

2

Conceitos que embasam a dessorção iônica

2.1

Efeitos da interação projétil-sólido

Seja um projétil de massa M_1 , de número atômico Z_1 e com uma energia cinética E_1 . Ao interagir com um material sólido de densidade ρ_m , ele causa três grupos de efeitos, ilustrados na fig. 2.1 [6]:

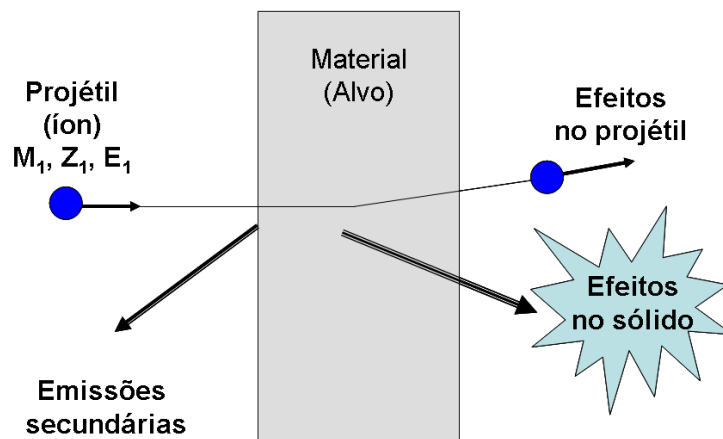


Figura 2.1: Efeitos observados na interação projétil-alvo.

1. *Efeitos no projétil* (íon primário): perda de energia do projétil e sua excitação eletrônica. Eventualmente, o projétil pode ceder ou capturar elétrons, mudando o seu estado de carga inicial progressivamente dentro do alvo até alcançar o estado de equilíbrio.
2. *Emissões secundárias*: raios X, radiação UV, luz visível, elétrons, átomos, moléculas e íons. Tais emissões fornecem informações em tempo real acerca dos processos produzidos pela interação projétil-alvo.
3. *Efeitos no sólido*. São os processos que ocorrem internamente no alvo, como: mudanças na estrutura cristalina (amorfização em particular), reações químicas, formação de traços permanentes ou temporários. Estes efeitos são geralmente observados a posteriori.

2.2 Gelo

O gelo de água é abundante na superfície terrestre, no sistema planetário e no espaço interstelar. Se todo o gelo existente na Terra fosse derretido, o nível do mar subiria aproximadamente 70 m. Na figura 2.2 são representadas as posições do núcleo de oxigênio e dos núcleos de hidrogênio de uma molécula de água [7]. Esta molécula contém 10 elétrons, 8 provenientes do átomo de oxigênio e um de cada átomo de hidrogênio.

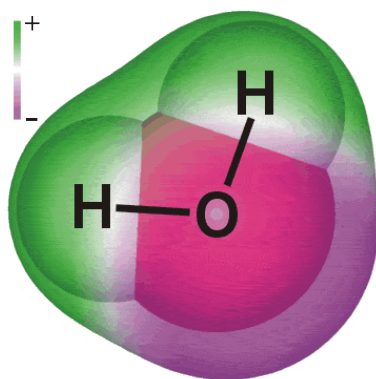


Figura 2.2: Molécula de água, a diferença de tons indica a polaridade da molécula.

Devido a sua forma em “V” a molécula da água tem momento dipolar bem definido igual a 3.09 D (um debye $1D = 0.358 \times 10^{-30}$ coulomb-metro), orientado ao longo da bissetriz do ângulo formado entre as ligações (104.52°), o momento dipolar determina como a molécula se ajusta em uma estrutura cristalina. Várias das propriedades físicas do gelo são únicas e estão relacionadas à sua forma estrutural.

2.2.1 Estruturas cristalinas do gelo

Uma das estruturas cristalinas do gelo, denominada **Ih**, é obtida quando se congela água à pressão atmosférica ou por condensação direta de vapor de água em $-100^\circ C$; o algarismo romano **I** refere-se a primeira estrutura encontrada no diagrama de fase do gelo, e o **h** refere-se a simetria hexagonal do cristal, figura 2.3.

