

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS UTILIZANDO MEIS*
A importância da forma de linha.

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 doutor em Física.

Porto Alegre

Junho - 2007

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

Agradecimentos

O trabalho realizado e descrito nesta tese não foi, de longe, realizado por um único indivíduo. Ele é, isto sim, a combinação de inúmeras e importantes contribuições (mesmo e, principalmente, as não-científicas, de suporte e estímulo) de dezenas de pessoas, as quais eu reservo o direito de chamar de **amigos**. A todos vocês, meu muito obrigado! Entre estes tantos “co-autores” deste trabalho alguns merecem especial agradecimento devido à grande parcela de *culpa* que têm na conclusão deste estudo.

Em primeiro lugar, prof. Pedro Luis Grande, orientador que com uma quase inesgotável paciência conseguiu me conduzir do meu quase “estado-fundamental” de letargia (conhecido como *sabonetón* ou, mais avançado, *teflón*) de volta ao caminho. Sua vontade sincera em buscar entender o mecanismo de funcionamento das coisas é algo que eu realmente aprecio. A você, meu muito obrigado!

Aos colegas do laboratório de Implantação Iônica, companheiros tenazes, mesmo em momentos de falta de energia elétrica, quebra da rede de internet e greve dos funcionários do RU, meus sinceros agradecimentos. Com o companheirismo e amizade de vocês esses anos todos de laboratório passaram como em um piscar de olhos. Pessoas como Ricardo “Gaitreiro” Galvão, Márcio Morschbacher, Augusto de Mattos, Tati Lisboa. Suzana Peripolli são amigos que espero manter pro resto da vida.

Aos demais colegas do Instituto de Física, em especial aos amigos “ainda da graduação” do laboratório de Microeletrônica, companheiros dentro e fora do Instituto também devo um agradecimento especial. Amigos de futebol, cafezinho e Coca-Cola depois do RU, churrascos, Carlitos... Valeu, galera!

Aos meus colegas de apartamento, moradia... o lugar que eu posso chamar de *lar*: Jonadas Casca e Marcelo *Easy Rider*. Ainda hoje fico maravilhado ao pensar que 3 pessoas tão diferentes conseguiram viver em tamanha “relativa” harmonia por tanto tempo. Posso dizer que aprendi muito e seguramente burilei muitos aspectos da minha personalidade convivendo com vocês. Valeu!!!

Não posso esquecer as pessoas que me receberam de braços abertos durante o estágio realizado na Universidade de Warwick, em especial ao prof. Phill Woodruff, que me deu todo o apoio e liberdade possíveis durante o tempo em que lá estive. Meu muito obrigado pela oportunidade! Meu especial agradecimento ao pessoal com quem trabalhei lá: Gareth Parkinson, Miguel Muñoz Márquez e Paul Quinn. Obrigado pelo companheirismo e as visitas ao pub.

Devo muito desta tese à minha família, em especial à minha mãe “dona” Fátima, que com seu suporte emocional e desejo sincero de que eu “seguisse meu caminho”, sempre me apoiou a seguir em frente, mesmo sabendo que isso significaria a minha ausência (unicamente material). Amo muito a todos vocês Leomar, Raquel, Rosana, Leonardo, Diguinho. Esta conquista é nossa!

Finalmente, a pessoa mais encantadora que já conheci, Nara. Obrigado pela paciência, cumplicidade, companheirismo. Muito desta tese se deve a você, ao seu apoio, mas, mais do que isso, muito do que eu sou e acredito hoje, devo a você. Te amo.

Agenor Hentz da Silva Junior

Junho 2007

Resumo

Espalhamento de íons com 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. Esta determinação é realizada pela comparação do rendimento de íons detectados em função do ângulo de espalhamento, as chamadas curvas de bloqueio, com simulações computacionais. Em geral, um número grande de estruturas-tentativa é utilizada e a melhor concordância entre resultados experimentais e teóricos encontrada é considerada a estrutura real. Apesar do imenso sucesso, este tipo de abordagem na determinação da superfície não é unívoco em determinados sistemas.

Além disso, as formas do espectro de perda de energia iônica não são, normalmente, 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 trabalho, cálculos por Canais Acoplados são usados para o descrever os mecanismos de transferência de energia em conjunto com a simulação Monte Carlo das trajetórias iônicas no interior do cristal. Este método possibilita a simulação da distribuição de perda de energia do pico de superfície para diversos sistemas físicos.

Primeiramente, foi realizado estudo com deposição de Y e a formação do siliceto bidimensional Si(111)(1×1)-Y para diversas preparações da superfície e diferentes ângulos de espalhamento. Os resultados mostraram que existem contribuições para o espectro em energia referentes à rugosidade e não homogeneidade da superfície. Entretanto, para incidência e detecção do feixe de íons quase-normais à superfície da amostra, a concordância entre os espectros em energia simulados e experimentais é satisfatória.

Posteriormente, foi realizado um estudo com a deposição de fração de monocamada de metais alcalinos (K, Rb e Cs) sobre Al(111). A perda de energia, neste caso, pode ser completamente atribuída a colisões atômicas únicas nos metais alcalinos. Os espectros de energia experimentais referentes a Rb e Cs apresentam notável assimetria em relação ao K, fenômeno este atribuído às excitações de elétrons 3d e 4d, respectivamente, e a múltiplas ionizações destes estados. Houve excelente concordância entre teoria e experimento referente aos espalhamentos por Rb e Cs. Com relação ao K, ocorreu discrepância na região de baixa energia do espectro, resultante de problemas com a preparação da amostra.

Finalmente, tanto o espectro em energia quanto as curvas de bloqueio referentes à medidas na superfície limpa de Cu(111) foram simulados e comparados com resultados experimentais. A determinação da superfície através do método “clássico” mostrou que alguns conjuntos de parâmetros estruturais e vibracionais podem resultar em curvas de bloqueio idênticas. Por outro lado, a simulação dos espectros em energia, não apresentou estes problemas, o que sugere fortemente a necessidade de um modelo com correlação ($f_{corr} = 0,4$). Este resultado mostra que a simulação do espectro em energia pode ser utilizado em conjunto com a simulação das curvas de bloqueio de forma a servir de ferramenta auxiliar na determinação de parâmetros estruturais e vibracionais de superfícies.

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. This determination has been done by comparing the yield of detected ions as function of scattering angle, the so-called blocking curves, between experimental data with computational simulations. In general, a large set of guess-structures has to be simulated, and the best fit is regarded as the real structure. Besides its enormous success, this kind of approach for surface determination may give rise to non-unique structures for some physical systems.

Moreover, the shape of ion energy-loss spectrum is 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 the present work, Coupled Channels calculations are used to describe energy-transfer mechanisms in connection with Monte Carlo simulations for the ionic trajectories inside the crystal. This method describes reliable energy-loss distribution for the surface peak of several physical systems.

Firstly, the study of Y overlayers and Si(111)(1 × 1) two-dimensional silicide phase formed by Y on this surface, in various scattering geometries and with different surface preparations was performed. The experimental results indicate that additional broadening contributions arise from surface inhomogeneity and roughness, but for near-normal incident and outgoing trajectories the theory and experiment agree satisfactory.

Subsequently, the study of alkali-metals (K, Rb and Cs) adsorbed onto Al(111) surface was done. The energy losses can be attributed entirely to single atomic collisions from the alkali atoms, and the experiments reproduce the markedly increased asymmetry in scattering from Rb and Cs relative to K, attributable largely to the role of 3d and 4d excitations, respectively, and particularly the role of multiple excitations of these states. For Rb and Cs scattering, the data show excellent quantitative agreement between theory and experiment. In the case of K scattering, a discrepancy of a low-energy shoulder is attributed to a problem associated with the sample preparation.

At last, both energy loss spectrum and blocking curves related to clean Cu(111) measurements were simulated and compared to experimental results. The surface determination through the “classical” method showed that a set of different structural and vibrational parameters can result in nearly identical simulated blocking curves. On the other hand, the energy loss spectrum simulation, which did not present this behaviour, strongly suggests the adoption of a correlated surface model ($f_{corr} = 0,4$). This result shows that the energy loss spectra simulation can be used in connection with the blocking curve simulation as an important tool in performing structural and vibrational surface determination.

Sumário

Lista de Publicações	p. vii
Lista de Figuras	p. viii
Lista de Tabelas	p. xv
Lista de Símbolos	p. xvi
1 Introdução	p. 1
2 A técnica de MEIS	p. 11
2.1 Equipamento	p. 12
2.2 Fenômenos físicos	p. 17
2.2.1 Fator cinemático k	p. 18
2.2.2 Seção de choque de espalhamento σ	p. 19
2.2.3 Perda de energia	p. 20
2.2.4 Sombreamento e bloqueio	p. 21
2.3 Os modos $1d$	p. 22
2.3.1 Espectro em energia	p. 23
2.3.2 Curvas de bloqueio	p. 25
3 Métodos teóricos	p. 30
3.1 Simulação das curvas de bloqueio	p. 30
3.2 Simulação do espectro em energia	p. 33
3.2.1 Construção do pico de superfície	p. 33

3.2.2	Canais acoplados	p. 35
4	Resultados	p. 42
4.1	Ítrio sobre Si(111)	p. 43
4.1.1	Resultados	p. 45
4.1.2	Conclusões	p. 52
4.2	Metais alcalinos adsorvidos em Al(111)	p. 53
4.2.1	Resultados	p. 57
4.2.2	Conclusões	p. 62
4.3	Superfície de Cu(111)	p. 63
4.3.1	Resultados	p. 65
4.3.2	Conclusões	p. 72
5	Conclusões Finais	p. 82
	Apêndice A – Vibrações correlacionadas	p. 84
	Apêndice B – Comparação entre Silish e Vegas	p. 87
	Índice Remissivo	p. 93
	Referências Bibliográficas	p. 94

Lista de Publicações

Parte deste trabalho foi publicado em:

- ★ Grande P. L., Hentz A., Schiwietz G., Starodub D., Garfunkel E., Gustafsson T., Observation of collective inner-shell effects for protons backscattered from the Al(110) surface, *PHYSICAL REVIEW A* 72 (1): Art. No. 012902 JUL 2005 ;
- ★ Munoz-Marquez M. A., Parkinson G. S., Woodruff D. P., Hentz A., Grande P. L., Schiwietz G., Wood T. J., Bonet C., Tear S. P., Bailey P., Noakes T. C. Q.; Energy loss in medium-energy ion scattering: A combined theoretical and experimental study of the model system Y on Si(111); *PHYSICAL REVIEW B* 72 (7): Art. No. 075415 AUG 2005;
- ★ Hentz, A., Parkinson, G. S., Window, A. J., Woodruff, D. P., Grande, P. L., Schiwietz, G., Bailey, P., Noakes, T. C. Q.; Inelastic energy loss in 100-keV H⁺ scattering from single atoms: Theory and experiment for K, Rb, and Cs; *PHYSICAL REVIEW B* 74 (12): Art. No. 125408 SEP 2006;
- ★ Grande, P. L., Hentz, A., Pezzi, R. P., Baumvol, I. J. R., Schiwietz, G.; Solved and unsolved problems in ion beam experiments; cap. do livro *Ion beam Science: solved and unsolved problems - Part I*; Editado por Peter Sigmund e publicado por The Royal Danish Academy of Science and Letters; p. 151-185 2006;
- ★ Grande, P. L., Hentz, A., Pezzi, R. P., Baumvol, I. J. R., Schiwietz, G.; An analytical energy-loss line shape for high depth resolution in ion-beam analysis, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, aceito para publicação;
- ★ Parkinson, G. S., Hentz, A., Quinn, P. D., Window, A. J., Woodruff, D. P., Bailey, P., Noakes, T. C. Q., Methylthiolate-induced reconstruction of Ag(111): A medium energy ion scattering study, *SURFACE SCIENCE*, 601 (1): 50-57 JAN 2007.

Lista de Figuras

- 1.1 Espectro experimental obtido por um feixe de H^+ com energia de 100 keV espalhado pela superfície de Cu(111) limpa em ultra-alto vácuo. A direção de incidência é paralela à direção cristalina $[\bar{1}\bar{1}0]$, dando origem ao pico de superfície situado na região de mais alta energia. A curva de bloqueio referente à esta geometria encontra-se no painel à direita-acima. O espectro em energia referente à direção de saída $[001]$ (ângulo de espalhamento de 90°), referente a uma geometria de dupla-canalização, é apresentado no painel da direita-abixo. Este espectro $2d$ foi obtido no equipamento de MEIS do laboratório de Daresbury, Inglaterra. p. 5
- 1.2 Simulação (linha cheia) do espectro experimental (círculos vazados) para íons de 1 MeV de N^+ incidindo em direção rasante em grafite. Esta simulação é resultado da soma do “background” com a contribuição das primeiras 10 camadas atômicas (picos 1-3 são formados por funções de Moyal convoluídas e os picos 4-10 são simples Gaussianas). A figura mostra também as contribuições de cada camada de átomos (linha tracejada) e a simulação do experimento pelo algoritmo RUMP. p. 8
- 2.1 Gráfico ilustrando a taxa de deposição de moléculas de N_2 caso todas as moléculas do gás que colidissem com a superfície da amostra fossem capturadas por ela. À direita, o eixo vertical mostra a taxa de deposição de monocamadas deste gás, utilizando o valor de 1×10^{15} átomos/cm⁻² para a densidade de uma monocamada. p. 13
- 2.2 Representação pictórica do processo de detecção. p. 15
- 2.3 Princípio da 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). p. 17

- 2.4 Representação esquemática de uma colisão elástica entre um projétil de massa m_1 , velocidade inicial \vec{v}_0 e energia E_0 com um alvo de massa m_2 que se encontra inicialmente em repouso. Após a colisão, o projétil e o átomo-alvo possuem, respectivamente, velocidade \vec{v}_1 e \vec{v}_2 , e energia E_1 e E_2 . O ângulo de espalhamento θ_s encontra-se indicado na figura. p. 18
- 2.5 Diagrama do processo de perda de energia durante a passagem do íon incidente de massa m_1 e energia E_0 , antes e após o retroespalhamento pelo átomo de massa m_2 , localizado a uma profundidade x da superfície. p. 20
- 2.6 Formação do cone de sombra. p. 21
- 2.7 Coleção de trajetórias geradas por computador para um feixe de íons que incide sobre um cristal paralelamente a uma direção cristalográfica relevante. Note o cone de sombra formado pelos átomos da superfície e a ocorrência de algumas colisões com pequeno parâmetro de impacto que resultam em retroespalhamento. (a) Espalhamento por uma rede estática ideal. (b) Espalhamento por uma rede com vibração térmica. p. 23
- 2.8 Íons retroespalhados por camadas profundas têm menor probabilidade de atingir o detector ao longo de trajetórias que contenham um átomo da superfície, produzindo mínimos referentes a estas direções na quantidade de íons espalhados em relação ao ângulo de espalhamento. Cortesia de G. S. Parkinson [1]. p. 24
- 2.9 Espectros de espalhamento estilizados para um feixe com energia inicial E_0 incidente em uma amostra espessa. A linha contínua representa o espectro obtido a partir de uma experiência com o feixe de íons incidente em direção aleatória, enquanto a linha pontilhada (e respectiva área preenchida) corresponde ao espectro com feixe incidente paralelo a uma direção cristalina. . . . p. 25
- 2.10 Sombreamento em superfícies que apresentam relaxação e reconstrução: (a) Relaxação de Δz na primeira camada da superfície. Incidência do feixe em direção diferente da normal à superfície aumenta o valor de L ; (b) Reconstrução conduz ao aumento da contribuição de átomos abaixo da primeira monocamada ao total retroespalhado. p. 27
- 2.11 Determinação do valor da relaxação da superfície por MEIS. Os círculos pretos representam as posições atômicas truncadas e os círculos sombreados representam a posição dos átomos na relaxação. p. 28

- 3.1 Trajetória de um íon através de uma estrutura cristalina. A direção de movimento sofre pequenas deflexões devido à interação do íon com os átomos; estes estão deslocados de suas posições de equilíbrio devido às vibrações térmicas. O átomo i responsável pelo evento de retroespalhamento está representado pelo círculo cheio. p. 32
- 3.2 Diagrama vetorial do projétil A^{q+} , do alvo iônico B^+ e de um elétron ativo. O parâmetro de impacto b está indicado na figura. Os vetores posição \vec{r}_p , \vec{r}_a e \vec{r}_e correspondem, respectivamente, às posições do projétil, alvo e elétron no sistema de referência do centro-de-massa. p. 36
- 4.1 Siliceto $2d$ Si(111)-(1 × 1)-Y. p. 44
- 4.2 Comparação entre os espectros em energia dos íons espalhados por átomos de Y em amostra preparada com 0,4 monocamadas adsorvidas na superfície e na fase de siliceto $2d$ resultante do recozimento à baixa temperatura. Geometria com ângulo de espalhamento de 125° e incidência ao longo da direção $[0\bar{1}\bar{1}]$. p. 46
- 4.3 Resultado dos cálculos de canais acoplados para a probabilidade de perda de energia em uma colisão única para parâmetros de impacto próximos de zero de íons de H^+ colidindo com um átomo isolado de Y. p. 48
- 4.4 Comparação do espectro em energia da figura (4.2) com a correspondente simulação, incluindo a convolução com o a função espectral resultante do melhor ajuste para S e para a função Gaussiana. p. 49
- 4.5 Comparação do espectro em energia experimental correspondente as duas preparações de Y depositado sobre a superfície do Si(111). p. 50
- 4.6 Comparação entre alguns espectros em energia experimentais das duas preparações da fase siliceto $2d$ formada por Y em Si(111) e simulações do efeito de geometrias de espalhamento diferentes a partir de um siliceto $2d$ ideal. p. 51
- 4.7 Simulações teóricas (incluindo o alargamento devido à resolução experimental) do espectro de íons espalhados por um átomo isolado de Y e por átomos de ítrio situados em diferentes profundidades na superfície de Si(111). p. 52

- 4.8 Representação da estrutura atômica da fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ formada em temperatura ambiente na deposição de K (esferas cinzas) sobre um cristal de alumínio (as esferas claras representam a primeira camada de Al enquanto as esferas escuras representam as demais camadas), cuja face está orientada na direção (111). A figura **a** representa uma visão lateral, enquanto a figura **b** representa a visão frontal, do arranjo estrutural desta superfície. p. 54
- 4.9 Resultado dos cálculos de canais acoplados para a distribuição de perda de energia de H^+ colidindo com átomos isolados de K, Rb e Cs com pequenos parâmetros de impacto. O pico referente à colisão elástica (sem perda de energia eletrônica) foi convoluído com uma Gaussiana com FWHM de aproximadamente 7 eV de forma a tornar mais fácil a visualização da distribuição total. Os picos referentes a algumas ionizações relevantes são identificados na figura. p. 57
- 4.10 Resultados calculados para a distribuição de perda de energia de H^+ colidindo com átomos isolados de Cs com pequenos parâmetros de impacto, mostrando as contribuições de excitação simples (e espalhamento elástico) ($n=1$), excitações simples e duplas ($n=1,2$) e todas as ordens de excitação múltiplas. p. 58
- 4.11 Representação das contribuições relativas das diferentes ordens de excitação do espectro em energia de íons retroespalhados de H^+ com energia de 100 keV em colisão frontal com K, Rb e Cs. A região em branco corresponde à contribuição do espalhamento elástico e à excitação simples, azul corresponde às duplas excitações e vermelha às excitações de maior ordem. p. 59
- 4.12 Resultados calculados para a distribuição de perda de energia de H^+ sendo espalhados por átomos isolados de K, Rb e Cs adsorvidos em Al(111) na geometria de 90° de espalhamento usando o código SILISH. O espectro teórico foi convoluído com uma função Gaussiana com FWHM de 250 eV para simular a resolução experimental. O efeito da inclusão dos dois isótopos de K e Rb é ilustrado na figura. p. 60

- 4.13 Comparação dos resultados experimentais e simulados do espectro em energia dos íons retroespalhados por K adsorvido em Al(111) utilizando ângulo de espalhamento de 90° . A linha cheia corresponde à simulação e os símbolos representam os resultados experimentais. A escala de energia foi modificada de acordo com a correção do fator cinemático associado à energia de espalhamento elástica. p. 61
- 4.14 Comparação dos resultados experimentais e simulados do espectro em energia dos íons retroespalhados por Rb adsorvido em Al(111) utilizando ângulo de espalhamento de 90° . A linha cheia corresponde à simulação e os diferentes símbolos representam resultados experimentais distintos. A escala de energia foi modificada de acordo com a correção do fator cinemático associado à energia de espalhamento elástica. p. 62
- 4.15 Comparação dos resultados experimentais e simulados do espectro em energia dos íons retroespalhados por Cs adsorvido em Al(111) utilizando ângulo de espalhamento de 90° . A linha cheia corresponde à simulação e os diferentes símbolos representam resultados experimentais distintos. A escala de energia foi modificada de acordo com a correção do fator cinemático associado à energia de espalhamento elástica. p. 63
- 4.16 Dados mostrando a influência das diferentes geometrias de espalhamento no espectro de perda de energia resultante do espalhamento de H^+ com energia de 100 keV em átomos de Cs adsorvidos em Al(111). O primeiro gráfico mostra os dados experimentais obtidos em diferentes geometrias, descritas no texto. O segundo gráfico mostra o resultado das simulações das mesmas geometrias, incluindo simulações de espectro para detecção em ângulos rasantes (3° , 5° e 10°). p. 74
- 4.17 Visão lateral do cristal de Cu(111) mostrando as geometrias de espalhamento utilizadas. p. 74
- 4.18 Simulação das curvas de bloqueio para a incidência de um feixe de H^+ com energia de 100 keV nas estruturas de Cu(111) como determinadas por Chae *et. al* [2] e Okazawa *et. al.* [3]. O feixe de íons foi alinhado paralelamente às direções $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ e $[114]$. Os dados experimentais estão representados por símbolos. p. 75

- 4.19 Simulação do pico de superfície para a incidência de um feixe de H^+ com energia de 100 keV nas estruturas de Cu(111) como determinadas por Chae *et. al* [2] e Okazawa *et. al.* [3]. Os dados experimentais estão representados por círculos cheios (incidência e detecção respectivamente paralela às direções [110] e [100]) e vazados (incidência e detecção respectivamente ao longo das direções [112] e [233]). p. 76
- 4.20 Simulação do pico de superfície para a incidência de um feixe de H^+ com energia de 100 keV nas estruturas de Cu(111) como determinadas por Chae *et. al* [2]. Os dados experimentais estão representados por símbolos e as geometrias utilizadas foram: incidência e detecção respectivamente paralelas às direções [112] e [110], e incidência e detecção respectivamente ao longo das direções [112] e [233]). A distribuição da probabilidade de perda de energia foi modificada de acordo com a equação (4.1) - ver texto para maiores detalhes. p. 77
- 4.21 Simulação do pico de superfície para a incidência de um feixe de H^+ com energia de 100 keV nas estruturas de Cu(111) como determinadas por Chae *et. al* [2]. Os dados experimentais estão representados por símbolos e as geometrias utilizadas foram: incidência e detecção respectivamente paralelas às direções [112] e [110], e incidência e detecção respectivamente ao longo das direções [112] e [233]). A distribuição da probabilidade de perda de energia foi modificada de acordo com a equação (4.2) - ver texto para maiores detalhes. p. 78
- 4.22 Simulação do pico de superfície para a incidência de um feixe de H^+ com energia de 100 keV nas estruturas de Cu(111) como determinadas por Chae *et. al* [2]. Os dados experimentais estão representados por símbolos e as geometrias utilizadas foram: incidência e detecção respectivamente paralelas às direções [112] e [110], e incidência e detecção respectivamente ao longo das direções [112] e [233]). A distribuição da probabilidade de perda de energia foi modificada de acordo com a equação (4.5) - ver texto para maiores detalhes. p. 79

- 4.23 Simulação do pico de superfície para a incidência de um feixe de H^+ com energia de 100 keV nas estruturas de Cu(111) como determinadas por Chae *et. al* [2]. Os dados experimentais estão representados por símbolos. O feixe de íons foi alinhado com incidência e detecção respectivamente paralela à direção [110] e [100]. A contribuição de cada camada ao espectro em energia total é apresentada na figura. p. 80
- 4.24 Simulação do pico de superfície para a incidência de um feixe de H^+ com energia de 100 keV nas estruturas de Cu(111) como determinadas por Chae *et. al* [2]. Os dados experimentais estão representados por símbolos e as geometrias utilizadas foram: incidência e detecção respectivamente paralelas às direções [112] e [110], e incidência e detecção respectivamente ao longo das direções [112] e [233]). p. 81
- B.1 Simulação do pico de superfície utilizando os algoritmos SILISH e VEGAS para a incidência de um feixe de H^+ com energia de 100 keV nas estruturas de Cu(111) como determinadas por Chae *et. al* [2]. Os dados experimentais estão representados por símbolos e as geometrias utilizadas foram: incidência e detecção respectivamente paralelas às direções [112] e [110], e incidência e detecção respectivamente ao longo das direções [112] e [233]). p. 88
- B.2 O mesmo que figura B.1, mas considerando o efeito de conexão. p. 90
- B.3 O mesmo que figura B.1, mas considerando o efeito de correlação p. 91
- B.4 O mesmo que figura B.1, mas considerando simultaneamente os efeitos de correlação e conexão. p. 92

Lista de Tabelas

- 4.1 Tabela com as geometrias (direções) utilizadas nas medidas mostradas na figura 4.16. p. 61
- 4.2 Tabela com as posições e amplitudes de vibração térmica média (σ) encontrados por Chae [2] e Okazawa [3]. p. 64
- 4.3 Tabela com os valores de χ^2 encontrados para as comparações entre as curvas de bloqueio experimentais e simuladas expostas nas figuras (B.1, B.3 e B.4). . p. 71

Lista de Símbolos

MEIS *Medium Energy Ion Scattering*

AES *Auger Electron Spectroscopy*

XPS *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*

LEED *Low-Energy Electron Diffraction*

LEIS *Low-Energy Ion Scattering*

RBS *Rutherford Backscattering Spectrometry*

NRA *Nuclear Reaction Analysis*

VEGAS algoritmo utilizado para simular curvas de bloqueio

TRIM programa “Transport of Ions in Matter”

PWBA *Plane-Wave Born Approximation*

FLATUS algoritmo utilizado para espectros em energia

R raio do cone de sombra

b parâmetro de impacto

L número de camadas visíveis ao feixe de íons

p_j probabilidade de espalhamento de um átomo localizado na j -ésima camada atômica

α ângulo entre determinada direção cristalina e a normal à superfície

$G(x)$ função distribuição Gaussiana

σ_j amplitude unidimensional de vibração média de um átomo localizado na j -ésima camada atômica

\vec{x}_j posição instantânea do j -ésimo átomo

\vec{x}_j^0 posição de equilíbrio do j -ésimo átomo

$F^1(\vec{x})$ fluxo normalizado de incidência de partículas na posição \vec{x}

$F^2(\vec{x})$ fluxo normalizado de detecção de partículas na posição \vec{x}

h_j probabilidade de que um íon incidente seja retroespalhado por um átomo da j -ésima camada

d_j probabilidade de que um íon retroespalhado por um átomo da j -ésima camada seja detectado

S tensor correlação de movimento vibracional dos átomos em um cristal

c fator de correlação no movimento vibracional dos átomos em um cristal

$P_{\text{descorrelacionado}}(x_i, x_j)$ probabilidade dos átomos i e j serem encontrados, respectivamente, nas posições x_i e x_j , quando seu movimento de vibração térmico é independente

$P_{\text{correlacionado}}(x_i, x_j)$ probabilidade dos átomos i e j serem encontrados, respectivamente, nas posições x_i e x_j , quando seu movimento de vibração térmico é correlacionado

f_{corr} fator de correlação

σ' amplitude unidimensional de vibração térmica média de um átomo localizado na j -ésima camada atômica e cujo movimento térmico seja acomplado com o movimento do átomo localizado na $(j - 1)$ -ésima camada

ΔE_{ion} transferência total de energia que um íon sofre durante o processo de retro-espalhamento

$\Delta E_{\text{entrada}}$ transferência de energia sofrida por um íon durante o processo de entrada em um material, até ser retro-espalhado

$\Delta E_{\text{retroespalhamento}}$ transferência de energia sofrida por um íon durante o processo de retroespalhamento

ΔE_{saida} transferência de energia sofrida por um íon após ser retro-espalhado, até sua saída da amostra

ΔE_{cb} perda de energia total durante uma colisão binária

$\Delta E_{\text{at.}}$ perda de energia elástica durante uma colisão binária

$\Delta E_{\text{elet.}}$ perda de energia inelástica durante uma colisão binária

k fator cinemático

m_1 massa atômica do íon incidente

m_2 massa atômica do átomo que sofre colisão por um íon

θ_s ângulo de espalhamento (ângulo complementar àquele formado entre as direções de incidência e detecção)

T quantidade de energia transferida durante um determinado processo atômico

ε_i energia correspondente a um elétron que ocupe a camada i de determinado átomo

$|a_{i \rightarrow j}|^2$ probabilidade de transição eletrônica de um estado inicial i para um estado final j , devido a uma colisão íon-átomo

$\frac{dP_i}{dT}$ probabilidade de que um elétron, inicialmente no estado i , ganhe uma quantidade de energia T devido a uma colisão íon-átomo

$\frac{dP_{at.}^{elet.}}{d\Delta E}$ probabilidade de que um átomo ganhe energia ΔE devido a uma colisão íon-átomo

r taxa de colisão de moléculas de gás contra a superfície de um material

P pressão

T temperatura

M peso molecular

ML mono-camadas

TEA *Toroidal Electrostatic Analyzer*

E_p energia de passagem

V_p voltagem de passagem

κ constante de proporcionalidade entre V_p e E_p

λ constante de proporcionalidade entre E_p e a abertura da janela em energia do TEA (ΔE)

MCP *Micro-Channel Plates*

CSA *Charge-Sensitive Amplifier*

UHV *Ultra-High Vacuum*

STM *Scanning Tunneling Microscopy*

FWHM *Full Width at Half Maximum*

S função espectrométrica (relacionada com a resolução experimental)

ω_s FWHM da função espectrométrica S

x_s fator exponencial encontrado na função espectrométrica S

e carga do elétron

Z_1 número atômico do íon

Z_2 número atômico do átomo-alvo

A número de íons detectados

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$ seção de choque diferencial de espalhamento

θ_{in} ângulo entre a direção de incidência do feixe na amostra e a direção normal à superfície

θ_{out} ângulo entre a direção de detecção e a direção normal à superfície da amostra

$\frac{dE}{dx}$ perda de energia média por distância percorrida

$\Delta d_{i,j}$ distância entre os planos de átomos i e j de um dado cristal

\mathcal{T} perda de energia elástica

\mathcal{Q} perda de energia inelástica

1 *Introdução*

O estudo de superfícies é, em nível fundamental, importante porque elas representam um tipo especial de defeito em um sólido. Muitas das propriedades e características de sólidos são diretamente derivadas do fato de que estes são formados por blocos básicos, as células unitárias, que se repetem perfeita e indefinidamente em três dimensões: características eletrônicas e vibracionais podem ser descritas em grande detalhe utilizando métodos baseados nesta periodicidade. A superfície quebra esta periodicidade em uma direção, podendo produzir mudanças na estrutura do sólido bem como o surgimento de novos estados eletrônicos e vibracionais na superfície. A frase “*Deus inventou o sólido, a superfície foi criação do diabo*” é, sob diversas variações, atribuída ao famoso físico austríaco Wolfgang Pauli e é usada, alegoricamente, para representar a dificuldade do estudo da superfície em comparação com o sólido [4]. O estudo de superfícies representa um considerável desafio teórico e experimental e, por este motivo, é de grande interesse acadêmico.

A catálise heterogênea é indicada, atualmente, como a mais relevante motivação para o estudo de superfícies [5]. Este grande interesse se deve, em grande parte, à sua importância econômica, uma vez que o mercado mundial relacionado com catálise heterogênea na indústria automotiva, de petróleo e outras indústrias movimenta cerca de 100 bilhões de dólares¹ por ano. Catalisador é o nome dado à substância que acelera a taxa de ocorrência de uma dada reação química, sem que esta substância faça parte do produto final desta reação. O catalisador age formando compostos intermediários com as moléculas da reação, oferecendo a estas moléculas um caminho mais rápido até o produto final. A catálise heterogênea se caracteriza por apresentar catalisador e reagentes em estados físicos diferente, sendo que normalmente o catalisador é de estado sólido e as moléculas reagentes são gases ou líquidos. Todo o processo de reação química ocorre na superfície do catalisador: os átomos da superfície formam ligações químicas com as moléculas dos reagentes, estas espécies adsorvidas são móveis e, eventualmente, encontram outras moléculas, formam novas ligações químicas e abandonam a superfície do cata-

¹Dados de 1997. Este número é, provavelmente, muito maior atualmente.

lisador. Embora a superfície de catalisadores *reais* seja não-homogênea e que, na indústria, as condições em que são realizadas as reações químicas sejam bastante severas (alta temperatura e alta pressão são comuns), o estudo das mesmas reações em laboratório, utilizando a superfície limpa de materiais cristalinos, ultra-alto vácuo e temperatura ambiente, pode servir como base para o entendimento deste tipo de reação química e, em especial, para a descoberta de catalisadores economicamente mais viáveis (a platina, por exemplo, é bastante citada como catalisador em diversas reações de catálise heterogênea).

Outra aplicação importante do estudo de superfícies diz respeito à fabricação de dispositivos semicondutores. Por exemplo, a formação de junções metal-semicondutor com determinadas características desejáveis é altamente influenciada pela tendência de certas reações químicas ocorrerem entre os materiais metálicos e semicondutores. Entretanto, no caso da superfície de semicondutores, mesmo questões simples estão longe de serem resolvidas trivialmente. Por exemplo, a superfície de muitos materiais semicondutores envolve alguma reconstrução (rearranjo) da estrutura dos átomos, de forma que ela não é uma simples extensão da estrutura encontrada no interior do material. Especificamente, a estrutura estável de uma superfície Si{111} apresenta periodicidade 7 vezes maior do que aquela encontrada no cristal [6]. O entendimento quantitativo deste tipo de reconstrução é um problema chave em física de superfície que tem sido alvo de intensa pesquisa, tanto teórica quanto experimental, desde a década de 80.

Em 1959, em uma palestra no Instituto de Tecnologia da Califórnia, o famoso físico Richard Feynman sugeriu que, em um futuro não muito distante, os engenheiros poderiam pegar átomos e colocá-los onde bem entendessem, desde que, é claro, não fossem violadas as leis da natureza [7]. Com isso, materiais com propriedades inteiramente novas, poderiam ser criados. Esta apresentação, intitulada “*Há muito espaço lá embaixo*” é, hoje, tomada como o ponto inicial da nanotecnologia. Agora, mais de quarenta anos após aquela palestra, a nanotecnologia é uma realidade palpável, porém em constante fase de maturação; a cada dia são realizados importantes avanços na síntese e caracterização de novos nano-materiais e nano-estruturas.

À medida que as dimensões dos dispositivos semicondutores tornam-se menores e sua região ativa migra em direção à superfície, surge a necessidade de criação ou adaptação de técnicas experimentais capazes de caracterizar tais dispositivos, uma vez que muitas das técnicas usuais exibem importantes restrições quanto à sua utilização em dimensões nanométricas. Muitas das técnicas de análise existentes para o estudo de nano-estruturas, -superfícies e -interfaces utilizam feixe de elétrons e fótons para obter informações sobre o material estudado. Dentre os possíveis exemplos, as técnicas de AES (*Auger Electron Spectroscopy*) [8] e XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) [8] são muito utilizadas para obter informações sobre a espécie de

elementos e ambiente químicos que compõem as primeiras camadas atômicas, sendo completamente insensíveis quanto à estrutura da amostra [9].

Por sua vez, a técnica de LEED (*Low-Energy Electron Diffraction*) [10] é bastante empregada em diferentes níveis de sofisticação na determinação estrutural da superfície de amostra. No método mais simples, o padrão de LEED de uma dada amostra é disposto em uma tela fluorescente. Este modo representa um método simples e rápido de verificação da ordem cristalina nas primeiras camadas atômicas de monocristais. Em um modo de uso mais sofisticado, a intensidade em função da energia do feixe de elétrons incidente é monitorada em um dos pontos de difração. Uma comparação posterior com simulações computacionais pode revelar uma descrição mais detalhada da superfície em relação ao modo simples. Vale ressaltar que muitos dos efeitos de interesse em superfícies, tais como relaxação em multicamadas e reconstrução da superfície induzidas por adsorção, não podem ser estudados por LEED, uma vez que o padrão de difração revela informações sobre a periodicidade dos átomos e a simetria *média* da superfície - e não a descrição detalhada das posições atômicas. Em outras palavras, a técnica de LEED é sensível principalmente às características coletivas da superfície, ignorando, portanto, eventuais características pontuais.

Técnicas que utilizam feixe de íons também são bastante utilizadas na análise de nanoestruturas, superfícies e interfaces. Além deste tipo de técnica possuir maior sensibilidade quanto à ordem estrutural de *curto alcance* (pontuais) do que as técnicas que utilizam elétrons e fótons, ele permite a determinação direta da posição dos átomos da superfície no espaço real. São exemplos desta técnica: LEIS (*Low-Energy Ion Scattering*), MEIS (*Medium-Energy Ion Scattering*) [11], RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*) [12] e NRA (*Nuclear Reaction Analysis*).

