

3

Modelo eletrostático de dessorção iônica: SEID

O modelo eletrostático de Dessorção Induzida por Elétrons Secundários (SEID, em inglês) tem sua origem no modelo "Nuclear Track Potential" [35], que supõe a formação de um traço positivo pela passagem do projétil dentro do alvo.

Ao modelo original foram acrescentados os seguintes processos:

1. a formação de uma região negativa em torno do traço positivo constituída pelos elétrons provenientes das ionizações causadas pelo projétil no traço;
2. a formação de cargas imagens positiva e negativa, no caso muito freqüente do alvo ser suportado por um substrato condutor;
3. a formação de íons secundários (positivos e negativos) na superfície do alvo, produzidos pelos elétrons energéticos que chegaram a ela; e
4. a emissão dos íons secundários, cujo movimento acelerado ocorre no campo elétrico gerado pelas cargas mencionadas.

O objetivo principal do modelo eletrostático baseado em elétrons secundários é estudar a influência da densidade de carga formada no traço sobre o rendimento de dessorção e sobre as distribuições angulares e de energia dos íons dessorvidos da superfície. Para isso, é necessário modelar:

- i) a interação projétil-superfície e projétil-sólido;
- ii) a produção e a emissão de elétrons secundários ao longo do traço;
- iii) a difusão destes elétrons pelo sólido e a formação do traço negativo;
- iv) o fluxo e a distribuição de energia dos elétrons secundários que chegam à superfície do alvo;
- v) as colisões destes elétrons com átomos e moléculas da superfície, produzindo distribuições de íons positivos e negativos;
- vi) a neutralização dos traços positivo e negativo em função do tempo;
- vii) o campo elétrico gerado por ambos os traços; e

viii) a dinâmica da emissão dos íons secundários e sua eventual neutralização em vôo.

O modelo SEID incorpora algumas definições tradicionais (parâmetros de impacto máximo e mínimo, velocidade de Bohr) como também considera alguns conceitos dos modelos de dessorção existentes. Além disso, propõe novos processos ou hipóteses baseados nas observações experimentais.

A perda de energia por colisões inelásticas será a principal fonte de transferência de energia para gerar efeitos secundários no alvo, uma vez que a remoção de elétrons com velocidades em torno de v_B é muito eficiente e a seção de choque de colisão elástica projétil-átomo é decrescente para estas velocidades. Para o cálculo do rendimento de dessorção iônica não são consideradas as contribuições relativas à perda de energia por colisão nuclear, isto é, colisões interatômicas em cascata, nem a efeitos de temperatura.

O diagrama na figura 3.1 sintetiza a estrutura do modelo proposto para descrever a dessorção iônica. A energia depositada pelo projétil no alvo gera dois tipos de efeitos: um de natureza elétrica e outro de natureza coletiva (material).

Os fenômenos coletivos são causados pela geração de ondas de choque, o que acontece quando a velocidade do projétil supera a velocidade do som no meio. A onda que se desloca no material faz com que, na fronteira entre o material e o vácuo, ocorra uma transferência de energia às moléculas adsorvidas ou da primeira monocamada, rompendo as ligações locais e acelerando os átomos e os íons então formados. Produz-se então uma dessorção com velocidade inicial característica.

Concomitantemente aparece um efeito elétrico pois o projétil, enquanto viaja pelo material, perde energia principalmente por colisões com elétrons dos átomos. Os átomos ionizados positivamente formam uma região positiva (denominada *infratraço*) e os elétrons removidos transitam temporariamente em torno desta e formam uma nova região que permanece carregada negativamente (denominada *ultra traço*) em intervalos da ordem de *fs* para os metais e de *ps* para isolantes. As duas regiões carregadas geram um campo elétrico intenso no espaço vizinho ao impacto.

Alguns dos elétrons secundários energéticos conseguem chegar à superfície e ionizar as moléculas da primeira camada do alvo, dando origem assim