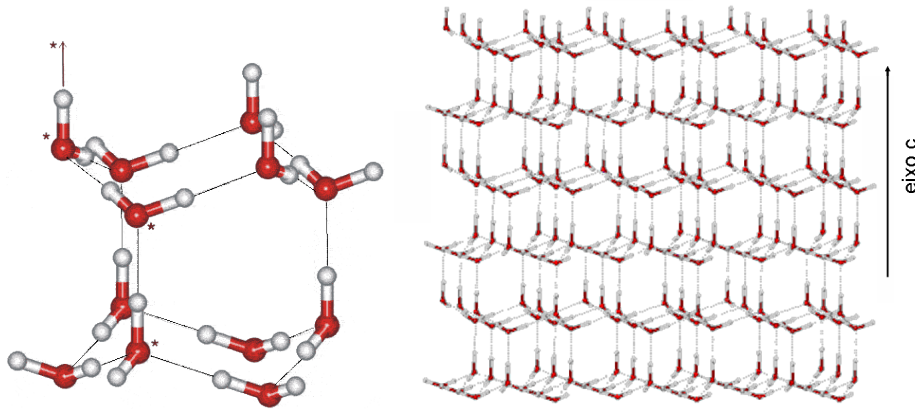


Figura 2.3: Estrutura hexagonal do gelo de água.

De acordo com a notação cristalográfica, o eixo hexagonal é denotado como eixo c ou $[0001]$ na notação de Miller-Bravais, o crescimento de cristais é mais rápido na direção perpendicular ao o eixo c .

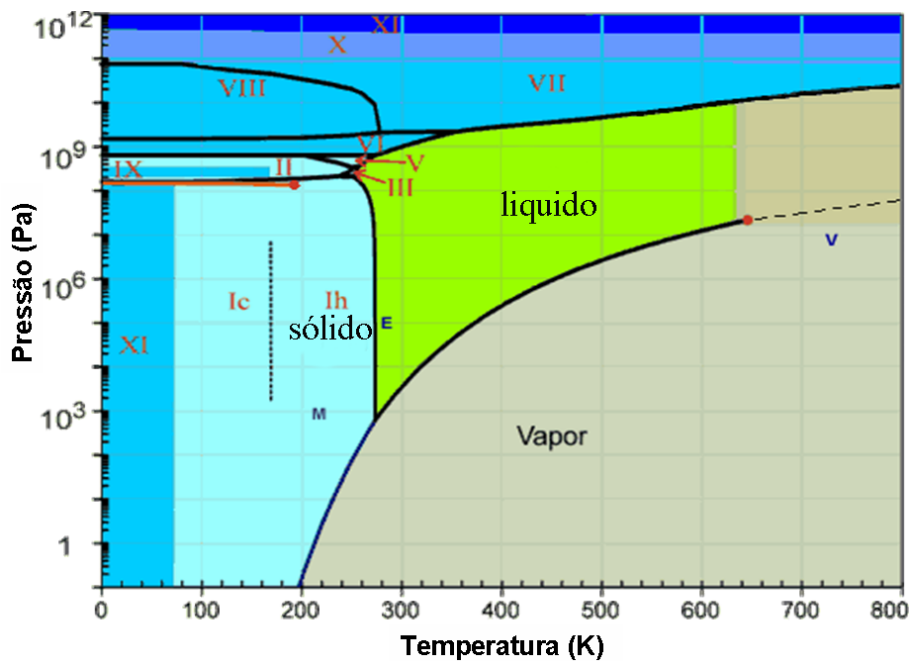


Figura 2.4: Diagrama de fase do gelo de água.

Além da estrutura I_h existem várias outras que dependem da pressão e da temperatura, identificadas por algarismos romanos de I até XII [7]. As diferentes estruturas conhecidas do gelo são apresentadas na figura 2.4 e na tabela 2.1.

