

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

SIMULAÇÃO DO PICO DE SUPERFÍCIE DE AL E SI *

Agenor Hentz da Silva Jr

Tese realizada sob orientação do Dr. Pedro Luis Grande e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Física.

Porto Alegre

Janeiro - 2003

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

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a minha família pelo apoio incondicional que sempre recebi. Uma agradecimento especial à minha mãe, por tudo o tem feito por mim.

Agradeço ao Dr. Pedro Luis Grande pela orientação, bem como aos professores que aprofundaram meus conhecimentos. Meu muito obrigado ao Dr. Henri Ivanov Boudinov pelos conselhos e excelentes discussões.

Agradeço aos amigos e colegas, pela amizade e companheirismo. Amigos do Laboratório de Implantação Iônica, do Laboratório de Microeletrônica e Laboratório de Superfícies e Interfaces.

Um agradecimento especial aos amigos que sempre me incentivaram a continuar a seguir em frente: Fabio Guerra, Jonadas Techio, Juarez Sartor, Marcelo Giovano da Silva e Rodrigo Vaccari.

Dedico esta dissertação à minha mãe.

Minha maior fã e incentivadora.

Resumo

Espalhamento de íon de energia média (MEIS), em conjunto com as técnicas de sombreamento e bloqueio, representa um poderoso método para a determinação de parâmetros estruturais e vibracionais de superfícies cristalinas. Apesar disto, as formas do espectro de perda de energia iônica não são, normalmente, completamente analisadas, pois requerem um conhecimento profundo dos mecanismos de transferência de energia. A probabilidade de excitação/ionização para cada camada interna em uma colisão única representa um aspecto importante neste caso, uma vez que são envolvidas só algumas colisões. Assim, teorias padrão de freamento ou métodos semi-empíricos baseados em distribuições gaussianas de perda de energia não podem ser utilizadas neste caso. Em substituição, a dependência quanto ao parâmetro de impacto dos processos eletrônicos de excitação deve ser levado em conta em uma aproximação estocástica que conduz, em geral, a uma forma assimétrica.

Além disso, sob condições de sombreamento e bloqueio somente colisões com um pequeno parâmetro de impacto são importantes. Este é o melhor cenário para o estudo dos processos de perda de energia envolvendo elétrons de camada interna. Isto é o que ocorre em medidas de alta-resolução do chamado pico de superfície, uma estrutura de alta-energia que surge em experimentos de retroespalhamento de materiais cristalinos. Esta estrutura têm sido amplamente medida em experimentos de canalização, mas nunca foi analisada apesar de sua detalhada forma.

Neste trabalho foi realizada a simulação da distribuição de perda de energia para o pico de superfície, através do programa SILISH (*Simulation of Line SHape*). As simulações foram feitas para prótons incidindo sobre os principais eixos de simetria da superfície limpa de Al(110) e de uma amostra não preparada de Si(100). Nesta trabalho foi realizada a primeira simulação *ab initio*

do pico de superfície usando o método de canais acoplados e o modelo de partículas independentes para a perda de energia eletrônica em colisões atômicas únicas.

Foi observado que as grandes perdas de energia provenientes da ionização/excitação das camadas internas (camada L) é responsável pela assimetria do pico de superfície. Entretanto, mesmo usando os métodos atuais mais precisos para o cálculo da perda de energia eletrônica (através do método de canais acoplados), importantes desacordos são ainda observados entre a simulação e os dados experimentais. Estes desvios são atribuídos à quebra do modelo de elétron independente. Desta forma, medidas de perda de energia sob condições de sombreamento/bloqueio podem servir para aumentar nosso entendimento sobre sistemas eletrônicos correlacionados.

Abstract

Medium-energy ion scattering (MEIS) in connection with shadowing and blocking techniques is a powerful method for the determination of structural and vibrational parameters of crystalline surfaces. Nevertheless, the shapes of ion energy-loss spectra are usually not fully analyzed, because this requires an improved knowledge on the energy-transfer mechanisms. The differential excitation/ionization probability for each subshell in a single collision is the important quantity in this case, since generally only few collisions are involved. Thus, standard stopping theories or semi-empirical methods based on gaussian energy-loss distributions cannot successfully be used. Instead, the impact parameter dependence of electronic excitation processes has to be taken into account in a stochastic approach which leads, in general, to an asymmetric line shape.

Moreover, under shadowing and blocking conditions only collisions with very small impact parameters are important. This provides the best scenario to study the energy-loss processes involving inner-shell electrons. In fact, this is realized in high-resolution measurements of the so-called surface peak, a high-energy structure that appears in backscattering experiments for crystalline materials. This structure has been widely measured in channeling experiments, but was never analyzed regarding its detailed shape.

Here we report on a Monte Carlo simulation of the energy-loss distribution of the surface peak (SILISH: SIMulation of LIne SHape). The simulations were performed for protons impinging on the main axes of a clean Al(110) surface as well as on non-prepared Si(100) surface. We provide the first full ab-initio simulation of the surface peak using the coupled-channel method and the independent-particle model for the electronic energy loss in individual atomic collisions.

We have observed that large energy losses arising from inner-shell (L-shell) ionization/excitation

are responsible for the surface peak asymmetry. However, even using the most precise current methods of calculating the electronic energy loss (through the coupled-channel method), important disagreements are still observed between the experimental data and the simulation. These deviations are attributed to a breakdown of the independent-electron model. In this way, measurements of the energy loss under shadowing/blocking conditions might serve to improve our understanding of dynamically correlated electronic systems.

Sumário

1. Introdução	1
1.1 Histórico	1
1.2 Pico de superfície	3
1.2.1 Canalização	3
1.3 Áreas de interesse	6
1.4 Interesse na medida	8
1.5 A escolha de Al e Si	10
1.6 Novidades deste trabalho	10
2. Equipamento - MEIS	12
2.1 Câmara auxiliar	13
2.2 Câmara de análise	14
2.3 Goniômetro	15
2.4 Detector	15
2.4.1 Analisador Toroidal Eletrostático	16
2.4.2 Placas de microcanais	18
2.4.3 Detector sensível à posição	19
3. Fenômenos físicos	22
3.1 Fator cinemático	22

3.2	Cone de sombra	23
3.3	Sombreamento	25
3.4	Bloqueio	27
3.4.1	Perda de energia	29
3.4.2	Perda de energia nuclear	30
3.4.3	Perda de energia eletrônica	31
3.4.4	Introdução à Canais acoplados	34
3.5	Vibrações térmicas	36
4.	Balística: área do pico de superfície	38
4.1	Teoria	38
4.1.1	Reversão temporal	41
4.2	Solução da integral de Y_i	42
4.2.1	Aproximação de coluna única	42
4.2.2	Caminhos conectados	45
5.	Simulação - Silish	54
5.1	Rede cristalina	54
5.2	Procurando coluna de interação	55
5.3	Rotação da coluna de átomos	58
5.4	Simulação das trajetórias	59
5.4.1	Velocidade e posição	60
5.4.2	Parâmetro de impacto	60
5.4.3	Ângulo de espalhamento	62
5.4.4	Nova direção da velocidade do íon	63
5.4.5	Perda de energia na colisão	63
5.5	Construção do pico de superfície	66

6. Resultados	68
6.1 Introdução	68
6.2 Amostras	69
6.3 Experimental - Al	69
6.3.1 Resolução do detector	73
6.4 Cálculos das probabilidades Y_i e H_i	73
6.5 Simulação do pico de superfície	74
6.6 Processos responsáveis pela forma do pico de superfície	84
6.6.1 Fator cinemático	84
6.6.2 Conexão das trajetórias iônicas	85
6.6.3 Variação do ângulo de espalhamento	86
6.6.4 Contribuição eletrônica	93
6.6.5 Camadas internas	94
6.6.6 Primeiros vizinhos	97
6.6.7 Frações de carga	98
6.6.8 Efeitos de menor ordem	98
6.7 Comparação com outros modelos	100
6.7.1 Modelo estocástico	100
6.7.2 Perda de energia de primeira ordem	100
7. Conclusões	104
A. Tipos de superfície	107
A.1 Relação entre o tipo de superfície e espectro resultante	109
B. Fator cinemático	112

C. Canais Acoplados	114
C.1 Hamiltoniano da colisão	114
C.2 Funções de onda e dinâmica de colisão	116
D. Monte Carlo	120
D.1 Aspectos gerais	121
D.1.1 Distribuição dos números randômicos	121
D.1.2 Resolução de integrais	123
D.1.3 Integrais multidimensionais	125

Lista de Figuras

1.1	Representação artística do efeito de canalização de um íon viajando ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ de um cristal de Si. [6]	4
1.2	Esquema das trajetórias iônicas sendo espalhadas nos átomos da superfície e canalizando no interior do cristal. A escala de profundidade foi comprimida em relação ao tamanho do canal, a fim de mostrar as trajetórias em detalhe. [2] . . .	5
1.3	Espectro de RBS para 2 MeV de He incidente sobre a superfície limpa de W(001), com o feixe alinhado na direção (100) (círculos brancos) e para o feixe alinhado em direção randômica (círculos pretos). [2]	6
2.1	Esquema do arranjo experimental em uma análise geral por feixe de íons. [35] . .	12
2.2	Esquema do equipamento de MEIS. [36]	13
2.3	detector utilizado em MEIS. [37]	16
2.4	Esquema das duas placas de microcanais em formato de “V”. [37]	18
2.5	Princípio de detecção bidimensional de uma nuvem de carga. As posições relativas nas direções E' e θ' são obtidas a partir das frações de carga dadas pelas equações (2.1) e (2.2). [38]	20
3.1	Gráfico do fator cinemático, K , em função da razão entre as massas do íon e do átomo responsável pelo retroespalhamento, m_1/m_2 , e do ângulo de espalhamento, θ_s	23

- 3.2 Formação do cone de sombra na região de trás do átomo. O raio do cone na posição do próximo átomo é denotado por R . O gráfico estilizado, mostrado ao lado, representa o fluxo de íons na posição R . [1] 24
- 3.3 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 retroespalhamentos. [19] 26
- 3.4 Trajetórias geradas por computador para uma rede de átomos vibrando termicamente. Ocorrem vários eventos de retroespalhamento nas sub-camadas, nos átomos que estavam “escondidos” no caso da rede ideal. (ver figura 3.3) 27
- 3.5 Cones de sombra e bloqueio para espalhamentos feitos por um par de átomos. Os ângulos de abertura dos cones foram desenhados maiores do que seriam na realidade, como o propósito de tornar a figura mais didática. [1] 28
- 3.6 A relaxação da camada de átomos mais externa leva à uma mudança de $\delta\beta$ na direção angular, em relação à direção β do interior do cristal. Esta mudança causa assimetria nos resultados de espalhamentos em função do ângulo de inclinação da amostra. [19] 29
- 3.7 Tendência geral da perda de energia como função da velocidade do projétil. [48] . 30
- 3.8 Está representado em (a) o espectro resultante da passagem de um feixe de íons, com energia inicial E_0 , por um material espesso. O espectro é aproximadamente gaussiano. Em (b) temos o espectro correspondente a um filme fino. Neste caso o íon interage com poucos átomos. O espectro resultante já não se apresenta gaussiano e vai depender fortemente do espectro de colisão única. 32
- 3.9 Representação da transição eletrônica de um elétron do estado fundamental para um estado ligado (excitação) e para um estado de contínuo (ionização). 36

-
- 4.1 Trajetória de um único íon do feixe até o detector. O íon sofre deflexões de pequenos ângulos do conjunto de átomos do sólido, sendo retroespalhado pelo átomo i . [5] 39
- 4.2 Esquema do processo de espalhamento na geometria de duplo alinhamento. O número de átomos no caminho de entrada e saída não precisam ser, necessariamente, iguais entre si. 39
- 4.3 Trajetória de um íon ao longo de uma coluna de átomos. [20] Os círculos cheios representam a posição instantânea dos átomos. A linha tracejada representa a direção inicial do feixe e a linha cheia representa a trajetória do íon. 43
- 4.4 Esquema do plano de espalhamento perpendicular à uma superfície contraída. Os círculos abertos indicam a posição que seria ocupada pelos átomos de um cristal perfeito. A densidade de probabilidade Gaussiana é mostrada em uma direção perpendicular da incidência do feixe, enquanto a posição em que ocorrem mais retroespalhamentos é indicada pela seta. A reta tracejada mostra a posição de bloqueio do cristal, enquanto a reta cheia mostra a posição de bloqueio do ponto de maior retroespalhamento. [19] 45
- 4.5 Representação do plano S, pertencente ao átomo i e perpendicular à direção inicial do feixe, dividido em quadrados. Esta divisão auxilia na construção do fluxo de partículas que atravessam o plano S. Está em destaque o quadrado que é tocado pela trajetória do íon, com coordenadas $(\alpha, \beta)_S$. O círculo aberto representa a posição de equilíbrio do átomo i , enquanto o círculo cheio representa a posição instantânea no momento do espalhamento. 47

4.6	Grades perpendiculares à direção de incidência e de detecção para o acúmulo das densidades de probabilidade de colisão ao redor do átomo x_i . O volume em destaque refere-se ao deslocamento térmico do átomo. Pode-se ver facilmente pela figura que uma trajetória de entrada somente poderá ser conectada com uma trajetória de saída se ambas ocorrerem à mesma posição no eixo y . [5]	49
4.7	Esquema da projeção da posição atômica instantânea (x, y, z) nos planos S e S' . O local das projeções da posição do átomo estão em destaque.	50
4.8	Projeção no plano xz da posição instantânea do átomo i . O ângulo entre os dois planos é representado por θ'	51
4.9	Geometria para a determinação do ângulo de espalhamento (θ_s), no caso da junção de uma trajetória de entrada com uma de saída.	53
5.1	Construção do cristal completo, a partir da clonagem de uma única célula, utilizando a simetria do sistema.	55
5.2	Direção de incidência do feixe de íons, ressaltando os ângulos de inclinação azimutal θ e polar ϕ	56
5.3	Representação, bidimensional, do problema de encontrar a coluna de átomos de colisão até o átomo i . Os dois átomos em destaque tiveram a sua esfera de “interação” interceptada pela reta \bar{r} e, portanto, fazem parte da coluna de átomos procurada.	57
5.4	Simplificando a trajetória iônica através da determinação do movimento assintótico. 61	
5.5	Representação da geometria utilizada para a determinação do parâmetro de impacto b	61

5.6	Representação da geometria utilizada para a determinação da direção da velocidade do íon \vec{v} . Após a determinação de b e ϕ_s , a nova direção da velocidade (\vec{v}') é encontrada girando-se o vetor original (\vec{v}), por θ_s ao redor do vetor \vec{l} . Visão lateral (a) e visão superior (b).	64
6.1	Representação da geometria de análise utilizada para o estudo da superfície de Al(110). Em (a) temos a visão da direção de entrada do feixe, na direção $[\bar{1}01]$, e a direção de detecção, ao redor de $[011]$. O plano de espalhamento, que conecta as direções de entrada e saída dos íons detectados, é representado pelo plano normal à superfície. Em (b) temos uma visão da direção normal, onde o plano de espalhamento é representado pela linha cheia. Os átomos da primeira camada são indicados pelos círculos vazios, enquanto os da segunda camada são indicados pelos círculos cheios.	70
6.2	Varredura angular do número de camadas visíveis para ângulos ao redor de direções de canalização do alumínio. Estas direções são bem destacadas pela sensível diminuição do valor de L	71
6.3	Comparação entre a função espectrométrica S e uma gaussiana, ambas com FWHM igual a 180.	74
6.4	Pico de superfície para a incidência de H^+ de 98 keV incidindo na superfície de Al(110), caso a resolução do detector fosse infinita. Estão representadas as contribuições de cada camada atômica para a forma total do pico de superfície.	76
6.5	Gráfico resultante da simulação computacional do experimento de MEIS realizado para a geometria de espalhamento da figura (6.1), convoluída com a função S (eq. 6.1).	77
6.6	Gráfico resultante da simulação computacional do experimento de MEIS realizado para o ângulo de espalhamento de 90°	80

6.7	Gráfico resultante da simulação computacional do experimento de MEIS realizado para o ângulo de espalhamento de 120°	81
6.8	Resultados da simulação do pico de superfície para Si(100).	82
6.9	Gráficos do pico de superfície resultante da análise nas três geometrias estudadas. As diferentes posições dos picos são devidas aos diferentes valores de K para cada θ_s	85
6.10	Resultado da simulação do pico de superfície sem conexão entre as trajetórias de entrada e saída. O resultado para o melhor ajuste é mostrado para comparação.	87
6.11	Representação da entrada e saída de um íon coletado na região do pico de superfície. Neste caso, o retroespalhamento ocorreu na segunda camada atômica. Os círculos abertos representam a posição de equilíbrio dos átomos, enquanto os círculos cheios representam a posição instantânea. Pode-se ver que o ângulo de espalhamento na colisão de retroespalhamento é ligeiramente diferente do ângulo entre os vetores \vec{e}_1 e \vec{e}_2	88
6.12	Distribuição dos ângulos de espalhamento na simulação do pico de superfície para $\theta_s = 60^\circ$	89
6.13	Distribuição dos ângulos de espalhamento na simulação do pico de superfície para $\theta_s = 90^\circ$	90
6.14	Distribuição dos ângulos de espalhamento na simulação do pico de superfície para $\theta_s = 120^\circ$	91
6.15	Comparação entre duas simulações do pico de superfície, considerando-se a variação no ângulo de espalhamento (linha cheia) e definindo todos os valores de $\theta_s = 60^\circ$	92
6.16	Variação da seção de choque de espalhamento de Rutherford, normalizada ao valor de 60°	93

6.17	Transferência de energia em uma colisão única para H^+ de 98 keV em um átomo de Al, para o parâmetro de impacto $b = 0$. São mostradas em destaque as contribuições referentes a cada subcamada atômica.	95
6.18	Comparação entre os picos de superfície simulados levando-se em conta a perda de energia eletrônica somente da camada M. Também é mostrado na figura o resultado da simulação sem perda de energia eletrônica.	96
6.19	Comparação entre o pico de superfície simulado para três valores diferentes de b_{\min}	97
6.20	Comparação entre o pico de superfície utilizado na figura (6.5) na presença dos seguintes efeitos: (a) $\Delta E_{\text{nuclear}}$, (b) seção de choque de Rutherford, (c) fração de cargas neutralizadas, (d) todos estes efeitos juntos.	99
6.21	Resultados do modelo estocástico.	102
6.22	Resultados da aproximação de transições de primeira ordem.	103
A.1	Relaxação superficial [19]	107
A.2	Camadas mais externas na superfície (100) de um cristal cúbico e os padrões de LEED associados no espaço recíproco. A notação dos diversos padrões é indicada na direita. [2]	108
A.3	Os pontos vazados representam os pontos da rede, como vista de cima. Usando-se a notação de Wood temos os seguintes exemplos de reconstrução da superfície: a - (1×1) , b - $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$ ou, pontilhado, c - (2×2) , c - (2×2) , d - (4×2) [19]	109
A.4	Representações de superfícies diferentes em um cristal cúbico. Os espectros de retroespalhamento mostrados no lado direito representam os sinais esperados para as diferentes estruturas. A linha pontilhada representa o sinal de um cristal ideal. [2]	110

- B.1 Representação esquemática da geometria de colisão única de um íon incidindo em um átomo da superfície, no sistema de referência (a) do laboratório e (b) do centro de massa (CM). Em (a) o íon tem velocidade inicial \vec{u} , ângulo de espalhamento θ e velocidade final \vec{v} . O átomo-alvo está inicialmente em repouso e, após a colisão, tem velocidade \vec{w} . Em (b) o CM se move com velocidade \vec{v}_{CM} em relação ao laboratório, o ângulo de espalhamento é Θ . O parâmetro de impacto é b 113

Lista de Tabelas

6.1	Resultados para o melhor ajuste feito com o programa <i>Vegas</i> para a superfície de Al(110). [34]	72
6.2	Comparação entre os valores de H_i obtidos pelos programas <i>Vegas</i> e <i>Silish</i>	75
6.3	Comparação entre os valores de Y_i obtidos pelos programas <i>Vegas</i> e <i>Silish</i>	78

Acrônimos utilizados neste trabalho.

AO	<i>atomic orbital</i> (cálculos de canais acoplados) orbital atômico
BEA	<i>classical binary-encounter approximation</i> (aproximação para a seção de choque de ionização) aproximação clássica de encontro binário
DP	densidade de probabilidade
ERDA	<i>elastic recoil detection analysis</i> (técnica experimental) análise por detecção de recolhimento elástico
LEED	<i>low energy electron diffraction</i> (técnica de superfície) difração de elétrons de baixa energia
MC	monocamada
MCP	<i>micro-channel plates</i> (instrumento) placas de micro-canais
MEIS	<i>medium energy ion scattering</i> (técnica experimental) espalhamento de íons de energia média
NRA	<i>nuclear reaction analysis</i> (técnica experimental) análise por reação nuclear
PWBA	plane-wave-Born approximation (aproximação para seção de choque de ionização/excitação) aproximação de onda plana de Born
RBS	<i>Rutherford backscattering spectrometry</i> (técnica experimental) espectrometria de retroespalhamento de Rutherford
SCA	<i>semiclassical approximation</i> (aproximação para probabilidades de ionização)

aproximação semi-clássica

TEA *toroidal electrostatic analyser* (instrumento)

analisador toroidal eletrostático

UHV *ultra high vacuum*

ultra alto vácuo

Símbolos usados neste trabalho.

K	fator cinemático
b	parâmetro de impacto
E	energia do íon
F	fluxo de íons
G	densidade de probabilidade gaussiana (ou normal)
L	número de camadas visíveis
m_j	massa do elemento j
R_{cs}	raio do cone de sombra
Y_i	probabilidade média de retroespalhamento pelo átomo i
Z_j	carga elétrica do elemento j
η	fração de íons neutralizados
σ	amplitude da vibração térmica dos átomos na rede cristalina
θ_s	ângulo de espalhamento (referencial do laboratório)
Θ_s	ângulo de espalhamento (referencial do centro de massa)
ξ_i	posição de aproximação máxima entre íon e átomo i

Capítulo 1

Introdução

A estrutura de superfícies e interfaces é de fundamental importância para a determinação de propriedades eletrônicas, estruturais, magnéticas e químicas para uma faixa extensa de materiais de grande relevância tecnológica, como por exemplo, a interface entre metal-semicondutor em dispositivos eletrônicos. Adicionalmente, esta determinação é muito importante para o desenvolvimento do nosso entendimento sobre os mecanismos de crescimento epitaxial e formação da interface. Em particular, é importante para o desenvolvimento de modelos teóricos de crescimento.

1.1 Histórico

Durante muito tempo, a técnica mais utilizada para o estudo da estrutura da superfície de materiais, principalmente metais, foi a Difração de Elétrons de Baixa Energia, LEED (*Low Energy Electron Diffraction*). Um das conseqüências deste estudo é, por exemplo, o conhecimento do fato de que a superfície da maioria dos metais sofre somente relaxação. [1] Em muitos casos, porém, o efeito de relaxação é muito pequeno, sendo apenas uma pequena porcentagem do espaçamento interatômico. Conseqüentemente, uma determinação por LEED torna-se quase impraticável, visto

que neste caso a medida é da ordem da incerteza da técnica. [2]

Além disso, a técnica de LEED é particularmente boa para observar propriedades coletivas dos átomos da amostra analisada, sendo praticamente insensível às características pontuais ou singulares. Isto porque o LEED quantifica somente a periodicidade da rede, mas não a posição individual de cada átomo. [3] Surgia, então, a necessidade de outra técnica para caracterização de superfícies.

No começo da década de setenta, foram realizados os primeiros estudos com implantação iônica. Rapidamente esta técnica começou a se tornar popular e a se espalhar para vários laboratórios ao redor do globo, especialmente na Europa. [4] Como resultado desta expansão, várias outras técnicas, que também utilizam feixe de íons energéticos, passaram a ser mais conhecidas e desenvolvidas. Entre estas técnicas pode-se destacar a Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford, RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), a Análise por Reação Nuclear, NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) e a Análise por Detecção de Recolhimento Elástico, ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*).

RBS é, sem dúvida alguma, a técnica por feixe de íons mais utilizada entre estas, tendo já uma história longa e de sucesso na análise de composição e estrutura de diferentes materiais. Porém, desde o início de seu desenvolvimento, um grande número de equipamentos de RBS foi adaptado para trabalhar, além das condições normais de análise, em ultra alto vácuo (UHV)¹, para que pudessem ser feitos estudos exclusivos de superfícies, ou seja, somente das primeiras camadas atômicas. [1] À medida que crescia a exigência tecnológica, aumentava na mesma intensidade a necessidade por uma técnica de análise de superfície mais precisa. Foi neste contexto em que surgiu a técnica de **Espalhamento de Íons de Energia Média** “*Medium Energy Ion Scattering*” (MEIS). [5]

Caso um feixe paralelo de íons leves e energéticos (tipicamente ≥ 50 keV para H^+ ou ≥ 100 keV para He^+) esteja alinhado com a coluna de átomos em um cristal, então o primeiro átomo em

¹ do inglês *Ultra High Vacuum*.

cada uma destas colunas produz uma sombra, que reduz a probabilidade de que os átomos mais internos sejam atingidos pelos íons. Íons retroespalhados nos átomos abaixo da superfície podem abandonar o material e atingir um detector, a menos que sejam bloqueados por átomos próximos ou na superfície. Estes são os princípios básicos da técnica do MEIS.

1.2 Pico de superfície

Quando um feixe iônico está alinhado com um eixo cristalino de baixo índice, o espectro em energia de íons retroespalhados exibe uma estrutura chamada *pico de superfície*. Esta estrutura é formada por íons que foram retroespalhados por átomos da região da superfície expostos ao feixe. Íons retroespalhados em algum lugar do interior do material são detectados com energias menores, uma vez que eles perdem energia no seu caminho de entrada e saída do cristal. O número de retroespalhamentos provenientes do interior do material é causado pelo efeito de canalização.

[1]

1.2.1 Canalização

A canalização pode ser interpretada como sendo o efeito das colunas, ou planos atômicos, guiando o movimento dos íons energéticos, à medida que penetram no material. [2]

A figura (1.2) mostra o processo no qual as trajetórias de alguns íons são conduzidas através de um canal formado por uma série de átomos. Partículas canalizadas não têm energia transversal suficiente para se aproximar muito dos átomos que formam o canal, portanto o retroespalhamento proveniente do substrato é drasticamente reduzido por um fator que pode chegar a 100 (ver figura 1.3).

Ainda na figura (1.2), está estilizada a formação do cone de sombra no átomo da superfície.

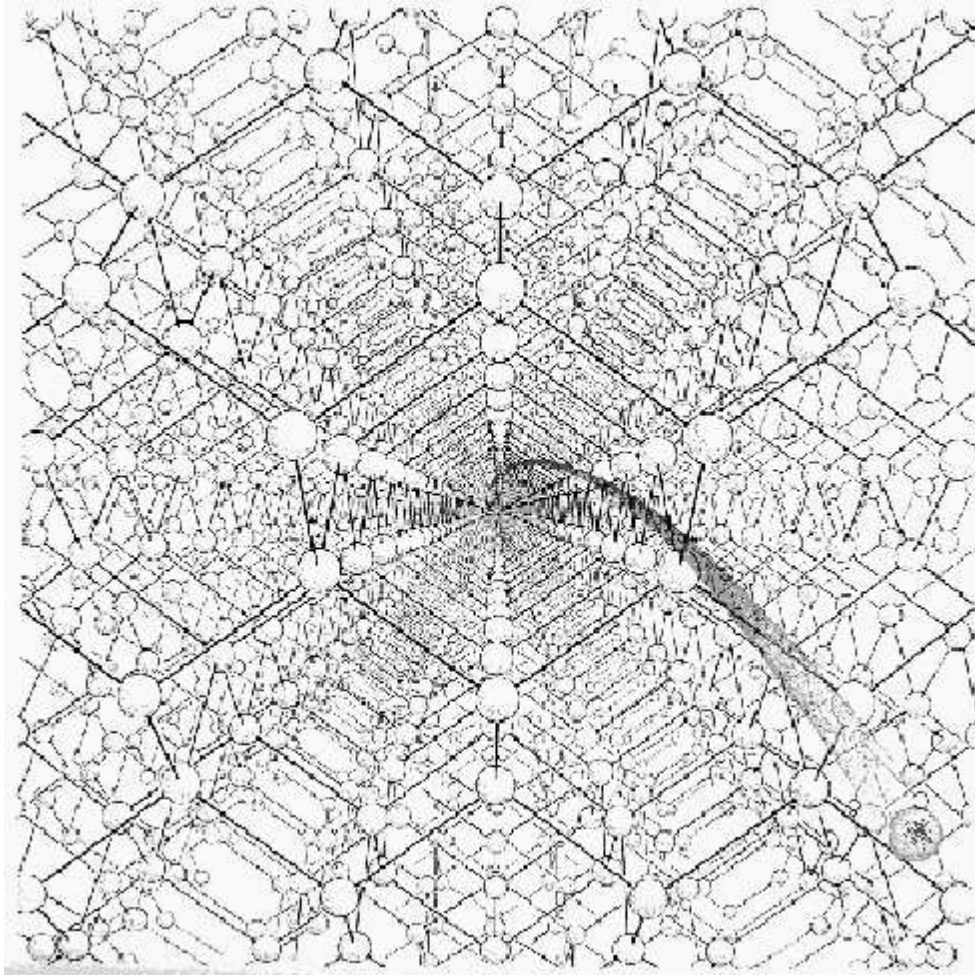


Fig. 1.1: Representação artística do efeito de canalização de um íon viajando ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ de um cristal de Si. [6]

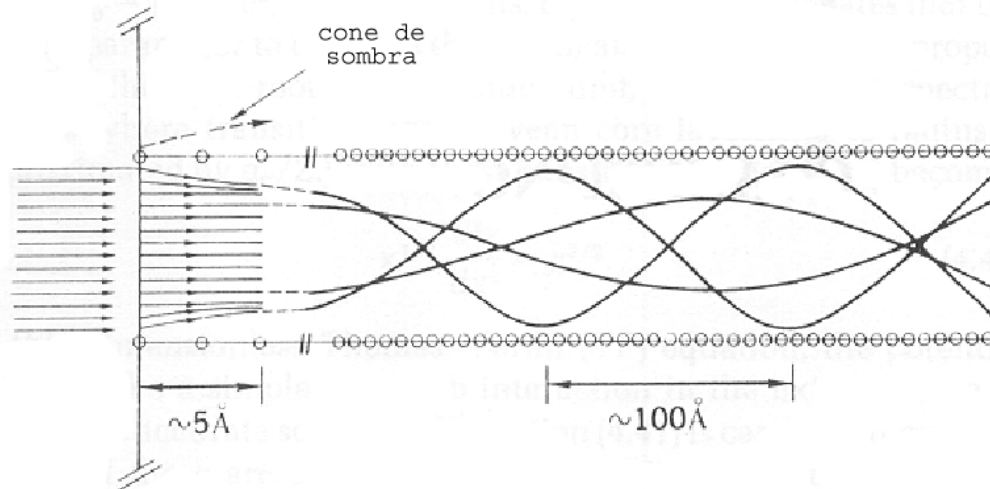


Fig. 1.2: Esquema das trajetórias iônicas sendo espalhadas nos átomos da superfície e canalizando no interior do cristal. A escala de profundidade foi comprimida em relação ao tamanho do canal, a fim de mostrar as trajetórias em detalhe. [2]

Este átomo age como um escudo para os demais átomos da coluna, diminuindo a probabilidade de que sejam fontes de retroespalhamento de íons.

Embora os fenômenos de canalização e sombreamento estejam relacionados pela incidência do feixe iônico na direção de algum eixo cristalino, são efeitos diferentes. Enquanto o sombreamento é importante somente para as primeiras camadas atômicas (\sim até 5 \AA), a canalização é um efeito de substrato (profundidades maiores que $\sim 100 \text{ \AA}$).

A comparação entre o espectro obtido com o feixe incidente alinhado na direção $\langle 100 \rangle$ do W e um espectro obtido em uma direção randômica, ou seja, que não coincide com nenhum eixo cristalino, é mostrado na figura (1.3). O pico de superfície é claramente visível e corresponde à, aproximadamente, dois átomos por camada. O espalhamento do substrato do cristal nesta geometria alinhada é duas ordens de grandeza menor do que na direção de incidência aleatória, devido ao efeito de canalização. É justamente a supressão dos espalhamentos do substrato no alinhamento canalizado que permite a visualização do pico de superfície.

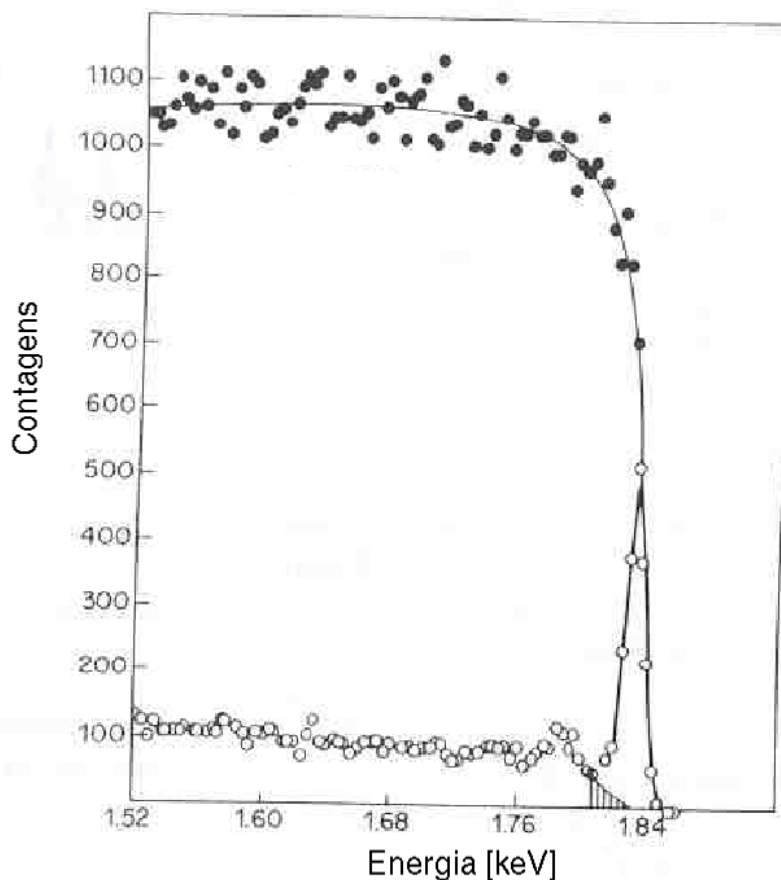


Fig. 1.3: Espectro de RBS para 2 MeV de He incidente sobre a superfície limpa de W(001), com o feixe alinhado na direção (100) (círculos brancos) e para o feixe alinhado em direção randômica (círculos pretos). [2]

Quando o espectro em energia resultante também é coletado em uma direção cristalina, a contribuição do interior do material é ainda mais reduzida. Dá-se a este fenômeno o nome de *bloqueio*. Uma situação como esta, em que tanto os íons incidentes quanto os íons detectados estão alinhados com algum eixo cristalino, é chamada de *geometria de duplo alinhamento*.

1.3 Áreas de interesse

A área de maior interesse na simulação do pico de superfície é, sem a menor sombra de dúvida, a “clássica” aplicação do MEIS para a determinação da estrutura da superfície de monocristais. São exemplos deste tipo de aplicação a resolução em profundidade de óxidos de porta ultrafina [7] e caracterização de perfis de danos causados por implantação ultra-rasas de boro em silício [8]. Neste contexto, a simulação pode vir a ser um parâmetro auxiliar na determinação final da disposição dos átomos e da amplitude das vibrações térmicas.

Certamente existem outras técnicas de análise que realizam o estudo da estrutura da superfície, mas poucas são capazes de determinar completamente esta estrutura com uma precisão, tipicamente, de $\pm 0,02 \text{ \AA}$ nas posições atômicas. [9]

Além disso, o MEIS também é utilizado para a determinação da estrutura de camadas enterradas. Este estudo é feito quando existe apenas uma monocamada de um material pesado no interior de um substrato mais leve. No caso em que a diferença de massa é apreciável, a posição dos átomos do elemento pesado pode ser completamente determinada. Este é o caso do estudo da determinação bidimensional de terras-raras em Si(111) [10, 11] e Ge(111) [12, 13]. Estes materiais têm grande interesse tecnológico, tendo em vista que apresentam baixa altura da barreira de Schottky em silício tipo-n. Adicionalmente, os silicatos de terras-raras apresentam relativa baixa temperatura de formação e boa condução térmica e elétrica. Estas são características desejáveis em dispositivos eletrônicos.

Adicionalmente, a técnica de MEIS é única para o estudo “camada-por-camada” de superfícies de bimetálicos. Foi observado que catalisadores bimetálicos têm suas propriedades de ativação e seletividade relacionadas com os elementos monometálicos a partir dos quais são sintetizados. [14] Muitos destes catalisadores bimetálicos são utilizados atualmente em processos industriais. [15] Um dos objetivos da indústria é otimizar a distribuição de determinados elementos na superfície para maximizar a seletividade de determinada reação catalítica. Entretanto, somente algumas poucas técnicas são suficientemente apuradas para determinar a composição de superfícies bimetálicas sob a influência de uma camada adsorvida. [16]

A técnica de MEIS também já foi utilizada para estudar casos de relaxação/contração de camadas enterradas [17] e “*surface melting*” [18].

1.4 Interesse na medida

A superfície da maior parte dos materiais cristalinos reais sofre relaxação/contração ou reconstrução (ver apêndice A).

Para os casos mais simples, em que ocorre somente relaxação da última camada atômica, a medida da área do pico de superfície por uma certa faixa de ângulos (varredura angular) pode proporcionar diretamente o valor desta relaxação. Para estes casos, a técnica de MEIS é sensível a deslocamentos menores que 1% [19] (ver figura 3.6).

A varredura angular feita por MEIS só começou a ser verdadeiramente explorada depois do desenvolvimento do programa de simulação computacional *Vegas*, criado por Tromp *et al* [5,20] e o grupo AMOLF do Instituto FOM de Amsterdam. A idéia básica por trás deste programa reside no fato de que a área do pico de superfície é proporcional ao número de átomos da amostra visto pelo feixe de íons energéticos, L . A partir de estruturas de superfície tentativas e das condições experimentais, que servem como entrada para o programa *Vegas*, são simulados gráficos de L em função do ângulo de espalhamento, correspondentes a estas estruturas. Através de um processo iterativo, onde as condições iniciais são modificadas de forma paulatina, é encontrado o melhor conjunto de estrutura superficial e vibrações térmicas que se ajuste aos resultados experimentais. São numerosos os trabalhos encontrados na literatura científica, resultados desta forma de análise [19, 21–24]. Contudo, o programa *Vegas* simula a probabilidade de retroespalhamento dos íons no material, utilizando a simplificação de que o íon incidente não perde energia no decorrer de sua trajetória.