O uso da espectroscopia de Espalhamento de Íons com Energia Média (MEIS), utilizando tipicamente íons incidentes de H^+ ou He^+ com energias de 100-200 keV, é cada vez mais freqüente para elucidar problemas que se referem às características composicionais e estruturais da região próxima à superfície de sólidos, no intervalo entre 5-100 Å de profundidade. A técnica é parente próxima da técnica convencional (usando íons com energia na ordem de MeV) de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) [12], contudo a maior resolução espectral, possível através da troca do detector de estado sólido por um analisador toroidal eletrostático, permite a possibilidade de uma resolução em profundidade substancialmente superior, chegando em casos particulares à escala atômica. Em ambas as técnicas, a energia dos íons retroespalhados é determinada tanto pela energia de transferência na interação com os núcleos atômicos do material estudado, que depende da massa do átomo espalhador, quanto pela perda de energia

inelástica, a qual varia com a distância percorrida pelos íons no interior do sólido.

A figura (1.1) ilustra um típico espectro $2d$ obtido em uma análise de MEIS. Esta medida, de um cristal de Cu(111) limpo em ultra-alto vácuo, foi realizada no Laboratório de Daresbury, Inglaterra. Uma única medida corresponde à aquisição de um conjunto de *espectros em energia* de íons retroespalhados (os mesmos espectros em energia obtidos através da técnica de RBS, contudo com resolução em energia muito superior) por uma região extensa de detecção (tipicamente ao redor de 25° - 30°). O eixo das abscissas corresponde ao ângulo de espalhamento nominal e o eixo das coordenadas refere-se à energia do íon ao atingir o detector. O feixe de íons de H^+ com energia de 100 keV foi alinhado paralelamente à direção [110] do cristal, formando ângulo de $35,26^\circ$ com a direção normal. A técnica de MEIS obtém grande sensibilidade quanto à superfície quando, em casos como este, o feixe de íons incidente é alinhado com algum eixo cristalográfico relevante. Como resultado deste alinhamento, a interação do feixe de íons com os átomos da primeira camada de átomos faz com que seja projetada uma região de sombra sobre os demais átomos do cristal, diminuindo bruscamente a probabilidade de retroespalhamento em átomos abaixo da superfície. Este efeito é chamado de *sombreamento*.

Em princípio, a análise da estrutura de superfícies utilizando a técnica de MEIS pode ser realizada em dois “*modos*” diferentes.

O primeiro método, utilizado desde a década de 80 na determinação de parâmetros estruturais e vibracionais da superfície de materiais cristalinos, é baseado nos efeitos de *sombreamento* e *bloqueio*. Os espectros em energia (figura 1.1c) são resultantes da projeção, no eixo referente à energia, do número de contagens do espectro $2d$ ao redor de determinado ângulo. Além do efeito de *sombreamento*, a seletividade da técnica quanto à superfície pode ser ainda maior caso a *detecção* dos íons retroespalhados seja feita também paralelamente à uma direção cristalográfica relevante. Este efeito, chamado de *bloqueio*, ocorre porque íons espalhados por átomos abaixo da superfície podem sair do cristal em qualquer direção exceto aquelas em que são bloqueados por átomos mais próximos à superfície. O arranjo experimental em que tanto a direção de incidência do feixe quanto de detecção dos íons espalhados seja paralela a eixos cristalográficos importantes é chamada de *geometria de duplo alinhamento*. A figura (1.1c) mostra o espectro em energia referente à direção de bloqueio [100] da análise mencionada anteriormente. Uma estrutura bem definida, chamada *pico de superfície*, resultante do espalhamento dos prótons nas primeiras camadas atômicas do cristal de cobre pode ser observada na figura. Íons que penetram no cristal perdem energia devido à interação com átomos e elétrons e, desta forma, apresentam energia menor do que a energia do pico de superfície quando, eventualmente, sofrem espalhamento e são detectados. Entretanto, por causa do efeito de som-

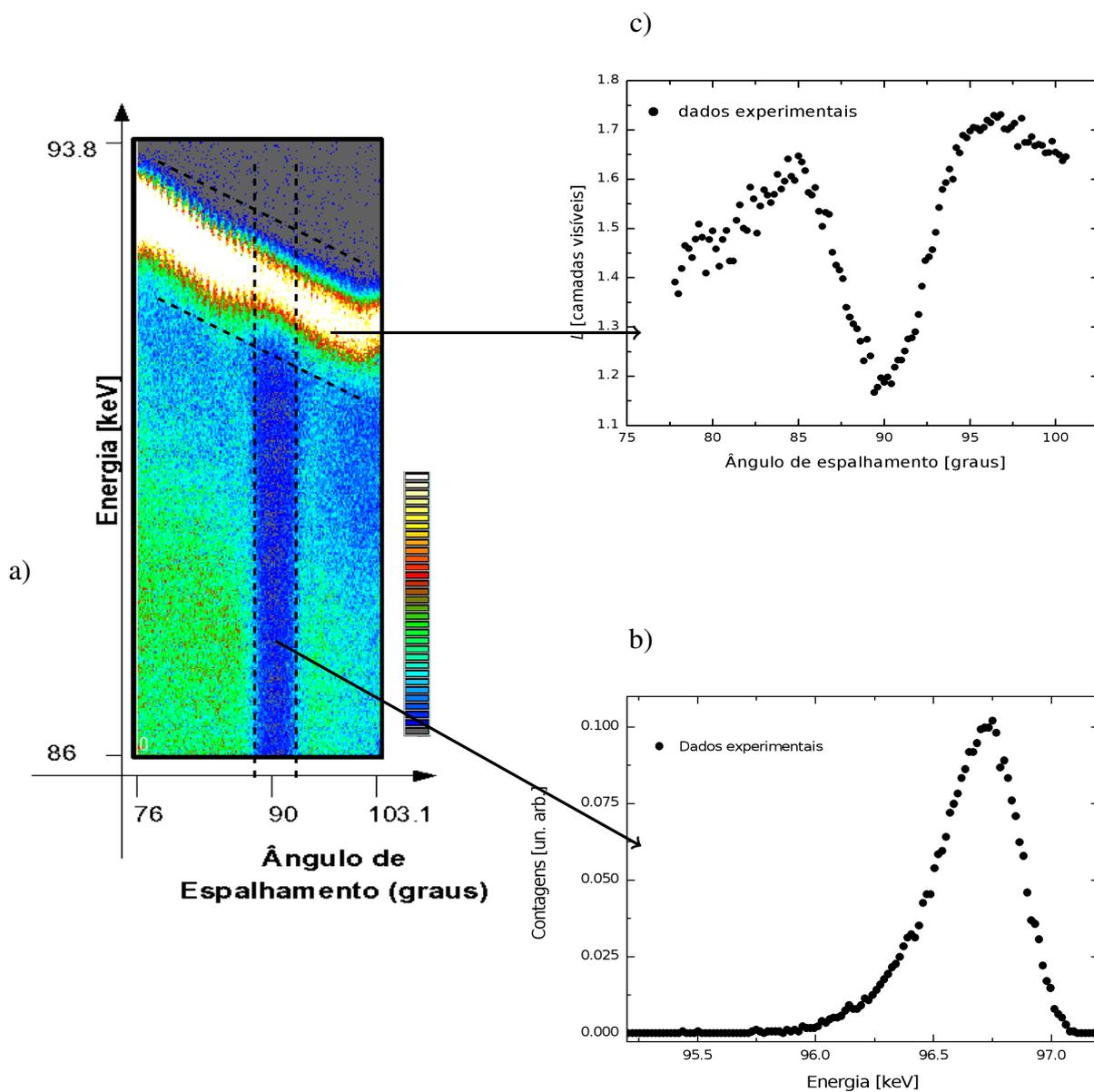


Figura 1.1: Espectro experimental obtido por um feixe de H⁺ com energia de 100 keV espalhado pela superfície de Cu(111) limpa em ultra-alto vácuo. A direção de incidência é paralela à direção cristalina $[\bar{1}\bar{1}0]$, dando origem ao pico de superfície situado na região de mais alta energia. A curva de bloqueio referente à esta geometria encontra-se no painel à direita-acima. O espectro em energia referente à direção de saída [001] (ângulo de espalhamento de 90°), referente a uma geometria de dupla-canalização, é apresentado no painel da direita-abixo. Este espectro 2d foi obtido no equipamento de MEIS do laboratório de Daresbury, Inglaterra.

breamento, o número de íons detectados na região de mais baixa energia do espectro é bastante reduzido.

O segundo método de análise do espectro $2d$ de MEIS refere-se às chamadas “*curvas de bloqueio*”. A área do pico de superfície, i. e., o número de contagens, pode ser convertida em número de átomos por cm^2 ou número de átomos em uma coluna visíveis ao feixe e ao detector, utilizando-se uma calibração apropriada. A dependência angular do número de contagens de íons detectados ou camadas visíveis (após calibração) resulta em uma curva, chamada *curva de bloqueio* (figura 1.1b), cujos mínimos estão relacionados com as direções de bloqueio da respectiva superfície. Uma vez que as curvas de bloqueio tenham sido obtidas, as informações estruturais e vibracionais dos átomos da superfície da amostra podem ser extraídas via simulação computacional. Existem na literatura diversos exemplos de determinação de estrutura da superfície utilizando este método em, por exemplo, metais [13], semicondutores monoatômicos [6], óxidos [14] e materiais adsorvidos [15].

Idealmente, os requisitos para extrair as informações estruturais em profundidade de um espectro de MEIS são: (i) o correto tratamento da balística envolvida nos processos de espalhamento sofridos pelo íon durante sua passagem pela região da superfície e (ii) a descrição detalhada das perdas de energia envolvidas nestes espalhamentos. Os princípios básicos da descrição da balística são, em princípio, de fácil implementação em um algoritmo de simulação. Por outro lado, o reduzido número de interações sofridas por íons espalhados na região da superfície torna o correto tratamento da perda de energia não trivial. Em alvos grossos a perda de energia de cada íon durante sua passagem pela amostra é diretamente proporcional ao caminho percorrido no interior do material de forma que uma escala em profundidade pode ser associada direta e quantitativamente ao espectro em energia das partículas detectadas. A relação, neste caso, entre perda de energia inelástica total e a profundidade em que ocorreu o evento de espalhamento é feita através de um cálculo simples de perda de energia média por distância percorrida na amostra. A quantidade de íons detectados em uma dada energia, que corresponde a uma determinada profundidade, é proporcional à seção de choque de espalhamento, permitindo a determinação do perfil em profundidade de espécies atômicas a partir do conhecimento da perda de energia média e seção de choque de espalhamento. Contudo, a perda de energia eletrônica (ou inelástica) se deve, na verdade, a excitações eletrônicas discretas que são estocásticas por natureza. Uma consequência deste fato é o alargamento do espectro em energia dos íons espalhados à medida que estes percorrem uma distância maior no interior do sólido, devido à variação nas perdas de energia discretas. Desta forma, logo após algumas colisões, a distribuição de perda de energia tenderá a uma função Gaussiana. A perda de energia média por unidade de comprimento (dE/dx), bem como o alargamento da distribuição em energia dos

íons (*energy straggling*) podem ser estimadas através da aplicação de fórmulas empíricas ou semi-empíricas [16, 17, 18] ou, ainda, através do algoritmo SRIM [19]. Este algoritmo, baseado em uma abordagem semi-empírica, é comumente utilizado para o cálculo do valor de perda de energia média em um material homogêneo. Este é, de forma simplificada, o método de perfilometria “clássico” utilizado em RBS.

Entretanto, problemas com esta abordagem surgem nos casos em que se busca resolução nanométrica em profundidade, como por exemplo na perfilometria de camadas delgadas ou em condições de sombreamento e bloqueio. Nestes casos, o uso de valores médios para a perda de energia não é mais válido uma vez que há uma mudança da situação macroscópica, contínua, onde a perda de energia é simplesmente proporcional ao caminho percorrido pelo íon, para a situação microscópica, onde a perda de energia inelástica depende da interação do íon com um número pequeno de átomos e deve ser representada por uma função distribuição que seja assimétrica. Um exemplo da limitação da aproximação de perda de energia constante e distribuição Gaussiana para a região da superfície foi obtido recentemente por Srivastava *et. al.* [20]. Eles mostraram que íons de 1 MeV de N^+ incidindo em direção rasante em grafite produzem um espectro em energia no qual é possível, após deconvolução usando funções de Moyal, identificar a contribuição de cada monocamada do material. A função de Moyal, uma aproximação para a convolução da função de Landau com funções Gaussianas, é assimétrica [21]. Além do mais, esta assimetria é maior quanto mais próxima da superfície a respectiva camada atômica esteja (conforme figura 1.2).

Assim, o correto tratamento da perda de energia envolvida em MEIS deve ser baseado em uma teoria que seja dependente da trajetória do íon, ou seja, ela deve envolver o uso do parâmetro de impacto das colisões para a determinação da perda de energia a partir de uma distribuição (assimétrica) de probabilidades de perda de energia. Esta exigência exclui, de partida, duas possíveis aproximações para o cálculo da perda de energia: os valores tabelados no algoritmo TRIM [19] e a *Aproximação de onda plana de Born* (PWBA)² [16].

Neste sentido, Alkemade e colaboradores realizaram um estudo pioneiro de MEIS no qual o espectro em energia experimental do espalhamento de íons de He^+ pela superfície de Cu(100) limpo é comparado com simulação computacional [22]. A perda de energia inelástica utilizada neste caso foi extraída de equações semi-empíricas usadas para descrever a perda de energia da colisão de prótons com átomos em fase gasosa. Este tipo de aproximação apresenta alguns problemas intrínsecos: os valores tabelados para a perda de energia de He^+ em vapor de metais são muito raros, portanto os valores utilizados foram extraídos da extrapolação dos valores da

²Do inglês *Plane-wave Born Approximation*.

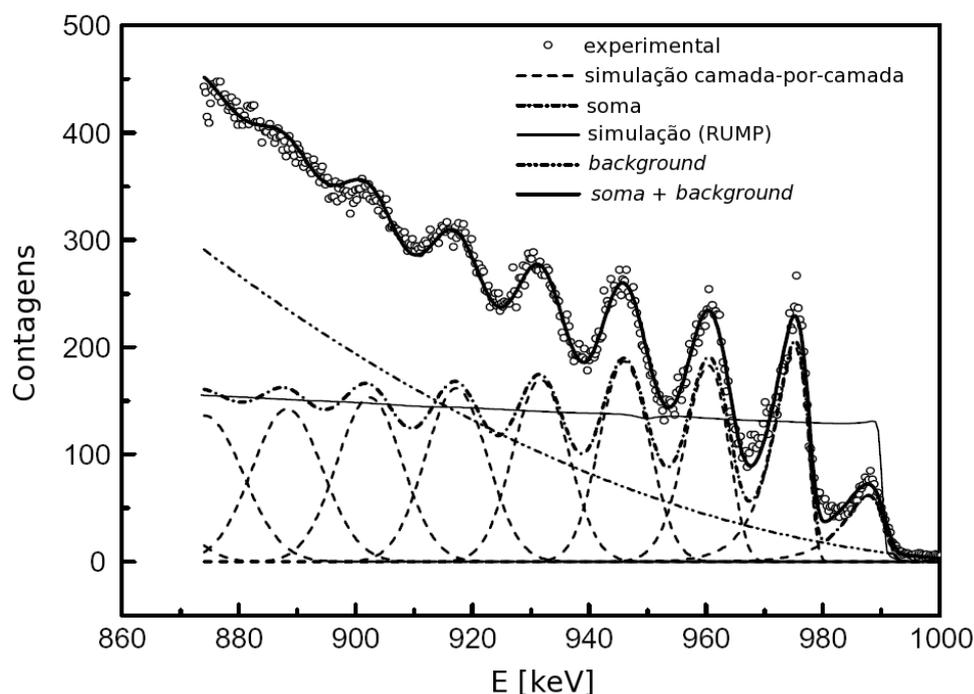


Figura 1.2: Simulação (linha cheia) do espectro experimental (círculos vazados) para íons de 1 MeV de N^+ incidindo em direção rasante em grafite. Esta simulação é resultado da soma do “background” com a contribuição das primeiras 10 camadas atômicas (picos 1-3 são formados por funções de Moyal convoluídas e os picos 4-10 são simples Gaussianas). A figura mostra também as contribuições de cada camada de átomos (linha tracejada) e a simulação do experimento pelo algoritmo RUMP.

perda de energia obtidos em gases inertes e outros como H_2 , N_2 , CO e O_2 . Além do mais, as distribuições de perda de energia calculadas desta forma, referentes à alvos em fase gasosa, foram utilizadas em um alvo cristalino supondo-se que ambas sejam similares.

Recentemente, Munoz-Marquez e colaboradores estudaram a pseudo-reconstrução da superfície de $Cu(111)$ sob adsorção de N [23]. Neste trabalho, os resultados experimentais de MEIS foram comparados com o resultado de simulações realizadas utilizando a aproximação Gaussiana (e portanto simétrica) para a distribuição de perda de energia. Por sua vez, Okasawa e colaboradores utilizaram funções Gaussianas assimétricas para deconvoluir a contribuição camada-por-camada do espectro em energia resultante da incidência rasante de um feixe de He^+ com 120 keV de energia sobre $Ni(111)$ e $Cu(111)$ [3]. É válido ressaltar que, embora os resultados obtidos por estes dois trabalhos sejam satisfatórios, os valores de perda de energia médios das distribuições utilizadas foram extraídos de experimentos feitos em materiais amorfos e espessos (mais largos do que a região de uso de MEIS). Estes valores tabelados se distanciam dos valores reais à medida que as amostras de interesse tornam-se mais cristalinas e/ou delgadas. Em relação a alvos amorfos ou poli-cristalinos, Pezzi desenvolveu o algoritmo FLA-

TUS, que utiliza uma aproximação estocástica para descrever a seqüência de colisões sofridas por um íon em um material amorfo, sendo capaz de simular o respectivo espectro em energia de MEIS [24]. Uma novidade relacionada à este algoritmo é a inclusão da probabilidade de perda de energia da colisão violenta de retroespalhamento na convolução com as probabilidades de perda de energia nas colisões com pequeno ângulo de desvio, aumentando consideravelmente a concordância entre os espectros experimental e simulado.

O pequeno panorama descrito acima é suficiente para ilustrar o fato de o segundo ingrediente para que se possa extrair as informações em profundidade relacionado às primeiras camadas atômicas de um espectro de MEIS, isto é, a inserção do tratamento da perda de energia nas respectivas simulações, é um ponto longe de consenso dentre os usuários da técnica.

Em princípio, a simulação do espectro em energia poderá ser utilizada para a determinação da estrutura da superfície de materiais cristalinos. Classicamente, esta determinação é feita comparando as curvas de bloqueio adquiridas experimentalmente com curvas resultantes de simulações computacionais baseadas na probabilidade de espalhamento de íons em diferentes estruturas cristalinas (um método puramente balístico). Porém, o uso exclusivo das curvas de bloqueio não garante que as melhores concordâncias entre teoria e experimento utilizando este método sejam unívocas. Por exemplo, em determinados casos a simulação para um número limitado de superfícies com parâmetros estruturais ligeiramente diferentes resulta em curvas de bloqueio que são aproximadamente iguais. Entretanto, as mesmas superfícies que produzem curvas de bloqueio similares e, portanto, não podem ser diferenciadas quando comparadas com resultados experimentais, podem apresentar um espectro em energia completamente distinto. Assim, a simulação do espectro em energia poderá, quando utilizado em conjunto com a simulação das curvas de bloqueio, contribuir para a determinação unívoca da posição e amplitude de vibração térmica dos átomos na região da superfície (primeiras camadas atômicas) em materiais cristalinos. Esta tese tem por objetivo realizar o estudo da importância da forma de linha do espectro em energia de MEIS com vistas à determinação de parâmetros estruturais e vibracionais de superfícies. Na primeira etapa deste trabalho, os dois pré-requisitos de um método ideal, descritos acima, foram implementados no algoritmo SILISH [25, 26], desenvolvido e otimizado pelo autor do presente trabalho. Este algoritmo: i) utiliza um método poderoso, proveniente do campo da física atômica, para a obtenção das probabilidades de perda de energia em função do parâmetro de impacto, o chamado método dos Canais Acoplados e ii) utiliza estas probabilidades de forma consistente durante a simulação das trajetórias de íons em uma estrutura cristalina. Na segunda etapa deste trabalho, estudou-se a forma do espectro em energia sob diversos aspectos, tais como diferentes materiais, geometrias e estruturas de superfície. Ítrio depositado sobre Si(111) foi o primeiro material estudado porque, idealmente, após re-

cozimento, ocorre a síntese de um siliceto $2d$ formado por uma única camada de ítrio. Este sistema foi escolhido porque apresenta boas condições de testar a perda de energia eletrônica teórica implementada no algoritmo SILISH. Entretanto, problemas experimentais fizeram com que outro sistema, formado pela deposição de metais alcalinos - K, Rb e Cs - sobre Al(111), fosse utilizado para este teste. Em seguida, a superfície limpa de Cu(111) foi analisada, uma vez que esta é uma superfície bem conhecida e cuja estrutura atômica é encontrada na literatura, servindo como teste para a implementação da balística no algoritmo SILISH. Todas as medidas experimentais desta tese foram realizadas no laboratório de MEIS, do Laboratório Nacional de Daresbury, Inglaterra.

Esta tese está dividida em 5 capítulos. O capítulo 1 (o atual) apresenta uma breve introdução ao problema de determinação de superfícies utilizando o espectro em energia de MEIS. O capítulo 2 faz uma descrição detalhada do arranjo experimental e princípios físicos que norteiam as técnicas de espalhamento de íons, em especial, a técnica de MEIS. Este capítulo descreve os modos $1d$ de análise do espectro de MEIS. O capítulo 3 descreve os métodos teóricos utilizados para a o tratamento da balística e da perda de energia na simulação dos espectros $1d$ de MEIS. Já o capítulo 4 faz uma descrição dos procedimentos experimentais e resultados obtidos. Por fim, no capítulo 5, as conclusões gerais são apresentadas.

2 *A técnica de MEIS*

Espalhamento de íons é uma técnica madura, utilizada em vários regimes no estudo de superfícies. Foi demonstrado primeiramente por Rubin [27] em 1959 que, através da análise de partículas carregadas retroespalhadas por superfícies, é possível a identificação da composição química de materiais desconhecidos. Foi observado que os picos nos espectros em energia dos íons retroespalhados seriam consistentes com o espalhamento elástico de núcleos atômicos. Seria, então, possível comparar as intensidades dos picos medidos com os valores de seção de choque nuclear e poder de freamento, os quais eram bem conhecidos mesmo àquela época, para determinar a composição em função da profundidade de uma amostra. Esta técnica é conhecida hoje como RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry).

A técnica de MEIS foi desenvolvida pelo grupo FOM, de Amsterdam, sob o comando do Prof. J. F. van der Veen, como uma especialização do RBS. Esta técnica combina as excelentes qualidades do RBS (determinação composicional e perfilometria de impurezas) com uma alta resolução em energia (de 10-20 keV em RBS para ~ 120 eV em MEIS, que corresponde a uma resolução máxima em profundidade de 3-5 Å). Tal ganho na resolução em energia é obtido principalmente através da troca do detector de estado sólido, utilizado em RBS, por um analisador toroidal eletrostático.

Os átomos da superfície de materiais cristalinos geralmente ocupam posições relativas diferentes daquelas apresentadas pelos átomos do interior do material. Por exemplo, a superfície pode estar relaxada ou contraída, isto é, a distância interplanar nas primeiras camadas pode ser ligeiramente maior ou menor do que no restante do cristal. De forma geral chama-se de *reconstrução* o efeito da diferenciação da rede $2d$ da superfície na direção normal à face do cristal, sendo a relaxação (positiva ou negativa) um caso especial desta [28]. Em geral, a superfície de metais sofre simples relaxação, enquanto a superfície de semicondutores pode apresentar diversas formas de reconstrução [11].

A sensibilidade quanto à superfície de um material cristalino é obtida no caso em que o

feixe de íons for alinhado com uma direção cristalina, isto é, quando o feixe for disposto de forma a incidir paralelamente a uma direção cristalográfica, reduzindo de forma significativa o número de retroespalhamentos provenientes do interior do material. Essencialmente, a técnica de determinação da superfície por MEIS consiste na quantificação dos efeitos de sombreamento e bloqueio sobre o número de íons retroespalhados na região da superfície de um cristal. Mais especificamente, a posição de um átomo que esteja na primeira camada da superfície pode ser mapeada simplesmente pela determinação das direções em que este átomo bloqueia o fluxo de íons espalhados em direção à superfície pelos átomos localizados nas camadas mais internas do cristal. Desta forma, em princípio, a posição dos átomos da superfície é obtida por simples trigonometria, permitindo a determinação de mudanças na distância interatômica que sejam da ordem de até 1% [29].

Embora, cronologicamente, a ênfase primeira da técnica tenha sido a determinação da estrutura geométrica de superfícies, ela também é bastante utilizada no estudo da amplitude de vibração térmica das primeiras camadas de materiais cristalinos, bem como a quantificação da porcentagem de cobertura de adsorção. Outro uso da técnica está ligado à análise de filmes finos e interfaces. Conforme mencionado anteriormente, a resolução em profundidade obtida através do MEIS pode chegar a 5 Å próximo à superfície, permitindo a caracterização detalhada da estrutura e morfologia de filmes extremamente delgados.

2.1 Equipamento

O procedimento experimental utilizado pela maioria das técnicas de análise por feixe de íons é basicamente o mesmo. Resumidamente, após uma primeira fase, onde os íons de interesse são produzidos e acelerados, eles incidem sobre a amostra, que se encontra em uma câmara de análise em vácuo. Estes íons sofrem diferentes processos na interação com a amostra e, eventualmente, alguns serão retroespalhados na direção de um detector situado na câmara de análise, que registra sua quantidade, energia e ângulo de espalhamento.

MEIS é uma técnica de análise utilizada principalmente para o estudo de superfícies e interfaces próximas à superfície. Por este motivo a pressão necessária na câmara de análise deve ser, idealmente, menor que 10^{-10} Torr, relativamente baixa quando comparado com RBS, onde a pressão de análise é da ordem de 10^{-7} Torr. A exigência pelo regime de trabalho em ultra-alto vácuo pode ser explicada pela teoria cinética dos gases: a taxa r de colisão de moléculas de gás

contra a superfície da amostra (moléculas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) pode ser dada por [9]

$$r = 3,51 \times 10^{22} \frac{P}{(TM)^{1/2}},$$

onde P representa a pressão em Torr, T representa a temperatura em Kelvin e M representa o peso molecular do gás. Por exemplo, moléculas de N_2 ($M = 28$), em temperatura ambiente ($T = 298 \text{ K}$) e pressão de 1 Torr têm taxa de colisão de $3,88 \times 10^{20}$ moléculas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ (ver figura 2.1). Tendo em vista que a densidade de uma monocamada é, em geral, da ordem de 1×10^{15} átomos cm^{-2} e supondo que todas as moléculas existentes na câmara de análise que colidam com a superfície da amostra sejam capturadas por ela, o tempo para formação de uma monocamada de N_2 é de $3 \times 10^{-6} \text{ s}$ para 1 Torr, 3 s para 10^{-6} Torr e quase uma hora para 10^{-9} Torr.

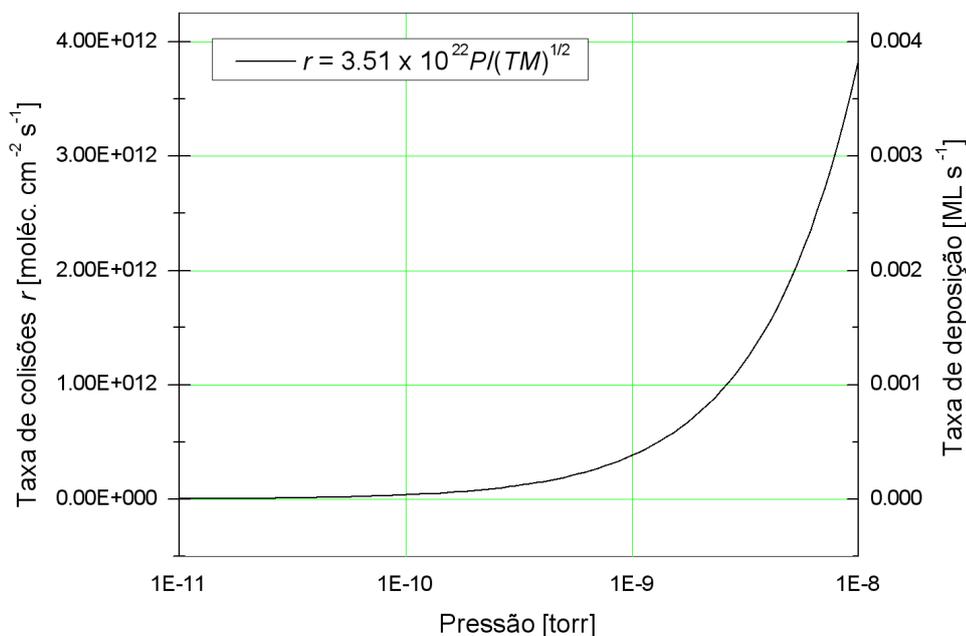


Figura 2.1: Gráfico ilustrando a taxa de deposição de moléculas de N_2 caso todas as moléculas do gás que colidissem com a superfície da amostra fossem capturadas por ela. À direita, o eixo vertical mostra a taxa de deposição de monocamadas deste gás, utilizando o valor de 1×10^{15} átomos/ cm^{-2} para a densidade de uma monocamada.

Em determinados casos (materiais cristalinos, por exemplo) existe a necessidade de que a superfície da amostra seja limpa do traço de materiais contaminantes; para esta situação a técnica de MEIS deve dispor de uma câmara auxiliar cuja função é a preparação, limpeza e pré-caracterização da amostra “*in situ*”. Esta limpeza consiste basicamente na repetição contínua

de um ciclo composto por duas etapas: desbaste da superfície e recozimento. O desbaste é realizado com um feixe iônico de baixa energia ($\sim 0,5 - 2$ keV) de um gás nobre (geralmente Ar^+ ou Ne^+) sobre a superfície da amostra. Idealmente, o feixe atua sobre uma grande extensão da superfície, arrancando os átomos mais externos (tanto agentes contaminantes quanto átomos do próprio material a ser estudado), desorganizando a estrutura cristalina das primeiras camadas. O passo seguinte consiste no aquecimento da amostra durante um certo intervalo de tempo, resultando em dois efeitos desejáveis: o movimento de reorganização dos átomos da amostra (culminando em uma eventual re-cristalização) da amostra e a expulsão dos átomos do gás nobre que eventualmente estejam na região da superfície. A temperatura de recozimento depende do material e, em alguns casos, como Si por exemplo, do tipo de reconstrução que se deseja obter [6]. Este ciclo é repetido até que não seja encontrado nenhum traço de átomos contaminantes na superfície conforme visto por análise de espectroscopia Auger realizada *in situ*. Além disso, para materiais cristalinos, além da eliminação completa dos contaminantes, este processo de limpeza é repetido até que a superfície da amostra seja totalmente reconstruída. Para tal fim, a câmara auxiliar é equipada com uma ótica LEED.

Vale ressaltar que as condições de limpeza são, de forma geral, diferentes para distintos materiais. Por exemplo, pode-se citar o estudo feito por Alkemade e colaboradores [22] sobre a contração da superfície de Cu(100). Neste trabalho, o cristal de cobre foi limpo com um feixe de Ar^+ de 700 eV, com $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, seguido de recozimento à temperatura de 700 K. Este processo foi repetido até que não fosse encontrado qualquer sinal de carbono, oxigênio ou enxofre, e que um padrão (1×1) de LEED fosse observado.

A câmara principal de análise é composta pelo goniômetro, posicionado no centro, e o conjunto formado pelo analisador toroidal e o detector.

Para o alinhamento do feixe de partículas com algum eixo cristalográfico bem definido, o goniômetro da câmara de MEIS deve apresentar uma precisão da ordem de 0.1° . Além do mais, o goniômetro deve apresentar liberdade de rotação da amostra ao redor de três eixos independentes: i) rotação, que define o ângulo de incidência, ii) “*spin*”, que define o azimute e iii) “*tilt*”, que permite o alinhamento do plano de espalhamento nominal com a normal à superfície da amostra. Também, o goniômetro deve permitir o movimento de translação da amostra 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 [30].

O analisador toroidal eletrostático (TEA¹) é constituído por dois eletrodos toroidais de

¹Do inglês *Toroidal Electrostatic Analyzer*.

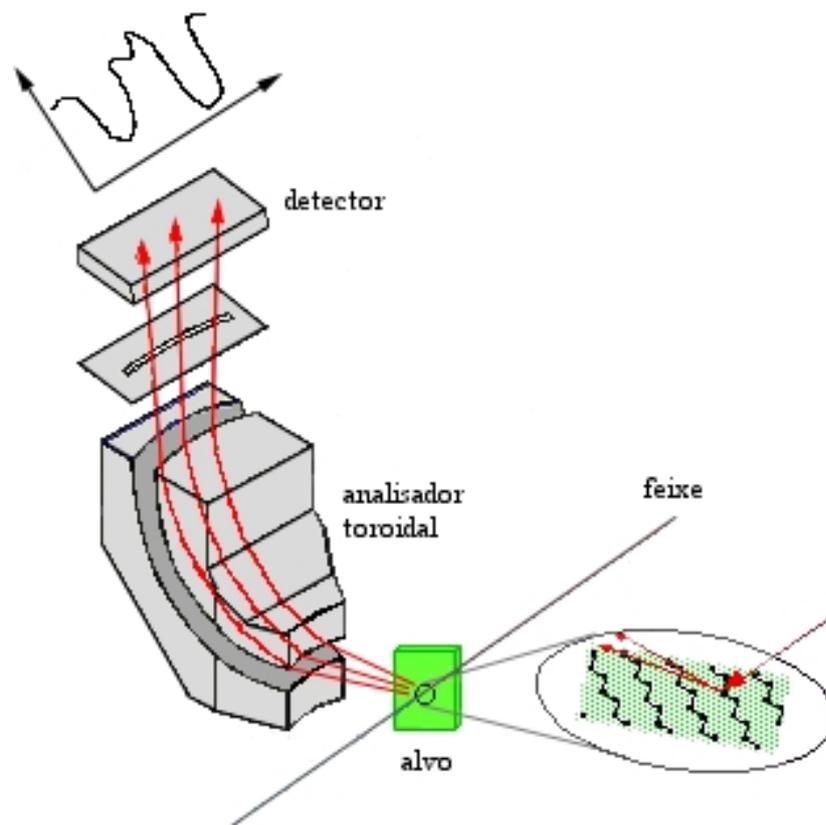


Figura 2.2: Representação pictórica do processo de detecção.

alumínio, distantes 12 mm entre si (figura 2.2). Ele é montado sobre uma base móvel, capaz de girar ao redor do centro da câmara de análise, onde se encontra o goniômetro. O toróide possui uma abertura frontal (com extensão de 25-30°) que possibilita a detecção simultânea de íons que emergem da amostra em distintos ângulos [31].

O princípio de uso deste tipo de analisador é simples. Quando a voltagem de passagem, V_p , é aplicada entre os dois eletrodos, somente os íons que passarem pela abertura de entrada do detector e cuja energia cinética seja aproximadamente E_p , seguirão pela região central do TEA e passarão pela abertura de saída. A energia de passagem, E_p , está relacionada linearmente à voltagem de passagem por uma constante, κ , em toda a região de trabalho. Portanto:

$$E_p = \kappa V_p.$$

A largura da janela em energia dos íons (ΔE) que serão encontrados na abertura de saída também

apresenta dependência linear com E_p ,

$$\frac{\Delta E}{E_p} = \lambda,$$

onde λ está relacionado com a resolução em energia e é da ordem de 10^{-3} .

Como consequência, a resolução em energia deste tipo de analisador eletrostático aumenta à medida que são focalizados íons com menor energia. Em geral, a resolução em energia do detector $\Delta E/E$ é melhor que 4×10^{-3} e a resolução angular $< 0,2^\circ$.

Após a passagem pelo TEA, a carga correspondente a cada íon é multiplicada pela passagem por duas placas de micro-canais (MCP²), montadas de maneira especial. Os canais, com um diâmetro de aproximadamente $12 \mu\text{m}$, estão posicionados com ângulo de 19° em relação à normal da superfície das MCP. Nesta montagem em forma de V, as MCP estão organizadas de tal forma que os íons positivos produzidos no segundo MCP não atingem a entrada do primeiro MCP, reduzindo assim o sinal produzido pelo retorno de íons do segundo MCP para o primeiro. Para cada íon incidente nas placas, um pico de carga de $\approx 2,2 \text{ pC}$ é gerado na saída, o que corresponde a um ganho de $1,3 \times 10^7$ [32].

