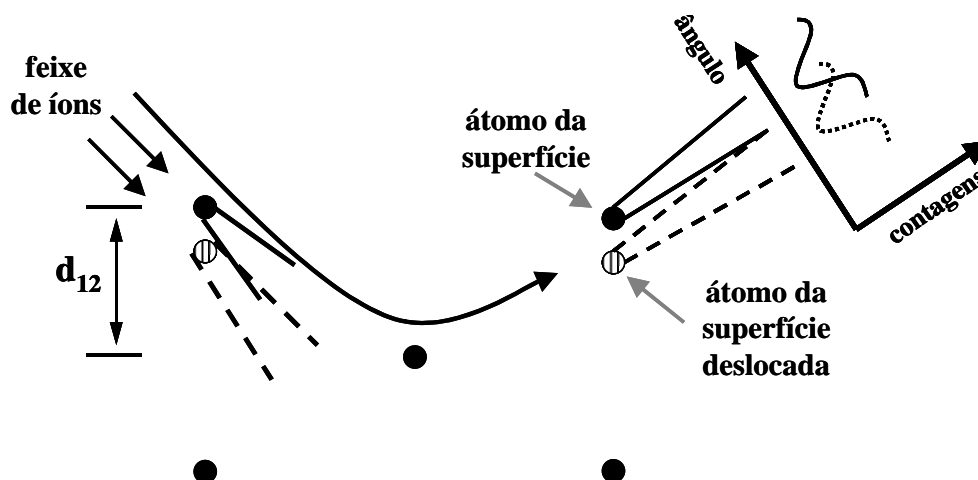


Fig. 2.7: Ilustração esquemática de bloqueio, e formação do mínimo de bloqueio no espectro angular. Uma mudança no espaçamento entre camadas é observada experimentalmente como um deslocamento na posição angular do mínimo de bloqueio. O espaçamento entre a primeira e a segunda camada é representado por d_{12} .

2.2 Íon Molecular H_2^+

O estudo da interação de moléculas de H_2^+ com sólidos desperta interesse pelo fato de que esta é o projétil molecular mais simples, tanto ao nível de produção quanto de análise, e o estudo de sua perda de energia manifesta efeitos moleculares que não estão presentes no caso de projéteis mononucleares.

Brandt e colaboradores [10], em um trabalho realizado em 1974, deram início ao estudo da perda de energia de moléculas de H_2^+ . Nas últimas décadas, um grande número de trabalhos foi dedicado ao seu estudo com o objetivo de compreender como as forças mútuas que se exercem entre os prótons da molécula afetam fenômenos como a perda de energia [10-13], o estado de carga [14], porcentagem de íons transmitidos na forma molecular [15] e a emissão de elétrons secundários [16].

A molécula de H_2^+ é composta por dois prótons separados por uma distância internuclear d . Quando a molécula de H_2^+ incide sobre um material, ela perde seu elétron nas primeiras camadas atômicas [44], deixando os dois prótons com uma certa configuração espacial. O estado vibracional da molécula determina a distância entre os dois prótons. A probabilidade relativa das diferentes distâncias internucleares da molécula de H_2^+ , cada uma delas relacionada a um estado vibracional diferente, está apresentada na figura 2.8.

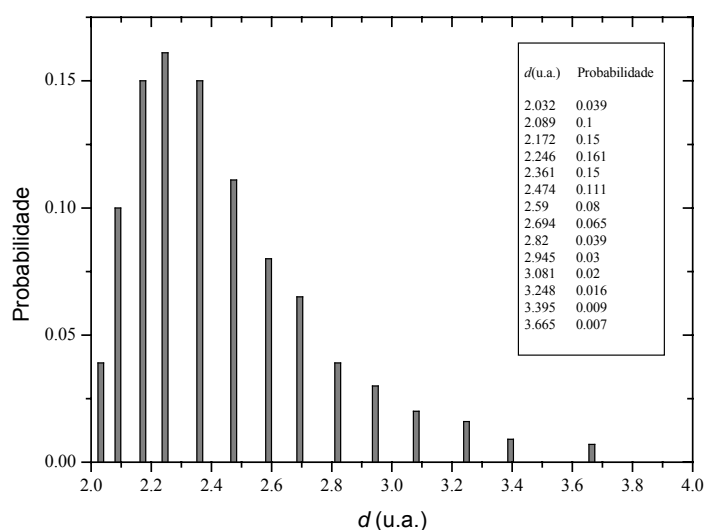


Fig. 2.8: Probabilidade relativa das diferentes distâncias internucleares (em unidades atômicas) na molécula de H_2^+ [10].

O fato de que cada próton perturba o meio eletrônico à medida que se move dentro do material faz com que o próton vizinho experimente uma força extra, além da força de freamento; este é o fenômeno conhecido como efeito de interferência, ou vizinhança. Este fenômeno conduz a uma perda de energia da molécula diferente da soma das perdas de energia de cada partícula individualmente [10].

Outro fenômeno associado à perda do elétron do íon molecular H_2^+ é o da repulsão coulombiana entre os dois prótons constituintes da molécula. Este fenômeno é conhecido como explosão coulombiana [17], cujo estudo tem ganhado grande impulso recentemente [27-30,38]. A explosão coulombiana contribuirá na variação da energia de cada um dos prótons da molécula, acelerando o que se encontra à frente e freando o que se encontra atrás (no caso de

uma molécula de H_2^+ , composta por dois prótons) em relação à direção de movimento. No entanto, espera-se que esta contribuição seja simétrica, de modo que a energia ganha pelo próton dianteiro seja igual a que perde o próton traseiro, não contribuindo para a mudança de energia da molécula como um todo.

Consideremos que a forma na qual duas partículas perturbam um dado ponto do espaço seja a soma de ambas as perturbações individuais nesse ponto. Desta forma o potencial induzido em um ponto será a soma dos potenciais induzidos neste ponto por cada próton:

$$\Phi_{ind}(\vec{r}, t) = \sum_i \Phi_{ind,i}(\vec{r}, t). \quad (2.22)$$

Assim, a força devida à perturbação do meio, que sente cada um dos prótons, será a soma da própria força de freamento e de uma força de interferência que é dada pela perturbação que gera um próton na posição onde se encontra o próton vizinho. Portanto, a força total que experimentará um próton da molécula de H_2^+ será a soma das forças anteriores:

$$\vec{F} = \vec{F}_{fream.} + \vec{F}_{int.} + \vec{F}_{coul.}, \quad (2.23)$$

sendo $\vec{F}_{fream.}$ a força de freamento que sofre cada próton, $\vec{F}_{int.}$ a força de interferência e $\vec{F}_{coul.}$ a força de repulsão coulombiana. A maior contribuição ao freamento dos fragmentos originados de um íon molecular H_2^+ é proveniente da força de freamento $\vec{F}_{fream.}$ e da força de interferência $\vec{F}_{int.}$, resultante das perturbações induzidas no meio pelo qual os fragmentos se deslocam.

2.3 Íon Molecular H_3^+

Em comparação à molécula de H_2^+ , a molécula de H_3^+ oferece a possibilidade de investigar efeitos relacionados com a orientação molecular que não aparecem no caso do H_2^+ , já que esta molécula é linear, enquanto que H_3^+ é uma molécula plana (figura 2.9). A

influência destes efeitos nos processos de perda de energia eletrônica é abordada em diversos trabalhos [32,50-52]. Comparativamente, a interação de íons moleculares H_3^+ com a matéria foi alvo de um número significativamente menor de trabalhos do que os realizados para íons H_2^+ .

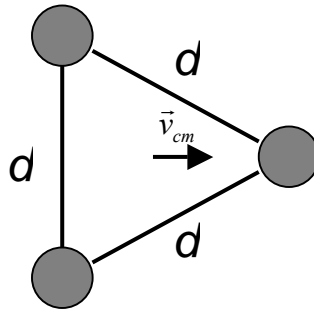


Fig. 2.9: A configuração espacial de uma molécula de H_3^+ é a de um triângulo equilátero de lado d .

A interação de feixes moleculares de H_3^+ com a matéria apresenta, de uma forma geral, as mesmas particularidades observadas em feixes de H_2^+ . A repulsão coulombiana entre os constituintes da molécula e sua interação com os elétrons do meio (força de freamento e efeito de interferência) são os dois processos principais que aparecem. Como resultado da repulsão coulombiana, as posições relativas dos três prótons que formam a molécula de H_3^+ mudam ao viajar através do alvo.

De forma análoga aos trabalhos realizados com íons H_2^+ , o comportamento do valor médio da distribuição de perda de energia de íons H_3^+ pode ser calculado a partir do formalismo dielétrico [36].

2.4 Explosão Coulombiana

Quando, por exemplo, uma molécula de H_2^+ penetra em um material, ocorre a perda de seu elétron e seus dois prótons começam a se repelir através de uma força coulombiana. Esta força tem como efeito aumentar a distância internuclear à medida que a molécula avança pelo

meio material. O potencial de interação através do qual se repelem os prótons é um potencial coulombiano blindado pelos elétrons do meio. Esta interação pode ser descrita por um potencial do tipo Yukawa [53]:

$$V(r) = \frac{1}{r} \exp\left(-r/a\right), \quad (2.24)$$

onde a é o comprimento de blindagem. Esta constante de blindagem depende da velocidade do projétil, já que se este é muito veloz os elétrons do meio não serão suficientemente rápidos para blindar o projétil e o potencial será essencialmente coulombiano puro. Um valor aceito para esta constante de amortecimento [53] é:

$$a = \begin{cases} v/\omega_{pl}, & v > v_F \\ v_F/\omega_{pl}, & v \leq v_F \end{cases} \quad (2.25)$$

onde v é a velocidade do projétil, v_F é a velocidade de Fermi e ω_{pl} é a frequência de plasma do meio.

A molécula de H_3^+ apresenta algumas semelhanças com H_2^+ neste fenômeno. Da mesma forma, perde seus elétrons nas primeiras camadas, e a interação entre os constituintes da molécula é a mesma do que para H_2^+ (equação 2.24). A configuração geométrica da molécula de H_3^+ (figura 2.9) é a de um triângulo equilátero cujo lado vale, em média, $d= 1.89$ u.a. [9,54]. Portanto, a orientação do plano da molécula em relação a sua velocidade acrescenta um novo elemento no cálculo da perda de energia da molécula.

A explosão coulombiana tem um efeito muito pequeno no processo de perda de energia. Se analisarmos este efeito a partir do referencial do centro de massa (figura 2.10) temos que a separação dos constituintes da molécula se dá de forma simétrica, não colocando diferença na energia da molécula. Nesta situação, a explosão coulombiana não afeta o processo de perda de energia.

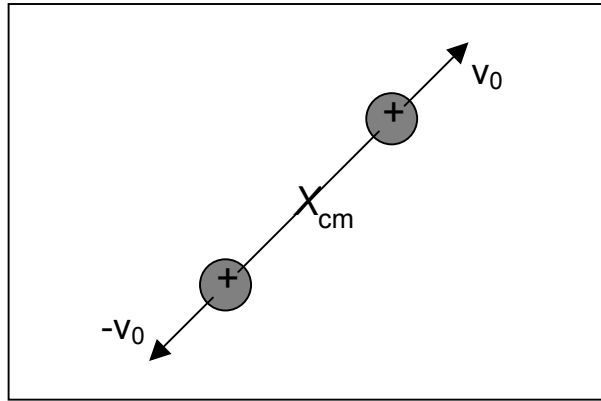


Fig. 2.10: Representação do fenômeno de explosão coulombiana no referencial do centro de massa.

Entretanto, se avaliarmos a explosão coulombiana a partir do referencial do laboratório, onde temos a velocidade de deslocamento do centro de massa do conjunto (figura 2.11), observaremos um caso distinto.

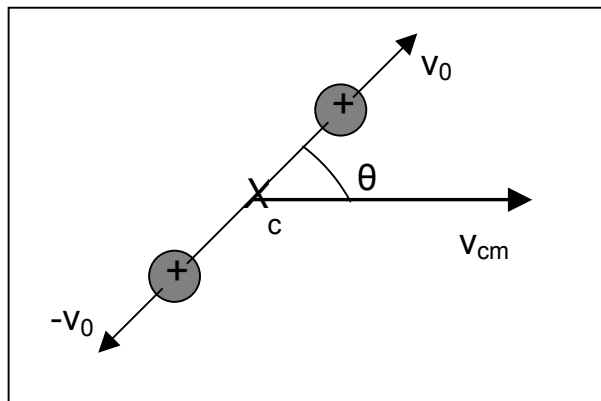


Fig. 2.11: Representação do fenômeno de explosão coulombiana no referencial do laboratório.

Consideremos então o caso para uma partícula que é detectada, proveniente de um íon molecular de H_2^+ , que é retroespalhada em algum ponto do alvo. É fato que esta partícula estava antes do retroespalhamento correlacionada com a outra partícula componente do íon molecular. Temos então a variação de sua energia:

$$\Delta E = E_0 - E_1, \quad (2.26)$$

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

$$E_0 = \frac{1}{2} m \bar{v}_{cm}^2, \quad (2.27)$$

$$E_1 = \frac{1}{2} m (\bar{v}_{cm} + \bar{v}_0)^2. \quad (2.28)$$

Temos então em (2.26):

$$\Delta E = m \bar{v}_{cm} \cdot \bar{v}_0 + \frac{1}{2} m v_0^2. \quad (2.29)$$

O segundo termo em (2.29) é desprezível em comparação ao primeiro devido ao fato de que $v_{cm} \gg v_0$. Então (2.29) se resume a:

$$\Delta E = m \bar{v}_{cm} \cdot \bar{v}_0. \quad (2.30)$$

Calculando a média angular para ΔE obtemos:

$$\langle \Delta E \rangle = m v_{cm} v_0 \langle \cos \theta \rangle = m v_{cm} v_0 \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \cos \theta = 0. \quad (2.31)$$

De (2.31) podemos concluir que a explosão coulombiana não contribui para a perda de energia, ou contribui de forma insignificante levando-se em conta o termo desprezado em (2.29). Porém, a explosão coulombiana tem um grande efeito sobre o *straggling* de energia. Esta contribuição pode ser calculada a partir de:

$$\sigma_{coul.}^2 = \langle \Delta E^2 \rangle - \langle \Delta E \rangle^2, \quad (2.32)$$

onde $\sigma_{coul.}^2$ é o *straggling* causado pela explosão coulombiana. De (2.31) temos que o segundo termo de (2.32) é nulo, restando apenas calcular o primeiro termo:

$$\begin{aligned} \sigma_{coul.}^2 &= m^2 v_{cm}^2 v_0^2 \langle \cos^2 \theta \rangle = m^2 v_{cm}^2 v_0^2 \int d\Omega \cos^2 \theta \\ \sigma_{coul.}^2 &= \frac{2}{3} m E_0 v_0^2 = \frac{4}{3} E_0 U_0. \end{aligned} \quad (2.33)$$

A equação (2.33) representa a contribuição da explosão coulombiana em uma molécula de H_2^+ para o *straggling* de energia. Experimentalmente, isto se reflete em um alargamento da borda de baixa energia de um espectro típico de partículas retroespalhadas.