Gelo	cristal	moléculas por retículo	parâmetros do retículo	ρ (g/cm^3)
Ih	hexagonal	4	$a = 4,518, c = 7,356$	0,92
Ic	cúbico	8	$a = 6,356$	0,931
II	romboide	12	$a = 7,78, \alpha = 113,1^\circ$	1,170
III	tetragonal	12	$a = 6,666, c = 6,936$	1,165
IV	romboide	16	$a = 7,60, \alpha = 70,1^\circ$	1,272
V	monoclinico	28	$a = 9,22, b = 7,54$ $c = 10,35, \beta = 109,2^\circ$	1,231
VI	tetragonal	10	$a = 6,181, c = 5,698$	1,373
VII	cúbico	2	$a = 3,344$	1,599
VIII	tetragonal	8	$a = 4,656, c = 6,775$	1,628
IX	tetragonal	12	$a = 6,692, c = 6,715$	1,194
X	cúbico	2	$a = 2,78$	2,79
XI	ortogonal	8	$a = 4,465, b = 7,858$ $c = 7,292$	0,934
XII	tetragonal	12	$a = 8,304, c = 4,024$	1,292

Tabela 2.1: Características das diferentes estruturas cristalinas do gelo.

2.2.2

Parâmetros característicos da estrutura do gelo Ih

São apresentados na tabela 2.2 os parâmetros da estrutura cristalina Ih. Nas condições de temperatura e pressão dos experimentos deste trabalho Ih é a estrutura cristalina correspondente.

Parâmetro	valor
moléculas por unidade de volume	$= 3.074 \times 10^{28} m^{-3}$
volume por molécula	$= 32,53 \text{ \AA}^3$
área superficial por molécula	$= 19,0 \text{ \AA}^2$
densidade	$= 0,9197 g/cm^3$
condutividade térmica	$\sim 2,4 Wm^{-1}K^{-1}$
coeficiente de auto-difusão	$\sim 6 \times 10^{-16} m^2s^{-1}$
afinidade eletrônica	$= -16 kJ mol^{-1} (20^\circ C)$
potencial de ionização	$= 12,59 eV$
capacidade calorífica	$= 22,1 J mol^{-1}K^{-1} (150 K)$

Tabela 2.2: Propriedades da estrutura cristalina Ih do gelo de água a $-20^\circ C$ [7].

2.3

O projétil

O modelo proposto visa descrever dados experimentais obtidos com projéteis produzidos em aceleradores de partículas (MeV) ou com fontes radiativas. Tais projéteis são íons atômicos ou moleculares com velocidade próxima ou superior à velocidade de Bohr.

A fonte radiativa mais utilizada em espectrometria de massa é constituída pelo nuclídeo ^{252}Cf , que desintegra-se com probabilidade de 96,9% em partículas alfa e 3,1% em fragmentos de fissão. A energia média total liberada é de 212 MeV por evento, sendo a maior parte, 190 MeV , transformada em energia cinética dos fragmentos de fissão; a energia restante é transferida na emissão de nêutrons ou permanece como excitação nuclear dos fragmentos. A fonte de Califórnio emite isotropicamente.

A vantagem dos feixes produzidos em aceleradores de partículas é o controle das características do projétil: a energia, a massa, o estado de carga, o ângulo de impacto e a intensidade do feixe.

2.4

Taxa de perda de energia do projétil

Um íon energético, ao penetrar em um sólido, perde energia por dois tipos de colisões: as elásticas e as inelásticas. Nas colisões elásticas, também denominadas colisões nucleares, o projétil cede energia aos núcleos dos átomos do sólido provocando grandes perdas de energia e desvios angulares significativos na trajetória do íon. Este processo é responsável por desordens da rede cristalina do sólido em virtude do deslocamento dos átomos das suas posições iniciais. Nas colisões inelásticas ou colisões eletrônicas há menos perda de energia por colisão, porém o número de colisões por unidade de comprimento é maior. A grande diferença entre as massas do elétron e de um projétil atômico é a causa de desvios desprezíveis ao longo da trajetória do projétil.

A taxa de perda de energia por unidade de comprimento (dE/ds) depende tanto das características do íon (energia, massa e carga) quanto das propriedades do material. A taxa de perda de energia do projétil apresenta duas componentes, uma devida às colisões nucleares e a outra devida às

colisões eletrônicas.