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

O detector sensível à posição combina elementos coletores acoplados capacitivamente e isolados geometricamente para detectar a posição da nuvem de carga em duas dimensões. O coletor consiste em dois conjuntos de triângulos condutores. Cada conjunto é conectado na direção angular por capacitores idênticos, cada um tendo valor C_0 . Desta forma, duas linhas de capacitores são formadas, sendo eletricamente isoladas 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). O sinal elétrico em cada CSA individual depende linearmente da posição do centro da nuvem eletrônica. Para a configuração ideal da figura (2.3) a posição relativa, em duas dimensões, é dada pelas seguintes expressões

$$\theta' = \frac{B+C}{A+B+C+D}, \quad (2.1)$$

$$E' = \frac{A+B}{A+B+C+D}. \quad (2.2)$$

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

²Do inglês *Micro-Channel Plates*.

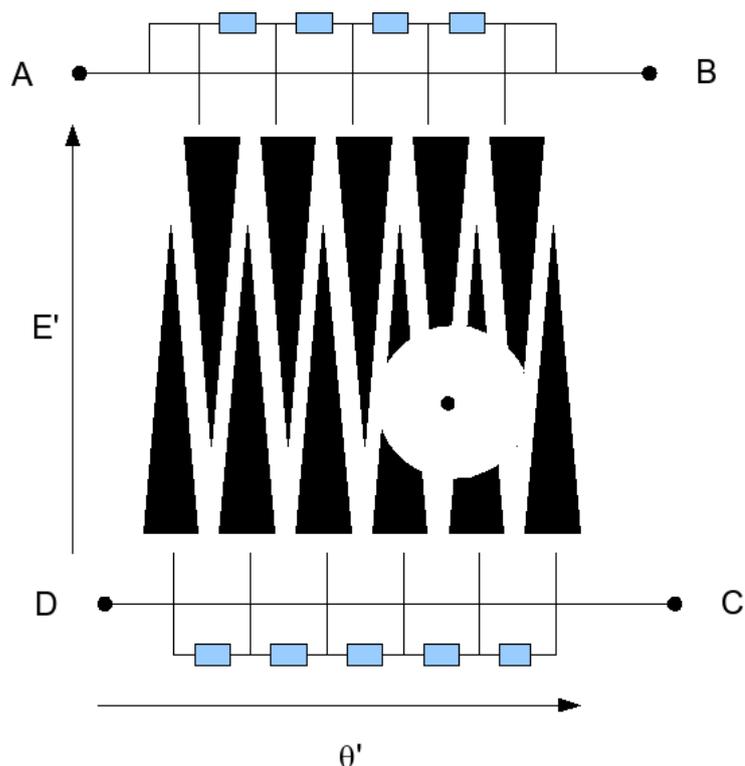


Figura 2.3: Princípio da detecção bidimensional de uma nuvem de carga. As posições relativas nas direções E' e θ' são obtidas a partir das frações de carga dadas pelas equações (2.1) e (2.2).

A carga é dividida, na direção angular, 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. A posição medida E' da nuvem de carga, na direção de energia, 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 mesmo potencial elétrico.

O resultado deste mapeamento bidimensional é representado na figura (1.1), que apresenta um espectro 2D real de uma amostra de Cu(111) limpo.

2.2 Fenômenos físicos

Existem alguns conceitos físicos básicos relacionados com espectrometria de espalhamento. A energia transferida de um projétil para um átomo da amostra durante uma colisão binária conduz à definição do *fator cinemático* e está relacionado com a capacidade das técnicas de espectrometria de retroespalhamento de distinguirem massas e, portanto, materiais, diferentes.

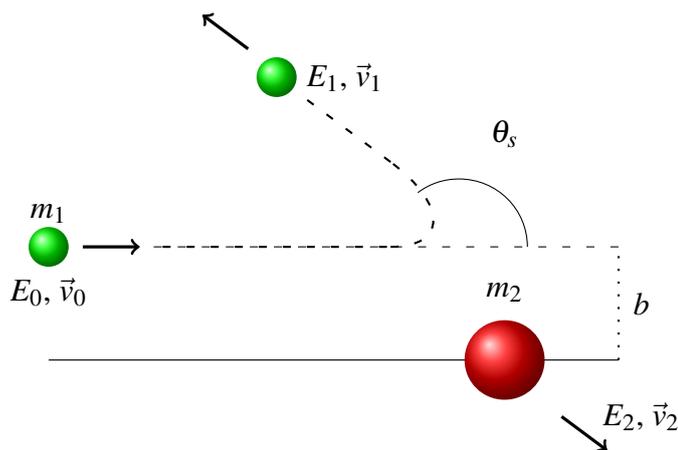


Figura 2.4: Representação esquemática de uma colisão elástica entre um projétil de massa m_1 , velocidade inicial \vec{v}_0 e energia E_0 com um alvo de massa m_2 que se encontra inicialmente em repouso. Após a colisão, o projétil e o átomo-alvo possuem, respectivamente, velocidade \vec{v}_1 e \vec{v}_2 , e energia E_1 e E_2 . O ângulo de espalhamento θ_s encontra-se indicado na figura.

A probabilidade de que ocorra um evento de retroespalhamento está associada ao conceito de *seção de choque de retroespalhamento*, que está ligada à capacidade de análise quantitativa da composição atômica de materiais. A *perda de energia média* do projétil ao atravessar um meio denso está relacionada com a capacidade de resolução em profundidade deste tipo de técnica. Um efeito físico de extrema relevância para o estudo de superfícies refere-se à formação do cone de sombra e seus efeitos diretos em materiais cristalinos: sombreamento e bloqueio.

2.2.1 Fator cinemático k

Quando uma partícula de massa m_1 , movendo-se com velocidade constante, colide elasticamente com uma outra partícula de massa m_2 , inicialmente em repouso, ocorre transferência de energia da partícula móvel para aquela em repouso. Em espectrometria de retroespalhamento, a massa m_1 corresponde ao elemento químico que compõe o feixe de íons responsável pela análise, enquanto m_2 corresponde a um átomo do alvo a ser estudado. A suposição de que a interação entre íon e átomo pode ser adequadamente descrita por uma colisão elástica de duas partículas isoladas é baseada em duas condições:

- i) a energia do projétil E_0 é muito maior do que a energia média de ligação entre os átomos da amostra (tipicamente ~ 10 eV) e
 - ii) são suprimidas as reações nucleares e ressonâncias, o que exige um limite máximo para E_0 .
- O surgimento de tais fenômenos é diretamente ligado à combinação íon/átomo, portanto

o valor máximo de energia do feixe varia de acordo com as circunstâncias (para feixe de H^+ , reações nucleares podem ocorrer mesmo abaixo de 1 MeV).

O fator cinemático k é definido como a razão entre a energia da partícula incidente imediatamente depois (E_1) e antes (E_0) da colisão:

$$k \equiv \frac{E_1}{E_0}. \quad (2.3)$$

A colisão elástica de dois corpos com massas m_1 e m_2 , conforme mencionado acima, pode ser descrita utilizando-se os princípios de conservação de energia e momentum e, assim, o fator cinemático pode ser reescrito como:

$$k = \left[\frac{\sqrt{m_2^2 - (m_1^2 \sin^2 \theta_s)} + (m_1 \cos \theta_s)}{m_1 + m_2} \right]^2, \quad (2.4)$$

onde θ_s é o ângulo de espalhamento[33].

2.2.2 Seção de choque de espalhamento σ

A seção de choque de espalhamento está ligada à probabilidade de que ocorra um evento de retroespalhamento. Supondo-se uma condição experimental na qual um feixe uniforme de íons incide na direção normal à superfície de uma amostra uniforme, cujas dimensões laterais sejam maiores do que as dimensões do feixe, o número A de partículas detectadas pode ser expresso por

$$A = \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega \cdot Q \cdot Nt, \quad (2.5)$$

onde Ω é o ângulo sólido do detector, Q é o número total de partículas incidente, N é a densidade volumétrica de massa e t é a espessura da amostra. Esta equação mostra que quando σ e Ω são conhecidos, e os números de partículas incidentes e detectadas são contabilizados, pode-se determinar o número de átomos por área Nt do material analisado. Um modelo simples para a seção de choque diferencial ($d\sigma/d\Omega$), considerando apenas repulsão Coulombiana entre íon e átomo, foi calculado por Rutherford:

$$(d\sigma/d\Omega)_c = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_c \sin^2(\theta_c/2)} \right]^2, \quad (2.6)$$

onde o sub-escrito c indica que os respectivos valores são dados com respeito às coordenadas de centro de massa (e não no sistema do laboratório)[34]. Aqui, Z_1 e Z_2 representam, respecti-

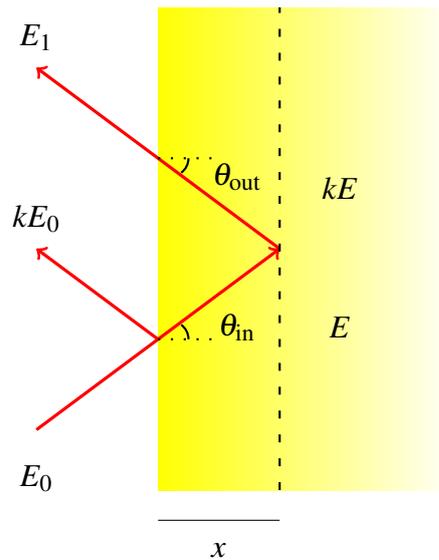


Figura 2.5: Diagrama do processo de perda de energia durante a passagem do íon incidente de massa m_1 e energia E_0 , antes e após o retroespalhamento pelo átomo de massa m_2 , localizado a uma profundidade x da superfície.

vamente, o número atômico dos átomos do projétil e da amostra, e é a carga eletrônica e E_c é a energia do projétil imediatamente antes da colisão.

2.2.3 Perda de energia

A sub-seção seguinte aborda de forma breve a perda de energia de íons energéticos em materiais amorfos e grossos. À medida que estes íons penetram no material sua energia cinética diminui. O processo primário de perda de energia para íons leves com energia de 100 keV se dá através da excitação e ionização de elétrons ligados (colisões inelásticas). Microscopicamente, a perda de energia é um processo discreto. Porém, macroscopicamente e em materiais relativamente grossos, considerar a perda de energia como sendo um processo contínuo é geralmente uma boa aproximação. A quantidade média de energia perdida ΔE por distância percorrida Δx depende, entre diversos fatores, da natureza química do projétil, da densidade e composição da amostra e da energia do íon. A quantidade de energia perdida por unidade de comprimento, é freqüentemente abreviada por dE/dx ,

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \Delta E / \Delta x \equiv \frac{dE}{dx}(E). \quad (2.7)$$

Para materiais amorfos, é muitas vezes conveniente substituir a função dE/dx por uma aproximação, sendo que o procedimento mais simples consiste em considerar a perda de ener-

gia constante. Esta aproximação é bastante útil no caso em que se queira calcular a profundidade x' em que ocorreu o evento de retroespalhamento de um dado íon, detectado com energia E_1 , quando uma dada amostra de composição conhecida foi analisada. Assumindo um valor constante de dE/dx tanto para o caminho de entrada ($\left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{in}}$) quanto para o caminho de saída do íon ($\left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{out}}$). Obtém-se a seguinte expressão para a profundidade x do elemento em questão:

$$kE_0 - E_1 = \left[\frac{k}{\cos(\theta_1)} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{in}} + \frac{1}{\cos(\theta_2)} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{out}} \right] x \equiv [S]x, \quad (2.8)$$

onde $[S]$ é chamado de *fator de perda de energia* ou *fator S* [12].

2.2.4 Sombreamento e bloqueio

Quando um feixe de íons leves (H^+ ou He^+) incide sobre um átomo isolado, uma *sombra* é produzida na região oposta à direção de incidência, conforme Fig. (2.6). Este cone de sombra surge por causa das deflexões (em sua grande maioria) de pequenos ângulos resultantes da interação entre o íon e o átomo do alvo. A interação íon-átomo resulta no deslocamento da trajetória do íon de sua direção original; entretanto alguns poucos projéteis terão um parâmetro de impacto suficientemente pequeno para que sofram uma colisão frontal, violenta, cujo produto pode ser a reversão completa da direção de movimento (o chamado *retroespalhamento*).

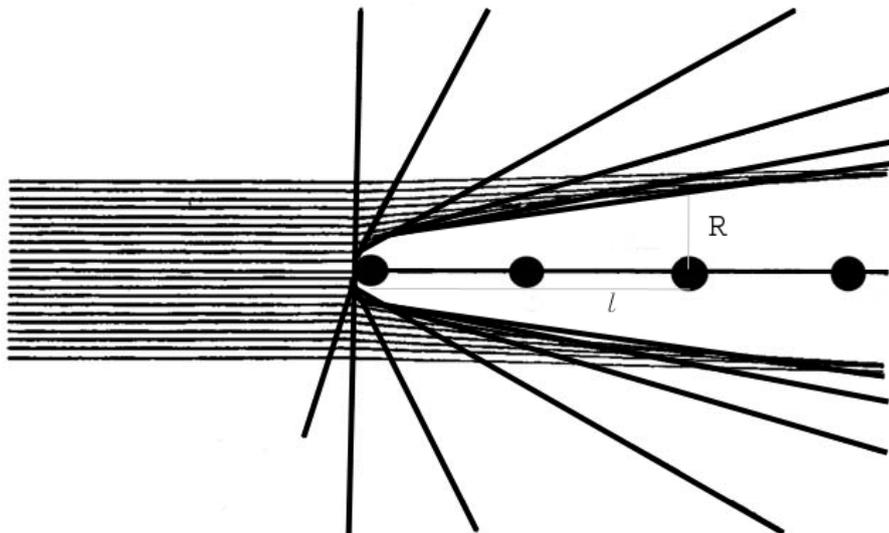


Figura 2.6: Formação do cone de sombra.

Para descrever tais trajetórias, um potencial de Coulomb blindado tem sido utilizado na

forma do potencial de Moliere [35]. O raio do cone de sombra pode ser determinado da seguinte maneira: as trajetórias incidentes com parâmetro de impacto b são defletidas para um cone cujo raio R é dado por $R(b) = b + l\phi(b)$, sendo l a distância do centro do cone na posição R até o átomo (ver figura 2.6) e $\phi(b)$ o ângulo de deflexão. O raio efetivo do cone de sombra $R = R(b_0)$ é, então, formado para o parâmetro de impacto crítico b_0 no qual $R(b)$ é mínimo [36]:

$$\frac{dR(b)}{db} = 0.$$

Conforme mencionado anteriormente, nos experimentos de retroespalhamento em monocristais, a sensibilidade quanto à superfície é obtida pelo alinhamento do feixe de íons com uma direção cristalográfica relevante. No caso ideal de uma rede cristalina perfeitamente estática, sem vibração térmica, somente os átomos da camada mais externa poderiam ser atingidos pelos íons incidentes, uma vez que os demais átomos estariam no interior do cone de sombra produzido pelos primeiros; conforme figura (2.7a). Entretanto, em uma situação real, o movimento devido à agitação térmica diminui a eficiência do sombreado no sentido em que permite que os átomos do interior do cristal tenham a probabilidade não-nula de serem atingidos pelo projétil. O período de vibração térmico (entre $\sim 10^{-12}$ até 10^{-13} s) é muito maior do que o tempo que o íon leva para atravessar a região da superfície ($\sim 10^{-16}$ s), de maneira que os átomos do cristal permanecem como se estivessem *congelados* em suas posições momentaneamente deslocadas do equilíbrio durante a passagem do íon. A figura (2.7b) ilustra esta situação; ela mostra uma série de trajetórias geradas por computador de um feixe paralelo de íons incidindo sobre uma rede cristalina bi-dimensional formada por átomos aleatoriamente deslocados de sua posição de equilíbrio.

O átomo que origina o retroespalhamento pode ser considerado como uma fonte emitindo íons em diversas direções. Assim, da mesma forma que um feixe de íons paralelos incidindo sobre um átomo isolado produz uma região de sombra na direção oposta àquela da incidência, é fácil de ver que um efeito semelhante será produzido na incidência de um feixe divergente de íons à partir de uma fonte pontual. Exatamente como no caso do sombreado, o efeito de *bloqueio* ao longo de uma coluna de átomos é diminuído pelas vibrações térmicas dos mesmos.

2.3 Os modos 1d

O espectro 2d bruto de MEIS é, tanto didaticamente quanto na prática, separado em duas partes distintas: o espectro em energia e as curvas de bloqueio.

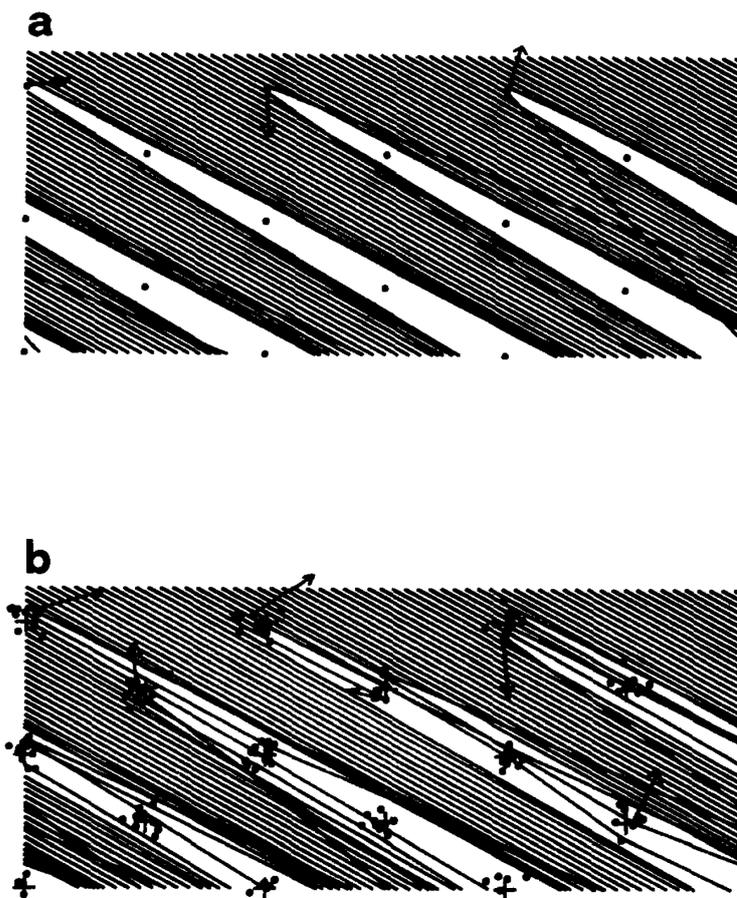


Figura 2.7: Coleção de trajetórias geradas por computador para um feixe de íons que incide sobre um cristal paralelamente a uma direção cristalográfica relevante. Note o cone de sombra formado pelos átomos da superfície e a ocorrência de algumas colisões com pequeno parâmetro de impacto que resultam em retroespalhamento. (a) Espalhamento por uma rede estática ideal. (b) Espalhamento por uma rede com vibração térmica.

2.3.1 Espectro em energia

O espectro em energia é uma ferramenta poderosa para a determinação da distribuição de impurezas no interior de materiais de interesse, da determinação da espessura de filmes finos, materiais multi-camadas e óxidos.

A figura (2.9, linha contínua) mostra um espectro de retroespalhamento típico de um material homogêneo, mono-atômico e amorfo ou com incidência do feixe de íons em direção não-paralela a uma direção cristalográfica relevante (no caso de materiais cristalinos). A região frontal do espectro corresponde aos íons que foram retroespalhados na região da superfície da amostra e, portanto, são detectados com energia próxima à kE_0 . Uma vez que a probabilidade de retroespalhamento por átomos da primeira camada é muito pequena, a grande maioria dos

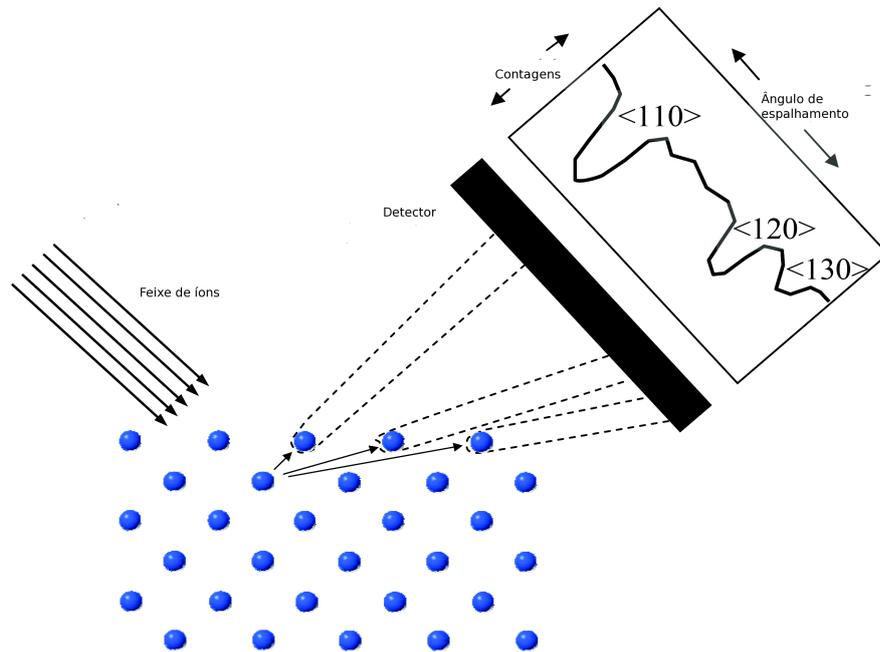


Figura 2.8: Íons retroespalhados por camadas profundas têm menor probabilidade de atingir o detector ao longo de trajetórias que contenham um átomo da superfície, produzindo mínimos referentes a estas direções na quantidade de íons espalhados em relação ao ângulo de espalhamento. Cortesia de G. S. Parkinson [1].

Íons do feixe penetra no interior da amostra e, conseqüentemente, pode sofrer espalhamento por átomos localizados abaixo da superfície. Uma vez que há interação dos íons com os átomos do material durante as trajetórias de entrada e saída do material, a energia E_1 com a qual determinado íon que sofreu retroespalhamento na profundidade t será detectado é sempre menor que kE_0 . Neste caso, a quantidade de íons retroespalhados A é determinada pela equação (2.5). Durante a dedução desta equação, assume-se que todos os átomos do material são virtualmente visíveis (acessíveis) ao feixe de íons; esta exigência é preenchida na análise de materiais amorfos ou em direção aleatória. Todavia, quando a análise é realizada com incidência do feixe de íons paralela a uma direção cristalina relevante, os efeitos de sombreamento e bloqueio mencionados anteriormente tornam-se importantes. Como conseqüência, o respectivo espectro em energia (área preenchida e contorno pontilhado, na figura 2.9) apresenta somente contribuição referente ao espalhamento realizado nas primeiras camadas atômicas. Esta estrutura recebe o nome de *pico de superfície*.

Assim como nos espectros de RBS, o espectro em energia de MEIS é dado pelo histograma em energia dos íons espalhados pela amostra e detectados em (ou ao redor de) determinado ângulo bem definido. O caso mais simples é dado pelo histograma de íons detectados em um

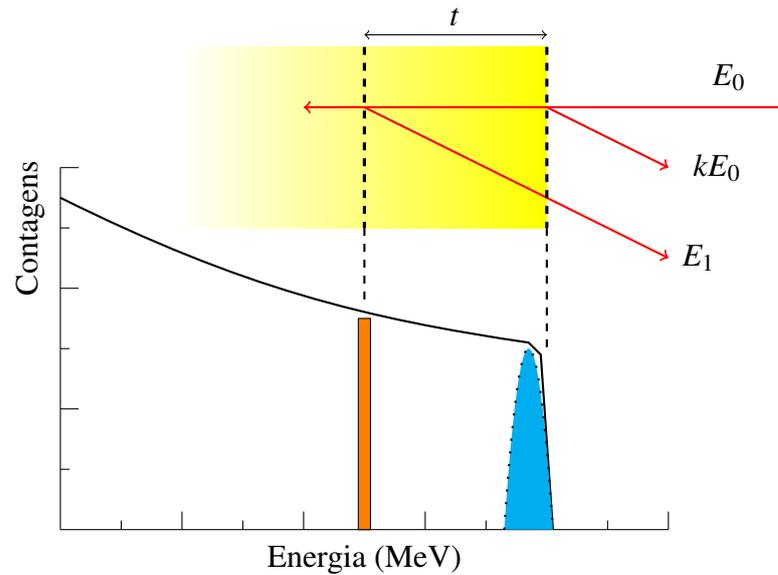


Figura 2.9: Espectros de espalhamento estilizados para um feixe com energia inicial E_0 incidente em uma amostra espessa. A linha contínua representa o espectro obtido a partir de uma experiência com o feixe de íons incidente em direção aleatória, enquanto a linha pontilhada (e respectiva área preenchida) corresponde ao espectro com feixe incidente paralelo a uma direção cristalina.

único canal em ângulo no espectro bidimensional bruto de MEIS. Devido ao fato de que a estatística de contagens dos espectros em energia para um único canal ser geralmente baixa, um método usual consiste em integrar os espectros em energia dos canais ao redor ($\sim 1^\circ$) do ângulo de interesse. Entretanto, algumas correções devem ser realizadas nos espectros de ângulos distintos à medida que estes são agregados, devido, justamente, ao fato de corresponderem a ângulos de espalhamento diferentes e, portanto, apresentarem dependência diferente quanto a, pelo menos, três aspectos: fator cinemático, seção de choque de espalhamento e diferença de caminho percorrido pelo íon no interior da amostra.

2.3.2 Curvas de bloqueio

As curvas de bloqueio foram, historicamente, a primeira utilização prática da técnica de MEIS. Elas são utilizadas para a determinação estrutural (posição relativa dos átomos) e vibracional (amplitude de vibração térmica média) de superfícies de materiais cristalinos. Elas são construídas integrando-se o número de contagens referentes a íons que fazem parte da região do espectro em energia do pico de superfície para cada ângulo de espalhamento. A idéia principal por trás deste procedimento é a de que a área do pico de superfície é proporcional ao número de camadas visíveis ao feixe (L). A área do pico de superfície é fortemente dependente da configuração da estrutura da superfície e da direção de incidência e detecção do feixe de íons.

Esta dependência ocorre porque quanto maior a visibilidade do feixe, maior é o número de prováveis centros espalhadores (átomos da amostra) e, como consequência, maior é o número de íons detectados, aumentando a área do pico de superfície.

A probabilidade de retroespalhamento L pode ser descrita neste caso como:

$$L = \sum_j p_j,$$

onde p_j é a probabilidade de encontro nuclear individual do j -ésimo átomo na coluna de átomos na direção de incidência do feixe. Por causa do efeito de sombreamento, a probabilidade p_j diminui à medida que j aumenta. Por definição, $p_1 \equiv 1$.

Outro contribuinte para o aumento do número de camadas visíveis ao feixe é a presença de relaxação/contração ou reconstrução da superfície. A figura (2.10a) ilustra o caso em que a primeira camada atômica sofre uma relaxação na distância interplanar entre a primeira e a segunda camadas atômicas de Δz : enquanto para a incidência normal o valor de L não é alterado, para incidência em uma direção canalizada não-normal os átomos da segunda camada deixam de estar no centro do cone de sombra formado pelos átomos da superfície, de forma que aumenta sua contribuição para o número total de espalhamentos. A quantificação do valor da relaxação pode ser medida, neste caso, variando-se ligeiramente a direção de incidência do feixe de íons e monitorando-se, simultaneamente, a quantidade de íons detectados (que, por sua vez, é proporcional ao número efetivo de camadas visíveis L que contribuem para o retroespalhamento). Desta varredura angular, no caso de uma relaxação/contração, o mínimo de contagens de íons se dá exatamente na direção cujo sombreamento resultante dos átomos da primeira camada sobre os da segunda camada do material estudado seja mais efetivo.

A reconstrução da superfície é, por exemplo, uma estrutura bidimensional diferente daquela encontrada no interior do cristal conduz a um significativo aumento do número de camadas visíveis e, portanto, a um sensível acréscimo do valor de L . Este efeito é ilustrado na figura (2.10b) para uma estrutura fictícia, onde os átomos da segunda camada estão completamente expostos a um feixe de íons que incida normal à superfície. Assim como no caso de simples relaxação/contração, a posição dos átomos da superfície é obtida geometricamente a partir da incidência dos íons em diferentes direções. Contribuições adicionais ao número de camadas visíveis podem ser relacionadas com distorções nas camadas mais internas devido à reconstrução da camada mais externa.

Os efeitos de sombreamento e bloqueio, discutidos anteriormente, podem ser usados em conjunto como uma excelente ferramenta na determinação da estrutura de superfícies, como ilustra a figura (2.11). O feixe de íons incide sobre o cristal ao longo de uma direção na qual

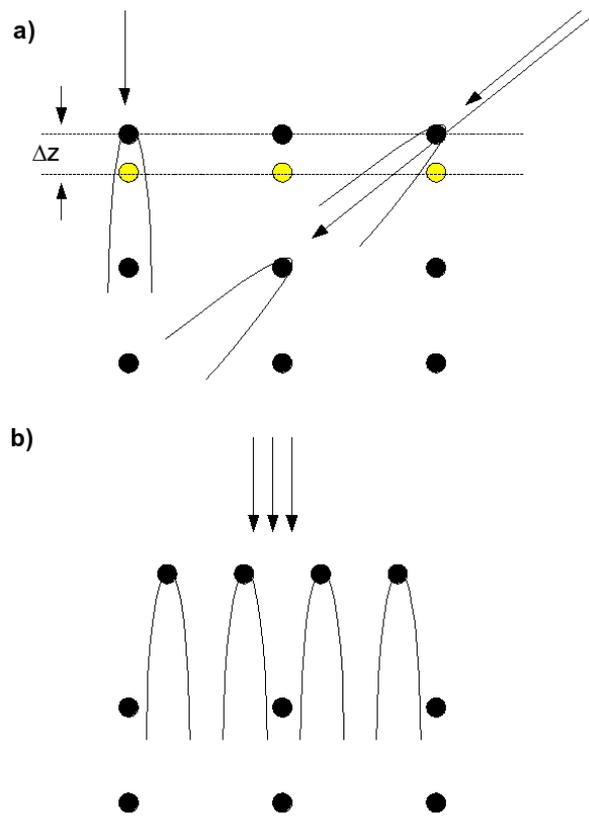


Figura 2.10: Sombreamento em superfícies que apresentam relaxação e reconstrução: (a) Relaxação de Δz na primeira camada da superfície. Incidência do feixe em direção diferente da normal à superfície aumenta o valor de L ; (b) Reconstrução conduz ao aumento da contribuição de átomos abaixo da primeira monocamada ao total retroespalhado.

somente as duas primeiras camadas atômicas são iluminadas; o espalhamento das camadas mais internas é suprimido devido ao efeito de sombreamento. Um detector capaz de medir simultaneamente a quantidade de íons retroespalhados em uma faixa extensa de ângulos de espalhamento é usado para determinar o ângulo de deslocamento $\Delta\alpha$ do mínimo do cone de bloqueio com respeito à direção cristalográfica nominal. A mudança no espaçamento do primeiro espaçamento interplanar $\Delta d_{1,2}$ segue imediatamente

$$\frac{\Delta d_{1,2}}{d} = \frac{\tan(\alpha - \Delta\alpha)}{\tan \alpha} - 1, \quad (2.9)$$

onde d é o espaçamento interplanar do interior do cristal e α é o ângulo entre a direção cristalina em questão com respeito à superfície.

Embora as técnicas de sombreamento discutidas acima possam ser convenientemente usadas para quantificar o deslocamento de átomos de suas posições esperadas, elas não constituem,

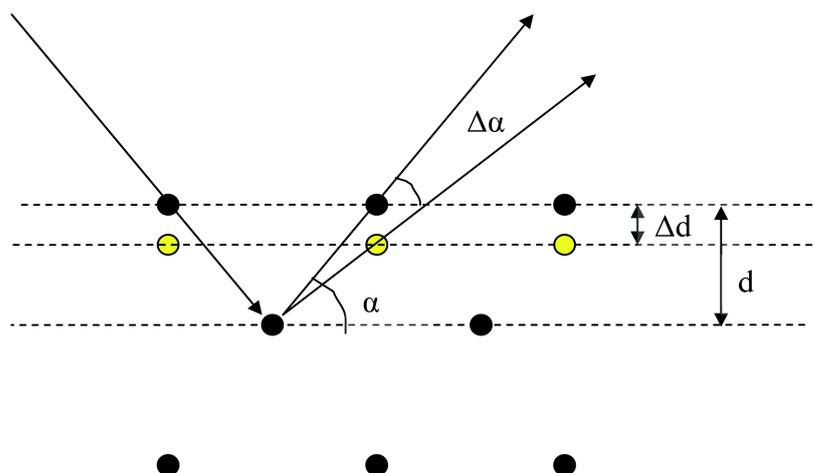


Figura 2.11: Determinação do valor da relaxação da superfície por MEIS. Os círculos pretos representam as posições atômicas truncadas e os círculos amarelos representam a posição dos átomos na relaxação.

por si só, um método eficiente para a determinação *ab initio* da estrutura do cristal, quando não se tem em mãos um modelo prévio (mesmo que aproximado) da estrutura real da superfície. Em particular, pode ser difícil a distinção entre efeitos de reconstrução daqueles provenientes do aumento da amplitude de vibração térmica na superfície, visto que ambos conduzem a um sensível aumento da probabilidade de retroespalhamento de átomos abaixo da superfície (segunda camada em diante).

A constante de proporcionalidade (calibração) entre o número de contagens das curvas de bloqueio e o número de camadas visíveis ao feixe pode ser inferida através de dois métodos diferentes. Primeiramente, Tromp [37] mostrou que esta calibração pode ser expressa em termos de características do equipamento de MEIS e do material estudado:

$$\text{calibração} = \frac{A}{H} \times \frac{\delta E}{[\epsilon]}, \quad (2.10)$$

onde A representa a área do pico de superfície, H representa a altura do espectro em energia na energia que corresponde ao retroespalhamento ocorrido na superfície, δE a diferença em energia entre dois pontos consecutivos no eixo em energia (eV) e $[\epsilon]$ é o poder de freamento correspondente aos íons utilizados no sólido estudado. Outro método consiste em utilizar uma amostra padrão, tipicamente um material cristalino com uma certa quantidade conhecida de impureza, para a determinação desta calibração. Resumidamente, a partir da contagem do número de íons espalhados por esta impureza e detectados, o valor de calibração para esta amostra padrão é determinado; o cálculo da calibração para materiais diferentes é feito aplicando-se correções para, por exemplo, a densidade e a seção de choque de espalhamento.

A extração das quantidades de interesse tanto para os espectros em energia (perfil de impurezas e espessura de camadas) quanto para as curvas de bloqueio (posição e amplitude de vibração térmica) não é realizada de forma direta a partir dos resultados experimentais. É necessário um passo intermediário: a comparação destes espectros com o resultado de simulação computacional. Os valores das quantidades de interesse procurados serão aqueles utilizados na simulação cujos espectros ficarem mais próximos ao espectro experimental.

3 *Métodos teóricos*

A simulação das curvas de bloqueio é, em geral, mais simples do que a simulação do espectro em energia. Ela é realizada a partir de uma descrição apropriada da balística das sucessivas colisões entre o íon incidente e os átomos do material analisado. Por sua vez, a simulação do espectro em energia é realizada em dois passos: a simulação da balística e a o correto tratamento da perda de energia em cada colisão.

Diferentemente da análise de MEIS em materiais amorfos, experimentos que utilizem os métodos de sombreamento e bloqueio em materiais cristalinos requerem uma descrição em termos dos parâmetros de impacto b de colisões do íon incidente com os átomos que se encontram abaixo da superfície.

3.1 **Simulação das curvas de bloqueio**

Esta seção descreve a balística (implementada por exemplo pelo algoritmo VEGAS) e sua utilização na determinação de propriedades estruturais de superfícies. Embora a determinação da estrutura da superfície de cristais possa, em princípio, ser feita a partir da metodologia abordada no capítulo anterior anterior (equação 2.9), a análise puramente geométrica não leva em consideração a influência das vibrações térmicas, as quais reduzem a intensidade dos fenômenos de sombreamento e bloqueio, que resultam no aumento da probabilidade de espalhamento das camadas de átomos abaixo da superfície. A inclusão de tais efeitos é feita a partir da implementação de um método de análise mais sofisticado: a simulação dos espalhamentos dos íons por uma rede cristalina de átomos não-estática usando métodos de Monte-Carlo. Desta forma, o estado-da-arte da determinação de superfícies através da técnica de MEIS consiste em dois passos: i) a simulação das probabilidades de espalhamento como função do ângulo de espalhamento (chamadas de *curvas de bloqueio*) para uma série de estruturas cristalinas ten-

tativas (posição e amplitude de vibração térmica dos átomos) e ii) usando algum critério de comparação (χ^2) encontrar o melhor acordo entre as curvas de bloqueio simuladas e os dados experimentais [15]. A estrutura cristalina correspondente ao melhor acordo encontrado é, então, considerada a estrutura real da amostra analisada¹.