2.5 Formalismo Dielétrico e Efeito de Vizinhança

O formalismo dielétrico para feixes moleculares foi descrito por Brandt e colaboradores [10] e por Arista [12], onde o alvo é tratado como um gás homogêneo de elétrons. Todas as informações do alvo são dadas por uma função dielétrica $\varepsilon(\vec{k}, \omega)$, e o íon molecular é descrito como uma densidade externa de carga $\rho_{ext}(\vec{r}, t)$. Em geral, tem-se comprovado que a utilização do formalismo dielétrico para descrever a interação de partículas carregadas com a matéria constitui uma aproximação razoável e satisfatória para calcular magnitudes médias devidas a muitas excitações, como é o caso da perda de energia de um projétil.

O ponto fundamental, neste caso, é saber como o meio material, descrito por uma função dielétrica $\varepsilon(\vec{k}, \omega)$, responde a um aglomerado de N cargas $Z_i e$ que se move com velocidade constante \vec{v} neste meio [12] (Apêndice A). A densidade de carga externa referente ao aglomerado é dada por:

$$\rho_{ext}(\vec{r}, t) = \sum_i Z_i e \delta(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{v}t), \quad (2.34)$$

onde \vec{r}_i são as posições das cargas correspondentes ao tempo $t=0$.

Para velocidades não relativísticas, o campo elétrico $\vec{E}(\vec{r}, t)$ gerado pelo aglomerado é determinado a partir da equação de Poisson, que conduz à expressão:

$$\vec{E}(\vec{k}, \omega) = -(4\pi\vec{k} / k^2) \rho(\vec{k}, \omega) / \varepsilon(\vec{k}, \omega). \quad (2.35)$$

A partir do campo induzido $\vec{E}(\vec{r}, t)$, no espaço de Fourier, volta-se ao campo no espaço de coordenadas

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{-1}{(2\pi)^2} \sum_i Z_i e \int d^3k \frac{2i\vec{k} \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{v}t)]}{k^2 \varepsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})}. \quad (2.36)$$

Portanto, a força que atua sobre a j -ésima partícula seria dada por

$$\vec{F}_j = Z_j e \vec{E}(\vec{r}_j + \vec{v}t, t), \quad (2.37)$$

o que leva à expressão

$$\vec{F}_j = \frac{Z_j e}{(2\pi)^2} \sum_i Z_i e \int d^3 k \frac{2\vec{k}}{k^2} \left[\text{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ji}) + \text{Re} \left(\frac{1}{\varepsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \text{sen}(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ji}) \right], \quad (2.38)$$

onde $\vec{r}_{ji} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$.

Temos então que a perda de energia por unidade de tempo do aglomerado de cargas é dada por:

$$\frac{dW}{dt} = - \sum_j \vec{v} \cdot \vec{F}_j \quad (2.39)$$

$$\frac{dW}{dt} = \frac{e^2}{2\pi^2} \int d^3 k \frac{\vec{k} \cdot \vec{v}}{k^2} \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \left(\sum_i Z_i^2 + \sum_{i \neq j} Z_i Z_j \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}) \right), \quad (2.40)$$

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

Para o caso de duas cargas $Z_1 e$ e $Z_2 e$ em movimento correlacionado com velocidade \vec{v} e separação internuclear $\vec{r}_0 = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, a perda de energia é dada por:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{e^2}{2\pi^2} \int d^3 k \frac{\vec{k} \cdot \vec{v}}{k^2} \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \left[(Z_1^2 + Z_2^2) + 2Z_1 Z_2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_0) \right]. \quad (2.41)$$

A equação (2.41) fornece a perda de energia como uma função das orientações relativas de \vec{r}_0 e \vec{v} . Consideramos agora o caso no qual as orientações de \vec{r}_0 são randomicamente distribuídas. Isto conduz ao cálculo da média da perda de energia, $\langle \frac{dW}{dt} \rangle$:

$$\left\langle \frac{dW}{dt} \right\rangle = \frac{2e^2}{\pi v} \int_0^\infty \frac{dk}{k} \int_0^{kv} \omega d\omega \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(k, \omega)} \right) \left[(Z_1^2 + Z_2^2) + 2Z_1 Z_2 \frac{\text{sen}(kr_0)}{kr_0} \right]. \quad (2.42)$$

Este resultado pode ser representado de uma forma simplificada:

$$S_{mol.} = \sum_{i=1}^N S_i(v) + \sum_{i \neq j} S_{ij}(\vec{r}_0, \vec{v}), \quad (2.43)$$

onde temos as contribuições individuais dos componentes da molécula e o efeito de interferência do movimento correlacionado.

O fator de perda de energia para íons moleculares que consideramos neste trabalho, com relação aos íons H^+ , é definido como:

$$R_n = \frac{S(H_n^+)}{nS(H^+)}. \quad (2.44)$$

Quanto à função dielétrica, para o caso de alvos com estrutura eletrônica mais simples (metais alcalinos, por exemplo), emprega-se a função dielétrica de Lindhard [55]. Para estruturas eletrônicas mais complexas utiliza-se uma série formada a partir da função dielétrica de Mermin [47].

O formalismo dielétrico permite estudar o efeito do potencial de esteira (*wake potential*) sobre os componentes do projétil molecular. Este potencial é consequência da perturbação sofrida pelo meio (no caso, os elétrons do alvo) devida à passagem de um íon veloz com relação à velocidade média dos elétrons do meio (figura 2.12). Este potencial é assimétrico, sendo mais pronunciado na direção paralela ao movimento do íon que o induz, e mais intenso atrás do íon do que em sua frente [35,56]. Íons imediatamente atrás e suficientemente próximos deste primeiro íon sofrem o efeito deste potencial, que induz uma força não central que leva, no caso do projétil diatômico, a uma tendência de alinhamento do eixo deste projétil com a direção do movimento do projétil como um todo [35].

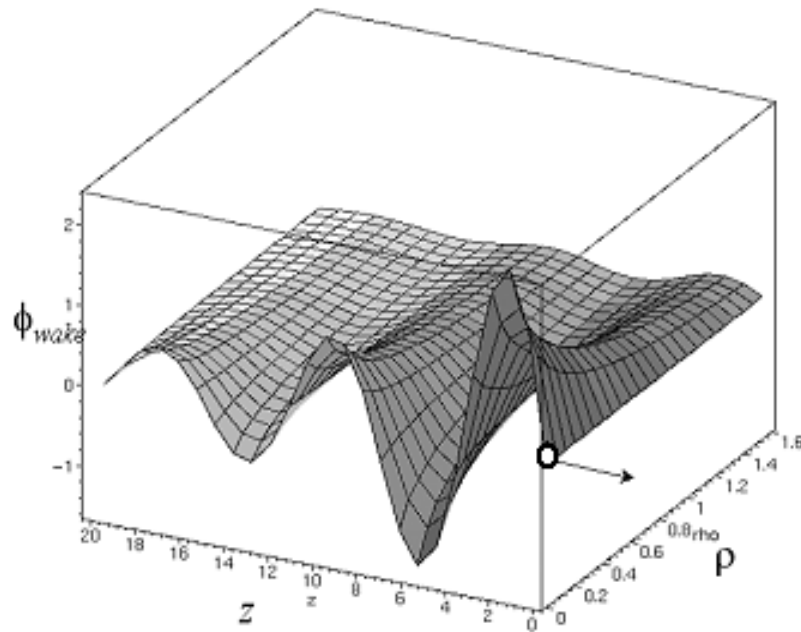


Fig. 2.12: Potencial de esteira (*wake potential*) formado por uma partícula se deslocando em um meio eletrônico homogêneo.

Para a descrição da perda de energia molecular em meios amorfos, o formalismo dielétrico obteve relativo sucesso. No caso de materiais que não podem mais ser tratados como homogêneos, mas que apresentam uma estrutura ordenada, este formalismo não pode ser prontamente usado, pois se torna necessário descrever as interações locais entre íons e alvo. Para se levar em conta o efeito dos núcleos do alvo, usa-se o formalismo dielétrico em conjunto com a aproximação de densidade local (LDA) [57], que considera cada elemento de volume do alvo como um gás de elétrons independente dos outros elementos de volume e com densidade eletrônica $n(r)$. A perda de energia, assim, é obtida via uma média sobre todo o espaço.

Capítulo 3

MEIS (Medium Energy Ion Scattering)

3.1 Introdução

A técnica de análise de materiais MEIS é uma ferramenta que possibilita o estudo estrutural e de superfícies e interfaces em uma escala nanométrica. Ela conjuga o retroespalhamento Rutherford (RBS) com um sistema de detecção de alta resolução em energia. Basicamente, íons leves (H^+ ou He^+) com uma energia entre aproximadamente 40 e 400 keV incidem sobre a superfície de um sólido, e os íons retroespalhados são analisados em termo de sua energia sobre uma região angular de $\sim 30^\circ$ com o uso de um analisador toroidal eletrostático. Uma das grandes vantagens desta técnica é a resolução em energia, que pode ser de 1 a 2 ordens de grandeza melhor do que no RBS tradicional. Isto permite uma resolução em profundidade da ordem de poucos ângstrons, indispensável na análise de superfícies e filmes ultrafinos.

Algumas características dessa técnica podem ser demonstradas a partir de um exemplo. A figura 3.1 representa um espectro 2-D, referente à incidência normal de um feixe de 100 keV de H^+ sobre uma amostra de SiO_2 crescido sobre Si cristalino, obtido no sistema MEIS do IF-UFRGS. A camada de SiO_2 é composta pelos isótopos ^{16}O e ^{18}O . A escala de contagem de íons retroespalhados é dada no eixo perpendicular à página, onde tons mais escuros representam maior número de contagens. Esta escala é apresentada versus energia (E) e ângulo (θ). Dois tipos de espectros podem ser construídos a partir destes dados: um espectro

de energia e um espectro angular. O espectro de energia é construído a partir da soma dos dados em uma estreita faixa angular. Um exemplo de tal espectro é mostrado na figura 3.2.

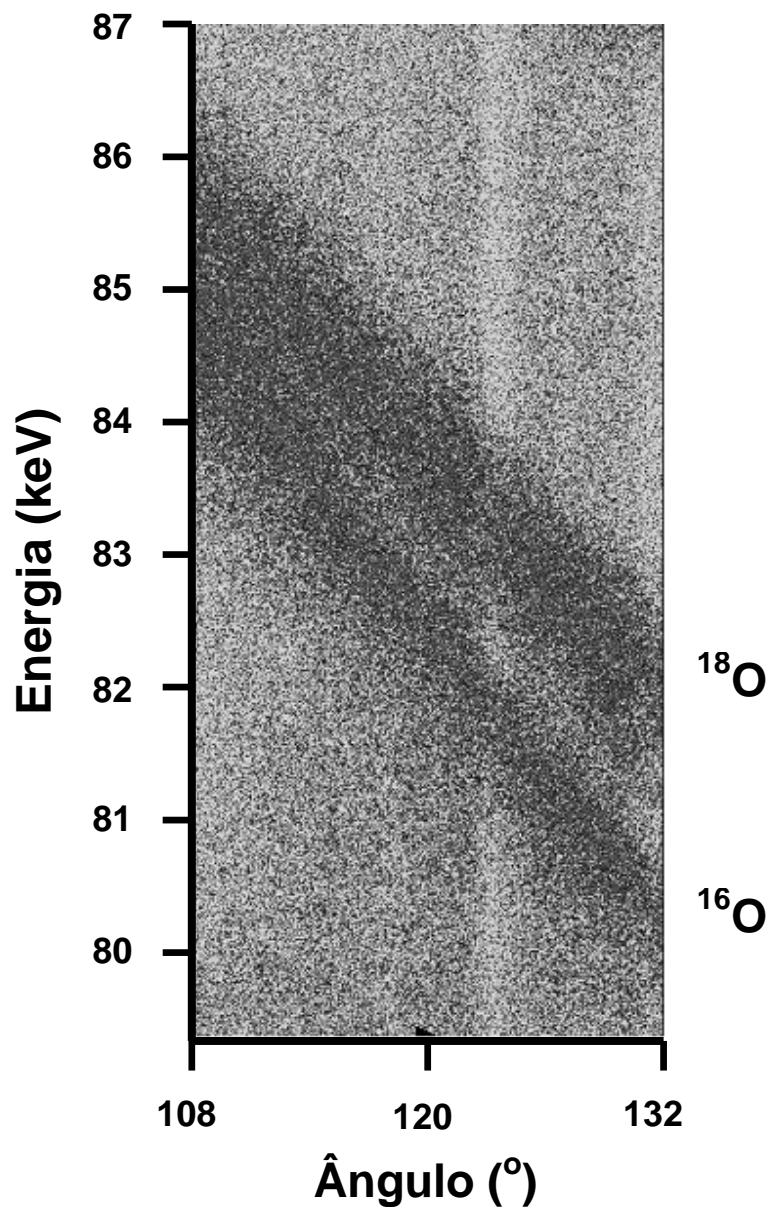


Fig. 3.1: Espectro 2-D de um filme de $\text{SiO}_2/\text{Si-c}$ obtido por incidência de íons H^+ em direção paralela a um dos eixos cristalinos do Si-c, em um experimento de MEIS. A camada de óxido é composta pelos isótopos ^{16}O e ^{18}O .

A partir do espectro de energia resultante dos íons retroespalhados, pode-se extrair informações a respeito da massa dos átomos do alvo no qual o íon incidente foi retroespalhado a um certo ângulo. Desta forma, a escala de energia pode então ser transformada em uma

escala de massa. Graças a alta resolução em energia (~ 300 eV para um feixe de 150 keV de H^+), pode-se identificar os isótopos 16 e 18 do oxigênio. Além disso, o espectro de energia também contém informações sobre a distribuição em profundidade dos átomos do alvo, devido ao fato de que um íon perde energia inelasticamente para os elétrons dos átomos do alvo tanto na trajetória de entrada quanto na trajetória de saída após a colisão. De posse de valores para a perda de energia por distância percorrida (poder de freamento), a escala de energia pode ser convertida em uma escala de profundidade.

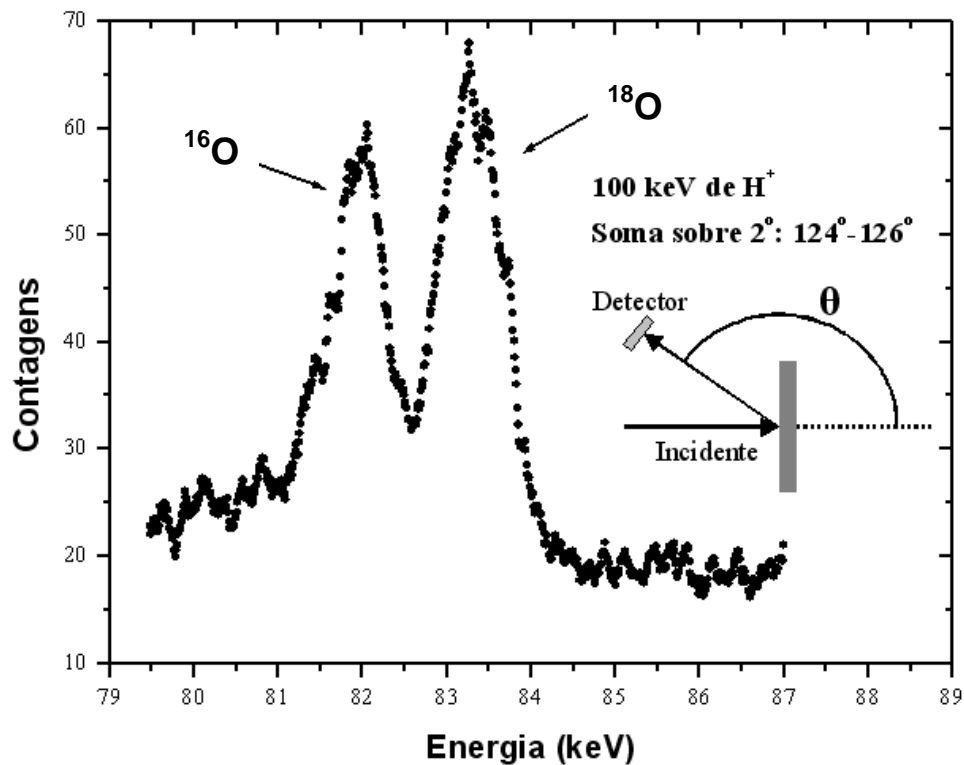


Fig. 3.2: Espectro de energia obtido pela soma de canais referentes a informação angular dos íons retroespalhados, a partir de um espectro 2-D (figura 3.1).