Em uma análise de MEIS, na geometria de dupla canalização, o íon energético interage so-

mente com as primeiras camadas de átomos do material. É, portanto, esperado que as equações utilizadas para a perda de energia em RBS [4] e os valores de perda de energia tabelados [25] não sejam aplicáveis para estes casos. Embora as interações ainda sejam estocásticas, o processo não é markoviano e a distribuição de perda de energia não é gaussiana, devido ao número pequeno de colisões (de acordo com o Teorema do Limite Central). Porém, quando o íon atravessa um material pouco espesso sofrendo apenas algumas poucas colisões, passa a ser crucial a forma da perda de energia em um único encontro binário.

Logo, a peça fundamental para a simulação do pico de superfície é uma teoria que forneça a probabilidade P de perda de energia T , em função do parâmetro de impacto, para uma única colisão. Esquemáticamente

$$\frac{dP}{dT} \Rightarrow \frac{dP}{dT}(b).$$

Contudo, poucas teorias de perda de energia fornecem este dado.

Dentre as tentativas de se entender melhor a perda de energia que ocorre na região do pico de superfície disponíveis na literatura científica pode-se relatar, por exemplo, Alkemade *et al* [26], que em 1987 estudaram a superfície da face (100) do cobre. Embora este trabalho apresente boa concordância entre teoria e experimento, os valores de perda de energia em uma única colisão foram estimados a partir de extrapolações de resultados experimentais de perda de energia de íons em gases. Outro modelo encontrado na literatura que obtém boa concordância com os resultados experimentais (embora apresente algumas discrepâncias) é o modelo estocástico. citeagenor

A ausência de um modelo satisfatório para a forma do pico de superfície, no caso da incidência do feixe energético de íons em direção canalizada, motivou a realização do presente trabalho. Para tal finalidade foi criado um programa computacional, chamado *silish* (**S**imulation of **L**ine **S**hape). Tal programa calcula a forma do pico de superfície através da simulação das trajetórias iônicas no interior da amostra e do adequado tratamento da perda de energia por colisão única. No presente estudo, foi utilizado a aproximação de canais acoplados, AO (*atomic orbital*) [28–32], para o cálculo de perda de energia iônica.

Outro motivo que ressalta a importância do conhecimento de uma boa teoria de perda de energia é a atual tendência de miniaturização dos dispositivos eletrônicos. Como a área ativa destes dispositivos está cada vez mais concentrada na superfície, acaba surgindo a necessidade de uma técnica de análise que possa ter resolução superficial da ordem de monocamadas. [17,33] A determinação da perda de energia é, exatamente, o único empecilho que falta para que o MEIS possa se tornar esta tão desejada ferramenta de análise.

1.5 A escolha de Al e Si

O alumínio foi escolhido para a análise de MEIS por vários motivos. O mais expressivo deles é o fato da superfície de Al já ter sido exaustivamente estudada por diferentes técnicas. [34]

Outra característica da superfície de alumínio é a presença de somente relaxação, após o processo de limpeza em UHV. [34] A relaxação é um processo muito mais simples de ser medido e entendido do que a reconstrução da superfície.

Ainda favorece a decisão pelo Al, a existência de apenas um isótopo estável na natureza. A presença de mais de um isótopo faria com que o espectro em energia final fosse constituído pela soma dos espectros para cada isótopo diferente, dificultando a análise.

A escolha da amostra de silício fica evidente, se levarmos em conta as inúmeras aplicações que este material encontra na tecnologia atual.

1.6 Novidades deste trabalho

A maior novidade deste trabalho é o tratamento da perda de energia eletrônica em simulações computacionais de experimentos de MEIS. Para isto, utilizou-se o método de Canais Acoplados,

bastante conhecido na área da física atômica.

Como consequência deste tratamento, foi possível pela primeira vez na literatura científica a simulação computacional da estrutura do pico de superfície. Através de pequenas implementações no programa, foi possível a realização de um estudo sistemático da influência de diversos fatores na forma final do pico de superfície.

Capítulo 2

Equipamento - MEIS

O procedimento experimental utilizado pela maioria das técnicas de análise por feixe de íons é basicamente o mesmo. Após serem produzidos por uma fonte e acelerados, os íons incidem sobre a amostra, que se encontra em uma câmara de análise. Está situado no interior desta câmara o detector, que coleta os íons retroespalhados em sua direção. Para cada íon detectado é gerado um sinal elétrico, que é amplificado e processado por um sistema eletrônico. No final da análise, é gerado o espectro em energia dos íons detectados. [4]

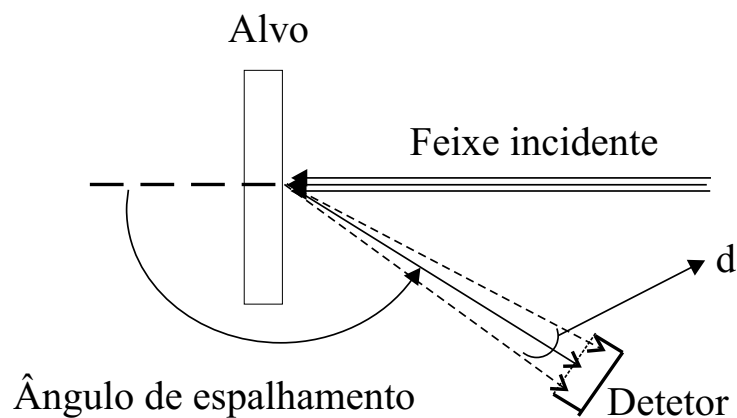


Fig. 2.1: Esquema do arranjo experimental em uma análise geral por feixe de íons. [35]

Adicionalmente, existe uma câmara auxiliar cuja função é a preparação e limpeza da amostra “*in situ*”. Ambas as câmaras estão conectadas, de tal forma que a amostra pode ser transportada

de uma para a outra mecanicamente, em UHV. A figura (2.2) mostra o esquema experimental utilizado em uma análise por MEIS.

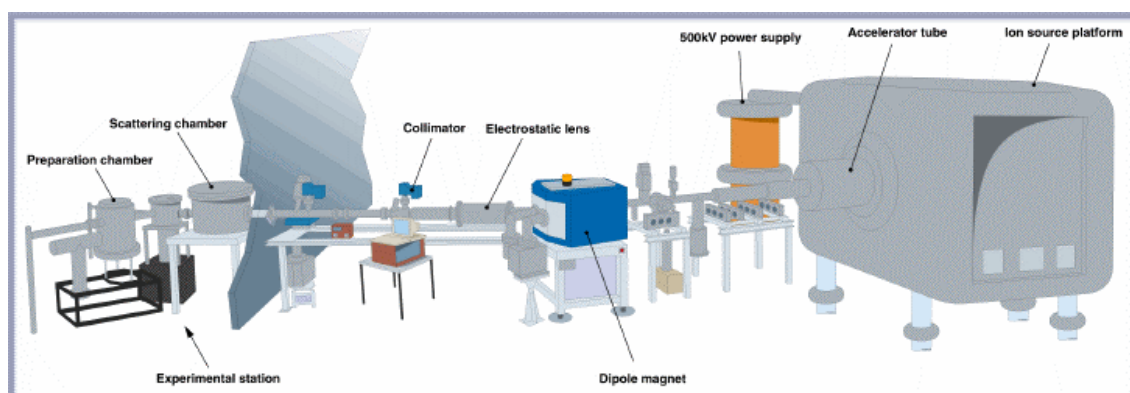


Fig. 2.2: Esquema do equipamento de MEIS. [36]

A seguir será descrito um sistema de MEIS genérico.

2.1 Câmara auxiliar

Como a técnica de MEIS é sensível às primeiras camadas atômicas, é importante que a superfície do material estudado esteja completamente limpa. Apenas algumas frações de monocamada (ML) de átomos contaminantes são suficientes para conduzir a resultados errôneos.

Para evitar a contaminação da superfície, toda amostra é limpa antes da análise, na câmara de preparação de amostras, também mantida em UHV. Esta limpeza varia um pouco, dependendo do tipo de material, mas o procedimento para inúmeras amostras diferentes já é bem conhecido no conjunto de laboratórios detentores esta técnica. Basicamente consiste em uma limpeza por desbaste¹, seguida de recozimento. [1]

O “*sputtering*” é feito com a incidência de feixe de baixa energia de um gás nobre sobre a

¹ é muito comum a utilização do termo inglês “*sputtering*”.

superfície da amostra. O feixe incide sobre uma grande extensão da superfície, arrancando os elementos mais externos e desorganizando a estrutura cristalina das primeiras camadas. O passo seguinte consiste no aquecimento da amostra, ainda em UHV, para que ocorra a recristalização das camadas desorganizadas.

O tipo de estrutura final da superfície (relaxação ou reconstrução) depende de dois fatores. Primeiramente, e mais importante, é o tipo de material. Metais geralmente relaxam e semicondutores sofrem reconstrução da superfície. Outro fator, menos importante, é o método utilizado para a limpeza em UHV. Este fator pode determinar, por exemplo, a estrutura final para a superfície de Si (100). [21]

2.2 Câmara de análise

A câmara principal é o local onde se faz a análise propriamente dita. Consiste basicamente de um cilindro fechado, de aço, não muito grande. No interior desta câmara, a amostra pode ser aquecida por filamentos ou resfriada por Ni líquido, tendo sempre a temperatura medida através de um termopar. [37]

O detector é colocado em cima de uma suporte, que pode ser girado ao redor do centro da câmara, local da amostra. Através deste movimento, é possível a seleção da posição angular na qual se coleta os íons retroespalhados pela amostra. Esta rotação é controlada do lado de fora da câmara sendo, geralmente, bastante ampla (tipicamente 120°), em passos pequenos ($\sim 0,05^\circ$). Este é o caso, por exemplo, do sistema utilizado no Instituto FOM, de Amsterdam. [37] 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. [37]

2.3 Goniômetro

Um equipamento fundamental para a análise de MEIS é o goniômetro. Devido à necessidade de canalizar o feixe de partículas, em algumas experiências este equipamento têm que apresentar uma precisão da ordem de 0.01° (como nas medidas de superfície).

Além desta característica, o goniômetro pode girar a amostra em três eixos independentes, sendo dois movimentos lineares de deslocamento e uma rotação. Pode ser feita também a translação do manipulador nas direções perpendiculares ao feixe (x e y) e ao longo do seu eixo vertical (z). As translações permitem que se escolha um outro ponto da amostra para a incidência do feixe, sem que se perca o alinhamento previamente obtido. [37]

2.4 Detector

O detector utilizado pela técnica de MEIS pode ser, didaticamente, dividido em três partes: analisador toroidal eletrostático, placas de microcanais e detector sensível à posição. Além disso há, também, o equipamento auxiliar, como fonte de alta-tensão e a eletrônica para a aquisição e análise dos dados. [38]

Os íons retroespalhados são contados a partir da técnica de evento único. Um íon emergindo da saída do analisador toroidal eletrostático atinge a superfície do multiplicador de elétrons. Após este passo, 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. [38]

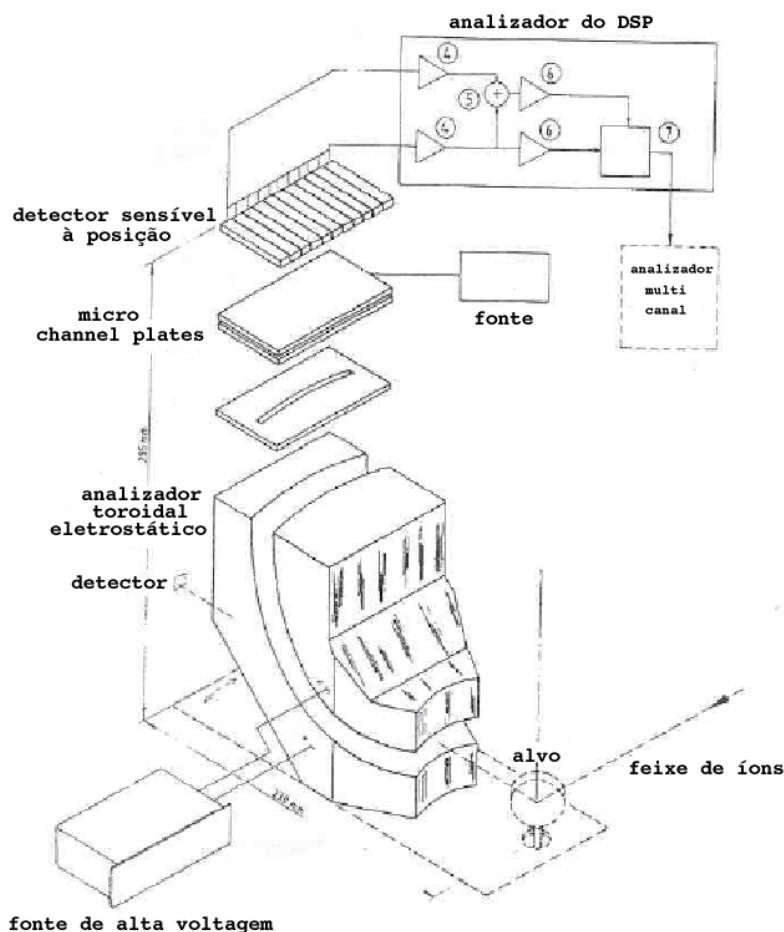


Fig. 2.3: detector utilizado em MEIS. [37]

2.4.1 Analisador Toroidal Eletrostático

O analisador toroidal eletrostático (TEA)², que pode ser rotado ao redor da amostra, detecta as partículas retroespalhadas por uma extensão de 20° centradas ao redor de uma direção selecionada.

Ele é constituído por dois eletrodos toroidais de alumínio, distantes entre si por 12mm. Eles estão montados sobre uma base de alumínio, que contém também um detector sensível à posição

² do inglês “toroidal electrostatic analyser”.

(PSD)³. [38]

Aplicando a voltagem de passagem V_p entre os dois eletrodos, somente os íons que passaram pela abertura de entrada do detector e tiverem energia E_p , continuarão pela região central do TEA e atingirão a abertura de saída. A energia E_p está relacionada linearmente à voltagem de passagem V_p , por uma constante κ . O valor numérico desta constante é conhecido através de uma prévia calibração. Portanto

$$E_p = \kappa V_p.$$

O fato de TEA detectar simultaneamente íons retroespalhados em diversas direções é muito desejável, visto que isto diminui fortemente a fluência total de íons necessária para se fazer uma única medida de MEIS. Desta forma a superfície é menos modificada durante uma análise deste tipo do que por RBS, por exemplo.

A resolução em energia do detector $\Delta E/E$ é melhor que 3×10^{-3} e a resolução angular $< 0,3^\circ$. [38]

Uma vez que o TEA mede apenas partículas carregadas, é necessário um conhecimento prévio da fração de átomos neutralizados η^+ . Alternativamente, pode-se conhecer a eficiência de neutralização, $(1 - \eta^+)$, tanto para a amostra quanto para o padrão usado na calibração. A última quantidade pode ser determinada diretamente por um simples sistema de detecção localizado ao lado do TEA. Este sistema é constituído por um detector de estado sólido que possui placas de deflexão eletrostática montadas na direção em que os íons incidem. Tais placas podem defletir os íons para fora da região ativa do detector de estado sólido, mas não pode defletir partículas neutras. A eficiência de neutralização segue imediatamente da razão entre a intensidade do pico de superfície medido com e sem voltagem aplicada nas placas. [1]

Na faixa de energias entre 50 e 500 keV, a fração de íons neutralizadas aumenta de 30% à 50 keV para $\sim 90\%$ à 500 keV, sendo este valor dependente do tipo de íon (H^+ ou He^+) e do tipo de composição da superfície.

³ do inglês “*position sensitive detector*”.

Nesta faixa de energia, η^+ é independente da profundidade de retroespalhamento e dos ângulos azimutal e polar no qual o íon deixa a superfície. Isto simplifica muito a análise dos efeitos de “bloqueio” utilizando íons.

Para energias em MeV, η^+ aproxima-se de 100%. Porém, o uso do TEA torna-se impraticável nesta faixa de energias, devido ao grande potencial eletrostático necessário para defletir os íons. Neste caso utiliza-se o detector de estado sólido.

2.4.2 Placas de microcanais

Após a passagem pelo TEA, a carga correspondente a cada íon é multiplicada através da passagem por duas placas de microcanais⁴ (MCP), montadas de maneira especial (figura 2.4). Para cada íon incidente nas placas, é gerada um pico de carga na saída de $G \approx 2,2$ pC, o que corresponde a um ganho de $1,3 \times 10^7$. [38]

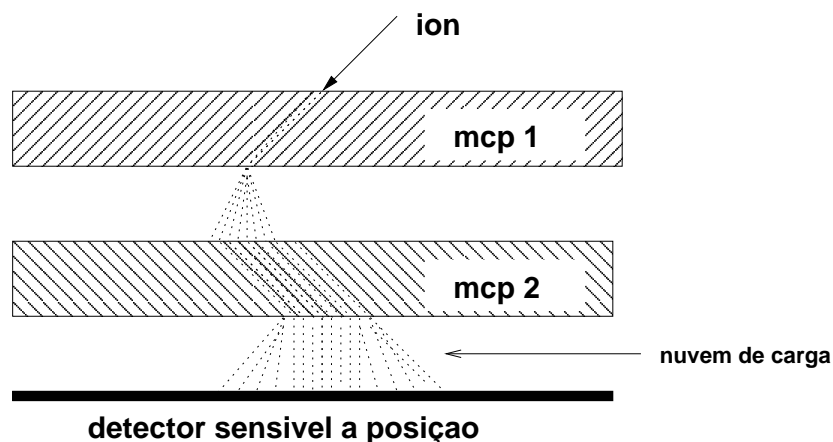


Fig. 2.4: Esquema das duas placas de microcanais em formato de “V”. [37]

Os canais, com um diâmetro de aproximadamente $12 \mu\text{m}$, estão posicionados com um ângulo de 19° em relação à normal da superfície das MCP. Nesta montagem em forma de V, as MCP

⁴ no original, em inglês, “microchannel plates”.

estão dispostas de tal forma que os íons positivos produzidos no segundo MCP não atingem a entrada do primeiro MCP. Desta forma, o sinal produzido pelo retorno de íons do segundo MCP é fortemente reduzido.

Para evitar distorções na forma da nuvem eletrônica produzida pelos MCP, o campo elétrico que pós-acelera esta nuvem na direção do detector é homogêneo. Para tal fim, o potencial elétrico aplicado nas paredes metálicas dos MCP é para toda a área ativa do detector.

2.4.3 Detector sensível à posição

Um grande número de coletores sensíveis a posição (bidimensionais) têm sido desenvolvidos para encontrar a posição das nuvens eletrônicas das MCP, com alta resolução espacial. [39–41] Pode-se distinguir entre sistemas digitais (associando um amplificador e um circuito para contagem para cada elemento de resolução do coletor) e sistemas analógicos (estimando as coordenadas a partir das frações de carga em dois ou mais eletrodos de saída). Nos coletores analógicos sensíveis à posição, a carga é dividida tanto em um coletor de elemento único, quanto em um coletor com elementos de condução segmentados. No primeiro caso, a nuvem de carga atinge um grande coletor único (anodo resistivo), manufaturado a partir de material semiconductor, com várias saídas, nas quais os referentes sinais de saída são dependentes da posição da nuvem de carga. Já no caso do método da divisão de cargas com condutores segmentados, a sensibilidade à posição é alcançada tanto por elementos coletores acoplados eletricamente, quanto por elementos coletores isolados. A maior vantagem deste tipo de coletores sobre os anodos resistivos é o fato de que a configuração do coletor pode ser adaptada para a aplicação espacial. [38]

O coletor que vou descrever agora combina elementos coletores acoplados capacitivamente e isolados geometricamente para detectar a nuvem de carga em duas dimensões. O coletor consiste em dois conjuntos de triângulos condutores. Cada conjunto é conectado na direção angular por

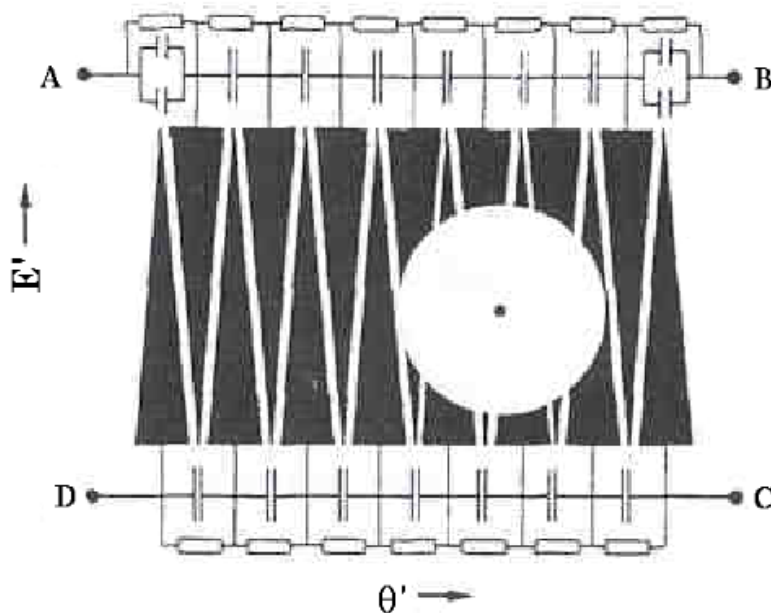


Fig. 2.5: Princípio de detecção bidimensional de uma nuvem de carga. As posições relativas nas direções E' e θ' são obtidas a partir das frações de carga dadas pelas equações (2.1) e (2.2). [38]

capacitores idênticos, cada um tendo capacitância C_0 . Desta forma, duas linhas de capacitores são formadas, sendo isoladas eletricamente uma da outra. No final de cada linha, as frações de carga A, B, C e D , são coletadas utilizando amplificadores sensíveis à carga (CSA)⁵. O sinal elétrico em cada CSA individual depende linearmente da posição do centro da nuvem eletrônica. Para a configuração ideal da figura (2.5) a posição relativa, em duas dimensões, é dada pelas seguintes expressões

$$\theta' = \frac{B+C}{A+B+C+D}, \tag{2.1}$$

$$E' = \frac{A+B}{A+B+C+D}. \tag{2.2}$$

Somente após a devida calibração, θ representa o ângulo de espalhamento e E a energia do íon detectado.

⁵ do original em inglês “charge sensitive detector”

Na direção angular a carga é dividida ao longo dos capacitores iguais de cada linha. A posição medida θ' do centro da nuvem de carga varia linearmente ao longo das linhas e é independente do valor total de capacitância. Foi mostrado por Gott *et al.* [42] que a resolução desta posição pode ser muito melhor do que o período p de cada elemento se o raio da nuvem de carga incidente for maior do que $2p$. No caso ilustrado, o valor de p corresponde à soma do valor da base triangular, mais o valor da distância, g , entre dois triângulos vizinhos.

Na direção de energia, a posição medida E' da nuvem de carga muda linearmente com a posição detectada na área superficial dos elementos coletores, porque os elementos nas duas linhas isoladas são triângulos iguais. A carga coletada é retirada por meio de resistores, para garantir que o coletor permaneça com o potencial elétrico constante durante toda a duração da medida. [38]

Capítulo 3

Fenômenos físicos

Fluxo (F) é definido como sendo a quantidade de partículas N , que atravessa a área A , durante o período de tempo t .

$$F \equiv \frac{N}{At} \quad (3.1)$$

Neste trabalho, F é normalizado de tal maneira que o fluxo de partículas no vácuo, antes de entrar no cristal, também chamado fluxo randômico, é igual à unidade. [1]

Outro conceito bastante útil é o parâmetro de impacto b . Ele é definido como a menor distância entre a trajetória da partícula incidente e o átomo-alvo, caso não houvesse interação entre ambos.

3.1 Fator cinemático

O fator cinemático K é definido como a razão entre as energias do íon depois e antes de uma colisão binária [4]

$$K \equiv \frac{E}{E_0} \quad (3.2)$$

A sua expressão matemática é

$$K = \left[\frac{\sqrt{m_2^2 - (m_1^2 \sin^2 \theta_s)} + (m_1 \cos \theta_s)}{m_1 + m_2} \right]^2, \quad (3.3)$$

onde m_1 e m_2 são, respectivamente, as massas do íon e do átomo em que ocorre o retroespalhamento e θ_s é o ângulo de espalhamento.

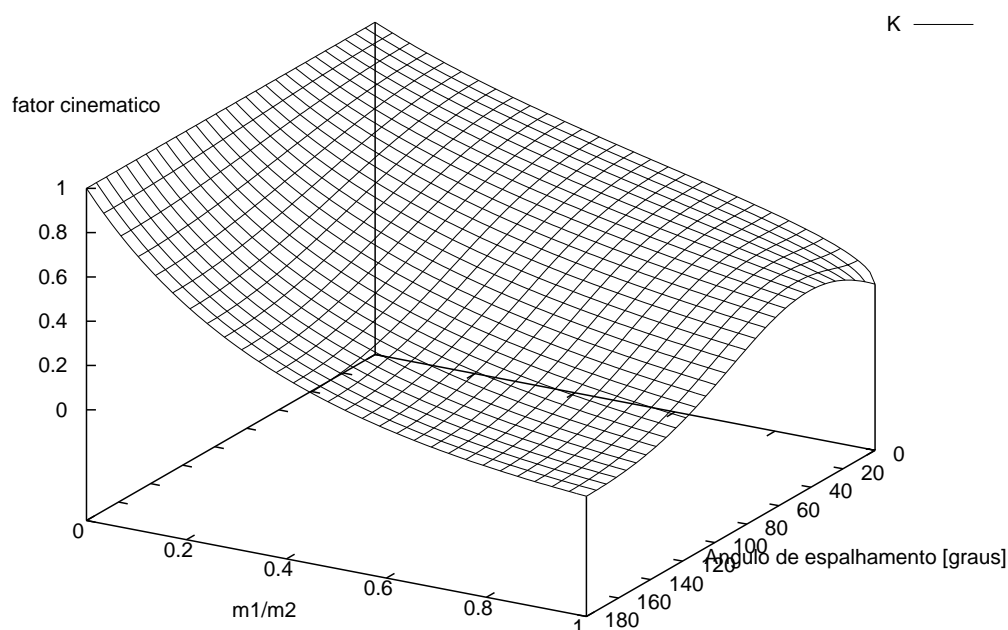


Fig. 3.1: Gráfico do fator cinemático, K , em função da razão entre as massas do íon e da átomo responsável pelo retroespalhamento, m_1/m_2 , e do ângulo de espalhamento, θ_s .

3.2 Cone de sombra

Quando um feixe paralelo de íons leves incide sobre um único átomo, é produzido um cone de sombra. O cone surge devido ao fato de colisões de grande parâmetro de impacto, b , apresentarem

um pequeno ângulo de desvio. Enquanto isso, colisões de pequeno parâmetro de impacto têm um ângulo de espalhamento maior. Estou desprezando aqui a pequena quantidade de íons com b pequeno o suficiente para que sejam retroespalhados.

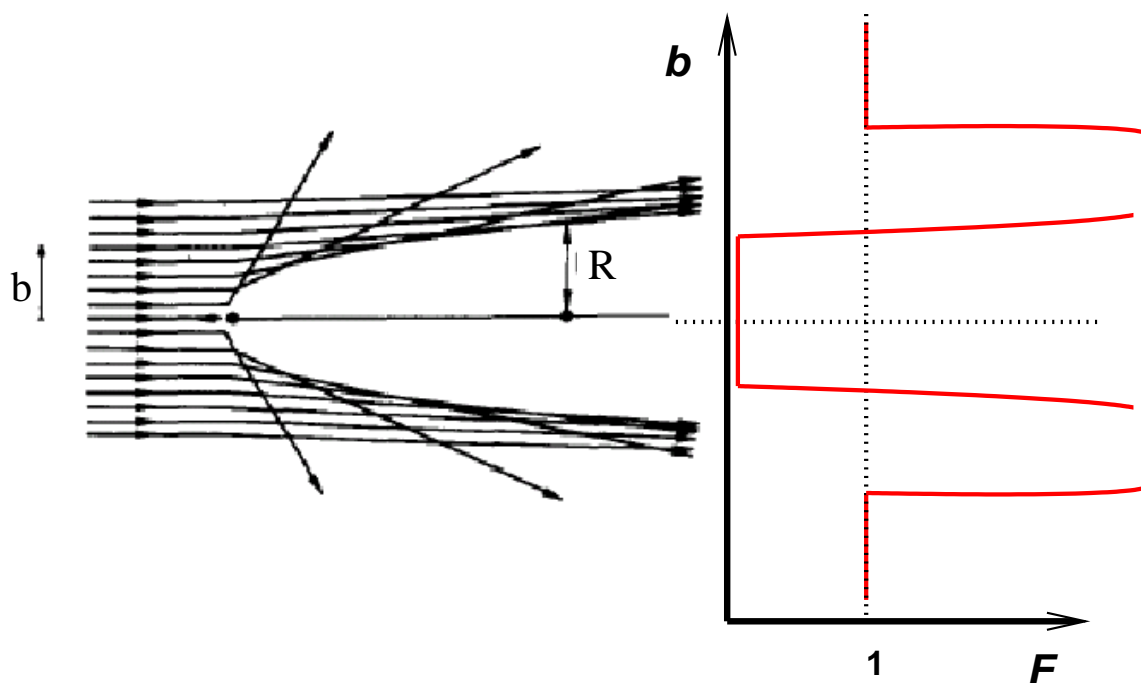


Fig. 3.2: Formação do cone de sombra na região de trás do átomo. O raio do cone na posição do próximo átomo é denotado por R . O gráfico estilizado, mostrado ao lado, representa o fluxo de íons na posição R . [1]

Como pode-se ver pela figura (3.2), as regiões que estão imediatamente atrás do cone de sombra, as *zonas escuras*, caracterizam-se por ter um fluxo de partículas nulo. A maior parte das trajetórias que deveriam estar na região escura se concentra ao longo da borda do cone de sombra. Portanto, as trajetórias que estão no cone de sombra são provenientes de uma faixa extensa de parâmetros de impacto. Um efeito semelhante ocorre, por exemplo, na formação do arco-íris. [43] Também pode ser usado, para auxiliar a visualização, o exemplo do guarda-chuva. A distribuição de gotas de chuva que caem é uniforme em todo o guarda-chuva. Porém, a maioria das gotas escorre para a região entre duas varetas, no seu caminho de queda. Desta forma, esta

região concentra uma grande quantidade de trajetórias de gotas. [19]

Para regiões distantes do átomo, o potencial já não é mais tão intenso, perturbando pouco as trajetórias dos íons. Conseqüentemente, estes pontos espaciais mantêm o fluxo de partículas muito próximo a 1.

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

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

que depende da distância l atrás do átomo, onde E é a energia incidente do íon. [1]

3.3 Sombreamento

Em experimentos de retroespalhamento, a sensibilidade quanto à superfície dos materiais é obtida alinhando-se o feixe de íons na direção de algum plano cristalino da amostra.

Define-se o número de monocamadas visíveis ao feixe - L - como sendo

$$L = \sum_i P_i, \quad (3.4)$$

onde P_i é a probabilidade de que um íon seja retroespalhamento na monocamada (**MC**) i do cristal, normalizado pela incidência aleatória. [45]

Em um caso ideal, a superfície do cristal não apresenta relaxação nem reconstrução e todos os átomos estão parados na sua posição de equilíbrio (sem vibração térmica). Para o feixe incidindo em direção canalizada, somente o primeiro átomo de cada coluna é visto pelos íons. Os outros átomos ficam *escondidos* na região escura do cone de sombra deste átomo. Nesta condição o valor numérico de L é igual a um.

Quando acrescentamos o movimento de vibração térmica aos átomos, o cone de sombra torna-se mais difuso e já não é mais tão eficiente, tornando as camadas mais internas visíveis ($L > 1$).

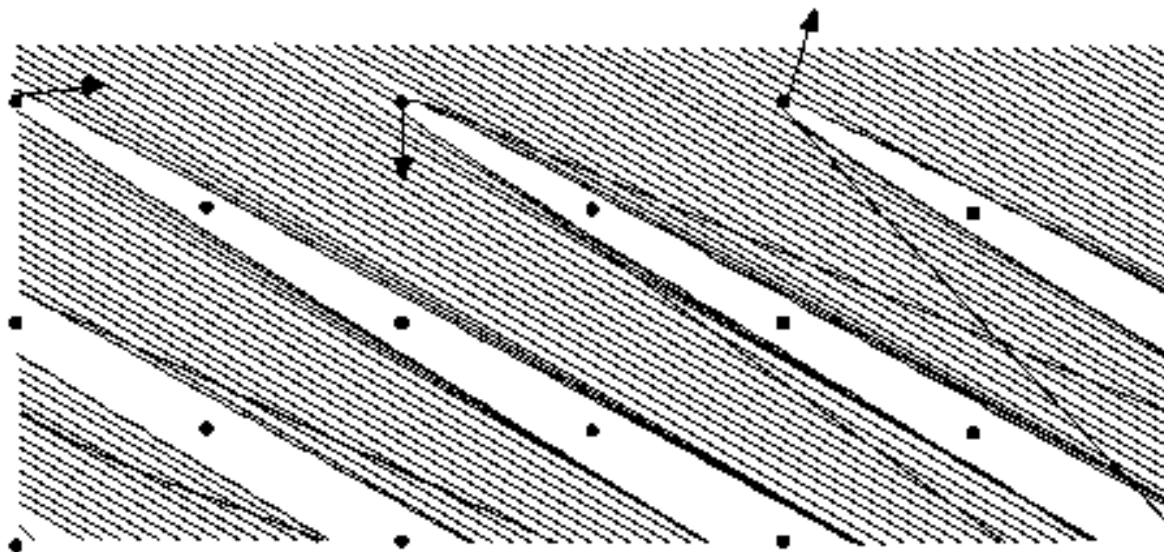


Fig. 3.3: Trajetórias geradas por computador para um feixe de íons incidente ao longo de um eixo cristalino, no caso em que os átomos não apresentam vibração térmica. É visível o cone de sombra estreito e o sombreamento quase perfeito, com apenas algumas poucas colisões de parâmetro de impacto pequeno o suficiente para que possam conduzir a retroespalhamentos. [19]

Além disso, como foi descrito anteriormente, a superfície cristalina frequentemente está modificada, aumentando ainda mais a probabilidade de ocorrer retroespalhamento nos átomos das primeiras camadas atômicas.

Experimentalmente, o valor de L é obtido através da comparação dos espectros resultantes em direção canalizada e direção randômica. A direção aleatória é definida como sendo uma direção qualquer, na qual o feixe não esteja alinhado com nenhum eixo cristalino. Nesta situação, em princípio, todos os átomos do cristal estão expostos ao feixe. Turkenburg *et al* [44] mostraram que, para um analisador eletrostático, o número de átomos visíveis por coluna, por cm^2 é dado por

$$L = \frac{A}{H} \frac{\delta E}{[\epsilon]},$$

onde A é a área do pico de superfície no espectro canalizado, H é o número de contagens no

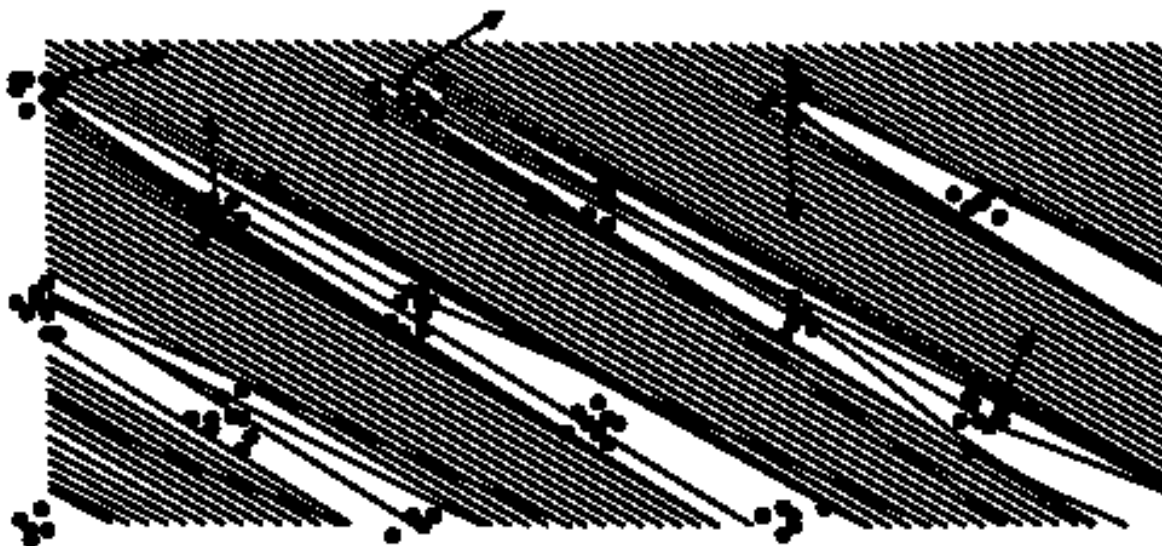


Fig. 3.4: Trajetórias geradas por computador para uma rede de átomos vibrando termicamente. Ocorrem vários eventos de retroespalhamento nas sub-camadas, nos átomos que estavam “escondidos” no caso da rede ideal. (ver figura 3.3)

espectro randômico, em uma energia equivalente ao retroespalhamento ocorrido na superfície, δE é a diferença de energia entre dois pontos de dados vizinhos na região do pico de superfície, em elétronvolt, e $[\epsilon]$ é o poder de freamento (*stopping power*) dos íons no sólido. Tromp [46] argumentou que, devido à imprecisão na determinação das condições experimentais, o erro associado à medida experimental de L fica, para casos típicos, ao redor de 10%.

3.4 Bloqueio

Os íons retroespalhados nas primeiras camadas atômicas e que se deslocam na direção da superfície, ao encontrarem os átomos do cristal, apresentam o fenômeno de cone de sombra e, conseqüentemente, têm suas trajetórias desviadas por pequenos ângulos. Desta maneira, se um

detector for colocado exatamente ao longo de um eixo cristalino, terá o número de contagens reduzido em relação a uma direção randômica. [47]

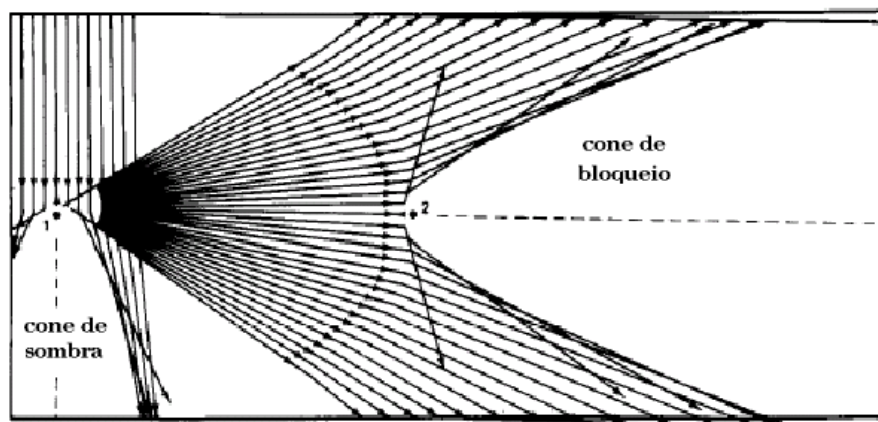


Fig. 3.5: Cones de sombra e bloqueio para espalhamentos feitos por um par de átomos.