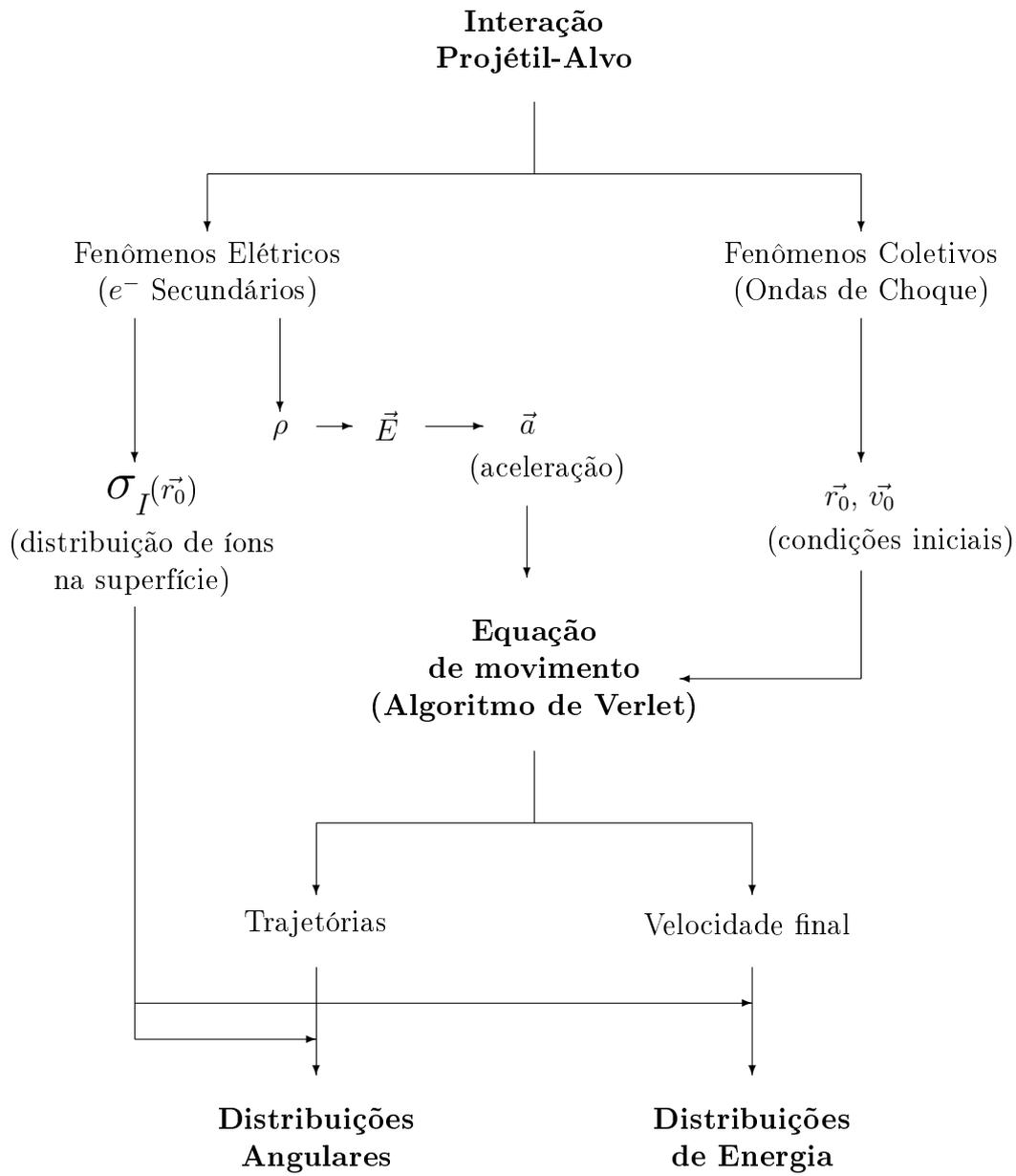


Figura 3.1: Esquema do modelo eletrostático de desorção.

a uma densidade superficial de íons σ_I a partir de uma densidade superficial molecular neutra σ_M .

A densidade volumétrica de carga ρ , gerada no infra e ultra traços, produz um campo elétrico cuja força age sobre os íons secundários formados na superfície. Os íons positivos que se encontram perto do ponto de impacto são repelidos enquanto os negativos são desacelerados ou mesmo retidos. Para regiões distantes, pode ocorrer o inverso.

Conhecidas a posição e a velocidade iniciais de cada íon secundário, assim como a sua aceleração em cada instante, pode-se resolver a sua equação de movimento e determinar sucessivamente os valores da velocidade e da posição a cada novo instante. Com este procedimento, determina-se as distribuições angulares e de energia dos íons secundários dessorvidos do alvo.

A seguir são discutidas as expressões utilizadas no modelo.

3.1

Estudo da interação projétil–alvo

3.1.1

Carga de equilíbrio do projétil

Ao atravessar o alvo, um projétil atômico com carga qe (ou estado de carga q) inicia uma série de processos de perda e captura de elétrons que modificam seu estado de carga [36]. Conseqüentemente, o projétil apresenta uma distribuição de estados de carga que varia no tempo e que depende da sua velocidade. Após muitas interações, a distribuição de carga torna-se independente do estado de carga inicial, q (por simplicidade, doravante, não será feita a distinção entre carga qe e estado de carga q). O valor médio dessa distribuição é denominado estado de carga de equilíbrio q_{eq} .

De acordo com o critério de Bohr, os elétrons do projétil que possuem velocidade orbital menor do que a velocidade de translação do projétil serão retirados logo após o momento do impacto com a superfície. Este critério é descrito matematicamente por [37]:

$$q_{eq} = Z_p \left(1 - \exp \left(\frac{-125 v}{137 v_B Z_p^{2/3}} \right) \right) \quad (3-1)$$

De acordo com a expressão (3-1), a carga de equilíbrio q_{eq} não é função da carga inicial q e depende essencialmente da velocidade de translação do projétil v . O parâmetro v_B é a velocidade de Bohr e Z_p é o número atômico do projétil.

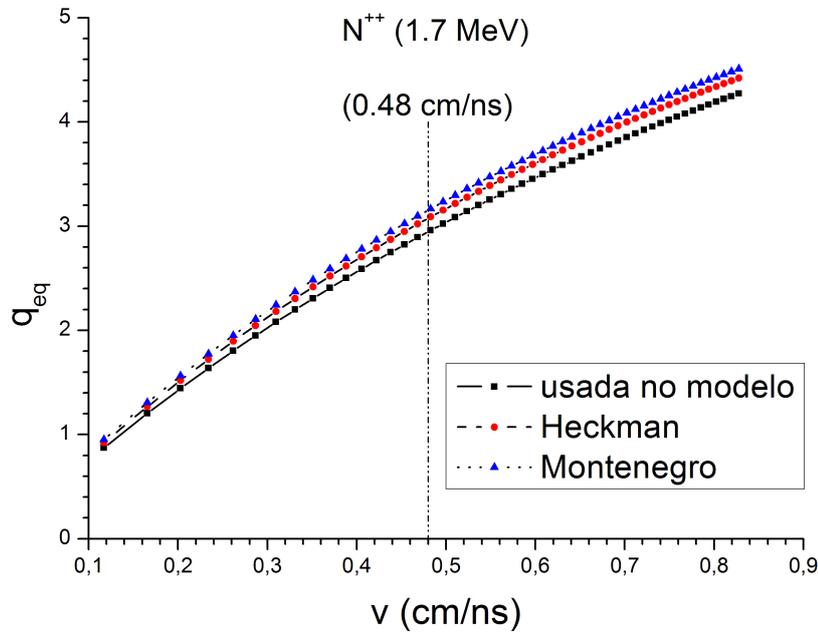


Figura 3.2: Curvas do estado de carga de equilíbrio q_{eq} em função da velocidade de um íons de nitrogênio incidindo em gelo. A linha vertical indica a velocidade do projétil na qual os dados experimentais foram obtidos no presente trabalho.