O espectro angular é obtido a partir de uma janela de energia da figura 3.1. No caso de materiais depositados sobre superfícies cristalinas, pode-se obter informações estruturais do material como a separação de camadas e amplitudes vibracionais.

Neste trabalho utilizamos a técnica MEIS para a obtenção de espectros com alta resolução em energia, não enfocando estudos estruturais de superfícies ou interfaces. Outras técnicas de análise por retroespalhamento de íons (RBS, por exemplo) não nos forneceriam os dados necessários para as análises propostas, devido à baixa resolução em energia destas técnicas e a espessura das amostras consideradas.

Na seqüência deste capítulo serão abordados os tópicos principais referentes ao sistema MEIS do IF-UFRGS.

3.2 Sistema MEIS do IF-UFRGS

O procedimento usual em experimentos de análise por feixes de íons consiste basicamente na produção e aceleração de íons, que posteriormente incidem sobre a amostra presente em uma câmara de análise. No interior desta câmara encontra-se o detector, que coleta os íons retroespalhados em sua direção. Um sinal elétrico, que é gerado para cada íon detectado, é posteriormente amplificado e processado por um sistema eletrônico. No final da análise, é gerado o espectro em energia dos íons detectados [39].

Num sistema MEIS tradicional existe, além da câmara principal, uma câmara auxiliar cuja função é a preparação e limpeza da amostra. As câmaras são conectadas de tal forma que a amostra pode ser transportada de uma para outra mecanicamente, em UHV (*ultra high vacuum*). Esta é uma condição importante uma vez que a técnica de MEIS é sensível às primeiras camadas atômicas, o que torna importante o fato de que a superfície do material estudado esteja completamente limpa. Esta câmara não está, atualmente, disponível no sistema MEIS do IF-UFRGS. Neste sistema, as amostras são dispostas em uma pré-câmara, conectada à câmara de análise. Na figura 3.3 está representado um esquema simplificado do sistema MEIS do IF-UFRGS.

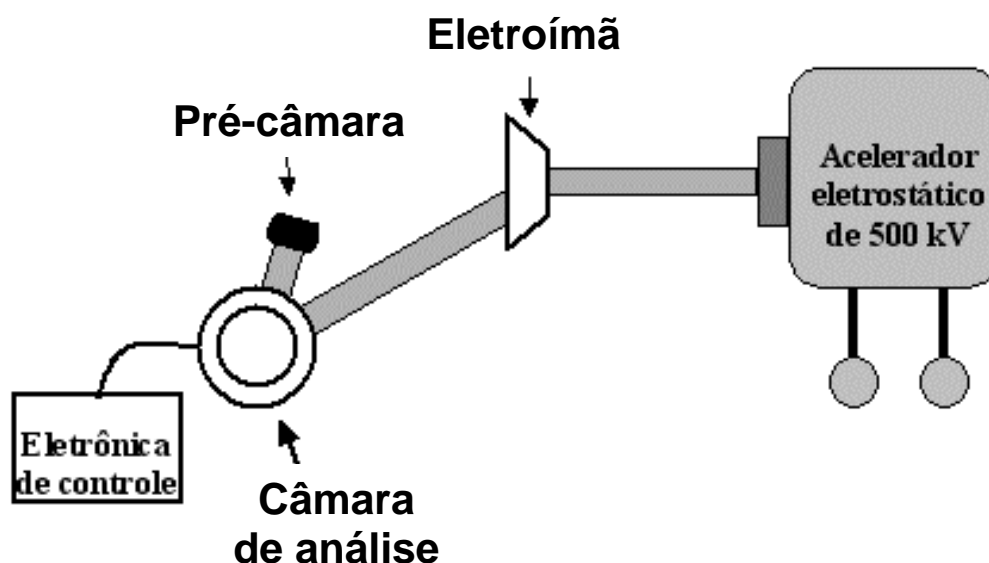


Fig. 3.3: Esquema simplificado do sistema MEIS do IF-UFRGS.

3.2.1 Acelerador Eletrostático

O sistema MEIS do IF-UFRGS está acoplado ao acelerador eletrostático de 500 kV do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. Este acelerador possui a capacidade para combinar implantação iônica com técnicas de análise por retroespalhamento e canalização, e tem como características principais uma excelente estabilidade da fonte de alta tensão, baixa divergência do feixe e pequena dispersão de energia do feixe de íons (aproximadamente 80 eV para um feixe de prótons de 100 keV). Opera tipicamente em uma faixa de energia entre 10-450 keV. A separação em massa é feita antes da aceleração principal por um analisador magnético, originando um feixe que consiste somente do elemento selecionado. Neste sistema podem-se acelerar íons com massa entre 1-250 u.m.a., e as correntes de feixe podem ir de 10 nA até 100 μ A, conforme o íon a ser acelerado.

3.2.2 Câmara de Análise

A câmara principal consiste de um cilindro de aço com um diâmetro interno de 542 mm e externo de 550 mm. É o local onde se faz a análise propriamente dita. Nesta câmara se localiza o goniômetro e o detector. O detector está posicionado sobre um suporte que pode ser rodado em torno do centro da câmara. Isto permite escolher a posição angular na qual se coleta os íons retroespalhados. A condição de UHV é obtida com a utilização de bombas de vácuo do tipo *ion getter* (200 l/s), sublimação de titânio (2000 l/s), turbomolecular (330 l/s), além da bomba de aprisionamento criogênico [58]. Em nossas medidas a condição de UHV não é vital, portanto a bomba de vácuo por sublimação de titânio não foi utilizada. A pressão atingida por tal sistema é da ordem de $10^{-6} - 10^{-7}$ mbar.

Associada à câmara de análise encontra-se uma pré-câmara onde são dispostas as amostras antes de serem transportadas para a análise. Esta pré-câmara é posta em vácuo através de uma bomba turbomolecular (250 l/s).

3.2.3 Goniômetro

O goniômetro é uma peça fundamental em análises através de MEIS. A necessidade de canalizar o feixe de íons em algumas experiências torna a presença desse equipamento essencial para a realização dos experimentos. Em várias medidas de superfície, se faz necessária uma precisão da ordem de $0,01^\circ$.

Este equipamento permite girar a amostra ao redor de três eixos independentes e ortogonais. Além disso, ele permite a translação da amostra em duas direções perpendiculares ao feixe (x e y) e ao longo de seu eixo vertical (z). As translações permitem a escolha de outros pontos de análise na mesma amostra, sem perda do alinhamento previamente obtido [58].

3.2.4 Detector

O detector utilizado no sistema de MEIS do IF-UFRGS (figura 3.4) é dividido em 3 partes principais: analisador toroidal eletrostático, placas de microcanais e detector sensível à posição. Basicamente, um íon retroespalhado passa por um analisador toroidal eletrostático e atinge a superfície do multiplicador de elétrons. Na seqüência, a nuvem eletrônica formada é acelerada na direção do detector sensível à posição. A posição do centro da nuvem eletrônica é, então, definida por este coletor pelo método de divisão de cargas [59].

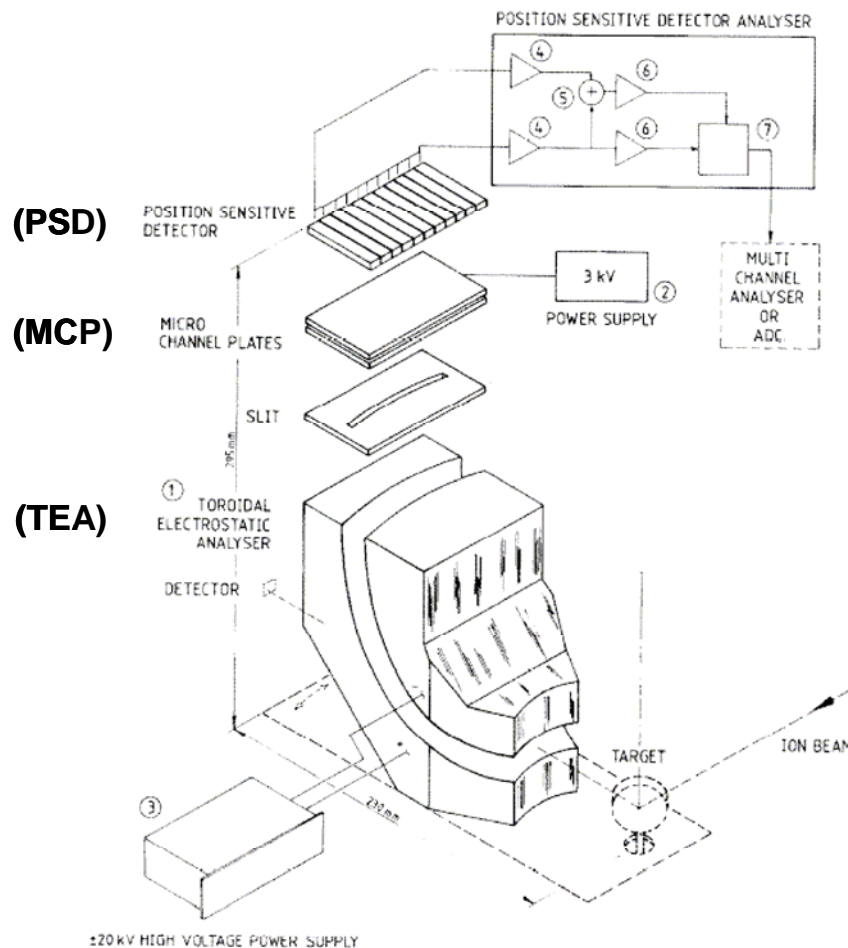


Fig. 3.4: Esquema do detector utilizado em MEIS [58].

3.2.4a Analisador Toroidal Eletrostático (TEA)

O presente analisador toroidal eletrostático foi desenvolvido para detecção simultânea de íons retroespalhados sobre uma abertura angular de 30° num intervalo de energia entre 10 e 333 keV. Ele consiste de dois eletrodos toroidais como mostrado na figura 3.4. Aplicando-se tensões iguais mas com polaridades opostas nestes eletrodos, um campo elétrico radial é gerado de forma que somente íons de um conjunto de energias particular podem passar através da fenda de saída e serem, então, detectados. As propriedades ópticas dos eletrodos toroidais são tais que tanto a energia quanto a resolução angular são otimizadas [58,60].

A energia passante do analisador é uma função linear das tensões V_p dos eletrodos do analisador, de acordo com a fórmula:

$$E_p = \kappa V_p . \quad (3.21)$$

Para este analisador, $k=100/6$ keV/kV. Ou seja, um íon de 100 keV é transmitido se tensões de +6 e -6 kV são aplicadas nos eletrodos. O fator de conversão k deve ser constante sobre uma larga faixa angular do detector. A fonte de alta tensão dos eletrodos consiste de dois módulos de 0,5 - 20 kV, um com polaridade de saída positiva e outro negativa, de grande estabilidade e controle. Essa tensão é controlada automaticamente por computador durante os experimentos.

A medida da resolução em energia do detector é feita pela varredura do feixe defletido sobre a fenda de saída (localizada entre o TEA e as MCP, na figura 3.4), medindo-se a corrente como uma função da tensão de deflexão. Para obter medidas confiáveis, a corrente do feixe defletido deve ser estável (variações <3%). A curva obtida tem uma forma triangular ou trapezoidal e sua largura à meia altura (FWHM) é uma medida da resolução de energia ΔE . Para que esta medida seja independente da energia, define-se uma resolução de energia relativa, dada por $\Delta E/E$.

3.2.4b Placas de Microcanais (MCP)

Uma placa de microcanais consiste de um conjunto de tubos de vidro, ou canais, fundidos na forma de um fino disco (figura 3.5). Estes tubos têm cerca de 25 μm de diâmetro, com uma superfície resistiva interna processada para ter uma alta taxa de emissão de elétrons secundários. Este multiplicador é operado em vácuo com uma diferença de potencial aplicada entre os eletrodos nas bordas dos tubos. Quando um íon entra na parte de baixo potencial do tubo e colide com a parede, vários elétrons secundários serão produzidos. Estes elétrons são, então, acelerados por um campo axial aplicado e produzem mais elétrons secundários. Este processo é repetido diversas vezes dentro do canal, e um grande número de elétrons ($>10^8$) finalmente atinge a saída de potencial mais alto [58].

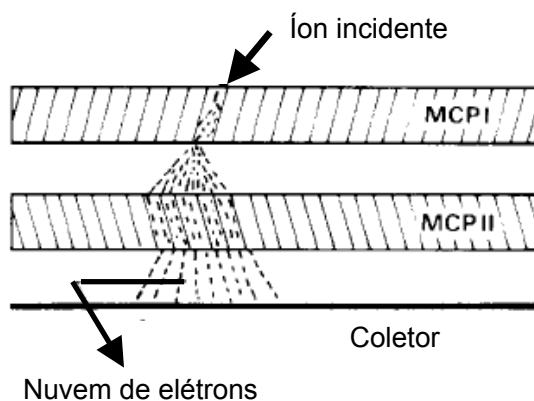


Fig. 3.5: Placas de microcanais [57].

O ganho de elétrons no canal depende da tensão aplicada, da razão comprimento/diâmetro do canal, e das características da superfície do canal para a emissão de elétrons secundários. Tipicamente, o ganho aumenta de cerca de 10^3 a 0.9 kV para mais de 10^8 a 3 kV. A tensão de operação do presente MCP é de 1.85 kV. A escolha do valor da tensão de operação do MCP está relacionada ao melhor ganho possível no sistema em questão, onde a aplicação de tensões mais elevadas pode provocar mal funcionamento do MCP, como o acúmulo de carga e posteriores descargas elétricas, podendo causar danos ao PSD.

3.2.4c Detector Sensível à Posição (PSD)

A nuvem eletrônica que emerge das placas de microcanais carrega a informação proveniente dos íons retroespalhados na amostra. Esta informação consiste basicamente da energia do íon e do ângulo de retroespalhamento, uma vez que o íon retroespalhado que incide sobre o MCP foi selecionado pelo TEA através de sua energia. A posição dos íons é determinada usando um detector 2-D, conforme mostrado na figura 3.6 [58]. Este detector consiste de dois conjuntos de eletrodos triangulares, sendo que cada conjunto é disposto de forma que um dos vértices de cada triângulo esteja direcionado para a região central do detector. Estes dois conjuntos estão eletricamente isolados um do outro. Triângulos vizinhos de cada conjunto estão acoplados por um capacitor. Os dois triângulos das extremidades de cada conjunto estão conectados a pré-amplificadores sensíveis a carga (pontos A, B, C e D) (figura 3.6). Então, cada triângulo vê dois capacitores ligados a dois pré-amplificadores de cada conjunto. A nuvem eletrônica referenciada acima incide sobre estes conjuntos, e o sinal recebido por cada pré-amplificador será relacionado à posição na qual o sinal foi originado.