Define-se a *taxa de perda de energia* total à soma das taxas de perda nos dois tipos de colisões:

$$\frac{dE}{ds} = \left(\frac{dE}{ds}\right)_n + \left(\frac{dE}{ds}\right)_e \quad (2-1)$$

Na figura 2.5 são mostradas as curvas de taxas de perda de energia em função da energia do íon incidente, obtidas com o código **SRIM** desenvolvido por J.F. Ziegler et al. [8].

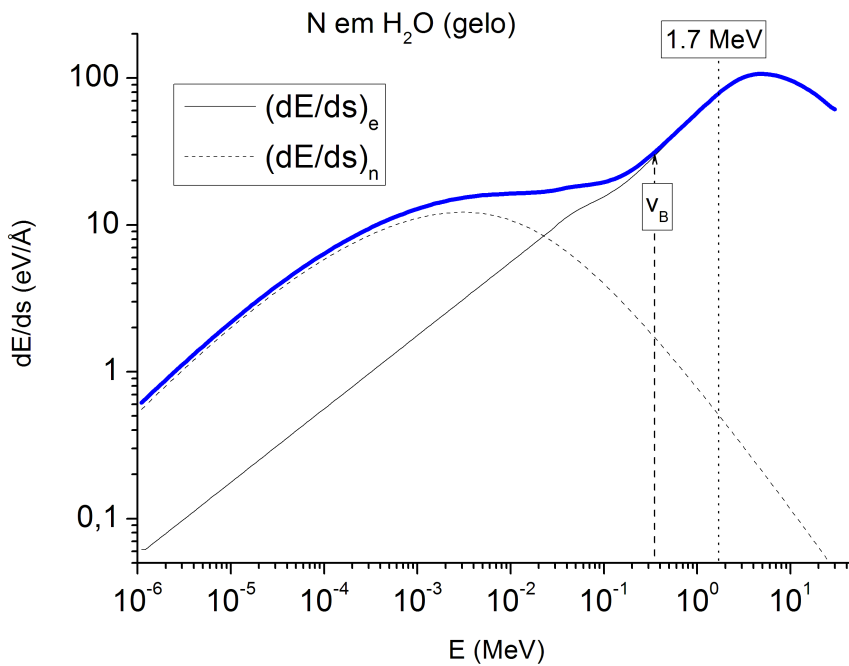


Figura 2.5: Curvas de taxas de perdas de energia em gelo de água de um projétil de nitrogênio em função da sua energia. A energia cinética do nitrogênio correspondente à velocidade de Bohr está indicada, assim como aquela utilizada em nossas medidas.

Os dois regimes estão separados aproximadamente pela velocidade de Bohr ($v_B = 0,22 \text{ cm/ns}$), definida pela velocidade que o elétron tem no átomo de hidrogênio de acordo com o modelo semi-clássico de Bohr.

A equação (2-1) também é válida para a seção de choque de freamento (S), definida como a taxa de perda de energia dividida pela densidade do material ρ_m :

$$S = \frac{1}{\rho_m} \left(\frac{dE}{ds}\right) = S_n + S_e \quad (2-2)$$

A unidade típica deste parâmetro é eV cm²/átomo.

2.5

Modelos de dessorção

Um problema central na descrição do processo de dessorção é o entendimento de como a energia transferida pelo projétil para o alvo contribui para a emissão das partículas adsorvidas na superfície do alvo.

A seguir são apresentados resumos dos diferentes modelos de dessorção, enfatizando-se principalmente o processo de transferência de energia do projétil para o alvo.

Fleischer et al [9] propuseram em 1975 que os traços observados em isolantes cristalinos sejam formados em consequência da depleção eletrônica causada pela ejeção de elétrons ao longo da trajetória do projétil. A força repulsiva Coulombiana gerada no traço positivamente carregado (infratraço) provoca movimentos atômicos e a expansão do traço. Este mecanismo foi chamado de “*Explosão Coulombiana*”.