Além da equação (3-1), existem outras expressões semi-empíricas que descrevem a carga de equilíbrio como função da velocidade do projétil. Na figura 3.2 são comparados alguns resultados: a linha contínua corresponde aos obtidos com a equação (3-1), que é adotada neste trabalho, as linhas pontilhada e tracejada correspondem aos obtidos com as expressões desenvolvidas por Heckmann et al. [38] e por Montenegro et al. [39], respectivamente. Os diferentes modelos concordam dentro de 10%.

3.1.2 Evolução da carga

A carga do projétil evolui até atingir assintoticamente a carga de equilíbrio. Enquanto a diferença entre estes dois valores não for desprezível, diz-se que a carga do projétil está em estado de pré-equilíbrio ou estado transiente.

Seja $\bar{q}(s)$ o valor do estado de carga médio do projétil depois de ter penetrado uma distância s no sólido; Bohr [40] propôs que o estado de carga do projétil em qualquer ponto de sua trajetória no sólido seja expresso por:

$$\bar{q}(s) = q_{eq} + (q - q_{eq}) \exp\left(-\frac{s}{\lambda_q}\right) \quad (3-2)$$

onde q é a carga inicial do projétil, q_{eq} a carga de equilíbrio, λ_q o comprimento característico de relaxação o interior do sólido e s é a distância percorrida pelo projétil ao longo do traço. Na figura 3.3 mostra-se como, de acordo com a eq.(3-2), a carga média de um íon de nitrogênio varia com a distância percorrida no sólido até atingir o valor de q_{eq} , para duas cargas iniciais distintas.

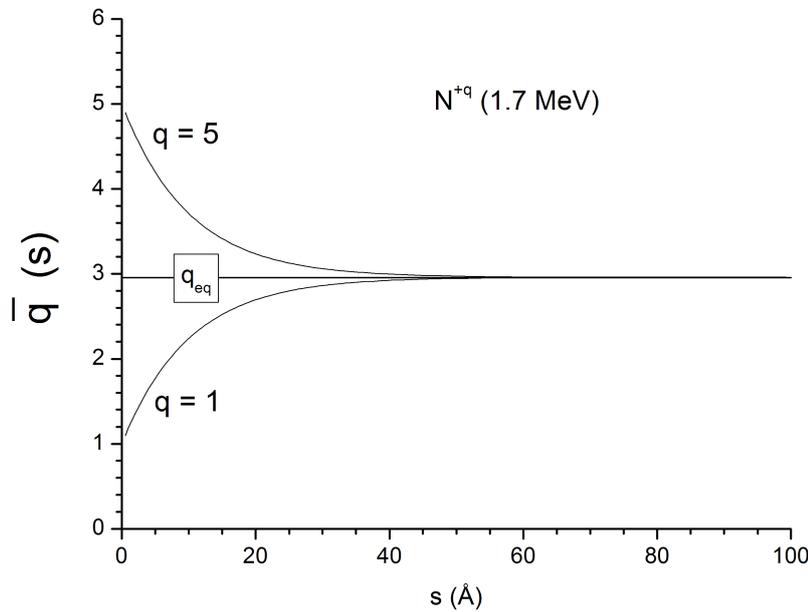


Figura 3.3: Curvas do estado de carga média ($\bar{q}(s)$) em função da distância percorrida por projéteis de carga inicial $q = 1$ e $q = 5$. Se a carga média inicial do projétil for q_{eq} , ela não se altera com a penetração. Supõe-se que λ_q seja inferior a 10 \AA para o gelo de água.

3.2 Energia transferida aos elétrons

Em 1913, Bohr derivou uma expressão que determina a taxa de perda de energia de um projétil de massa m e carga q movimentando-se com velocidade $v \gg v_B$ em um meio com densidade N de elétrons [40].

Seja b o parâmetro de impacto, definido como a distância entre a trajetória do projétil e o elétron, de massa m_e e carga e . Ver figura 3.4.

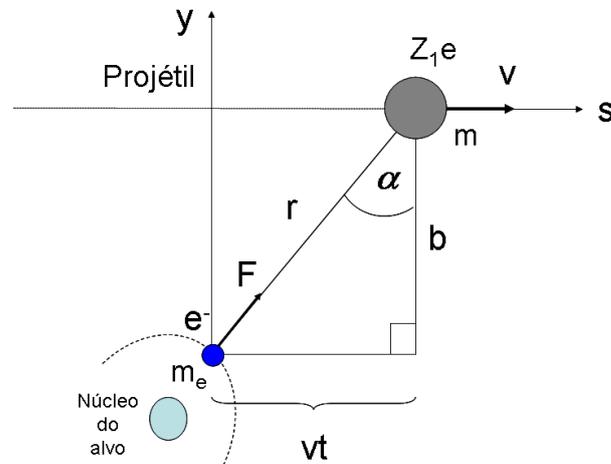


Figura 3.4: Geometria da colisão. Note que o elétron é atraído inicialmente em direção à trajetória do projétil e em seguida se afasta dela pelo outro lado.