O ângulo de espalhamento θ pode ser determinado da razão $(A+B)/(A+B+C+D)$ (figura 3.6). A posição radial do íon (relacionada à energia) é determinada pela razão das cargas chegando nos dois conjuntos de triângulos $(B+C)/(A+B+C+D)$.

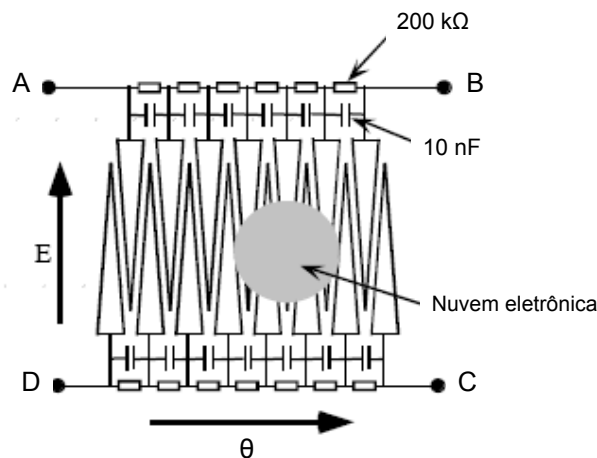


Fig. 3.6: Detector sensível à posição (PSD) [58].

Os quatro pré-amplificadores sensíveis à carga estão conectados a um decodificador de posição 2-D, que determina a posição angular e de energia de cada íon detectado. Esta informação é então armazenada e apresentada na forma de um histograma.

3.3 Capacidades e Limitações da Técnica MEIS

O ponto forte da técnica MEIS está relacionado à sua habilidade de prover informações estruturais e composicionais para uma variedade de sistemas de superfícies. Além disso, perfis em profundidade de filmes finos amorfos podem ser feitos com uma resolução em profundidade de 2-3 Å. Pode-se obter uma resolução de camada única, em condições favoráveis de superfícies cristalinas. Em análises de filmes do tipo multicamada, essa técnica permite obter informação composicional de camadas extremamente finas, com grande vantagem sobre técnicas semelhantes como o RBS tradicional. A técnica MEIS também permite obter informação sobre as amplitudes vibracionais dos constituintes da superfície, mesmo que restrita a uma comparação com a amplitude vibracional dos constituintes do sólido em questão.

Informações sobre a composição de superfícies são facilmente obtidas com espectroscopia de elétrons, tal como espectroscopia de elétrons Auger (AES) e espectroscopia de raios-X (XPS). Entretanto, informações de perfil em profundidade são muito mais difíceis de obter com estas técnicas. A técnica que compete com MEIS em perfil em profundidade é a espectrometria de massa de íons secundários (SIMS). Íons pesados de baixa energia incidem e retiram átomos de uma superfície, e estes átomos ejetados são detectados em um espectrômetro de massa. Esta informação é convertida em profundidade. Claramente esta técnica é destrutiva, e a resolução em profundidade também não é tão boa.

Uma das desvantagens do MEIS é a complexidade do arranjo experimental. Necessita-se de um acelerador de íons, e a calibração do sistema de detecção, eletrônica de aquisição e software não é trivial. Outra desvantagem é que o MEIS não pode fornecer informação sobre o estado químico dos átomos da superfície, que pode ser obtida com diversas outras técnicas de espectroscopia de elétrons.

Capítulo 4

Procedimento Experimental e Análise de Dados

No presente capítulo será abordado o procedimento experimental seguido neste trabalho, enfocando a preparação de amostras, as medidas propriamente ditas e o tratamento de dados, incluindo uma apresentação do próprio software utilizado para a análise dos dados experimentais.

4.1 Preparação de Amostras

A amostra utilizada é do tipo SIMOX (Separation by IMplanted OXYgen), cuja estrutura está apresentada na figura 4.1. O SiO_2 presente na superfície desta estrutura surge naturalmente, e é comumente chamado de óxido nativo. Para a realização das medidas, este óxido presente na superfície foi removido através do seguinte procedimento:

- 1) Exposição a uma solução composta por $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$, na proporção 4:1:1;
- 2) Lavagem em água-deionizada;
- 3) Exposição a uma solução de $\text{H}_2\text{O} + \text{HF}(40\%)$, na proporção 1:1;
- 4) Repetição de (2).

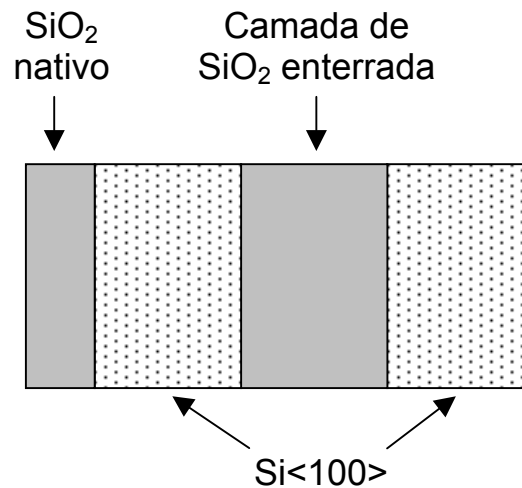


Fig. 4.1: Estrutura de uma amostra de SIMOX.

A remoção desta camada nativa de SiO_2 é realizada para garantir que o novo óxido, que se formará na superfície do cristal exposto, atinja a espessura desejada (10-25 Å). Esse filme de SiO_2 é crescido naturalmente pela simples exposição da estrutura cristalina ao meio ambiente. Se esta espessura atingir valores muito altos, o efeito de vizinhança já não mais será observado numa escala mensurável pelas nossas medidas, uma vez que este efeito tem uma acentuada redução para um maior tempo de permanência dos íons no filme em questão.

No período em que se realizaram as medidas, observou-se o aumento gradativo (já esperado) da espessura da camada de óxido superficial. As primeiras medidas realizadas apresentaram valores iniciais em torno de 10 Å, chegando até ~25 Å nas últimas análises. Para fins ilustrativos mostramos, na figura 4.2, a evolução da espessura do filme de SiO_2 em função do tempo decorrido após a remoção do óxido nativo da superfície do SIMOX. Conforme já mencionado, o crescimento deste óxido nas proporções observadas não exerce influência destrutiva na observação do efeito de vizinhança, uma vez que a espessura ainda se mantém num nível suficientemente pequeno para que este processo deixe de ser significativo ou que apresente uma sensível variação.

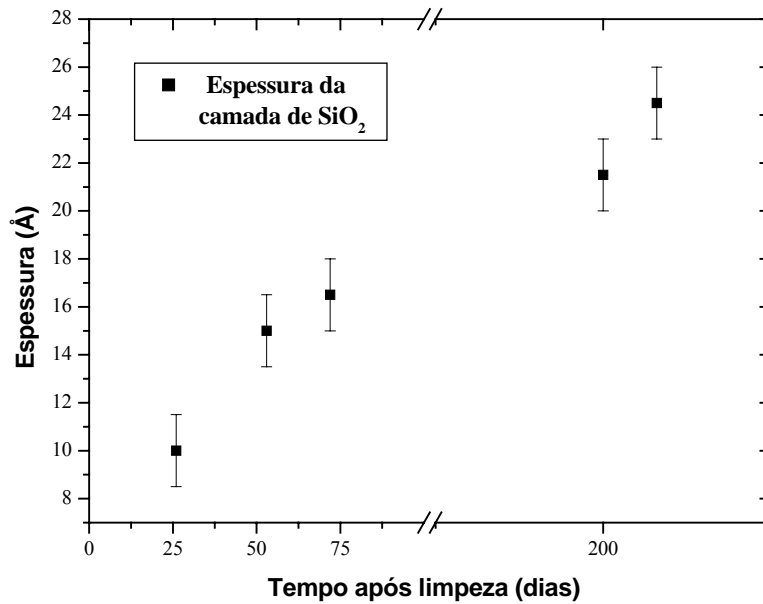


Fig. 4.2: Evolução da espessura da camada de SiO₂ após o processo de limpeza para a remoção do óxido nativo. A escala de tempo foi comprimida para melhor visualização.

4.2 Medidas

As medidas foram realizadas no acelerador eletrostático de íons de 500 kV do Laboratório de Implantação Iônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Conforme mencionado nas seções anteriores, a técnica utilizada para a análise foi o MEIS, devido a sua alta resolução e sensibilidade a camadas muito finas.

As energias estudadas variaram de 40 a 200 keV/uma para íons de H₂⁺ e de 40 a 150 keV/uma para íons de H₃⁺. Acima de 50 keV/uma, as medidas foram feitas em intervalos regulares de 25 keV/uma para ambos os casos. Também foram realizadas medidas para íons H⁺ no intervalo de energia de 40-200 keV, dado que estas medidas serão utilizadas como base para a obtenção do fator de perda de energia dos íons H₂⁺ e H₃⁺. A corrente de feixe utilizada nos experimentos realizados abrangeu o intervalo de 10-60 nA. A condição de vácuo obtida durante as análises atingiu cerca de 10⁻⁶-10⁻⁷ mbar.

A análise dos espectros de retroespalhamento se dá unicamente na região dos picos referentes ao ¹⁶O presente no SiO₂ da superfície do alvo. Para realçar o pico de ¹⁶O, o ângulo

de incidência do feixe de íons proveniente do acelerador deve ser tal que esteja alinhado com a direção <100> do Si-c do substrato, pois para uma incidência qualquer o espectro deste se sobreporá ao espectro proveniente dos íons retroespalhados no ^{16}O . Este procedimento é realizado com o auxílio de um goniômetro, cujas características foram anteriormente mencionadas.

À exceção das medidas de 50 keV/amu e 150 keV/amu, as demais foram realizadas duas vezes, no intuito de verificar a consistência das medidas e melhor avaliar as incertezas inerentes ao processo de medida e análise.

4.3 Análise de dados

4.3.1 Espectros

Para a avaliação dos dados experimentais, os espectros 2-D das medidas de MEIS devem ser transformados em espectros 1-D, adquirindo um aspecto semelhante a espectros provenientes de medidas de RBS tradicional (veja, por exemplo, a figura 3.1). As análises foram realizadas compreendendo um intervalo angular entre 108° e 132° , ângulos estes referentes à aceitação do sistema de detecção. Por motivos práticos, a construção dos espectros 1-D de energia foi realizada no intervalo angular entre 110° e 130° , no intuito de evitar as regiões próximas às bordas do detector, onde podem ocorrer algumas distorções nos espectros. Para cada espectro obtido foram escolhidos 3 intervalos angulares, como exemplificado na figura 4.3.

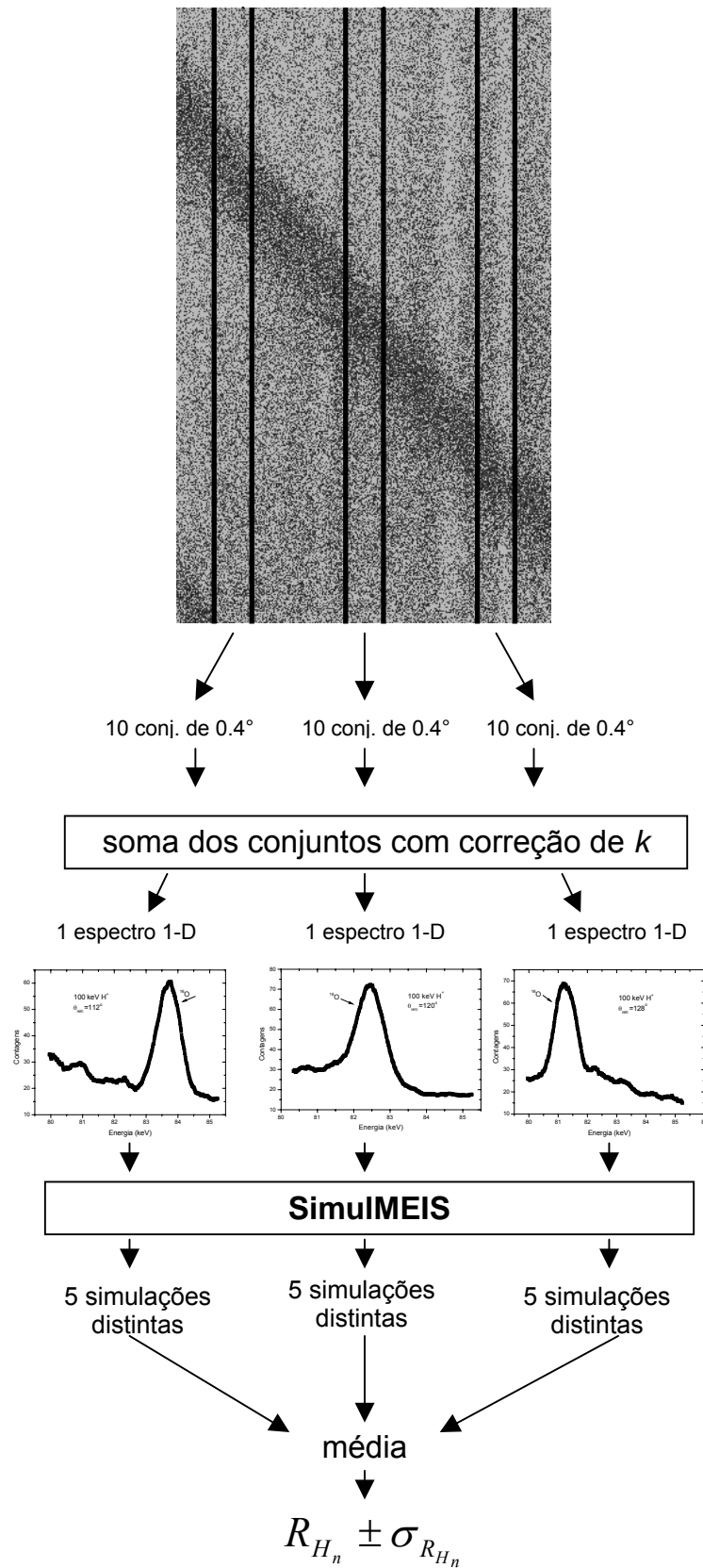


Fig. 4.3: Processo de análise de dados obtidos via MEIS.

A construção de um espectro 1-D demanda um pouco mais de cuidado, uma vez que para um único ângulo os espectros apresentam um baixo número de contagens. Neste caso o procedimento adotado é o da soma de vários canais (canais estes referentes ao eixo de ângulos), onde cada canal corresponde a 0.08° . Em nossas análises utilizamos um número de canais correspondente a um intervalo angular de 4° , divididos em 10 conjuntos de 5 canais (0.4°) cada (ver figura 4.3). Devemos levar em conta, também, que o fator cinemático do elemento em questão varia conforme o ângulo de espalhamento dos íons [39]. Isto requer que a soma das contagens dos canais seja feita com uma correção dos mesmos pelo fator cinemático correspondente ao ângulo ao qual se deseja realizar a análise. Por exemplo, se o ângulo de espalhamento escolhido for 120° , os canais anteriores e posteriores ao canal correspondente a este ângulo são deslocados com base na borda de mais alta energia do pico até que todos fiquem sobrepostos. Assim, agrega-se estatística ao espectro a ser analisado sem a perda da forma deste. Na figura 4.4 temos uma comparação entre um espectro construído pela soma de 50 canais sem correção pelo fator cinemático e outro construído pela soma de 50 canais já corrigidos pelo fator cinemático. Como podemos observar, o espectro não corrigido apresenta um alargamento com relação ao espectro corrigido. Esta diferença poderia se apresentar na análise dos espectros como uma diferença de espessura, perda de energia e *straggling*.