Cálculos baseados no método de Monte-Carlo são fundamentais para a análise quantitativa de estruturas cristalinas. Entretanto, embora o caminho percorrido por cada íon individual durante as sucessivas interações com os átomos do cristal seja determinado na simulação da mesma forma que no experimento real, a determinação de *todas* as possíveis trajetórias não é computacionalmente eficiente devido à baixa probabilidade de um evento de retroespalhamento ocorrer. Neste caso, torna-se interessante a introdução do conceito de **probabilidade de espalhamento**.

Primeiramente, considera-se que o espalhamento entre colunas de átomos adjacentes é desprezível. Tal condição é obtida caso o raio do cone de sombra devido aos átomos da superfície seja muito menor do que a distância entre colunas de átomos vizinhas na região de interesse, o que resulta na interação do íon incidente somente com uma coluna isolada de átomos durante sua trajetória até o espalhamento (*aproximação de coluna única*). O processo de espalhamento se resume, então, em uma seqüência discreta de colisões de pequeno ângulo ao longo de uma linha de átomos. Desta forma, as trajetórias de entrada e saída dos íons podem ser, em princípio, simuladas separadamente.

Tal método pode ser estendido de forma a abranger a trajetória completa do íon, ou seja, a incidência do mesmo na direção \vec{v}_1 , a trajetória de entrada, a colisão de retroespalhamento em um átomo localizado na j -ésima camada e a trajetória de saída na direção do detector \vec{v}_2 (figura 3.1). A intersecção de duas trajetórias, uma de entrada e uma de saída, na posição \vec{x}_j é a condição necessária e suficiente para que possam ser correlacionadas de forma a serem consideradas uma possível trajetória real de um íon na superfície em questão. A densidade de probabilidade tridimensional de deslocamento devido à agitação térmica com respeito à posição

¹Existem na literatura diversas fórmulas para os chamados “*fatores-R*”, ou fatores de confiança. Estes fatores são utilizados para quantificar o grau de ajuste entre uma dada curva medida e uma dada simulação computacional. Eles envolvem, geralmente, algum somatório normalizado das diferenças entre as quantidades medidas e simuladas. Neste trabalho, o fator-R utilizado é numericamente equivalente ao coeficiente χ^2 :

$$\chi^2 = \left(\frac{1}{N}\right) \sum_i^N \left\{ \frac{(I_{exp} - I_{sim})^2}{I_{exp}} \right\}, \quad (3.1)$$

onde N é o número de pontos comparados e I_{exp} e I_{sim} representam, respectivamente, a contagem de íons experimental e obtida via simulação [38].

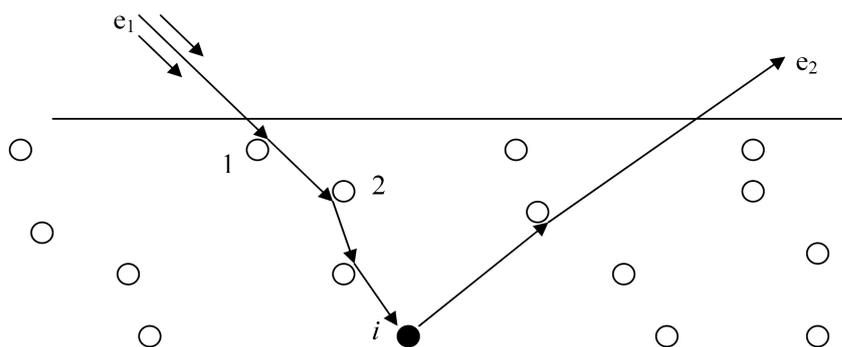


Figura 3.1: Trajetória de um íon através de uma estrutura cristalina. A direção de movimento sofre pequenas deflexões devido à interação do íon com os átomos; estes estão deslocados de suas posições de equilíbrio devido às vibrações térmicas. O átomo i responsável pelo evento de retroespalhamento está representado pelo círculo cheio.

de equilíbrio \vec{x}_j^0 seja dada por uma distribuição Gaussiana isotrópica:

$$G_j(\vec{x}_j) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma_j^3} \exp\left(-\frac{|\vec{x}_j - \vec{x}_j^0|^2}{2\sigma_j^2}\right).$$

Define-se $F^1(\vec{x}_j)$ como o fluxo normalizado (em relação ao fluxo homogêneo antes da interação com o cristal) do íon incidente na direção \vec{v}_1 na posição do j -ésimo átomo, e $F^2(\vec{x}_j)$ o fluxo normalizado de íons originado no j -ésimo átomo na posição \vec{x}_j e que deixe o cristal na direção \vec{v}_2 . A probabilidade p_j de que um íon, espalhado pelo átomo j , seja detectado é dada, então, pela densidade de probabilidade $F^1(\vec{x}_j) G_j(\vec{x}_j)$ de que este átomo seja atingido, multiplicada por $F^2(\vec{x}_j)$ e integrada sobre todos os valores possíveis de \vec{x}_j :

$$p_j = \int F^1(\vec{x}_j) G_j(\vec{x}_j) F^2(\vec{x}_j) d^3\vec{x}_j.$$

Caso se leve em consideração somente a trajetória de entrada, a probabilidade h_j^2 de que o íon sofra espalhamento pelo átomo j (não importando a trajetória posterior à colisão) é dada por:

$$h_j = \int F^1(\vec{x}_j) G_j(\vec{x}_j) d^3\vec{x}_j,$$

enquanto que a probabilidade d_j^3 de que um íon retroespalhado por j seja detectado (não importando qual foi sua trajetória inicial) é dada por:

$$d_j = \int F^2(\vec{x}_j) G_j(\vec{x}_j) d^3\vec{x}_j.$$

²A letra h é utilizada aqui para concordar com o termo utilizado no inglês *hitting probability*, que pode ser traduzido como "probabilidade de colisão".

³A letra d , neste caso, é utilizada para concordar com o termo inglês *detecting probability*, que pode ser traduzido como "probabilidade de detecção".

A probabilidade de espalhamento total p_j pode ser, então, calculada aproximadamente por:

$$p_j \approx h_j d_j. \quad (3.2)$$

Esta aproximação é útil no sentido em que permite que as trajetórias de incidência e saída dos íons do cristal possam ser determinadas de forma completamente independente. O número de camadas visíveis é finalmente obtido através da soma da contribuição da probabilidade de espalhamento em todas as camadas do cristal, ou seja:

$$L = \sum_j p_j. \quad (3.3)$$

A inclusão dos efeitos de correlação do movimento de vibração térmico dos átomos causa a modificação deste cenário, uma vez que o “sorteio” das posições atômicas instantâneas pode não ser mais realizada ao redor da posição de equilíbrio de cada átomo, mas vai ser modificada pela eventual presença de vizinhos próximos. Detalhes podem ser encontrados no apêndice A.

3.2 Simulação do espectro em energia

Os métodos de simulação convencionais (tais como o VEGAS) não simulam o espectro em energia, somente o número de camadas visíveis ao feixe (L) em função do ângulo de espalhamento, ou seja, as curvas de bloqueio. Assim, esta seção descreve brevemente a implementação do algoritmo SILISH. Conforme enunciado no capítulo (1), a simulação apropriada do espectro em energia de um experimento de MEIS exige: (i) o correto tratamento da balística envolvida nos múltiplos processos de espalhamento sofridos pelo íon durante sua passagem pela região da superfície e (ii) a descrição detalhada das perdas de energia envolvidas nos espalhamentos em uma colisão binária íon-átomo e sua inclusão no requisito anterior. Neste algoritmo, o tratamento da balística é realizado através de uma implementação baseada nos mesmos princípios utilizados pelo programa VEGAS (seção 3.1). O cálculo das perdas de energia e sua inclusão na balística é descrita nas seções 3.2.1 e 3.2.2.

3.2.1 Construção do pico de superfície

Cada íon que é coletado pelo detector de MEIS passou, obrigatoriamente, por uma seqüência de três eventos: i) a trajetória de entrada na amostra, ii) o retroespalhamento em algum átomo e

iii) a trajetória de saída. Em cada uma destas três parcelas ocorre perda de energia por parte do íon incidente. Em outras palavras, a perda de energia total (ΔE_{ion}) pode ser expressa por:

$$\Delta E_{ion} = \Delta E_{entrada} + \Delta E_{retroespalhamento} + \Delta E_{saida}. \quad (3.4)$$

Supondo-se colisões binárias, ou seja, que o íon interage somente com um único átomo do material por vez (aquele que estiver mais próximo do íon em cada instante), os termos referentes à entrada e saída do íon no material podem ser expressos, respectivamente, por:

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

e

$$\Delta E_{saida} = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \dots + \Delta E_{j-1},$$

onde cada parcela representa a perda de energia em uma única colisão binária ΔE_{cb} . Os valores $(i-1)$ e $(j-1)$ representam, respectivamente, o número de colisões que um íon sofrerá durante a trajetória de entrada e saída, excluindo-se a colisão violenta de retroespalhamento. Cada perda de energia em uma colisão binária ΔE_{cb} pode ser ainda dividida em duas contribuintes: a perda de energia nuclear e a perda de energia eletrônica:

$$\Delta E_{cb} = \mathcal{T} + \mathcal{Q},$$

onde \mathcal{T} e \mathcal{Q} representam, respectivamente, a perda de energia elástica e inelástica. Ambas são dependentes do parâmetro de impacto b .

Primeiramente, a perda de energia elástica \mathcal{T} é obtida através do cálculo da fórmula,

$$\mathcal{T} = \gamma E \sin^2(\theta_s), \quad (3.5)$$

onde E é a energia do íon antes da colisão, θ_s é o ângulo de espalhamento da colisão e $\gamma = 4m_1m_2/(m_1 + m_2)^2$ [21]. Todas as quantidades dadas no sistema de referência de centro de massa. A perda de energia eletrônica pode, por sua vez, ser obtida através de uma teoria adequada ou de valores tabelados. Neste ponto reside a maior diferença entre o presente trabalho e os demais métodos encontrados na literatura: enquanto trabalhos anteriores utilizam os valores tabelados pelo algoritmo TRIM ou fórmulas semi-empíricas para o cálculo da perda de energia eletrônica média, o algoritmo SILISH utiliza a técnica de *canais acoplados* (uma breve introdução ao método é apresentada na próxima seção) para calcular a *distribuição* de perda de energia.

De maneira similiar, a parcela da equação (3.4) referente à perda de energia no retroespa-

lhamento é constituída por uma parcela elástica e outra inelástica:

$$\Delta E_{\text{retroespalhamento}} = \mathcal{T}(\theta_s) + \Delta \mathcal{Q}(b \sim 0),$$

onde θ_s é o ângulo nominal de espalhamento. A segunda parcela corresponde à perda de energia eletrônica na colisão frontal violenta, com $b \sim 0$.

Desta forma, durante a simulação balística das trajetórias necessárias para o cálculo de L (eq. 3.3), a soma das perdas de energia individuais referentes a cada íon são armazenadas adequadamente e, após um número razoável de trajetórias serem computadas, o cálculo da perda de energia de um íon em uma trajetória completa (eq. 3.4) é realizado para todas as trajetórias possíveis de serem conectadas. Este dado é armazenado em um histograma, constituindo o espectro em energia simulado dos íons espalhados. O critério utilizado para validar a possibilidade de conexão entre duas trajetórias quaisquer (uma de entrada no cristal e outra de saída) é a existência da intersecção espacial entre ambas. Informações detalhadas podem ser encontradas em [39, 40].

3.2.2 Canais acoplados

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 [41, 42, 43, 44, 45, 46].⁴

A perda de energia de íons de incidência à baixa energia é dominada por efeitos de captura ou perda de elétrons por parte do projétil [42]. Para altas energias, excitação e ionização dos elétrons do átomo-alvo são as principais formas de transferência de energia [43]. Para energias intermediárias, cerca de 50 keV por núcleon, tanto efeitos de baixa, quanto alta energia, podem ocorrer. Todos estes dados foram confirmados em diversas comparações entre valores experimentais e teóricos [19]. 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 [48], quando surgem efeitos de quase-molécula [49]. Para altas energias [48] 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.⁵

⁴Esta seção é baseado na ref. [47] e referências contidas nesta.

⁵No que segue, serão utilizadas unidades atômicas, ou seja, $e = 1$, $\hbar = 1$ e $m_{\text{eltron}} = 1$.

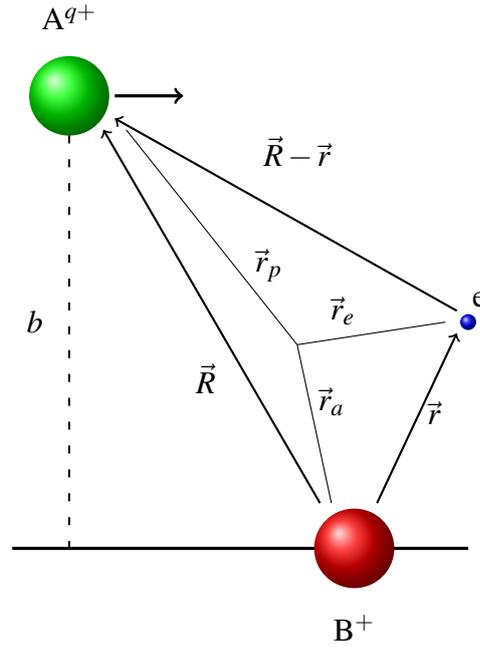


Figura 3.2: Diagrama vetorial do projétil A^{q+} , do alvo iônico B^+ e de um elétron ativo. O parâmetro de impacto b está indicado na figura. Os vetores posição \vec{r}_p , \vec{r}_a e \vec{r}_e correspondem, respectivamente, às posições do projétil, alvo e elétron no sistema de referência do centro-de-massa.

Hamiltoniano da colisão

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, respectivamente, ao projétil, alvo e elétron, como indicado na figura (3.2).

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

$$r_p = r_p(t, b) \quad (3.6)$$

$$r_a = r_a(t, b) \quad (3.7)$$

Este conceito foi introduzido pela primeira vez por Bang e Hansteen [50]. É bem conhecido [51] o fato de que o método do parâmetro de impacto é válido quando o parâmetro

Coulombiano

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

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 tenha, ao menos, energia térmica. Adicionalmente, se for assumido o modelo de elétrons independentes [52] 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

$$\mathcal{H}_e(t) = \mathcal{H}_{ae} + V_{pe}(\vec{R}(t) - \vec{r}) \quad (3.8)$$

$$V_{pe}(\vec{R}(t), \vec{r}) = \frac{-Z_p}{|\vec{R}(t) - \vec{r}|} \quad (3.9)$$

$$\mathcal{H}_{ae} = -V_a(\vec{r}_e - \vec{r}_t(a)) + T_e(\vec{r}_e) \quad (3.10)$$

O operador V_a é escolhido como um potencial de Hartree-Fock-Slater. O uso de potenciais de Hartree-Fock-Slater 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 [53]. 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.).

Funções de onda e dinâmica de colisão

O ponto inicial da teoria de Canais Acoplados consiste em expandir a função de onda eletrônica dependente do tempo Φ_e em termos das auto-funções ϕ_i do Hamiltoniano do alvo \mathcal{H}_{ae} :

$$\Phi_e(\vec{r}, t) = \Phi_B(\vec{r}, t) + \Phi_C(\vec{r}, t), \quad (3.11)$$

$$\Phi_B(\vec{r}, t) = \sum_{n,l,m} a_{n,l,m}(t) \exp(-iE_{n,l}t) \phi_{n,l,m}(\vec{r}), \quad (3.12)$$

$$\Phi_C(\vec{r}, t) = \sum_{l,m} \int_0^\infty b_{l,m}(\varepsilon, t) \exp(-i\varepsilon t) \phi_{\varepsilon,l,m}(\vec{r}) d\varepsilon, \quad (3.13)$$

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, de forma usual, como

$$\phi_{n,l,m}(\vec{r}) = \frac{1}{r} u_{n,l}(r) Y_{l,m}(\Theta, \Phi), \quad (3.14)$$

e

$$E_{n,l} u_{n,l}(r) = \left[-\frac{d^2}{2dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - V_a(\vec{r}) \right] u_{n,l}(\vec{r}), \quad (3.15)$$

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 $u_{\varepsilon,l}$ 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 $u_{\varepsilon,l}$. 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 (3.12) e (3.13) 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 conseguinte, 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 $\Psi_{l,m}$

$$\Phi_C(\vec{r}, t) = \sum_{j,l,m} \frac{1}{r} \Psi_{l,m}(\varepsilon_j - \Delta\varepsilon_j/2, \varepsilon_j + \Delta\varepsilon_j/2, r, t) Y_{l,m}(\Theta, \phi) \quad (3.16)$$

$$\Psi_{l,m}(E_1, E_2, r, t) = \int_{E_1}^{E_2} d\varepsilon b_{l,m}(\varepsilon, t) \exp(-i\varepsilon t) u_{\varepsilon,l}(r). \quad (3.17)$$

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

$$\Psi_{l,m}(E_1, E_2, r, t) \approx \bar{b}_{l,m}(\bar{\varepsilon}, t) \int_{E_1}^{E_2} d\varepsilon \exp(-i\varepsilon t) u_{\varepsilon,l}(r) \quad (3.18)$$

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. Assim, usa-se:

$$\begin{aligned} \Psi_{l,m}(E_1, E_2, r, t) \approx & \frac{\bar{b}_{l,m}(\bar{\varepsilon}, t)}{E_2 - E_1} \left[\int_{E_1}^{E_2} d\varepsilon \exp(-i\varepsilon(t - t_0)) \right] \left[\int_{E_1}^{E_2} d\varepsilon u_{\varepsilon,l}(r) \right] \\ & \bar{b}_{l,m}(\bar{\varepsilon}, t) \exp(-i\bar{\varepsilon}t) F(E_2 - E_1, t) \int_{E_1}^{E_2} d\varepsilon u_{\varepsilon,l}(r) \\ & \frac{\bar{a}_{l,m}(\bar{\varepsilon}, t)}{(E_2 - E_1)^{1/2}} \exp(-i\bar{\varepsilon}t) F(E_2 - E_1, t) \int_{E_1}^{E_2} d\varepsilon u_{\varepsilon,l}(r), \end{aligned} \quad (3.19)$$

com

$$F(\Delta E, t) = \begin{cases} \frac{2}{t\Delta E} \sin \left[\frac{t\Delta E}{2} \right] \\ 1 \text{ caso contrário} \end{cases}, \quad (3.20)$$

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 (3.19), 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 através de um sistema infinito de equações diferenciais de primeira ordem acopladas,

$$\frac{d}{dt} a_{j',l',m'}(t) = \sum_{j,l,m} a_{j,l,m}(t) \exp i(E_{j',l'} - E_{j,l})t \mathcal{V}_{pe}^{j,l,m \rightarrow j',l',m'}(\vec{R}(t)), \quad (3.21)$$

com

$$\mathcal{V}_{pe}^{i \rightarrow f}(\vec{R}(t)) = \langle \phi_f | V_{pe}(\vec{R}(t), r) | \phi_i \rangle \quad (3.22)$$

e

$$\lim_{t \rightarrow \infty} a_{n,l,m}(t) = \delta_{1s_0,nlm} \quad (3.23)$$

para alvos de H e He, no estado fundamental, por exemplo.

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*⁶ 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 (3.14) por

$$Y_{l,|m|}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{l,|m|} \pm (-1)^m Y_{l,|m|}], \text{ para } m \neq 0 \quad (3.24)$$

$$Y_{l,0}^+ = Y_{l,0} \quad (3.25)$$

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.

A transferência de energia que correspondente à transição de um elétron, inicialmente no estado i , para um estado final f , uma vez que a cada estado excitado ou de contínuo corresponde uma certa energia bem definida, é dada por $(\epsilon_f - \epsilon_i)$. Desta forma, a probabilidade de que ocorra uma transferência de energia bem definida $T = (\epsilon_f - \epsilon_i)$ é dada, já que as probabilidades de transição $|a_{i \rightarrow f}|^2$ são normalizadas, pela soma de todas as possíveis transições do estado inicial i para o estado final f , cuja correspondente diferença de energia seja T . Matematicamente:

$$dP_i = (|a_{i \rightarrow k}|^2 + |a_{i \rightarrow l}|^2 + \dots) dT,$$

quando $(\epsilon_k - \epsilon_i) = T$, $(\epsilon_l - \epsilon_i) = T$, e assim por diante. Esta expressão pode ser reescrita, de forma compacta, como:

$$\frac{dP_i}{dT}(b) = \sum_j |a_{i \rightarrow j}(b)|^2 \delta(T - (\epsilon_j - \epsilon_i)),$$

onde o somatório acima torna-se uma integral sobre ϵ_f no caso dos estados de contínuo. Note que tanto para colisões elásticas ($i = f$) quanto para as excitações em que o estado final é ligado, a distribuição de perda de energia eletrônica definida acima apresenta picos devido à estrutura

⁶Palavra de origem alemã. Significa “par”, enquanto *ungerade* significa “ímpar”.

discreta dos níveis atômicos. Efeitos de alargamento desta distribuição, como por exemplo aqueles originados por efeito Doppler e tempo de vida, não são considerados nos cálculos acima devido ao fato de serem muito menores do que a resolução experimental.

Dentro da aproximação de elétrons independentes, a probabilidade de transferência de uma certa quantidade de energia eletrônica ΔE durante uma colisão íon-átomo pode ser definida como a soma de todas as possíveis combinações de perda de energia individuais de cada elétron T , de forma que a regra $\Delta E = \sum T_i$ seja respeitada. Matematicamente:

$$dP_{at.}^{elet.} = \left[\frac{dP_1}{dT_i} \times \frac{dP_2}{dT_j} \times \dots \right] \delta(\Delta E - \sum_k T_k) + \left[\frac{dP_1}{dT_l} \times \frac{dP_2}{dT_m} \times \dots \right] \delta(\Delta E - \sum_k T_n) + \dots \quad (3.26)$$

Esta equação pode ser reescrita na forma genérica:

$$\frac{dP_{at.}^{elet.}}{d\Delta E}(b) = \left(\prod_i \int dT_i \frac{dP_i}{dT_i}(b) \right) \delta \left(\Delta E - \sum_i T_i \right), \quad (3.27)$$

onde o índice i percorre todos os elétrons de cada sub-camada eletrônica do átomo. A equação (3.27) corresponde à uma série de convoluções da distribuição de perda de energia de cada elétron individual e, portanto, a distribuição como um todo é unitária.

4 *Resultados*

Nossos primeiros resultados foram para uma aplicação da superfície limpa de um cristal metálico mono-atômico, uma vez que o valor da relaxação/contração da primeira camada destes materiais é, geralmente, apenas uma pequena fração do valor interatômico. Este primeiro teste foi realizado com sucesso para a superfície limpa de um cristal de Al(110) [25, 26]. O espectro em energia referente a 3 geometrias de espalhamento distintas foi simulado e o resultante ajuste teoria/experimento encontrado foi excelente, com exceção de uma pequena discrepância na região de grandes perdas de energia (~ 300 eV), relacionada provavelmente com a quebra do modelo de elétrons independentes [39].

Entretanto, tais medidas de espalhamento em superfícies elementares limpas envolvem trajetórias de espalhamento resultantes das interações com vários átomos da região próxima à superfície para distintos parâmetros de impacto, mesmo na chamada *geometria de duplo alinhamento* (número mínimo de camadas visíveis). Obviamente, o objetivo último deste trabalho é a apropriada descrição destes efeitos de múltipla perda de energia. Contudo, para testar os métodos em detalhe, é útil primeiramente estabelecer-se a acuracidade da componente da teoria referente à perda de energia em uma única colisão. Com este propósito, pode-se utilizar experimentos especiais nos quais deposições da ordem de sub-monocamadas de um átomo de interesse são feitas sobre um substrato conhecido, de menor massa atômica (a fim de assegurar que os íons retroespalhados pelo substrato emergem na superfície com energias relativamente menores e não influenciem o espectro em energia dos átomos absorvidos).

Tendo em vista tais requisitos, realizamos, em cooperação com o grupo de MEIS da Universidade de Warwick, o estudo de Y quando: i) algumas frações de monocamada deste material são depositadas sobre um substrato de Si(111) e ii) após aquecimento, o sistema resultante torna-se o siliceto $2d$ Si(111)-(1 \times 1)-Y. No siliceto, a camada de ítrio encontra-se logo abaixo da primeira camada de Si. Os resultados mostraram evidências de formação de aglomerados (*clusters*) sinais de migração de átomos de Y para o interior do cristal. Em ambos os casos,

o íon detectado por MEIS na região do espectro correspondente ao Y sofre, além da perda de energia com o átomo de ítrio no evento de retroespalhamento, interação com outros átomos do material.

Portanto, para que os íons espalhados pelos átomos adsorvidos tenham significativa perda de energia somente na colisão de retroespalhamento, são requerimentos adicionais desejáveis que tais átomos não formem aglomerados e não ocupem sítios abaixo da superfície. Estes requerimentos são obtidos no sistema formado pela deposição de metais alcalinos na superfície de Al(111) adequadamente limpa em UHV. Desta forma, foram analisadas amostras que sofreram deposição de K, Rb e Cs.

Após o estudo realizado com os metais alcalinos descritos acima, a simulação completa de uma superfície cristalina limpa pôde ser realizada. Desta forma, a superfície de Cu(111) limpo foi escolhida, por se tratar de uma superfície padrão de fácil preparação e já caracterizada utilizando diferentes técnicas com relação à espalhamento de íons.

4.1 Ítrio sobre Si(111)

Uma breve descrição dos experimentos de MEIS realizados com o sistema formado por Y depositado sobre Si(111) é apresentada a seguir, sendo que este trabalho já foi publicado [54]. Este sistema foi escolhido por diversos motivos. Primeiramente, a massa atômica de Y (88,9 uma) é consideravelmente maior que a massa atômica do Si (28,1 uma), separando o sinal referente ao ítrio do sinal do (mais abundante) silício. Em segundo lugar, o átomo de Y tem somente um isótopo estável em abundância, evitando o alargamento de seu respectivo espectro em energia devido à presença de múltiplos isótopos. Em terceiro lugar, o átomo de ítrio apresenta um número significativo de elétrons internos com energia no intervalo de 200 até 300 eV, os quais podem contribuir para uma eventual assimetria no espectro em energia dos íons retroespalhados. Finalmente, Rogero e colaboradores[55] realizaram a determinação estrutural de uma fase na qual os átomos de Y depositados formam uma monocamada quando depositados sobre Si(111), dando origem a um siliceto (1×1) na superfície. Entretanto, neste sistema os átomos de ítrio encontram-se abaixo da primeira camada de silício, enquanto que em um experimento ideal que tenha por objetivo estudar a interação dos íons com somente um único átomo, a camada adsorvida deveria estar acima dos átomos do substrato. Por este motivo, os dados referentes à este sistema foram coletados para baixas doses de Y em Si(111), preparadas sob condições nas quais a probabilidade de incorporação de átomos nas sub-camadas é reduzida.

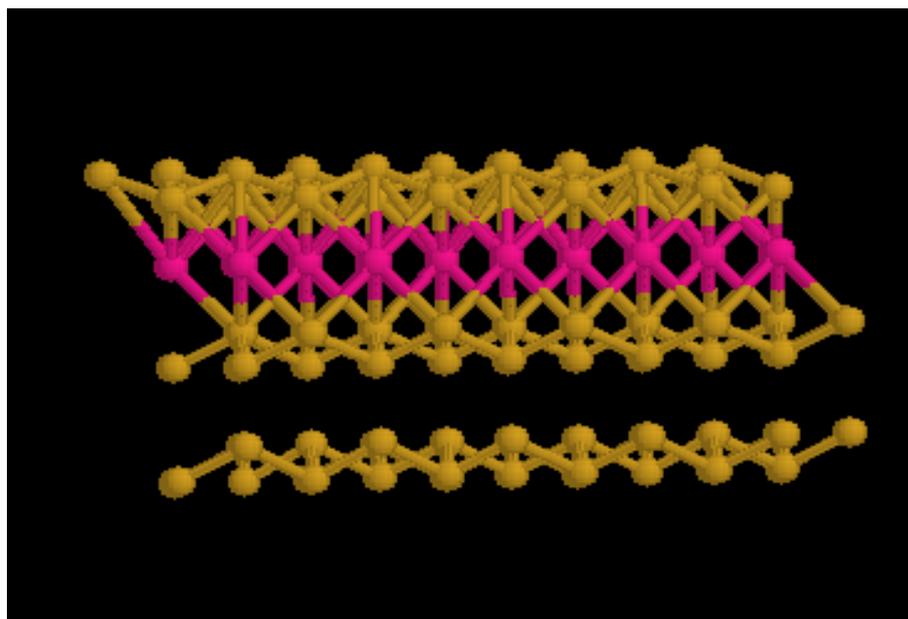


Figura 4.1: Siliceto 2d Si(111)-(1 × 1)-Y.

Com o objetivo de aumentar a resolução experimental em energia, o último conjunto de fendas na linha de feixe de íons foi modificado, diminuindo a dimensão vertical do feixe (perpendicular ao plano de espalhamento mas dentro do plano de dispersão do analisador) de 0,5 mm para 0,15 mm. Conseqüentemente, houve a diminuição da corrente efetiva do feixe de íons de ~ 60 nA para ~ 20 nA e, mais importante, da resolução em energia (largura máxima a meia altura) no espectro medido de ~ 400 eV para ~ 250 eV.

O substrato de Si(111) foi limpo em ultra-alto vácuo através de um aquecimento rápido até 1200 °C. Este procedimento resultou em padrão (7×7) como visto por LEED, característico de uma superfície de Si(111) limpa e reconstruída. A espectroscopia de elétrons Auger não mostrou quantidades detectáveis de impurezas. A deposição de Y foi feita através de um filamento de tungstênio aquecido, sobre o qual Y havia sido previamente depositado. A baixa taxa de deposição, aproximadamente 1 monocamada por hora, garante que a pressão no interior da câmara de análise não exceda 10^{-10} mbar.

Dois fases diferentes de adsorção foram investigadas. Uma delas, visando a produção de uma monocamada de Y sobre o substrato, a deposição foi feita à temperatura ambiente, sem recozimento posterior. Duas amostras distintas foram produzidas com coberturas de, respectivamente, 0,4 e 0,8 monocamadas de Y, conforme observado por MEIS. A quantificação da dose de átomos de ítrio foi determinada a partir do espectro de espalhamento de íons obtido na geometria de dupla-canalização com incidência paralela à direção $[0\bar{1}\bar{1}]$ e detecção na direção $[100]$. Esta geometria que ilumina, idealmente, duas camadas do substrato de Si, foi analisada

assumindo-se o valor de 2,2 camadas visíveis ao feixe; este valor foi obtido através de uma simulação utilizando-se o programa VEGAS para uma superfície idealmente terminada (1×1). Entretanto, vale a pena ressaltar que após a deposição de Y o padrão (7×7) de LEED desapareceu e nenhum padrão claro de difração foi observado sugerindo que, não só a camada de Y adsorvido como também provavelmente os átomos de Si na superfície, estavam desordenados espacialmente. O sinal referente ao Si deve ser, portanto, maior do que as pressupostas 2,2 monocamadas. Os espectros de Si e Y foram corrigidos pela seção de choque de espalhamento referente a cada uma das duas espécies atômicas. O segundo tipo de preparação da superfície para este tipo de sistema tinha como objetivo a preparação de uma fase bem ordenada (1×1), evitando a formação de um siliceto tridimensional, caracterizado por um padrão de LEED $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Neste caso uma monocamada de Y (valor nominal) foi depositada sobre a superfície do substrato e, posteriormente, recozida à 500°C , até que um padrão (1×1) bem definido fosse observado. Devido ao fato de não haver um método confiável de medida da temperatura das amostras durante o estágio de recozimento, a temperatura nominal foi estimada com base em uma calibração feita com a corrente de emissão do filamento responsável pela emissão de elétrons. Medidas detalhadas foram feitas utilizando-se amostras recozidas em duas temperaturas ligeiramente diferentes, denominadas de agora em diante neste texto como amostra **A** (alta temperatura de recozimento) e **B** (baixa temperatura de recozimento).

As medidas de MEIS para estas quatro superfícies distintas, duas doses diferentes de deposição e duas temperaturas diferentes de recozimento para a formação do siliceto $2d$, foram realizadas para diferentes geometrias e distintos ângulos de incidência do feixe de H^+ . Foram utilizados dois azimutes diferentes, $[2\bar{1}\bar{1}]$ e $[1\bar{1}0]$, e dois ângulos de incidência distintos, $35,26^\circ$ e $70,53^\circ$ em relação à normal a superfície. No azimute $[2\bar{1}\bar{1}]$ estes ângulos correspondem às direções $[0\bar{1}\bar{1}]$ e $[1\bar{1}\bar{1}]$, respectivamente.

4.1.1 Resultados

A largura dos espectros em energia resultante do espalhamento de H^+ por átomos de Y é influenciada por dois efeitos: i) a perda de energia inelástica na colisão de retroespalhamento e ii) perda de energia inelástica na interação do íon com átomos tanto de Si quanto outros átomos de Y que estejam nas proximidades da trajetória percorrida pelo íon no cristal. O principal objetivo, a fim de determinar o espectro em energia de uma colisão única, é minimizar a ocorrência deste segundo efeito. Os dados experimentais apresentam a seguinte tendência:

- o espectro em energia dos íons espalhados por Y na amostra com deposição de 0,4 monocamadas é mais estreito do que o espectro referente à amostra com deposição de 0,8 monocamadas;
- o espectro em energia para a siliceto **a**, recozido à maior temperatura, é mais largo do que o espectro referente ao siliceto **b**;
- para um dado ângulo de incidência, o pico de superfície mais estreito foi obtido para os maiores ângulos de espalhamento, em todos os casos;
- para o ângulo de espalhamento de 125° , o pico de superfície foi mais largo para a incidência de $35,26^\circ$ do que à $70,53^\circ$ em relação à normal.

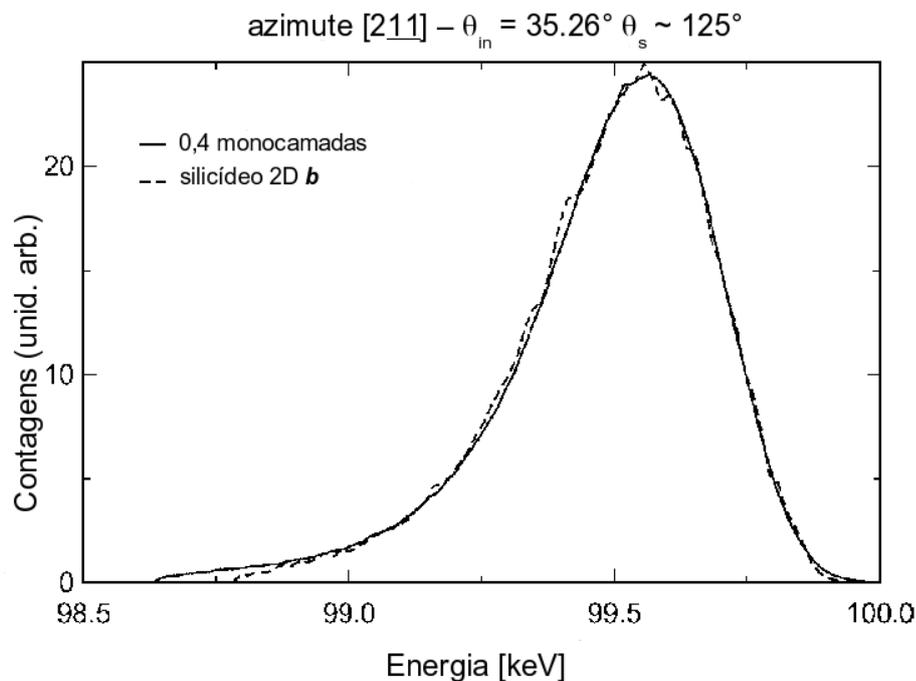


Figura 4.2: Comparação entre os espectros em energia dos íons espalhados por átomos de Y em amostra preparada com 0,4 monocamadas adsorvidas na superfície e na fase de siliceto 2d resultante do recozimento à baixa temperatura. Geometria com ângulo de espalhamento de 125° e incidência ao longo da direção $[0\bar{1}\bar{1}]$.

A variação média no valor da largura máxima a meia altura (FWHM¹) dos espectros referentes aos diferentes experimentos foi de, no máximo, aproximadamente 100 eV. Estes resultados podem ser, em princípio, qualitativamente explicados. No caso das frações de monocamadas depositadas sobre Si sem recozimento e à temperatura ambiente, um problema em potencial pode ser a formação de aglomerados de Y na superfície, formando possíveis ilhas locais. Este

¹do inglês *Full Width at Half Maximum*

efeito claramente se torna mais evidente a medida que aumenta a quantidade de material adsorvido na superfície. Quanto ao siliceto, quando o recozimento é feito em uma temperatura diferente da ideal há dois possíveis efeitos: i) temperatura muito baixa pode fazer com que alguns átomos de Y permaneçam na superfície enquanto outros migram para a região do siliceto e ii) recozimento com temperatura muito alta pode fazer com que parte do ítrio incorpore em camadas mais internas do cristal, associadas com a fase do siliceto $3d$. Estudos de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) mostram evidências de mudanças na morfologia da superfície associadas com a interação de Y com Si(111)[56, 57]. Estes dois efeitos produzem o alargamento do espectro em energia dos íons espalhados. Como, em princípio, não sabemos qual das duas temperaturas de recozimento é mais próxima da temperatura ideal para a formação do siliceto $2d$, a suposição de que ao menos uma das duas preparações produz um siliceto menos otimizado é razoável. Os resultados sugerem que este é o caso da amostra produzida pelo recozimento à alta temperatura, que apresenta evidência de incorporação de Y no substrato. Em relação à geometria de espalhamento, seria de se esperar que geometrias em que as trajetórias de incidência e/ou detecção sejam rasantes em relação à superfície tenham maior perda de energia inelástica devido à interação dos íons com os átomos da superfície; tais efeitos são minimizados em trajetórias que estejam tão próximas quanto possível da normal à superfície. Esta condição é obtida, dentro do conjunto de geometrias utilizadas neste experimento, para o espalhamento de 125° com incidência na direção $35,26^\circ$ e os íons espalhados são detectados à, aproximadamente, 20° da normal à superfície. Nossos resultados mostram que para esta geometria, em especial o espectro de íons espalhados por ítrio, é, essencialmente, idêntico para as amostras feitas com 0,4 monocamadas sem recozimento e o siliceto $2d$ **B** (baixa temperatura), conforme ilustra a figura (4.2).