Quando o projétil (íon de carga Z_1e) se movimenta no alvo, forças Coulombianas aparecem entre ele e cada elétron dos átomos do alvo. A força entre o projétil e o elétron localizado a uma distancia r é:

$$\vec{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Z_1e)(e)}{r^2} \hat{r} \quad (3-3)$$

A trajetória do projétil é pouco afetada na colisão com o elétron já que sua massa é 3 a 4 ordens de grandeza superior à do elétron ($m \gg m_e$). Se a velocidade do projétil for bem superior à v_B , o tempo de colisão será muito curto e o elétron praticamente não se deslocará durante a passagem do projétil.

Supondo o elétron livre e ignorando outras forças que agem sobre ele, a 2ª Lei de Newton relaciona a variação do momentum do elétron com o impulso transferido a ele pelo projétil:

$$\Delta\vec{p} = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{F} dt \quad (3-4)$$

Para se determinar as componentes longitudinal(\parallel) e transversal (\perp) do momentum transferido, projeta-se a força nas direções paralela e perpendicular ao movimento: $F_{\parallel} = F \sin \alpha$ e $F_{\perp} = F \cos \alpha$. A componente longitudinal do

momentum transferido, paralela ao movimento é:

$$\Delta p_{\parallel} = \int_{-\infty}^{\infty} F_{\parallel} dt = \frac{Z_1 e^2}{4 \pi \epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin \alpha}{(b/\cos \alpha)^2} dt \quad (3-5)$$

onde $r = b/\cos \alpha$. Como $vt = b \tan \alpha$, tem-se:

$$dt = -\frac{b}{v \cos^2 \alpha} d\alpha$$

e, assim,

$$\Delta p_{\parallel} = \frac{Z_1 e^2 b}{4 \pi \epsilon_0 v} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \sin \alpha d\alpha = 0 \quad (3-6)$$

Na componente \perp , o momentum transferido para o elétron durante a passagem do projétil é:

$$\begin{aligned} \Delta p_{\perp} &= \frac{Z_1 e^2}{4 \pi \epsilon_0 b^2} \int_{-\infty}^{\infty} \cos^3 \alpha dt \\ &= -\frac{Z_1 e^2}{4 \pi \epsilon_0 b v} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos \alpha d\alpha \\ &= \frac{2 Z_1 e^2}{4 \pi \epsilon_0 b v} \end{aligned} \quad (3-7)$$

e a energia transferida a cada elétron é:

$$E(b) = \frac{\Delta p^2}{2 m_e} = \frac{2 Z_1^2 e^4}{(4 \pi \epsilon_0)^2 (b v)^2 m_e}. \quad (3-8)$$

Sendo N a densidade de elétrons no sólido, o número de elétrons em um anel cilíndrico elementar de altura ds e de raio entre b e $b + db$ da trajetória da partícula é igual a $N 2 \pi b db ds$. Considerando N constante, observa-se que o número de elétrons que tem energia $E(b)$ cresce linearmente com b .

A figura 3.5 ilustra a energia transferida $E(b)$ por elétron, utilizando a eq. (3-8), para o caso de feixe de nitrogênio de 1,7 MeV em gelo.

A taxa de perda de energia por unidade de comprimento, transferida para

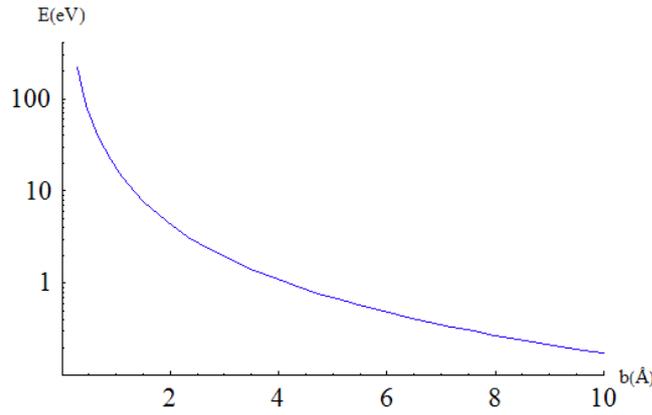


Figura 3.5: Energia transferida em função do parâmetro de impacto.

os elétrons que se encontram entre os parâmetros de impacto b_{min} e b_{max} , é:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{ds} &= 2\pi N \int_{b_{min}}^{b_{max}} \frac{(\Delta p)^2}{m_e} b db \\ &= \frac{8\pi N Z_1^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 m_e v^2} \int_{b_{min}}^{b_{max}} \frac{db}{b} \\ &= 8\pi N \frac{Z_1^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 m_e v^2} \ln \frac{b_{max}}{b_{min}} \end{aligned} \quad (3-9)$$

3.2.1 Parâmetro de impacto máximo e mínimo

Se b_{max} fosse considerado infinito, dE/ds divergiria devido a um número ilimitado de pequenas transferências de energia a elétrons distantes. Considerando que os elétrons estão ligados, b_{max} passa a ser definido como a distância máxima de colisão para que uma transferência de energia ocorra efetivamente. Este processo deve ocorrer enquanto o projétil encontra-se perto do elétron, durante o tempo de colisão b_{max}/v , comparável com o período do elétron no átomo, $1/\omega_0$. Considerou-se ω_0 como a frequência média do movimento de elétron ligado.

Nesta estimativa, o parâmetro de impacto máximo é dado por:

$$b_{max} = \frac{v}{\omega_0} \quad (3-10)$$

que é denominado parâmetro de impacto adiabático de Bohr.

Além disto, se $b = 0$, existe um instante em que o projétil e o elétron se superpõem. A validade da eq. (3-3) (para cargas puntiformes) é questionável pois tanto $E(b \rightarrow 0)$ quanto dE/ds divergem. Torna-se necessário considerar

um b_{min} não nulo.