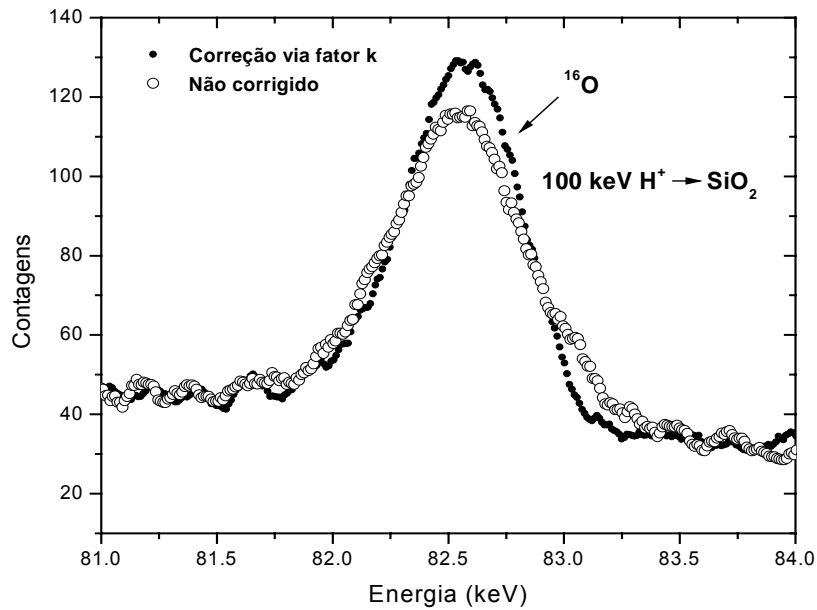


Fig. 4.4: Comparativo entre espectro corrigido e não corrigido pelo fator cinemático K , obtidos pela soma de 50 canais referentes ao ângulo de retroespalhamento.

Numa comparação direta entre os espectros obtidos para incidência de H^+ , H_2^+ e H_3^+ a uma dada energia (figura 4.5), observa-se uma clara diferença nas larguras dos mesmos. Estas diferenças estão diretamente associadas à perda de energia e ao *straggling*.

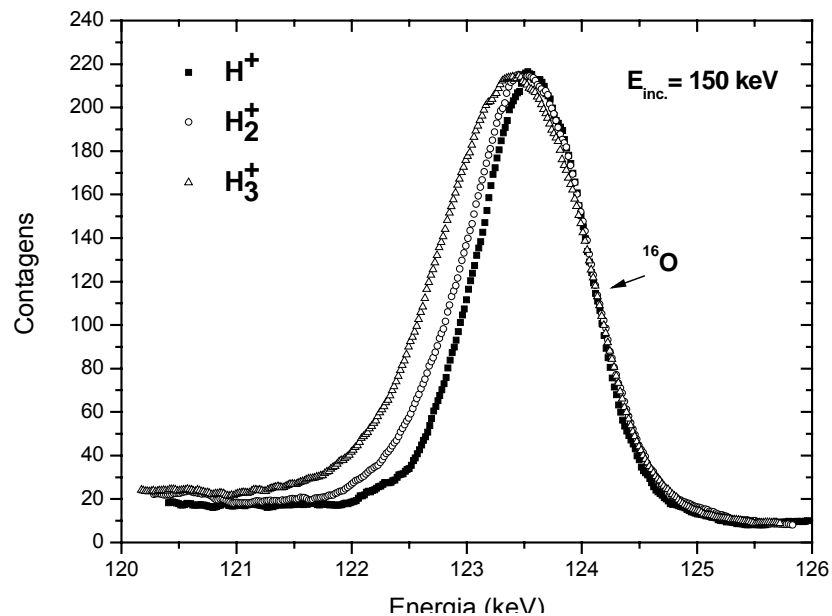


Fig. 4.5: Comparativo entre espectros obtidos pela incidência de H^+ , H_2^+ e H_3^+ em um filme de SiO_2 (espessura de $\sim 17\text{\AA}$).

4.3.2 Software

Para a análise de dados provenientes de medidas de MEIS, desenvolveu-se um software de simulação de espectros exclusivo para medidas através desta técnica. A figura 4.6 apresenta a janela principal deste software. Todas as características da análise, dentre elas a geometria de incidência/retroespalhamento, íons incidentes, elementos constituintes da amostra analisada, distribuição de camadas e resolução do sistema são consideradas. Basicamente, esse programa simula espectros 1-D de experimentos de retroespalhamento para determinados parâmetros de entrada (figura 4.6) que são detalhados no apêndice B. Os parâmetros são variados até a obtenção da melhor simulação que descreve os espectros experimentais. Este procedimento é realizado repetidas vezes, pois as flutuações nos dados experimentais permitem ajustes distintos de boa qualidade com pequenas variações nos parâmetros ajustados. Pode-se, desta forma, extrair a informação sobre as incertezas associadas ao experimento.

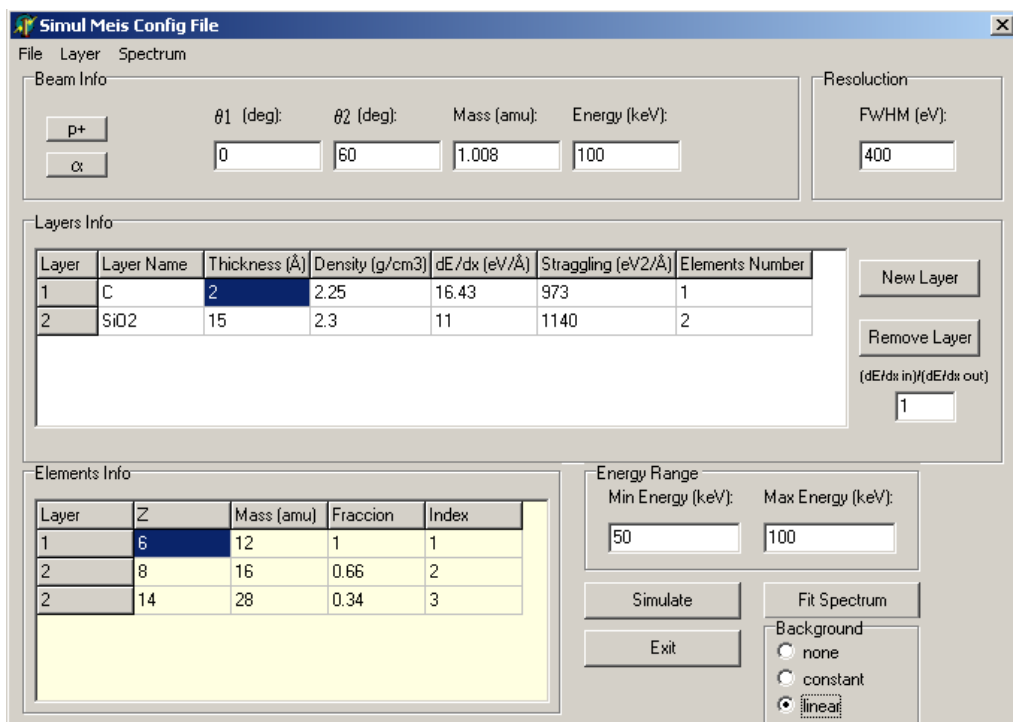


Fig. 4.6: Janela principal do software de ajuste de espectros de MEIS.

Para cada ajuste realizado, este programa exibe um gráfico 1-D (figura 4.7) comparativo e normalizado entre o espectro experimental e o simulado, que permite a verificação da qualidade do ajuste.

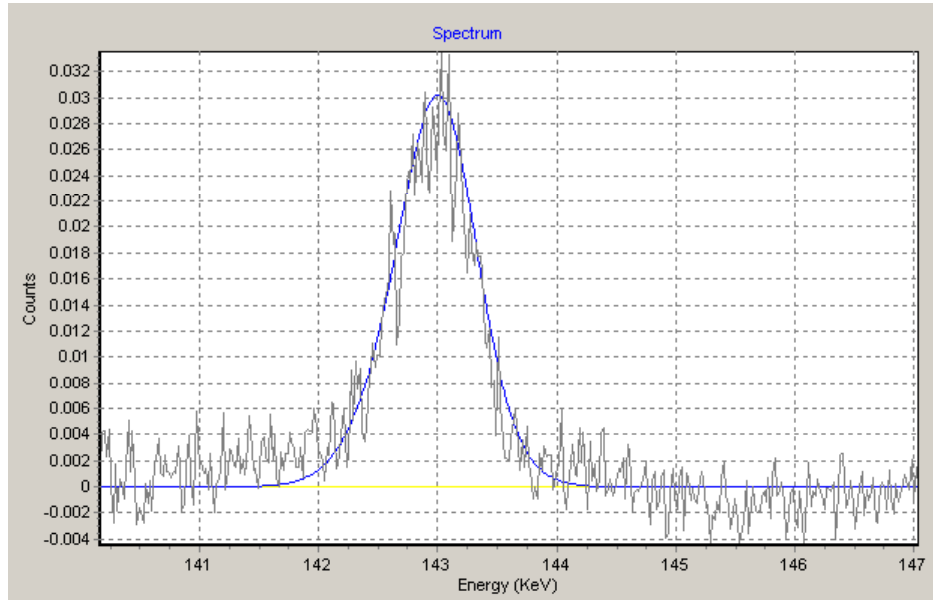


Fig. 4.7: Gráfico gerado pelo software SimulMEIS, comparativo entre o espectro experimental e o espectro simulado.

Capítulo 5

Resultados, discussão e conclusão

5.1 Perda de Energia

A partir dos ajustes realizados da forma descrita anteriormente, foi possível obter os valores para os fatores de perda de energia para H_2^+ e H_3^+ , definido como sendo

$$R_n = \frac{S_{H_n^+}}{nS_{H^+}} \quad (5.1)$$

onde S é o poder de freamento e n assume os valores 2 e 3 para os casos dos íons H_2^+ e H_3^+ respectivamente. O diagrama da figura 4.3 ilustra os passos principais da análise de dados. Cada ponto R_n é construído a partir de um conjunto de 15 ajustes diferentes, sendo 5 ajustes para cada um dos 3 ângulos analisados de cada medida, onde cada medida foi realizada duas vezes, à exceção já mencionada para 50 keV e 150 keV, onde foi realizada apenas uma medida.

As simulações distintas são feitas a partir da variação de alguns parâmetros de tal forma que o resultado final ainda reproduza os dados experimentais. Além disso, é importante salientar que parâmetros conhecidos como poder de freamento dos prótons em SiO_2 [42,43] e seu respectivo *stragglings* [60] são mantidos aproximadamente fixos. Esse procedimento de análise foi adotado pelo fato de que o software SimulMEIS não possui, na presente versão, um método iterativo para o ajuste de espectros propriamente dito.

As barras de erro associadas aos dados experimentais são resultantes de duas fontes: a primeira, relacionada à própria flutuação dos parâmetros nos cálculos a partir dos 15 ajustes distintos; e a segunda, relacionada a um erro sistemático associado ao processo de ajuste, que

foi estimado em 8%. Esta estimativa está baseada no fato de que o software utilizado não possui um método iterativo de ajuste. Desta forma, as incertezas finais nos resultados experimentais são dadas por:

$$\sigma = \sqrt{\sigma_{aj.}^2 + (fR)^2}, \quad (5.2)$$

onde $\sigma_{aj.}$ é a incerteza obtida no cálculo da média referente aos 15 ajustes para um dado conjunto íon/energia, f é a taxa referente ao erro sistemático devido ao processo de ajuste e R é o fator de perda de energia.

Os resultados experimentais do fator de perda de energia obtidos para os íons H_2^+ e H_3^+ são apresentados na figura 5.1.

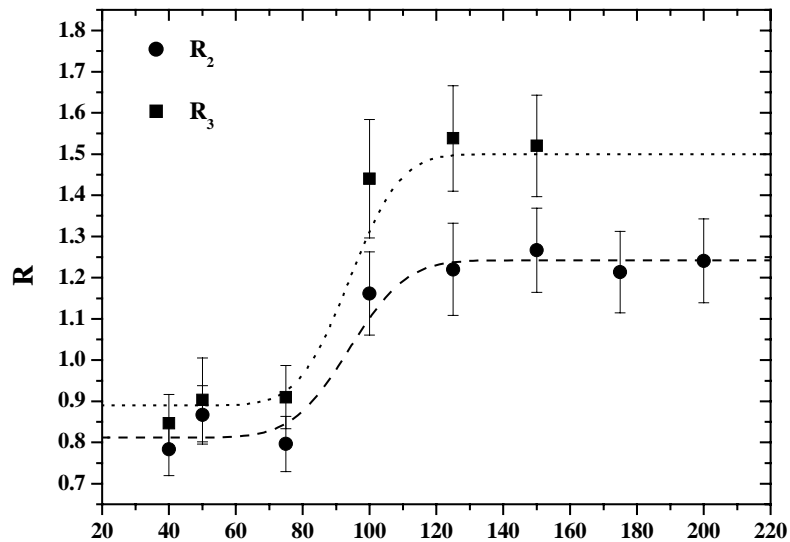


Fig. 5.1: Resultados experimentais para o fator de perda de energia R_n para íons H_2^+ e H_3^+ . As linhas pontilhadas e tracejadas servem apenas para guiar os olhos.

Observa-se nestes resultados um comportamento distinto para mais baixas energias com relação às mais altas. Na região de mais baixa energia verifica-se que os valores do fator de perda de energia são menores do que 1, sendo $R \sim 0.82$ para íons H_2^+ e $R \sim 0.89$ para íons H_3^+ , o que significa que um próton deslocando-se correlacionado com o outro próton da molécula original dentro do material perde menos energia na trajetória de entrada comparada

com um próton deslocando-se de forma descorrelacionada a outros prótons, como o caso da incidência de íons H^+ no material. Neste caso, temos um efeito destrutivo no processo de perda de energia. Finalmente, vale destacar que os valores da razão da perda de energia para ambas as moléculas são compatíveis entre si.

Para as mais altas energias, os resultados mostram valores de $R_n > 1$, com uma tendência clara de saturação em $R_2 \sim 1.24$ para íons H_2^+ e $R_3 \sim 1.50$ para íons H_3^+ . Estes resultados indicam uma perda de energia maior para prótons deslocando-se de forma correlacionada. Aqui temos um efeito construtivo no processo de perda de energia. Além disso, esses valores não são compatíveis entre si, o que contrasta com o caso observado para baixas energias. As diferenças observadas, seja $R_n < 1$ ou $R_n > 1$, são resultados diretos do efeito de vizinhança. A explosão coulombiana contribui de forma desprezível para este processo, conforme apresentado no capítulo 2.

Resultados obtidos a partir de técnicas de transmissão, em materiais amorfos como C e Au [35] (figura 1.2), mostram tendências semelhantes à observada neste trabalho.