Os ângulos de abertura dos cones foram desenhados maiores do que seriam na realidade, como o propósito de tornar a figura mais didática. [1]

No caso de uma análise de MEIS, se fizermos um gráfico da área do pico de superfície contra o ângulo de espalhamento (θ_s) veremos que existem alguns mínimos em determinados ângulos, que representam os eixos cristalinos. Exatamente nestes ângulos temos o que se chama de “mínimo de bloqueio de superfície”¹. Assim como nos casos de sombreamento, o efeito de bloqueio também é atenuado pelas vibrações térmicas dos átomos.

O efeito de bloqueio pode ser usado para se determinar a estrutura superficial. Para tal fim, o cristal é levemente deslocado ao redor da direção de incidência β enquanto é, simultaneamente, medida a mudança na quantidade de íons retroespalhados. Desta forma, no caso de uma simples relaxação na monocamada mais externa, como mostrada na figura (3.6), a mudança no espaçamento entre as camadas resulta em uma mudança angular de $\delta\beta$ na direção de sombreamento. O número de contagens da superfície, N , exibirá, portanto, assimetria ao redor da direção de som-

¹ em uma tradução livre do termo inglês “*surface blocking minima*”

breamento do interior do cristal. Esta assimetria é diretamente relacionada com a magnitude da relaxação. Assimetrias similares (mas mais complexas) e variações de N com o ângulo também foram observadas em casos de reconstrução. [47]

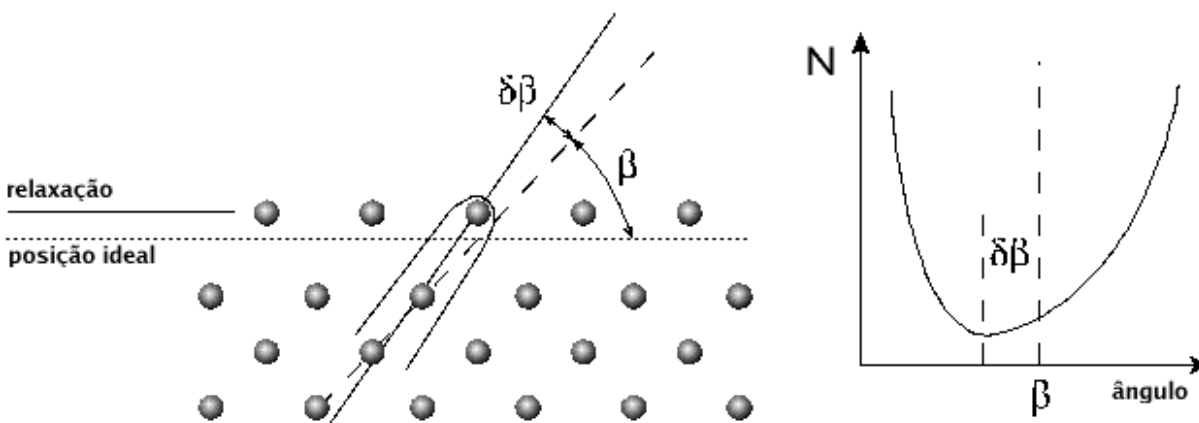


Fig. 3.6: A relaxação da camada de átomos mais externa leva a uma mudança de $\delta\beta$ na direção angular, em relação à direção β do interior do cristal. Esta mudança causa assimetria nos resultados de espalhamentos em função do ângulo de inclinação da amostra. [19]

3.4.1 Perda de energia

Os mecanismos de perda de energia podem ser classificados em dois: eletrônico e nuclear. O gráfico a seguir mostra, esquematicamente, as contribuições relativas de cada um destes mecanismos, para um alvo amorfo, depois de várias colisões.

A figura mostra que o poder de freamento nuclear só é importante quando a velocidade do projétil (v_p) é baixa 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 e Z_2 são as velocidades de Bohr e o número atômico do alvo, respectivamente. Quando $v_p > v_e$ (regiões II e III da figura), o freamento é dominado pelo poder de freamento eletrônico. Na região III, o freamento eletrônico se deve a excitações e ionizações dos átomos do

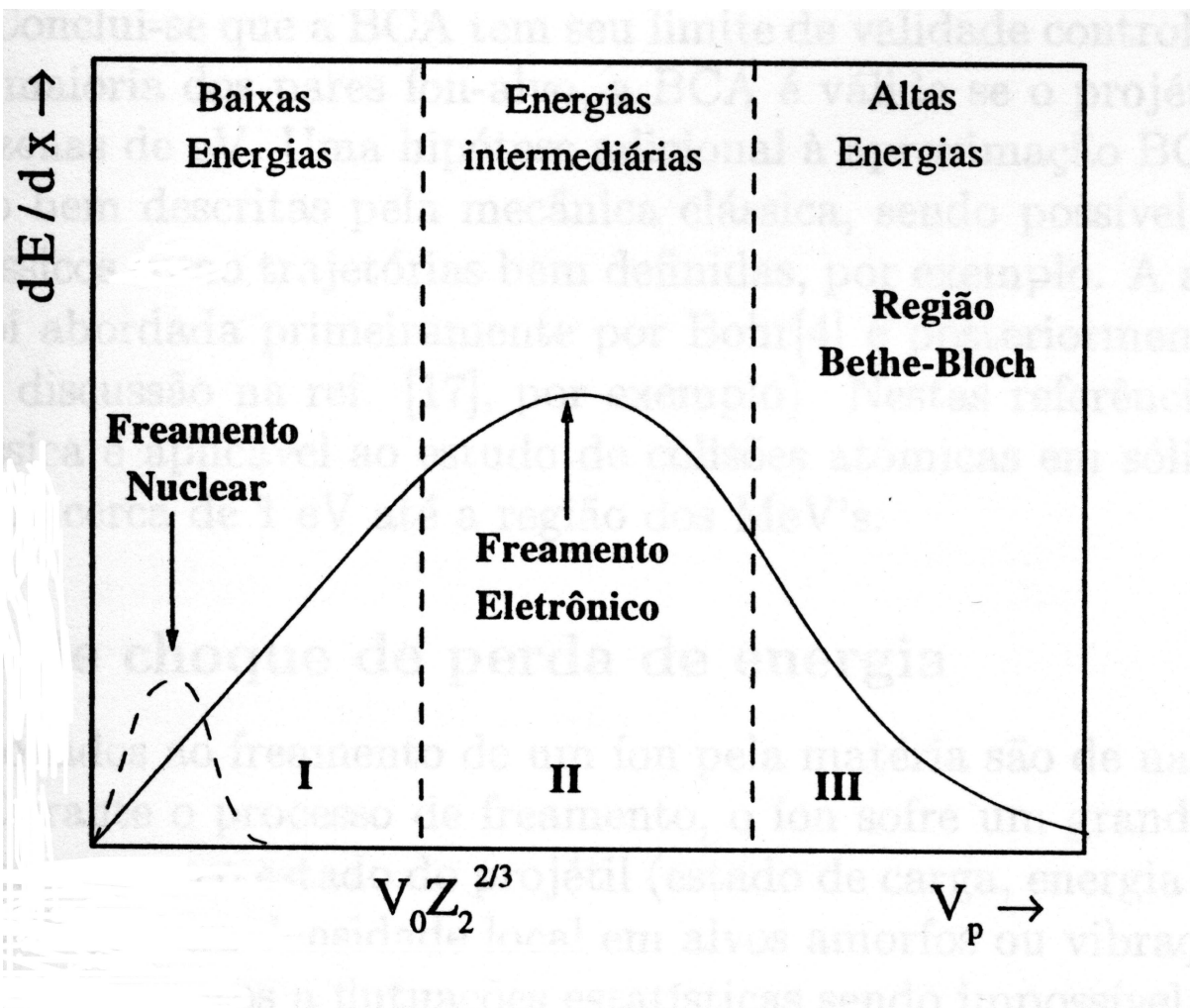


Fig. 3.7: Tendência geral da perda de energia como função da velocidade do projétil. [48]

alvo. Na região I, a interação com os elétrons do alvo pode ser entendida como a interação com um gás de elétrons, resultando num freamento friccional, proporcional à velocidade do íon. Na região II, o projétil tem velocidade alta o suficiente para excitar e ionizar os átomos do alvo, e baixa o suficiente para capturar elétrons. Nesta região o freamento do projétil resulta da atuação competitiva de todos os mecanismos de perda de energia. [48]

3.4.2 Perda de energia nuclear

A perda de energia nuclear refere-se a transferência de energia do íon para o átomo como um todo (energia cinética). Na aproximação em que essa colisão é elástica, os elétrons do alvo e do projétil participam de forma passiva blindando a interação coulombiana entre os dois núcleos atômicos.

Considerando uma colisão binária elástica de um projétil de energia cinética inicial E_0 com um alvo em repouso, e aplicando as leis de conservação de momentum e energia, pode-se demonstrar que o projétil transfere uma energia ΔE_n ao alvo,

$$\Delta E_n = 4 \frac{m_1 + m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_0 \sin^2 \left(\frac{\Theta_s}{2} \right), \quad (3.5)$$

onde m_1 e m_2 são as massas do projétil e alvo, respectivamente, e Θ_s é o ângulo de espalhamento no referencial do centro de massa. [48]

Sabe-se que colisões distantes, com grandes parâmetros de impacto, produzem colisões com pequenos ângulos de espalhamento. Conseqüentemente, pela equação (3.5), a perda de energia nuclear é muito pequena. Devido à geometria de uma análise em dupla canalização, durante a trajetória de um íon no interior do material a única colisão que resulta em um grande ângulo de espalhamento será aquela em que houver o retroespalhamento.

Por este motivo, a perda de energia nuclear, exceto a ocorrida durante o retroespalhamento, é freqüentemente desprezada em simulações das trajetórias iônicas. No programa *Silish*, a inclusão da perda de energia nuclear é opcional.

3.4.3 Perda de energia eletrônica

Pela figura (3.7) podemos ver que esta é a principal contribuição para a perda de energia do íon, na região de interesse de energia.

Quando um íon se move através da matéria, ele perde energia através da interação com os elétrons. As principais formas de interação são a excitação para outros estados eletrônicos e a

ejeção de elétrons do átomo. Mesmo o íon, durante o seu percurso, ganha e perde elétrons, o que influencia sua energia cinética.

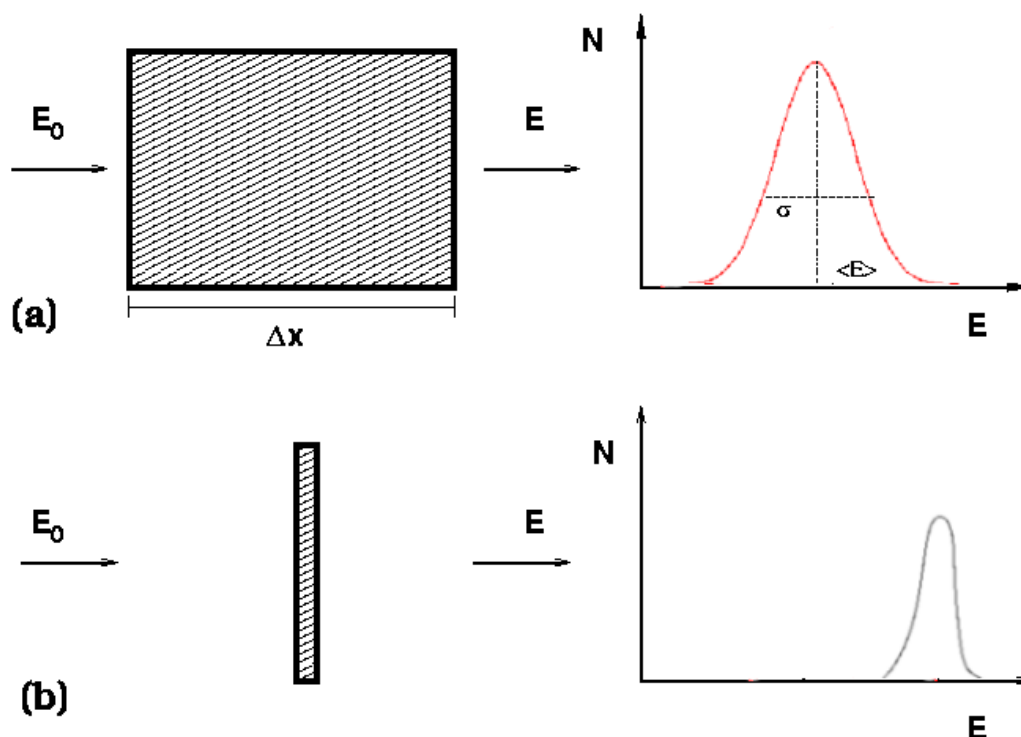


Fig. 3.8: Está representado em (a) o espectro resultante da passagem de um feixe de íons, com energia inicial E_0 , por um material espesso. O espectro é aproximadamente gaussiano. Em (b) temos o espectro correspondente a um filme fino. Neste caso o íon interage com poucos átomos. O espectro resultante já não se apresenta gaussiano e vai depender fortemente do espectro de colisão única.

A figura (3.8) representa o espectro em energia para a passagem de um feixe de energia E_0 através de duas amostras. Ambas são confeccionadas com o mesmo material, porém têm espessuras diferentes.

Durante a sua passagem pelo material mais espesso, em (a), um íon sofre colisões com um número muito grande de átomos. Como consequência disso, o espectro em energia das partículas que atravessaram o material é gaussiano, segundo o teorema do limite central. Este espectro,

como um todo, pode ser referenciado por apenas duas variáveis: a energia média $\langle E \rangle$ dos íons coletados e o valor *rms* da distribuição, σ_E .

Uma aproximação comum de ser usada nos casos de alvos grossos é supor que a perda de energia é constante no interior da amostra. Assim, conhecendo-se a espessura Δx do material, pode-se definir a perda de energia por unidade de comprimento $\frac{dE}{dx}$ como

$$\frac{dE}{dx} \equiv \frac{\langle E \rangle}{\Delta x}. \quad (3.6)$$

Tal aproximação mostra-se razoável experimentalmente, e conduz a bons resultados.

Estes métodos de estimativa da perda de energia usam a aproximação de materiais espessos e colisões aleatórias. O sucesso deste tipo de abordagem pode ser explicado pelo Teorema do Limite Central. Seja um conjunto, escolhido aleatoriamente, X_1, \dots, X_N , onde a variável X obedece uma distribuição de probabilidade específica. No limite em que N é muito grande, a distribuição de probabilidade da soma $X_1 + \dots + X_N$ torna-se normal (gaussiana), não importando qual a distribuição individual de cada variável.

Porém quando o número de colisões não é suficientemente grande, a distribuição de perda de energia deixa de ser gaussiana e a aproximação de perda de energia constante passa a não ser mais válida.

Há algumas teorias clássicas e semi-clássicas que conseguem descrever a interação íon-átomo. São exemplos: aproximação de onda plana de Born (*plane-wave-Born approximation*, PWBA) [49, 50], aproximação clássica de encontro binário (*classical binary-encounter approximation*, BEA), aproximação semi-clássica (*semiclassical approximation*, SCA) [51] e canais acoplados. A partir das duas primeiras obtém-se valores para a seção de choque de perda de energia. Portanto são mais indicadas para alvos amorfos. As duas últimas proporcionam valores para a probabilidade de perda de energia em função do parâmetro de impacto, sendo as mais indicadas para o presente trabalho. Entre estas duas aproximações, os cálculos por canais acoplados mostram-se muito superiores, motivo pelo qual são utilizados nas simulações do pico de superfície.

3.4.4 Introdução à Canais acoplados

Modelos quânticos e clássicos baseados em teoria de perturbação de primeira ordem predizem que todas as seções de choque sejam estritamente proporcionais ao quadrado da carga do projétil Z_P^2 . [28] Entretanto Barkas *et al* [52] encontraram diferença entre os alcances de partículas π^+ e π^- na matéria, uma forte indicação de uma contribuição proporcional à Z_P^3 . Medidas subsequentes de perda de energia de H e He feitas por Andersen *et al* [53] confirmaram o desvio da lei de Z_P^2 . Partículas carregadas positivamente podem conduzir consigo elétrons ligados durante sua passagem pela matéria. Neste caso, a carga do projétil é blindada, o que conduz a redução na energia total transferida. O método de Canais Acoplados, por sua vez, conduz à uma boa descrição dos efeitos de ordem maior, tais como captura de elétrons e efeitos de polarização. [28]

Método Geral

Seja um sistema de partículas de solução conhecida, cujo Hamiltoniano independente do tempo seja H_0 . Para tal sistema, a equação de autovalores é

$$H_0 u_n(\vec{r}) = E_n u_n(\vec{r}),$$

onde as autofunções de onda $u_n(\vec{r})$ e os autovalores de energia E_n sejam conhecidos.

Pode-se, então, incluir ao problema uma pequena perturbação dependente do tempo $H'(t)$. Conseqüentemente o Hamiltoniano total fica

$$H = H_0 + H'(t),$$

e a equação de autovalores correspondente

$$H \Psi(\vec{r}, t) = E \Psi(\vec{r}, t). \quad (3.7)$$

O método de Canais Acoplados consiste em expandir a função de onda do sistema perturbado $\Psi(\vec{r}, t)$ na base completa das autofunções de onda do sistema não perturbado u_n . Logo

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Phi_B(\vec{r}, t) + \Phi_C(\vec{r}, t) \quad (3.8)$$

$$\Phi_B(\vec{r}, t) = \sum_i a_i(t) \exp(-iEt) \phi_i(\vec{r}) \quad (3.9)$$

$$\Phi_C(\vec{r}, t) = \int_0^\infty b(\epsilon, t) \exp(-i\epsilon t) \phi(\vec{r}) d\epsilon, \quad (3.10)$$

onde Φ_B e Φ_C representam os estados eletrônicos ligados e do contínuo, respectivamente.

A maior vantagem de se usar esta expansão reside no fato de que os valores de $a_i(t)$ e $b(\epsilon, t)$ passam a ter um significado físico associado. Representam a probabilidade de ocorrer a transição do elétron do estado inicial para o estado ligado i , $|a_i(t)|^2$, além da probabilidade de transição para o estado de contínuo com energia ϵ , $|b(\epsilon, t)|^2$.

A probabilidade, dependente do tempo, de que ocorra excitação do elétron é dada por

$$P_{\text{excitação}} = \sum_{i'} |a'_i(t)|^2,$$

e a probabilidade de que ocorra ionização é obtida, por sua vez, através da expressão

$$P_{\text{ionização}} = \sum_{\epsilon'} |b(\epsilon', t)|^2$$

Utiliza-se a equação de Schrödinger

$$H \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

juntamente com a expansão representada na equação (3.8), para se resolver a equação (3.7).

Obtém-se assim, para os valores de $a_i(t)$ e $b(\epsilon, t)$, uma série de equações diferenciais acopladas (canais acoplados).

O apêndice C traz mais detalhes de como a técnica de canais acoplados é utilizada no presente estudo.

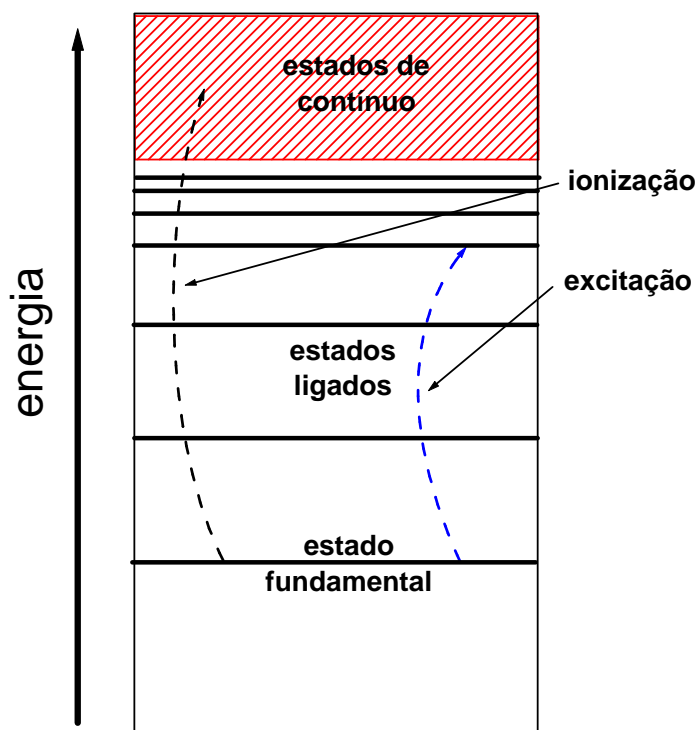


Fig. 3.9: Representação da transição eletrônica de um elétron do estado fundamental para um estado ligado (excitação) e para um estado de contínuo (ionização).

3.5 Vibrações térmicas

Na análise das posições atômicas devemos sempre considerar as vibrações térmicas dos mesmos ao redor de suas posições de equilíbrio. Estas vibrações retiram os átomos de sua condição de alinhamento cristalino, o que é uma ruptura da estrutura *perfeita*. Uma medida do deslocamento dos átomos devido ao efeito de vibração térmica é a chamada amplitude de vibração quadrática média, σ^2 . Na aproximação harmônica [55] a distribuição de amplitudes, $P(\sigma)$, é uma gaussiana

$$P(\sigma) = \frac{1}{(2\pi \langle \sigma^2 \rangle)^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{\sigma^2}{2 \langle \sigma^2 \rangle} \right\},$$

onde $\langle \sigma^2 \rangle$ é o valor médio da distribuição.

Para sistemas cúbicos

$$\langle \sigma_x^2 \rangle = \langle \sigma_y^2 \rangle = \langle \sigma_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \sigma^2 \rangle .$$

Na aproximação de Debye, a temperatura de Debye T_D por

$$h\omega_D = \kappa T_D,$$

onde ω_D é a frequência de corte de Debye, a máxima frequência permitida para um sólido. Então

$$\langle \sigma^2 \rangle = \frac{3h^2 T}{M \kappa T_D^2} \left[\Phi \left(\frac{T_D}{T} \right) + \frac{T_D}{4T} \right],$$

onde

$$\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{y \, dy}{e^y - 1}$$

é a função de Debye e M é a massa dos átomos no monocristal sólido.

Capítulo 4

Balística: área do pico de superfície

Os programas atuais de Monte Carlo que simulam os experimentos de MEIS (o *Vegas*, por exemplo), não simulam o espectro em energia dos íons retroespalhados. Estes programas conseguem, contudo, simular a probabilidade de retroespalhamento de íons na camada atômica i , Y_i . Este capítulo ilustra a teoria que permite o cálculo da área do pico de superfície.

4.1 Teoria

Um feixe de íons paralelos emitidos na direção do vetor unitário \vec{e}_1 , incide em um arranjo de átomos que vibram termicamente. Há um detetor coletando os íons do feixe primário que são retroespalhados na direção \vec{e}_2 .

Uma vez que a velocidade dos íons nas primeiras camadas atômicas ultrapassa em muito a velocidade de vibração térmica dos átomos, cada átomo do alvo pode ser considerado *congelado* na sua atual posição durante a passagem do feixe incidente [1]. Esta posição não precisa ser, necessariamente, a posição de equilíbrio. Embora esta seja a posição mais provável do átomo ser encontrado. Nesta condição cada íon tem uma visão levemente diferente da distribuição dos átomos no material.

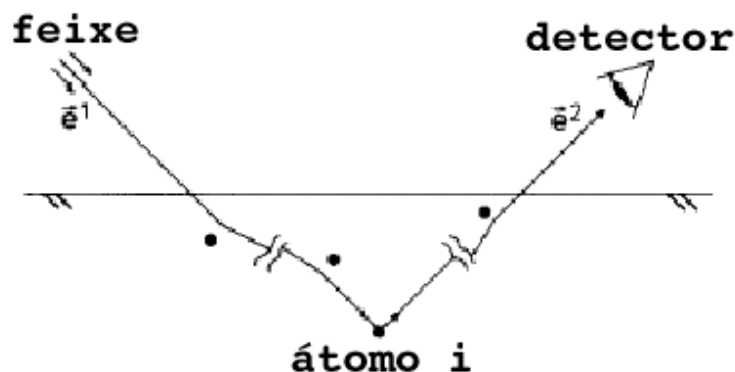


Fig. 4.1: Trajetória de um único íon do feixe até o detector. O íon sofre deflexões de pequenos ângulos do conjunto de átomos do sólido, sendo retroespalhado pelo átomo i . [5]

Assim, podemos definir $Y_i(\vec{e}_1, \vec{e}_2)$ como sendo a probabilidade média dos íons incidentes na direção \vec{e}_1 serem retroespalhados no átomo i e coletados na direção \vec{e}_2 [20]. Y_i é normalizada de tal forma que equivale à unidade, se estiverem ausentes os efeitos de sombreamento e bloqueamento.

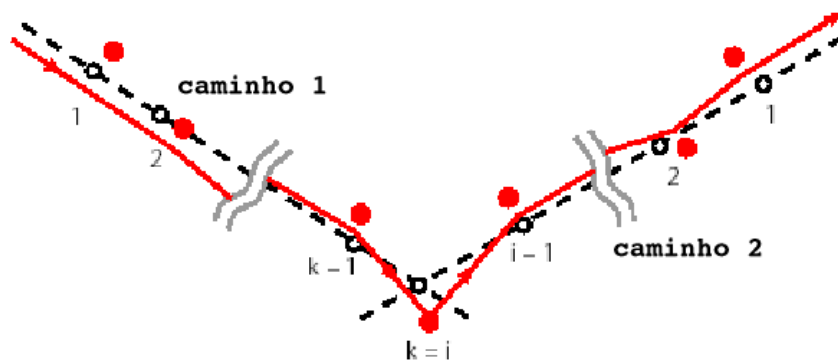


Fig. 4.2: Esquema do processo de espalhamento na geometria de duplo alinhamento. O número de átomos no caminho de entrada e saída não precisam ser, necessariamente, iguais entre si.

Em primeiro lugar vamos analisar a densidade de probabilidade (DP) de espalhamento para

um átomo localizado na posição x_i . A DP para o conjunto das trajetórias de íons que resultam em um espalhamento neste átomo é o produto do fluxo normalizado de partículas $F^{(1)}(\vec{e}_1, x_i)$ que chegam ao átomo i , localizado na posição x_i com o fluxo normalizado de partículas $F^{(2)}(\vec{e}_2, x_i)$ que partem deste mesmo átomo na direção do detetor, \vec{e}_2 , e com a densidade de probabilidade $G(x_i)$ do átomo i estar localizado na posição x_i . É importante ressaltar que x_i representa o vetor em três dimensões que indica a posição do átomo.

A densidade de probabilidade $G(x_i)$ é gaussiana:

$$G(x_i) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{3/2}} \exp -\frac{|x_i - x_i^{(0)}|^2}{2\sigma^2}, \quad (4.1)$$

onde σ é o valor *rms* da vibração térmica média do átomo em questão, obtido através da lei de Debye, e $x_i^{(0)}$ é a posição de equilíbrio deste átomo. Este modelo comporta também a possibilidade de se usar vibrações anisotrópicas, bastando para isso definir três valores diferentes para σ_k , em três direções ortogonais entre si.

Os fluxos de íons, normalizados, $F^{(1)}$ e $F^{(2)}$ são obtidos dividindo-se o fluxo de entrada e saída de íons, respectivamente, pelo fluxo de partículas na ausência de sombreamento e bloqueio. Assim, uma situação de *shadowing* reduz o valor de $F^{(1)}$, enquanto a ocorrência de *blocking* diminui o valor de $F^{(2)}$.

O valor de Y_i é obtido integrando-se a densidade de probabilidade de espalhamento do átomo i por todas as posições possíveis para x_i :

$$Y_i(\vec{e}_1, \vec{e}_2) = \int d^3x_i F^{(1)}(\vec{e}_1, x_i) G(x_i) F^{(2)}(\vec{e}_2, x_i) \quad (4.2)$$

No caso de incidência em uma direção randômica, o íon pode incidir em qualquer posição do material com, na média, igual probabilidade, logo $F^{(1)}(\vec{e}_1, x_i) = 1$. Analogamente, quando o detetor está posicionado em uma direção randômica (ausência de *blocking*) os íons que chegam a ele podem ser provenientes de qualquer lugar da amostra com igual probabilidade, portanto $F^{(2)}(\vec{e}_2, x_i) = 1$. Segue-se, então, estes casos especiais:

\vec{e}_1 e \vec{e}_2 randômicos:

$$Y_i = \int d^3x_i G_i(x_i) = 1, \quad (4.3)$$

\vec{e}_2 aleatório:

$$Y_i = \int d^3x_i F^{(1)}(\vec{e}_1, x_i) G_i(x_i) \equiv H_i, \quad (4.4)$$

\vec{e}_1 randômico:

$$Y_i = \int d^3x_i F^{(2)}(\vec{e}_2, x_i) G_i(x_i) \equiv D_i, \quad (4.5)$$

onde H_i e D_i são, respectivamente, as probabilidades de *hitting* e *detecting* para o átomo i . Uma aproximação utilizada na maioria dos casos, e que apresenta um bom resultado, é utilizar:

$$Y_i \approx H_i D_i. \quad (4.6)$$

4.1.1 Reversão temporal

Em uma experiência de *shadowing* e *blocking*, a perda de energia por parte do íon durante o seu percurso no interior do material é muito pequena, apenas algumas centenas de eV, em comparação com a sua energia total. Desta forma, podemos considerar a energia do íon constante durante este percurso, fazendo com que a entrada e a saída possam ser invertidas temporalmente.

Conseqüentemente, estas duas partes podem ser tratadas separadamente, ou seja

$$F^{(2)}(\vec{e}_2, x_i) = F^{(1)}(-\vec{e}_2, x_i)$$

,para um íon proveniente da direção do detetor.

Esta aproximação torna H_i e D_i equivalentes, o que reduz o cálculo exigido para a determinação de probabilidades de retroespalhamento para apenas o cálculo de probabilidades de *hitting*.

Contudo, devemos considerar que a energia do íon utilizada na determinação do caminho de saída deve ser adequadamente ajustada para coincidir com o valor resultante da perda de energia

da colisão do íon com o átomo i . Em outras palavras, a energia do íon (E'), no caminho de saída do cristal, é

$$E' = K E_0,$$

onde E_0 é a energia inicial do feixe de íons e K é o *fator cinemático*.

A equação (4.2) possui solução analítica somente para o caso de três átomos (formando a geometria de dupla canalização) [20]. Para obtermos uma solução para todos os outros casos somos obrigados a recorrer ao método numérico de Monte Carlo.

4.2 Solução da integral de Y_i

4.2.1 Aproximação de coluna única

Na figura (3.3) podemos ver o resultado de uma simulação computacional na qual um feixe de íons incide paralelamente a uma direção de canalização de um material cristalino ideal. Os átomos estão parados na sua posição de equilíbrio. É fácil de notar que cada íon interage, aproximadamente, com apenas uma coluna de átomos. Os espalhamentos por grandes ângulos ocorrem, praticamente, apenas na primeira camada atômica. Por causa do efeito de sombreamento, existem apenas alguns destes espalhamentos depois da camada mais externa.

Na figura (3.4) temos um caso mais realista, onde a posição dos átomos não é estática, por causa da sua vibração térmica. Podemos ver que o cone de sombra já se torna mais difuso, permitindo o retroespalhamento nas próximas camadas. Contudo, mesmo neste caso, podemos ver que os íons interagem, aproximadamente, com apenas uma coluna de átomos. Esta observação nos inspira a construir uma simulação para obter o espectro em energia do MEIS, utilizando a

simplificação de que cada íon incidente interage somente com a coluna de átomos mais próxima a ele. A seguir, é mostrado o tratamento utilizado para a aproximação de coluna única.

Suponha que um íon entre no cristal na posição x_0 . Durante seu percurso no interior do material ele tem pequenas deflexões de sua trajetória, devidas à interação com os átomos 1, ..., $i - 1$. Estes átomos ocupam as posições x_1, \dots, x_{i-1} (figura 4.3). Neste momento, o átomo i deve estar exatamente no caminho do íon para que possa haver um evento de retroespalhamento. Assim definimos $\xi(\vec{e}_1; x_0, x_1, \dots, x_{i-1})$ como sendo a posição (em duas dimensões, ou seja, no plano perpendicular à direção \vec{e}_1) de aproximação máxima entre o íon, após as $i - 1$ colisões, e a posição do átomo i .

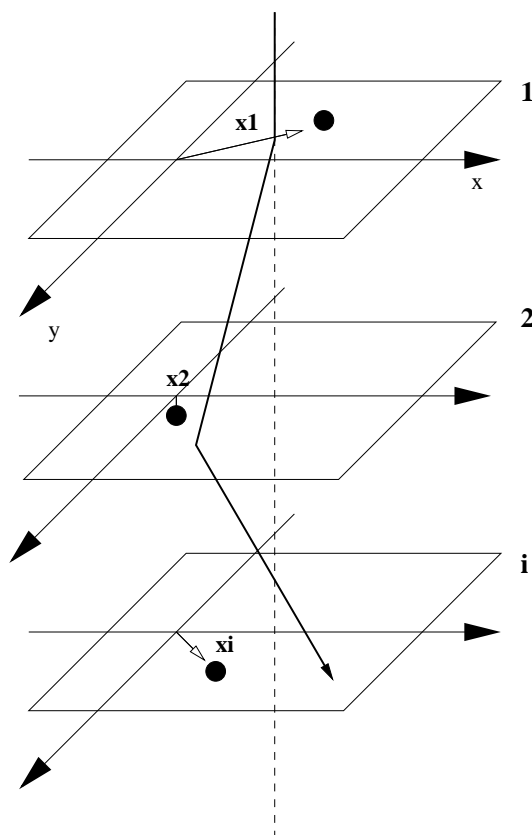


Fig. 4.3: Trajetória de um íon ao longo de uma coluna de átomos. [20] Os círculos cheios representam a posição instantânea dos átomos. A linha tracejada representa a direção inicial do feixe e a linha cheia representa a trajetória do íon.

Cada uma das variáveis x_1, \dots, x_{i-1} é independente das demais. Este fato nos inspira a utilizar o método de Monte Carlo para resolver a integral multidimensional 4.4.

Assim sendo, a densidade de probabilidade para que ocorra um retroespalhamento pelo átomo i , P_i é, simplesmente, a multiplicação das DPs individuais para cada espalhamento de pequeno ângulo, $G_1(x_1) G_2(x_2) \dots G_{i-1}(x_{i-1})$, com a DP, em duas dimensões $g_i(\xi_i)$, do átomo i ocupar a posição ξ_i .

$$P_i \equiv \left[\prod_{j=1}^{i-1} G_j(x_j) \right] g_i(\xi_i).$$

A densidade de probabilidade $g_i(\xi_i)$ para o átomo i estar em algum lugar no caminho do íon é obtida através da integração da DP tridimensional $G(x_i)$ para o átomo i ao longo da trajetória. Então, por definição g é uma DP bidimensional para o átomo i estar no ponto de passagem ξ_i . [5]

Integrando P_i sobre todos os valores possíveis de posições iniciais x_0 (2D, tendo em vista que os íons incidem sobre uma superfície) e todas as possíveis posições dos átomos 1, ..., x_{i-1} obtemos a probabilidade de *hitting* para o átomo i :

$$H_i = \int \dots \int d^2 x_0 \left[\prod_{j=1}^{i-1} d^3 x_j G_j(x_j) \right] g_i(\xi_i) \quad (4.7)$$

Já foi provado que esta última equação é equivalente à equação (4.4) [20].

O método de integração numérica de Monte Carlo consiste em somar o integrando através da escolha de um número muito grande de conjuntos, escolhidos randomicamente, de valores de variáveis de integração, x_0, \dots, x_{i-1} (apêndice D). Aproveitando o fato de que a função $G(x)$ é uma função densidade de probabilidade, a equação (4.7) fica

$$H_i = \frac{1}{\Phi} \sum_G g_i(\xi_i), \quad (4.8)$$

onde Φ é o fluxo normalizado de partículas no vácuo. Para se obter o valor de H_i são simuladas as trajetórias de um número grande de íons. As variáveis randômicas neste caso são as posições dos átomos ao longo da coluna de átomos.

4.2.2 Caminhos conectados

Na seção anterior, a equação (4.6) foi introduzida como uma aproximação para a equação (4.2). Esta aproximação é válida se, tanto $F^{(1)}(\vec{e}_1, x)$ quanto $F^{(2)}(\vec{e}_2, x)$, não variarem significativamente para valores de x próximos à $\langle x \rangle$, o que nem sempre é o caso. Em uma situação assim, a posição média em que os íons são retroespalhados muda, causando um deslocamento da posição de contagem angular mínima (ver figura 4.4). Caso Y_i seja calculado a partir da aproximação dada pela equação (4.6), esta mudança na posição de retroespalhamento e da correspondente mudança no mínimo da contagem angular não são levados em conta, o que conduz a resultados incorretos. [19] Casos como estes acontecem, principalmente, em situações em que feixe incidente não se encontra em direção canalizada.

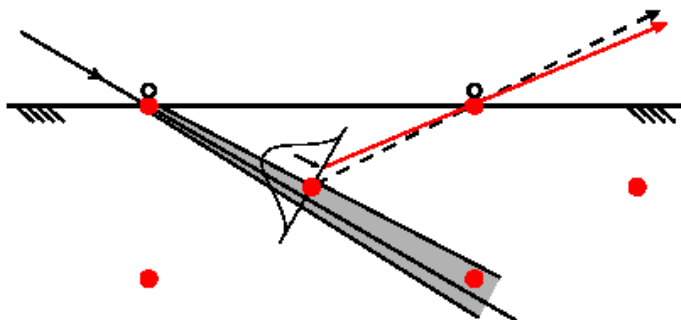


Fig. 4.4: Esquema do plano de espalhamento perpendicular à uma superfície contraída.

Os círculos abertos indicam a posição que seria ocupada pelos átomos de um cristal perfeito. A densidade de probabilidade Gaussiana é mostrada em uma direção perpendicular da incidência do feixe, enquanto a posição em que ocorrem mais retroespalhamentos é indicada pela seta. A reta tracejada mostra a posição de bloqueio do cristal, enquanto a reta cheia mostra a posição de bloqueio do ponto de maior retroespalhamento. [19]

Um método alternativo, usando Monte Carlo, foi apresentado por Tromp *et al* [20]. Sua aproximação foi gerar pares de segmentos de trajetórias de íons: um segmento de entrada e um segmento de saída. Para calcular a contribuição destes pares à expressão de Y_i eles eram forçados a intersectarem-se nas proximidades do átomo i . Isto era feito deslocando-se totalmente um dos segmentos, incluindo a posição dos átomos que geraram esta trajetória. Assim, era construída uma trajetória completa, com um evento de retroespalhamento no átomo i e, após o tratamento de todas as respectivas densidades de probabilidades, a sua contribuição para o valor de Y_i .