2.5.1

Explosão Coulombiana

Em 1976, Haff [10] propôs o primeiro mecanismo de conversão de energia cinética do projétil em energia de dessorção, considerando a condutividade do material e os conceitos desenvolvidos por Fleischer et al. Caso a condutividade do material seja pequena, existe tempo suficiente para provocar movimentos atômicos e moleculares devidos à repulsão coulombiana antes que o traço se neutralize.

Johnson e Brown [11] consideraram a transferência de energia para a expansão (explosão coulombiana) como uma função do raio médio dos íons blindados pelos elétrons, mas não calcularam o seu rendimento (quantidade de material removido por íon incidente). Seiberling et al. [12] prosseguiram a investigação e, aquecendo o sólido, determinaram então o rendimento da dessorção ativada termicamente. Ritchie e Claussen [13] também usaram o conceito de energia depositada para calcular o aumento de temperatura

da rede cristalina. O aquecimento é sustentado pela produção de estados excitados pela interação íon-elétron. A rede energizada é então descrita como uma expansão material para o vácuo enquanto se esfria radialmente. Eles ignoraram o esfriamento eletrônico para os estados vibracionais internos do sólido, admitindo que só os fônons são excitados: este modelo foi idealizado para descrever a dessorção de gases atômicos condensados.

Watson e Trombello [14] trataram os elétrons excitados como uma blindagem dinâmica da região do traço. Eles descreveram uma expansão subsequente da rede devida a pressão dos elétrons excitados. O incremento de temperatura local dos elétrons, calculado a partir da deposição de energia inicial, muda as forças da rede cristalina.

Brown et al. [2] consideraram que a dessorção iônica do gelo origina-se na repulsão coulombiana no infratraço. A questão principal é o tempo relativamente longo para que a repulsão coulombiana aconteça antes que os elétrons retornem ao infratraço. Uma vez mais fica evidenciado que o rendimento de dessorção é dependente da mobilidade eletrônica do material.

2.5.2

Modelos “Thermal Spike”

A energia cedida pelo projétil ao sistema eletrônico é utilizada na criação de um “plasma quente” ao longo do traço (spike) com duração de 10^{-14} a 10^{-10} s, dependendo das propriedades do material.

Estes modelos descrevem o resfriamento radial da energia do spike através da difusividade térmica do material; a fração de energia depositada é usada como parâmetro de ajuste para medir o rendimento. A dessorção acontece em consequência do aumento localizado da densidade de energia que, por sua vez, ativa e ejeta material da superfície do sólido molecular [15].

No trabalho de Seiberling [12], a dessorção é vista como um processo de evaporação do plasma quente ou como um processo de sublimação de áreas em torno do traço. Tais fenômenos decorrem do aumento local da densidade de energia, expressa em função da temperatura [13, 16]. No trabalho de Luc-

chese [16] a condução de calor é tratada como um processo uni-dimensional, tendo uma solução analítica, enquanto que Nieschler [17] a descreve por uma equação de transporte tri-dimensional.

Na descrição da dessorção induzida por projéteis sobre alvos de N_2 condensado a baixa temperatura, Reimann et al. [18] sugerem o uso da equação de difusão para descrever a dispersão radial de energia.

2.5.3 Modelos de Expansão

Nos modelos de expansão, a energia depositada se propaga radialmente ao longo da trajetória do projétil conduzindo à expansão do sólido. Devido à alta densidade de energia depositada na região do traço, a expansão do sólido ocorre também axialmente para o vácuo porém é limitada radialmente pelo resto do material. Williams e Sundqvist [19] consideram que em um sólido molecular os elétrons secundários de baixa energia resfriavam-se mais efetivamente por meio de excitações vibracionais causando uma expansão direta do volume molecular. Se a expansão for rápida, as moléculas são ejetadas da superfície com velocidade próxima a velocidade do som no material.

Nos modelos de expansão, a dinâmica temporal é fundamental, uma vez que a dissipação radial da energia é descrita por meio da equação de transporte.