A estimativa de b_{min} é mais elaborada do que a do b_{max} . Quando a velocidade do projétil é pequena, a colisão pode ser tratada classicamente: se o projétil colide de frente com o elétron, a velocidade máxima final do elétron é $2v$. Conseqüentemente, a energia cinética máxima transferida é:

$$E_{max} = \frac{m_e(2v)^2}{2} = 2m_e v^2 \quad (3-11)$$

Se a colisão não for frontal, a energia transferida a um elétron que recua transversalmente tem que ser inferior a dada em 3-11. Igualando (3-8) com (3-11), encontra-se um valor mínimo para b :

$$b_{min}^{MC} = \frac{Z_1 e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e v^2} \quad (3-12)$$

Quando a velocidade do projétil é grande, b_{min} é melhor determinado pelo princípio de incerteza da mecânica quântica:

$$\Delta y \Delta p_y \geq \hbar$$

$$(2b_{min})(mv) \simeq \hbar$$

$$b_{min}^{MQ} \simeq \frac{\hbar}{2mv} \quad (3-13)$$

Nos cálculos com SEID, usando o modelo de Bohr, consideramos uma expressão híbrida, válida para qualquer valor de velocidade [41]:

$$b_{min} = \sqrt{(b_{min}^{MC})^2 + (b_{min}^{MQ})^2}. \quad (3-14)$$

3.3

Calculo da perda de energia

A perda de energia do projétil para o material originada por colisões inelásticas produzidas entre o projétil e os elétrons dos átomos ou moléculas do material em análise é computada com ajuda do Software **CasP** versão 3.1 desenvolvido por P.L. Grande e G. Schiwietz (ver apêndice B para detalhes).

O CasP faz em realidade um cálculo de colisão entre projétil e elétrons de um átomo, levando em conta a densidade eletrônica, camada por camada. Para simular o efeito de um sólido, o programa considera uma sucessão de

colisões atômicas, em que os núcleos dos átomos se distribuem aleatoriamente e com um espaçamento médio entre eles fixado pela densidade do alvo. Formalmente, CasP calcula a seção de choque de freamento S_e e o poder de freamento $(dE/ds)_e = NS_e$ onde N é a densidade dos átomos.

Para o caso de um projétil de nitrogênio de $1,7 \text{ MeV}$ atravessando um alvo de água de densidade $0,92 \text{ g/cm}^3$ os resultados obtidos para $(dE/ds)_e$ em função da carga q do projétil são apresentados na figura 3.6.

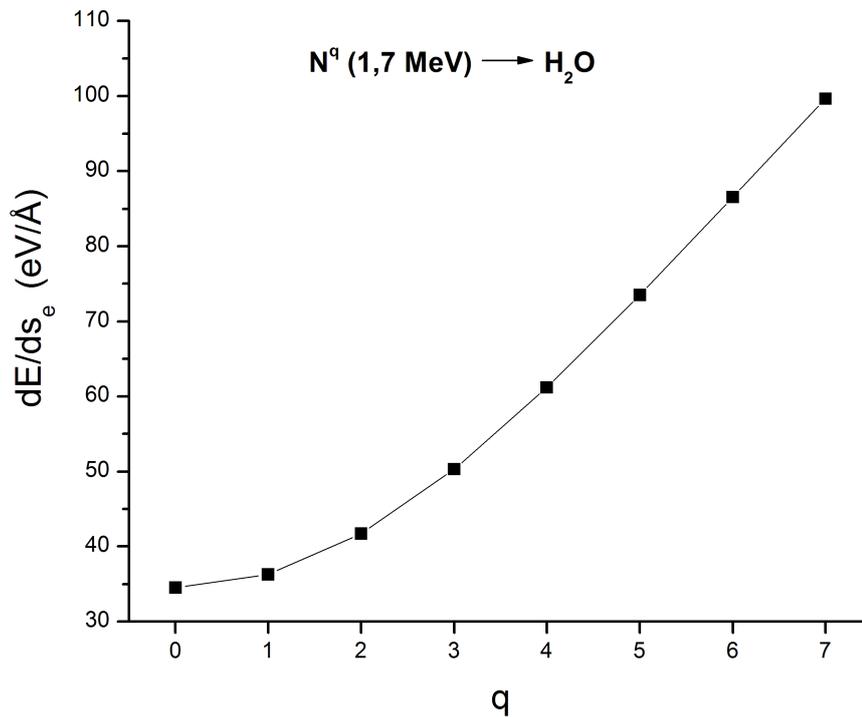


Figura 3.6: Taxa de perda de energia em função da carga, para um projétil de nitrogênio de $1,7 \text{ MeV}$ interagindo com elétrons da água. Note que $(dE/ds)_e$ não aumenta com q^2 . Resultados obtidos com CasP.

À medida que o projétil penetra no sólido, sua velocidade diminui e sua carga média varia devido às colisões que o freiam. Para o estudo da dessorção induzida pelo projétil, as colisões próximas da superfície são as mais importantes e, uma vez que sua velocidade varia pouco nessa região, as variações de $(dE/ds)_e$ devidas à variação de q_{eq} com v são desprezíveis. Ao contrário, conforme expresso na eq. (3-2), a dependência de $(dE/ds)_e$ com a profundidade pode ser grande pois a carga $\bar{q}(s)$ pode variar rapidamente até atingir um valor de λ_q que é da ordem de 10 \AA .

A função que interpola os valores obtidos para $(dE/ds)_e$, relativo aos estados de carga (inteiros) e representados na figura 3.6, pode ser parametrizada como:

$$(dE/ds)_e = 34,54 - 0,45q + 2,29q^2 - 0,13q^3 \quad (3-15)$$

Admitindo que o valor de $(dE/ds)_e$ médio seja dado por (3-15) com a carga média, $\bar{q}(s)$, obtem-se a taxa de perda de energia em função da profundidade $(dE/ds(\bar{q}(s)))_e$.