A desvantagem do uso deste método reside no fato de que a maioria das trajetórias construídas a partir dele são muito improváveis de ocorrer, na medida em que o deslocamento necessário para a junção dos segmentos é, geralmente, muito maior do que a vibração térmica média dos átomos.

A solução encontrada para resolver a integral Y_i é construir primeiramente os fluxos $F^{(1)}(\vec{e}_1, x_i)$ e $F^{(2)}(\vec{e}_2, x_i)$ e, somente depois, fazer a integração sobre os valores de x_i . [5]

Podemos definir o plano S , de coordenadas x e y , como sendo o plano pertencente ao átomo i , perpendicular ao vetor \vec{e}_1 . O plano S é dividido em pequenos quadrados de lado l . A posição de cada um destes quadrados pode ser referenciada por dois índices, α e β .

Os valores de α e β são tais que o centro do quadrado $(\alpha, \beta)_S$ tem coordenadas

$$x = l\alpha + \frac{l}{2} \quad (4.9)$$

$$y = l\beta + \frac{l}{2} \quad (4.10)$$

Considere, primeiramente, o caso de um único íon. Assim como no método de coluna única, após este íon incidir sobre a superfície do material, ele sofre algumas colisões de pequeno ângulo de desvio em sua trajetória, até o retroespalhamento no átomo i .

No momento da colisão, o átomo i encontra-se no interior do quadrado referente aos índices α' e β' . O vetor

$$\vec{\xi}_i(\vec{e}_1, x_0, \dots, x_{i-1})_{\alpha', \beta'} = \begin{cases} x = l\alpha' + \frac{l}{2} \\ y = l\beta' + \frac{l}{2} \end{cases} \quad (4.11)$$

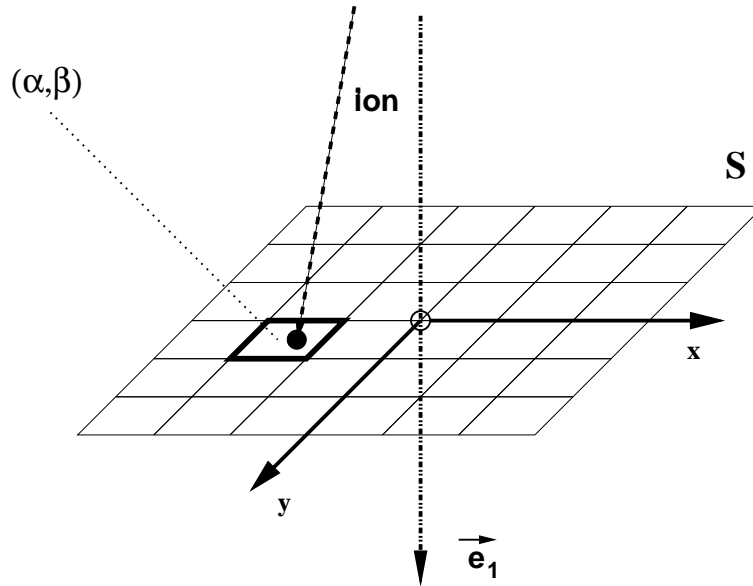


Fig. 4.5: Representação do plano S , pertencente ao átomo i e perpendicular à direção inicial do feixe, dividido em quadrados. Esta divisão auxilia na construção do fluxo de partículas que atravessam o plano S . Está em destaque o quadrado que é tocado pela trajetória do íon, com coordenadas $(\alpha, \beta)_S$. O círculo aberto representa a posição de equilíbrio do átomo i , enquanto o círculo cheio representa a posição instantânea no momento do espalhamento.

informa a posição do quadrado $(\alpha', \beta')_S$ no qual a trajetória do íon, após a passagem pelos átomos x_0, \dots, x_{1-i} , intercepta o plano S .

O fluxo total $F^{(1)}(\vec{e}_1, \alpha, \beta)$ é encontrado contabilizando-se o número de trajetórias iônicas que atingiram cada um dos quadrados $(\alpha, \beta)_S$ em que foi dividido o plano S , normalizando este número pelo valor numérico do fluxo randômico Φ .

O fluxo total $F^{(2)}(\vec{e}_2, \alpha, \beta)$ é encontrado de forma análoga, incidindo-se os íons a partir da direção \vec{e}_2 , utilizando o conceito já discutido de reversão temporal. O plano S' é definido como sendo o plano perpendicular à \vec{e}_2 , pertencente ao átomo i , em analogia com S .

Método dos fluxos

Tendo em mãos os fluxos $F^{(1)}(\vec{e}_1, \alpha, \beta)$ e $F^{(2)}(\vec{e}_2, \alpha, \beta)$ podemos resolver a equação (4.2) diretamente, de forma numérica.

Como as trajetórias de entrada e saída são calculadas separadamente, não temos como saber, inicialmente, quais são aquelas possíveis de se conectar espacialmente. Somente trajetórias conectadas formam um caminho completo, com eventos de entrada no cristal, retroespalhamento e saída na direção do detector.

Por convenção, a direção x , tanto no plano S quanto em S' , situa-se no plano de espalhamento do sistema íon-átomo. Conseqüentemente, a direção y é ortogonal ao plano de espalhamento nos dois casos (ver figura 4.6).

Desta forma, uma trajetória de entrada do íon no cristal $(\alpha', \beta')_S$ e outra de saída $(\alpha'', \beta'')_{S'}$ só podem ser unidas se for verdadeiro o seguinte vínculo

$$\beta' = \beta'' \quad (4.12)$$

A partir da definição deste vínculo, temos duas formas distintas de obtermos o valor numérico para a integral Y_i . Os métodos utilizados são a quadratura e Monte Carlo.

Quadratura

Conforme pode ser visto na figura (4.6), os planos S e S' dividem o espaço tridimensional em pequenas regiões. Estas servem como diferenciais de volume, $d^3 x_i$. Conseqüentemente a integral (4.2) pode ser obtida somando-se seu integrando sobre um número suficientemente grande do espaço, ao redor da posição de equilíbrio do átomo i .

Para simplificar os cálculos, é feita uma mudança de variáveis na integral. Como anteriormente explicado, o sistema de coordenadas está disposto de tal forma que o plano de espalhamento

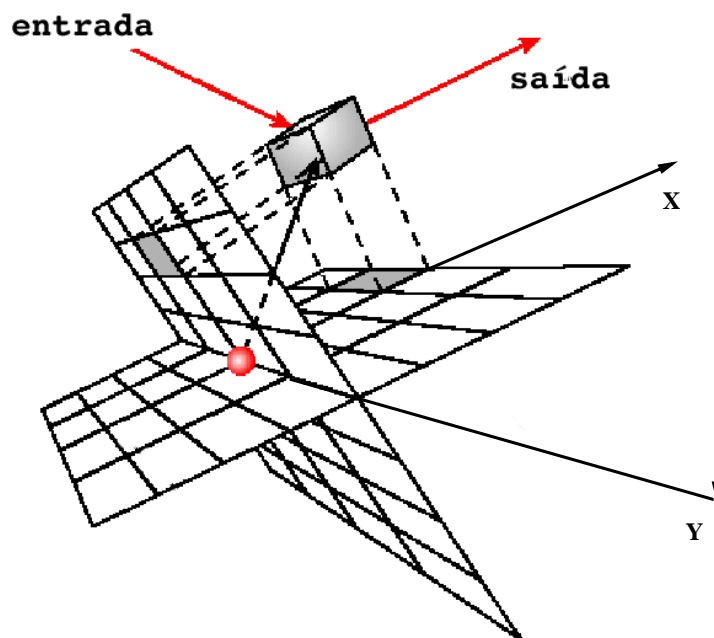


Fig. 4.6: Grades perpendiculares à direção de incidência e de detecção para o acúmulo das densidades de probabilidade de colisão ao redor do átomo x_i . O volume em destaque refere-se ao deslocamento térmico do átomo. Pode-se ver facilmente pela figura que uma trajetória de entrada somente poderá ser conectada com uma trajetória de saída se ambas ocorrerem à mesma posição no eixo y . [5]

coincide com a direção do eixo x . Pode-se, sem nenhuma perda de generalidade, tomarmos

$$\alpha' = x' \quad (4.13)$$

$$\beta' = y' \quad (4.14)$$

A expressão para α''

$$\alpha'' = z' \sin(\Upsilon) + x' \cos(\Upsilon) \quad (4.15)$$

é obtida facilmente a partir da geometria de projeção, mostrada na figura (4.8). O símbolo Υ representa o ângulo entre os planos S e S' .

Obtém-se, desta maneira, os índices $(\alpha', \beta')_S$ e $(\alpha'', \beta'')_{S'}$ dos quadrados que contribuem para

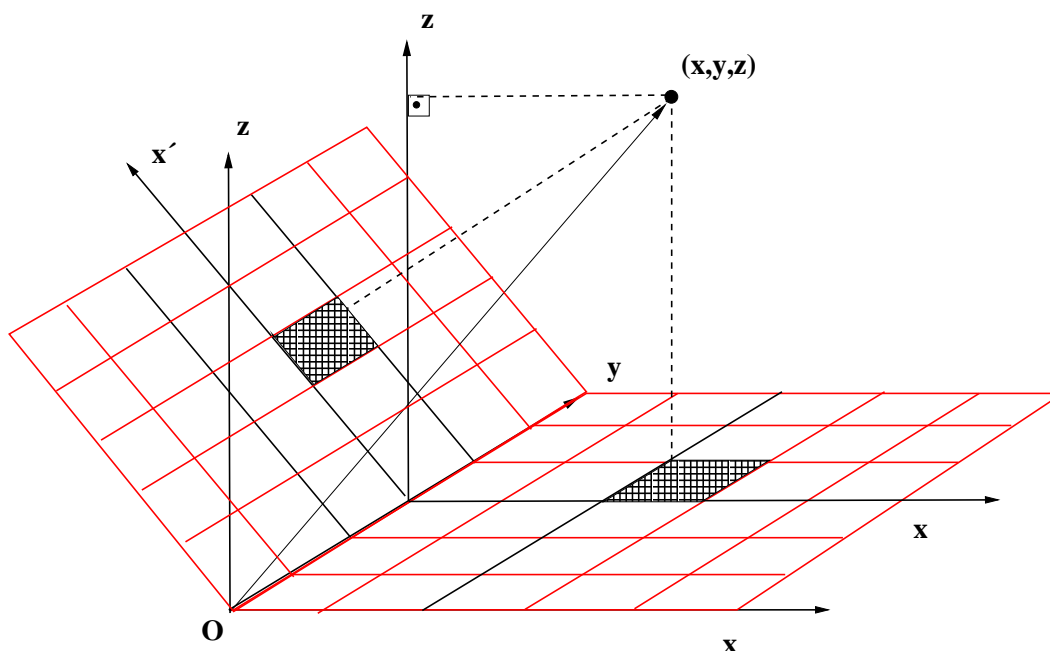


Fig. 4.7: Esquema da projeção da posição atômica instantânea (x, y, z) nos planos S e S' . O local das projeções da posição do átomo estão em destaque.

os espalhamentos que ocorrem na posição “sorteada” (x, y, z) .

O Jacobiano da transformação

$$J \equiv \left| \frac{\partial(x', y', z')}{\partial(\alpha', \beta', \alpha'')} \right|$$

é obtido de maneira simples

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial x'}{\partial \alpha'} & \frac{\partial y'}{\partial \alpha'} & \frac{\partial z'}{\partial \alpha'} \\ \frac{\partial x'}{\partial \beta'} & \frac{\partial y'}{\partial \beta'} & \frac{\partial z'}{\partial \beta'} \\ \frac{\partial x'}{\partial \alpha''} & \frac{\partial y'}{\partial \alpha''} & \frac{\partial z'}{\partial \alpha''} \end{vmatrix} = \frac{1}{\sin(\Upsilon)}, \quad (4.16)$$

e, portanto,

$$d^3 x_i = J dV = \frac{l^3}{\sin(\Upsilon)}, \quad (4.17)$$

onde l é o lado de cada quadrado em que foi dividido os planos S e S' .

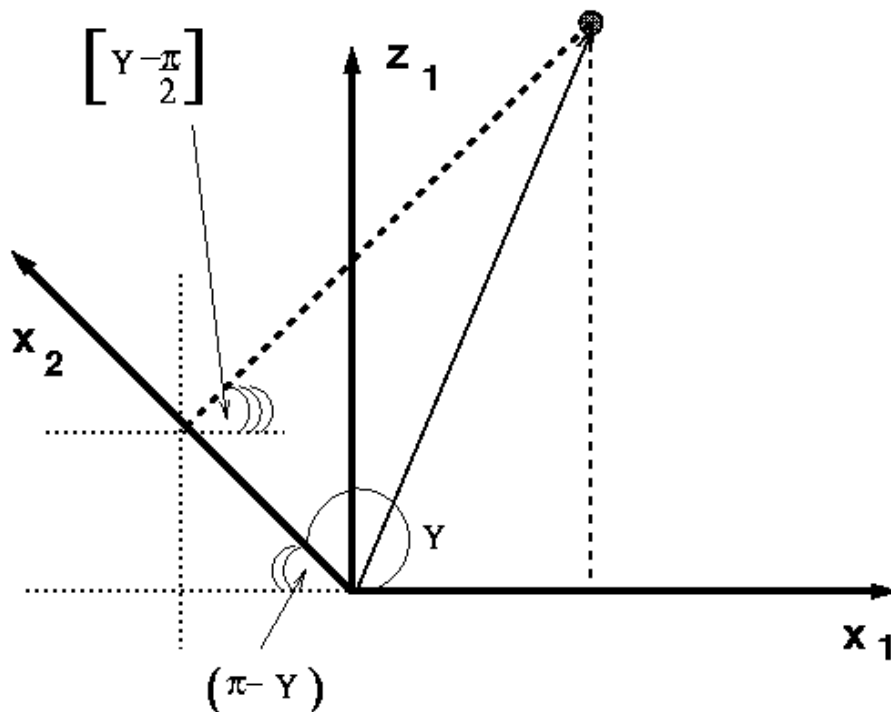


Fig. 4.8: Projeção no plano xz da posição instantânea do átomo i . O ângulo entre os dois planos é representado por θ' .

A integral Y_i resulta, neste caso, em

$$Y_i = \frac{l^3}{\sin(\Upsilon)} \sum_{\alpha', \alpha'', \beta', \beta''} F^{(1)}(\vec{e}_1, x_i)_{\alpha', \beta'} F^{(2)}(\vec{e}_2, x_i)_{\alpha'', \beta''} \delta_{\beta', \beta''} \quad (4.18)$$

Monte Carlo

Uma maneira alternativa de se resolver a equação (4.2), após o conhecimento dos fluxos de entrada e saída, é utilizar o método de Monte Carlo (apêndice D).

São gerados três números aleatórios, (x, y, z) , correspondentes à posição instantânea do átomo i em determinado momento. Estes três números randômicos são sorteados de acordo com a distribuição gaussiana $G(x_i)$, definida pela equação (4.1). Em seguida, o ponto espacial referente à posição instantânea deste átomo, é projetado nos planos S e S' (ver figura 4.7). Esta projeção é

feita para a troca de variáveis mencionada no método anterior.

A integral de Y_i torna-se, então

$$Y_i = \frac{1}{N} \frac{l^3}{\sin(\Upsilon)} \sum_{k=1}^N F^{(1)}(\vec{e}_1, x_i)_{\alpha', \beta'} F^{(2)}(\vec{e}_2, x_i)_{\alpha'', \beta'}, \quad (4.19)$$

onde N é o número de conjuntos de números randômicos (x, y, z) gerados.

Trajétórias conectadas

Os métodos de resolução da probabilidade de retroespalhamento apresentados até aqui são bem conhecidos na literatura científica. Eles são usados para calcular o número de camadas visíveis, através da equação (3.4). Portanto, estes métodos estão relacionados com a **área** do pico de superfície, e não com a sua forma.

O método inédito, apresentado a seguir, foi desenvolvido durante a realização deste trabalho. Ele é essencial para o cálculo da **forma** do pico de superfície.

Nesta aproximação, além dos fluxos $F^{(1)}$ e $F^{(2)}$, também a direção da velocidade \vec{v} ou \vec{v}' com que o íon intercepta o plano S ou S' , respectivamente, é armazenada. Também aqui a junção de uma trajetória de entrada com uma de saída ocorre se, e somente se, ambas tiverem o mesmo índice y (ou β).

Por conseguinte, podemos encontrar o ângulo de espalhamento (θ_s) de um evento de colisão (ou simplesmente a junção de uma trajetória de entrada de um íon com uma de saída) a partir das velocidades armazenadas

$$\theta_s = \vec{v}_{\alpha', \beta'} \cdot (-\vec{v}_{\alpha'', \beta'}^*)$$

onde \vec{v} e \vec{v}' refere-se, respectivamente, às velocidades de entrada e saída do íon no cristal (ver figura 4.9).

A maioria das trajetórias construídas desta forma terão ângulo de espalhamento iguais ou muito próximos do ângulo entre feixe incidente e detector, Υ .

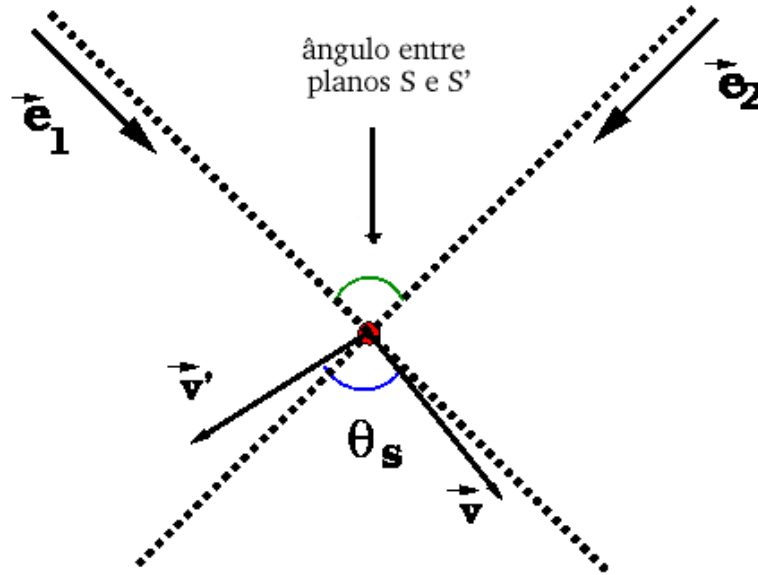


Fig. 4.9: Geometria para a determinação do ângulo de espalhamento (θ_s), no caso da junção de uma trajetória de entrada com uma de saída.

A integral (4.2) é calculada somando-se o integrando por um volume total apreciável. Por causa da função gaussiana $G(x_i)$ tender a zero muito rapidamente, o volume de integração não necessita ser muito grande, para que ocorra uma boa convergência.

Assim

$$Y_i(\vec{e}_1, \vec{e}_2) = \int d^3x_i F^{(1)}(\vec{e}_1, x_i) G(x_i) F^{(2)}(\vec{e}_2, x_i) \quad (4.20)$$

$$= \frac{l^3}{\sin(\theta')} \sum_{\alpha', \beta', \alpha''} F_{\alpha'', \beta'}^{(2)} G(x_i(\alpha', \beta', \alpha'')) F_{\alpha', \beta'}^{(2)}, \quad (4.21)$$

onde foi utilizada a transformação de variáveis da eq. (4.17). O valor de x_i é obtido através da inversão das equações (4.13), (4.14) e (4.15)

Capítulo 5

Simulação - Silish

A seguir são explicados os passos do método utilizado para a simulação das trajetórias iônicas, nas condições experimentais referentes à uma análise por MEIS. Conforme o capítulo anterior, estas trajetórias são necessárias para a determinação das probabilidades de retroespalhamento Y_i . Elas também são necessárias para a elucidação da história de parâmetros de impacto para cada íon no interior da amostra, proporcionando a possibilidade de construção do espectro em energia.

5.1 Rede cristalina

O primeiro passo para a simulação das trajetórias iônicas é a construção, no programa de computador, da rede cristalina completa do material que se quer estudar. O sistema de referência é colocado de maneira que o plano xy esteja situado na superfície e o semi-eixo positivo de z esteja no interior do material (como representado na figura 5.1). A origem do sistema de referência pode ser qualquer ponto da superfície.

O usuário do programa deve escolher uma célula primitiva da rede. Esta célula primitiva deve refletir a periodicidade lateral do material, de maneira que o cristal inteiro poderá ser reconstruído, no caso de infinitas células iguais a esta serem colocadas lado a lado (ver figura 5.1). Por causa

da formação do cone de sombra, o íon incidente interage somente com as primeiras camadas atômicas. Por este motivo, o tamanho da célula primitiva na direção do eixo z não precisa ser muito grande (~ 10 MC).

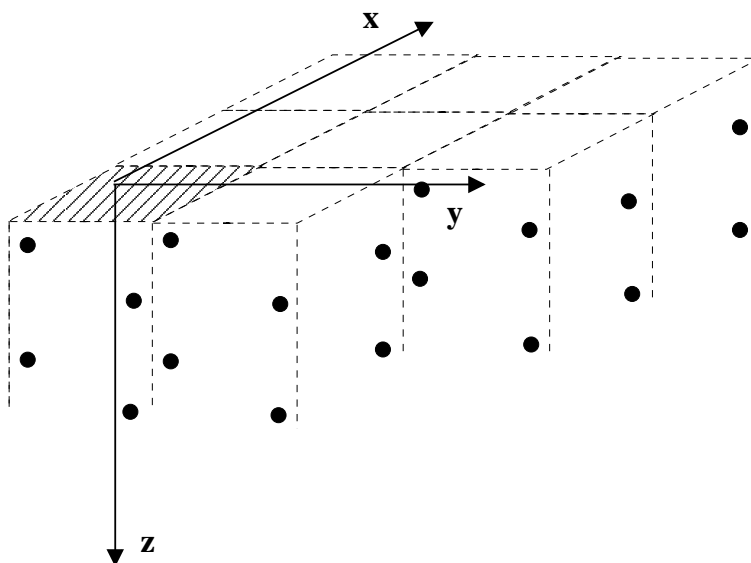


Fig. 5.1: Construção do cristal completo, a partir da clonagem de uma única célula, utilizando a simetria do sistema.

5.2 Procurando coluna de interação

Como anteriormente argumentado, no caso em que a incidência do feixe se dá em uma direção cristalina, cada íon interage apenas com uma coluna de átomos. O conjunto T de átomos que formam esta coluna pode ser representado por (x_1, \dots, x_i) . O problema computacional é encontrar tal coluna a partir dos dados de geometria do feixe: a inclinação azimutal θ e o ângulo polar ϕ . A figura (5.2) ilustra este problema.

Suponha que, a partir de uma rede qualquer, dada, e da geometria do feixe (θ e ϕ), se queira calcular a coluna de átomos que interagem com um íon, desde a sua entrada no material, até o

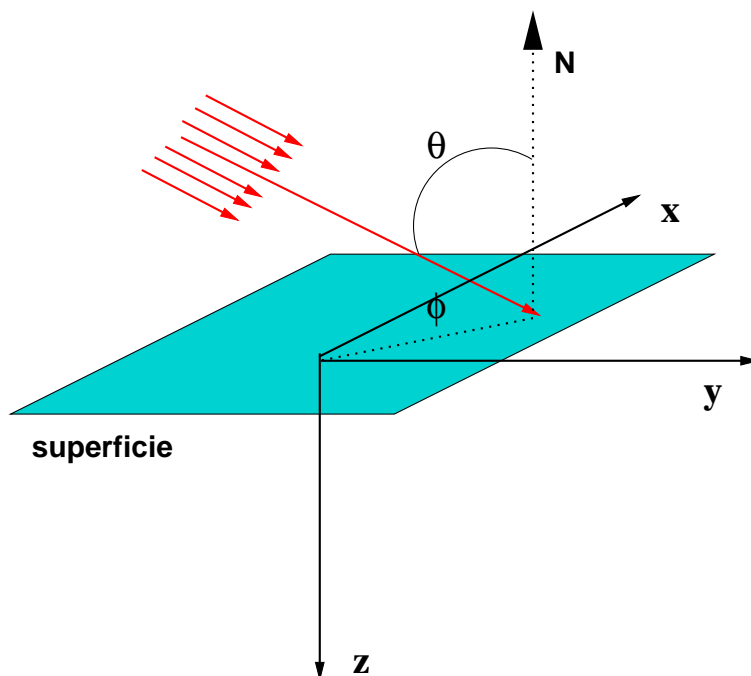


Fig. 5.2: Direção de incidência do feixe de íons, ressaltando os ângulos de inclinação azimutal θ e polar ϕ .

retroespalhamento pelo átomo i , de posição de equilíbrio (x' , y' e z').

Para resolver tal tarefa, primeiramente supõe-se que só haverá interação entre íon e átomo, se o parâmetro de impacto b entre ambos for menor do que um certo valor mínimo b_{min} . Esta é uma suposição bastante razoável, visto que os ângulos de espalhamentos começam a ser apreciáveis somente para parâmetros de impacto muito pequenos ($\sim 0,1$ Å para MEIS). No programa, o valor de b_{min} é um dos dados de entrada do usuário.

Desta forma é definida uma esfera virtual para cada átomo da rede cristalina, cujo raio é numericamente igual à b_{min} , centrada na posição de equilíbrio do átomo ao qual está relacionada. Esta esfera determina o horizonte de eventos para o ponto da rede ao qual se refere.

Por exemplo, para saber se um átomo tentativa t , de posição (x_t , y_t e z_t), faz parte da coluna de átomos que estamos procurando, basta observarmos se a reta paramétrica \vec{r}' , com origem no átomo i , intercepta a esfera de eventos deste átomo. A reta \vec{r}' é definida de tal forma que representa

a direção inicial do feixe de íons, mas com sentido invertido em relação à estes. A figura (5.3) ilustra esta situação.

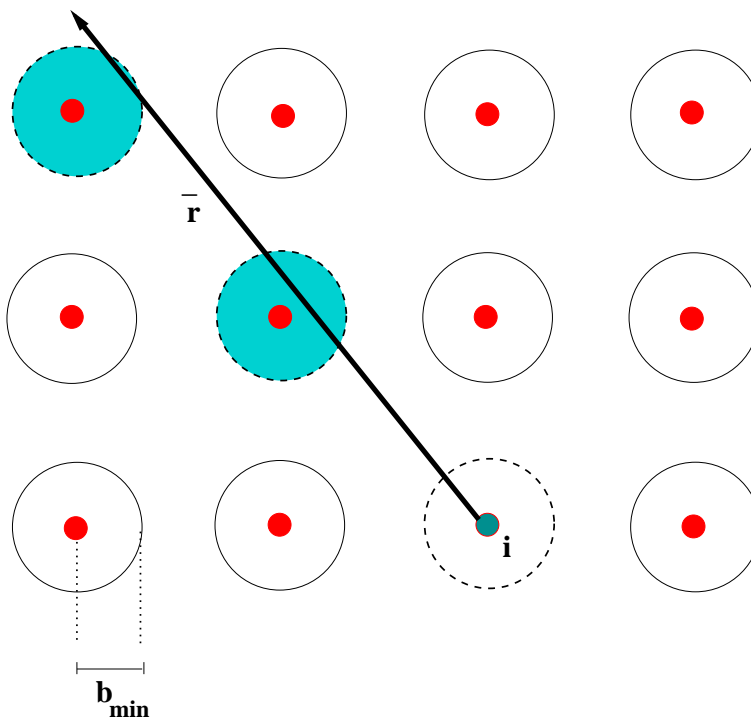


Fig. 5.3: Representação, bidimensional, do problema de encontrar a coluna de átomos de colisão até o átomo i . Os dois átomos em destaque tiveram a sua esfera de “interação” interceptada pela reta \bar{r} e, portanto, fazem parte da coluna de átomos procurada.

Matematicamente, podemos averiguar esta situação a partir de um sistema de equações. Para a reta paramétrica, os valores corretos dos ângulos azimutal e polar são

$$\theta' = \pi - \theta \tag{5.1}$$

$$\phi' = \pi + \phi. \tag{5.2}$$

A equação paramétrica fica, portanto

$$x(q) = \sin(\theta') \cos(\phi') q + x' \quad (5.3)$$

$$y(q) = \sin(\theta') \sin(\phi') q + y' \quad (5.4)$$

$$z(q) = \cos(\theta') q + z', \quad (5.5)$$

onde q é o parâmetro. [56]

Já a equação para a esfera de interação do átomo t é obtida a partir da equação geral de uma esfera

$$b_{min}^2 = (x - x_t)^2 + (y - y_t)^2 + (z - z_t)^2 \quad (5.6)$$

Substituindo as três equações de \bar{r}' na equação (5.6), chegamos a uma equação de Baskara para q .

$$q = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a},$$

onde

$$\Delta = b^2 - 4ac, \quad (5.7)$$

e

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 1 \\ b = 2 [\sin(\theta') \cos(\phi') (x' - x_t)] + \\ \quad + 2 [\sin(\theta') \sin(\phi') (y' - y_t)] + \\ \quad + 2 [\sin(\theta') (z' - z_t)] \\ c = (x' - x_t)^2 + (y' - y_t)^2 + (z' - z_t)^2 - d_{min}^2 \end{array} \right. \quad (5.8)$$

Portanto, o átomo t somente fará parte do conjunto procurado T , se o sistema de equações mostrado acima tiver como solução um número real, ou seja, se $\Delta \geq 0$.

5.3 Rotação da coluna de átomos

Para facilitar a simulação da passagem do íon pela coluna de átomos, são feitas duas rotações sobre o conjunto (x_1, \dots, x_i) . Estas rotações são realizadas a fim de que direção inicial da velocidade do íon esteja alinhada com o eixo z do novo sistema de coordenadas. Este passo não tem outra finalidade a não ser a de tornar as equações geométricas mais simples.

Como a coluna de átomos está toda localizada nas proximidades da reta \bar{r} , podemos facilmente ver que as duas rotações necessárias são, primeiramente, rotação de ϕ sobre o eixo z , seguida de rotação de θ sobre o novo eixo y .

Assim, para um átomo qualquer, cuja posição de equilíbrio seja (x, y, z) , a sua posição no sistema de coordenadas transformado (x', y', z') , é, matricialmente [56]

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi & \cos \theta \sin \phi & -\sin \theta \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

5.4 Simulação das trajetórias

A simulação das trajetórias é simplificada pela aproximação de colisões binárias. Nesta aproximação o íon interage com apenas um átomo da rede por vez, aquele que se encontra mais próximo.

Desta forma, para um único espalhamento, o procedimento para determinação das trajetórias consiste na determinação, nesta ordem:

- do módulo e direção da velocidade atual do íon;
- da posição do alvo;
- do parâmetro de impacto b ;
- do ângulo de espalhamento $\phi(b)_s$;

- da nova direção da velocidade do íon.
- da perda de energia do íon na colisão;

Novamente, este roteiro de procedimentos pode ser utilizado para a colisão com o próximo átomo, e assim por diante. No final deste processo teremos a trajetória completa do íon e a sua história de colisões e parâmetros de impacto.

5.4.1 Velocidade e posição

A determinação computacional da velocidade (\vec{v}) e da posição do íon (\vec{x}_i) e do átomo-alvo (\vec{x}_a) em cada instante é trivial computacionalmente, tendo em vista que elas são variáveis do programa.

5.4.2 Parâmetro de impacto

A figura () ilustra a trajetória de um íon durante o processo de colisão com um átomo. A construção exata de tal trajetória requer muito tempo computacional. Por este motivo é utilizado no programa a aproximação de assíntotas, transformando esta curva em apenas dois segmentos de reta. Estes segmentos representam a tendência de movimento do íon para regiões afastadas do átomo, onde o potencial entre ambos é praticamente nulo. Desta forma um segmento representa o movimento antes da colisão, enquanto o outro representa a direção de movimento após a colisão.

Suponhamos que o íon se encontre na posição $\vec{x}_i (x_i, y_i, z_i)$, deslocando-se na direção do vetor unitário \hat{v} , de coordenadas (v_x, v_y, v_z) . O átomo que está na direção de colisão encontra-se na posição $\vec{x}_a (x_a, y_a, z_a)$.

Primeiramente vamos definir o vetor $\vec{\Delta}_x$, que liga as posições do átomo e do alvo. Matematicamente

$$\vec{\Delta}_x \equiv \vec{x}_a - \vec{x}_i.$$

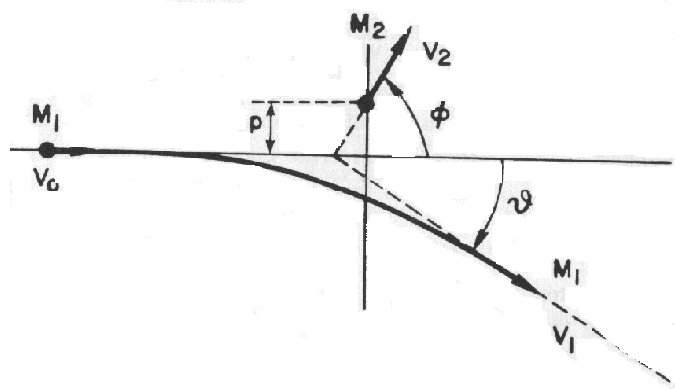


Fig. 5.4: Simplificando a trajetória iônica através da determinação do movimento assintótico.

A partir desta definição, podemos construir o vetor momento angular \vec{l}

$$\vec{l} = \vec{\Delta}_x \times \hat{v}.$$

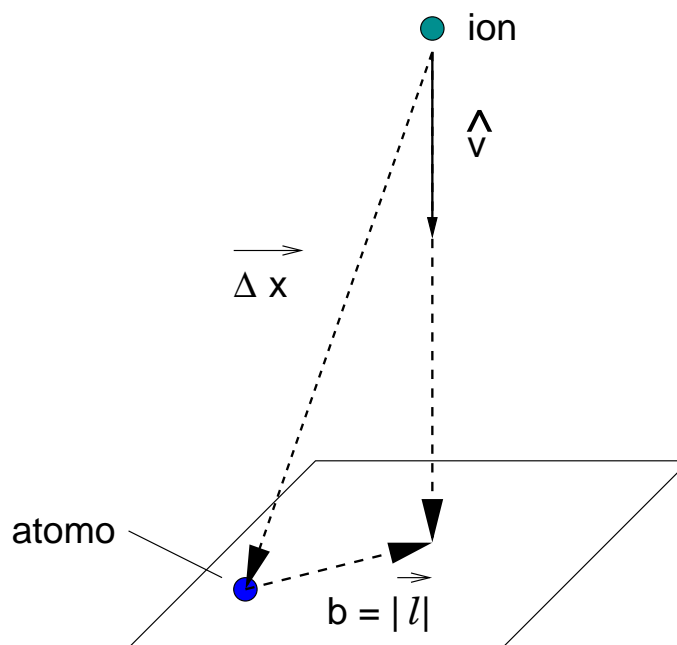


Fig. 5.5: Representação da geometria utilizada para a determinação do parâmetro de impacto b .

É fácil ver pela figura (5.5), e pela definição de \vec{l} , que o seu módulo é igual ao valor numérico do parâmetro de impacto b da colisão.

$$b = |\vec{l}|.$$

5.4.3 Ângulo de espalhamento

O potencial de interação entre íon e átomo usado é o de Molière:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \sum_{i=1}^3 \alpha_i \exp\left(-\frac{\beta_i r}{a}\right), \quad (5.9)$$

onde $\{\alpha_i\} = \{0.10, 0.55, 0.35\}$, $\{\beta_i\} = \{6.0, 1.2, 0.3\}$, r é a distância entre íon e átomo e Z_1 e Z_2 são, respectivamente, a carga do íon e do alvo. A expressão para o comprimento de blindagem de Thomas-Fermi é:

$$a = 0.885 a_0 Z_2^{-\frac{1}{3}},$$

para um projétil completamente ionizado, e

$$a = 0.885 a_0 \left(N_1^{\frac{1}{2}} + Z_2^{\frac{1}{2}}\right)^{-\frac{2}{3}},$$

para um projétil parcialmente ionizado. Aqui a_0 é chamado raio de Bohr ($a_0 = 0.529 \text{ \AA}$) e N_1 é definido como o número de elétrons ligados.

A aproximação de impulso pode ser utilizada quando o ângulo de espalhamento do íon for pequeno. Este é caso para a maioria dos espalhamentos na condição de canalização (excetuando-se, obviamente, a colisão de retroespalhamento).

Na aproximação de impulso, o ângulo de deflexão $\phi(b)$ é dado por:

$$\phi(b) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{a E} \sum_{i=1}^3 \alpha_i \beta_i K_1\left(-\frac{\beta_i b}{a}\right),$$

onde E é a energia do projétil e K_1 é a função de Bessel modificada de primeira ordem do segundo tipo.

5.4.4 Nova direção da velocidade do íon

Em qualquer problema de dois corpos, onde o potencial de interação entre ambos seja dependente somente do módulo da distância que separa os dois, haverá conservação de módulo e direção do momento angular. Isto também implica no fato de que todo o processo de espalhamento ocorre ao longo do mesmo plano.

Tendo em mãos o ângulo de espalhamento $\phi(|\hat{l}|)$, obtido pelo passo anterior, podemos facilmente encontrar a nova direção do vetor velocidade do íon após a colisão. Basta aplicar uma rotação de ϕ sobre o eixo \hat{l} (que é perpendicular ao plano de espalhamento). A figura (5.6) ilustra esta situação.

Já temos dois vetores diretores do novo sistema (\hat{v} e \hat{l}), devidamente unitários e perpendiculares. Então, o terceiro vetor diretor pode ser facilmente encontrado

$$\hat{w} \equiv \hat{v} \times \hat{l}.$$

A nova direção da velocidade do íon é encontrada, matematicamente, por

$$v'_x = v_x \cos(-\phi) + w_x \sin(-\phi)$$

$$v'_y = v_y \cos(-\phi) + w_y \sin(-\phi)$$

$$v'_z = v_z \cos(-\phi) + w_z \sin(-\phi)$$

5.4.5 Perda de energia na colisão

A perda de energia total (ΔE) em uma colisão única entre íon e átomo pode ser dividida em duas partes:

$$\Delta E = \Delta E_n + \Delta E_e, \quad (5.10)$$

onde ΔE_n e ΔE_e se referem, respectivamente, às perdas de energia nuclear e eletrônica.