Bitensky e Parilis [20] propuseram um modelo de onda de choque baseado na hidrodinâmica no qual o gradiente de pressão efetivo é grande. Numa incidência perpendicular, parte do traço cilíndrico energizado expande-se para o vácuo e há formação de uma onda de choque radial que, ao chegar à superfície, provoca a ejeção de material.

No modelo de Watson e Tombrello [14], os elétrons excitados produzidos pelo íon incidente são considerados como um gás em alta temperatura. O aquecimento do sistema eletrônico modifica o potencial inter-atômico inicial do sólido fazendo com que alguns átomos se desloquem para fora de suas posições originais. Os átomos, que estavam em suas posições de equilíbrio, experimentam uma aceleração que inicia sua movimentação.

2.5.4

Modelos de Excitação

O decaimento repulsivo dos estados excitados descrito por Johnson [11] é usado para calcular a ejeção de átomos e de moléculas pequenas de gases condensados em baixas densidades de excitação [21, 22]. Nestas densidades, o rendimento é proporcional à taxa $(dE/dx)_e$. Johnson e Sundqvist [23] sugerem que o processo de decaimento repulsivo também pode energizar a ejeção de moléculas orgânicas complexas como a leucina. Como as excitações no traço iônico decaem em tempos muito curtos comparados com o tempo de ejeção, grandes quantidades de material poderiam ser ejetadas se a densidade de excitação fosse grande. Este mecanismo também foi a base do modelo de traço iônico [24, 25] no qual um chuveiro de elétrons secundários cria uma distribuição de excitações (*hits*) com distribuição radial bem definida (Distribuição de Poisson). O número de "hits" necessário para uma molécula ser desorvida está relacionado com a quantidade de ligações com as moléculas vizinhas.

Vários trabalhos publicados nos últimos anos compõem a literatura básica do estudo dos processos de desorção, como por exemplo [26–30]. Neles, os autores fazem análises detalhadas das vantagens e desvantagens dos diferentes modelos de desorção propostos.

2.6

Etapas do processo de desorção

O fenômeno da desorção consiste na ejeção de partículas neutras ou ionizadas da superfície de uma amostra sólida. As etapas do processo de desorção são [11, 13, 28, 31–34]:

1. O projétil, carregado atravessa uma mono-camada no intervalo de tempo $t_p = 10^{-17} s$.
2. Ao penetrar no sólido, o projétil deposita parte de sua energia ao longo de sua trajetória, modificando seu estado de carga e também a sua velocidade. Ele pode excitar e/ou ionizar contaminantes adsorvidos (intervalos de tempo da ordem de $10^{-16} s < t_p < 10^{-15} s$);
3. A energia do projétil transferida ao sólido excita os componentes da rede cristalina, provocando defeitos ($10^{-16} s < t_p < 10^{-14} s$);

4. O interior e a superfície do sólido relaxam após a excitação induzida pelo projétil ($10^{-14}s < t_p < 10^{-12}s$);
5. Em consequência as relaxações, partículas provenientes do sólido e dos contaminantes da superfície são desorvidas. No caso de emissão de íons, ainda pode ocorrer a neutralização deles à medida que se afastam da superfície ($t_p > 10^{-13}s$).

Em resumo, um projétil com velocidade menor do que v_B provoca uma cascata de colisões atômicas que — ao atingir a superfície— induz desorção, em todos os tipos de materiais. Para projéteis com velocidades superiores à v_B , a energia transferida ao sólido é utilizada fundamentalmente em ionizações e excitações eletrônicas. A desorção iônica é observada essencialmente em materiais isolantes, uma vez que nos sólidos metálicos os elétrons da banda de condução causam neutralização do traço antes que este possa expandir.

Da literatura, observa-se que alguns parâmetros têm grande influência no processo de desorção; os principais são:

- projétil: velocidade, estado de carga, número atômico, estrutura molecular;
- o ângulo de incidência do projétil sobre o alvo,
- alvo: mobilidade eletrônica e estrutura cristalina.

No capítulo seguinte será desenvolvido o modelo SEID para descrever o processo de desorção a partir da formação de um traço gerado pela passagem do projétil no sólido e da ionização de átomos e moléculas na superfície do sólido por elétrons secundários.