Na seqüência, analisaremos separadamente cada um dos íons incidentes.

5.1.1 Íons H_2^+

A figura 5.2 apresenta uma comparação entre os resultados experimentais e cálculos teóricos do fator de perda de energia R_n para íons H_2^+ incidentes sobre SiO_2 . Os cálculos teóricos foram realizados a partir do formalismo dielétrico, com o uso de funções dielétricas do tipo Lindhard [55], considerando ou não o efeito de excitação de plasmons [12]. Analisando o comportamento dos resultados experimentais, observamos que o valor do fator de perda de energia R_2 apresenta um aumento significativo numa região de energia em torno de 90 keV/uma. Este aumento está associado ao efeito de excitação de plasmons, como

podemos ver na figura 5.2. Para energias mais altas, temos uma boa concordância entre os resultados experimentais e a previsão teórica, bem como uma verificação da influência do efeito de excitação de plasmons no fenômeno de perda de energia nesta região. Em contrapartida, para as energias mais baixas esta concordância não é verificada, estando os resultados experimentais abaixo dos valores teóricos previstos pelo cálculo via função dielétrica de Lindhard [55]. Neste limite de baixas energias, os processos de perda de energia são influenciados por uma resposta não-linear do meio [37]. De fato, um cálculo baseado na teoria não-linear de Díez-Muiños e colaboradores [37] para moléculas que se deslocam a velocidades muito baixas ($v_p \rightarrow 0$) fornece um resultado compatível com os resultados experimentais a baixas energias, o que mostra a importância de efeitos não-lineares abaixo do limiar de excitações de plasmons. Observa-se também um deslocamento no limiar de excitação de plasmons na comparação entre os cálculos teóricos e os resultados experimentais.

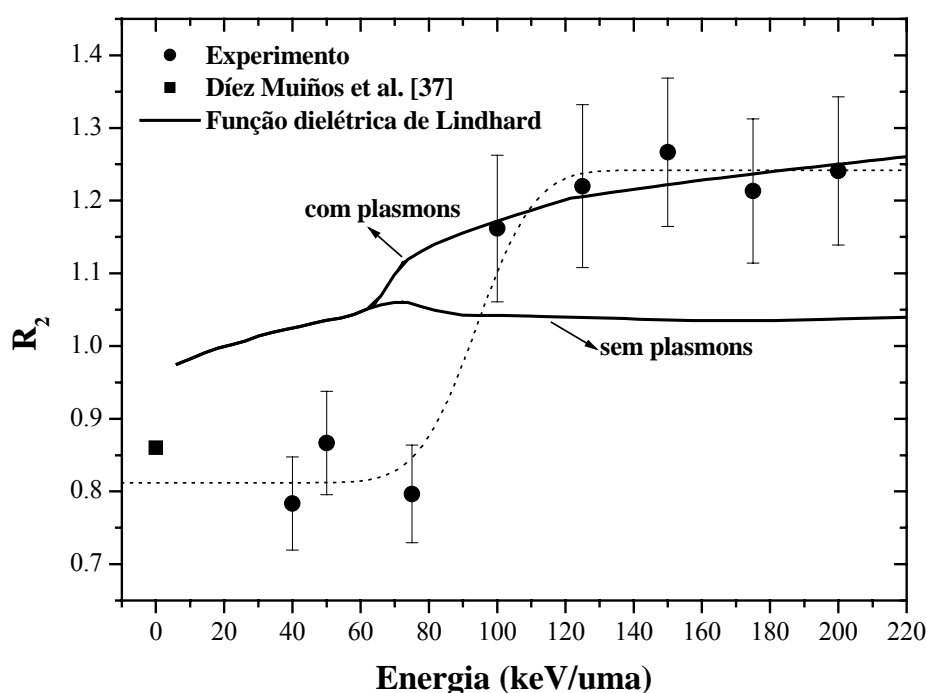


Fig. 5.2: Gráfico comparativo entre resultados experimentais e cálculos teóricos do fator de perda de energia para os íons H_2^+ com relação a prótons. A linha pontilhada serve apenas de guia para os olhos.

5.1.2 Íons H_3^+

Da mesma forma que o verificado para íons H_2^+ , os resultados obtidos para o fator de perda de energia dos íons H_3^+ também apresentam um aumento significativo em torno da energia de 90 keV/amu (figura 5.1). Também neste caso o efeito de excitação de plasmons [12] é determinante para este resultado, como pode ser visualizado na figura 5.3, sendo também muito mais pronunciado do que o observado no íon H_2^+ . O deslocamento no limiar de excitação de plasmons também é observado para moléculas de H_3^+ . A discordância entre resultados experimentais e teóricos na região de baixa energia também é observada, à semelhança dos íons H_2^+ , porém em uma escala menos pronunciada.

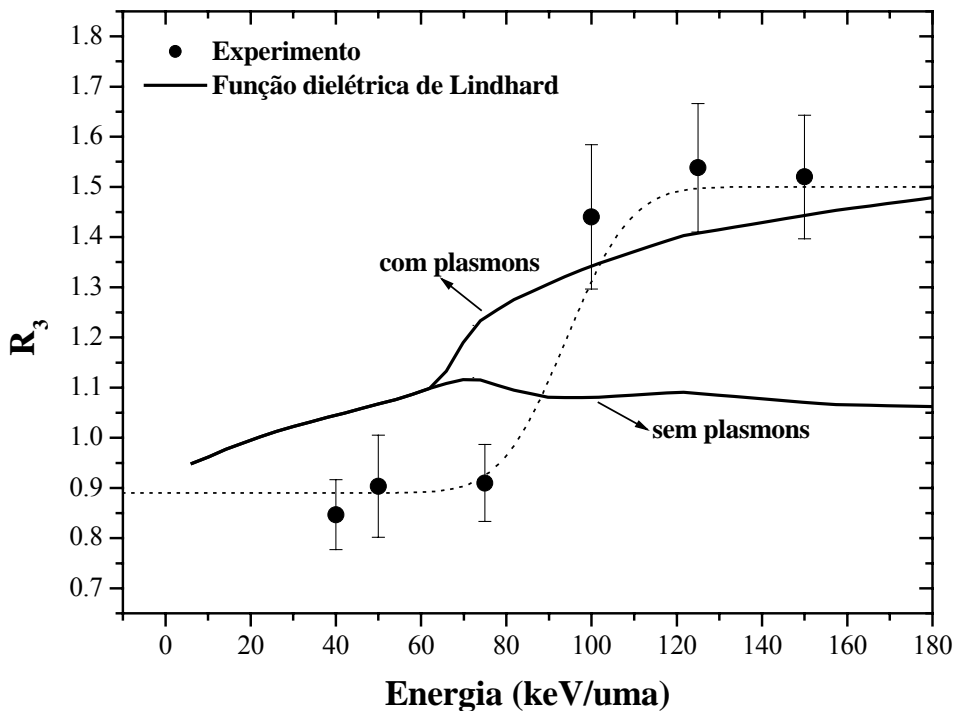


Fig. 5.3: Comparativo entre resultados experimentais e cálculos teóricos do fator de perda de energia para os íons H_3^+ com relação a prótons. A linha pontilhada serve apenas de guia para os olhos.

Podemos comparar um dos resultados obtidos para os íons H_3^+ com experimentos realizados via NRA (Nuclear Reaction Analysis) por Behar e colaboradores [34], onde suas medidas do poder de freamento de íons H^+ e H_3^+ foram baseadas na determinação do perfil da

reação nuclear ressonante $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ a 151.2 keV em filmes de Si^{18}O_2 de diversas espessuras (figura 5.4). Consideramos nossa medida na energia de 150 keV/uma, com espessura do filme de SiO_2 em torno de 20 Å.

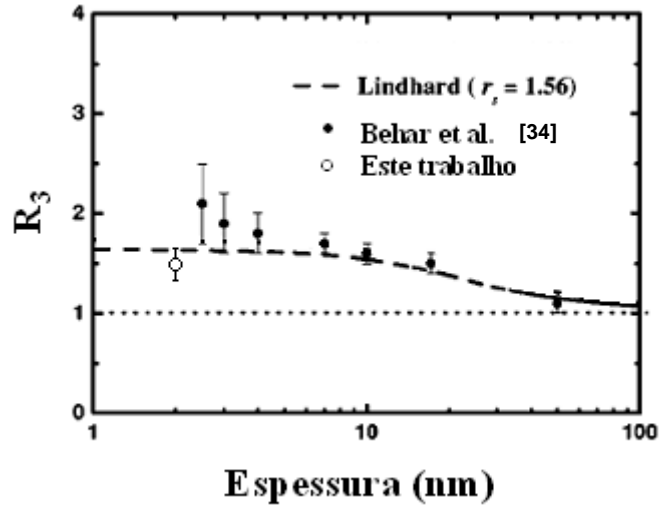


Fig. 5.4: Gráfico comparativo entre resultados experimentais e cálculo teórico. O cálculo teórico corresponde ao formalismo dielétrico com função dielétrica de Lindhard [55], considerando o valor de $r_s=1.56$ (raio de Wigner-Seitz, correspondente a frequência de plasma observada para o SiO_2), adequado para o caso.

Na figura 5.4, os cálculos teóricos são tomados a partir do formalismo dielétrico com funções dielétricas de Lindhard [55], considerando o valor de $r_s=1.56$ (raio de Wigner-Seitz, correspondente a frequência de plasma observada para o SiO_2), adequado para o presente caso. Podemos observar que o resultado obtido para R_3 via MEIS é compatível com os cálculos teóricos, e apresenta uma incerteza significativamente menor para baixas espessuras em comparação com os resultados obtidos via NRA [34].

5.2 Straggling

Conforme destacado no início deste capítulo, o *stragglings* apresenta importância no processo de ajuste dos dados experimentais, uma vez que adquire uma diferença sensível conforme o íon incidente, seja H^+ , H_2^+ ou H_3^+ . A figura 5.5 apresenta os resultados obtidos para o *stragglings* de íons incidentes H^+ , H_2^+ e H_3^+ , em comparação com cálculos teóricos [44,46] e resultados experimentais [61] para H^+ incidente em SiO_2 .

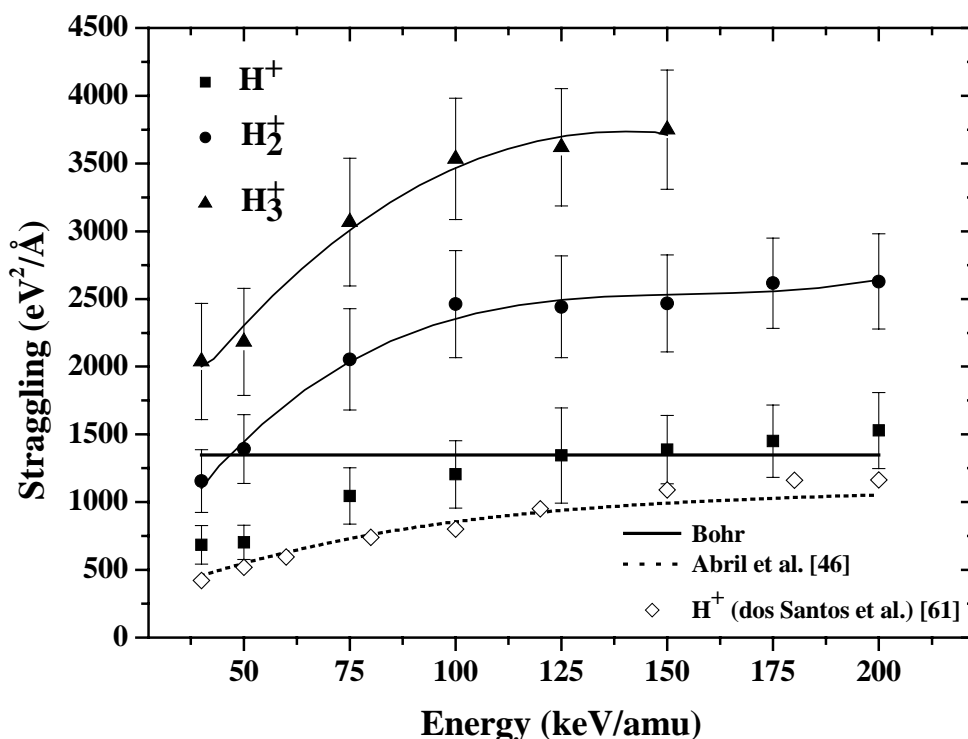


Fig. 5.5: *Stragglings* obtido para os íons H^+ , H_2^+ e H_3^+ , em comparação com cálculos teóricos [44,46] e resultados experimentais [61]. O *stragglings* calculado por Abril e colaboradores [46] é apresentado com uma contribuição do chamado efeito de *bunching* [61]. As linhas cheias servem apenas para guiar os olhos.

O efeito de *bunching* mencionado na figura 5.5 é produzido por distribuições não homogêneas dos elétrons dos átomos do alvo participantes nos processos de perda de energia [61]. Isto se deve ao fato de que todos os elétrons estão agrupados em camadas ligados aos núcleos dos átomos do alvo (esta correção desaparece se todos os elétrons estão distribuídos uniformemente através do alvo). Isto introduz uma fonte adicional na flutuação da perda de energia, que é similar ao efeito produzido por rugosidades do alvo.

No processo de ajuste dos espectros experimentais, os valores iniciais de *stragglings* para os íons H^+ foram tomados a partir dos resultados experimentais obtidos por dos Santos e colaboradores [61] e apresentados na figura 5.5. Observa-se que nossos resultados experimentais estão em bom acordo com os cálculos baseados no formalismo dielétrico, com a inclusão do efeito de *bunching*, obtidos por Abril e colaboradores [46]. Observa-se também que o *stragglings* dos íons H_2^+ é sempre maior do que os obtidos para íons H^+ , e que os resultados para íons H_3^+ são maiores do que os obtidos para íons H_2^+ . Esta diferença observada no *stragglings* para os distintos íons incidentes, H_2^+ e H_3^+ , está diretamente relacionada ao efeito da explosão coulombiana, na trajetória de entrada dos íons no material, conforme mostrado no capítulo 2. Outra característica observada no comportamento dos resultados experimentais do *stragglings* para os íons H_2^+ e H_3^+ é uma tendência assintótica para as mais altas energias, sendo $\Omega \sim 2600 \text{ eV}^2/\text{\AA}$ para íons H_2^+ e $\Omega \sim 3700 \text{ eV}^2/\text{\AA}$ para íons H_3^+ .

Da mesma forma que a perda de energia, duas fontes são responsáveis pelas incertezas contidas nas barras de erro dos pontos experimentais. Neste caso o erro sistemático é estimado na ordem de 15%, e a incerteza total é calculada de forma semelhante à calculada para a perda de energia (equação 5.1), diferenciando apenas pela substituição do termo R por Ω , que é o valor obtido para o *stragglings* em determinada energia.

5.3 Conclusões

Neste trabalho discutimos a perda de energia eletrônica de íons moleculares H_2^+ e H_3^+ incidentes em camadas ultrafinas de SiO_2 (10-25Å), numa extensa faixa de energias (40-200 keV/uma), através da técnica MEIS. Avaliamos a contribuição dos efeitos de explosão coulombiana e vizinhança sobre os processos de perda de energia e *stragglings*. A explosão

coulombiana afeta significativamente o *stragglings* de energia, enquanto o efeito de vizinhança é o responsável pela diferença de perda de energia entre íons viajando através do alvo de forma correlacionada e descorrelacionada.