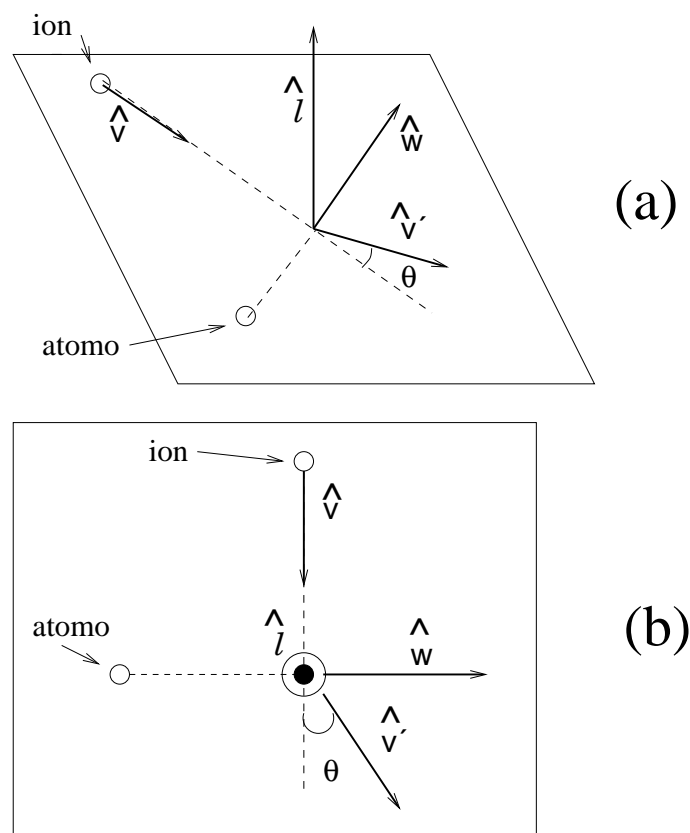


Fig. 5.6: Representação da geometria utilizada para a determinação da direção da velocidade do íon \vec{v} . Após a determinação de b e ϕ_s , a nova direção da velocidade (\vec{v}') é encontrada girando-se o vetor original (\vec{v}), por θ_s ao redor do vetor \vec{l} . Visão lateral (a) e visão superior (b).

A perda de energia nuclear ΔE_n é calculada de forma trivial, utilizando-se a equação (3.5).

Perda de energia eletrônica

Este é o passo mais importante na simulação do espectro em energia de MEIS. Outros programas, como por exemplo o *Vegas*, simulam a trajetória do íon supondo que este não perde energia durante o seu trajeto. Esta hipótese simplifica a simulação das trajetórias iônicas, contudo torna impossível a construção do pico de superfície.

O estudo da perda de energia eletrônica em uma única colisão já não pertence mais ao campo da física da matéria condensada, mas sim à física atômica. Isto porque para a sua determinação teórica é necessário o conhecimento da estrutura de camadas eletrônicas do átomo.

Para a simulação, foi escolhido o modelo de perda de energia de *canais acoplados*. Cálculos por canais acoplados são a melhor ferramenta para descrever a ionização de camadas internas e excitação de átomos, como função do parâmetro de impacto, b . Tais cálculos, que exigem muito tempo computacional para serem efetuados, são baseados em um método semi-clássico. O projétil, seguindo uma trajetória clássica, promove uma perturbação eletrostática dependente do tempo nos elétrons do átomo-alvo. Então, a equação de Schrödinger dependente do tempo é resolvida expandindo-se a função de onda eletrônica em uma base de estados truncada, chamada orbitais atômicos. Um conjunto de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem acopladas para os coeficientes originados desta expansão, as chamadas equações de canais acopladas, é integrado numericamente ao longo da trajetória clássica do projétil, para um dado parâmetro de impacto. Então, a amplitude $a_{i \rightarrow f}$ é calculada para uma dada transição de um estado inicial ocupado i para um estado ligado vazio ou um estado de contínuo f . Assim, é calculada a probabilidade correspondente à excitação eletrônica ou ionização. [27] Para o presente caso, os cálculos por canais acoplados são superiores àqueles baseados em teoria de perturbação de primeira ordem.

O modelo de elétron independente, *independent-electron model* (IEM) é adotado para um elétron ativo no átomo-alvo se movendo no campo eletrostático devido tanto ao núcleo e outros elétrons, os quais são incluídos no contexto da aproximação de Hartree-Fock-Slater. Desta maneira, o estado fundamental e as funções de onda de estados excitados (onde o buraco na i ésima camada não é levado em conta no potencial auto-consistente) assim como as energias para o elétron ativo são calculadas. Uma vez que cada estado excitado ou de contínuo corresponde à uma certa transferência de energia bem definida $T = \epsilon_f - \epsilon_i$, a probabilidade de perda de energia

eletrônica é dada por

$$\frac{dP_i}{dT}(b) = \sum_f |a_{i \rightarrow f}(b)|^2 \delta(T - (\epsilon_f - \epsilon_i)), \quad (5.11)$$

onde a soma acima significa uma integral sobre ϵ_f , no caso de estados de contínuo. Deve-se notar que para colisões elásticas ($f = i$), assim como excitações de estado ligado, a distribuição de perda de energia definida acima contém picos, devido à estrutura atômica.

Na aproximação do modelo de elétron independente, a probabilidade para uma certa perda de energia eletrônica ΔE transferida durante uma colisão individual íon-átomo pode ser escrita como

$$\frac{dP_{\text{atom}}^{\text{elet}}}{d\Delta E}(b) = \left(\prod_i \int dT_i \frac{dP_i}{dT_i}(b) \right) \times \delta(\Delta E - \sum_i T_i), \quad (5.12)$$

onde o índice i percorre todos os elétrons de cada subcamada atômica.

Os cálculos por Canais Acoplados são realizados e as respectivas distribuições de probabilidade de perda de energia $\frac{dP_{\text{atom}}^{\text{elet}}}{d\Delta E}(b)$, para diferentes valores de b são armazenadas antes da simulação feita pelo programa *Silish*.

No *Silish* existe uma subrotina chamada **deltaE_single_collision(b)**, que é responsável por retornar o valor da perda de energia em uma única colisão, em função do seu parâmetro de impacto. A função desta subrotina é consultar a distribuição de perda de energia correspondente e *sortear* um valor para ΔE_e , segundo esta distribuição. Este *sorteio* é feito segundo o método de Monte Carlo descrito no apêndice D.1.1.

5.5 Construção do pico de superfície

Cada íon que é coletado pelo PSD passou por três eventos: a entrada no cristal, o retroespalhamento em algum átomo e a saída. Em cada uma destas três partes ocorre perda de energia por parte do íon incidente.

Utilizando a figura (4.2) como referência, podemos facilmente ver que, para um único íon, a perda de energia total (ΔE) no interior do cristal pode ser expressa por

$$\Delta E = \Delta E_{in} + \Delta E_{retroespalhamento} + \Delta E_{out}, \quad (5.13)$$

onde cada uma das três parcelas indicam cada uma das três contribuições totais para a perda de energia citadas anteriormente.

Os termos referentes à entrada e saída do íon no material ficam, respectivamente

$$\Delta E_{in} = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \dots + \Delta E_{k-1},$$

e

$$\Delta E_{out} = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \dots + \Delta E_{i-1},$$

onde a perda de energia em uma única colisão binária ΔE_i é constituída pela soma das perdas de energia nuclear e eletrônica (ver equação (5.10)).

A parcela da equação (5.13), referente à perda de energia no retroespalhamento é, por sua vez, o resultado de duas contribuições diferentes. Ei-las:

$$\Delta E_{retroespalhamento} = \Delta E_{elastico} + \Delta E_e(b \sim 0).$$

O primeiro termo, referente à perda de energia elástica, conforme a equação (3.2), é expresso por

$$\Delta E_{elastico} = (E_0 - \Delta E_{in})(1 - K).$$

Já o segundo termo, $\Delta E_e(b \sim 0)$, é explicado pelo fato do evento de retroespalhamento ocorrer em um parâmetro de impacto muito pequeno (colisão frontal).

Desta forma, o espectro simulado do pico de superfície é constituído pelo histograma, em energia, de todas as trajetórias simuladas que possam ser conectadas (utilizando-se os critérios de conexão estabelecidos no capítulo anterior).

Capítulo 6

Resultados

6.1 Introdução

A determinação das probabilidades de *hitting* e *detecting* tem sido bem estudada [1, 5, 17–20]. A teoria que permite esta determinação já tem quase 20 anos e, desde o seu advento, vários programas de computador foram feitos para a determinação das trajetórias iônicas, necessárias para o cálculo. Contudo, uma característica comum a todos estes programas é o não tratamento da perda de energia inelástica do íon durante a trajetória no interior do material.

O principal motivo para este fato reside na dificuldade de se ter uma teoria suficientemente boa para reproduzir os resultados experimentais de perda de energia inelástica e, ainda assim, suficientemente simples para poder ser tratada numericamente, sem tomar muito tempo computacional.

Neste trabalho, a perda de energia inelástica foi calculada utilizando o método de canais acoplados. Tais cálculos conduzem a resultados mais confiáveis para a probabilidade de perda de energia em função do parâmetro de impacto do que outros modelos.

Alguns dos resultados encontrados neste capítulo foram, recentemente, aceitos para publicação [27].

6.2 Amostras

Foram analisadas duas amostras diferentes, uma de alumínio e outra de silício. Ambas as análises por MEIS foram feitas pelo Laboratório de Modificações de Superfície da Universidade de Rutgers, Nova Jersey, Estados Unidos. Os resultados experimentais referentes ao Al fazem parte da tese de doutorado de Dimitri Starodub. [59]

6.3 Experimental - Al

Os experimentos de espalhamento foram realizados em uma câmara de UHV, à pressão de 1×10^{-10} Torr. Prótons com energia de 98 kV foram direcionados para o interior da câmara por um acelerador de 400 kV, produzido por *High Voltage Engineering Europe B. V.* Os íons espalhados pela amostra são captados por um analisador toroidal eletrostático de alta-resolução. Um detector sensível à posição bi-dimensional em conjunto com MCP provêm, simultaneamente, a determinação do ângulo de espalhamento e da energia dos íons detectados. O equipamento auxiliar inclui um sistema de LEED, para o monitoramento da orientação da amostra e da estrutura cristalina.

A amostra de Al(110) foi previamente limpa, antes da análise, por eletropolimento em uma solução de ácido perclórico com anidrido acético. Após a montagem na câmara de UHV, a superfície da amostra sofreu a ação de vários ciclos de desbaste por íons de Ne^+ de 1 keV e subsequente aquecimento à 720 K. Este processo foi repetido até que um padrão definido (1×1) de LEED fosse observado. Nenhuma contaminação por carbono ou oxigênio foi observada por MEIS (sensibilidade de, aproximadamente, 0,05 monocamadas) durante a aquisição de dados.

A análise foi feita na geometria de dupla canalização. A figura (6.1) ilustra a configuração

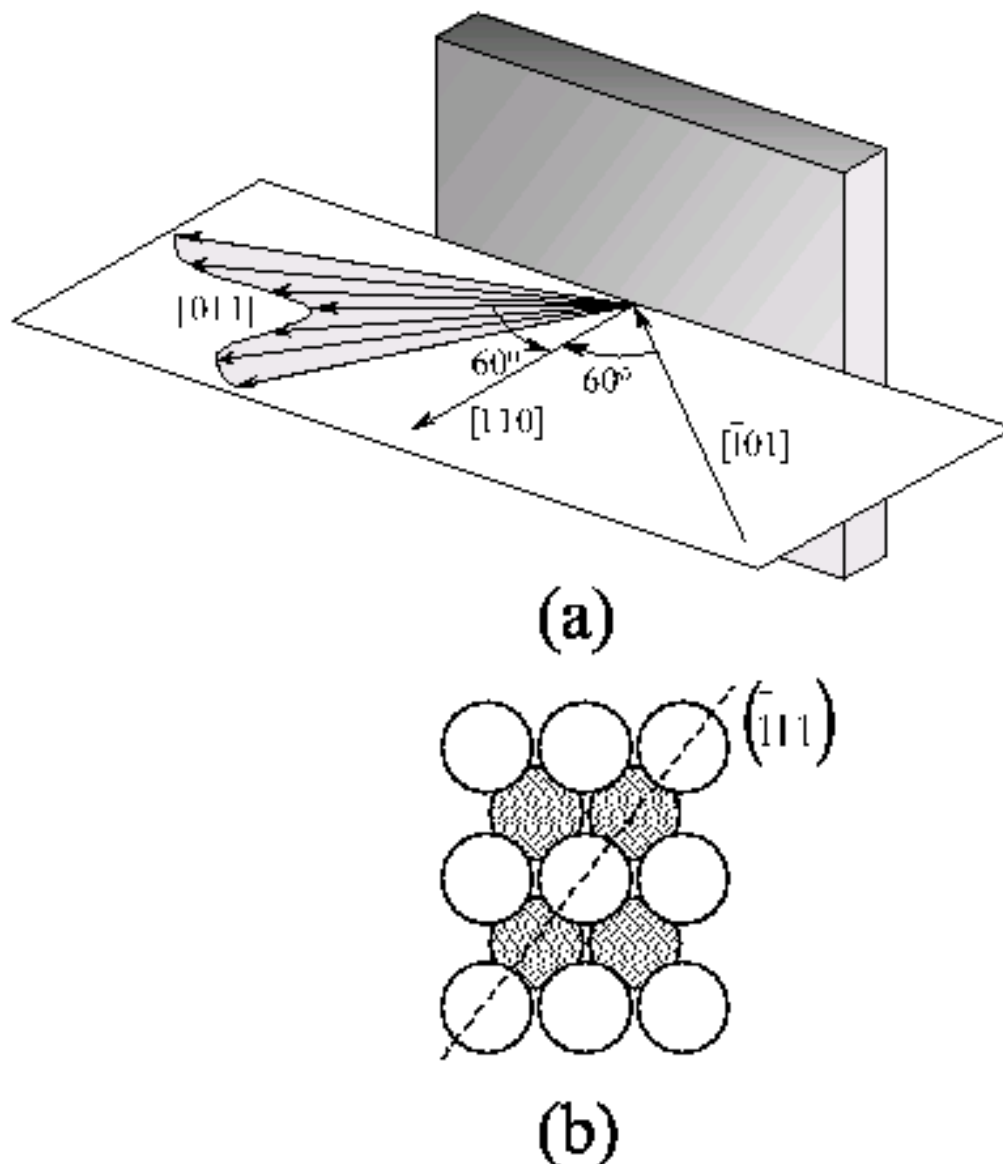


Fig. 6.1: Representação da geometria de análise utilizada para o estudo da superfície de Al(110). Em (a) temos a visão da direção de entrada do feixe, na direção $[\bar{1}01]$, e a direção de detecção, ao redor de $[011]$. O plano de espalhamento, que conecta as direções de entrada e saída dos íons detectados, é representado pelo plano normal à superfície. Em (b) temos uma visão da direção normal, onde o plano de espalhamento é representado pela linha cheia. Os átomos da primeira camada são indicados pelos círculos vazios, enquanto os da segunda camada são indicados pelos círculos cheios.

do experimento de espalhamento. O feixe incidente estava alinhado com a direção $[\bar{1}01]$. O espectro em energia dos íons retroespalhados foi, simultaneamente, coletado por uma extensão de 20° , centrado ao redor do ângulo de espalhamento de 60° , ou seja, direção $[011]$. Para a obtenção de resultados absolutos para o alumínio, foi utilizada a seção de choque de espalhamento de Rutherford, com uma correção simples independente do ângulo, para a blindagem eletrônica na formulação efetiva de energia cinética [57]. A fração de íon retroespalhados que foram neutralizados, os quais não são vistos por analisadores eletrostáticos, foi medida usando um detector de barreira de superfície. Para a energia de incidência de 98 keV, esta fração constitui 11% dos íons.

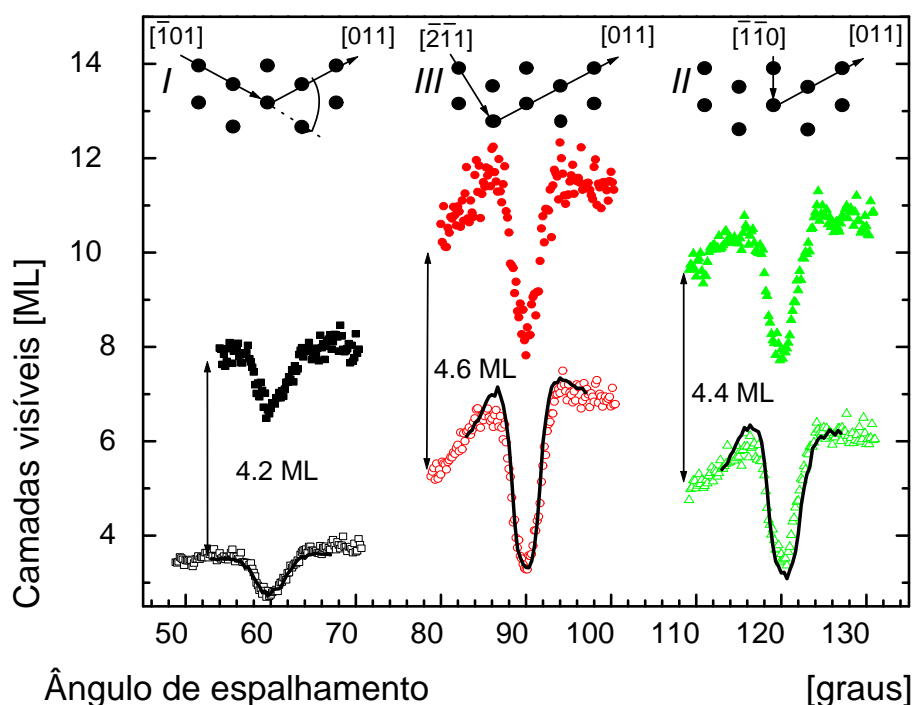


Fig. 6.2: Varredura angular do número de camadas visíveis para ângulos ao redor de direções de canalização do alumínio. Estas direções são bem destacadas pela sensível diminuição do valor de L .

A figura (6.2) mostra o gráfico resultante da varredura angular, já normalizado ao número de camadas visíveis ao feixe L , realizada ao redor dos ângulos de espalhamento de 60° , 90° e 120° . Estes ângulos representam direções de bloqueamento para a superfície de Al(110).

Para cada geometria são mostrados dois conjuntos de dados. Eles representam, respectivamente, o resultado da análise antes e depois da limpeza por feixe de neônio. Pode-se ver, por exemplo, que para o ângulo de 60° , a diferença em L é de 3,6 monocamadas. Isto significa que, mesmo após a limpeza convencional, ainda há algumas monocamadas de agentes contaminantes, principalmente oxigênio e carbono que são removidos pelo feixe de íons de neônio. As linhas cheias representam o melhor ajuste realizado com o programa *Vegas* para a determinação da estrutura superficial e vibrações térmicas de cada monocamada do alumínio [34].

O resultado deste ajuste está sintetizado na tabela (6.1), que mostra a relaxação e a vibração térmica correspondente a cada camada atômica.

camada	σ [Å]	relaxação ¹
1	0,164	-8,5%
2	0,136	+4,9%
3	0,113	-2,5%
4	0,107	0%
5	0,105	0%
6	0,104	0%
7	0,104	0%

Tab. 6.1: Resultados para o melhor ajuste feito com o programa *Vegas* para a superfície de Al(110). [34]

6.3.1 Resolução do detector

Experimentalmente, verificou-se que a resolução do detector, na faixa de energia do pico de superfície, é de ~ 180 eV. Desta forma, para que o espectro representado no gráfico seja comparado com o espectro experimental, ele deve ser convoluído com uma função espectral S , característica de cada detector. Para o detector utilizado nas amostras estudadas, a função S correspondente é:

$$S = \exp \left(-\ln(2) \left| 2 \frac{(E - E_0)}{w_s} \right|^{x_s} \right). \quad (6.1)$$

A função S foi ajustada de forma que o lado direito do espectro simulado, após a convolução, coincidissem com o espectro experimental. Este critério foi escolhido porque esta região representa os íons que sofreram menos interações com o material (só colisão de retroespalhamento). O resultado do ajuste, para a FWHM de $w_s = 180$ eV, é $x_s = 1,5$. A figura (6.3) ilustra a forma desta função, em comparação com uma gaussiana. A partir do ponto de máximo, a função S apresenta uma queda brusca, tornando-se mais suave à medida que se torna nula. Os resultados da simulação convoluídos com a função S , para os valores de $w_s = 180$ eV e $x_s = 1,5$, são muito parecidos com os obtidos via convolução por uma gaussiana ($x_s = 2$) com FWHM = 230 eV.

6.4 Cálculos das probabilidades Y_i e H_i

A partir dos resultados sintetizados na tabela (6.1), foram simuladas no programa Silish as probabilidades Y_i e H_i para as primeiras camadas atômicas. As tabelas (6.2) e (6.3) mostram, respectivamente, o resultados das simulações de Y_i e H_i , em comparação com os valores obtidos com o programa *Vegas*. Como pode ser visto pelos dados comparativos encontrados nas tabelas,

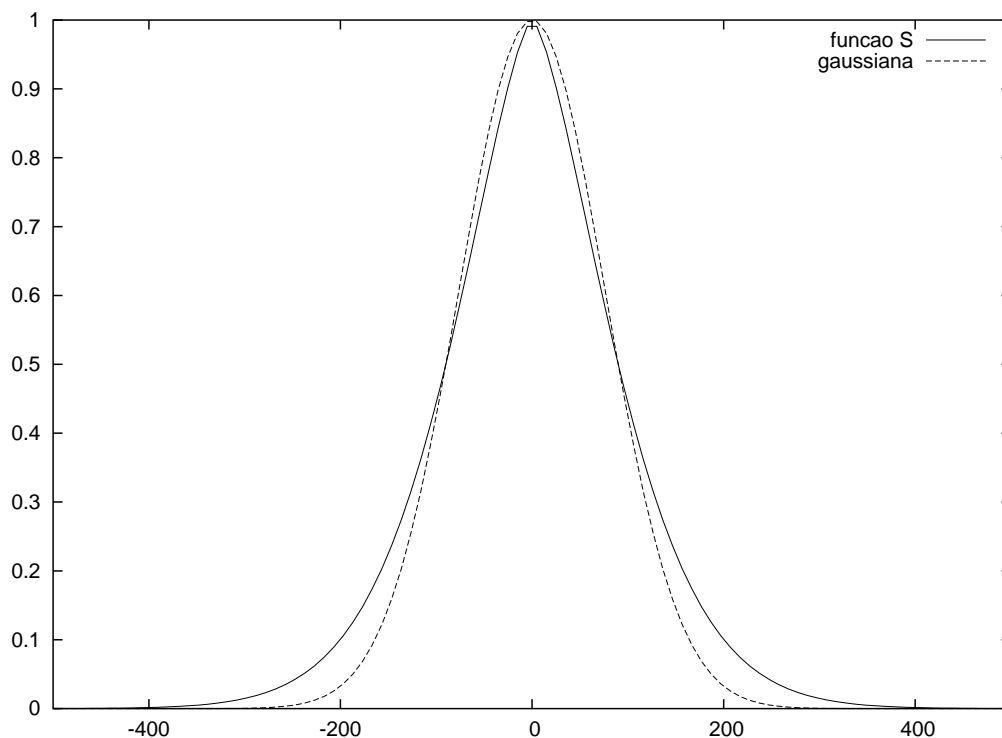


Fig. 6.3: Comparação entre a função espectrométrica S e uma gaussiana, ambas com FWHM igual a 180.

existem uma boa concordância entre os resultados do programa *Silish* e os resultados do *Vegas*.

6.5 Simulação do pico de superfície

Al(110)

O gráfico (6.4) mostra o espectro em energia simulado para o ângulo de espalhamento de 60° , no caso em que a resolução em energia do detector fosse infinita. Também é mostrada na figura a contribuição de cada monocamada atômica. A contribuição da primeira camada corresponde a uma colisão única com o primeiro átomo na superfície de Al. De acordo com a equação (3.4),

camada	60°		90°		120°	
	Vegas	Silish	Vegas	Silish	Vegas	Silish
1	0,990	0,990	1,000	0,998	1,000	0,994
2	0,945	0,945	1,000	1,003	1,000	1,001
3	0,730	0,724	1,000	1,004	0,916	0,923
4	0,459	0,463	0,845	0,867	0,870	0,919
5	0,241	0,236	0,778	0,862	0,679	0,716
6	0,108	0,111	0,712	0,854	0,599	0,711
7	0,047	0,049	0,486	0,545	0,404	0,448

Tab. 6.2: Comparação entre os valores de H_i obtidos pelos programas *Vegas* e *Silish*.

a área de cada curva corresponde à probabilidade de retroespalhamento Y_i . As contribuições da primeira e da segunda camadas são similares por causa da relaxação superficial. A terceira e quarta camadas são ainda visíveis por causa das vibrações térmicas, que são da ordem do raio do cone de sombra para a presente energia. Pode-se notar que, devido ao efeito de sombreamento e bloqueio, à medida que as camadas vão ficando mais profundas a sua contribuição ao pico de superfície vai ficando cada vez menor.

Este mesmo gráfico apresenta duas peculiaridades. A primeira é a presença do pico referente ao espalhamento elástico. Fica claro, para a primeira camada, que grande parte dos espalhamentos que ocorrem não sofrem nenhuma perda de energia inelástica. Este efeito também ocorre nas análises de NRA, onde é conhecido como *efeito Lewis*. Além disso, é evidente a contribuição dos elétrons da camada L para o pico de superfície.

O gráfico resultante da simulação para $\theta_s = 60^\circ$, já convoluído com a resolução do detector está representado na figura (6.5).

A simulação representada pela linha cheia é a melhor que se pode conseguir dentro do con-

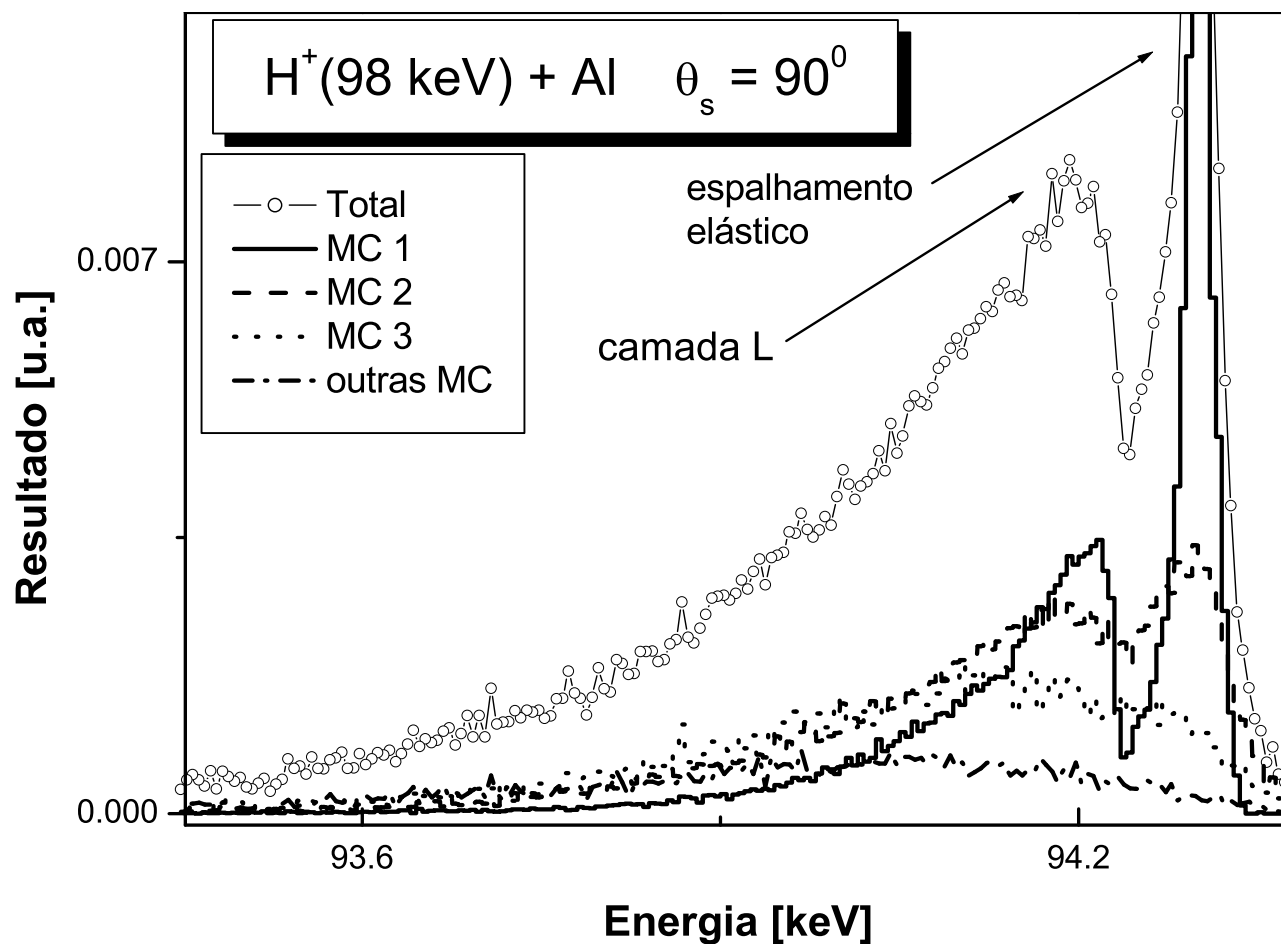


Fig. 6.4: Pico de superfície para a incidência de H^+ de 98 keV incidindo na superfície de $Al(110)$, caso a resolução do detector fosse infinita. Estão representadas as contribuições de cada camada atômica para a forma total do pico de superfície.

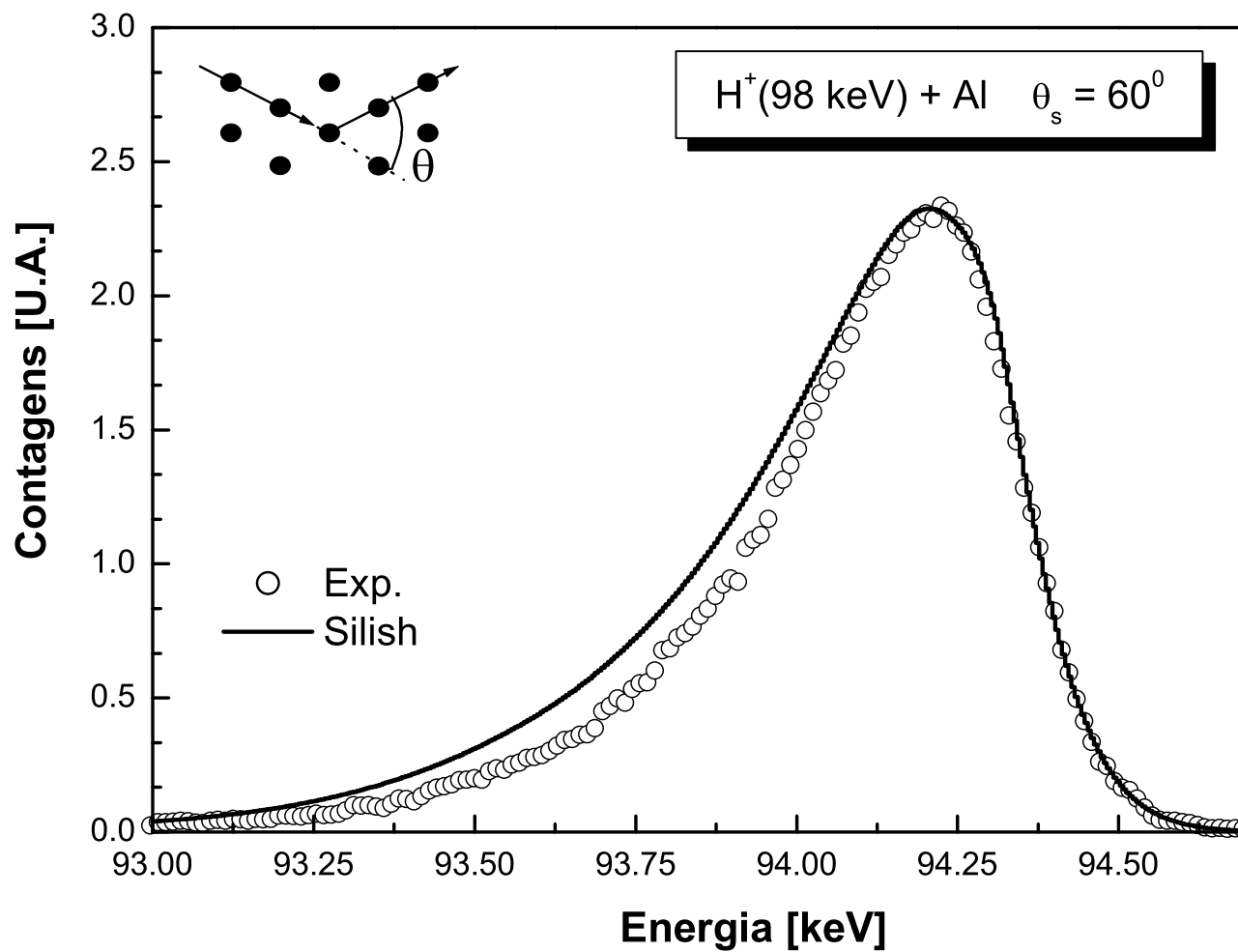


Fig. 6.5: Gráfico resultante da simulação computacional do experimento de MEIS realizado para a geometria de espalhamento da figura (6.1), convoluída com a função S (eq. 6.1).

camada	60°		90°		120°	
	Vegas	Silish	Vegas	Silish	Vegas	Silish
1	0,989	1,000	1,000	1,000	1,000	0,986
2	0,878	0,868	0,939	0,961	0,940	0,944
3	0,549	0,487	0,716	0,685	0,652	0,632
4	0,253	0,215	0,382	0,362	0,380	0,402
5	0,086	0,071	0,182	0,194	0,146	0,159
6	0,031	0,014	0,072	0,078	0,054	0,057
7	0,008	0,002	0,019	0,023	0,016	0,017

Tab. 6.3: Comparação entre os valores de Y_i obtidos pelos programas *Vegas* e *Silish*.

texto do modelo de elétrons independentes (“*independent-electron model*”, IEM). Nesta simulação os efeitos relacionados com a estrutura eletrônica e atômica do Al(110) e colisões íon-átomo incluindo todos os efeitos de alta-ordem foram cuidadosamente incluídos (dentro do IEM).

Os dados experimentais mostram um decréscimo maior para energias menores, em relação aos melhores dados simulados. Esta persistente diferença entre a simulação e os dados experimentais é pequena, porém é maior do que as incertezas experimentais e numéricas associadas. No presente trabalho, esta diferença é associada à quebra do modelo de elétron independente. A modificação dinâmica da densidade eletrônica do alvo leva a uma mudança no potencial de interação (captura de elétrons pelo projétil ou blindagem dinâmica), assim como ao aumento nas energias de ligação de cada elétron do alvo. Ambos os efeitos vão além do modelo IEM e não foram considerados nos cálculos por canais acoplados realizados neste trabalho. Eles conduzem à redução nas probabilidades de excitação/ionização e podem ser responsáveis pelas diferenças observadas.

As simulações para as geometrias de $\theta_s = 90^\circ$ e 120° estão representadas, respectivamente, nas figuras (6.6) e (6.7). Embora as simulações para estas duas geometrias concordem relativamente

melhor do que a geometria de $\theta_s = 60^\circ$ com os resultados experimentais, a estatística de contagem de partículas é visivelmente pior para estes últimos dois casos.

Si(100)

A simulação do pico de silício é mais complicada em relação ao alumínio por diversos fatores. Primeiramente, o Si é um material que apresenta três isótopos estáveis na natureza. Portanto, o pico de superfície tem três contribuições diferentes, enquanto o Al apresenta apenas um isótopo estável. Contudo esta dificuldade inicial pode ser facilmente contornada computacionalmente, conhecendo-se as abundâncias relativas de cada um dos isótopos.

Outra dificuldade é o fato de que a superfície do Si é muito mais suscetível a defeitos do que a superfície de Al. Em temperatura ambiente, não é raro o surgimento de pares de vacância-intersticiais. Devido à sensibilidade da técnica de MEIS, efeitos como este podem facilmente conduzir a resultados errôneos. Além disso, a amostra de Si foi analisada efetuando-se somente a limpeza convencional, sem a preparação em UHV. É, portanto, esperado que haja no mínimo uma certa camada de átomos contaminantes na superfície da amostra.

Outra diferença crucial entre os estudos do Al e Si está no fato de que a estrutura da superfície do primeiro foi completamente determinada (quantificação da relaxação e caracterização das amplitudes de vibração média), enquanto o mesmo não ocorreu com a amostra de Si.

A análise experimental foi feita por B.W. Busch, no laboratório de Rutgers. Foi utilizado feixe de H^+ com 100 keV incidindo em direção normal à superfície de Si(100). O pico de superfície resultante pode ser visto na figura (6.8) sendo representado pelos círculos abertos.

A linha cheia representa o pico de superfície simulado para um cristal de Si com uma superfície ideal (sem reconstrução). Observando-se a diferença entre este pico de superfície e o pico experimental fica evidente a falta de algum mecanismo de perda de energia. Apesar disso, a frente do pico de superfície apresenta uma boa concordância. Mesmo os dois pequenos picos referentes

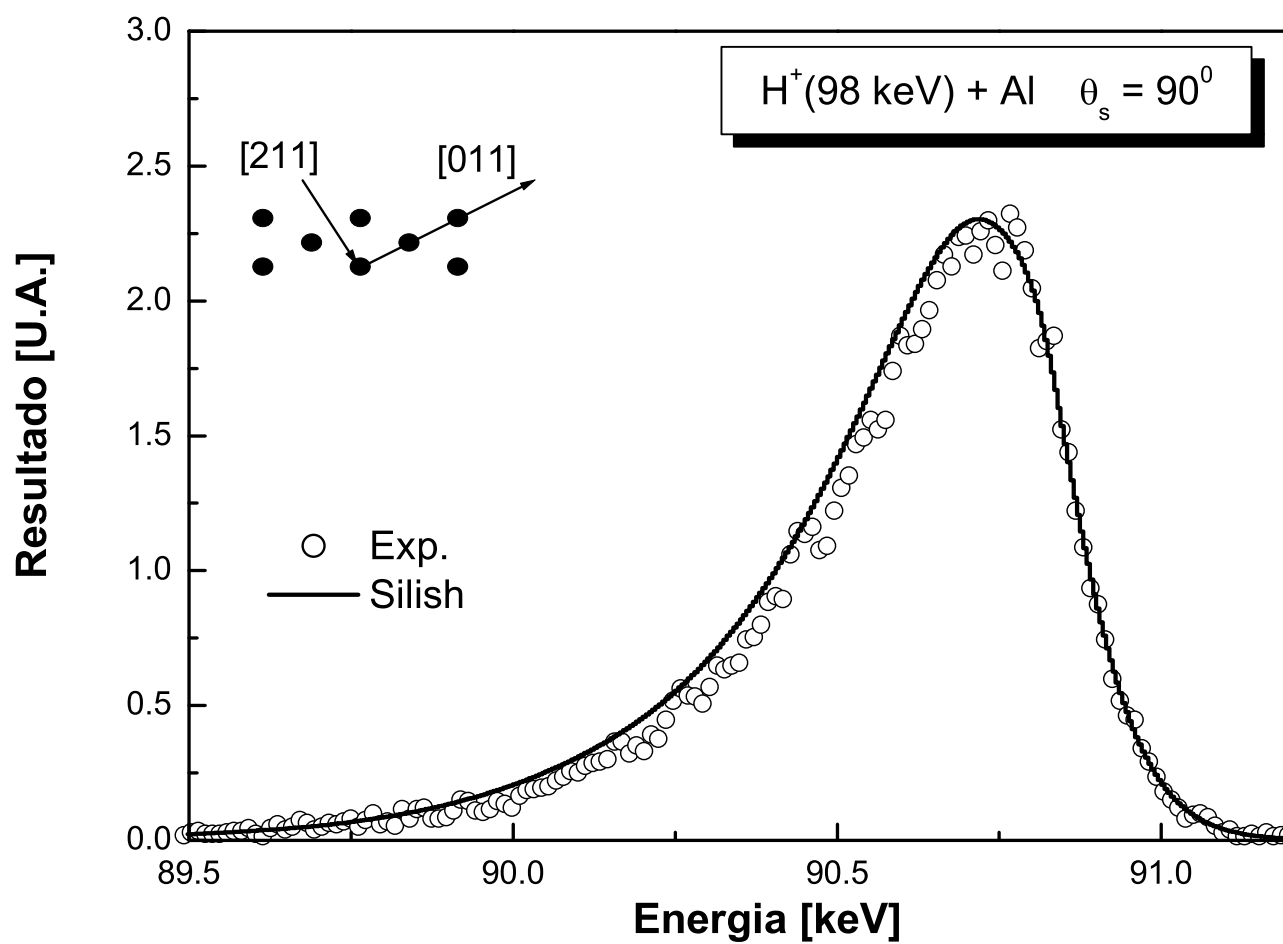


Fig. 6.6: Gráfico resultante da simulação computacional do experimento de MEIS realizado para o ângulo de espalhamento de 90° .