O projétil, ao interagir com o sistema eletrônico, produz excitações e ionizações no alvo; sua taxa de perda de energia cinética é a soma das taxas de perda devidas às excitações e ionizações:

$$\left(\frac{dE}{ds}\right)_e = \left(\frac{dE}{ds}\right)_e^{ioniz} + \left(\frac{dE}{ds}\right)_e^{exc} \quad (3-16)$$

considera-se geralmente $\left(\frac{dE}{ds}\right)_e^{ioniz} = C_i \left(\frac{dE}{ds}\right)_e$, onde $C_i \sim 0,5$ [24, 42, 43].

Estendendo-se o modelo de Bohr para colisões no sólido, a transferência de energia ao elétron é proporcional ao termo $1/b^2$ (eq. (3-8)). CasP faz uma convolução sobre as possíveis posições dos átomos em relação à trajetória do projétil, ou seja, em relação às diferentes densidades eletrônicas. Tal procedimento remove a divergência de $E(b)$ para $b \rightarrow 0$ e transforma a função $E(b)$ de $1/b^2$ para exponencial (quando $b \gg 1 \text{ \AA}$).

O código CasP fornece um arquivo contendo a energia transferida para o elétron em função do parâmetro de impacto e dos diferentes valores de estado de carga do projétil como apresentado na figura 3.7. Estes resultados mostram que projéteis mais carregados são capazes de ionizar regiões mais distantes da sua trajetória. Como para ionizar uma molécula de água é necessário transferir à molécula uma energia mínima de $I = 12,6 \text{ eV}$ no tempo $t = 0$, o valor de b_{max} depende de q . A interseção da linha $I = 12,6 \text{ eV}$ com $E(b)$ fornece a função $b_{max} = f(\bar{q}(s))$, ver figura 3.8.

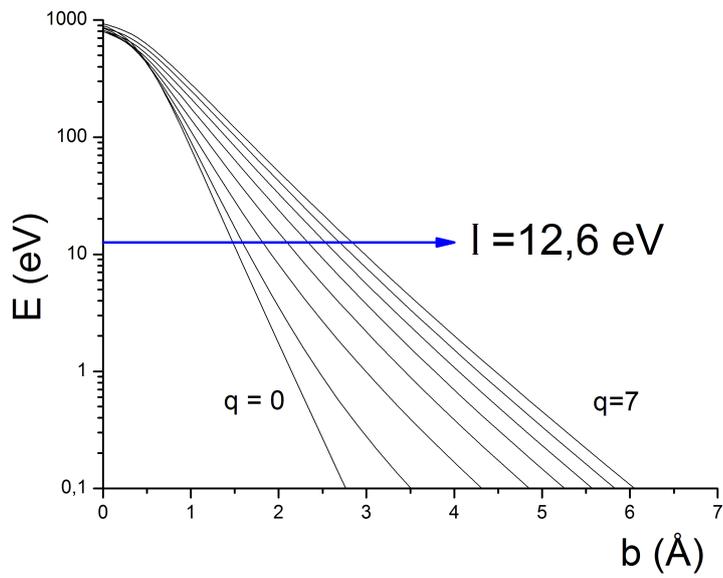


Figura 3.7: Transferência de energia do projétil ao elétron do sólido, em função do parâmetro de impacto a esse elétron e para diferentes valores de carga do projétil. O valor do parâmetro de impacto $b_{max}(q)$ varia com a carga do projétil: para o valor de energia de 12,6 eV (energia de ionização da água) b_{max} é apresentado na figura 3.8.

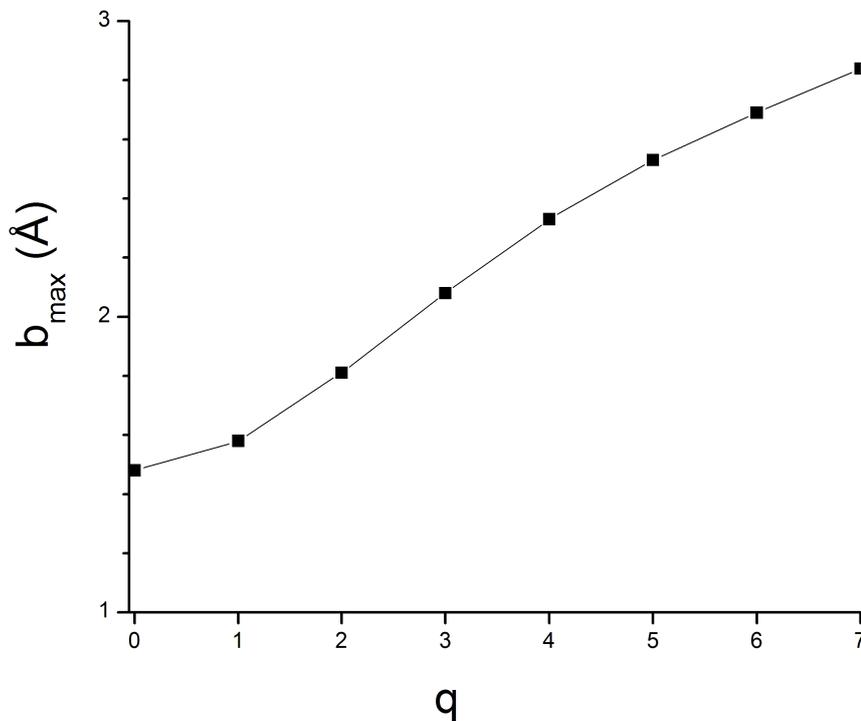


Figura 3.8: Raio do infratraço (b_{max}) em função da carga no tempo $t = 0$.