A figura (4.3) mostra o resultado dos cálculos por canais acoplados para a probabilidade de perda de energia de partículas de H^+ com energia de 100 keV colidindo com um átomo de Y com parâmetro de impacto próximo $b \sim 0$. O pico elástico ($\Delta E = 0$) foi retirado da figura a fim de tornar a interpretação dos resultados mais clara. Um aspecto notável da distribuição de perda de energia da figura (4.3) é a contribuição significativa de excitação das sub-camadas internas ($n = 3$) do ítrio, referente a grandes perdas de energia. Os picos referentes às ionizações simples, duplas e triplas são destacados na figura.

Os espectros em energia simulados devem ser convoluídos com a função espectral S referente à resolução experimental, antes de serem diretamente comparados com os espectros medidos; entretanto este é um problema não-trivial, uma vez que esta função é desconhecida. Um experimento no qual todas as lentes colimadoras ao longo da linha do feixe de íons foram desligadas, a última fenda antes da câmara de análise teve sua abertura reduzida para 0,05

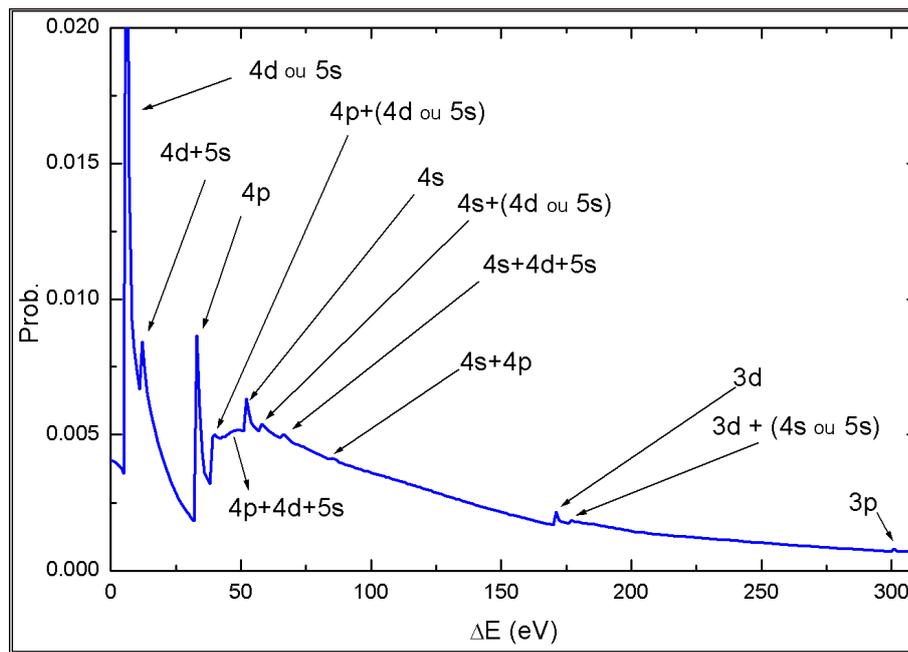


Figura 4.3: Resultado dos cálculos de canais acoplados para a probabilidade de perda de energia em uma colisão única para parâmetros de impacto próximos de zero de íons de H^+ colidindo com um átomo isolado de Y.

mm e o feixe foi direcionado diretamente para o analisador eletrostático resultou em um pico simétrico com FWHM de 160 eV para H^+ com 100 keV. Entretanto, esta é apenas uma medida da resolução experimental encontrada no melhor cenário possível, uma vez que em condições normais de uso, o aumento do tamanho vertical do feixe juntamente com a divergência angular do feixe espalhado pela amostra contribuem para a diminuição da resolução. Assume-se que a função espectral possui a forma:

$$S = \exp \left[-\ln(2) \left| 2 \frac{E}{\omega_s} \right|^{x_s} \right],$$

onde w_s é o FWHM da função espectral [25]. Note que esta função reduz-se à função Gaussiana quando $x_s = 2$. Podemos ajustar o espectro correspondente ao siliceto medido na geometria favorável de $35,2^\circ$ de incidência e $\theta_s = 125^\circ$ com a respectiva simulação, adequadamente convoluída com a função S , extraindo deste ajuste o correspondente valor para ω_s e x_s . Note que somente a região do pico de superfície correspondente às pequenas perdas de energia é utilizada neste ajuste; a razão deste procedimento consiste no fato de que, em princípio, a forma da curva experimental nesta região é determinada principalmente pela resolução experimental. Esta afirmação é tão mais verdadeira quanto maior seja a contribuição do pico elástico em um dado experimento.

A figura (4.4) mostra a comparação do espectro experimental de MEIS adquirido para o si-

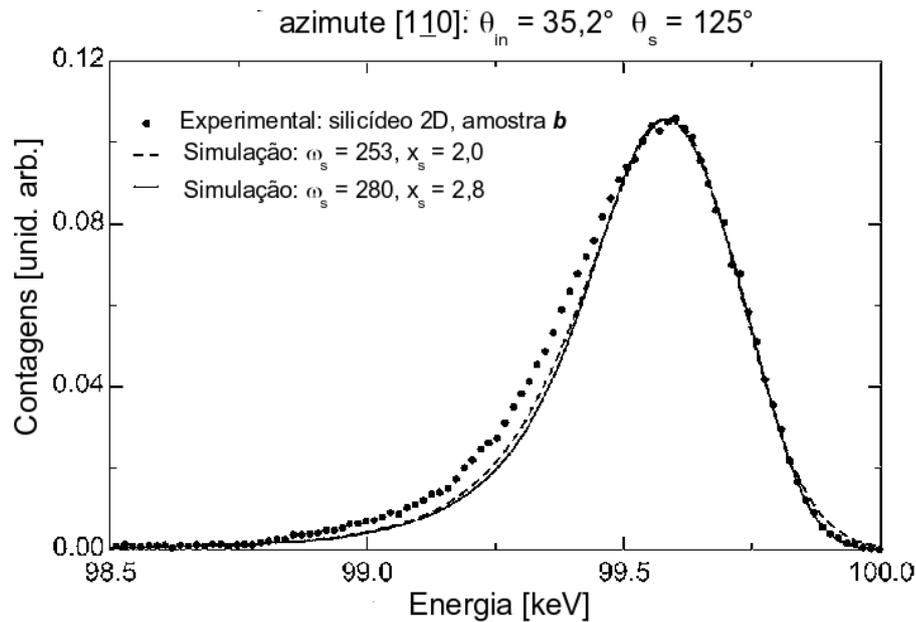


Figura 4.4: Comparação do espectro em energia da figura (4.2) com a correspondente simulação, incluindo a convolução com o a função espectral resultante do melhor ajuste para S e para a função Gaussiana.

liceto preparado à baixa temperatura com incidência na direção $[0\bar{1}\bar{1}]$ e ângulo de espalhamento de 125° com a simulação do respectivo arranjo experimental. A função S resultante do melhor ajuste na região de pequenas perdas de energia possui $\omega_s = 280$ eV e $x_s = 2.79$. A figura (4.4) também mostra que a função Gaussiana que melhor se ajusta à mesma região dos dados experimentais, com o respectivo valor de $x_s = 253$ eV, é marginalmente pior que a melhor função S previamente encontrada. A comparação dos espectros experimentais e de simulação mostram que a concordância entre as curvas não é perfeita: o espectro experimental apresenta uma contribuição maior na região de perdas de energia ao redor de 300 eV (em relação ao máximo do pico). Existem dois possíveis motivos para esta discrepância: i) a teoria subestima o valor da perda de energia nesta região e ii) existem contribuições de mais átomos do que seria esperado em uma superfície ideal do siliceto $2d$ Si(111)-(1 × 1)-Y. Neste sentido, várias evidências experimentais apontam que ao menos parte deste desacordo é devido ao segundo item. Por exemplo, o fato de que a largura do espectro das medidas experimentais para as duas preparações de Y adsorvido na superfície de Si ser diferente. A figura (4.5) mostra os espectros para estas duas preparações da amostra na mesma geometria utilizada no siliceto da figura (4.4): incidência de $35,2^\circ$ e $\theta_s = 125^\circ$.

O pronunciado alargamento do espectro referente à maior dose pode ser atribuído à formação de aglomerados ou à incorporação de material em camadas internas do substrato; contudo este resultado lança a questão sobre a extensão destes mesmos efeitos no espectro mais estreito. O

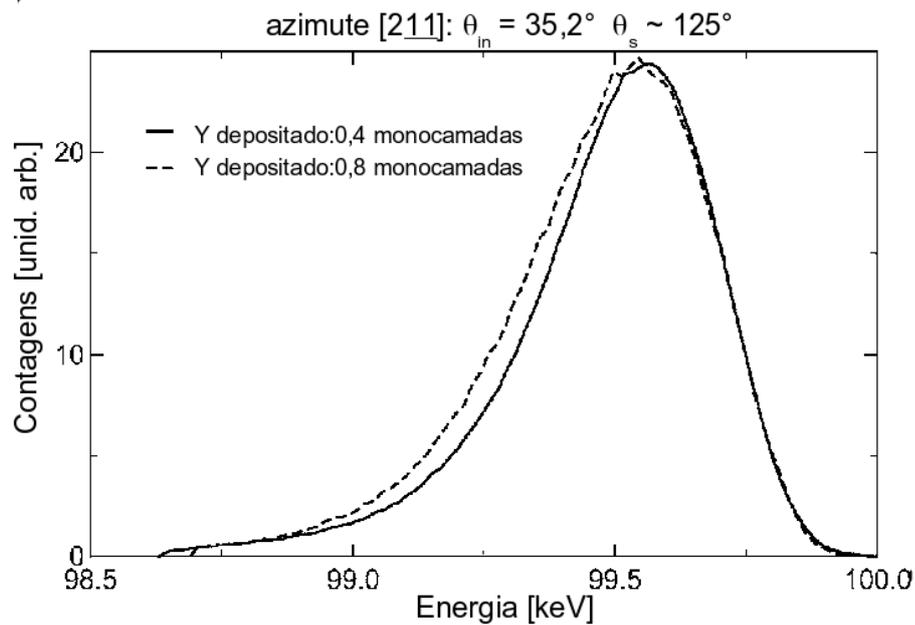


Figura 4.5: Comparação do espectro em energia experimental correspondente as duas preparações de Y depositado sobre a superfície do Si(111).

mesmo efeito pode ser visto nas duas amostras de siliceto preparadas, conforme pode ser visto na figura (4.6). Os espectros em energia de três medidas, todas envolvendo o ângulo de espalhamento de 125° , são dispostos nesta figura, sendo que somente um (o mesmo espectro da figura 4.4) tem ângulo de incidência de $35,2^\circ$. Este espectro foi adquirido com o siliceto formado com baixa temperatura de recozimento e infelizmente esta geometria não foi utilizada nas medidas feitas com o siliceto recozido à baixa temperatura. Entretanto, espectros de ambas as preparações foram analisados utilizando ângulo de incidência de $70,5^\circ$ e há uma clara diferença na largura espectral. Conforme anteriormente, consideremos que o espectro em energia mais largo representa uma estrutura mais distante da estrutura ideal do siliceto, embora isso também implique que a amostra que apresenta o espectro menos largo não corresponda necessariamente à superfície ideal.

A figura (4.6) ilustra o pronunciado aumento na largura do espectro para a mesma amostra quando analisado em duas geometrias diferentes. Este comportamento pode ser atribuído, ao menos em parte, ao fato de que na trajetória com ângulo de incidência de $70,5^\circ$ os íons passam mais próximos à superfície, aumentando a perda de energia devido ao aumento do número de colisões com os átomos da superfície do material. Este efeito é qualitativamente previsto pelos cálculos realizados na superfície ideal do siliceto $2d$, conforme ilustrado nas respectivas curvas da figura (4.6), contudo a magnitude do efeito conforme visto pelas simulações é menor do que aquele visto nos espectros experimentais. Uma possível objeção seria a de que este efeito de

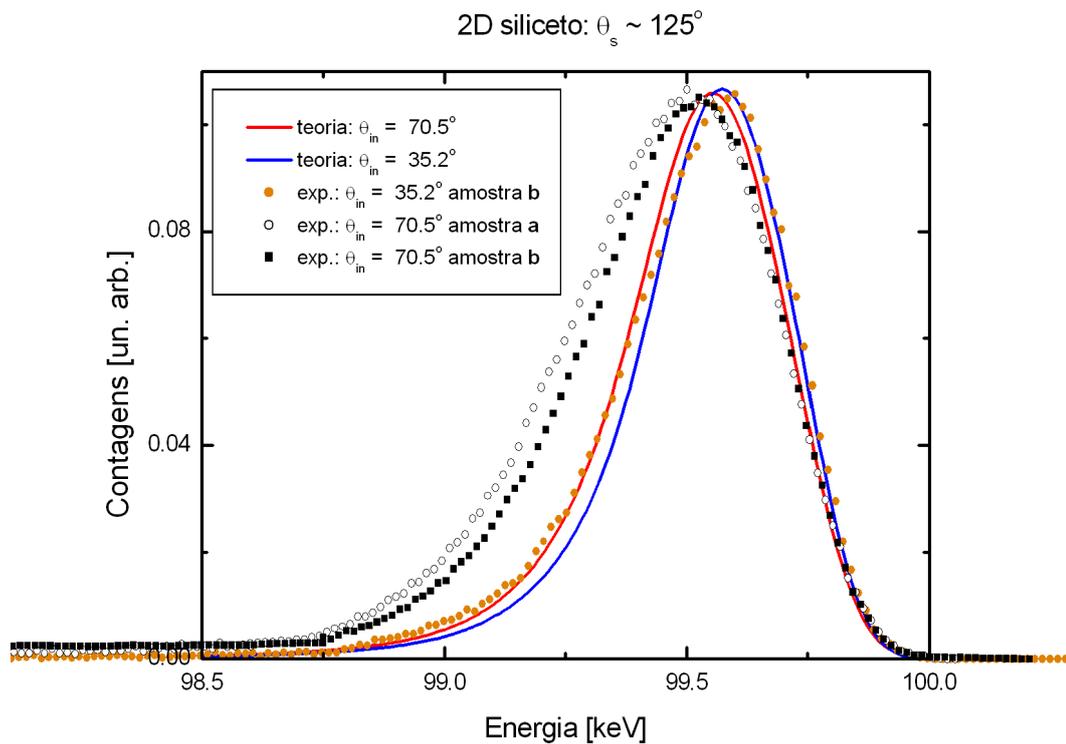


Figura 4.6: Comparação entre alguns espectros em energia experimentais das duas preparações da fase siliceto $2d$ formada por Y em Si(111) e simulações do efeito de geometrias de espalhamento diferentes a partir de um siliceto $2d$ ideal.

aumento da perda de energia na geometria de incidência rasante do feixe de íons é devido ao fato da teoria subestimar a quantidade de perda de energia. Contudo, a figura (4.7) mostra que a teoria prediz um aumento significativo da intensidade de perda de energia e, portanto, da largura do espectro quando um átomo de Y é movido de uma posição coplanar com os átomos de Si na superfície (espectro em energia semelhante ao espectro de colisão única) para o interior da amostra, na posição ocupada no siliceto $2d$.

Em contraste, a figura (4.2) mostra que os espectros em energia mais estreitos adquiridos tanto para o siliceto quanto para a monocamada de Y depositada são praticamente iguais. Claramente, a teoria não pode, ao mesmo tempo, subestimar e superestimar as colisões inelásticas em, essencialmente, os mesmos cálculos. Como resultado, embora não se possa excluir por completo uma certa contribuição (de alguma limitação) dos cálculos teóricos na discrepância entre experimento e simulação, existe uma clara evidência que uma contribuição significativa para este desacordo vem do fato de que as superfícies estudadas não corresponderem exatamente àquelas estruturas ideais usadas nas simulações.

De fato, trabalhos anteriores que caracterizaram o comportamento de Y em Si(111) usando

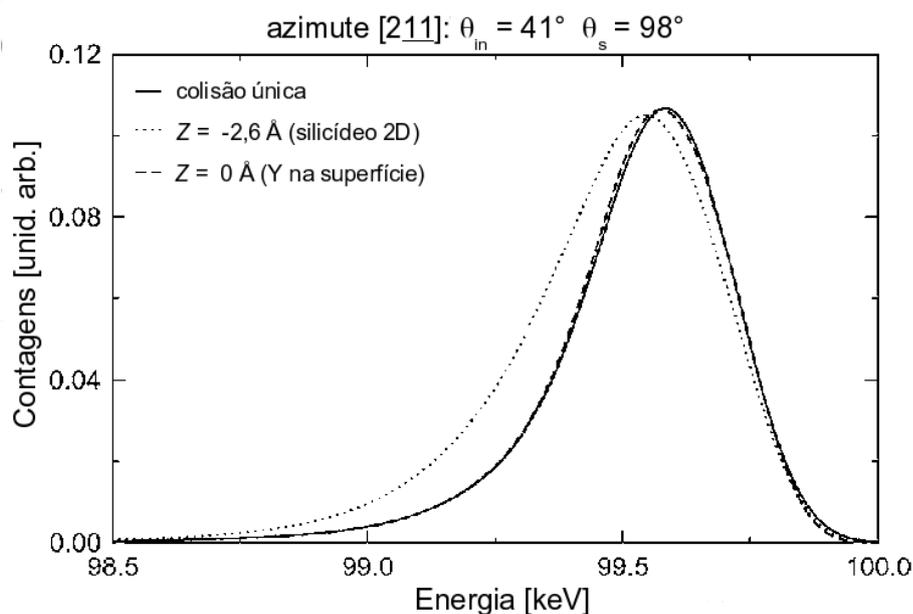


Figura 4.7: Simulações teóricas (incluindo o alargamento devido à resolução experimental) do espectro de íons espalhados por um átomo isolado de Y e por átomos de ítrio situados em diferentes profundidades na superfície de Si(111).

STM [56, 57], método este capaz de extrair informações quanto à homogeneidade e mudanças na morfologia da superfície de materiais, indicam que tanto as superfícies com ou sem recozimento estão distantes de serem perfeitas. Efeitos tais como aglomeração de Y (especialmente para a amostra sem recozimento) e incorporação de átomos de ítrio em camadas profundas (especialmente para a amostra com recozimento) podem contribuir para o aumento da perda de energia inelástica. Além do mais, em ambas situações a perda de energia para trajetórias iônicas próximas da superfície é maior do que em trajetórias próximas da normal à superfície. Tentativas de melhorar a concordância entre experimento e teoria assumindo ocupação parcial de silicetos $3d$ não foram bem sucedidas. O principal motivo é que as simulações indicam um forte sombreamento destas estruturas feito pelos átomos da superfície, entretanto esta conclusão depende da exata estrutura do siliceto $3d$. Provavelmente mais importante do que a formação da fase $3d$, o aumento da rugosidade em escala atômica, tais como a criação de diferentes platôs na superfície, é descrito pelos estudos de STM. Além de contribuírem para o aumento da perda de energia de forma geral, este efeito é ainda mais acentuado para trajetórias rasantes, mesmo que o siliceto $2d$ ou a camada depositada sejam localmente ideais.

4.1.2 Conclusões

Os resultados das simulações da perda de energia de íons em MEIS levam a um melhor entendimento do papel da excitação eletrônica, tanto no átomo responsável pela colisão frontal quanto nos demais átomos que o cercam, na determinação do espectro em energia de espécies atômicas situadas próximas à superfície. A comparação dos espectros mais estreitos observados para Y em Si(111) usando incidência e detecção de íons em direção quase-normal à superfície mostram, em geral, boa concordância, contudo com certo aumento em intensidade na região de perda de energia média. A avaliação dos dados experimentais sugere que a maior fonte de discrepância na comparação entre experimento e simulação é proveniente de rugosidade e não-homogeneidade da superfície, em acordo com estudos prévios.

4.2 Metais alcalinos adsorvidos em Al(111)

Uma breve descrição dos experimentos de MEIS realizados com o sistema formado pela deposição dos metais alcalinos K, Rb e Cs sobre Al(111) são apresentados a seguir, sendo que este trabalho já foi publicado [58]. Com o objetivo de superar as dificuldades encontradas no estudo da deposição de Y sobre Si(111) e avaliar a validade do tratamento dado pelo algoritmo SILISH para a perda de energia na colisão única, é necessária a comparação dos resultados experimentais e simulados para um sistema em que os íons detectados tenham sofrido interação relevante somente na colisão frontal, condição esta inviável de ser obtida no caso de um monocristal, mesmo em geometria de dupla canalização. Com este objetivo, foram depositados, separadamente, os metais alcalinos potássio, rubídio e célio sobre a face (111) de um cristal de alumínio, formando um sistema que preenche a maioria dos pré-requisitos para o estudo da perda de energia na colisão única. Em geral, quando um metal alcalino é adsorvido na superfície de um material, ele permanece na forma iônica, cedendo para o substrato a maior parte (ou completamente) do elétron da camada de valência. Isso conduz ao surgimento de um pronunciado momento de dipolo na superfície responsável pela diminuição da função-trabalho e assegura que não ocorra o surgimento de aglomerados de átomos adsorvidos.

O sistema formado pela deposição de K e Rb sobre Al(111) possui completa informação estrutural quantitativa [59, 60, 61, 62, 63]. Estas espécies formam, em baixas temperaturas, uma fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ na qual os átomos adsorvidos ocupam posições no topo de átomos da camada mais externa do substrato. Contudo, em temperatura ambiente, os metais alcalinos movem átomos de alumínio da superfície, formando uma liga substitucional na primeira monocamada que mantém, surpreendentemente, a periodicidade $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Uma característica importante deste tipo de liga reside no fato de que, devido ao fato do raio atômico das espécies adsorvidas ser maior do que o raio atômico do alumínio, a primeira camada atômica

apresenta grande rugosidade, com os átomos alcalinos posicionados muito acima (em direção à superfície) dos átomos de alumínio que o cercam, conforme a figura (4.8).

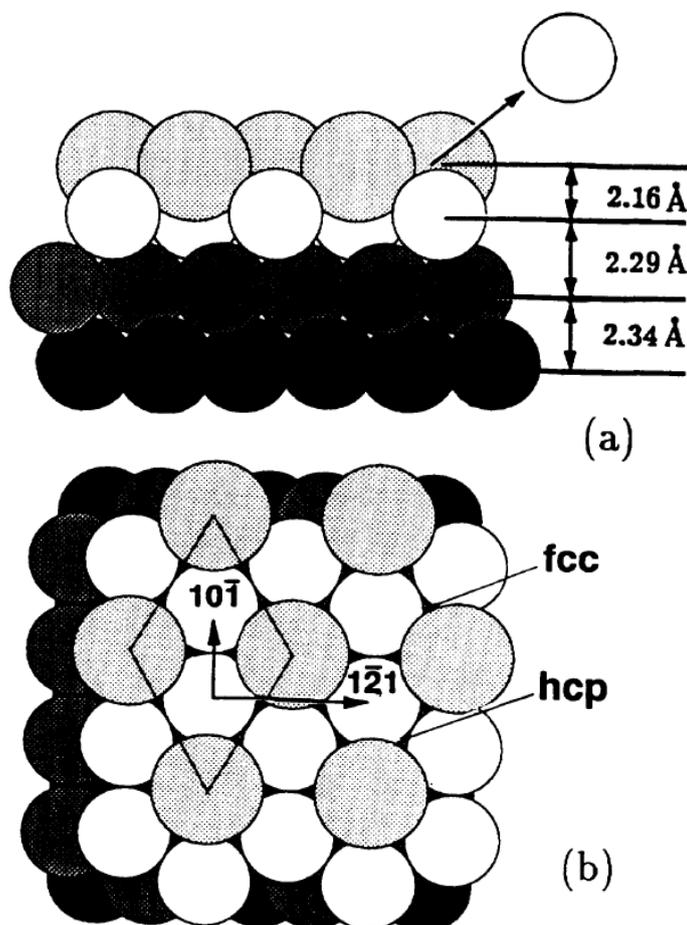


Figura 4.8: Representação da estrutura atômica da fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ formada em temperatura ambiente na deposição de K (esferas cinzas) sobre um cristal de alumínio (as esferas claras representam a primeira camada de Al enquanto as esferas escuras representam as demais camadas), cuja face está orientada na direção (111). A figura **a** representa uma visão lateral, enquanto a figura **b** representa a visão frontal, do arranjo estrutural desta superfície.

Simulações feitas com o algoritmo SILISH mostraram que não há mudança aparente, exceto para direções rasantes de incidência e/ou detecção do feixe, no espectro em energia dos íons espalhados por metais alcalinos contidos nas duas estruturas descritas acima, o que confirma a obtenção da condição de colisão única para estes sistemas, mesmo à temperatura ambiente. Cs adsorvido em Al(111) à baixa temperatura apresenta, assim como K e Rb, uma fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ caracterizada pela ocupação de um sítio exatamente acima de um átomo da primeira camada do substrato [64]. Contudo, este sistema adquire, em temperatura ambiente, uma fase $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ para a qual ainda não existe uma estrutura completa determinada, embora haja evidência de que ocorra a mesma liga substitucional encontrada nos outros metais alcalinos considerados neste trabalho [64, 65]. Portanto, mesmo com a suposição de que os átomos

de Cs assumem posição substitucional na primeira camada do substrato, devido ao fato deste elemento apresentar o maior diâmetro atômico entre os três metais alcalinos estudados, estes estarão seguramente em posições mais externas do que os átomos de Al que os cercam.

Outra característica que torna o uso destes três metais alcalinos atrativo é o fato de todos eles terem massa atômica maior do que Al, possibilitando a caracterização do espectro em energia destes átomos, sem sobreposição ao sinal correspondente ao alumínio. Além do mais, K e Cs são compostos basicamente por um único isótopo estável, enquanto que Rb é predominantemente formado por dois isótopos: 85 uma (22%) e 87 uma (78%), portanto espera-se neste caso algum alargamento do espectro em energia dos íons espalhados em relação ao espectro de colisão única.

As energias relativas de ligação e ocupação dos níveis eletrônicos, que são responsáveis pela excitação que conduz à perda de energia inelástica responsável pela assimetria observada no espectro em energia dos íons retroespalhados, também apresentam diferenças interessantes. São elas:

K: 370 eV ($2s^2$); 301 eV ($2p^6$); 41 eV ($3s^2$); 25 eV ($3p^6$)

Rb: 303 eV ($3s^2$); 239 eV ($3p^6$); 122 eV ($3d^{10}$); 37 eV ($4s^2$); 21 eV ($4p^6$)

Cs: 216 eV ($4s^2$); 170 eV ($4p^6$); 89 eV ($4d^{10}$); 30 eV ($5s^2$); 18 eV ($5p^6$),

onde as energias de ligação dadas são calculadas teoricamente usando a aproximação de Hartree-Fock-Slater [66]. Neste contexto, uma diferença significativa de K quando comparado com Rb e Cs é a provável influência dos elétrons da sub-camada d. Uma vez que a camada d do K não se encontra normalmente ocupada, as excitações eletrônicas com maior probabilidade de ocorrer serão àquelas referentes aos elétrons 3s e 3p, cujas respectivas energias são pequenas em comparação com a resolução experimental de 200-300 eV. Desta forma, o espectro em energia dos íons retroespalhados por um único átomo de K apresenta a tendência de ser fracamente assimétrico, uma vez que a seção de choque de ionização das sub-camadas 2s e 2p, mais internas, é muito baixa. Por sua vez, Rb e Cs apresentam os mesmos níveis eletrônicos de valência ocupados (4s-4p e 5s-5p, respectivamente) com uma combinação de baixa energia de ligação e alta seção de choque, ao mesmo tempo em que apresentam estados mais internos (3s-3p e 4s-4p, respectivamente) com alta energia de ligação e baixa seção de choque. Entretanto, diferentemente do K, estes átomos apresentam alta ocupação dos estados d, cuja respectiva energia de ligação intermediária conduz a um significativo aumento da assimetria do espectro de íons retroespalhados.

Os experimentos foram realizados no equipamento de MEIS do Daresbury Laboratory, localizado em Daresbury, Inglaterra [67]. O feixe de íons utilizado neste estudo foi composto por H^+ com energia nominal de 100 keV e todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. A posição do feixe sobre a amostra foi mudada com uma certa frequência a fim de diminuir a ocorrência de possíveis danos sobre a mesma.

A metodologia geral de extração do espectro de energia e das curvas de bloqueio angular a partir dos dados experimentais é descrita na literatura [67, 68]. Entretanto, nosso principal objetivo está ligado à necessidade de obtenção de um espectro em energia de íons retroespalhados que tenha baixa razão sinal-ruído, em conjunto com uma excelente resolução em energia. Assim, os experimentos foram realizados com as dimensões laterais do feixe de íons reduzidas, conforme o experimento anterior de Y em Si(111) [54]. O espectro em energia foi integrado por uma certa região angular (pouco mais de 1°) com o objetivo de aumentar a estatística de contagens. Tal procedimento funcionou bem para Rb e Cs, entretanto ele não pode ser utilizado para K uma vez que a seção de choque de espalhamento para este átomo é tão baixa (em comparação com os dois primeiros) que a razão sinal-ruído impossibilita qualquer ajuste em um canal angular isolado. Portanto, os espectros de espalhamento de potássio não apresentam nenhuma correção para o efeito de distorção do tipo *dente de serra*, comum no detector bidimensional [32, 69]. Como consequência, espera-se que os dados de K provavelmente apresentem um alargamento na largura do espectro em energia.

O cristal de Al(111) foi limpo *in situ* por uma combinação de ciclos de bombardeamento iônico e recozimento até que uma superfície limpa e bem ordenada fosse obtida, conforme caracterização obtida através de espectroscopia Auger e LEED. O feixe iônico utilizado para a limpeza da superfície do cristal, durante a maior parte das medidas, foi Ar^+ com energia de 1 keV. Contudo, pequenas quantidades de argônio permaneceram na amostra mesmo após o aquecimento do cristal, por um intervalo de tempo relativamente longo, à temperatura de 400° . A presença deste contaminante foi observada através do surgimento de um sinal de espalhamento no espectro de MEIS próximo ao sinal do K depositado na superfície.

A deposição dos metais alcalinos foi feita através do uso de fontes do tipo SAES, devidamente desgaseificadas na câmara de preparação de amostras. Tais fontes são constituídas por uma selo metálico que se rompe ao ser aquecido através da passagem de corrente elétrica (tipicamente 5-7 A), liberando os átomos de interesse. Para K e Rb, após a aplicação da dose de saturação, o padrão de LEED correspondente à fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ foi observado, enquanto que para Cs houve o surgimento de um padrão secundário, mais fraco, relacionado à formação da fase $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$.

4.2.1 Resultados

Conforme mencionado anteriormente, a simulação do espectro em energia dos íons retro-espalhados é feita em duas etapas: i) as curvas de probabilidade de perda de energia do íon incidente durante uma colisão binária com os átomos de interesse são calculadas através da técnica de Canais Acoplados e ii) as trajetórias iônicas, considerando a geometria experimental utilizada, são simuladas computacionalmente.

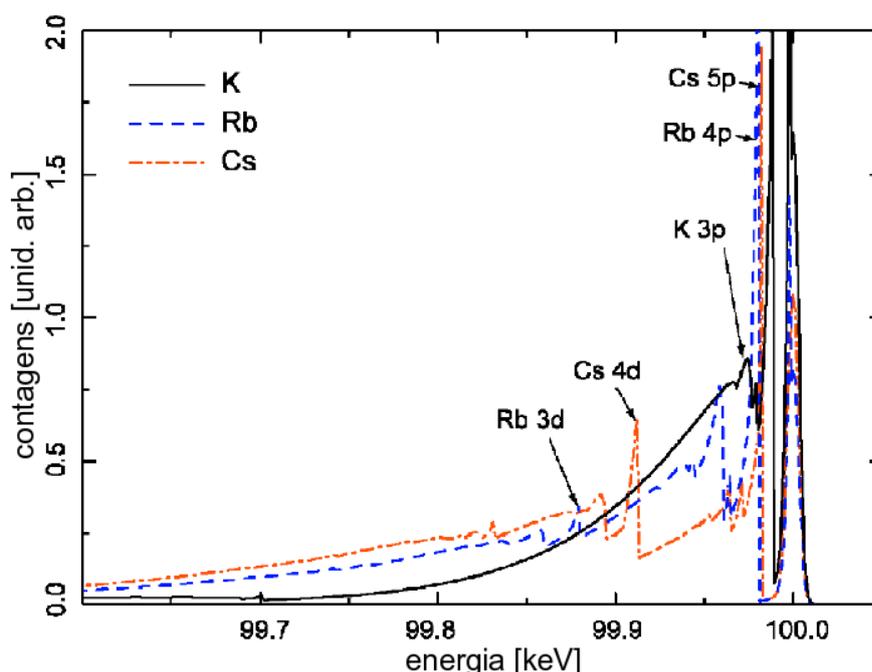


Figura 4.9: Resultado dos cálculos de canais acoplados para a distribuição de perda de energia de H^+ colidindo com átomos isolados de K, Rb e Cs com pequenos parâmetros de impacto. O pico referente à colisão elástica (sem perda de energia eletrônica) foi convoluído com uma Gaussiana com FWHM de aproximadamente 7 eV de forma a tornar mais fácil a visualização da distribuição total. Os picos referentes a algumas ionizações relevantes são identificados na figura.

A figura (4.9) ilustra o resultado obtido pela técnica de Canais Acoplados para a perda de energia de H^+ à 100 keV na colisão frontal (parâmetro de impacto quase zero) com, respectivamente, átomos de K, Rb e Cs. Vale ressaltar que a contribuição elástica (ou seja, a probabilidade de não haver nenhuma perda de energia inelástica na colisão), localizada em 100 keV, foi convoluída com uma função Gaussiana com FWHM de 7 eV, de maneira a permitir uma melhor comparação entre as contribuições elástica e inelástica para a distribuição total. Portanto, já que a distribuição da probabilidade de perda de energia é normalizada, a área sob esta região, chamada de *pico elástico*, corresponde à probabilidade de ocorrência de colisão sem perda de energia eletrônica; explicitamente 12,2% para K, 6,2% para Rb e 8,1% para Cs. Um aspecto

notável das distribuições encontradas na figura (4.9) refere-se à contribuição significativa da excitação de camadas internas destes metais-alcalinos. Algumas das possíveis ionizações são explicitamente indicadas na figura. Embora as distribuições apresentem notável diferença no que diz respeito às respectivas excitações na camada de valência, a perda de energia associada com tais efeitos é menor do que ~ 50 eV e, portanto, dificilmente são resolvidas experimentalmente (lembrando que a resolução do detector é ~ 250 eV). Neste sentido, as contribuições referentes à perda de energia na região de 200-400 eV, principalmente para Rb e Cs, tornam-se muito mais interessantes, uma vez que são elas as responsáveis pelo surgimento da assimetria no espectro de íons retroespalhados em colisão única.

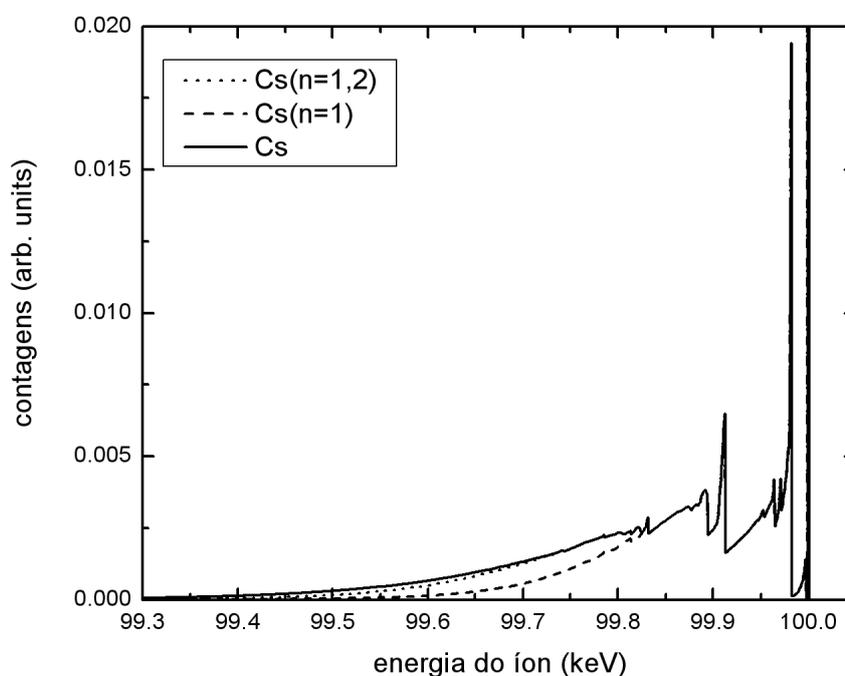


Figura 4.10: Resultados calculados para a distribuição de perda de energia de H^+ colidindo com átomos isolados de Cs com pequenos parâmetros de impacto, mostrando as contribuições de excitação simples (e espalhamento elástico) ($n=1$), excitações simples e duplas ($n=1,2$) e todas as ordens de excitação múltiplas.