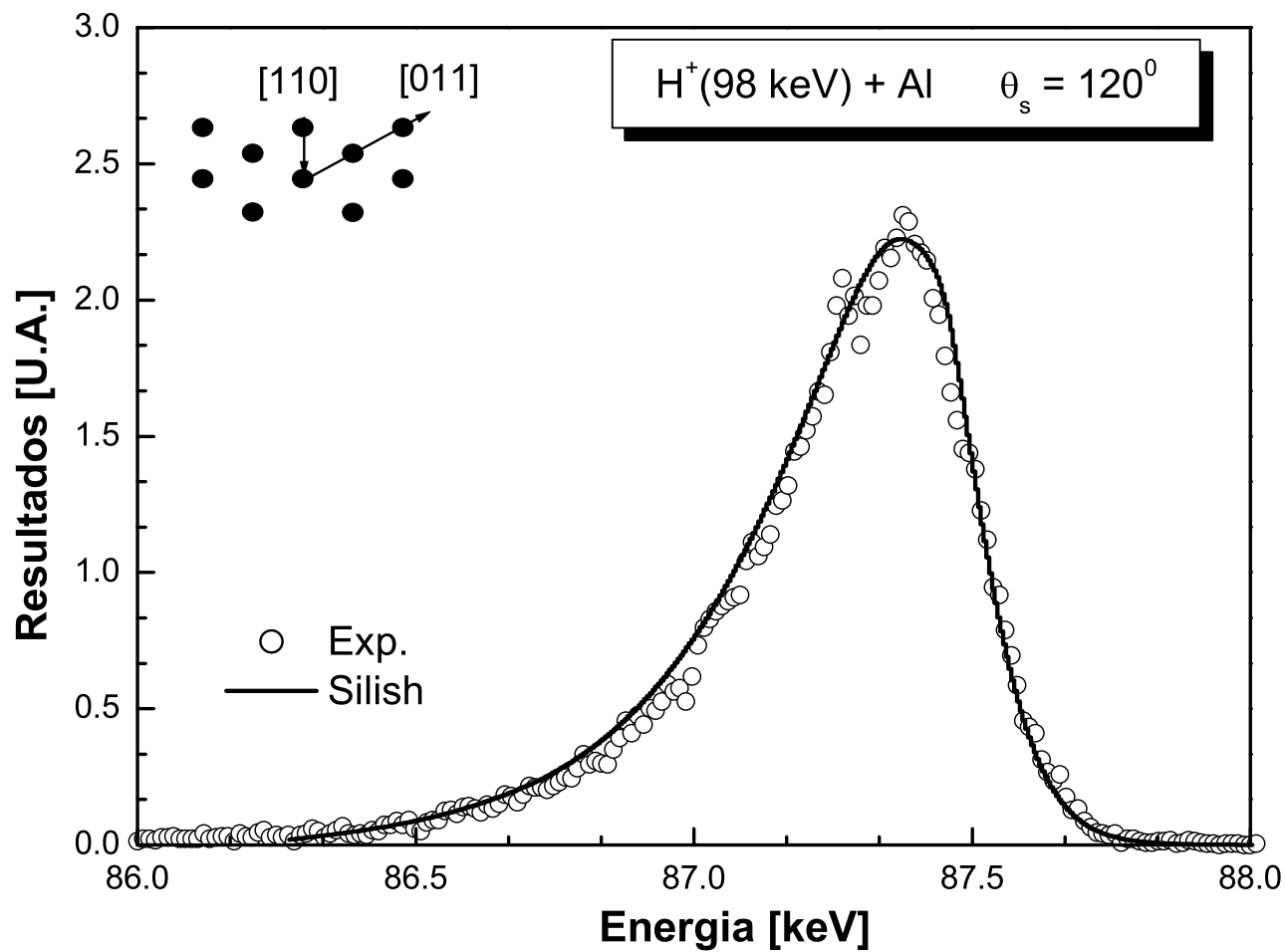


Fig. 6.7: Gráfico resultante da simulação computacional do experimento de MEIS realizado para o ângulo de espalhamento de 120° .

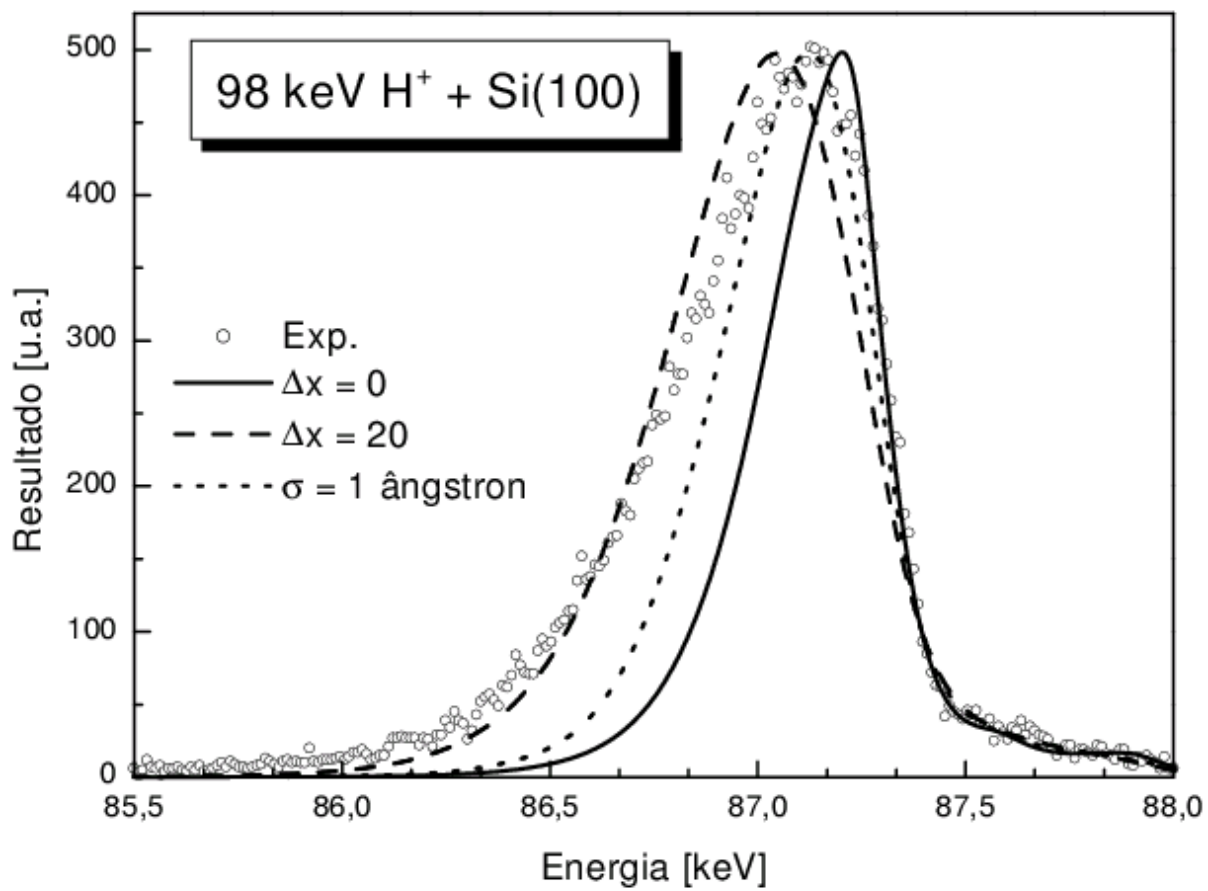


Fig. 6.8: Resultados da simulação do pico de superfície para Si(100).

ao retroespalhamento ocorrido nos dois isótopos menos abundantes ficaram bem definidos.

Para simular o efeito de aumento na contribuição de íons com grande perda de energia foi simulada uma camada amorfa acima da superfície. A curva representada pela linha tracejada representa o melhor ajuste da espessura desta camada amorfa em relação aos dados experimentais. Esta curva apresenta melhor concordância com a região de maior perda de energia. Contudo, a região de máximo do pico de superfície tende a deslocar-se, provocando novo desajuste entre o espectro simulado e experimental.

A fim de simular a camada amorfa, foi realizada uma outra simulação com um cristal de Si(100) com a estrutura ideal, com a modificação de que todas as primeiras 20 camadas atômicas ($\sim 30 \text{ \AA}$) tivessem a amplitude média da vibração térmica igual à 1 \AA . O resultado é a linha pontilhada. A região de máximo do pico de superfície coincide razoavelmente bem porém a região correspondente a grandes perdas de energia apresenta discordância novamente.

A principal conclusão extraída da análise do Si(100) é a demonstração da necessidade do melhor conhecimento possível sobre a estrutura da amostra, para uma melhor simulação do pico de superfície. A grande sensibilidade obtida pela técnica de MEIS em condições de sombreamento e bloqueio e o pequeno número de interações entre íon e átomos do material nesta geometria fazem com que pequenas mudanças estruturais resultem em efeitos apreciáveis na posição e forma do pico de superfície.

A principal conclusão que pode-se tirar destes resultados é o fato de que apesar dos cálculos por canais acoplados serem o *estado da arte* em termos de tratamento da perda de energia e do *Silish* conseguir calcular as trajetórias corretamente, é necessário um conhecimento razoavelmente bom de todas as características estruturais da superfície do material estudado a fim de se obter uma melhor simulação do pico de superfície.

6.6 Processos responsáveis pela forma do pico de superfície

A formação do pico de superfície, embora observada desde o início da utilização da técnica de canalização, nunca foi completamente explicada. De início, imaginou-se que a estrutura do pico de superfície estivesse somente associada com a desordem na estrutura cristalina das primeiras camadas atômicas e com a maior mobilidade que os átomos destas camadas apresentam, em relação ao restante do material. Certamente estes dois fatores juntos conseguem explicar porque, mesmo na condição de canalização, existem retroespalhamentos na superfície. Porém, a partir deles não é possível se determinar a **forma** final do pico de superfície.

Segue uma pequena discussão dos fatores investigados no presente estudo e seu peso na simulação da forma final do pico de superfície. Excetuando-se os casos em que for mencionado o contrário, os gráficos seguintes referem-se à geometria de $\theta_s = 60^\circ$, para Al. As informações referentes a esta geometria podem ser facilmente estendidas a qualquer outra.

6.6.1 Fator cinemático

O fator cinemático, conforme o capítulo 3, está relacionado com a perda de energia elástica entre íon e átomo, no momento do retroespalhamento. Esta é a contribuição mais expressiva para a perda de energia do íon, durante todo o seu trajeto no interior da amostra. Porém é pouco relevante para a forma do pico de superfície.

A diferença no fator cinemático é o principal motivo pelo qual a posição dos picos referentes às três geometrias estudadas estarem em posições muito diferentes no espectro de íon coletados (figura 6.9). Pode-se ver isto facilmente utilizando-se como exemplo $\theta_s = 60^\circ$. Mesmo para os íons coletados que mais interagiram com o material (aqueles que perderam mais energia, $\sim 6,8$ keV), a perda de energia devido à colisão de retroespalhamento corresponde à, aproximadamente,

98,5% da perda de energia total.

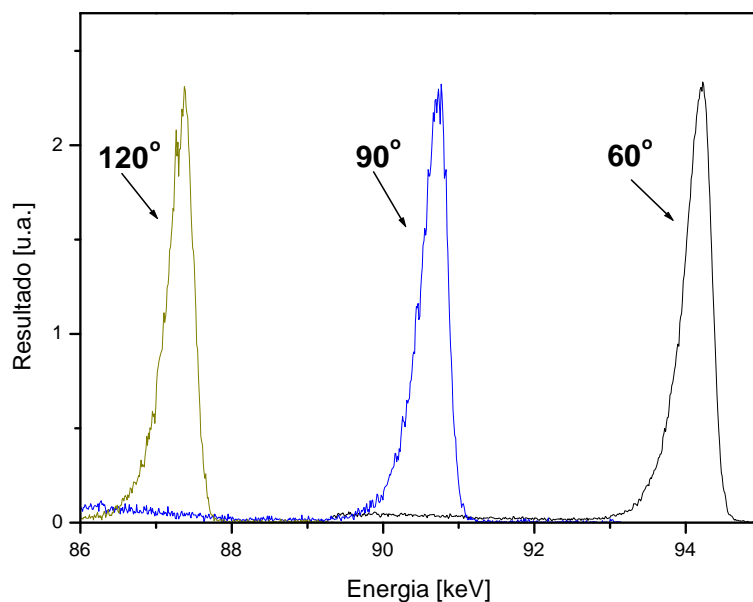


Fig. 6.9: Gráficos do pico de superfície resultante da análise nas três geometrias estudadas. As diferentes posições dos picos são devidas aos diferentes valores de K para cada θ_s .

6.6.2 Conexão das trajetórias iônicas

Conforme foi explicado no capítulo 4, o programa *Silish* simula separadamente as trajetórias de entrada e saída de íons no cristal estudado. A união de uma trajetória qualquer de entrada com uma de saída obedece ao critério definido na equação 4.12.

A figura (6.10) compara o resultado final da simulação do pico de superfície com o resultado da simulação no qual a união das trajetórias não obedeceu ao critério de junção (todas as trajetórias de entrada se conectaram a todas as trajetórias de saída). Pode-se notar que a influência da conexão

pequena, apenas deslocando o ponto de máximo do pico de superfície e diminuindo a contribuição para as grandes perdas de energias.

6.6.3 Variação do ângulo de espalhamento

Em uma análise por MEIS, todos os íons detectados incidem na direção \vec{e}_1 e são coletados na direção \vec{e}_2 . É importante ressaltar, entretanto, que nem todos os espalhamentos terão ângulo de espalhamento iguais.

No caso da entrada no cristal, por exemplo. Para que ocorra um evento de espalhamento no átomo i , o íon deve sofrer colisões com pequeno ângulo de desvio nos átomos anteriores $1, \dots, (i - 1)$. Assim, a maioria dos fenômenos de retroespalhamento não se dará exatamente na direção de incidência \vec{e}_1 , mas sim em uma direção próxima a esta. Tendo em vista que cada íon coletado emergiu da amostra na direção do detector, a pequena mudança na direção de entrada do íon promove uma pequena mudança na direção de espalhamento (figura 6.11).

Desta forma, pode-se ver que os ângulos de espalhamento para todos os íons detectados terão uma certa distribuição ao redor do ângulo formado entre \vec{e}_1 e \vec{e}_2 (figuras 6.12, 6.13 e 6.14). Esta distribuição conduz à diferentes valores de fator cinemático, que têm o efeito final de contribuir para o alargamento do pico de superfície

Utilizando novamente $\theta_s = 60^\circ$ como exemplo, pode-se notar pelo gráfico (6.12) que ocorre um número apreciável de espalhamentos na faixa de $\theta_s \sim 59^\circ$ até $\theta_s \sim 61^\circ$. A diferença no fator cinemático relacionada com esta faixa de ângulos conduz à diferença de ~ 210 eV na perda de energia da colisão de retroespalhamento, embora a maioria dos espalhamentos ocorra mesmo em ângulos próximos a 60° . Também fica claro pela figura que, a partir da segunda camada atômica, a tendência é que os espalhamentos ocorram em um ângulo ligeiramente maior do que 60° . Isto ocorre por causa da relaxação nas primeiras camadas atômicas. Também é notório pela figura

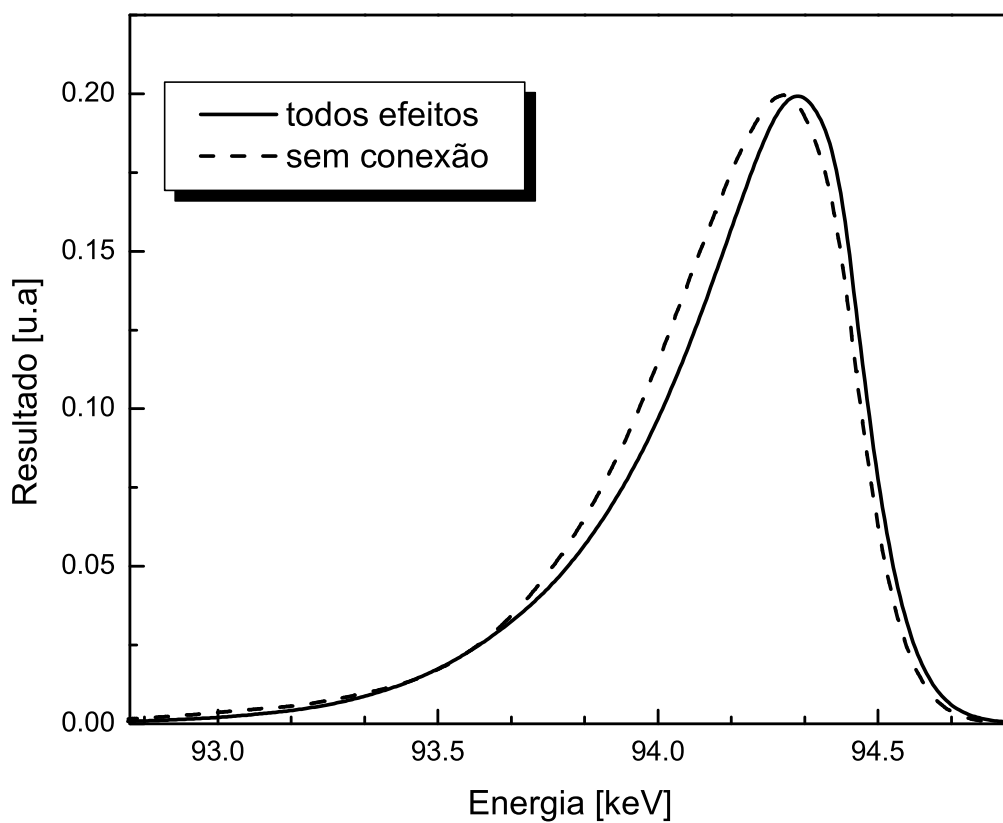


Fig. 6.10: Resultado da simulação do pico de superfície sem conexão entre as trajetórias de entrada e saída. O resultado para o melhor ajuste é mostrado para comparação.

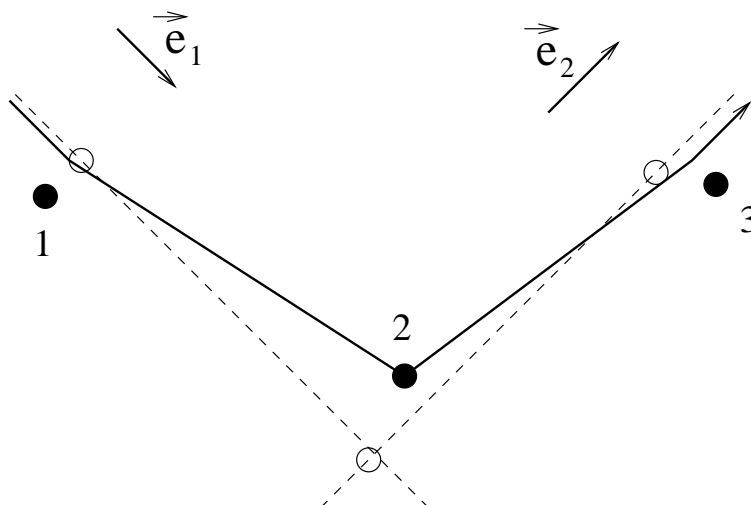


Fig. 6.11: Representação da entrada e saída de um íon coletado na região do pico de superfície. Neste caso, o retroespalhamento ocorreu na segunda camada atômica. Os círculos abertos representam a posição de equilíbrio dos átomos, enquanto os círculos cheios representam a posição instantânea. Pode-se ver que o ângulo de espalhamento na colisão de retroespalhamento é ligeiramente diferente do ângulo entre os vetores \vec{e}_1 e \vec{e}_2 .

o fato de que à medida que as camadas se tornam mais profundas, a distribuição de ângulos de espalhamento se torna mais larga, envolvendo mais ângulos. Porém, este efeito é atenuado pelo fato de que a contribuição das camadas internas diminui consideravelmente, por causa do efeito de sombreamento.

Para investigar a relevância da variação do ângulo de espalhamento sobre o espectro final foi feita uma nova simulação, onde todos os valores de θ_s foram arbitrariamente definidos como 60° . O resultado pode ser encontrado na figura (6.15). Como pode ser facilmente visto na figura, a variação do ângulo de espalhamento não modifica significativamente o espectro.

Além de K , a seção de choque de espalhamento também é dependente do ângulo de espalhamento. A fim de estudar a influência da dispersão dos ângulos de espalhamento na simulação do

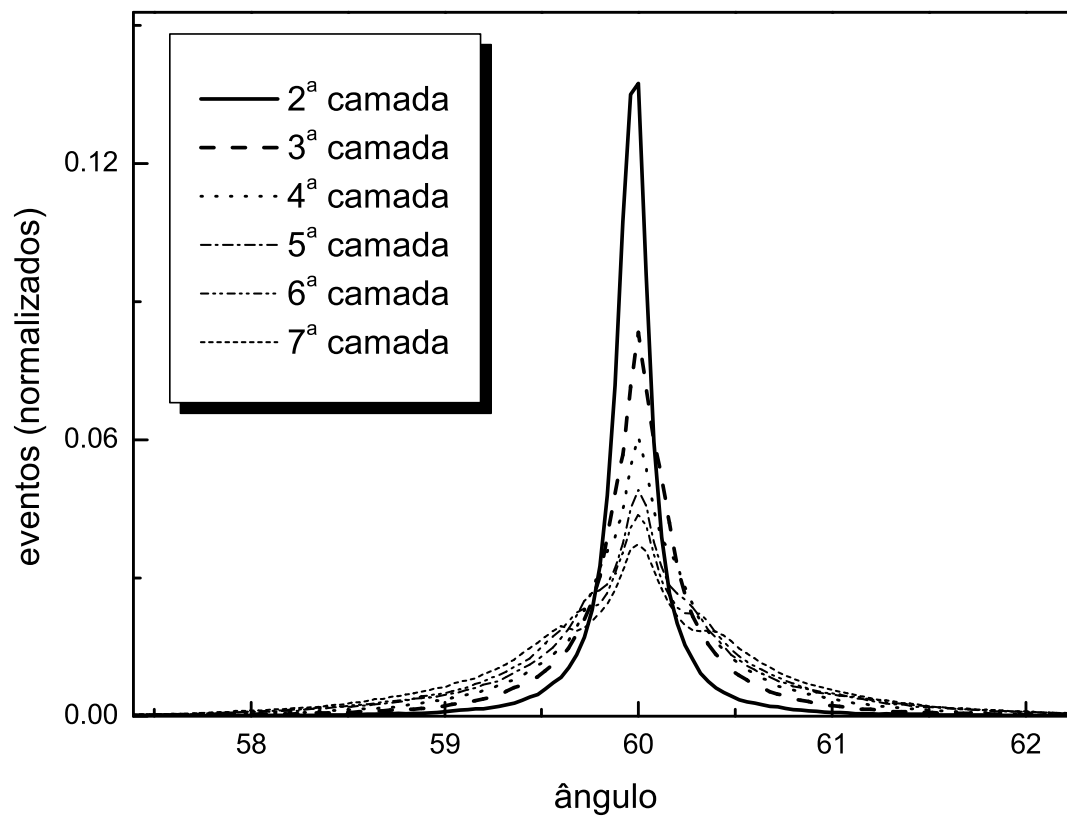


Fig. 6.12: Distribuição dos ângulos de espalhamento na simulação do pico de superfície para $\theta_s = 60^\circ$.

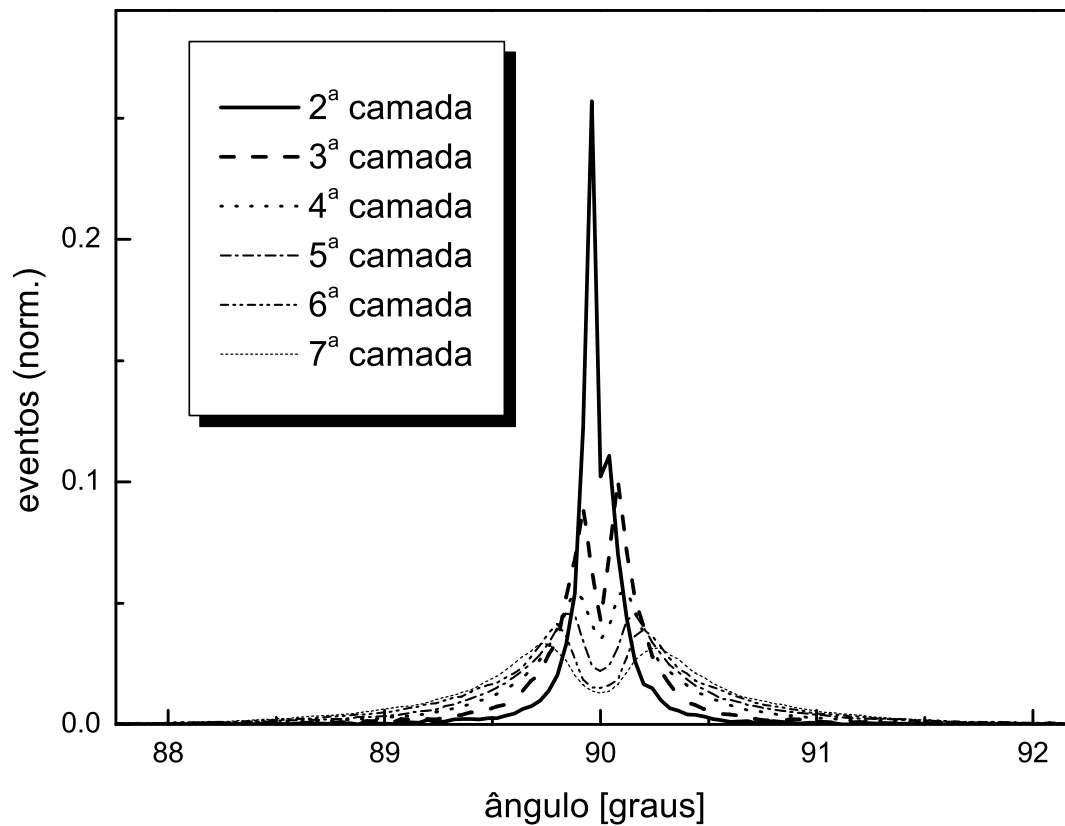


Fig. 6.13: Distribuição dos ângulos de espalhamento na simulação do pico de superfície para $\theta_s = 90^\circ$.

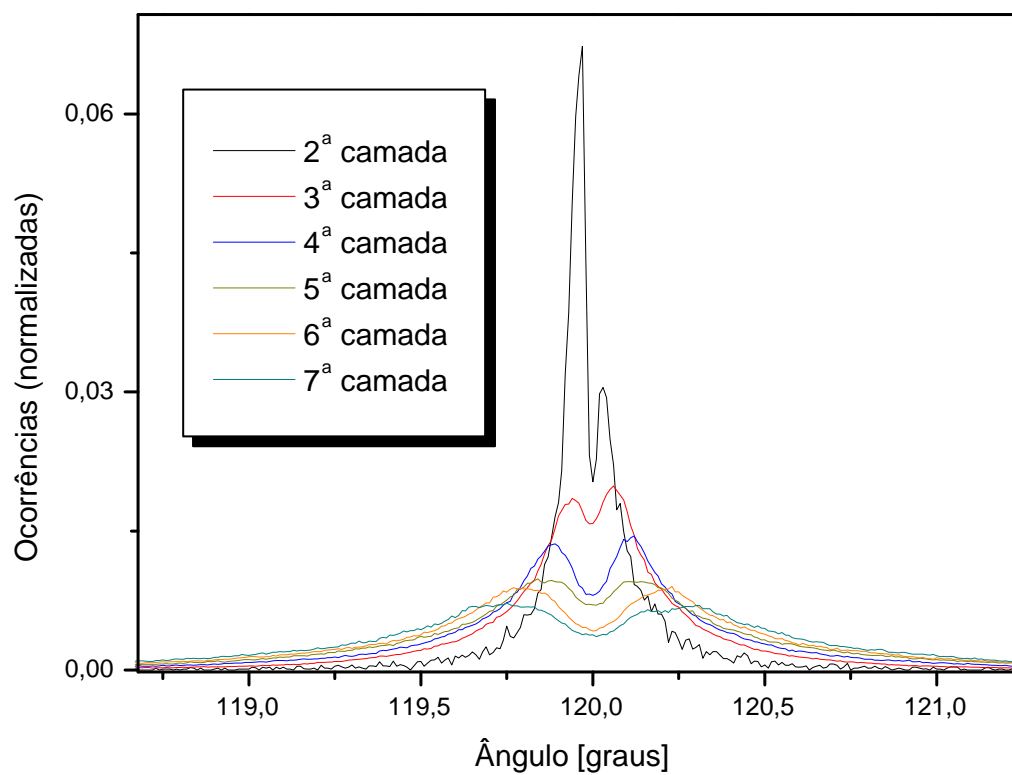


Fig. 6.14: Distribuição dos ângulos de espalhamento na simulação do pico de superfície para $\theta_s = 120^\circ$.

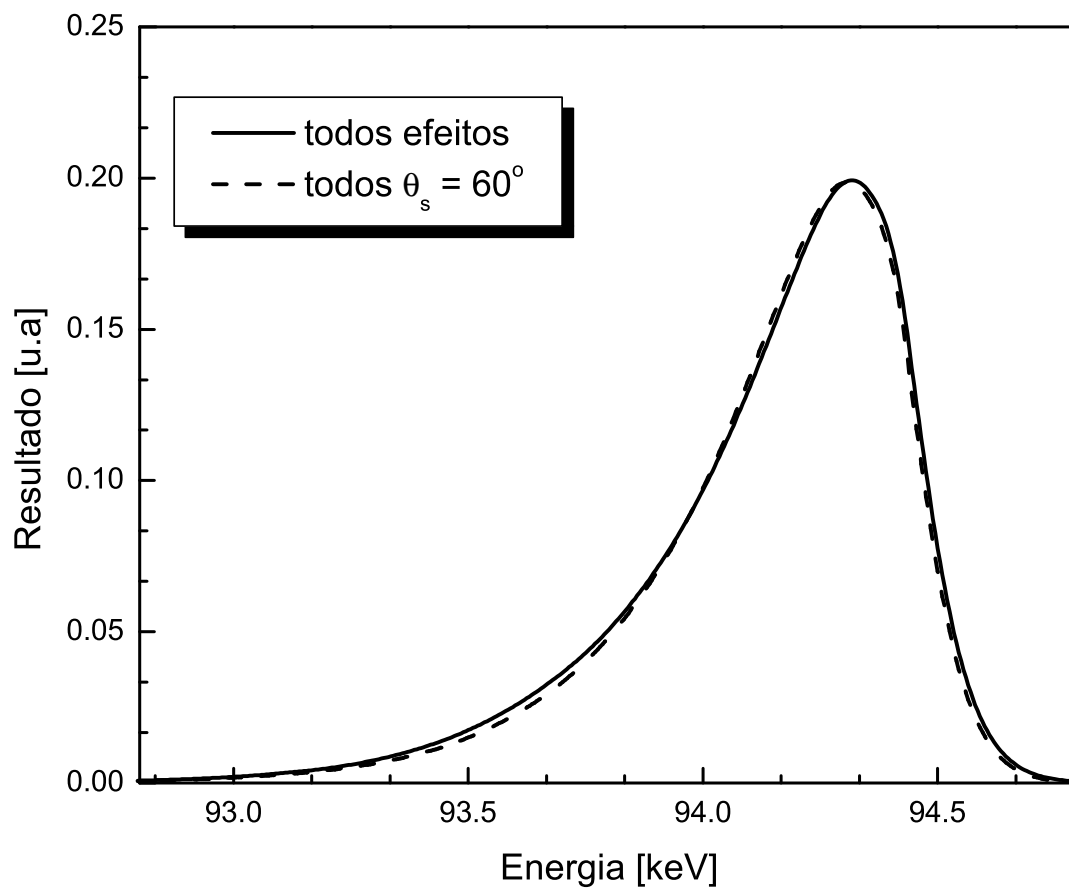


Fig. 6.15: Comparação entre duas simulações do pico de superfície, considerando-se a variação no ângulo de espalhamento (linha cheia) e definindo todos os valores de $\theta_s = 60^\circ$.

pico de superfície, foi utilizada a seção de choque de espalhamento de Rutherford [58]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 E \sin^2(\theta_s/2)} \right]^2.$$

Conforme o gráfico (6.20) este fator também não é importante a forma do pico de superfície, pois quando levado em consideração na simulação não conduz a diferenças apreciáveis. O motivo disto está no fato do valor da seção de choque de espalhamento não mudar sensivelmente no intervalo de dispersão angular (59° até 61°), tendo uma variação máxima de 12% (figura 6.16). Contudo, como a maioria dos espalhamentos se dá em uma região angular muito pequena, este efeito se torna igualmente pequeno.

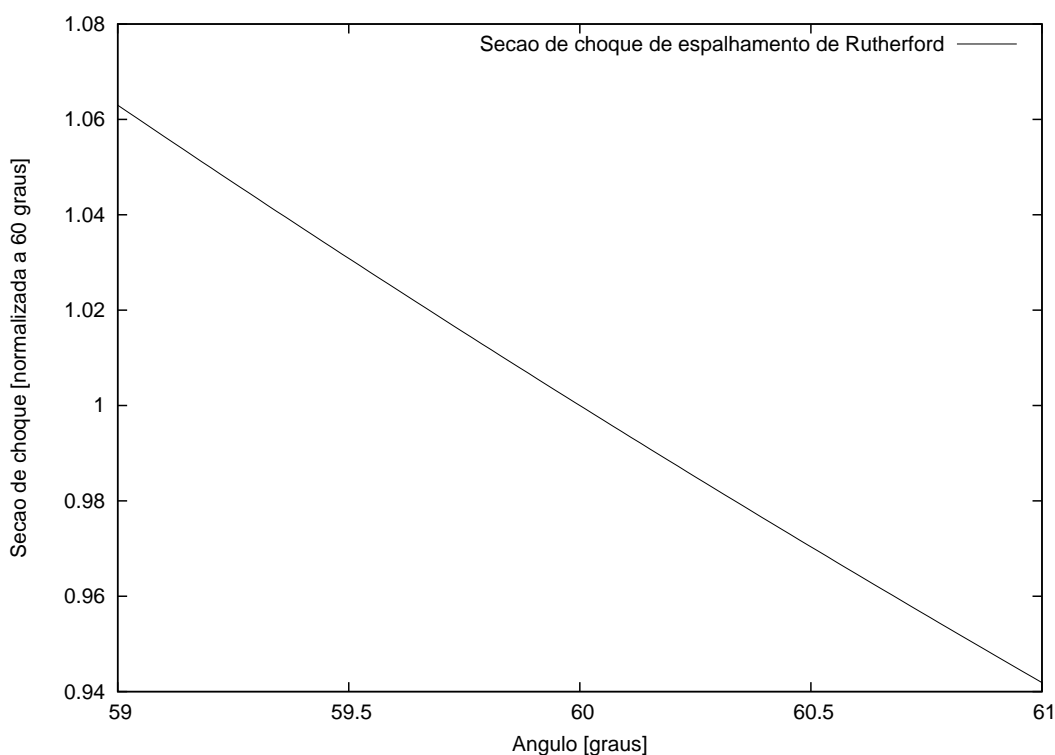


Fig. 6.16: Variação da seção de choque de espalhamento de Rutherford, normalizada ao valor de 60° .

6.6.4 Contribuição eletrônica

A figura (6.17) mostra um gráfico da probabilidade de perda de energia de um íon de H^+ , a 98 keV, ao colidir com alvos atômicos de alumínio, com $b = 0$. O pico elástico (localizado em $\Delta E = 0$) é representado aqui por uma distribuição gaussiana com desvio padrão muito pequeno (10 eV), a fim de se manter a normalização e evitar o uso de uma delta de Dirac. Em contraste com outras aproximações baseadas em teoria de perturbação, todos os resultados do método de canais acoplados são unitários (para um elétron ativo, as probabilidades de ocupação quando somadas resultam na unidade).

A principal característica da distribuição de perda de energia mostrada na figura (6.17) é a contribuição significativa da camada L, para grandes transferências de energia (a energia de ionização desta camada é ~ 100 eV). A contribuição dos elétrons da camada de valência para a formação do pico de superfície é de pouca importância porque, além do número de colisões ser pequeno por causa do sombreamento, a perda de energia correspondente (≤ 10 eV) é muito menor do que a resolução experimental (~ 180 eV).

A ionização da camada K, para átomos de alumínio, praticamente não ocorre para prótons incidentes com energia menor do que 1 MeV.

6.6.5 Camadas internas

Pode-se notar pela figura (6.17) que a perda de energia eletrônica, para o átomo de Al, está fortemente relacionada com a perda de energia na camada L. Para comprovar este efeito, foi feita uma simulação do pico de superfície com o programa *Silish* considerando apenas a perda de energia da camada M (valência).

Analisando-se a figura (6.18) pode-se notar que o pico de superfície nestas condições, levando-se em conta somente a perda de energia na camada de valência, é muito semelhante ao pico de superfície simulado sem nenhuma perda de energia.