Através de nossas medidas, verificamos que os íons H_2^+ apresentam um fator de perda de energia $R_2 < 1$ ($R_2 \sim 0.8$) para as baixas energias do intervalo considerado, caracterizando um efeito destrutivo nos processos de perda de energia, enquanto que para as mais altas energias $R_2 > 1$, com tendência de saturação em $R_2 \sim 1.2$, caracterizando um efeito construtivo nos processos de perda de energia. Para os íons H_3^+ , obtemos um fator de perda de energia semelhante ($R_3 \sim 0.85$) ao obtido para H_2^+ para as mais baixas energias. Uma diferença ocorre para as mais altas energias, onde para este íon verificamos uma tendência à saturação em $R_3 \sim 1.5$. Os valores de saturação de R_n observados para as mais altas energias, tanto para H_2^+ quanto para H_3^+ , estão em bom acordo com valores obtidos em trabalhos já realizados a partir de técnicas de transmissão e são compatíveis com os cálculos realizados a partir do formalismo dielétrico, levando-se em conta o efeito de excitação de plasmons. Para as mais baixas energias, verificamos que os cálculos via formalismo dielétrico estão em desacordo com os resultados experimentais, apresentando valores maiores do que os obtidos experimentalmente. Nesta região, efeitos não-lineares nos processos de perda de energia devem ser considerados [37], e cálculos realizados considerando estes efeitos (figura 5.2) apresentam-se compatíveis com os resultados obtidos experimentalmente.

O efeito sobre o *stragglings* também ficou evidente nas análises realizadas. Verificamos que as alterações nos valores para os íons moleculares são decorrentes, em grande parte, do efeito de explosão coulombiana, e que os valores obtidos para os íons H_2^+ e H_3^+ apresentam tendem a um valor assintótico para as mais altas energias. Este processo ainda pode ser melhor explorado para os casos moleculares, tanto experimental quanto teoricamente.

Os resultados obtidos neste trabalho reiteram a importância das propriedades não-aditivas da interação de moléculas com a matéria, resultantes da interferência entre os componentes do íon molecular (efeito de vizinhança) e aos efeitos decorrentes da explosão coulombiana (alteração do *straggling*). Destaca-se também a importância da técnica MEIS no desenvolvimento deste trabalho que, devido à alta resolução em energia que lhe é característica pelo uso de um detector eletrostático, permitiu a obtenção de resultados consistentes e com incertezas reduzidas frente a outras técnicas de análise.

Apêndice A

Formalismo Dielétrico e Efeito de Vizinhança

Seja um aglomerado de N cargas $Z_i e$, movendo-se com velocidade não relativística \vec{v} em um meio material com constante dielétrica longitudinal $\varepsilon(\vec{k}, \omega)$. Podemos escrever a densidade de carga correspondente como

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_i Z_i e \delta(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{v}t), \quad (\text{A.1})$$

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

$$\rho(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{(2\pi)^4} \sum_i Z_i e \int dt \int d^3 r \delta(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{v}t) \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)]. \quad (\text{A.2})$$

Resolvendo esta equação, obtemos o seguinte resultado:

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

Para o campo elétrico gerado pelo aglomerado, no espaço de Fourier, temos

$$\vec{E}(\vec{k}, \omega) = -(4\pi i \vec{k} / k^2) \rho(\vec{k}, \omega) / \varepsilon(\vec{k}, \omega). \quad (\text{A.4})$$

Substituindo (A.3):

$$\vec{E}(\vec{k}, \omega) = -\frac{2i\vec{k}}{k^2} \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{\sum_i Z_i e \delta(\omega - \vec{k} \cdot \vec{v}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i)}{\varepsilon(\vec{k}, \omega)}. \quad (\text{A.5})$$

Voltando ao espaço real, obtemos:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{-1}{(2\pi)^2} \sum_i Z_i e \int d^3 k \frac{2i\vec{k}}{k^2} \frac{1}{\varepsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \int \delta(\omega - \vec{k} \cdot \vec{v}) \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{r}_i)] \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] d\omega, \quad (\text{A.6})$$

que resulta em:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{-1}{(2\pi)^2} \sum_i Z_i e \int d^3 k \frac{2i\vec{k}}{k^2} \frac{1}{\varepsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \exp[i\vec{k}(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{v}t)]. \quad (\text{A.7})$$

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

A força agindo na j -ésima partícula é:

$$\vec{F}_j = Z_j e \vec{E}(\vec{r}_j + \vec{v}t, t) \quad (\text{A.8})$$

$$\vec{F}_j = \frac{-Z_j e}{(2\pi)^2} \sum_i Z_i e \int d^3 k \frac{2i\vec{k}}{k^2} \frac{1}{\varepsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ji}), \quad (\text{A.9})$$

onde

$$\vec{r}_{ji} = \vec{r}_j - \vec{r}_i. \quad (\text{A.10})$$

Pela condição de paridade $\varepsilon(-\vec{k}, -\omega) = \varepsilon^*(\vec{k}, \omega)$,

$$i \left(\frac{1}{\varepsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ji}) = - \left[\text{Re} \left(\frac{1}{\varepsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \text{sen}(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ji}) + \text{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ji}) \right]. \quad (\text{A.11})$$

Substituindo (A.11) em (A.9) obtemos:

$$\vec{F}_j = \frac{Z_j e}{(2\pi)^2} \sum_i Z_i e \int d^3 k \frac{2\vec{k}}{k^2} \left[\text{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ji}) + \text{Re} \left(\frac{1}{\varepsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \text{sen}(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ji}) \right]. \quad (\text{A.12})$$

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

$$\frac{dW}{dt} = - \sum_j \vec{v} \cdot \vec{F}_j \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{dW}{dt} = - \sum_j Z_j e \sum_i Z_i e \frac{1}{2\pi^2} \int d^3 k \frac{\vec{k} \cdot \vec{v}}{k^2} \left[\text{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ji}) + \text{Re} \left(\frac{1}{\varepsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \text{sen}(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ji}) \right], \quad (\text{A.14})$$

o que nos leva ao seguinte resultado:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{e^2}{2\pi^2} \int d^3 k \frac{\vec{k} \cdot \vec{v}}{k^2} \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \left(\sum_i Z_i^2 + \sum_{i \neq j} Z_i Z_j \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}) \right), \quad (\text{A.15})$$

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

Sem perda de generalidade, podemos resolver (A.15) para duas cargas Z_1e e Z_2e em movimento correlacionado com velocidade \vec{v} e separação internuclear \vec{r}_0 . Então:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{e^2}{2\pi^2} \int d^3k \frac{\vec{k} \cdot \vec{v}}{k^2} \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\vec{k}, \vec{k} \cdot \vec{v})} \right) \left[(Z_1^2 + Z_2^2) + 2Z_1Z_2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_0) \right]. \quad (\text{A.16})$$

Se consideramos o caso no qual as orientações de \vec{r}_0 estão randomicamente distribuídas, obtemos a perda de energia média $\langle \frac{dW}{dt} \rangle$:

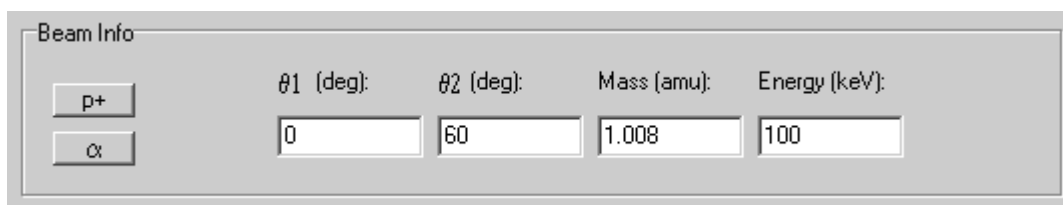
$$\left\langle \frac{dW}{dt} \right\rangle = \frac{2e^2}{\pi v} \int_0^\infty \frac{dk}{k} \int_0^{kv} \omega d\omega \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(k, \omega)} \right) \left[(Z_1^2 + Z_2^2) + 2Z_1Z_2 \frac{\text{sen}(kr_0)}{kr_0} \right]. \quad (\text{A.17})$$

Apêndice B

Software SimulMEIS

Neste apêndice apresentamos as principais características referentes ao software desenvolvido para a análise de espectros provenientes de experimentos utilizando a técnica MEIS. São apresentados separadamente cada um dos campos com os dados necessários para os ajustes.

No primeiro campo (figura B.1), são atribuídas as características da geometria do sistema e do feixe de íons: ângulo de incidência, ângulo de espalhamento, massa e energia do íon incidente. Os ângulos são considerados a partir do eixo normal à amostra, conforme a figura B.2.



Beam Info		θ_1 (deg):	θ_2 (deg):	Mass (amu):	Energy (keV):
<input type="button" value="p+"/>	<input type="button" value="α-"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="60"/>	<input type="text" value="1.008"/>	<input type="text" value="100"/>

Fig. B.1: Campo referente a parâmetros de feixe e geometria de incidência/retroespalhamento.

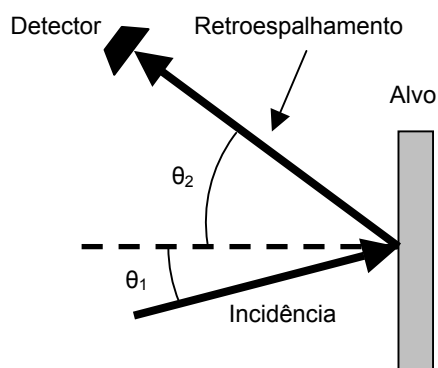


Fig. B.2: Geometria de incidência/retroespalhamento.

No segundo campo (figura B.3) é destacada a resolução em energia do experimento, que é afetada pela dispersão em energia do próprio feixe no processo de geração e também pelo efeito relacionado ao equipamento que constitui o aparato experimental (eletrônica associada).

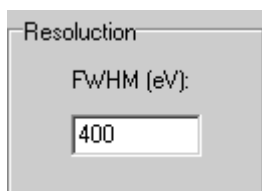


Fig. B.3: Resolução em energia.

No terceiro campo (figura B.4) são atribuídas as características da amostra, com a construção por camadas e elementos componentes destas. Para cada camada é especificada a espessura (Å), densidade (g/cm^3), perda de energia ($\text{eV}/\text{Å}$), *straggling* ($\text{eV}^2/\text{Å}$) e número de componentes. No ajuste dos espectros experimentais, a espessura, a perda de energia e o *straggling* são parâmetros livres. Os valores iniciais de perda de energia e *straggling* para prótons são considerados aqueles obtidos em trabalhos já realizados. A espessura é um parâmetro de saída fornecida pelo próprio ajuste.

Layer	Layer Name	Thickness (Å)	Density (g/cm^3)	dE/dx ($\text{eV}/\text{Å}$)	Straggling ($\text{eV}^2/\text{Å}$)	Elements Number
1	C	2	2.25	16.43	973	1
2	SiO2	15	2.3	11	1140	2

Fig. B.4: Características referentes às camadas constituintes da amostra.

No quarto campo (figura B.5) são consideradas as características individuais de cada espécie atômica presente na amostra, considerando a camada onde está presente. São elas: número atômico, massa atômica e percentual atômico na camada.

Elements Info				
Layer	Z	Mass (amu)	Fraccion	Index
1	6	12	1	1
2	8	16	0.66	2
2	14	28	0.34	3

Fig. B.5: Características das espécies atômicas constituintes da amostra.

Um campo especial (figura B.6) é destinado à obtenção do fator de perda de energia R para os íons H_2^+ e H_3^+ , em relação ao H^+ . Este fator refere-se exclusivamente à perda de energia destes íons na trajetória de entrada na amostra, onde o efeito de interferência ocorre, dado que as partículas retroespalhadas são apenas íons H^+ resultantes da dissociação das moléculas iniciais. Quando as partículas incidentes são H^+ , este fator tem o valor $R=1$.

(dE/dx in)/(dE/dx out)

1

Fig. B.6: Fator de perda de energia R .

Um último campo (figura B.7) destina-se a seleção do intervalo de energia onde é realizada a análise, e onde pode ser escolhida uma função que considera a influência das contagens de fundo no espectro.

Energy Range

Min Energy (keV): Max Energy (keV):

Background

none
 constant
 linear

Fig. B.7: Intervalo de energia e contagens de fundo do espectro.

B.1 Construção do Espectro de Ajuste

Para a construção do espectro de ajuste, o intervalo de energia referente ao espectro experimental é dividido em 2000 partes (canais) com largura dada por $(E_{\max} - E_{\min})/2000$. Para um dado canal E_f , para cada camada da amostra, o espectro de ajuste é obtido dividindo-se a camada em fatias de espessura $0,5 \text{ \AA}$, o que resulta em um número de fatias $t/0,5$ para cada camada. A seguir, para cada uma das fatias, para cada elemento presente na camada, calcula-se a probabilidade F de se detectar um íon retroespalhado com energia E_f devido à interação com o respectivo elemento na profundidade correspondente ao centro da fatia, supondo distribuição gaussiana da perda de energia:

$$F = \frac{1}{\sqrt{\sigma^2}} \exp\left[-0.5 \frac{(E_f - E_{f0})^2}{\sigma^2}\right] \frac{Z^2}{\left(E_0 - \Delta E_{in} - \frac{x}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx}\right)^2} E_0^2 f \rho \frac{dE_{ch}}{dE/dx}, \quad (\text{B.1})$$

onde

$$\sigma^2 = \left(\frac{FWHM}{2.35}\right)^2 + K^2 \left(\frac{x}{\cos \theta_1} \frac{dW^2}{dx} + \Delta W_{in}^2\right) + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dW^2}{dx} + \Delta W_{out}^2 \quad (\text{B.2})$$

e

$$E_{f0} = K \left(E_0 - \Delta E_{in} - \frac{x}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx}\right) - \frac{x}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} - \Delta E_{out}, \quad (\text{B.3})$$

onde os termos são os seguintes:

- E_f : energia detectada, em eV;
- E_0 : energia do feixe incidente, em eV;
- ΔE_{in} : energia perdida pelo feixe na entrada para atravessar as camadas anteriores, em eV;
- ΔE_{out} : energia perdida pelo feixe na saída para atravessar as camadas anteriores, em eV;

- θ_1 : ângulo de incidência do feixe com relação à direção normal ao plano da amostra, em radianos;
- x : profundidade em relação ao início da camada, em Å;
- $\frac{dE}{dx}$: perda de energia na camada, em eV/Å;
- ΔW_{in}^2 : desvio quadrático na perda de energia do feixe na entrada através das camadas anteriores, em eV²;
- ΔW_{out}^2 : desvio quadrático na perda de energia do feixe na saída através das camadas anteriores, em eV²;
- $\frac{dW^2}{dx}$: *straggling*, em eV²/Å;
- Z : número atômico do elemento alvo;
- f : percentual do elemento na composição da camada (normalizada a 1);
- ρ : densidade, em átomos/Å³;
- dE_{ch} : largura do canal em energia, associado à resolução do detector;
- $FWHM$: resolução em energia do experimento, conforme figura B.3;
- K : fator cinemático;
- M_1 : massa do íon incidente;
- M_2 : massa do elemento alvo;
- θ : ângulo de espalhamento: ângulo entre a direção de incidência e a direção de saída do íon retroespalhado, $\theta = 2\pi - (\theta_1 + \theta_2)$.