Uma análise mais detalhada revela que a ionização múltipla também contribui expressivamente na diferença observada referente à região de grande perda de energia das 3 distribuições. Em particular, a figura (4.10) mostra o espectro em energia dos íons retroespalhados na colisão com um átomo isolado de Cs, caso seja incluída i) somente a contribuição elástica e ionização simples dos elétrons internos (linha tracejada), ii) além das anteriores, também a contribuição referente às ionizações duplas (linha pontilhada) e iii) todas as ordens de ionização dos elétrons

internos (linha cheia), exatamente como encontrado na figura (4.9). Da figura, fica evidente que a contribuição das ionizações múltiplas, para o céσιο, torna-se importante para energias maiores que ~ 250 eV. A figura (4.11) ilustra a participação das ionizações múltiplas no caso de cada metal-alcalino considerado. Para K não há praticamente nenhuma contribuição de ionizações múltiplas enquanto que para Rb ionizações duplas são relativamente importantes. Por outro lado, ionizações duplas ou de maior ordem ocorrem em mais de 20% das colisões com Cs (nas condições descritas anteriormente). Estas múltiplas excitações são formadas basicamente por elétrons da camada de valência (L para potássio, M para rubídio e N para céσιο).

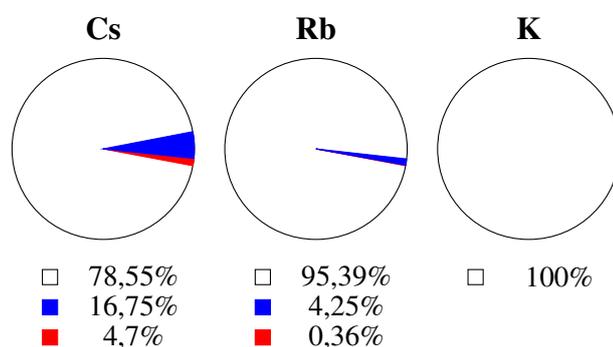


Figura 4.11: Representação das contribuições relativas das diferentes ordens de excitação do espectro em energia de íons retroespalhados de H^+ com energia de 100 keV em colisão frontal com K, Rb e Cs. A região em branco corresponde à contribuição do espalhamento elástico e à excitação simples, azul corresponde às duplas excitações e vermelha às excitações de maior ordem.

A figura (4.12) mostra a simulação do espectro em energia para o espalhamento de 90° , após convolução com uma função Gaussiana com FWHM de 250 eV (valor encontrado que melhor descreve a resolução experimental obtida com o equipamento utilizado). A diferença entre o espectro dos íons espalhados por um único isótopo de Rb (67 uma, o mais abundante) e pelos dois isótopos, considerados na abundância de natural de ocorrência, é ilustrada na figura (4.12); o alargamento adicional que ocorre na inclusão da segunda massa é muito pequeno.

As figuras (4.13, 4.14 e 4.15) mostram os resultados das simulações já apresentadas na figura (4.12), juntamente com os dados experimentais equivalentes. A incidência dos íons foi realizada na direção $[\bar{1}\bar{1}0]$ e a detecção na direção $[001]$, correspondendo ao ângulo de espalhamento de 90° . O acordo entre os dados experimentais e de simulação para Rb e Cs é claramente excelente, enquanto que para K ele é marginalmente bom. A discrepância entre os dados experimentais e de simulação para K pode ser atribuída à incapacidade de corrigir-se a distorção do tipo *dente de serra* do detector bi-dimensional, devido à baixa estatística de contagens e à elevada razão sinal-ruído, mencionados anteriormente. Os átomos de Ar residuais do processo de limpeza da amostra em ultra-alto vácuo também contribuíram para o aumento das contagens

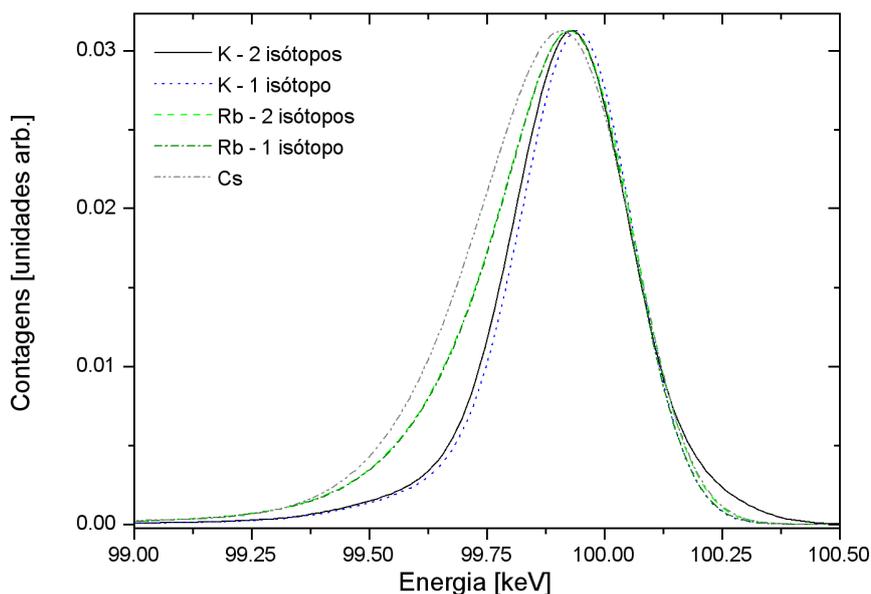


Figura 4.12: Resultados calculados para a distribuição de perda de energia de H^+ sendo espalhados por átomos isolados de K, Rb e Cs adsorvidos em Al(111) na geometria de 90° de espalhamento usando o código SILISH. O espectro teórico foi convoluído com uma função Gaussiana com FWHM de 250 eV para simular a resolução experimental. O efeito da inclusão dos dois isótopos de K e Rb é ilustrado na figura.

na região de baixas energias do espectro, aumentando a largura aparente do espectro.

Outro aspecto relevante no estudo da forma do espectro em energia dos íons retroespalhados é a sua dependência quanto à geometria utilizada na aquisição de dados. Em princípio, mesmo para uma monocamada atômica adsorvida na superfície de um cristal, o uso de diferentes geometrias pode influenciar a forma do pico de superfície através de dois mecanismos. Primeiramente, colisões com diferente parâmetro de impacto terão distribuições de probabilidade de perda de energia distintas; desta forma a mudança no fluxo de trajetórias de partículas próximo ao átomo adsorvido pode ter efeitos sobre a forma do espectro em energia resultante. Além disso, caso a geometria utilizada tenha ângulo de incidência e/ou detecção dos íons excessivamente rasante ($< 10^\circ$), seria de se esperar que a excitação dos átomos de Al do substrato resultante aumente a largura do pico de superfície. Devido ao fato do espalhamento por Cs apresentar a maior assimetria no espectro em energia resultante, os cálculos e as medidas foram focalizados neste sistema, uma vez que ele apresenta a maior chance de apresentar efeitos significativos.

A figura (4.16) mostra a comparação entre os espectros experimentais adquiridos em 4

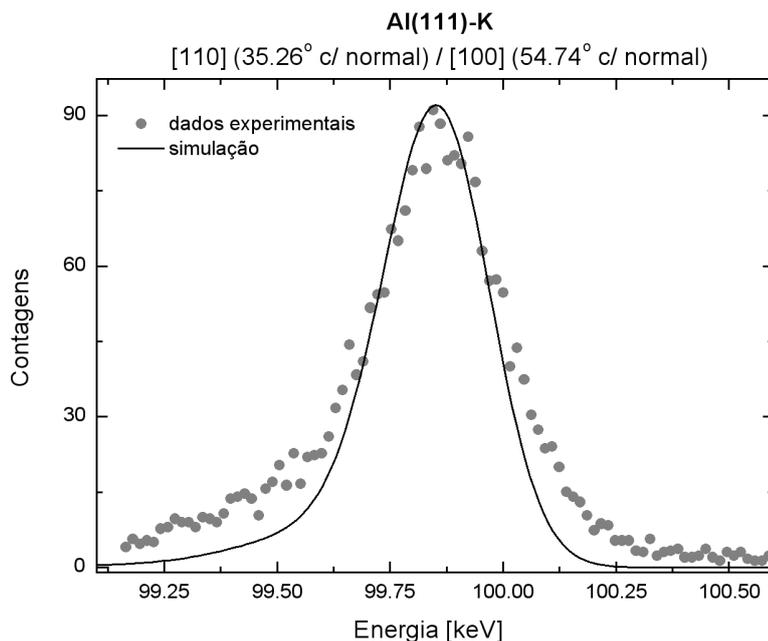


Figura 4.13: Comparação dos resultados experimentais e simulados do espectro em energia dos íons retroespalhados por K adsorvido em Al(111) utilizando ângulo de espalhamento de 90° . A linha cheia corresponde à simulação e os símbolos representam os resultados experimentais. A escala de energia foi modificada de acordo com a correção do fator cinemático associado à energia de espalhamento elástica.

θ_s	incidência	ângulo	detecção	ângulo
90°	$[\bar{1}\bar{1}0]$	35.26°	[001]	54.74°
125.27°	$[\bar{1}\bar{1}0]$	35.26°	[112]	19.47°
100.03°	$[\bar{1}\bar{1}2]$	19.47°	$[\bar{3}\bar{3}2]$	60.50°
125.27°	$[\bar{1}\bar{1}2]$	19.47°	[110]	35.26°

Tabela 4.1: Tabela com as geometrias (direções) utilizadas nas medidas mostradas na figura 4.16.

geometrias diferentes (detalhadas na tabela 4.1). Não há diferença notável entre os 4 conjuntos de dados experimentais.

A figura (4.16) mostra os resultados da simulação das 4 geometrias descritas acima (note que são utilizados os mesmos símbolos), além de 3 geometrias não investigadas experimentalmente. As 4 primeiras simulações não apresentam diferença relevante em sua forma geral, consistente com a suposição de que, para uma faixa angular extensa, situada na região de grandes ângulos de espalhamento, a distribuição de probabilidades de perda de energia pode ser considerada constante. Uma segunda conclusão possível é a de que, para todas as direções utilizadas (e por consequência as intermediárias), a interação do íon com os átomos de alumínio do substrato é mínima. As 3 geometrias restantes mostram a simulação feita para a incidência

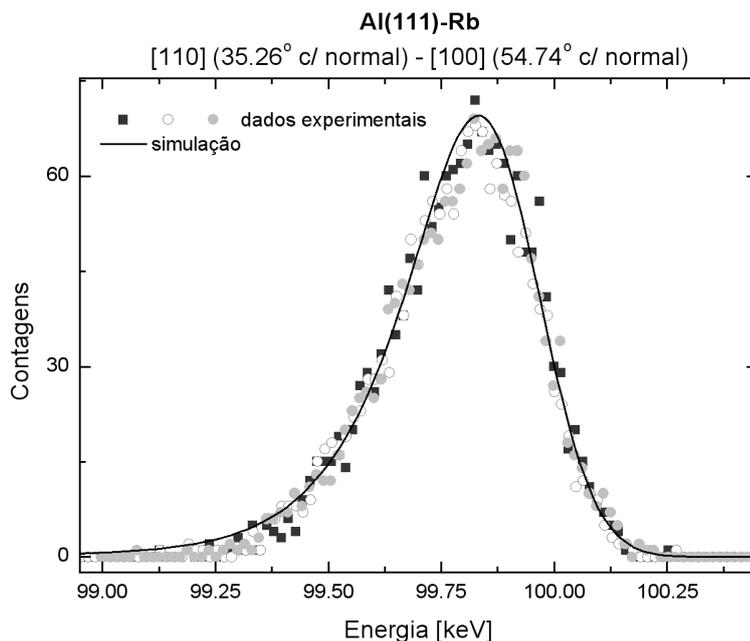


Figura 4.14: Comparação dos resultados experimentais e simulados do espectro em energia dos íons retroespalhados por Rb adsorvido em Al(111) utilizando ângulo de espalhamento de 90° . A linha cheia corresponde à simulação e os diferentes símbolos representam resultados experimentais distintos. A escala de energia foi modificada de acordo com a correção do fator cinemático associado à energia de espalhamento elástica.

de íons na direção $[\bar{1}\bar{1}0]$ e detecção em direções rasantes de, respectivamente, 10° , 5° e 3° em relação à superfície da amostra. O alargamento do pico de superfície devido à interação do íon com os átomos de Al é visível, aumentando à medida que a trajetória de saída se aproxima da superfície.

4.2.2 Conclusões

Os resultados da medida experimental de espectros de íons retroespalhados a partir de colisões únicas utilizando feixe de H^+ com energia de 100 keV em K, Rb e Cs quando comparados com resultados de simulação computacional baseadas em cálculos atômicos apresentam uma excelente concordância. Em particular, a pronunciada assimetria obtida nos espectros experimentais de espalhamento de átomos de Rb e Cs é reproduzida teoricamente. Tal assimetria é fortemente relacionada à excitação eletrônica, respectivamente para Rb e Cs, das camadas 3d e 4d. O pico de superfície dos átomos de K é, conforme esperado teoricamente, aproximada-

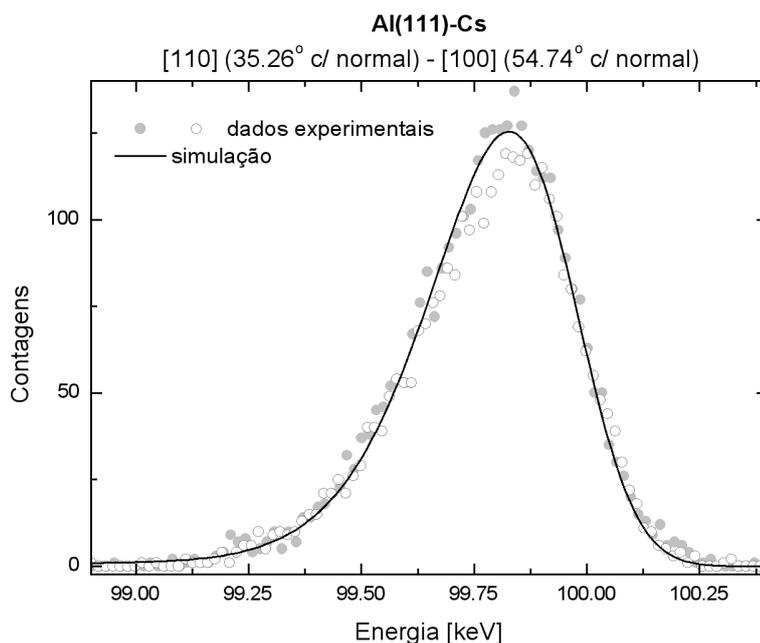


Figura 4.15: Comparação dos resultados experimentais e simulados do espectro em energia dos íons retroespalhados por Cs adsorvido em Al(111) utilizando ângulo de espalhamento de 90°. A linha cheia corresponde à simulação e os diferentes símbolos representam resultados experimentais distintos. A escala de energia foi modificada de acordo com a correção do fator cinemático associado à energia de espalhamento elástica.

mente simétrico. Contudo, a presença de caudas prolongadas neste espectro pode ser atribuída a problemas experimentais que não podem ser corrigidos devido à baixa estatística de contagens para este átomo.

A comparação entre os espectros teóricos e experimentais resultantes do espalhamento por Cs adsorvido em Al(111) mostra que o espectro de perda de energia é essencialmente independente do ângulo de espalhamento para colisões únicas quando considerados grandes ângulos de espalhamento, enquanto que os resultados teóricos mostram que a contribuição da perda de energia para o substrato passa a ser significativa somente para trajetórias muito rasantes. Estes resultados demonstram que a condição de colisão única foi alcançada.

4.3 Superfície de Cu(111)

A determinação da estrutura da superfície de um cristal através da técnica de MEIS consiste em comparar as curvas de bloqueio obtidas experimentalmente para diversas geometrias de canalização com curvas de bloqueio simuladas utilizando um conjunto numeroso de estruturas-

tentativa como entrada no programa VEGAS, conforme mencionado anteriormente. Entretanto, como o número de parâmetros a serem ajustados é grande, existe a possibilidade de que um certo número limitado de estruturas com parâmetros similares possam, através da simples comparação entre experimento e teoria, ser considerado como a verdadeira estrutura do cristal analisado. Em especial, as curvas de bloqueio de duas dadas estruturas atômicas podem ser similares quando uma delas apresenta átomos com maior amplitude de vibração térmica média e, também, correlação neste movimento entre átomos vizinhos. A correlação tem o efeito, neste caso, de diminuir a amplitude de vibração térmica aparente de átomos abaixo da superfície. Assim, as duas estruturas são, de certa forma, similares e as respectivas curvas de bloqueio simuladas são, também, parecidas.

Este é o caso da determinação da estrutura do cristal limpo de Cu(111). Esta superfície foi estudada através da técnica de MEIS por dois trabalhos anteriores: ambos mostraram que a reconstrução desta superfície consiste em uma simples contração das primeiras camadas atômicas. Chae e colaboradores [2], utilizando um dos valores tabelados encontrados para a amplitude de vibração térmica dos átomos de cobre no cristal, 0,077 Å, determinou os valores de contração e amplitude de vibração térmica dos átomos das primeiras camadas (tabela 4.2) através da análise por MEIS em duas geometrias de espalhamento: incidência normal e [110] e detecção, em ambos os casos, ao longo da direção [110]. Efeitos de correlação no movimento vibracional dos átomos não foram incluídos sob forma alguma neste trabalho. Por sua vez, recentemente Okazawa e colaboradores [3], utilizando outro valor para a amplitude de vibração térmica dos átomos de Cu, 0,085 Å, e fazendo uso de cálculos de *Teoria do Funcional de Densidade* (DFT)² [70] realizaram a deconvolução da contribuição de cada camada de átomos para o pico de superfície. A partir desta deconvolução e da respectiva simulação das curvas de bloqueio correspondentes, foram encontrados os parâmetros estruturais e vibracionais, bem como o valor de 0,24 para o fator de correlação, para esta superfície (tabela 4.2).

camada	Chae <i>et. al.</i> - ref. [2]			Okazawa <i>et. al.</i> - ref. [3]		
	profundidade [Å]	σ_{\perp} [Å]	σ_{\parallel} [Å]	profundidade [Å]	σ_{\perp} [Å]	σ_{\parallel} [Å]
1	0	0.1	0.9	0	0.141	0.094
2	2.058	0.085	0.085	2.073	0.085	0.085
3	4.137	0.078	0.078	4.157	0.085	0.085
...	...	0.078	0.078	...	0.085	0.085

Tabela 4.2: Tabela com as posições e amplitudes de vibração térmica média (σ) encontrados por Chae [2] e Okazawa [3].

Experimentos nesta superfície foram realizados no equipamento de MEIS do Daresbury Laboratory, localizado em Warrington, Inglaterra [67]. O feixe de íons utilizado neste estudo

²Do inglês *Density Functional Theory*.

foi composto por H^+ com energia nominal de 100 keV e todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. A posição do feixe sobre a amostra foi modificada com uma certa frequência a fim de diminuir a ocorrência de possíveis danos sobre a mesma.

O cristal de Cu(111) foi limpo *in situ* por uma combinação de ciclos de bombardeamento iônico (feixe de Ar^+ com energia de 1 keV por ~ 20 minutos) e recozimento ($500^\circ C$ por ~ 20 minutos) até que uma superfície limpa e bem ordenada fosse obtida, conforme caracterização obtida através de espectroscopia Auger e LEED.

4.3.1 Resultados

Foram realizadas medidas de MEIS nesta superfície em três geometrias de espalhamento diferentes, visando obter diferentes probabilidades de espalhamento (iluminação) para os átomos da segunda e terceira camada de átomos: uma geometria nominal de 1 camada visível, com incidência ao longo de [110] e detecção ao longo de [100], outra geometria nominal de 2 camadas visíveis, incidência paralela à direção [112], e uma terceira com iluminação nominal de 3 camadas visíveis ao feixe, com incidência ao longo da direção [114]. Estas geometrias são ilustradas na figura (4.17).

A figura (4.18) mostra os resultados experimentais (símbolos) para as curvas de bloqueio obtidas nas geometrias listadas acima, bem como o resultado da simulação (linhas) correspondentes às superfícies descritas por Chae e Okazawa utilizando o programa VEGAS. Em primeiro lugar, pode-se notar pela figura que as curvas de bloqueio para as duas superfícies propostas são semelhantes em todas as geometrias utilizadas, especialmente nas regiões em que o efeito de bloqueio é mais expressivo. O conjunto de parâmetros estruturais e vibracionais das superfícies conforme exposto na tabela (4.2) recai na situação descrita acima, em que o efeito de correlação no movimento de vibração térmico de uma dada superfície diminui a sua aparente amplitude de vibração térmica, resultando em curvas de bloqueio que são praticamente idênticas.

Por este motivo não é de se admirar que estes trabalhos independentes tenham apresentado resultados diferentes para a determinação da mesma superfície, mesmo que utilizando basicamente o mesmo método. Este fato corrobora a hipótese de que o uso exclusivo das curvas de bloqueio não garante uma única solução. Entretanto, as mesmas estruturas atômicas que resultam em curvas de bloqueio idênticas podem produzir espectros em energia distintos. Embora estas diferenças na forma do pico de superfície sejam pequenas, é objetivo deste trabalho mos-

trar que elas são suficientes para favorecer a adoção de uma dada estrutura como verdadeira em detrimento de outras: esta estrutura será aquela cuja concordância simultânea entre as curvas experimentais e teóricas for excelente tanto para: i) as curvas de bloqueio e ii) o espectro em energia dos íons detectados.

A figura (4.19) mostra resultados experimentais e simulados do espectro em energia de íons detectados para as duas estruturas descritas na tabela (4.2). Foram escolhidas apenas duas geometrias de dupla canalização relevantes: i) a chamada de *geometria de 1-camada visível*, onde idealmente todos os átomos do interior do cristal estão posicionados dentro do cone de sombra dos átomos da primeira monocamada, com incidência do feixe de H^+ com 100 keV paralelamente à direção $[\bar{1}\bar{1}0]$ e detecção ao longo da direção $[100]$ e ii) uma geometria em que os átomos da segunda camada também estão completamente visíveis ao feixe, com incidência ao longo da direção $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ e detecção paralela à direção $[233]$. Os espectros foram deslocados de forma que a região correspondente à maior energia (região à direita) dos picos de superfície esteja na mesma posição no eixo em energia. Além disso, as distribuições foram renormalizadas para apresentarem a mesma altura a fim de facilitar a sua comparação. A figura (4.19) mostra que os picos de superfície experimentais para as duas geometrias descritas apresentam praticamente a mesma largura em energia. Este é um fato surpreendente porque seria de se esperar que o pico de superfície da geometria de 1-camada visível fosse mais largo, uma vez que a trajetória de íons que foram retroespalhados na segunda camada de átomos corresponde, obrigatoriamente, a colisões próximas com os átomos da superfície e, portanto, a um aumento na probabilidade de grandes perdas de energia, como pode ser observado nas respectivas simulações. Há uma boa concordância entre as curvas simuladas e experimentais na geometria de 2-camadas visíveis, sendo que o espectro em energia calculado pelo algoritmo SILISH é praticamente o mesmo para as duas estruturas de superfície propostas inicialmente. Porém, a concordância entre experimento e teoria para a geometria de 1-camada visível é ruim para ambas as estruturas, especialmente na região de grandes perdas de energia (a cauda do espectro em energia).

O fato de que as distribuições dos espectros em energia simulados nas duas geometrias não apresentam a mesma largura, assim como os resultados experimentais apontam, indica que, provavelmente, só uma das seguintes afirmações seja verdadeira: i) a simulação do pico de superfície não é correta ou ii) existe um terceiro conjunto de parâmetros estruturais e vibracionais que resulte em um melhor ajuste com os resultados experimentais.

Para que seja verdadeira a primeira hipótese, que afirma que a simulação do pico de superfície pode não estar correta, o tratamento dado pelo algoritmo SILISH à perda de energia

e/ou à balística deve ser inadequado. Os possíveis problemas resultantes da abordagem da perda de energia utilizado pelo algoritmo SILISH foram analisados em primeiro lugar, uma vez que a utilização da *aproximação de elétrons independentes* nos cálculos de Canais Acoplados foi apontada no passado como provável causa de diferenças na comparação entre picos de superfície experimentais e simulados em geometrias de 1-camada visível em Al(110).

De maneira simples, o uso da aproximação de elétrons independentes resulta em dois efeitos principais na distribuição de perda de energia calculada através de Canais Acoplados. O primeiro efeito está relacionado com a blindagem eletrônica: nesta abordagem o íon incidente interage com um elétron ativo, sendo que os demais elétrons têm apenas função passiva de blindagem do núcleo atômico. Entretanto, para pequenas perturbações (pequenos valores de carga e grandes velocidades do projétil e grandes parâmetros de impacto) ocorre o efeito de polarização da nuvem eletrônica durante a passagem do íon, o que muda a densidade eletrônica no caminho percorrido pelo íon e, por consequência, muda também a distribuição de probabilidade de perda de energia resultante. Além do mais (segundo efeito), na abordagem de elétrons independentes, a probabilidade de que ocorra uma segunda ionização é independente da ocorrência de uma prévia ionização. Porém, na realidade, a chance de que ocorra a segunda ionização diminui após a ocorrência de uma ionização anterior e, mesmo que ela ocorra, a distribuição de perda de energia associada será diferente (isto porque o segundo potencial de ionização é maior do que o primeiro). Juntando estes dois efeitos, a distribuição de perda de energia real, em que os efeitos dinâmicos dos elétrons são levados em consideração, quando comparada com respectiva distribuição de perda de energia obtida dentro da aproximação de elétrons independentes, deve: i) possuir menor largura média; e ii) cauda maior na região de grandes perdas de energia.

A solução das equações de Canais Acoplados exige muito trabalho computacional. Por este motivo, é inviável a inclusão dos efeitos dinâmicos nos cálculos realizados para o Cu, como já foi realizado para o Al, devido ao número de elétrons ser maior no caso do cobre.

Uma primeira aproximação para simular esta distribuição de perda de energia, sem resolver os cálculos de Canais Acoplados que levam em consideração os dois efeitos descritos acima, consiste em realizar a simulação do pico de superfície utilizando a distribuição de perda de energia original (elétrons independentes) com uma redução abrupta para transferências de energia maiores do que um valor limite ζ . Matematicamente:

$$\Delta E_e > \zeta \rightarrow \Delta E'_e = \varpi \Delta E_e, \quad (4.1)$$

onde ΔE_e representa a perda de energia eletrônica em uma colisão binária, ζ a energia de corte e ϖ a constante de proporcionalidade. Foram utilizados os valores de 100, 200 e 300 eV para

ζ e 0,85 para ϖ . A figura (4.20) mostra os picos de superfície experimentais e simulados para as seguintes geometrias: i) incidência e detecção paralelas, respectivamente, às direções [112] e [233], que é uma geometria com visibilidade nominal maior do que 1 e ii) incidência e detecção ao longo, respectivamente, das direções [112] e [100], com visibilidade nominal na direção de detecção de 1-camada visível. O pico de superfície simulado (sem o efeito de redução) para a primeira geometria apresenta excelente concordância com os dados experimentais, enquanto que o pico de superfície simulado para a geometria é sensivelmente mais largo do que os respectivos dados experimentais. De maneira geral, a tendência dos resultados calculados através do algoritmo SILISH é gerar espectros em energia cuja largura seja maior do que os respectivos resultados experimentais em geometrias em que a direção de incidência e/ou detecção tem visibilidade nominal de 1-camada atômica. Conforme pode ser visto na figura, a modificação descrita acima na distribuição de probabilidades de perda de energia melhora a concordância entre os espectros simulados e experimentais na geometria mais fechada à medida que os valores de ζ diminuem. Por outro lado, o mesmo efeito de diminuição da largura do espectro em energia teórico ocorre para a segunda geometria, degradando a excelente concordância entre os espectros obtidas previamente.

Uma alternativa para modificar a forma da distribuição de perda de energia menos drástica do que a anterior e, de certa forma, mais realista, consiste em modificar a perda de energia eletrônica (dentro da aproximação de elétrons independentes) calculada ΔE_e em uma colisão com parâmetro de impacto b por de acordo com uma função $f(b, \Delta E_e)$ do tipo:

$$f(b, \Delta E_e) = 1 - [\exp(-\alpha b) \exp(-\beta / \Delta E_e)], \quad (4.2)$$

onde a constante $\alpha = 10$ e β assume os valores de 50, 100, 200 e 300 eV. Esta é uma melhor aproximação porque, além de levar em conta o fato de que colisões distantes - com grandes valores para o parâmetro de impacto - são menos afetadas pelos efeitos dinâmicos, a modificação na distribuição de probabilidades é feita de forma contínua ao longo do eixo em energia.

A figura (4.21) mostra que a modificação no espectro de energia (segundo a modificação representada pela equação 4.2), além de ir qualitativamente no mesmo sentido que a modificação anterior, altera mais os resultados da geometria onde se tem um número menor de colisões centrais. Como era exatamente esta geometria que resultava em um melhor acordo com os resultados experimentais, esta segunda tentativa vai no sentido contrário do esperado e, assim, será impossível através desta tentativa conseguirmos um bom ajuste simultâneo para as duas geometrias em questão.

Uma terceira alternativa de modificação consiste em transferir uma certa parcela das pro-

habilidades de que ocorra perda de energia diferente de zero para a região do pico elástico (que corresponde a nenhuma perda de energia). Qualitativamente, esta parece ser a tendência da curva de probabilidade no caso do alumínio. Obviamente esta transferência deve ser dependente do parâmetro de impacto, i.e. para colisões próximas este efeito deve ser maior do que nos casos de colisões distantes. Matematicamente, a função probabilidade de perda de energia pode ser descrita, de forma simplificada, por:

$$\frac{dP}{d\Delta E_e} = A \delta(\Delta E_e) + g(\Delta E_e), \quad (4.3)$$

onde A representa a probabilidade de perda de energia elástica - portanto tem valor entre 0 e 1 - e $g(\Delta E_e)$ é a função distribuição de probabilidade de perda de energia inelástica. Da forma em que o programa SILISH foi implementado, somente a função $g(x)$ foi (após renormalização) armazenada em uma tabela, juntamente com o valor de A . A implementação é realizada da seguinte forma: um número aleatório a' é sorteado; caso seja menor do que o valor de A temos colisão elástica, caso contrário temos o sorteio de um novo número aleatório a (poderia ser o mesmo a' , renormalizado para o intervalo [0:1]) que será usado para encontrar o valor da perda de energia inelástica segundo a tabela dos valores de $g(\Delta E_e)$. A modificação consiste em transferir explicitamente certa probabilidade de perda de energia da parte inelástica para a elástica:

$$\frac{dP'}{d\Delta E_e} = A \mathcal{C}(b) \delta(\Delta E_e) + g'(\Delta E_e), \quad (4.4)$$

onde a distribuição de probabilidade de espalhamento inelástico $g(\Delta E_e)$ é normalizada de forma a manter a unitariedade da distribuição total. A função \mathcal{C} é escolhida:

$$\mathcal{C}(b) = \alpha e^{-10b}, \quad (4.5)$$

onde a constante α assumiu os valores -0,15, -0,5, 0,15 e 0,5.

De maneira geral, a análise em conjunto das figuras (4.20, 4.21 e 4.22) revela que as 3 modificações propostas apresentam a tendência de diminuir a largura média dos picos de superfície simulados, aumentando a concordância entre com os resultados experimentais na geometria mais fechada enquanto pioram esta relação na geometria com menor número de colisões centrais. A partir desta análise, pode-se concluir que o tratamento dado pelo algoritmo SILISH à perda de energia eletrônica através dos cálculos por Canais Acoplados não pode ser o único responsável pela diferença na largura entre os picos de superfície simulados. Assim, efeitos relacionados com a quebra do modelo de elétrons independentes (blindagem dinâmica e reduzida probabilidade de dupla ionização) não podem explicar o fato experimental de que a forma em energia dos picos de superfície nas duas geometrias em questão tenham a mesma forma e

largura.

Alternativamente, um erro primário na implementação da balística no programa SILISH poderia ser apontado como outra possível causa para o desacordo na comparação entre as simulações e dados experimentais. Entretanto, uma análise cuidadosa pode mostrar que a implementação do algoritmo SILISH é tal que resulta em curvas de bloqueio muito similares às obtidas pelo algoritmo VEGAS, amplamente utilizado pela comunidade de MEIS (ver apêndice B).

Uma vez que tanto um possível problema na perda de energia devido a efeitos dinâmicos como um erro básico na implementação da balística podem ser descartados, resta a possibilidade de que uma melhor descrição da balística e seus parâmetros, tais como efeitos de correlação no movimento de vibração atômico e conexão das trajetórias de entrada e saída de íons no cristal, possa elucidar a origem da diferença na largura dos espectros simulados nas duas geometrias diferentes. Testes realizados com diferentes implementações para a conexão das trajetórias iônicas mostraram que estes efeitos de conexão não podem explicar, por si só, a diferença na largura dos espectros simulados nas duas geometrias descritas acima.

A figura (4.23) mostra a simulação do pico de superfície para as duas geometrias discutidas anteriormente, além da respectiva contribuição camada-por-camada, utilizando o modelo de superfície descrito por Chae *et. al.* Pode-se notar que a diferença na largura e forma dos picos surge, basicamente, das diferentes formas e posições em energia das contribuições da segunda camada atômica. A partir desta figura, pode-se verificar que os picos de superfície simulados nas diferentes geometrias podem apresentar largura semelhantes se a contribuição da segunda camada do espectro referente à geometria de menor visibilidade for menor (o que corresponderia a uma menor probabilidade de retroespalhamento para esta camada) e ligeiramente deslocado em direção à região de maiores energias. Esta condição é obtida, por exemplo, na presença de correlação.

De fato, a figura (4.24) mostra o resultado da simulação do espectro em energia das estruturas da superfície de Cu(111) descritas nos modelos de Chae *et. al.* e de Okazawa *et. al.*, juntamente com a simulação da superfície que resultou na melhor comparação com os picos de superfície experimentais. Esta superfície utiliza os mesmos parâmetros estruturais do modelo de Chae mais o efeito de correlação no movimento de vibração térmico dos átomos (o fator de correlação utilizado neste caso foi 0,4). Pode-se notar que o uso da correlação neste caso melhora bastante o ajuste entre as curvas experimentais e simuladas na geometria de 1-camada visível, enquanto não há modificação aparente na curva simulada na geometria com maior visibilidade. É importante destacar que o comprimento de correlação, i.e., a distância máxima entre

dois dados átomos para que os efeitos de correlação sejam levados em consideração, escolhido foi 2.7 \AA , que é um pouco maior do que a menor distância entre átomos vizinhos nesta superfície (2.56 \AA), fazendo com que os efeitos de correlação sejam importantes principalmente ao longo da direção [110] do cristal. A escolha deste valor em especial para o comprimento de correlação é baseada na suposição de que é esperado que o efeito de correlação seja maior em direções cristalinas cuja distância entre os átomos vizinhos seja pequeno. Assim, do ponto de vista da análise da *forma* do pico de superfície, somente a inclusão da correlação no movimento de vibração térmico pode explicar a diferença na largura dos picos simulados.

Do ponto de vista da análise das curvas de bloqueio, a situação é completamente frustrada, ou seja, diferentes configurações estruturais e vibracionais resultam em valores de χ^2 que são semelhantes. A tabela (4.3) apresenta um resumo dos conjuntos de parâmetros estruturais e vibracionais utilizados nas simulações encontradas no apêndice B juntamente com o resultado do cálculo de χ^2 .

		in. [110]			in. [112]		
modelo	f_{corr}	χ_{hd}^2 ³	χ_c^2 ⁴	χ_v^2 ⁵	χ_{hd}^2	χ_c^2	χ_v^2
Chae	0	2,14	1,75	2	2,48	3,05	2,85
	0,2	1,95	1,65	1,85	2,83	3,97	2,99
	0,3	1,99	1,73	1,76	3,31	4,68	2,96
	0,4	2,22	1,76	1,59	4,11	6	3,14
Okazawa	0,24	1,89	1,62	1,85	2,6	3,64	1,9
	0,4	1,23	1,75	1,18	3,78	5,68	2,01

Tabela 4.3: Tabela com os valores de χ^2 encontrados para as comparações entre as curvas de bloqueio experimentais e simuladas expostas nas figuras (B.1, B.3 e B.4).