Deste resultado podemos tirar duas conclusões importantes. Primeiro, a perda de energia na

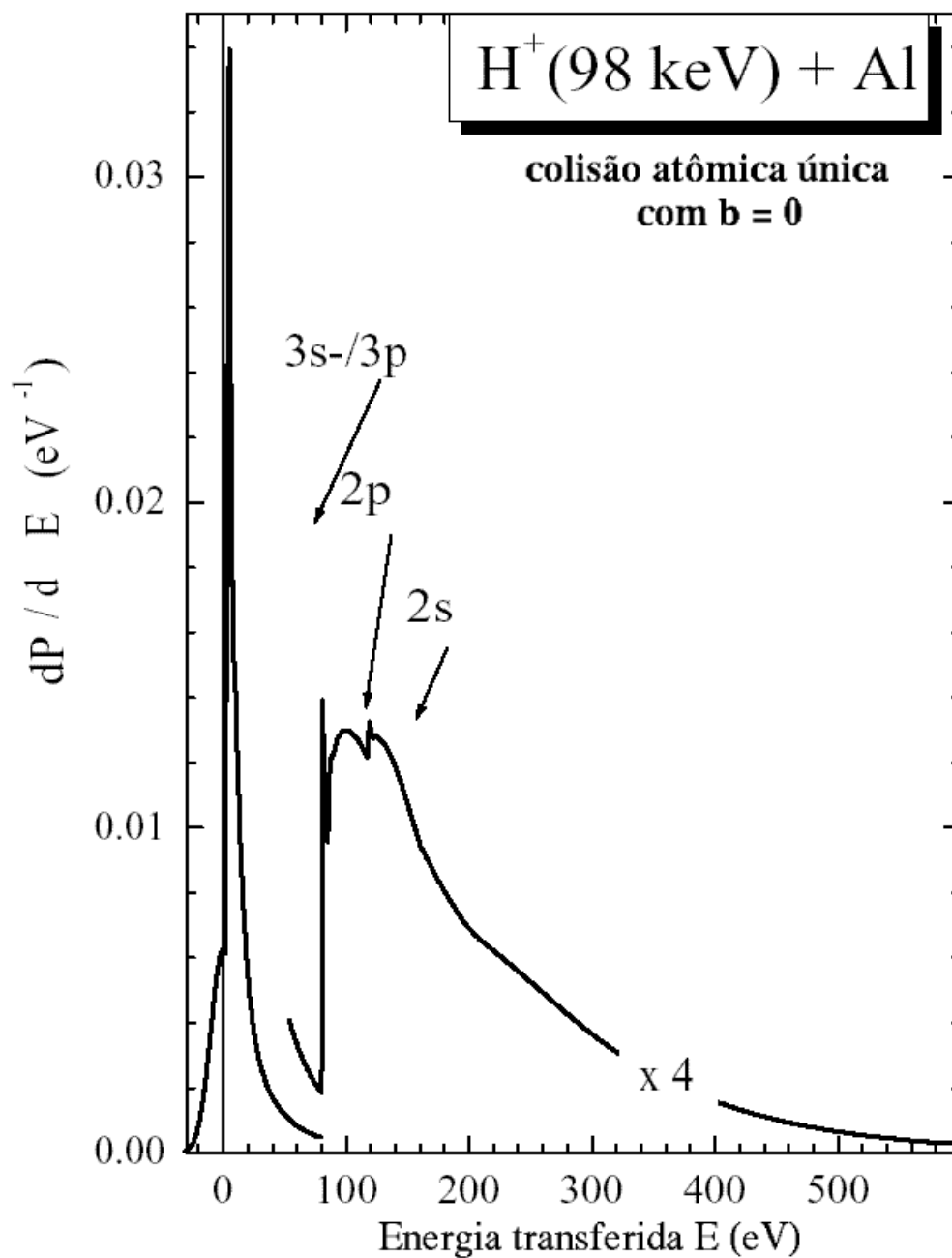


Fig. 6.17: Transferência de energia em uma colisão única para H^+ de 98 keV em um átomo de Al, para o parâmetro de impacto $b = 0$. São mostradas em destaque as contribuições referentes a cada subcamada atômica.

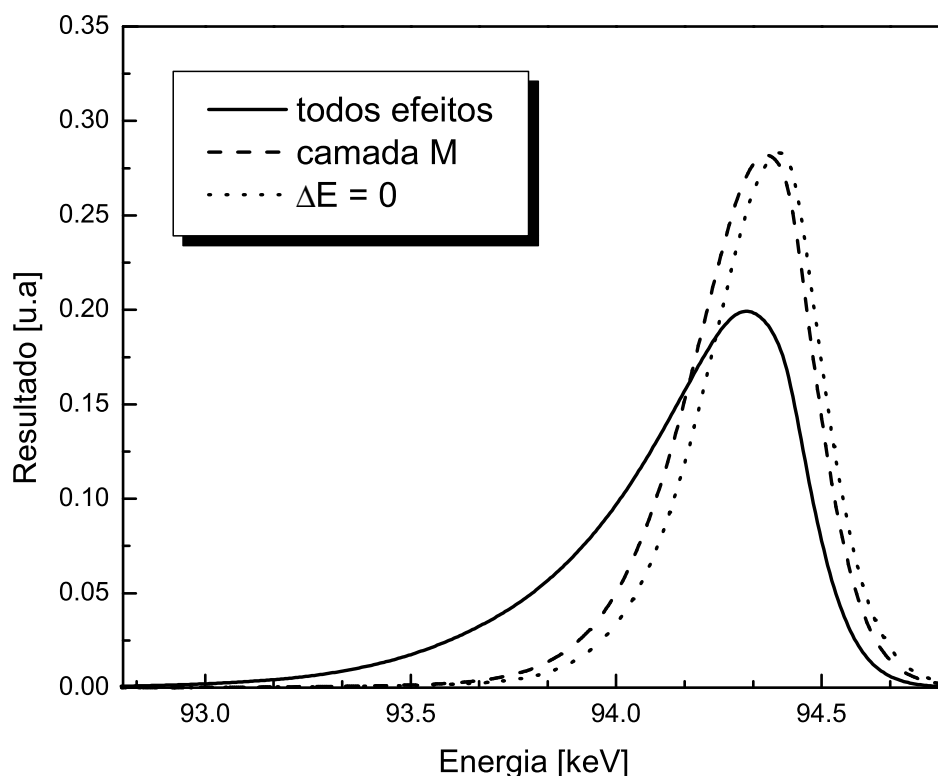


Fig. 6.18: Comparação entre os picos de superfície simulados levando-se em conta a perda de energia eletrônica somente da camada M. Também é mostrado na figura o resultado da simulação sem perda de energia eletrônica.

camada de valência é muito pequena. Isto é fácil de explicar ao lembrarmos que os elétrons desta camada são os que apresentam a menor energia de ionização. Embora sejam facilmente excitados ou ejetados do átomo, a perda de energia relacionada com estes eventos é tão pequena, em comparação com os outros elétrons e em relação à resolução experimental, que não influenciam de maneira decisiva a forma final do pico de superfície. A segunda, e mais importante, conclusão: toda a física relacionada com a perda de energia eletrônica está relacionada com a camada L, já que a excitação da camada K não é possível com H^+ de 98 keV. Portanto, embora uma análise por MEIS seja um experimento de estado sólido, macroscópico, nos possibilita visualizar informações

sobre a estrutura do átomo, em nível atômico.

6.6.6 Primeiros vizinhos

Para estudar a influência da perda de energia eletrônica de colisões distantes foram feitas algumas simulações com diferentes valores de b_{\min} .

O gráfico (6.19) compara o resultado da simulação para os seguintes valores de b_{\min} : 1, 2 e 4 Å.

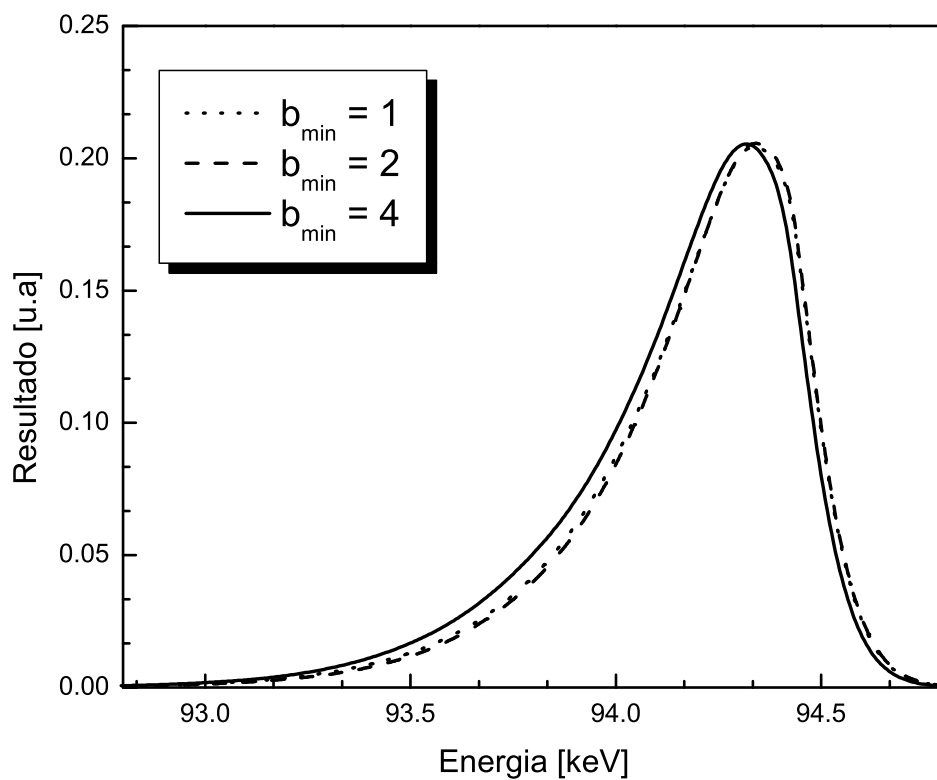


Fig. 6.19: Comparação entre o pico de superfície simulado para três valores diferentes de b_{\min} .

Pode-se notar que os picos simulados, referentes à $b_{\min} = 1$ e 2 Å, são praticamente iguais. O

outro pico, além de ser deslocado para a esquerda (representando maior perda de energia), é mais largo.

Este efeito pode ser explicado ao se lembrar que, para um cristal de alumínio, a distância interatômica média é de aproximadamente 2,5 Å. Portanto, os primeiros vizinhos somente serão incluídos na perda de energia quando considerarmos valores de b_{\min} maiores do que a distância interatômica média.

6.6.7 Frações de carga

Conforme explicado anteriormente, a fração de cargas neutralizadas durante a análise de MEIS foi $\eta = 11\%$. Para estudar a influência da fração de cargas neutras sobre a forma final do pico de superfície, modifiquei-se o programa *Silish* de tal forma que o valor de η fosse um dos parâmetros iniciais do programa.

Durante a simulação, após cada colisão com um átomo do cristal, uma rotina determina a carga do projétil, conforme o valor de η . No caso estudado, se o projétil for, antes de determinada colisão H^+ , ele possui probabilidade de 11% de se tornar H^0 . Se o projétil for H^0 , possui probabilidade de 89% de tornar-se H^+ . Como a perda de energia eletrônica de H^0 e H^+ é diferente (a perda de energia do H^0 é, em média, cerca de 10% menor) seria de se esperar alguma influência da fração de cargas neutralizadas sobre o espectro final. Contudo, conforme a figura (6.20), a influência deste fator é praticamente nula.

6.6.8 Efeitos de menor ordem

Efeitos originados por efeito Doppler, largura de banda e tempo de vida dos estados eletrônicos não foram considerados explicitamente, uma vez que a sua contribuição para a perda de energia total é menor do que 10 eV.

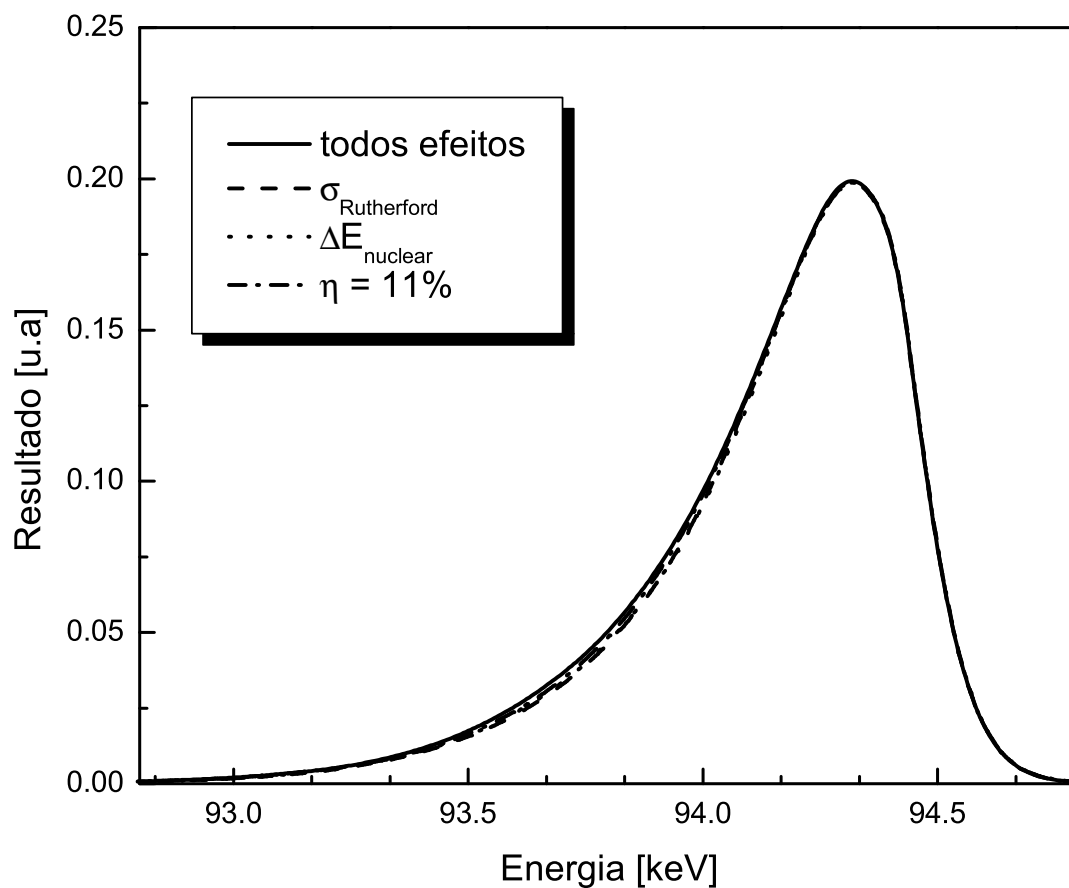


Fig. 6.20: Comparação entre o pico de superfície utilizado na figura (6.5) na presença dos seguintes efeitos: (a) $\Delta E_{\text{nuclear}}$, (b) seção de choque de Rutherford, (c) fração de cargas neutralizadas, (d) todos estes efeitos juntos.

6.7 Comparação com outros modelos

Esta seção tem a finalidade de ressaltar as diferenças e vantagens entre os resultados obtidos através do *Silish*, em comparação com outros modelos para a formação do pico de superfície.

6.7.1 Modelo estocástico

No modelo estocástico [27] a perda de energia por um projétil, após um pequeno número de colisões, é dado por uma série de convoluções da distribuição de perda de energia para cada colisão única. O gráfico (6.21) mostra o pico de superfície resultante deste modelo, em comparação com os mesmos resultados para Al, utilizados neste trabalho.

A linha pontilhada é correspondente ao modelo estocástico, no qual o parâmetro de impacto de todas as colisões é definido como nulo. Fica claro que, neste caso, a perda de energia eletrônica é muito maior do que em uma experiência real. Quando se adiciona a variação de b e a vibração térmica dos átomos é obtido um resultado melhor, onde a contribuição de grandes perdas de energias diminui. A figura (6.21) mostra que o modelo estocástico, quando leva em consideração também a relaxação da superfície, obtém um pico de superfície que é praticamente o mesmo que resulta da simulação pelo *Silish*.

6.7.2 Perda de energia de primeira ordem

Os cálculos por canais acoplados levam em consideração todas as possíveis transições eletrônicas entre um estado inicial e outro final (em todas as ordens). Este é um dos motivos pelos quais o método necessita de muito tempo computacional para poder ser efetuado. Contudo, uma simplificação deste modelo é considerar apenas transições de primeira ordem, ou seja, transições

diretas entre o estado inicial e o final. A figura (6.22) mostra o resultado de uma simulação feita pelo *Silish*, onde foi utilizada a aproximação de primeira ordem para a perda de energia eletrônica, em comparação com o resultado de canais acoplados. Pode-se ver pela figura que o resultado por primeira ordem de transição conduz a uma maior contribuição para grandes perdas de energia por parte do íon.

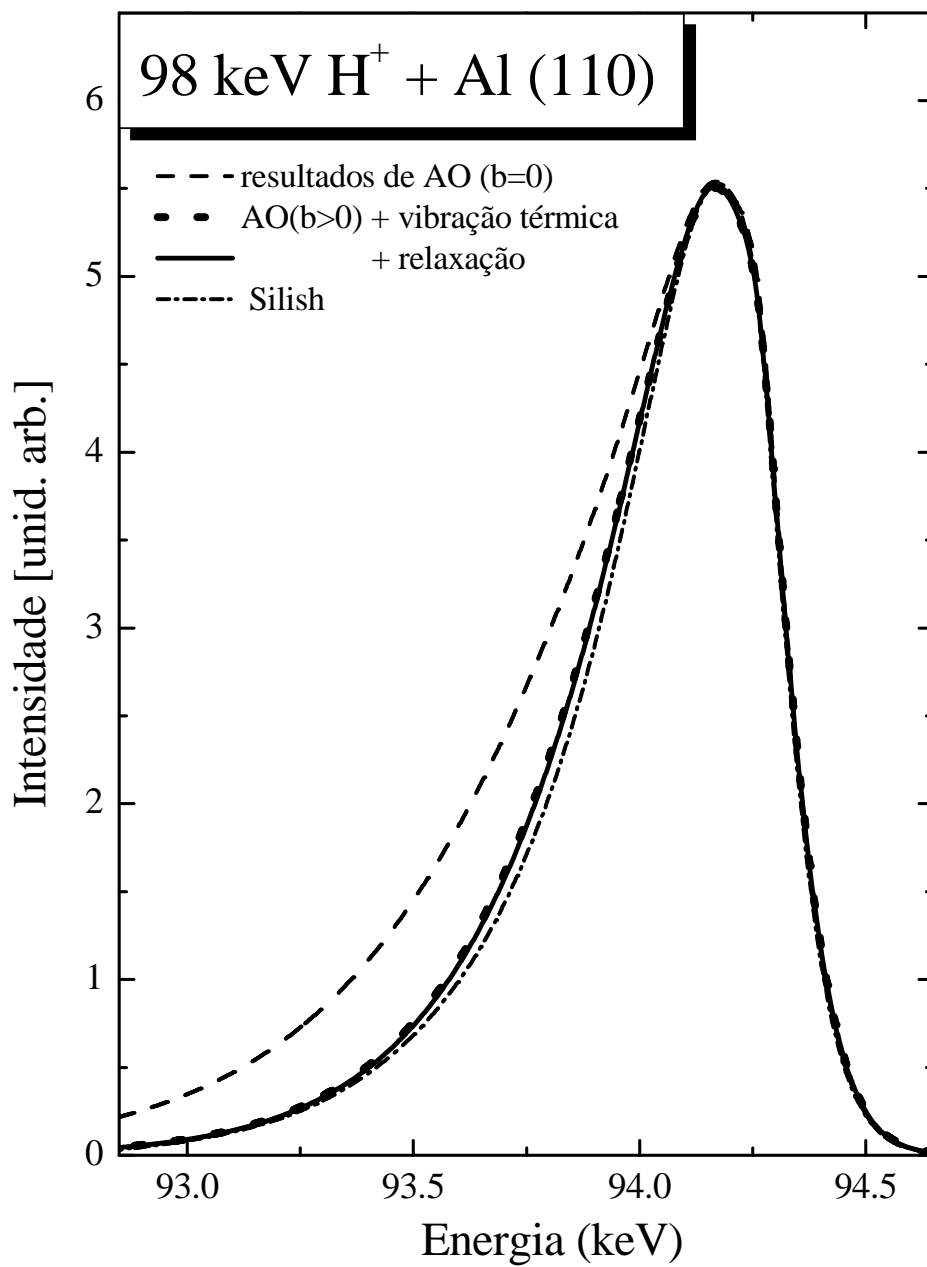


Fig. 6.21: Resultados do modelo estocástico.

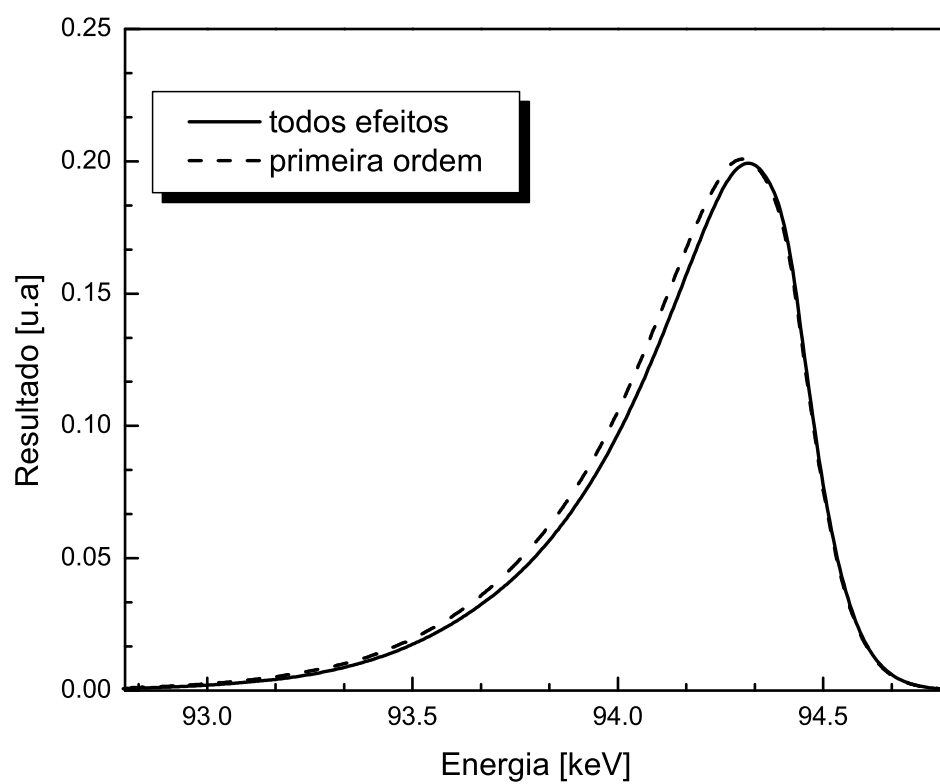


Fig. 6.22: Resultados da aproximação de transições de primeira ordem.

Capítulo 7

Conclusões

No presente trabalho foi realizado um estudo detalhado da estrutura do pico de superfície resultante da incidência de H^+ em Al(110) e Si(100). As medidas foram feitas através da incidência e detecção dos íons em direções principais de simetria, condições de dupla-geometria, a fim de limitar a região “visível” da amostra apenas para as primeiras camadas atômicas. Foi criado, então, um programa computacional (*Silish*) capaz de gerar as trajetórias iônicas e determinar a história de colisões com cada átomo do material. A novidade deste programa em relação aos outros existentes, é o tratamento inédito da perda de energia eletrônica. Para este fim foram utilizados cálculos *ab initio*, através da aproximação de canais acoplados (AO). Os resultados de AO representam o *estado da arte* no tratamento de ionização/excitação atômicas. A partir da simulação das trajetórias iônicas e dos resultados de AO, fomos capazes de simular o pico de superfície para Al(110) em três geometrias diferentes, encontrando uma boa concordância entre os resultados. Além disso, foi simulado o pico de superfície de Si(100). As discrepâncias entre os resultados da simulação e os dados experimentais neste caso se devem ao fato desta superfície não ter sido perfeitamente caracterizada estruturalmente quanto foi o alumínio, ressaltando a importância

Adicionalmente, foi realizado um estudo sistemático sobre os fatores que influenciam a forma final do pico de superfície. O primeiro fator estudado foi o fator cinemático. Além de ser responsável pela diferente posição do pico de superfície, ele está atrelado a um outro fator estudado: a

variação do ângulo de espalhamento. Por causa da incidência dos íons em direção canalizada, a maioria dos espalhamentos que ocorrem não se dá no ângulo formado entre feixe e detector, mas sim em um ângulo próximo. Isto, aliado ao fato da superfície de Al(110) apresentar relaxação, provocam um pequeno alargamento na distribuição de ângulos de espalhamento (cerca de 2°) e deslocam o valor mais provável do ângulo de espalhamento para outros valores. Por causa da dependência que o fator cinemático apresenta em relação ao ângulo de espalhamento, surge um pequeno alargamento no pico de superfície.

Outro fator estudado, e que representa o diferencial deste trabalho, foi a perda de energia eletrônica. Ainda por causa da incidência em direção canalizada, os íons que são retroespalhados em camadas profundas são obrigados passarem muito próximos dos átomos anteriores. A interação com as camadas mais internas dos átomos faz com que a perda de energia eletrônica se torne relativamente expressiva. Foi observado que a grande perda de energia proveniente da excitação/ionização dos elétrons das camadas internas (camada L) é responsável pela assimetria na forma do pico de superfície. De fato, a perda de energia eletrônica mostrou-se o fator mais importante e influente na determinação final da forma do pico de superfície. É notório o fato de que os métodos apropriados para o entendimento da forma do pico de superfície sob condições de sombreamento/bloqueio sejam aqueles utilizados no campo da física atômica.

Foram, ainda, estudados outros fatores, mas que não mostraram influência significativa sobre o espectro final. A contribuição referente à perda de energia nuclear é diminuída devido ao fato da incidência dos íons em direção canalizada selecionarem, para camadas profundas, somente colisões nos átomos da superfície, com ângulo de espalhamento muito pequenos (e, portanto, pouca perda de energia nuclear). Colisões nos átomos da superfície com grande ângulo de espalhamento fazem com que o íon se distancie dos átomos mais profundos e portanto tais trajetórias, que terminem em um evento de retroespalhamento, são mais raras de ocorrer. A importância dos primeiros vizinhos também é pequena, devido ao fato das distâncias interatômicas serem maiores do que o raio da esfera eletrônica dos átomos de Al. Assim, as colisões distantes excitam/ionizam somente

elétrons de valência, ocasionando pouca perda de energia eletrônica. Seção de choque de espalhamento de Rutherford e fração de cargas ionizadas também, quando levadas em conta, modificam insignificamente a forma do pico de superfície.

O objetivo final deste trabalho é estabelecer os processos e passos básicos necessários para a obtenção clara e inequívoca da resolução de monocamada para análises de materiais de estado sólido baseadas no espectro de perda de energia medido. Entretanto, mesmo utilizando-se os mais precisos métodos atualmente conhecidos para o cálculo da perda de energia (através do método de canais acoplados), e a estatística apropriada para a simulação das trajetórias, pequenos mas significativos desenhos entre os dados experimentais e a simulação são observados. Estes desvios são atribuídos à quebra do modelo de elétron independente. Desta forma, medidas da perda de energia sob condições de sombreamento/bloqueio podem servir para aumentar nosso entendimento de sistemas eletrônicos dinamicamente correlacionados.

A fim de entender melhor o efeito da quebra do modelo de elétron independente, a continuação deste trabalho consiste em estudar o sistema formado por adsorção de K na superfície de Al(111). A adsorção de metais alcalinos representa papel importante no desenvolvimento de teorias de adsorção, assim como em catálise heterogênea. O referido sistema já foi analisado por LEED em duas temperaturas diferentes (90 e 300K) [66] e mostrou uma interessante configuração estrutural. Em temperatura ambiente a superfície é constituída por uma liga e em baixas temperaturas cada átomo de K encontra-se exatamente posicionado sobre um átomo de Al. Este sistema mostra-se muito atrativo para ser usado por MEIS não apenas por causa do problema estrutural mas também porque proporciona condições únicas para a medida da distribuição de perda de energia de colisões únicas com parâmetro de impacto próximo a zero.

Apêndice A

Tipos de superfície

Os átomos na camada mais externa de um cristal não ocupam as mesmas posições que os átomos que estão no seu interior. Quando uma superfície se forma, a interação entre os átomos nas camadas mais externas são modificadas devido à falta de átomos vizinhos de um lado. A fim de obter estabilidade física e eletrônica os átomos da superfície são, normalmente, rearranjados de forma que possam minimizar a energia livre da superfície e o número de ligações químicas pendentes. [19]

Este rearranjo pode tomar a forma de simples compressão ou, mais comum, expansão dos planos atômicos paralelos à superfície. Este efeito, chamado de relaxação, é mostrado na figura (A.1). Ele não afeta a periodicidade lateral do cristal.

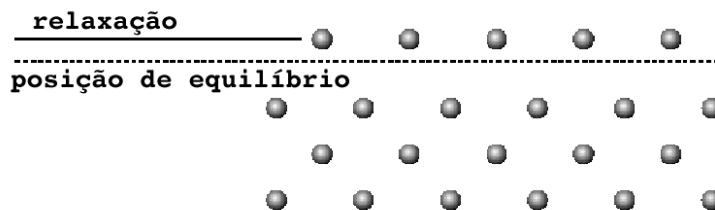


Fig. A.1: Relaxação superficial [19]

A reconstrução é, geralmente, um processo mais complexo onde os átomos da superfície não

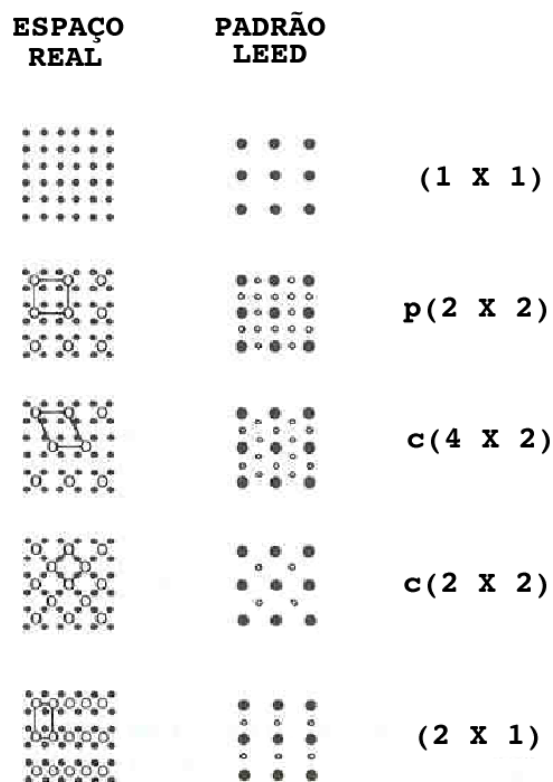


Fig. A.2: Camadas mais externas na superfície (100) de um cristal cúbico e os padrões de LEED associados no espaço recíproco. A notação dos diversos padrões é indicada na direita. [2]

somente relaxam em relação ao restante do cristal, como também se rearranjam em uma periodicidade diferente, dando origem a outro tipo de célula unitária. Superfícies reconstruídas apresentam simetria translacional reduzida e freqüentemente apresentam ligações químicas diferentes dos átomos do substrato. [19]

Para descrever a simetria translacional da reconstrução, é comum a utilização da notação de Wood [60]. Se a superfície primitiva formada pela terminação do cristal do substrato tiver vetores de base \vec{a} e \vec{b} e, se a superfície reconstruída tiver vetores de base primitivos $m\vec{a}$ e $n\vec{b}$, com m e n reais, então diz-se que a superfície apresenta uma reconstrução $(m \times n)$. Uma reconstrução

centrada, ou $c(m \times n)$, apresenta um ponto de rede adicional no centro da célula $(m \times n)$. A figura (A.3) apresenta um esquema de algumas possíveis reconstruções de superfície.

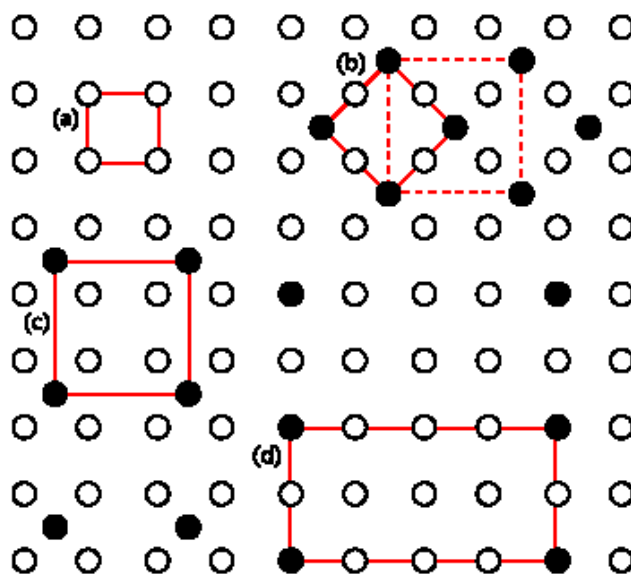


Fig. A.3: Os pontos vazados representam os pontos da rede, como vista de cima.

Usando-se a notação de Wood temos os seguintes exemplos de reconstrução da superfície: a - (1×1) , b - $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$ ou, pontilhado, c - (2×2) , c - (2×2) , d - (4×2) [19]

A.1 Relação entre o tipo de superfície e espectro resultante

Na figura (A.4) são apresentados quatro diferentes estruturas da superfície e seus respectivos espectros de pico de superfície. O espectro pontilhado representa o resultado do espalhamento por um cristal com a superfície ideal, no caso em que a amplitude da vibração térmica σ é menor do que o raio do cone de sombra R_{cs} (caso em que somente a primeira camada atômica é visível ao feixe).

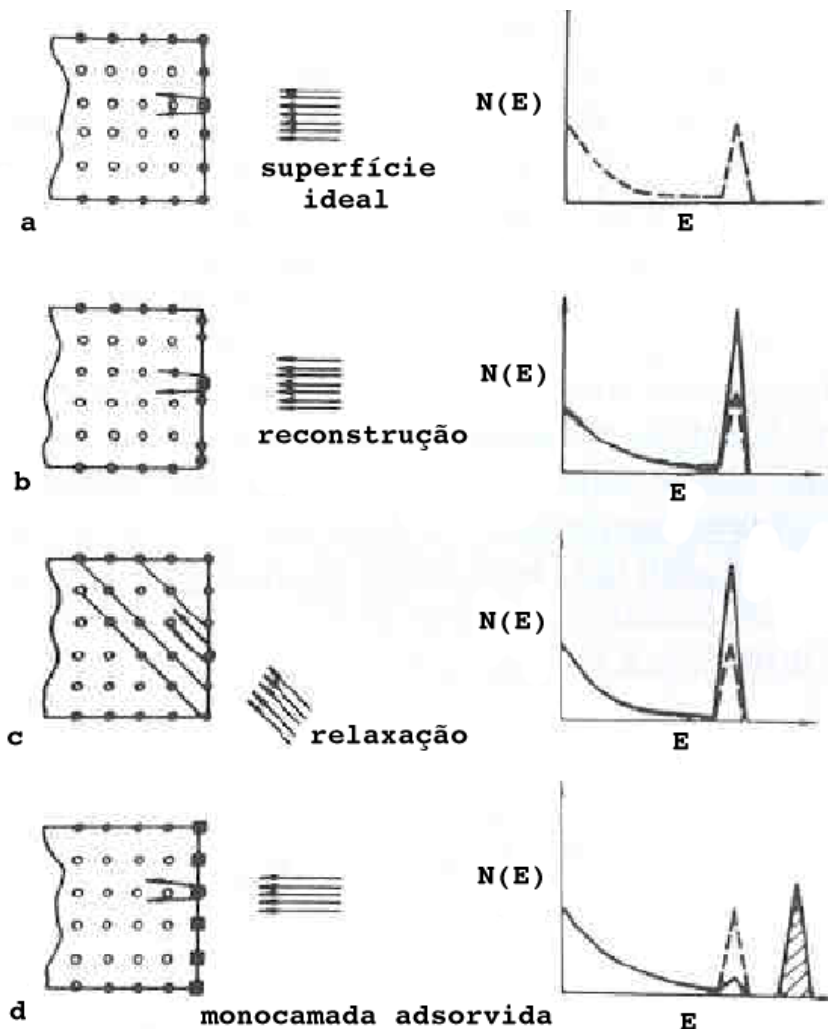


Fig. A.4: Representações de superfícies diferentes em um cristal cúbico. Os espectros de retroespalhamento mostrados no lado direito representam os sinais esperados para as diferentes estruturas. A linha pontilhada representa o sinal de um cristal ideal. [2]

O cristal que apresenta a superfície reconstruída apresenta uma um pico de superfície com área maior, indicando que houve um número maior de retroespalhamentos nas primeiras camadas atômicas. Isto é facilmente explicado pelo fato de que, por causa da reconstrução, os átomos que estão na segunda camada atômica já não estão mais alinhados com os átomos que se encontram na camada superior. Desta forma aumenta o número de camadas vistas pelo feixe.

No caso em que ocorra relaxação da superfície ocorre algo parecido. Os átomos da segunda camada atômica também passam a fi car visíveis ao feixe, contribuindo para o aumento do número de retroespalhamentos. Contudo podemos ver pela fi gura que se a incidência do feixe for normal à superfície, recuperamos o caso da estrutura ideal, em que somente uma camada atômica fi ca exposta ao feixe. Surge, desta forma, um teste prático para descobirmos se determinada superfície apresenta relaxação ou não.

O último caso ilustrado na fi gura representa um material que teve a superfície coberta por uma camada atômica de outro material. Neste caso, em que os átomos adsorvidos ocuparam exatamente pontos da rede cristalina do cristal original, se $R_{adsorvidos} > \sigma_{substrato}$ somente os átomos que foram incorporados serão vistos pelo feixe.

Apêndice B

Fator cinemático

Considerando-se um único íon, de massa m_1 e energia E_0 colidindo balisticamente com um núcleo atômico, de massa m_2 , inicialmente parado. O módulo da velocidade inicial do íon (\vec{u}) é facilmente encontrada a partir de

$$E_0 = \frac{m_1 |\vec{u}|^2}{2}$$

Durante a colisão, o íon transfere energia para o átomo. A quantidade de energia transferida vai depender da geometria de espalhamento e das massas das partículas, e portanto representando uma assinatura dos átomos alvos. [4]

Para duas partículas isoladas, a transferência de energia pode ser facilmente calculada por conservação de energia, momento linear e angular.

Primeiramente, sabe-se que o potencial de interação entre íon e núcleo atômico só depende do módulo da distância entre ambos, ou seja, é um potencial central $V(|\vec{r}|)$. Por causa disso, há conservação do momento angular e, portanto, o processo de espalhamento ocorre em um único plano. [61] Esta observação nos habilita projetar o espalhamento em um plano bidimensional.