Referências

- [1] KELLY, R.; da SILVA, M. F. (Eds.). *Material modification by high fluence ion beams*. Dordrecht: Kluwer, 1989, NATO ASI Series E: Applied Sciences 155.
- [2] GRAS-MARTÍ, A.; URBASSEK, H. M.; ARISTA, N. R.; FLORES, F. (Eds.). *Interaction of charged particles with solids and surfaces*. New York: Plenum, 1991, NATO ASI Series B: Physics 271
- [3] RYSSEL, H.; GLAWISCHNING, H. (Eds.). *Ion implantation techniques*. Berlin: Springer, 1982.
- [4] ZIEGLER, J. F. (Ed.). *Ion implantation: science and technology*. Boston: Academic Press, 1988.
- [5] BENGUERBA, M.; BRUNELLE, A.; DELLA-NEGRA, S.; DEPAUW, J.; JORET, H.; LE BEYEC, Y.; BLAIN, M. G.; SCHWEIKERT, E. A.; BEN ASSAYAG, G.; SUDRAUD, P. Impact of slow gold clusters on various solids: nonlinear effects in secondary ion emission. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 62, n. 1, p. 8-22, Nov. 1991.
- [6] DÖBELI, M.; NEBIKR, P. W.; MÜHLE, R.; SUTER, M. Sputtering and defect production by focused gold cluster ion beam irradiation of silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 132, n. 4, p. 571-577, Sept. 1997.
- [7] YAMADA, I.; MATSUO, J.; TOYODA, N. C. Cluster ion beam process technology. *Nuclear Instruments and Materials in Physics Research B*, Amsterdam, v. 206, p. 820-829, May 2003.
- [8] ANDERSEN, H. H.; BRUNELLE, A.; DELLA-NEGRA, S.; DEPAUW, J.; JACQUET, D.; LE BEYEC, Y.; CHAUMONT, J.; BERNAS, H. Giant metal sputtering yields induced by 20-5000 keV/atom gold clusters. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 80, n. 24, p. 5433-5436, June 1998.
- [9] GEMMEL, D. S. The “Coulomb-explosion” technique for determining geometrical structures of molecular ions. *Nuclear Instruments and Methods*, Amsterdam, v. 191, n. 1/3, p. 425-431, Dec. 1981.

- [10] BRANDT, W.; RATKOWSKI, A.; RITCHIE, R. H. Energy loss of swift proton clusters in solids. *Physical Review Letters*, New York, v. 33, n. 22, p. 1325-1328, Nov. 1974.
- [11] BAUDIN, K.; BRUNELLE, A.; CHABOT, M.; DELLA-NEGRA, S.; DEPAUW, J.; GARDÈS, D.; HÅKANSSON, P.; LE BEYEC, Y.; BILLEBAUD, A.; FALLAVIER, M.; REMILLIEUX, J.; POIZAT, J. C.; THOMAS, J. P. Energy loss by MeV carbon clusters and fullerene ions in solids. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 94, n. 3, p. 341-344, Nov. 1994.
- [12] ARISTA, N. R. Energy loss of correlated charges in an electron gas. *Physical Review B*, New York, v. 18, n. 1, p. 1-8, July 1978.
- [13] ECKARDT, J. C.; LANTSCHNER, G.; ARISTA, N. R.; BARAGIOLA, R. A. Electronic stopping of slow molecular ions in solids. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, New York, v. 11, n. 21, p. L851-L855, Nov. 1978.
- [14] ZAIKOV, V. P.; NOVOZHILOVA, V. N.; DMITRIEV, I. S.; TEPLOVA, A.; NIKOLAEV, V. S.; SIROTININ, E. I. Passage of molecular and atomic beams of hydrogen ions through foils. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 33, p. 216-219, June 1988.
- [15] CUE, N.; CASTRO-FARIA, V.; GAILLARD, M. J.; POIZAT, J. C.; REMILLIEUX, J.; GEMMELL, D. S.; PLESSER, I. Transmission of fast H_2^+ through thin foils. *Physical Review Letters*, New York, v. 45, n. 8, p. 613-617, Aug. 1980.
- [16] ROTHARD, H.; KRONENBERGER, K.; VEJE, E.; CLOUVAS, A.; KEMMLER, J.; KOSCHAR, P.; KELLER, N.; LENCINAS, S.; LORENZEN, P.; HEIL, O.; HOFMANN, D.; GROENEVELD, K. O. Experimental study of molecular and cluster effects in secondary electron emission. *Physical Review B*, Woodbury, v. 41, n. 7, p. 3959-3967, Mar. 1990.
- [17] GEMMELL, D. S.; REMILLIEUX, J.; POIZAT, J. C.; GAILLARD, M. J.; HOLLAND, R. C.; VAGER, Z. Evidence for an alignment effect in the motion of swift ion clusters through solids. *Physical Review Letters*, New York, v. 34, n. 23, p. 1420-1424, June 1975.
- [18] ARISTA, N. R.; PONCE, V. H. The energy loss of correlated protons in channeling. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, New York, v. 8, n. 9, p. L188-L191, May 1975.

- [19] BRANDT, W.; RITCHIE, R. H. Penetration of swift ion clusters through solids. *Nuclear Instruments and Methods*, Amsterdam, v. 132, p. 43-55, Feb. 1976.
- [20] REMILLIEUX, J. Interaction of fast molecular ions with solids. *Nuclear Instruments and Methods*, Amsterdam, v. 170, n. 1/3, p. 31-40, Mar. 1980.
- [21] BASBAS, G.; RITCHIE, R. H. Vicinage effects in ion-cluster collisions with condensed matter and with single atoms. *Physical Review A*, New York, v. 25, n. 4, p. 1943-1962, Apr. 1982.
- [22] STEUER, M. F.; RITCHIE, R. H. Intermediate-velocity molecular and atomic ions in solids. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 40/41, n. 1, p. 372-375, Apr. 1989.
- [23] SIGMUD, P. Scaling laws governing the multiple scattering of diatomic molecules under Coulomb explosion. *Physical Review A*, Woodbury, v. 46, n. 5, p. 2596-2606, Sept. 1992.
- [24] JENSEN, J.; MIKKELSEN, H. H.; SIGMUND, P. Orientational dependence of electronic stopping of molecule and cluster ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 88, n. 1/2, p. 191-195, Apr. 1994.
- [25] POIZAT, J. C.; REMILLIEUX, J. Channelling effects on the transmission of MeV H_2^+ ions through a thin gold single crystal. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, New York, v. 5, n.5, p. L94-L97, May 1972.
- [26] STEUER, M. F.; RITCHIE, R. H. Energy loss of aligned nitrogen molecular ions in an electron gas. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 33, p. 170-173, June 1988.
- [27] TOMBRELLO, T. A.; CAYWOOD, J. M. Molecular-ion effects in backscattering from aligned silicon crystals. *Physical Review B: Solid State*, New York, v. 8, n. 7, p. 3065-3070, Oct. 1973.
- [28] KHODYREV, V. A.; KULIKAUSKAS, V. S.; YANG, C. The Coulomb explosion of molecular ions in channeling conditions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 195, n. 3/4, p. 259-268, Oct. 2002.

- [29] FADANELLI, R. C.; GRANDE, P. L.; BEHAR, M.; DIAS, J. F.; SCHIWIETZ, G.; DENTON, C. D. Coulomb heating of channeled H_2^+ and H_3^+ molecules in Si. *Physical Review B*, Melville, v. 69, n. 21, 212104 4 p., June 2004.
- [30] FADANELLI, R. C.; GRANDE, P. L.; BEHAR, M.; DIAS, J. F.; SCHIWIETZ, G. The influence of the Coulomb explosion on the energy loss of H_2^+ and H_3^+ molecules channeling along the Si $\langle 100 \rangle$ direction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 230, n. 1/4, p. 96-99, Jan. 2005.
- [31] MATSUNAMI, N. Energy loss distribution of H_2^+ with ~ 100 keV in thin carbon films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 115, n.1/4, p. 55-57, July 1996.
- [32] RAY, E.; KIRSCH, R.; MIKKELSEN, H. M.; POIZAT, J. C.; REMILLIEUX, J. Slowing down of hydrogen clusters in thin foils. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 69, n. 1, p. 133-141, June 1992.
- [33] SUZUKI, I.; FRITZ, M.; KIMURA, K.; MANNAMI, M.; SAKAMOTO, N.; OGAWA, H.; KATAYAMA, I.; NORO, T.; IKEGAMI, H. Energy loss and dissociation of 10-MeV/amu H_3^+ ions in carbon foils. *Physical Review A*, Woodbury, v. 51, n. 5, p. 3868-3872, May 1995.
- [34] BEHAR, M.; DIAS, J. F.; GRANDE, P. L.; DOS SANTOS, J. H. R.; ARISTA, N. R. Electronic energy loss of H_3^+ ion clusters in SiO_2 films. *Physical Review A*, Melville, v. 64, n. 2, 022904 5 p., Aug. 2001.
- [35] ARISTA, N. R. Stopping of molecules and clusters. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 164/165, p. 108-138, 2000.
- [36] PINES, D. *Elementary excitations in solids*. New York: Benjamin, 1964.
- [37] DÍEZ-MUIÑOS, R.; SALIN, A. Energy and angular momentum transfer in the excitation of electron-hole pairs by slow dimers. *Physical Review B*, Melville, v. 26, n. 8, p. 5207-5215, Aug. 2000.
- [38] CAYWOOD, J. M.; TOMBRELLO, T. A.; WEAVER, T. A. Backscattering from crystals using molecular hydrogen ions. *Physics Letters*, Amsterdam, v. 37A, n. 4, p. 350-352, Dec. 1971.

- [39] CHU, W.-K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. (Eds.). *Backscattering spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [40] GOLDSTEIN, H. *Classical mechanics* 2 ed. Reading: Addison-Wesley, 1980.
- [41] AZEVEDO, G. M. *Estudo do poder de freamento de He, Li, Eu e Bi canalizados em alvos de Si cristalino*. xiii, 173 [48] f. Tese (Doutorado em Ciências): Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.
- [42] GRANDE, P. L.; SCHIWIETZ, G. Impact-parameter dependence of the electronic energy loss of fast ions. *Physical Review A*, Woodbury, v. 58, n. 5, p. 3796-3801, Nov. 1998.
- [43] ZIEGLER, J. F.; BIERSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids* New York: Pergamon Press 1985. www.srim.org.
- [44] BOHR, N. The penetration of atomic particles through matter. *Matematisk-Fysiske Meddelelser Kongelige Danske Videnskabernes Selskab*, Copenhagen, v. 8, n. 8, p. 1-144, 1948.
- [45] LINDHARD, J.; SCHARFF, M. Energy loss in matter by fast particles of low charge. *Matematisk-Fysiske Meddelelser Kongelige Danske Videnskabernes Selskab*, Copenhagen, v. 27, n. 15, p. 1-31, 1953.
- [46] ABRIL, I.; GARCIA-MOLINA, R.; ARISTA, N. R.; SANZ, C. F. Electronic energy loss of swift protons in the oxides Al_2O_3 , SiO_2 and ZrO_2 . *Nuclear Instruments and methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 190, p. 89-94, May 2002.
- [47] MERMIN, N. D. Lindhard dielectric function in the relaxation-time approximation. *Physical Review B*, New York, v. 1, n. 5, p. 2362-2363, Mar. 1970.
- [48] VAN DER VEEN, J. F. Ion beam crystallography of surfaces and interfaces. *Surface Science Reports*, Amsterdam, v.5, n. 5/6, p. 199-288, Dec. 1985.
- [49] TURKENBURG, W. C.; SOSZKA, W.; SARIS, F. W.; KERSTEN, H. H.; COLENBRANDER, B. G. Surface structure analysis by means of Rutherford scattering: methods to study surface relaxation. *Nuclear Instruments and Methods*, Amsterdam, v. 132, p. 587-602, Feb. 1976.

- [50] CARNEY, G. D. Refinements in the vibration frequencies of H_3^+ and D_3^+ . *Molecular Physics*, London, v. 39, n. 4, p. 923-933, Mar. 1980.
- [51] DENTON, C. D.; ABRIL, I.; PÉREZ-PÉREZ, F. J.; GARCIA-MOLINA, R.; ARISTA, N. R. Velocity and orientational dependence of H_3^+ energy loss. *Radiation Effects and Defects in Solids*, Genebra, v. 142, p. 223-234, 1997.
- [52] PÉREZ-PÉREZ, F. J.; DENTON, C. D.; ABRIL, I.; GARCIA-MOLINA, R.; ARISTA, N. R. Vicinage effects in the stopping power of H_3^+ beams in amorphous carbon. *Physics D: atoms, molecules and clusters*, v. 41, n. 3, p. 187-193, Aug. 1997.
- [53] BRANDT, W. *Atomic Collision in Solids I*. New York: Plenum, 1975.
- [54] GAILLARD, M. J.; GEMMELL, D. S.; GOLDRING, G.; LEVINE, I.; PIETSCH, W.; POIZAT, J. C.; RATKOWSKI, A. J.; REMILLIEUX, J.; VAGER, Z.; ZABRANSKY, B. J. Experimental determination of the structure of H_3^+ . *Physical Review A*, New York, v. 17, n. 6, p. 1797-1803, June 1978.
- [55] LINDHARD, J. On the properties of a gas of charged particles. *Matematisk-Fysiske Meddelelser Kongelige Danske Videnskabernes Selskab*, Copenhagen, v. 28, n. 8, p. 1-57, 1954.
- [56] LI, H. W.; WANG, Y.-N.; MISKOVIC, Z. Influence of wake-potential asymmetry on charge states and Coulomb explosion of fast molecular ions in solids. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 193, p. 204-208, June 2002.
- [57] WANG, Y. N.; MA, T. C. Stopping power for hydrogen molecular ions in solids: influence of the inner-shell electrons of the target atoms. *Physical Review A*, Woodbury, v. 50, n.4, p. 3192-3196, Oct. 1994.
- [58] TROMP, R. M.; KERSTEN, H. H.; GRANNEMAN, E.; SARIS, F.W.; KOUDJIS, R.; KILSDONK, W. J. A new UHV system for channeling/blocking analysis of solid surfaces and interfaces. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 4, n. 1, p. 155-166, June 1984.
- [59] ZANGWIJN, P. M.; MOLEMBROEK, A. M.; VRIJMOETH, J.; RUWIEL, G. J.; UITERLINDEN, R. M.; TER HORST, J.; TER BEEK, J.; FRENKEN, J. W. M. Two-dimensional position sensitive detection for medium-energy ion scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 94, n. 1/2, p. 137-149, Oct. 1994.

- [60] TROMP, R. M.; COPEL, M.; REUTER, M. C.; HORN VON HOEGEN, M.; SPEIDELL, J.; KOUDIJS, R. A new two-dimensional particle detector for a toroidal electrostatic analyzer. *Review of Scientific Instruments*, Copenhagen, v. 62, n. 11, p. 2679-2683, Nov. 1991.
- [61] DOS SANTOS, J. H. R.; GRANDE, P. L.; BEHAR, M.; DIAS, J. F.; ARISTA, N. R.; ECKARDT, J. C.; LANTSCHNER, G. H. Experimental energy *straggling* of protons in SiO₂. *Physical Review A*, Melville, v. 68, n. 4, 042903 6 p., Oct. 2003.