Uma análise dos valores mostra que a melhor concordância entre experimento e teoria, i.e., o menor valor de χ^2 , ocorre para diferentes conjuntos de parâmetros em cada geometria. Além do mais, considerando uma dada superfície (conjunto de valores de posição e amplitude térmica para cada átomo) a forma da respectiva curva de bloqueio é diferente para a simulação realizada com e sem a conexão das trajetórias e, conseqüentemente, os valores calculados de χ^2 dependem da inclusão ou não deste efeito. Cabe ressaltar que, embora o algoritmo Vegas permita a simulação das curvas de bloqueio considerando os efeitos de conexão, esta opção não é disponível ao usuário quando há correlação no movimento de vibração dos átomos. Por este motivo, os valores da tabela (4.3) referentes às simulações feitas com este algoritmo correspondem ao cálculo sem conexão. De forma geral, a geometria de 1-camada visível nominal apresenta

³Probabilidades independentes de *hitting* e *detecting*.

⁴Trajetoárias conectadas.

⁵Resultados obtidos utilizando o algoritmo Vegas.

as melhores concordâncias entre experimento e teoria, uma vez que ela apresenta os menores valores de χ^2 . A geometria mais aberta apresenta a pior concordância devido, principalmente, ao fato de que a respectiva curva de bloqueio foi obtida por uma região relativamente extensa de ângulos de espalhamento ($\sim 40^\circ$). Como pode ser verificado, por exemplo, na figura (4.18 - gráfico do meio), há uma clara tendência de aumento da diferença entre as curvas experimental e teórica na região de grandes valores de ângulo de espalhamento. Como consequência deste efeito, a concordância entre as curvas experimentais e simuladas fica prejudicada e o respectivo valor calculado de χ^2 é alto. Além do mais, conforme mencionado no apêndice B, há uma competição nos efeitos de conexão das trajetórias e a correlação no movimento de vibração térmico que faz com que, para determinados valores, estes dois efeitos se cancelem. Resumindo, nenhuma informação estrutural ou vibracional da amostra pode ser extraída a partir, unicamente, da análise das curvas de bloqueio desta superfície. O uso de modelos mais sofisticados para a correlação e a conexão talvez possam servir para a extração destes parâmetros nas situações em que surgem ambiguidades na análise das curvas de bloqueio.

4.3.2 Conclusões

Os resultados da medida experimental de espectros de íons retroespalhados utilizando feixe de H^+ com energia de 100 keV na superfície limpa em ultra-alto vácuo de Cu(111) quando comparados com resultados de simulação computacional baseadas em cálculos atômicos para dois conjuntos de parâmetros estruturais e vibracionais determinados em estudos prévios apresentam uma boa concordância para geometrias de espalhamento abertas, enquanto esta concordância não é tão boa em geometrias de espalhamento nas quais os íons energéticos sofrem um grande número de colisões com pequeno parâmetro de impacto, i. e, em geometrias de menor visibilidade.

A comparação de espectros experimentais com o resultado de simulações computacionais realizadas a partir de pequenas alterações na distribuição de probabilidades de perda de energia inelástica em uma colisão única, modificadas para que a forma da distribuição fosse mais próxima da provável forma de linha obtida a partir do cálculo de Canais Acoplados sem a restrição da aproximação de elétrons independentes, mostraram que este efeito não pode explicar a diferença na largura dos espectros experimentais obtidos para diferentes geometrias de espalhamento.

Resultados da simulação das curvas de bloqueio para variações dos modelos de estruturas de superfície encontrados na literatura, juntamente com curvas de bloqueio obtidas através do uso

de dois modelos de simulação da balística de colisão, quando comparados com os resultados experimentais mostram que não há preferência para a adoção de determinado modelo para a estrutura de superfície a partir unicamente das curvas de bloqueio. Por outro lado, a simulação do pico de superfície, utilizando os mesmos modelos, mostra que a superfície que utiliza os mesmos parâmetros estruturais descritos por Chae com a adição de correlação ($f_{corr} = 0.4$) obtém, de forma geral, a melhor concordância com o espectro de íons retroespalhados para a geometria com menor visibilidade nominal.

Resumidamente, a análise da forma do pico de superfície indica a presença de efeitos de correlação na superfície de Cu(111) limpo enquanto a análise das curvas de bloqueio é inconclusiva, dando margem à possibilidade de que diversos conjuntos de parâmetros possam ser considerados verdadeiros.

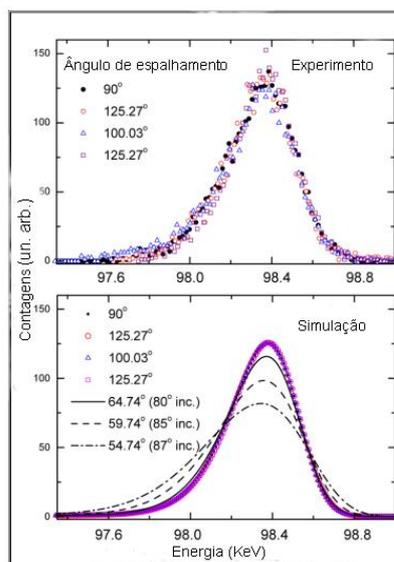


Figura 4.16: Dados mostrando a influência das diferentes geometrias de espalhamento no espectro de perda de energia resultante do espalhamento de H^+ com energia de 100 keV em átomos de Cs adsorvidos em Al(111). O primeiro gráfico mostra os dados experimentais obtidos em diferentes geometrias, descritas no texto. O segundo gráfico mostra o resultado das simulações das mesmas geometrias, incluindo simulações de espectro para detecção em ângulos rasantes (3° , 5° e 10°).

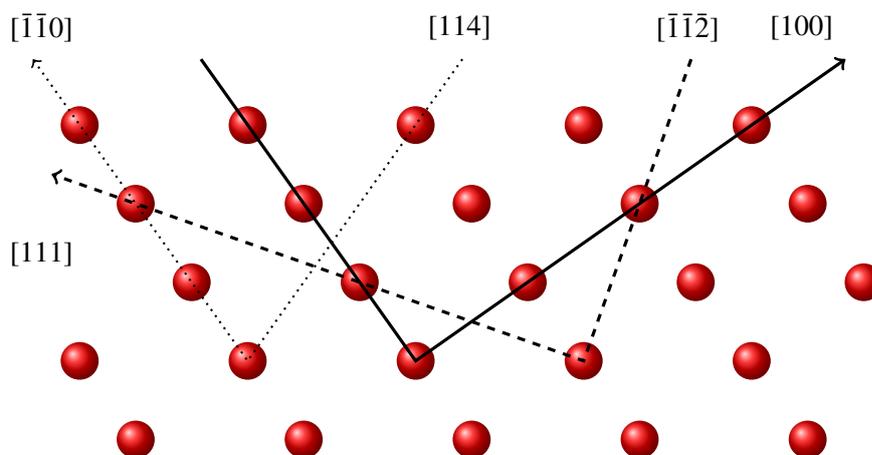


Figura 4.17: Visão lateral do cristal de Cu(111) mostrando as geometrias de espalhamento utilizadas.

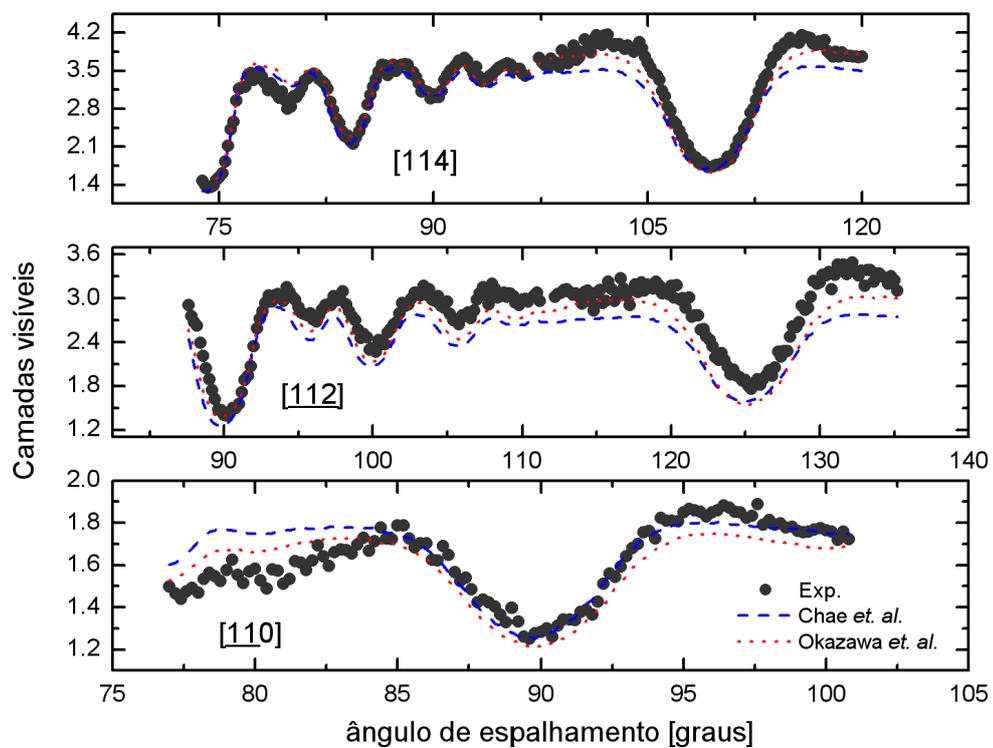


Figura 4.18: Simulação das curvas de bloqueio para a incidência de um feixe de H^+ com energia de 100 keV nas estruturas de Cu(111) como determinadas por Chae *et. al* [2] e Okazawa *et. al.* [3]. O feixe de íons foi alinhado paralelamente às direções $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ e $[114]$. Os dados experimentais estão representados por símbolos.

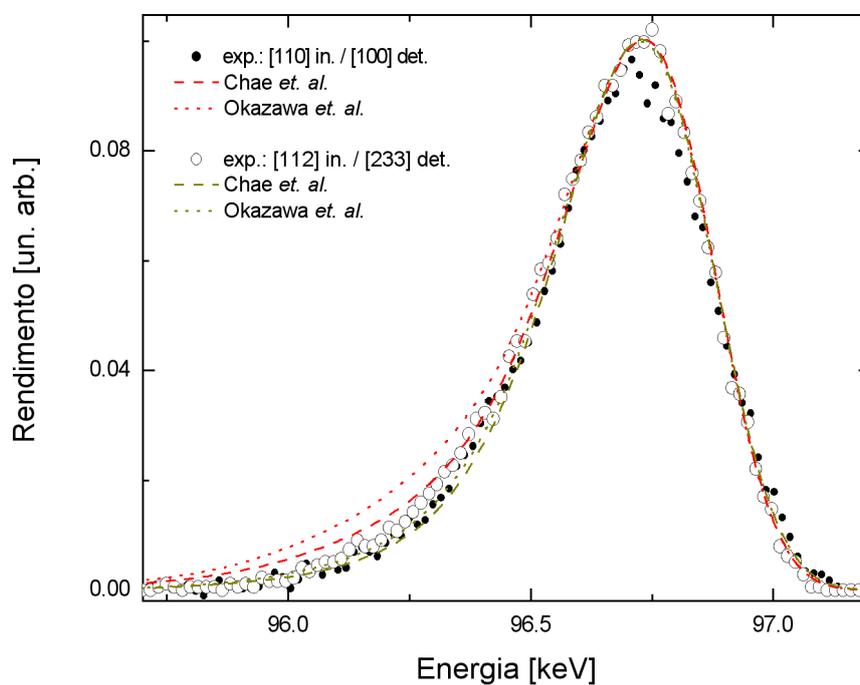


Figura 4.19: Simulação do pico de superfície para a incidência de um feixe de H^+ com energia de 100 keV nas estruturas de Cu(111) como determinadas por Chae *et. al.* [2] e Okazawa *et. al.* [3]. Os dados experimentais estão representados por círculos cheios (incidência e detecção respectivamente paralela às direções [110] e [100]) e vazados (incidência e detecção respectivamente ao longo das direções [112] e [233]).

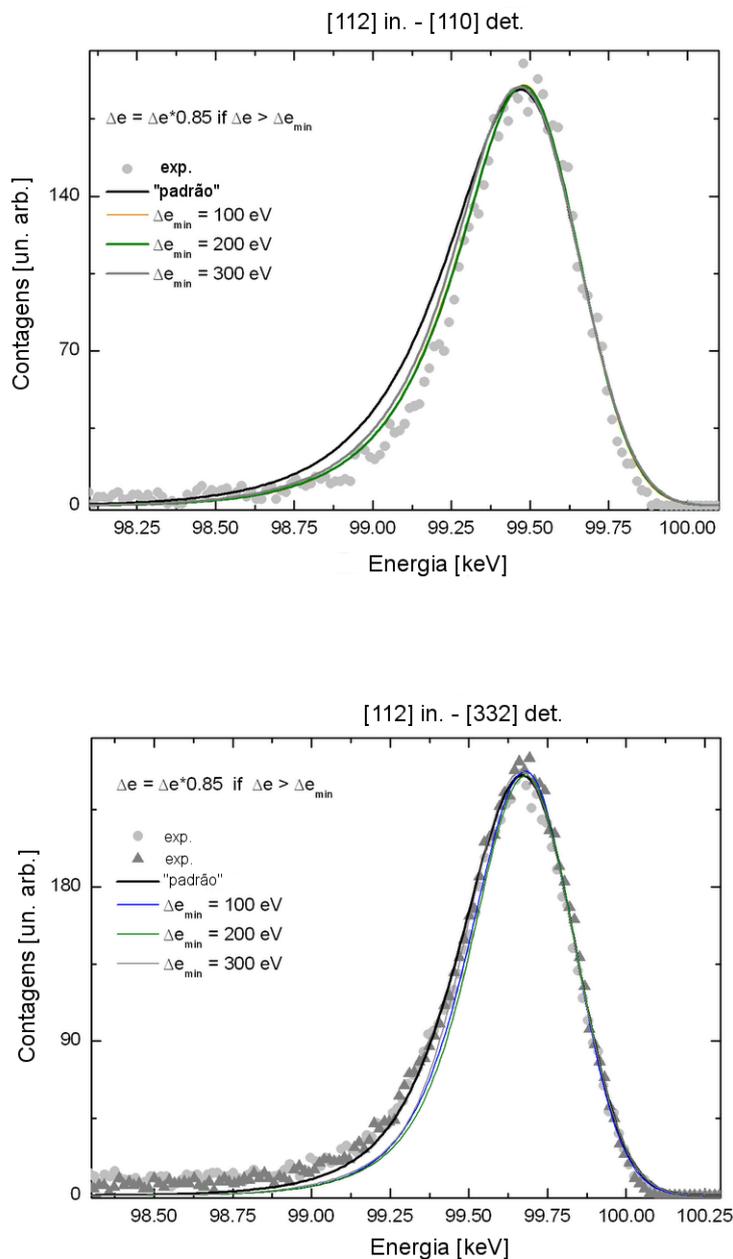


Figura 4.20: Simulação do pico de superfície para a incidência de um feixe de H^+ com energia de 100 keV nas estruturas de Cu(111) como determinadas por Chae *et. al* [2]. Os dados experimentais estão representados por símbolos e as geometrias utilizadas foram: incidência e detecção respectivamente paralelas às direções [112] e [110], e incidência e detecção respectivamente ao longo das direções [112] e [332]). A distribuição da probabilidade de perda de energia foi modificada de acordo com a equação (4.1) - ver texto para maiores detalhes.

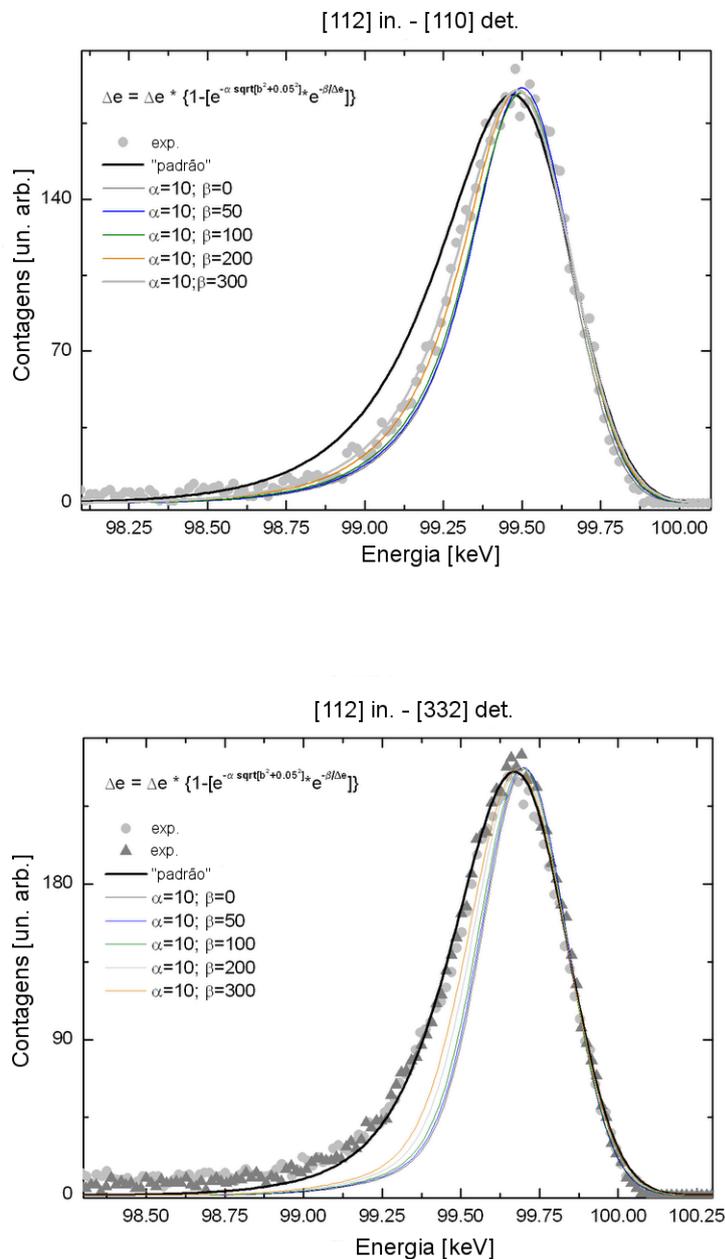


Figura 4.21: Simulação do pico de superfície para a incidência de um feixe de H^+ com energia de 100 keV nas estruturas de Cu(111) como determinadas por Chae *et. al* [2]. Os dados experimentais estão representados por símbolos e as geometrias utilizadas foram: incidência e detecção respectivamente paralelas às direções [112] e [110], e incidência e detecção respectivamente ao longo das direções [112] e [332]). A distribuição da probabilidade de perda de energia foi modificada de acordo com a equação (4.2) - ver texto para maiores detalhes.

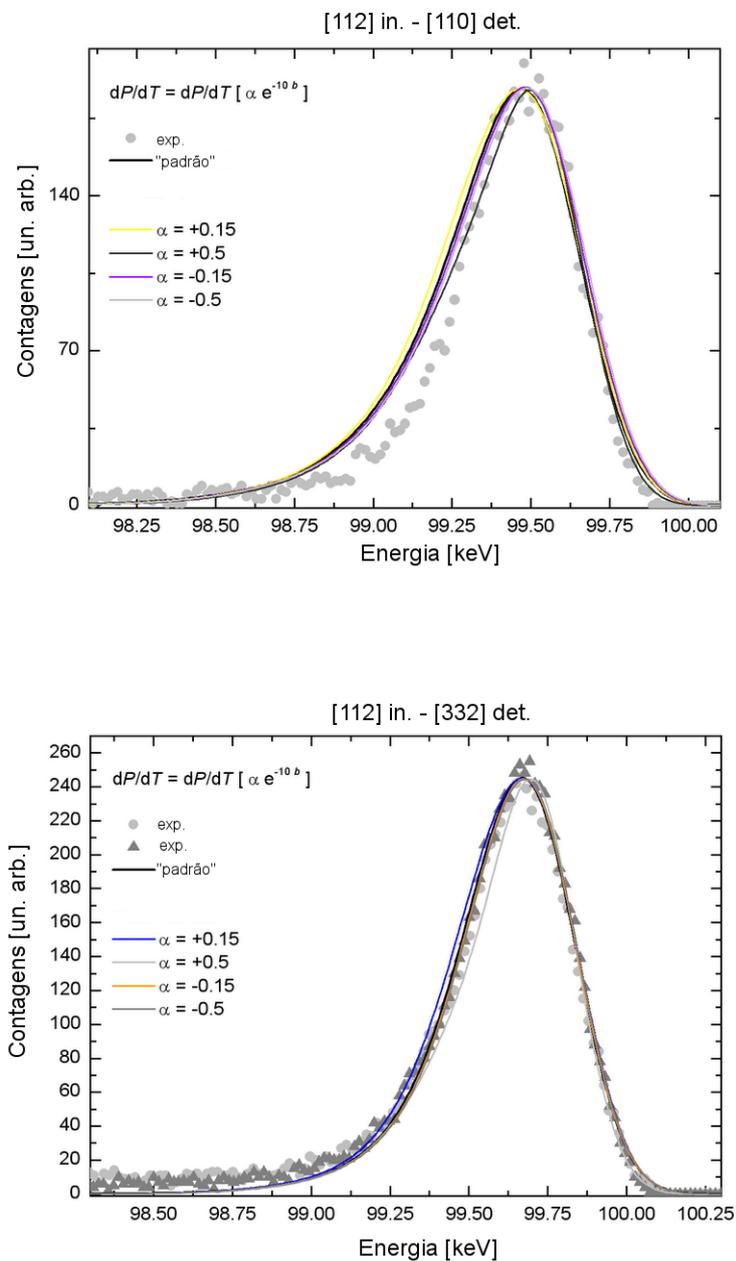


Figura 4.22: Simulação do pico de superfície para a incidência de um feixe de H^+ com energia de 100 keV nas estruturas de Cu(111) como determinadas por Chae *et. al* [2]. Os dados experimentais estão representados por símbolos e as geometrias utilizadas foram: incidência e detecção respectivamente paralelas às direções [112] e [110], e incidência e detecção respectivamente ao longo das direções [112] e [332]). A distribuição da probabilidade de perda de energia foi modificada de acordo com a equação (4.5) - ver texto para maiores detalhes.

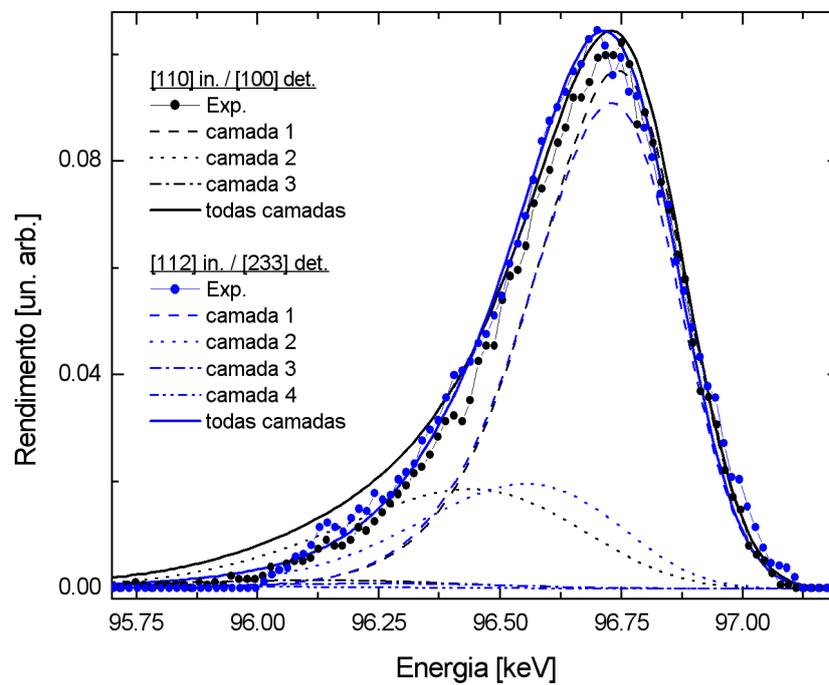


Figura 4.23: Simulação do pico de superfície para a incidência de um feixe de H^+ com energia de 100 keV nas estruturas de Cu(111) como determinadas por Chae *et. al* [2]. Os dados experimentais estão representados por símbolos. O feixe de íons foi alinhado com incidência e detecção respectivamente paralela à direção [110] e [100]. A contribuição de cada camada ao espectro em energia total é apresentada na figura.

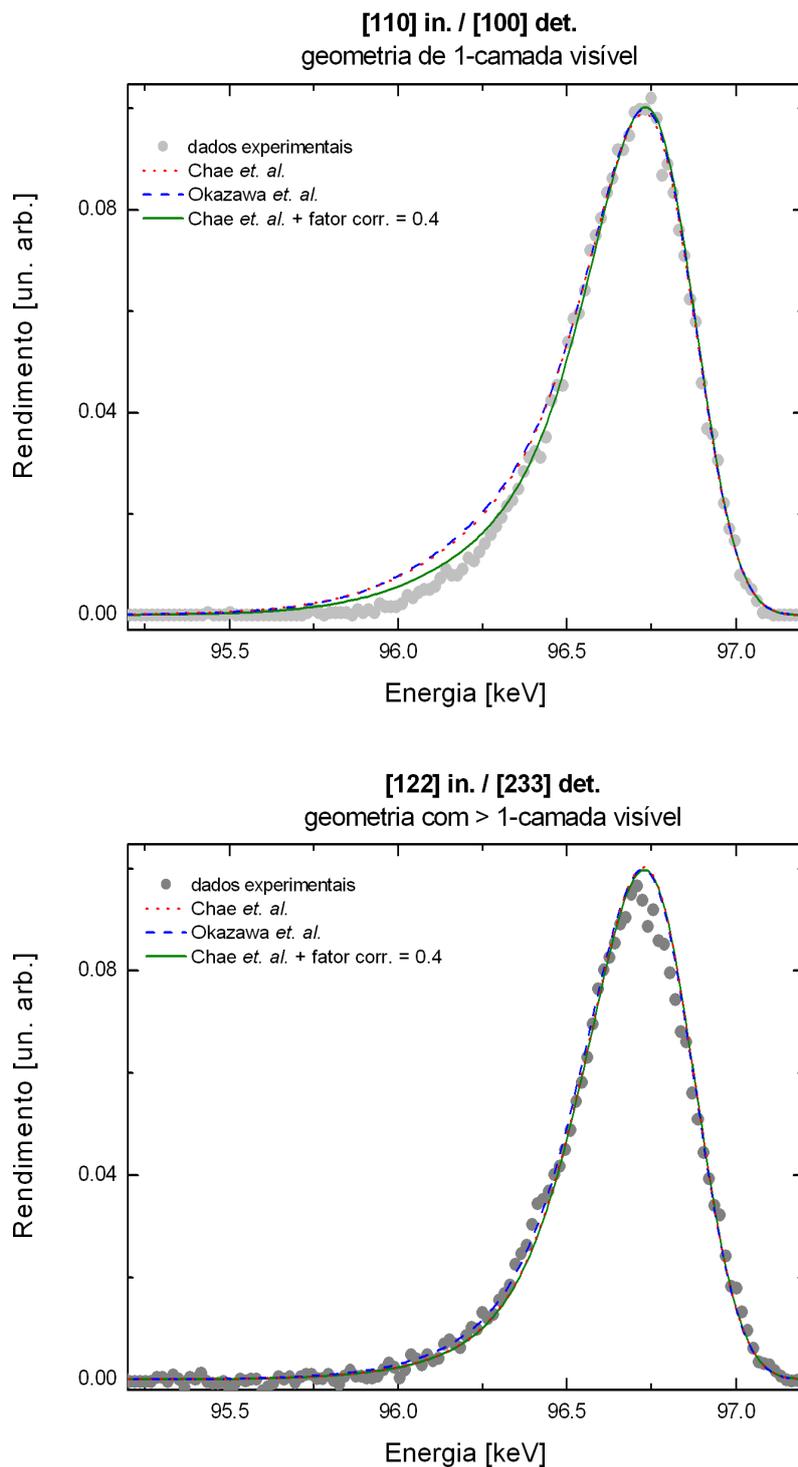


Figura 4.24: Simulação do pico de superfície para a incidência de um feixe de H^+ com energia de 100 keV nas estruturas de Cu(111) como determinadas por Chae *et. al* [2]. Os dados experimentais estão representados por símbolos e as geometrias utilizadas foram: incidência e detecção respectivamente paralelas às direções [112] e [110], e incidência e detecção respectivamente ao longo das direções [112] e [233]).

5 *Conclusões Finais*

No presente trabalho foi realizado o estudo da importância da forma de linha do pico de superfície na determinação de parâmetros estruturais e vibracionais de superfícies utilizando a técnica de MEIS.

Com esta finalidade, foram realizadas medidas de MEIS em diferentes configurações (alvos e geometrias de espalhamento) no laboratório de Daresbury, na Inglaterra. Também foi aperfeiçoado um algoritmo computacional (SILISH) capaz de gerar as trajetórias iônicas e determinar a história de colisões na interação do íon com a amostra. Uma novidade apresentada por este algoritmo é o tratamento acurado da perda de energia via o cálculo da probabilidade de perda de energia eletrônica em uma colisão binária. Os resultados de canais acoplados representam o *estado da arte* no tratamento de ionização/excitação atômica. A partir das simulações das trajetórias iônicas e dos resultados de canais acoplados, a simulação dos espectros em energia foi possível.

A fim de estabelecer-se a acuracidade da componente da teoria referente à perda de energia em uma única colisão foi realizado o estudo de Y quando: i) depositado sobre um substrato de Si(111) e ii) na forma do siliceto $2d$ Si(111)-(1 × 1)-Y. Os picos de superfície resultantes da simulação realizada pelo programa SILISH não corresponderam exatamente aos picos obtidos experimentalmente para os dois casos citados acima, embora as tendências gerais na largura dos espectros de MEIS experimentais e simulados fossem qualitativamente as mesmas. A análise dos dados experimentais mostrou que os dois sistemas acima não correspondem à situação ideal de colisão única (objetivo inicial da experiência) porque: i) a camada de átomos depositada continha evidências de formação de aglomerados (*clusters*) e ii) o siliceto apresentava sinais de migração de átomos de Y para o interior do cristal. Em ambos os casos, o íon detectado por MEIS na região do espectro correspondente ao Y sofre, além da perda de energia com o átomo de ítrio no evento de retroespalhamento, interação com outros átomos do material.

O estudo da adsorção de metais alcalinos (K, Rb e Cs) sobre a face (111) de um cristal de

alumínio mostrou que nestes sistemas não há formação de aglomerados nem difusão dos metais alcalinos em direção ao interior da amostra. A simulação dos picos de superfície apresentou excelente concordância com os resultados experimentais de Rb e Cs, enquanto o acordo para K não foi tão bom devido, provavelmente, a problemas experimentais. A comparação do pico de superfície de Cs obtidos para diversos ângulos de espalhamento mostra que a condição de colisão única é efetivamente atingida para este sistema.

Finalmente, o estudo da superfície limpa de Cu(111) mostra que o procedimento “clássico” de determinação dos parâmetros estruturais e vibracionais de superfícies, utilizando as curvas de bloqueio, pode conduzir a resultados incorretos. Em especial, efeitos de conexão das trajetórias e correlação no movimento vibracional podem modificar a melhor concordância entre experimento e teoria e, portanto, modificar o modelo que superfície que é considerado como “real”. Por outro lado, a simulação do espectro em energia mostrou que há uma forte preferência para a adoção do valor de 0,078 Å para o valor de amplitude de vibração térmica média dos átomos do interior do cristal juntamente com o efeito de correlação, com o valor de 0,4 para o fator de correlação. É válido lembrar que o espectro em energia ressalta os efeitos de correlação, enquanto tais efeitos não são evidentes a partir da análise das curvas de bloqueio. Entretanto, melhores resultados poderão ser obtidos caso se use modelos mais sofisticados para a conexão e correlação.

Como perspectivas futuras do presente trabalho há a possibilidade do refinamento da implementação dos efeitos de maior ordem na descrição da balística durante a simulação das trajetórias iônicas. A conexão das trajetórias e a correlação no movimento de vibração térmico pode ser visto como exemplos de efeitos cujo refinamento da descrição utilizada seria importante. Após esta primeira etapa, a comparação dos resultados experimentais, como por exemplo da superfície de Cu(111) em função da temperatura, com os resultados do algoritmo modificado servirá como um teste para a correta implementação dos efeitos de maior ordem na simulação das curvas de bloqueio e espectros em energia, além de servir para a determinação dos parâmetros estruturais e vibracionais desta superfície em diferentes temperaturas.

Outra modificação que está sendo feita no algoritmo Silish é a implementação da forma de linha simples para a distribuição de probabilidades de perda de energia, em substituição ao exaustivo esforço computacional exigido para a resolução dos cálculos de Canais Acoplados.

APÊNDICE A – Vibrações correlacionadas

A correlação no movimento de vibrações térmicas é representado pelo tensor correlação é representado por:

$$S_{ij} = \langle x_i x_j \rangle, \quad (\text{A.1})$$

onde x_i e x_j representam, respectivamente, o deslocamento dos i -ésimo e j -ésimos átomos de suas posições de equilíbrio. Os elementos da diagonal deste tensor $S_{ii} = \langle x_i^2 \rangle = \sigma_i^2$ representam as amplitudes de vibração térmica média de cada átomo. Neste caso, o fator de correlação c_{ij} é definido por:

$$c_{ij} \equiv \frac{\langle x_i x_j \rangle}{\sigma_i \sigma_j}. \quad (\text{A.2})$$

Este valor pode ser calculado utilizando-se um modelo que leve em consideração as vibrações térmicas de um cristal adequadamente. O modelo mais utilizado neste caso é dado pela teoria de Debye. Vale ressaltar que no movimento de vibração correlacionado, a posição de cada átomo da coluna depende da posição instantânea de todos os outros átomos no cristal. Entretanto, esta dependência deve diminuir rapidamente à medida que átomos mais afastados são levados em consideração.

A implementação completa das vibrações correlacionadas é um problema complexo, mesmo considerando o modelo de Debye. Assim, diferentes simplificações tem sido usadas na literatura. A implementação destas simplificações tem sido feita através de dois passos: i) diminuindo a amplitude de vibração térmica média de cada átomo ao longo da coluna de átomos e, ao mesmo tempo, ii) movendo a posição instantânea do j -ésimo átomo na direção da posição instantânea do átomo anterior na coluna, o $(j - 1)$ -ésimo átomo.

Considere, por exemplo, o caso de dois átomos. Caso o seu movimento térmico não seja correlacionado, a probabilidade deles serem encontrados, respectivamente, nas posições x_1 e x_2 é:

$$P_{\text{descorrelacionado}}(x_1, x_2) = A_1 \exp\left(-\frac{x_1^2}{2\sigma^2}\right) A_2 \exp\left(-\frac{x_2^2}{2\sigma^2}\right), \quad (\text{A.3})$$

dado que tenham a mesma amplitude de vibração térmica média σ . No caso de existir correlação, esta probabilidade é dada, no contexto do método utilizado no algoritmo VEGAS, por:

$$P_{\text{correlacionado}}(x_1, x_2) = A_1 \exp\left(-\frac{x_1^2}{2\sigma^2}\right) A_2 \exp\left(-\frac{(x_2 - ax_1)^2}{2\sigma'^2}\right), \quad (\text{A.4})$$

onde a amplitude de vibração térmica média e a posição de equilíbrio ($x_2 - ax_1$) do segundo átomo mudaram em relação ao caso em que não ocorre correlação.

Para que $P_{\text{correlacionado}}(x_1, x_2)$ (eq. A.4) seja uma função distribuição de probabilidade (PDF) o seu primeiro momento deve ser igual a zero. Uma vez que $P_{\text{correlacionado}}(x_1, x_2)$ é uma função de duas variáveis independentes, há duas expressões para o primeiro momento:

$$\int \int x_1 P(x_1, x_2) dx_1 dx_2,$$

e

$$\int \int x_2 P(x_1, x_2) dx_1 dx_2.$$

É fácil ver que o resultado das duas integrais acima é zero.

O segundo momento de uma PDF está relacionado com a variância desta função. Para $P_{\text{correlacionado}}(x_1, x_2)$ o segundo momento é dado por:

$$\int \int x_1^2 P(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \sigma^2,$$

e

$$\int \int x_2^2 P(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \sigma'^2 + a^2 \sigma^2.$$

O valor resultante do cálculo das duas integrais acima deve ser igual caso $P_{\text{correlacionado}}(x_1, x_2)$ seja uma verdadeira PDF. Assim:

$$\sigma^2 = \sigma'^2 + a^2 \sigma^2,$$

e, finalmente, obtem-se a equação utilizada pelo programa VEGAS:

$$\sigma' = \sigma \sqrt{1 - a^2}.$$

A variável desconhecida a pode ser facilmente encontrada utilizando-se a definição de fator de correlação. Primeiramente, o valor esperado $\langle x_1 x_2 \rangle$ é dado por:

$$\langle x_1 x_2 \rangle \equiv \int \int x_1 x_2 P(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = a \sigma^2.$$

Utilizando o valor encontrado acima na definição de fator de correlação (eq. A.2), obtêm-

se:

$$c_{ij} \equiv \frac{\langle x_i x_j \rangle}{\sigma_i \sigma_j} = \frac{a \sigma^2}{\sigma^2} = a.$$

Portanto, o valor numérico do fator utilizado para mover o segundo átomo em direção ao primeiro é igual ao valor do fator de correlação. Este procedimento pode ser estendido de maneira simples para 3 dimensões. Uma quantidade importante na implementação de correlação é o *comprimento de correlação*. Ele é definido como a distância máxima na posição de equilíbrio de dois átomos quaisquer para que sejam aplicados os efeitos de correlação. Normalmente, o valor do comprimento de correlação utilizado é um pouco maior do que a distância entre os primeiros vizinhos em uma dada estrutura cristalina. O valor do fator de correlação é considerado nulo para distâncias maiores do que o comprimento de correlação.