A figura (B.1) mostra, esquematicamente, a geometria do espalhamento. O ângulo θ_s é definido como *ângulo de espalhamento*. Podemos, agora, montar um sistema de três equações, uma para a conservação de energia e duas para a conservação de momento linear, nas direções x e y .

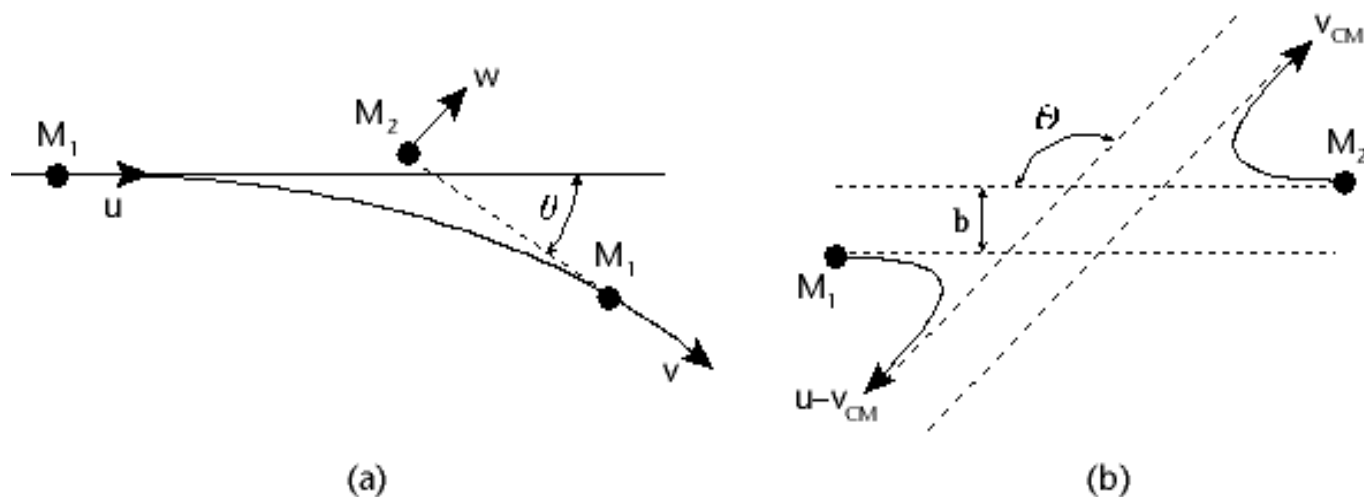


Fig. B.1: Representação esquemática da geometria de colisão única de um íon incidindo em um átomo da superfície, no sistema de referência (a) do laboratório e (b) do centro de massa (CM). Em (a) o íon tem velocidade inicial \vec{u} , ângulo de espalhamento θ e velocidade final \vec{v} . O átomo-alvo está inicialmente em repouso e, após a colisão, têm velocidade \vec{w} . Em (b) o CM se move com velocidade \vec{v}_{CM} em relação ao laboratório, o ângulo de espalhamento é Θ . O parâmetro de impacto é b .

Assim

$$\begin{cases} \frac{1}{2}m_1u^2 = \frac{1}{2}m_1v^2 + \frac{1}{2}m_2w^2 \\ m_1u = -m_1v \cos(180 - \theta_s) + m_2w \cos(180 - \theta_s) \\ 0 = m_1v \sin(180 - \theta_s) - m_2w \sin(180 - \theta_s), \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

onde v e w são, respectivamente, os módulos das velocidades do íon e do átomo, depois da colisão.

Utilizando a definição expressa pela equação (3.2) e resolvendo o sistema acima obtemos a equação (3.3).

Apêndice C

Canais Acoplados

¹ A interação de íons com a matéria tem sido investigada por décadas. Tanto teorias clássicas quanto quânticas têm sido aplicadas para o cálculo da perda de energia eletrônica.

À baixa energia de incidência, a perda de energia é dominada por efeitos de captura ou perda de elétrons por parte do projétil. Para altas energias, excitação e ionização dos elétrons do átomo-alvo são as principais formas de transferência de energia. Para energias intermediárias, cerca de 50 keV por núcleon, tanto efeitos de baixa, quanto alta energia, podem ocorrer. Todos estes dados foram confi rmados em diversas comparações entre valores experimentais e teóricos. Entretanto, já foi mostrado que soluções exatas de cálculos clássicos de três corpos não são capazes de calcular seções de choque para colisões íon-átomo à baixas velocidades, quando surgem efeitos de quase-molécula. Para altas energias de incidência e pequena transferência de momento linear, teorias de colisão clássicas tendem a subestimar a contribuição de dipolo das seções de choque de ionização e excitação. Assim, surge a necessidade de uma teoria quântica com grande região de validade.

C.1 Hamiltoniano da colisão

¹ Este capítulo é baseado na ref. [28] e referências contidas neste.

Para descrevermos corretamente os processos de excitação e ionização, devemos considerar o seguinte sistema quântico formado por três corpos: íon incidente, núcleo atômico e o elétron.

O Hamiltoniano correspondente é

$$\mathcal{H} = T_p(\vec{r}_p) + T_a(\vec{r}_a) + T_e(\vec{r}_e) + V_{pa}(\vec{R}) + V_{ae}(\vec{r}) + V_{pe}(\vec{R} - \vec{r}),$$

com as energias cinéticas e potenciais indicadas por T e V , respectivamente. Os subscritos p , a e e referem-se ao projétil, alvo e elétron, como indicado na figura ().

A seguir, é utilizado o método do parâmetro de impacto, isto é, assume-se que \vec{r}_p e \vec{r}_t são dados por trajetórias clássicas.

$$r_p = r_p(t, b) \tag{C.1}$$

$$r_a = r_a(t, b) \tag{C.2}$$

Este conceito foi introduzido pela primeira vez por Bang e Hansteen. É bem conhecido o fato de que o método do parâmetro de impacto é válido quando o parâmetro Coulombiano

$$\nu_{i \rightarrow f} = \frac{Z_p Z_a m_p}{q_{i \rightarrow f}} \approx \frac{Z_p Z_a \nu_p m_p}{\Delta E_{i \rightarrow f}}$$

é grande, comparado com a unidade. O momento transferido é representado por $q_{i \rightarrow f}$. O método do parâmetro de impacto sempre é válido caso o íon tiver, ao menos, energia térmica. Adicionalmente, se for assumido o modelo de elétrons independentes pode-se resolver a equação de Schödinger dependente do tempo para um único elétron ativo

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}_e(t) \right] \Phi_e(t) = 0,$$

com

$$\mathcal{H}_e(t) = \mathcal{H}_{ae} + V_{pe}(\vec{R}(t) - \vec{r}) \tag{C.3}$$

$$V_{pe}(\vec{R}(t), \vec{r}) = \frac{-Z_p}{|\vec{R}(t) - \vec{r}|} \tag{C.4}$$

$$\mathcal{H}_{ae} = -V_a(\vec{r}_e - \vec{r}_i(t)) + T_e(\vec{r}_e) \tag{C.5}$$

O operador V_i é escolhido como um potencial de Hartree-Fock, como definido por Clementi e Roetti. O uso de potenciais de Hartree-Fock exclui, de antemão, a correlação entre os estados inicial e final do elétron. Conseqüentemente, é adotado o modelo de elétrons independentes, como descrito, por exemplo, por McGuire e Weaver. São excluídos, também, efeitos de correlação dinâmica durante a colisão, assim como a correlação estática de Pauli. É importante notar que os efeitos de correlação e/ou efeitos de campo médio podem vir a ser importantes para os processos de ionização e excitação somente se ocorrerem transições multieletrônicas. Este é o caso de projéteis altamente carregados a baixas energias ou quando o projétil carrega consigo elétrons.

No tratamento subsequente, a coordenada do elétron \vec{r} será medida a partir do sistema de referência do núcleo acelerado do átomo-alvo, e será a única variável dinâmica. Neste sistema de referência não-inercial, surgem forças não Newtonianas. O Hamiltoniano correspondente \mathcal{H}_{ae} é

$$\mathcal{H}_{ae} = -V_a(\vec{r}) + T_e(\vec{r}) + V_{recoil}(\vec{r}, \vec{r}_a(t)).$$

É razoável desprezarmos o último termo $V_{recoil}(\vec{r}, \vec{r}_a(t))$. Fazendo isto estamos desprezando as transições eletrônicas que surgem devido à interação do elétron com o núcleo atômico. O efeito de recuo do núcleo atômico conduz a contribuições insignificantes para a seção de choque de perda de energia total, mas podem vir a ser muito importantes para colisões muito próximas ($b < 10^{-3}$ a.u.).

C.2 Funções de onda e dinâmica de colisão

Aplicando o método geral de solução por Canais Acoplados para o caso de colisão de íons com um átomo, as equações (3.9) e (3.10) ficam

$$\Phi_B(\vec{r}, t) = \sum_{n,l,m} a_{n,l,m}(t) \exp(-iE_{n,l}t) \phi_{n,l,m}(\vec{r}) \quad (\text{C.6})$$

$$\Phi_C(\vec{r}, t) = \sum_{l,m} \int_0^\infty b_{l,m}(\epsilon, t) \exp(-i\epsilon t) \phi_{\epsilon,l,m}(\vec{r}) d\epsilon, \quad (\text{C.7})$$

onde n, l e m representam, respectivamente, o número quântico principal, o segundo número quântico e o número magnético.

As autofunções $\phi_{n,l,m}$ são definidas usualmente como

$$\phi_{n,l,m}(\vec{r}) = \frac{1}{r} u_{n,l}(r) Y_{l,m}(\Theta, \phi), \quad (\text{C.8})$$

e

$$E_{n,l} u_{n,l}(r) = \left[-\frac{d^2}{2dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - V_a(\vec{r}) \right] u_{n,l}(\vec{r}), \quad (\text{C.9})$$

onde $E_{n,l}$ e o subscrito n devem ser substituídos por ϵ para estados de contínuo.

As funções de onda radiais $u_{n,l}$ e $u_{\epsilon,l}$ são calculadas numericamente, usando-se o método de Runge-Kutta com passo variável. Tanto as funções de onda de estados ligados $u_{n,l}$, quanto as funções de onda de estados livres são integradas de zero até valores grandes de r , para suprimir qualquer componente irregular na forma da função de onda. A incerteza numérica nos autovalores de energia $E_{n,l}$ é menor do que 10^{-6} eV. Valores para as condições de contorno para r pequenos são obtidos a partir da expansão polinomial de V_a e $u_{\epsilon,l}$. A normalização dos estados de contínuo é similar ao método utilizado por Cowan. Funções de onda de estados ligados são adimensionais enquanto os estados de contínuo são normalizados pela raiz quadrada da energia (em unidades atômicas).

As somas infinitas representadas nas equações (C.6) e (C.7) devem ser truncadas a fim de seja possível o cálculo numérico das funções de onda dependentes do tempo ou os correspondentes valores dos coeficientes a e b . Isto não representa um grande problema para os estados ligados, uma vez que estados excitados de mais alta ordem são, geralmente, menos povoados que as camadas K , L , e M . Entretanto, elétrons capturados por projéteis, assim como elétrons de contínuo com alta energia, possuem altos valores de estados l associados, para funções de onda centradas no alvo. Por este motivo, ondas parciais com valores de momento angular maior que 8 são consideradas para estados de contínuo. Outro problema surge devido ao fato de que funções de onda de estados contínuos serem infinitas, algo impossível de se trabalhar numericamente. Por

consequente, os estados de contínuo são representados por uma soma sobre alguns (cerca de dez para cada momento angular orbital) funções de onda radiais pseudo-discretas $\Psi_{l,m}$

$$\Phi_C(\vec{r}, t) = \sum_{j,l,m} \frac{1}{r} \Psi_{l,m}(\epsilon_j - \Delta\epsilon_j/2, \epsilon_j + \Delta\epsilon_j/2, r, t) Y_{l,m}(\Theta, \phi) \quad (\text{C.10})$$

$$\Psi_{l,m}(E_1, E_2, r, t) = \int_{E_1}^{E_2} d\epsilon b_{l,m}(\epsilon, t) \exp(-i\epsilon t) u_{\epsilon,l}(r). \quad (\text{C.11})$$

Uma solução exata para $\Psi_{l,m}$ pode ser encontrada para o caso de um processo de ionização tipo pulso, em $t = 0$. O movimento correspondente do pacote de ondas é conhecido como pacote de Weyl

$$\Psi_{l,m}(E_1, E_2, r, t) \approx \bar{b}_{l,m}(\bar{\epsilon}, t) \int_{E_1}^{E_2} d\epsilon b_{l,m}(\epsilon, t) \exp(-i\epsilon t) u_{\epsilon,l}(r) \quad (\text{C.12})$$

Entretanto, o tratamento numérico desta base de estados pode vir a ser tornar muito demorada computacionalmente, se comparada com o tempo necessário para se resolver os estados ligados. Conseqüentemente, procura-se por uma melhor simplificação das funções $\Psi_{l,m}$ investigando-se o comportamento assintótico das funções de onda de Coulomb. Para $r\Delta\epsilon \ll \phi$, a função de onda radial $u_{\epsilon,l}$ é, aproximadamente, independente de ϵ e pode ser considerada constante para a integração. Para $\epsilon t \ll \phi$ a função exponencial na equação (C.12) pode ser substituída por

$$\begin{aligned} \Psi_{l,m}(E_1, E_2, r, t) \approx & \frac{\bar{b}_{l,m}(\bar{\epsilon}, t)}{E_2 - E_1} \left[\int_{E_1}^{E_2} d\epsilon \exp(-i\epsilon(t - t_0)) \right] \left[\int_{E_1}^{E_2} d\epsilon u_{\epsilon,l}(r) \right] \\ & \bar{b}_{l,m}(\bar{\epsilon}, t) \exp(-i\bar{\epsilon}t) F(E_2 - E_1, t) \int_{E_1}^{E_2} d\epsilon u_{\epsilon,l}(r) \\ & \frac{\bar{a}_{l,m}(\bar{\epsilon}, t)}{(E_2 - E_1)^{1/2}} \exp(-i\bar{\epsilon}t) F(E_2 - E_1, t) \int_{E_1}^{E_2} d\epsilon u_{\epsilon,l}(r), \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

com

$$F(\Delta E, t) = \begin{cases} \frac{2}{t\Delta E} \sin \left[\frac{t\Delta E}{2} \right] \\ 1 \text{ caso contrário} \end{cases}, \quad (\text{C.14})$$

para estados contínuos e $t > 0$.

Os coeficientes adimensionais \bar{a} correspondem aos coeficientes \bar{b} definidos acima. Com exceção de \bar{a} e da função exponencial na equação (C.13), todas as quantidades são números reais e somente a integral sobre as funções de onda radiais de contínuo precisam ser calculadas numericamente.

A solução para as únicas variáveis não conhecidas, os coeficientes $a_{n,l,m}$, é obtida, então, facilmente. A definição de ϕ_e (equações 3.8, C.10 e C.13), para pequenos valores de t , é inserida na equação de Schrödinger dependente do tempo. A equação resultante é multiplicada por uma autofunção arbitrária ϕ_f^* e integrada sobre as coordenadas \vec{r} . Além disso, são consideradas a ortogonalidade e a equação de autovalores (C.9). Conseqüentemente, um sistema infinito de equações diferenciais de primeira ordem acopladas define a evolução temporal dos coeficientes $a_{n,l,m}$,

$$\frac{d}{dt}a_{j',l',m'}(t) = \sum_{j,l,m} a_{j,l,m}(t) \exp i(E_{j',l'} - E_{j,l})t \mathcal{V}_{pe}^{j,l,m \rightarrow j',l',m'}(\vec{R}(t)), \quad (\text{C.15})$$

com

$$\mathcal{V}_{pe}^{i \rightarrow f}(\vec{R}(t)) = \langle \phi_f | V_{pe}(\vec{R}(t), r) | \phi_i \rangle \quad (\text{C.16})$$

e

$$\lim_{t \rightarrow \infty} a_{n,l,m}(t) = \delta_{1s_0,nlm} \quad (\text{C.17})$$

para átomos de H e He, no estado fundamental.

A partir das propriedades de simetria das funções de onda e dos elementos da matriz de Coulomb, é possível se distinguir entre duas possíveis classes de estados da base, *gerade*² e *ungerade*. As funções de onda correspondentes a cada um destes estados deve ser obtida substituindo-se os esféricos harmônicos $Y_{l,m}$ da equação (C.8) por

$$Y_{l,|m|}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{l,|m|} \pm (-1)^m Y_{l,|m|}], \text{ para } m \neq 0 \quad (\text{C.18})$$

$$Y_{l,0}^+ = Y_{l,0} \quad (\text{C.19})$$

O interação Coulombiana não conduz à transições entre estados *gerade* e *ungerade*. Desta forma, o problema se reduz bastante porque podem ser descartadas as equações referentes aos estados finais proibidos. Por exemplo, se o estado inicial for *ungerade*, só precisarão ser levadas em conta as equações referentes a estados finais também *ungerade*, não precisando serem calculadas as probabilidades de transição para estados *gerade*, já que serão nulas.

² Palavra de origem alemã. Significa ‘reto’, enquanto *ungerade* significa ‘hão reto’.

Apêndice D

Monte Carlo

Quando uma partícula carregada eletricamente incide sobre um sólido, a profundidade de alcance e o processo de freamento são o resultado da seqüência de interações com o material. Estas interações causam a deflexão na trajetória da partícula e reduzem a sua energia cinética.

Historicamente, o transporte de partículas carregadas eletricamente na matéria foi primeiramente estudado usando a equação de transporte de Boltzmann. Contudo, a solução numérica desta equação é extremamente difícil, tendo em vista que ela envolve sete variáveis independentes (posição, direção de movimento e energia). [62]

Uma abordagem mais efetiva é descrever o processo de transporte por meio de simulações de Monte Carlo (MC). O nome “Monte Carlo” é devido ao caráter randômico do método e ao famoso cassino de Mônaco. A idéia básica do método consiste em resolver uma integral levando-se em conta o integrando somente em alguns pontos representativos. Este método difere das quadraturas normais, que “medem” o integrando sobre um grande número de pontos. [63]

O método de MC é análogo às prévias feitas pelos institutos de pesquisa nas épocas eleitorais. São escolhidos alguns eleitores (supostamente) ao acaso. Se for escolhido um número razoável de opiniões, mas ainda assim pequeno em relação à população total, temos a tendência geral de voto.

No presente trabalho, a abordagem por MC é facilitada devido à natureza aleatória das intera-

ções entre íon e átomo-alvo.

D.1 Aspectos gerais

A trajetória de um íon no material pode ser descrita como uma seqüência de segmentos de reta, terminando em um evento de interação. Estes segmentos de reta são referentes ao movimento assintótico do projétil, entre dois eventos de espalhamento. [64]

Desta forma, a simulação de um dado arranjo experimental, como no caso de um íon energético incidindo em um sólido, consiste na geração randômica de histórias iônicas. Enquanto esta história progride, são medidas as quantidades físicas de interesse.

D.1.1 Distribuição dos números randômicos

O primeiro componente de um cálculo por MC é a distribuição dos números aleatórios gerados, como por exemplo a posição de um átomo ao redor de sua posição de equilíbrio.

Os números randômicos gerados por computador são, normalmente, distribuídos uniformemente no intervalo (0,1). Porém, é muito comum em cálculos por MC a necessidade de que os números aleatórios sejam criados segundo uma dada função de distribuição de probabilidade (FDP) $p(x)$. Para tal fim é utilizada a seguinte sistemática.

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

A probabilidade de obter x no intervalo diferencial dx , ao redor de x_1 , pode ser expressa por

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

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

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

Qualquer função que satisfaça estas duas condições podem ser interpretada como uma FDP.

Dada uma variável randômica contínua x , a função distribuição cumulativa de x é definida por

$$\mathcal{P}(x) \equiv \int_{x_{\min}}^x p(x') dx', \quad (\text{D.1})$$

que é uma função crescente de x , e varia de $\mathcal{P}(x_{\min}) = 0$ até $\mathcal{P}(x_{\max}) = 1$.

A função distribuição cumulativa de $p(x)$ tem uma função inversa $\mathcal{P}^{-1}(\xi)$. A transformação $\xi = \mathcal{P}(x)$ define uma nova variável randômica cujo valor está no intervalo $(0,1)$. Devido à correspondência entre os valores de x e ξ , as funções distribuição de probabilidades correspondentes são relacionadas por

$$p_{\xi}(\xi)d\xi = p(x)(dx).$$

Conseqüentemente

$$p_{\xi}(\xi) = p(x) \left(\frac{d\xi}{dx} \right)^{-1} = p(x) \left(\frac{d\mathcal{P}(x)}{dx} \right)^{-1} = 1. \quad (\text{D.2})$$

Ou seja, ξ é distribuída uniformemente no intervalo $(0,1)$. Logo, se ξ é um número randômico, a variável x definida por

$$x \equiv \mathcal{P}^{-1}(\xi),$$

é randomicamente distribuída no intervalo (x_{\min}, x_{\max}) com FDP $p(x)$.

Este método permite a geração de valores de x randômicos, com FDP $p(x)$, usando-se um gerador de números aleatórios com distribuição uniforme no intervalo $(0,1)$. A equação D.1 pode

ser reescrita como

$$\xi = \int_{x_{\min}}^x p(x') dx'.$$

Este processo de geração de números aleatórios é conhecido como “método da transformação inversa”. Ele é particularmente adequado para FDPs $p(x)$ dadas por expressões analíticas simples, de forma que a equação D.1.1 possa ser resolvida analiticamente. [62] Porém, em princípio, pode ser aplicada para qualquer FDP.

D.1.2 Resolução de integrais

Uma integral que possui n dimensões deve possuir $(n - 1)$ condições de contorno para que possa ser resolvida analiticamente. [63] Estas condições de contorno podem ser, por si só, terrivelmente complicadas de se trabalhar. Obviamente a tarefa de encontrar uma solução torna-se cada vez mais complicada, à medida que o valor de n cresce. Como alternativa, a técnica de MC é particularmente boa para se resolver estas integrais multidimensionais.

Forma geral

Embora a grande vantagem do uso do método de MC seja em integrais multidimensionais, a melhor maneira de visualizar a estratégia básica é a utilização em uma situação unidimensional.

Dada uma integral genérica I

$$I = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} f(x') dx', \quad (\text{D.3})$$

para alguma função particular $f(x)$.

Em uma quadratura normal, o valor da função $f(x)$ é empregado em valores muito especiais de x (por exemplo, igualmente espaçados). Entretanto, uma forma alternativa de se obter o valor

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

$$I \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i). \quad (\text{D.4})$$

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

Para estimar a incerteza associada com este método, podemos considerar $f_i \equiv f(x_i)$ como uma variável randômica e invocar o teorema do limite central para grandes valores de N . Pelas regras da estatística, temos

$$\sigma_I^2 \approx \frac{1}{N} \sigma_f^2 = \frac{1}{N} \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i^2 - \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i \right)^2 \right],$$

onde σ_f^2 é a variância de $f(x)$, isto é, uma medida do quanto f desvia de seu valor médio sobre a região de integração. [62]

É fácil ver por esta última equação, que a incerteza na estimativa da integral, σ_I , decresce com $N^{1/2}$. Embora a incerteza diminua com o aumento de N , ela decresce muito lentamente. Para comparação, o método de integração numérica trapezoidal tem a incerteza diminuindo com N^{-2} . A fim de melhorar o método de MC, são utilizadas “funções peso” $p(x)$. Uma função peso genérica é definida como PDF

$$\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} p(x') dx' = 1, \quad (\text{D.5})$$

Multiplicando e dividindo o integrando de I pela função peso temos

$$I = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} p(x') \frac{f(x)}{p(x)} dx'$$

Podemos mudar a variável de integração, utilizando-se a função cumulativa de x , $\mathcal{P}(x)$ (eq. D.1).

Assim

$$\frac{d\mathcal{P}(x)}{dx} = p(x); \quad \mathcal{P}(x = x_{\min}) = 0; \quad \mathcal{P}(x = x_{\max}) = 1.$$

A integral I fica, portanto

$$I = \int_0^1 d\mathcal{P}(x) \frac{f(x(\mathcal{P}))}{p(x(\mathcal{P}))}, \quad (\text{D.6})$$

A resolução da integral I por MC é feita como anteriormente explicado. A média da função f/p é feita através da escolha de um conjunto randômico de pontos $\{\mathcal{P}_i\}$ uniformemente distribuídos sobre o intervalo $(0,1)$

$$I = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(x(\mathcal{P}_i))}{p(x(\mathcal{P}_i))}. \quad (\text{D.7})$$

Uma interpretação alternativa para a equação acima é substituir I por

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

onde os valores randômicos x_i são escolhidos não uniformemente, mas segundo a função $p(x)$, no intervalo (x_{\min}, x_{\max}) .

A escolha da função peso é de grande importância aqui. Quanto mais próxima ela for da função f , tanto mais suave e próxima à uma distribuição uniforme será a função f/p , e em consequência, menor será a variância na estimativa por MC. [62]

Nem sempre é possível se encontrar uma função peso $p(x)$ que seja normalizada no intervalo de integração. Assim, para um caso mais geral a integral pode ser substituída por

$$I \approx \frac{1}{N} \frac{1}{\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} w(x) dx} \sum_{k=1}^N \left[\frac{f(x_k)}{w(x_k)} \right], \quad (\text{D.9})$$

onde a função peso $w(x)$ não é normalizada. Podemos ver facilmente que a eq. (D.9) se reduz à eq. (D.8), quando a função $w(x)$ for normalizada.

D.1.3 Integrais multidimensionais

Toda a discussão acima sobre a integração unidimensional pode ser generalizada facilmente para o caso de uma integral de d dimensões. Para uma integral na forma

$$I_d = \int d^d \mathbf{x} f(\mathbf{x}), \quad (\text{D.10})$$

onde \mathbf{x} representa o conjunto das d variáveis, a equação análoga à eq. (D.4) é

$$I_d \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(\mathbf{x}_i). \quad (\text{D.11})$$

Cada componente de \mathbf{x}_i deve ser escolhida independentemente.

Mesmo a mudança de variáveis realizada no caso unidimensional, pode ser estendida para o caso mais geral. Para uma função peso $w(\mathbf{x})$ normalizada à unidade no intervalo de integração, a nova variável é $\mathcal{P}(\mathbf{x})$.

O Jacobiano da transformação é dado por

$$\left| \frac{\partial \mathcal{P}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} \right| = w(\mathbf{x}).$$

Utilizando a função peso, o caso multidimensional fica

$$I_d = \frac{1}{N} \frac{1}{\int w(\mathbf{x}) d^d \mathbf{x}} \sum_{k=1}^N \left[\frac{f(\mathbf{x}_k)}{w(\mathbf{x}_k)} \right], \quad (\text{D.12})$$

Referências Bibliográficas

- [1] van der VEEN, J.F. *Ion beam cristallography of surfaces and interfaces*. **Surface Science Reports**, Amsterdan, vol. 5, p. 199-288, 1985.
- [2] FELDMAN, L.C., MAYER, J.W. *Fundamentals of surface and thin films analysis*. Elsevier Science Publishing Co.: New York, 1986.
- [3] FELDMAN, L.C., MAYER, J.W., PICRAUX, S.T. *Materials analysis by ion channeling*. Academic Press, INC.: New York, 1982.
- [4] CHU, W.K., MAYER, J.W., NICOLET, M.A. *Backscattering Spectroscopy*. Academic Press: New York, 1978.
- [5] FRENKEN, J.W.M., TROMP, R.M., van der VEEN, J.F. *Theory and simulation of high-energy ion scattering experiments for structure analysis of surfaces and interfaces*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdan, v. 17, p. 334-343, 1986.
- [6] BRANDT, W. *Channeling in crystals*. **Scientific American**, New York, v. 132, n. 6, p. 2385-2398, 1963.
- [7] GUSTAFSSON, T., LU, H.C., BUSCH, B.W., SCHULTE, W.H., GARFUNKEL, E. *High resolution depth profiling of ultrathin gate oxides using medium-energy ion scattering*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdan, v. 183, p. 146-153, 2001.

- [8] van den BERG, J.A., ZHANG, S., WHELAN, D.G., GOLDBERG, R.D., BAILEY, P., NOAKES, T.C.Q. *Medium energy ion scattering for the characterisation of damage profiles of ultra shallow B implants in Si*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v. 183, p. 154-165, 2001.
- [9] WOODHUFF, comunicação privada.
- [10] SPENCE, D.J., TEAR, S.P., NOAKES, T.C.Q., BAILEY, P., **Physics Review B**, Amsterdam, v. 61, p. 5707, 2000.
- [11] SPENCE, D.J., NOAKES, T.C.Q., BAILEY, P., TEAR, S.P. **Surface Science**, submitted.
- [12] SPENCE, D.J., NOAKES, T.C.Q., BAILEY, P., TEAR, S.P. **Physics Review B**, Amsterdam, v. 62, p. 5016, 2000.
- [13] SPENCE, D.J., NOAKES, T.C.Q., BAILEY, P., TEAR, S.P. **Surface Science**, submitted.
- [14] SINFELT, J.H., **Accounts of Chemical Research**, v. 20, p. 134, 1987.
- [15] RAO, G.R., **Current Science**, v. 75, p. 901, 1998.
- [16] BADDELEY, C.J., BLOXHAM, L.H., LAROZE, S.C., RAVAL, R., NOAKES, T.C.Q, BAILEY, P., **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 2766, 2001.
- [17] BAILEY, P., NOAKES, T.C.Q, BADDELEY, C.J., TEAR, S.P., WOODRUFF, D.P., *Monolayer resolution in medium energy ion scattering*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v. 183, p. 62-72, 2001.
- [18] FRENKEN, J.F., van der VEEN, J.F., **Physics Review Letters**. v 85, p. 134, 1985.

- [19] KAIJAKS N.S., *Ion-scattering spectroscopy of III-IV semiconductor surfaces*. Warwick: Tese de doutorado, The University of Warwick, 2000.
- [20] TROMP, R.M., van der VEEN, J.F., *Monte Carlo simulations of shadowing/blocking experiments for surface structure analysis*. **Surface Science**, Amsterdam, v. 133, p. 159-170, 1983.
- [21] TROMP, R.M, SMEENK, R.G, SARIS, F.W. *Ion beam crystallography of silicon surfaces II. Si(100)-(2 × 1)*. **Surface Science**, Amsterdam, v. 133, p. 137-158, 1983.
- [22] WOODRUFF, D.P., BROWN, D., QUINN, P.D., NOAKES, T.C.Q., BAILEY, P. *Structure determination of surface adsorption and surface alloy phases using medium energy ion scattering*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v. 183, p. 128-139, 2001.
- [23] COPEL, M. *Medium-energy ion scattering for analysis of microeletronic materials*. **IBM[©] Journal of Research Development**, v. 44, n. 4, 2000.
- [24] TROMP, R.M, van LOENEN, E.J. *Ion beam crystallography of silicon surfaces III. Si(111)-(7 × 7)*. **Surface Science**, Amsterdam, v. 155, p. 441-479, 1985.
- [25] ZIEGLER, J.F., BIRSACK, J.P., LITTMARK, U. *The stopping and range of ions in solids*. Pergamon, New York, 1985.
- [26] ALKEMADE, P.F.A., TURKENBURG, W.C., van der BERG, W.F. *The energy loss of medium-energy He⁺ ions backscattered from a Cu(100) surface*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v. 28, p. 161-174, 1987.
- [27] GRANDE, P.L., HENTZ, A., SCHIWIEZ, G., SCHULTE, W.H., BUSCH, B.W., STARODUB, D., GUSTAFSSON, T., *Non-perturbative treatment of medium-energy*

- proton scattering under shadowing-blocking conditions in Al(110)*. **Physical Review B.**, aceito para publicação.
- [28] SCHIWETZ, G., *Coupled-channel calculation of stopping powers for intermediate-energy ions penetrating atomic H and He targets*. **Physics Review A.** v. 42, n. 1, p. 296-306, 1990.
- [29] GRANDE, P.L., SCHIWETZ, G., *Impact-parameter dependence of electronic energy loss and straggling of incident bare ions on H and He atoms by using the coupled-channel method*. **Physical Review A.** v. 44, n. 5, p. 2984-2992, 1991.
- [30] SCHIWETZ, G., GRANDE, P.L., *Electronic stopping of protons at intermediate velocities*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v. 69, p. 10-17, 1992.
- [31] GRANDE, P.L., SCHIWETZ, G., *Nonperturbative stopping-power calculation for bare and neutral hydrogen incident on He*. **Physical Review A.** v. 47, n. 2, p. 1119-1122, 1993.
- [32] GRANDE, P.L., SCHIWETZ, G., *Coupled-channel calculations of the electronic energy loss*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v. 132, p. 264-275, 1997.
- [33] SCHULTE, W.H., BUSCH, B.W., GARFUNKEL, E., GUSTAFSSON, T., SCHIWETZ, G., GRANDE, P.L., *Limitations to depth resolution in ion scattering experiments*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v. 183, p. 16-24, 2001.
- [34] BUSCH, B.W., GUSTAFSSON, T. *Thermal expansion and mean-square displacement*

- ments of the Al(110) surface studied with medium-energy ion scattering. Physical Review B*, v. 61, n. 23, p. 16097-16104, 2000.
- [35] MÖRSBÄCHER, M.J., *Estudo do crescimento de filmes de carbono sobre silício devido à irradiação com feixes de H e He*. Porto Alegre: Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.
- [36] BAILEY, P., *MEIS - the medium energy ion scattering facility*. <http://wserv1.dl.ac.uk/ENG/MEIS/facility>, 2003.
- [37] TROMP, R.M., KERSTEN, H.H., GRANNEMAN, E., SARIS, F.W., KOUDIJS, R., KILSDONK, W.J. *A new UHV system for channeling/blocking analysis of solids surfaces and interfaces. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Amsterdam, v. 4, p. 155-166, 1984.
- [38] ZAGWIJN, P.M., MOLENBROEK, 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, p. 137-149, 1994.
- [39] WISA, J.L., *Nuclear Instruments and Methods*, Amsterdam, vol. 162, p. 587, 1979.
- [40] FRASER, G.W., *Nuclear Instruments and Methods*, Amsterdam, vol. 221, p. 115, 1984.
- [41] RICHTER, L.J., HO, W., *Review in Scientific Instruments*, v. 57, p. 1469, 1986.
- [42] GOTT, R., PARKES, W., POUNDS, K.A. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, NS-17, p. 367, 1970.

- [43] NUSSENZVEIG, M. *The theory of rainbow*. **Scientific American**, New York, v. 236, n. 4, p. 116-127, 1977.
- [44] TURKENBURG, W.C., KERSTEN, H.H., COLENBRANDER, B.G., de JONGH, A.P., SARIS, F.W. **Nuclear Instruments and Methods**, Amsterdam, vol. 138, p. 271, 1976.
- [45] van der WEEN, J.F., TROMP, R.M., SMEENK, R.G., SARIS, F.W. *Calculations of channeling and blocking effects for ion beam surface crystallography*. **Nuclear Instruments and Methods**, Amsterdam, v. 171, p. 143-148, 1980.
- [46] TROMP, R.M. *Journal of Vacuum Science and Technology A*. **Surface geometries from channeling and blocking**, v. 1, n. 2, p. 1047-1054, 1983.
- [47] 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, vol. 132, p. 587-602, 1976.
- [48] AZEVEDO, G.M. *Estudo do poder de freamento de He, Li, Eu e Bi canalizados em alvos de Si cristalino*. Porto Alegre: Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.
- [49] BATES, D.R., GRIFFING, G., **Proc. Phys. Soc. A**, v. 66, p. 961, 1953.
- [50] McGUIRE, E.J., **Physical Review A**, v. 3, p. 267, 1971.
- [51] KABACHNIK, N.M., KONDRATEV, V.N., CHUMANOVA, O.V., **Phys. Stat. Sol. B**, v. 145, p. 103, 1988.
- [52] BARKAS, W.H., BIRNBAUM, W., SMITH, F.M., **Physical Review**, v. 101, p. 778, 1956.

- [53] ANDERSEN, L.H., HVELPLUND, P., KNUDSEN, H, MOLLER, S.P., ELSENER, K., RENSFELT, K.G., UGGEERHOJ, E., **Physical Review Letters**, v. 57, p. 2147, 1986.
- [54] SAKURAI, J.J., *Modern quantum mechanics*. Addison-Wesley Publishing Co.: New York, 1994.
- [55] KITTEL, C., *Introduction to solid state physics*. John Wiley.: New York, 1990.
- [56] RILEY, K.F., HOBSON, M.P., BENCE, S.J., *Mathematical methods for physics and engineering: a comprehensive guide*. Cambridge University Press.: Cambridge, 1997.
- [57] ANDERSEN, H.H., BESENBACHER, F., LOFTAGER, P., MILLER, W. **Physical Review B**, v. 21, p. 1891, 1980.
- [58] BEISER, A., *Conceptos de fisica moderna*. McGraw-Hill Book, Co.: Ciudad del México, 1977.
- [59] STARODUB, D., comunicação privada.
- [60] WOOD, E.A. *Vocabulary of surface crystallography*. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 35, n. 4, p. 1306, 1964.
- [61] GOLDSTEIN
- [62] CAMPOS, C.S., *Determinação de seções eficazes para a produção de raios-x induzidos por irradiação com feixe de elétrons em sólidos*. Porto Alegre: Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.
- [63] PRESS, W.H., TEUKOLSKY, S.A., VETTERLING, W.T., FLANNERY, B.P. *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press.: Cambridge, 1992.

- [64] BARRETT, J.H. *Monte Carlo channeling calculations*. **Physical Review B**, v. 3, n. 5, p. 1527-1547, 1971.
- [65] KOONIN, S.E. *Computational physics*. The Benjamin/Cummings Publishing Co.:Menlo Park, California, 1986.
- [66] STAMPFL, C., SCHEFFLER, M., OVER, H., BURCHHARDT, J., NIELSEN, M., ADAMS, L.D., MORITZ, W. *Identification of stable and metastable adsorption sites of K adsorbed on Al(111)*. **Physical Review Letters**, New York, vol. 69, n. 10, p. 1532, 1992.

Índice Remissivo

Υ , 53

L

definição, 26

experimental, 27

analisador toroidal eletrostático, 12

bloqueamento

definição, 29

canalização

definição, 19

dupla, 4

coluna única, aproximação, 42

cone de sombra

definição, 24

câmara auxiliar, 9

câmara de análise, 10

Debye, temperatura de, 37

detector, 11

detector sensível à posição, 15

fator cinemático

definição, 77

fluxo, 40

definição, 18

gaussiana, densidade de probabilidade, 40

goniômetro, 11

HUV, 4

impacto, parâmetro

definição, 18

LEED, 1

perda de energia, 30

eletrônica, 32

nuclear, 31

pico de superfície

definição, 19

placas de microcanais, 14

RBS

início, 2

reconstrução da superfície, 75

relaxação da superfície, 75

sombreamento

definição, 26

teorema do limite central, 33

vibrações térmicas, 36

Wood, notação de, 76

Y_i

definição, 39