3.4

Raio do traço

O modelo SEID considera que o traço nuclear seja constituído por duas regiões típicas: uma região cilíndrica positivamente carregada denominada infratraço e uma região em torno dele denominada ultratraço. Esta região externa tem a forma de um tubo cilíndrico de parede espessa e para onde os elétrons ejetados do infratraço são enviados temporariamente.

Håkansson [28] considera que o raio do infratraço cresce com a velocidade do projétil (íon atômico) segundo a seguinte expressão:

$$r_{infra} \approx 6,7 \left(\frac{E_p}{m_p} \right)^{1/2} \quad (3-17)$$

onde E_p é a energia cinética do projétil em MeV e m_p é a sua massa em u . O r_{infra} é dado em Å .

O raio externo do ultratraço (dado em Å) é determinado pelo alcance máximo dos elétrons secundários e varia com o quadrado da velocidade do íon atômico através de [28]:

$$r_{ultra} \approx 830 \left(\frac{E_p}{\rho_m m_p} \right) \quad (3-18)$$

Os traços com os raios dados pelas equações (3-17) e (3-18) são formados em lapsos de tempo da ordem de fs após a passagem do projétil. Os campos elétricos intensos gerados com a criação dos dois traços, associados à relativa alta mobilidade dos elétrons secundários rápidos no ultratraço, serão as causas de neutralização rápida ($\sim ps$) e progressiva desses traços. Durante a emissão dos íons secundários (que também ocorre em $\sim ps$), novas densidades de carga e novos raios dos traços existirão; são estes os valores importantes para o cálculo das trajetórias desses íons.

3.4.1

Infratraço

O infratraço inicial é caracterizado por 3 parâmetros: o raio externo b_{max} , o comprimento L_T e a densidade de carga $\rho_0^+(r)$.

Para determinar o novo raio da região positivamente carregada, consideramos a hipótese seguinte. Depois de um certo tempo ($\approx 10^{-14}$ s), os elétrons próximos da interface definida por $b_{max} = r_{infra}$ difundem para a região positiva (onde um plasma geralmente é formado) dando origem a uma nova região positivamente carregada com um raio maior do que b_{max} .

O novo raio, R^+ , dependerá dos campos elétricos locais e da mobilidade eletrônica no alvo. Por simplicidade e antecipando um melhor acordo com resultados experimentais, consideramos R^+ proporcional à carga média do projétil:

$$R^+ = \eta_1 b_{max}(\bar{q}) \quad (3-19)$$

η_1 é uma constante de ajuste do modelo e de valor próximo de 1. Seu efeito sobre a dessorção iônica será analisado na seção 4.4. A dependência com \bar{q} vem do fato de que as densidades de carga nos traços positivo e negativo e os campos neutralizadores entre eles crescem com \bar{q} .

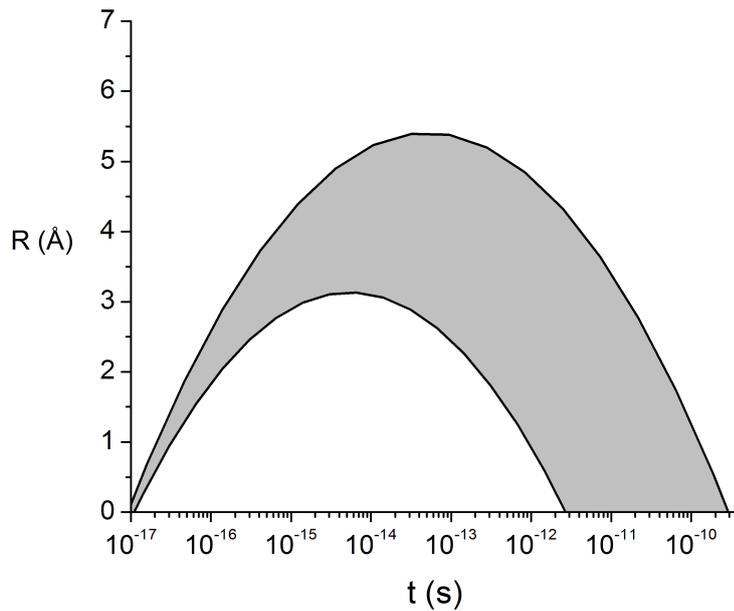


Figura 3.9: Limites hipotéticos do raio do infratraço carregado em função do tempo, para o sistema estudado.

Como o raio do infratraço pode mudar ao longo do traço, ele será representado por $R^+(s)$. A figura 3.9 ilustra aproximadamente como este raio varia com o logaritmo do tempo, deixando claro que inhomogeneidades no traço o tornam menos definido a medida que a neutralização ocorre. A expansão inicial dos elétrons secundários após a passagem do projétil é seguida por uma

retração radial devida às forças elétricas restauradoras da neutralização.

O comprimento inicial L_T também deve se alterar durante a neutralização. Elétrons provenientes do suporte metálico têm mobilidades maiores no traço do que no alvo isolante, em virtude dos efeitos produzidos no sólido pelo projétil ao longo de sua trajetória. Espera-se pois que a neutralização do traço se inicie pela sua extremidade mais distante da superfície. Wien et al. [44] propõem que a vida média de neutralização do infratraço seja:

$$\tau = 0,5 \times 10^{-15} d^2 \quad (3-20)$$

sendo d a espessura do material isolante, válida para d entre 200 a 1000 Å.

Esta expressão traduz o fato de que, em traços longos, o tempo para neutralizar a região vizinha ao ponto de impacto é maior. Entretanto, nos presentes cálculos, esta condição não foi levada em consideração.