Nos casos em que a conexão das trajetórias iônicas é levada em consideração, o procedimento detalhado acima não é aplicável. Neste caso, somente para o átomo da colisão, a relação entre os valores de vibração térmicos para os dois átomos é dada por:

$$\sigma = (1 - f_{corr} \sigma')^2.$$

APÊNDICE B – Comparação entre Silish e Vegas

Este apêndice faz uma comparação entre as curvas de bloqueio resultantes das simulações realizadas com os algoritmos SILISH e VEGAS. Esta comparação serve como teste para a implementação da balística no algoritmo de simulação, uma vez que o cálculo das curvas de bloqueio não quer o tratamento da perda de energia. Além do mais, esta avaliação é importante porque a forma de linha do pico de superfície depende do correto valor para a iluminação, i.e., da probabilidade de espalhamento, uma vez que a contribuição de cada camada de átomos para o espectro em energia total é proporcional a este valor. As curvas de bloqueio encontradas neste apêndice foram simuladas para a superfície limpa de Cu(111), utilizando basicamente o conjunto de parâmetros estruturais e vibracionais descritos por Chae *et. al.*, entretanto os argumentos utilizados aqui podem ser facilmente estendidos a outras superfícies. Foram utilizadas duas geometrias de espalhamento em especial nesta superfície: uma geometria com baixa visibilidade (incidência e detecção respectivamente nas direções [110] e [100]) e outra com maior visibilidade (incidência e detecção ao longo das direções [112] e [233]).

A figura (B.1) apresenta o resultado da simulação “*padrão*” das curvas de bloqueio. Pode-se notar que as curvas correspondentes ao resultado das simulações dos algoritmos VEGAS e SILISH são, especialmente ao redor das regiões angulares em que há o efeito de bloqueio, i.e., ao redor dos mínimos na curva de visibilidade. Uma outra conclusão que pode ser extraída da figura é o fato de que as curvas de bloqueio simuladas através do algoritmo SILISH são mais dispersas do que as respectivas curvas simuladas pelo algoritmo VEGAS. Mas apesar disso, os dois códigos produzem resultados muito similares.

O método “*padrão*” de simulação das curvas de bloqueio é realizado calculando-se separadamente as probabilidades de colisão e detecção e, portanto, não contempla a *conexão* das trajetórias iônicas. Entretanto, para que os espectros em energia possam ser construídos, é necessária a integração das perdas de energia totais que um íon sofre ao longo de uma trajetória completa, i.e., em todas as colisões que ocorrem nos caminhos de entrada e saída do cristal,

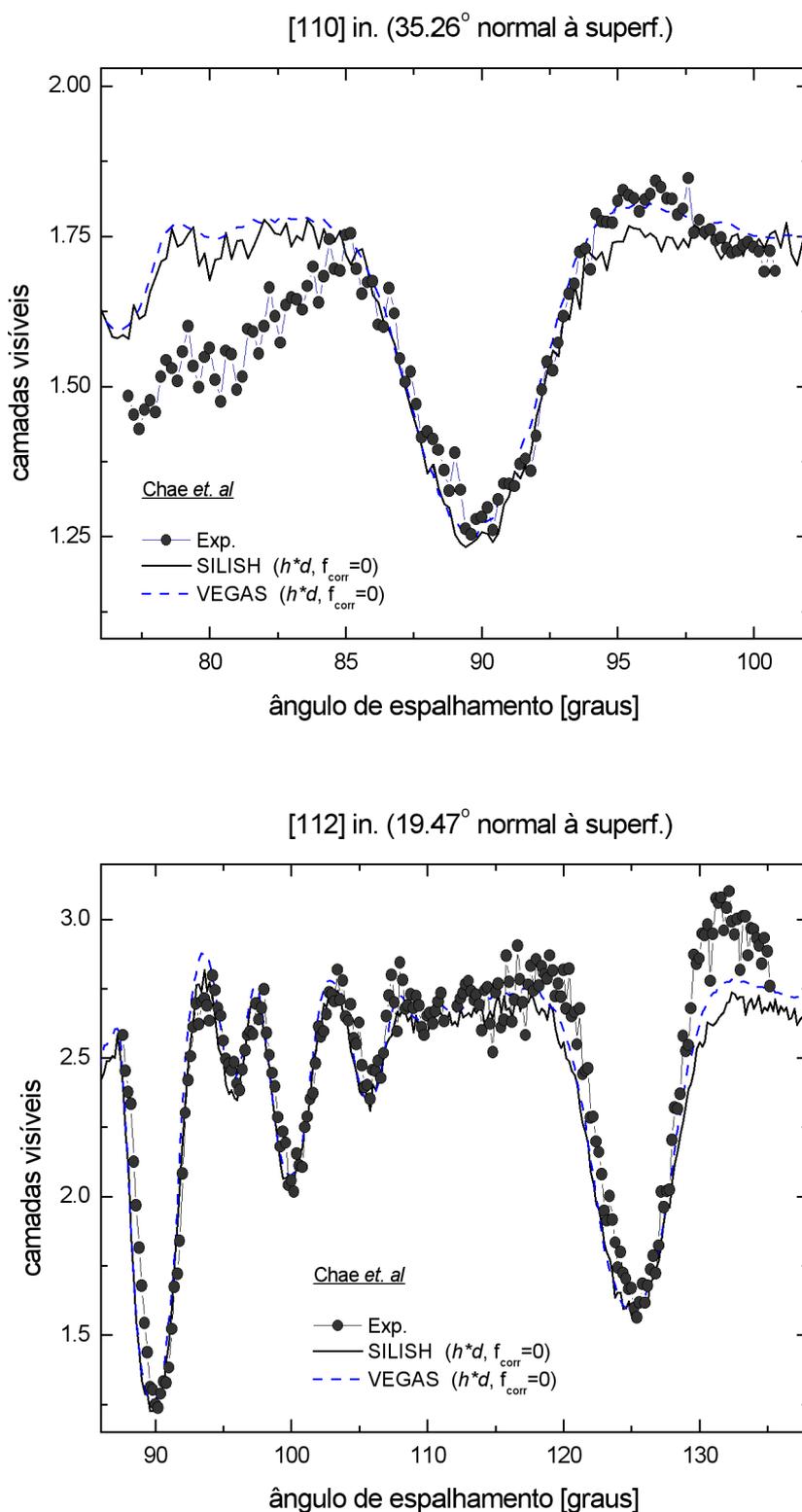


Figura B.1: Simulação do pico de superfície utilizando os algoritmos SILISH e VEGAS para a incidência de um feixe de H^+ com energia de 100 keV nas estruturas de Cu(111) como determinadas por Chae *et. al* [2]. Os dados experimentais estão representados por símbolos e as geometrias utilizadas foram: incidência e detecção respectivamente paralelas às direções [112] e [110], e incidência e detecção respectivamente ao longo das direções [112] e [233]).

incluindo-se a colisão de retroespalhamento que ocorre, fisicamente, na intersecção destas duas semi-trajetórias. A figura (B.2) mostra o resultado da simulação das curvas de bloqueio obtidas através do algoritmo SILISH e VEGAS considerando somente trajetórias que possam ser conectadas no caminho de entrada e saída (o algoritmo VEGAS possui um modo de operação que permite a simulação das curvas de bloqueio considerando o efeito de conexão das trajetórias iônicas). Pode-se notar pela figura que a conexão faz com que ocorra um pequeno aumento (menor que 5%) no número de camadas visíveis em ambas as geometrias para as curvas de bloqueio obtidas a partir do algoritmo SILISH.

A figura (B.3) mostra o resultado das simulações das curvas de bloqueio utilizando diferentes valores para o fator de correlação no movimento de vibração térmico dos átomos. É importante ressaltar que estas curvas de bloqueio foram calculadas *sem a conexão das trajetórias*. Também é importante destacar que o comprimento de correlação, i.e, a distância máxima entre dois dados átomos para que os efeitos de correlação sejam levados em consideração, escolhido foi 2.7 \AA , que é um pouco maior do que a menor distância entre átomos vizinhos nesta superfície (2.56 \AA), fazendo com que os efeitos de correlação sejam importantes principalmente ao longo da direção [110] do cristal. Esta é justamente a direção de incidência do feixe de íons no primeiro gráfico da figura (B.3), tendo como consequência a grande sensibilidade das curvas de bloqueio apresentadas quanto ao valor do fator de correlação. Pode-se notar que de forma geral a profundidade da curva de bloqueio ao redor da direção [100], que corresponde neste caso ao ângulo de espalhamento de 90° , diminui à medida que o respectivo fator de correlação aumenta. Por outro lado, as curvas de bloqueio para a segunda geometria de espalhamento são bastante insensíveis quanto à correlação, exceto ao redor de $\theta_s = 125.3^\circ$, referente à detecção ao longo da direção [110].

A análise em conjunto das figuras (B.1, B.2 e B.3) parece indicar que os efeitos de conexão das trajetórias e de correlação no movimento de vibração térmica tem efeitos opostos sobre o primeiro conjunto de espectros. De fato, a figura (B.4) mostra o resultado da simulação das curvas de bloqueio para as mesmas geometrias e estruturas de superfície descritas acima considerando (e desconsiderando) estes dois efeitos simultaneamente. Pode-se notar pela figura que para a inclusão da conexão e da correlação, para um valor do fator de correlação ao redor de 0,3, estes dois efeitos são quase que completamente cancelados. A figura mostra somente a curva produzida através do algoritmo SILISH, uma vez que o algoritmo VEGAS não contempla a possibilidade de simulação das curvas de bloqueio considerando estes dois efeitos simultaneamente.

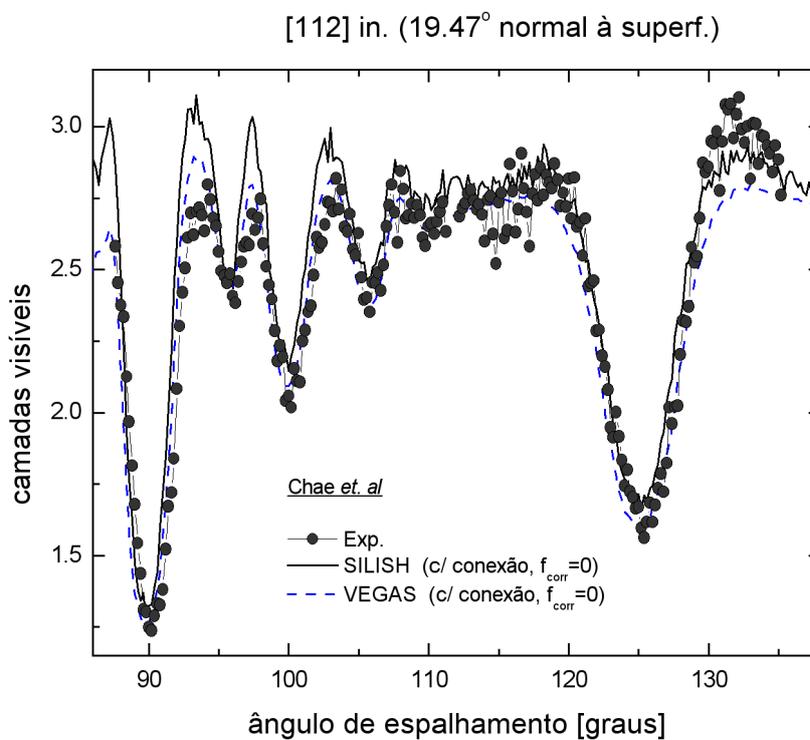
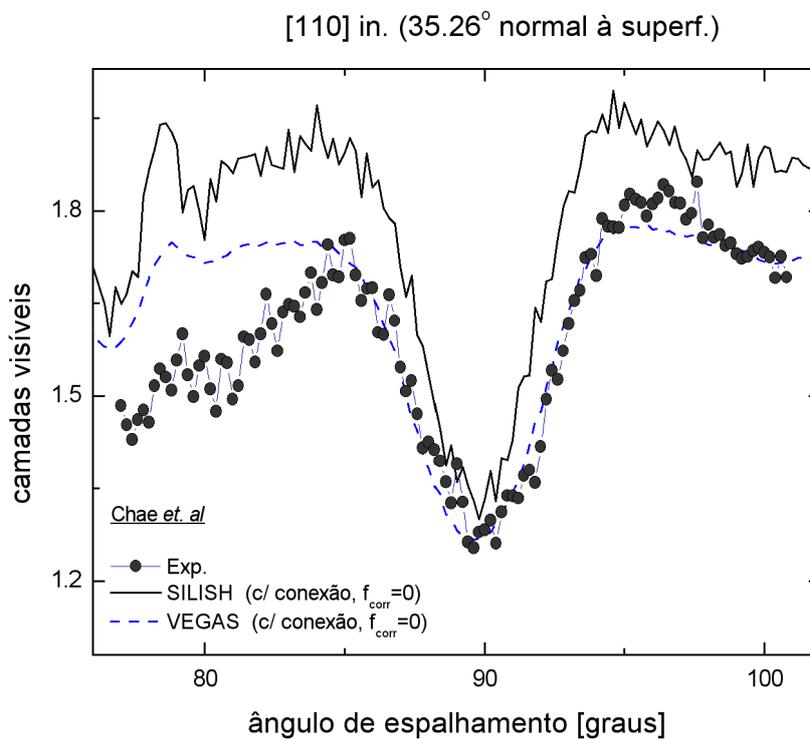


Figura B.2: O mesmo que figura B.1, mas considerando o efeito de conexão.

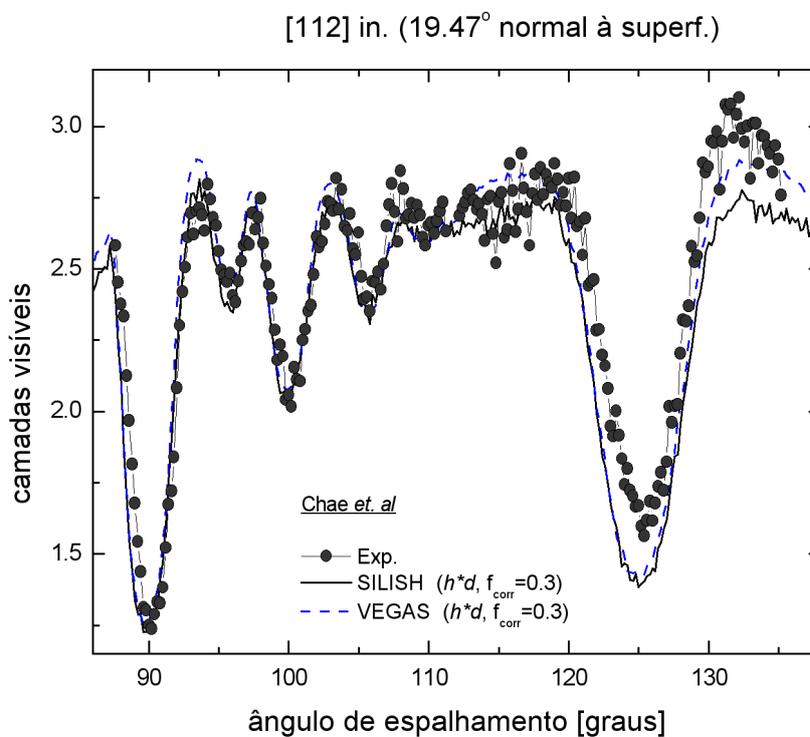
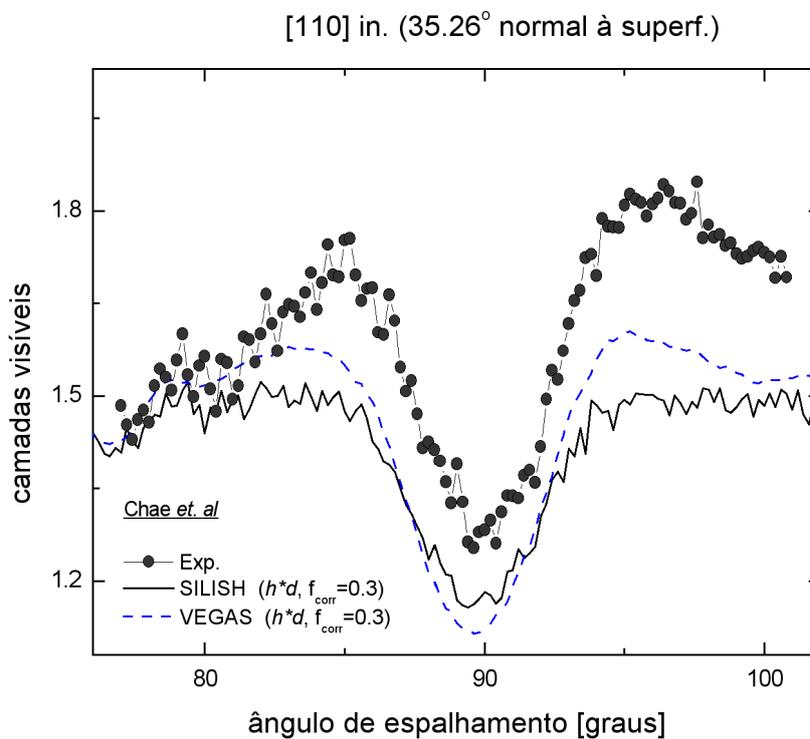


Figura B.3: O mesmo que figura B.1, mas considerando o efeito de correlação

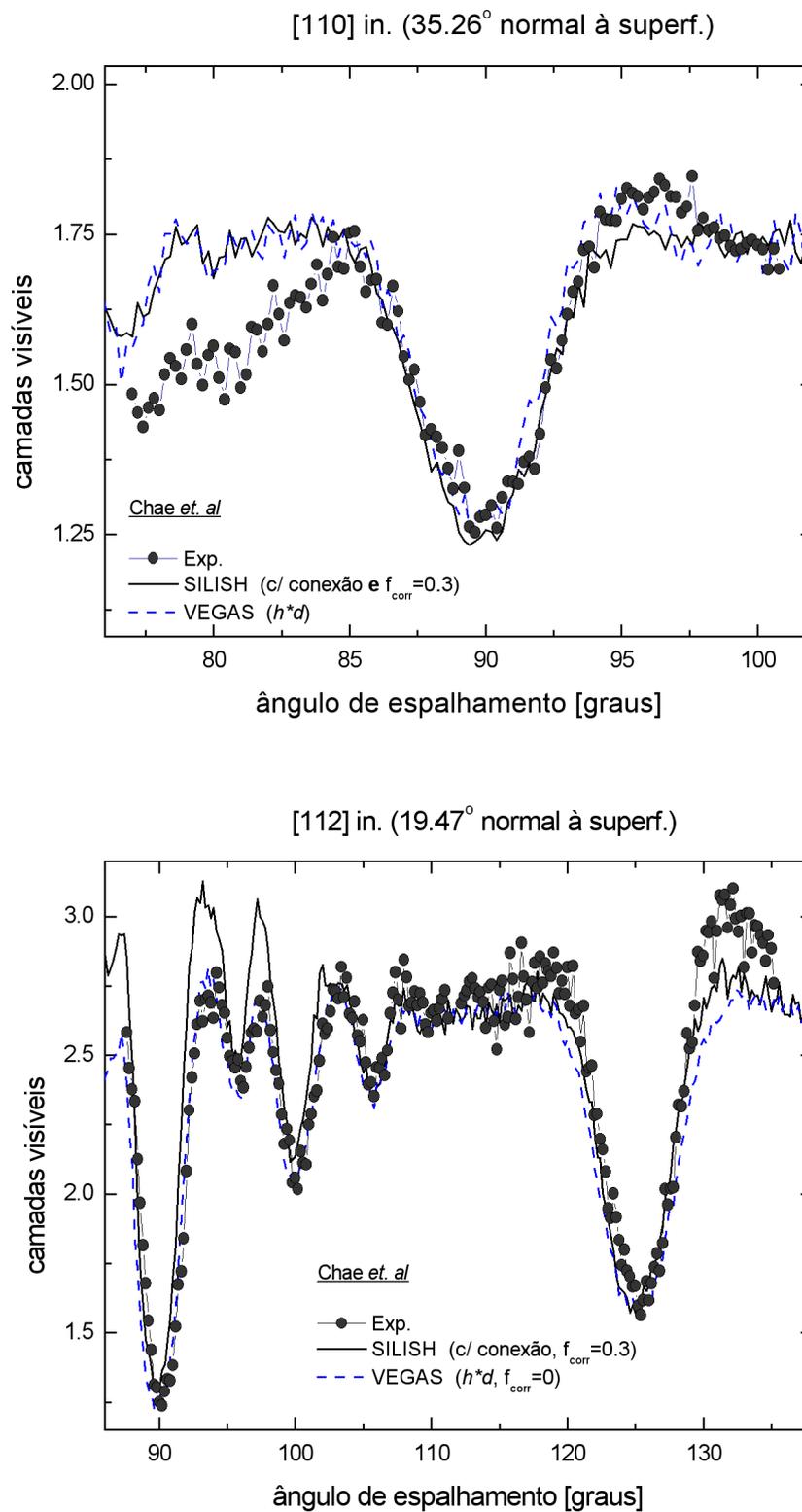


Figura B.4: O mesmo que figura B.1, mas considerando simultaneamente os efeitos de correlação e conexão.

Índice Remissivo

- χ^2 , 30
- AES, 2
- analisador toroidal eletrostático, 14
- bloqueio, 4, 11, 22
- câmara auxiliar, 13
- calibração, 28
- canais acoplados, 35, 47, 57
- catálise heterogênea, 1
- colisão
 - probabilidade de, 32
- cone de sombra, 22
- conexão, 70, 71, 89
- correlação, 63, 70
 - conceito, 84
 - coprimento de, 86
 - fator de, 85, 89
- Cu(111), 4
- curvas de bloqueio, 6, 25, 87
- Debye, 84
- detecção
 - probabilidade de, 33
- detector sensível à posição, 16
- elétrons independentes
 - aproximação de, 41
- espectral *S*
 - função, 47
- espectro em energia, 23
- fator cinemático, 18
- FLATUS, 8
- geometria de duplo alinhamento, 4
- goniômetro, 14
- LEED, 3
- LEIS, 3
- limpeza
 - procedimento de, 13
- MEIS
 - conceito, 11
- modos *2d*
 - definição, 4
- NRA, 3
- perda de energia, 20
 - média, 6
- pico de superfície
 - definição, 4
 - simulação, 33
- placas de microcanais, 16
- probabilidade de retroespalhamento *L*, 26
- RBS, 3, 11
- retroespalhamento
 - probabilidade de, 32
- Richard Feynman, 2
- seção de choque de espalhamento, 19
- SILISH, 9, 33, 53, 87
- sombreamento, 11
- sombreamento, 4, 22
- SRIM, 6
- STM, 51
- superfície
 - conceito de, 1
 - reconstrução, 11
 - reconstrução, 26
- ultra-alto vácuo, 12
- VEGAS, 30, 87
- Wolfgang Pauli, 1
- XPS, 2

Referências Bibliográficas

- [1] G. S. Parkinson. *Studies of Surface and Interface Structure Using Medium Energy Ion Scattering*. PhD thesis, University of Warwick, Coventry, England, 2006.
- [2] K.H. Chae, H. C. Lu, and T. Gustafsson. Medium-energy ion-scattering study of the temperature dependence of the structure of Cu(111). *Physical Review B*, 54(19):14082–14086, Nov. 1996.
- [3] T. Okazawa, F. Kakeuchi, and Y. Kido. Enhanced and correlated thermal vibrations of Cu(111) and Ni(111) surfaces. *Physical Review B*, 72(7):075408, Aug. 2005.
- [4] S. G. Davidson and M. Steslicka. *Basic Theory of Surface States*. Oxford University Press, 1992.
- [5] G. Ertl and H. J. Freund. Catalysis and surface science. *Physics Today*, 52(1):32–38, Jan. 1999.
- [6] R. M. Tromp and E. J. van Loenen. Ion beam crystallography of silicon surfaces III. Si(111)-(7 × 7). *Surface Science*, 155(2-3):441–479, June 1985.
- [7] C. G. da Silva. O que é nanotecnologia? <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano10.htm>, 2002.
- [8] D. Briggs and T. John. *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. IM Publications., 2003.
- [9] D. P. Woodruff and T. A. Delchar. *Modern Techniques of Surface Science*. Cambridge University Press, Cambridge, Inglaterra., 2nd. edition, 1994.
- [10] J. B. Pendry. *Low Energy Electron Diffraction*. Academic Press., 1974.
- [11] J. F. van der Veen. Ion beam crystallography of surfaces and interfaces. *Surface Science Reports*, 5(5-6):199–288, Dec. 1985.
- [12] W. K. Chu. Calculation of energy straggling for protons and helium ions. *Physical Review A*, 13(6):2057–2060, June 1976.
- [13] J. A. Davies, D. P. Jackson, J. B. Mitchell, P. R. Norton, and R. L. Tapping. Surface relaxation effects in (111) platinum measured by backscattering and channeling. *Nuclear Instruments and Methods*, 132(1):609–613, Jan 1976.
- [14] G. S. Parkinson, M. A. Muñoz-Marquéz, P. D. Quinn, M. J. Gladys, R. E. Tanner, and D. P. Woodruff. Medium-energy ion scattering study of the structure of clean TiO₂(110) – (1 × 1). *Physical Review B*, 73(24):245409, June 2006.

- [15] T. C. Q. Noakes, P. Bailey, and D. P. Woodruff. MEIS surface structure determination methodology: Application to Ni(100)c(2 × 2)-O. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 136-138:1125–1130, Mar. 1998.
- [16] D. E. Johnson, G. Baskas, and F. D. McDaniel. Nonrelativistic plane-wave Born-approximation calculations of direct coulomb M-subshell ionization by charged particles. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 24(1):1–11, Jul. 1979.
- [17] M. Gryzinski. Two-particle collisions. II. coulomb collisions in the laboratory system of coordinates. *Physical Review*, 138(2A):A322–A335, Apr. 1965.
- [18] J. M. Hansteen, O. M. Johnsen, and L. Kocbach. Predictions of inner-shell coulomb ionization by heavy charged particles. *Atomic Data and Nuclear Data Tables.*, 15(4):305–317, Apr. 1975.
- [19] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. New York: Pergamon Press., 1985.
- [20] S. K. Srivastava, D. Plachke, Á. Szökefalvi-Nagy, J. Major, and H. D. Carstanjen. Counting individual atom layers in graphite - high-resolution RBS experiments on highly oriented pyrolytic graphite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.*, 219-220:364–368, Jun. 2004.
- [21] P. Sigmund. *Particle Penetration and Radiation Effects: General Aspects and Stopping of Swift Point Charges*. Springer, 2006.
- [22] P. F. A. Alkemade, W. C. Turkenburg, and W. F. van der Berg. The energy loss of medium-energy He⁺ ions backscattered from a Cu(100) surface. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 28(2):161–174, Sep. 1987.
- [23] M. A. Muñoz-Márquez, G. S. Parkinson, P. D. Quinn, M. J. Gladys, R. E. Tunner, D. P. Woodruff, T. C. Q. Noakes, and P. Bailey. N-induced pseudo-(100) reconstruction of Cu(111): One layer of more? *Surface Science*, 582(1-3):97–109, May 2005.
- [24] Rafael Pezzi. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil., 2006.
- [25] P. L. Grande, A. Hentz, G. Schiwietz, W. H. Schulte, B. W. Busch, D. Starodub, and T. Gustafsson. Nonperturbative treatment of medium-energy proton scattering under shadowing-blocking conditions in Al(110). *Physical Review B*, 69(10):104112, Mar. 2004.
- [26] P. L. Grande, A. Hentz, G. Schiwietz, D. Starodub, E. Garfunkel, and T. Gustafsson. Observation of collective inner-shell effects for protons backscattered from the Al(110) surface. *Physical Review A*, 72(1):012902, July 2005.
- [27] S. Rubin. Surface analysis by charged particle spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods*, 5(3):177–183, Sep. 1959.
- [28] L. C Feldman and J. W. Meyer. *Fundamentals fo Surface and Thin Film Analysis*. Elsevier Science Publishing Co. Inc., 1986.

- [29] J. F. van der Veen, R. M. Tromp, R. G. Smeenk, and F. W. Saris. Calculation of channeling and blocking effects for ion beam surface crystallography. *Nuclear Instruments and Methods*, 171:143–148, 1980.
- [30] R. M. Tromp, H. H. Kersten, E. Granneman, F. W. Saris, R. Koudijs, and W. J. Kilsdonk. A new UHV system for channeling/blocking analysis of solids surfaces and interfaces. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 4(1):155–166, June 1984.
- [31] P. M. Zagwijn, A. M. Molenbroek, J. Vrijmoeth, G. J. Ruwiel, R. M. Uiterlinden, J. ter Horst, J. ter Beek, and J. W. M. Frenken. Two-dimensional position sensitive detection for medium-energy ion scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 94(1-2):137–149, Oct. 1994.
- [32] R. M. Tromp, M. Copel, M. C. Reuter, M. Horn von Hoegen, J. Speidell, and R. Koudijs. A new two-dimensional particle detector for a toroidal electrostatic analyzer. *Review of Scientific Instruments*, 62(11):2679–2683, Nov. 1991.
- [33] H. Goldstein. *Classical Mechanics*. 1950.
- [34] A. Beiser. *Conceptos de Física Moderna*. 1977.
- [35] G. Z. Molière. Theorie der streuung schneller geladener teilchen. i. einzelstreuung am abgeschirmten Coulomb-Feld. *Z. Naturforsch.*, 2a:133–145, 1947.
- [36] W. C. Turkenburg, W. Soszka, F. W. Saris, H. H. Kersten, and B. G. Colenbrander. Surface structure analysis by means of rutherford scattering: Methods to study surface relaxation. *Nuclear Instruments and Methods*, 132:587–602, 1976.
- [37] R. M. Tromp. Surface geometries from channeling and blocking. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1(2):1047–1054, April 1983.
- [38] D. P. Woodruff, D. Brown, P. D. Quinn, T. C. Q. Noakes, and P. Bailey. Structure determination of surface adsorption and surface alloy phases using medium energy ion scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 183:128–139, 2001.
- [39] A. Hentz. Simulação do pico de superfície de Al e Si. Master's thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Jan. 2004.
- [40] A. Hentz and P. L. Grande. Surface peak simulation in MEIS (em preparação).
- [41] N. Bohr. Theory of the decrease of velocity of moving electrified particles on passing through matter. *Philosophical Magazine*, 25(10-31):1798–1977, 1913.
- [42] O. B. Firsov. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 9, 1959.
- [43] H. Bethe. Theory of the passage of rapid corpuscular rays through matter. *Annalen Phys.*, 5:325–400, 1930.
- [44] S. K. Allison and S. D. Warshaw. Passage of heavy particles through matter. *Reviews of Modern Physics*, 25:779–817, 1953.
- [45] S. K. Allison. Experimental results on charge-changing collisions of hydrogen and helium atoms and ions at kinetic energies above 0.2 e.kv. *Reviews of Modern Physics*, 30:1137–1168, 1958.

- [46] H. D. Betz. Charge states and charge-changing cross sections of fast heavy ions penetrating through gaseous and solid media. *Reviews of Modern Physics*, 44(3):465–539, July 1972.
- [47] G. Schiwietz. Coupled-channel calculation of stopping powers for intermediate-energy light ions penetrating atomic H and He targets. *Physical Review A*, 42(1):296–305, 1990.
- [48] G. Schiwietz and W. Fritsch. Determination of differential cross sections in classical trajectory monte carlo calculations. *Journal of Physics B*, 20(20):5463–5474, Oct. 1987.
- [49] L. G. J. Boesten, T. F. M. Bensen, and D. Banks. Generalized oscillator strengths for the ionization of helium by protons, calculated with the classical three-body collision theory. *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 8(4):628–637, Mar 1975.
- [50] J. Bang and J. M. Hansteen. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, 31(13), 1959.
- [51] G. Baur and D. Trautmann. Neutron transfer to unbound states in heavy-ion reactions. *Nuclear Physics A*, 211(2):333–348, Sep. 1973.
- [52] J. H. McGuire and L. Weaver. Independent electron approximation for atomic scattering by heavy particles. *Physical Review A: General Physics*, 16(1):41–47, July 1977.
- [53] E. Clementi and C. Roetti. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions. Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, *Z. Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 14(3-4):177–478, Sep. 1974.
- [54] M. A. Muñoz-Márquez, G. S. Parkinson, D. P. Woodruff, A. Hentz, P. L. Grande, G. Schiwietz T. J. Wood, C. Bonet, S. P. Tear, P. Bailey, and T. C. Q. Noakes. Energy loss in medium-energy ion scattering: A combined theoretical and experimental study of the model system Y on Si(111). *Physical Review B*, 72(7):075415, Aug. 2005.
- [55] C. Rogero, C. Polop, L. Magaud, J. L. Sacedón, P. L. de Andrés, and J. A. Martín-Gago. Structural determination of two-dimensional YSi₂ epitaxially grown on Si(111). *Physical Review B*, 66(23):235421, Dec. 2002.
- [56] C. Polop, J. L. Sacedón, and J. A. Martín-Gago. The Y-Si(111) interface formation studied by scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 454-456:842–846, May 2000.
- [57] C. Polop, C. Rogero, J. L. Sacedón, and J. A. Martín-Gago. Surface morphology of yttrium silicides epitaxially grown on Si(111) by STM. *Surface Science*, 482-485(2):1337–1342, June 2001.
- [58] A. Hentz, G. S. Parkinson, A. Window, D. P. Woodruff, P. L. Grande, G. Schiwietz, P. Bailey, and T. C. Q. Noakes. Inelastic energy loss in 100-keV H⁺ scattering from single atoms: Theory and experiment for K, Rb and Cs. *Physical Review B*, 74(12):125408, Sep. 2006.
- [59] C. Stampfl, J. Buchhardt, M. Nielsen, D. L. Adams, M. Scheffler, H. Over, and W. Moritz. Identification of stable and metastable adsorption sites of K adsorbed on Al(111). *Physical Review Letters*, 69(10):1532–1535, Sep. 1992.

- [60] C. Stampfl, J. Buchhardt, M. Nielsen, D. L. Adams, M. Scheffler, H. Over, and W. Moritz. Leed structural analysis of Al(111)-K- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$: Identification of stable and metastable adsorption sites. *Physical Review B*, 49(7):4959–4972, Feb. 1994.
- [61] M. Kerkar, D. Fisher, D. P. Woodruff, R. G. Jones, R. D. Diehl, and B. Cowie. Structural study of alkali/simple metal adsorption: Rb and Na on Al(111). *Physical Review Letters*, 68(68):3204–3207, May 1992.
- [62] G. Scragg, B. C. C. Cowie, M. Kerkar, D. P. Woodruff, A. Daimellah, S. Turton, and R. G. Jones. A structural study of the Al(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rb phase at different temperatures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6:1869–1880, 1994.
- [63] M. M. Nielsen, J. Burchhardt, D. L. Adams, E. Lundgren, and J. N. Andersen. Enhanced surface vibrations and reconstruction of the Al(111) surface induced by Rb adsorption. *Physical Review Letters*, 72(21):3370–3373, May 1994.
- [64] D. L. Adams. New phenomena in the adsorption of alkali metals on Al surfaces. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 62(2):123–142, Feb. 1996.
- [65] J. N. Andersen, E. Lundgren, R. Nyholm, and M. Qvarford. Alkali metal adsorption on Al(111). *Surface Science*, 289(3):307–334, June 1993.
- [66] F. Herman and S. Skillmann. *Atomic Structure Calculations*. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1963.
- [67] P. Bailey, T. C. Q. Noakes, and D. P. Woodruff. A medium energy ion scattering study of the structure of Sb overlayers on Cu(111). *Surface Science*, 426(3):358–372, May 1999.
- [68] D. Brown, T. C. Q. Noakes, D. P. Woodruff, P. Bailey, and Y Le Goaziou. Structure determination of the Cu(100)c(2×2)-Mn and Cu(100)c(2×2)-Au surface alloy phases by medium-energy ion scattering. *J. Phys: Condens. Matter*, 11(8):1889–1901, Mar. 1999.
- [69] J. Kim, W. N. Lennard, C. P. McNorgan, J. Hendriks, I. V. Mitchell, D. Landheer, and J. Gredley. Depth profiling of ultrathin films using medium energy ion scattering. *Current Applied Physics*, 3(1):75–82, Feb. 2003.
- [70] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for *ab initio* total energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4):1045–1097, Oct. 1992.