3.4.2 Ultratraço

Como visto em 3.2, elétrons secundários são produzidos na interação do projétil com os elétrons do alvo. Os elétrons secundários de alta energia são comumente chamados elétrons- δ e são provenientes de colisões frontais que lançam poucos elétrons com alta energia na direção do projétil, enquanto colisões distantes lançam muitos elétrons com baixa energia na direção perpendicular à do projétil e determinam o raio e a densidade de carga do ultratraço. Considerando apenas este, a eq. (3-8) mostra que, para o caso de íons de nitrogênio 1,7 MeV incidindo sobre água, temos: $Z_1 = \bar{q} = 2,34$ e $v = 0,48 \text{ cm/ns}$, que $b_{max} = 2,33 \text{ Å}$, $b_{min} = 0,28 \text{ Å}$, e que $E_{min}(b = b_{max}) = 3,7 \text{ eV}$ e $E_{max}(b = b_{min}) = 218 \text{ eV}$.

O ultratraço é a região definida entre $R^+(s)$ e r_{max} . Este último raio é dado pelo alcance máximo dos elétrons secundários. Kobetich e Katz [45] propõem que r_{max} seja:

$$r_{max}(\text{Å}) = \frac{1}{\rho_m} 0,99 E_{max} \quad (3-21)$$

onde o termo ρ_m representa a densidade do sólido (em g/cm^3) e E_{max} é a energia máxima (em eV) transferida para os elétrons. Assim, podemos definir

o raio do ultratraço ou região carregada negativamente como:

$$R^- = \eta_2 r_{max} \quad (3-22)$$

onde η_2 é outro parâmetro adimensional de ajuste do modelo, cujo valor é igual ou pouco inferior a 1. Ele leva em conta a retração do ultratraço durante a emissão dos íons secundários e seu valor não é crítico nos cálculos. Os valores R^+ e R^- devem ser vistos como limites radiais médios dos traços durante a emissão iônica.

3.5

Densidade de carga

Como uma primeira aproximação do modelo, considerou-se que todos os elétrons do sólido estejam ligados aos átomos com a mesma energia de ligação média I . O potencial de ionização médio I do material do alvo é definido como a energia necessária para que um átomo ou molécula perca elétrons tornando-se um íon.

Considerou-se também que a densidade de elétrons N no sólido seja constante. Se dE for a energia depositada no volume dV , a densidade local de carga será $\rho \sim \frac{dE/dV}{I}e$ (desde que $\rho dV < Ne$). Pela eq. (3-8), deduz-se que a densidade de carga positiva no infratraço, logo após a passagem do projétil, é $\rho_0^+(b)$ e varia com $1/b^2$. Apesar desta dependência com b , para efeito de rapidez no cálculo do campo elétrico, para $r \gg b_{max}$, a densidade ρ_0^+ entre b_{min} e b_{max} é considerada constante.

Quando a carga do projétil muda ao longo do traço, dE/ds varia e ρ_0^+ passa a depender da profundidade. Para determinar o campo elétrico gerado pelo traço, faz-se uma integral dos campos parciais ao longo do traço, levando em conta as variações da densidade de carga com a posição.

As densidades de carga do infratraço e do ultratraço, ρ^+ e ρ^- , podem também depender do tempo. Serão discutidas a seguir.

3.5.1

Densidade de carga do traço positivo

A densidade de ionização $\lambda_i(s)$ é o número de íons formados por unidade de comprimento do infratraço numa profundidade (s); ela é dada por:

$$\lambda_i(s) = \frac{C_i}{I} \left(\frac{dE}{ds}(s) \right)_e \quad (3-23)$$

onde C_i é a fração de energia transferida pelo projétil em ds e utilizada na ionização dos átomos do alvo.

Em conseqüência, a quantidade de carga formada por unidade de comprimento é:

$$\frac{dQ}{ds} = e \lambda_i = \pi (R^+)^2 \rho_0^+ \quad (3-24)$$

o que permite determinar ρ_0^+ :

$$\rho_0^+ = \frac{C_i e}{\pi (R^+)^2 I} \left(\frac{dE}{ds} \right)_e. \quad (3-25)$$

Note que, após equilíbrio, a carga total Q_T^+ dentro do traço de raio R^+ e de comprimento L_T é:

$$Q_T^+ = \int_0^{L_T} \int_0^{2\pi} \int_0^{R^+} \rho_0^+ dV = \rho_0^+ \pi (R^+)^2 L_T = C_i e \frac{dE}{ds} \frac{L_T}{I}, \quad (3-26)$$

o que sugere que a espessura do alvo deve influir no campo elétrico produzido pelo traço e, conseqüentemente, nas trajetórias dos íons secundários.

3.5.2

Densidade de carga do traço negativo

Pelo princípio de conservação de carga, se no infratraço for criada uma densidade de carga positiva, os elétrons removidos devem se encontrar no ultratraço.

Ou seja, em valor absoluto:

$$\int_0^{R^+} \rho_0^+ b db = \int_{R^+}^{R^-} \rho_0^- r dr \quad (3-27)$$

A geometria cilíndrica do problema e o alcance dos elétrons secundários

sugerem uma diminuição de ρ_0^- com o raio r segundo a função:

$$\rho_0^- = -\frac{D}{r^n} \rho_0^+ \quad (3-28)$$

Elétrons monoenergéticos de energia $E(b)$, formados entre b e $b + db$, com poder de freamento $(dE/ds)_e$ constante (eq. (3-21)) vão para um anel definido por r e $r + dr$ onde $r = -b + 0,99E(b)/\rho_m$. Como $E(b) \sim 1/b^2$, obtém-se que $n \sim 2,5$

Substituindo a eq. (3-28) na eq. (3-27) e integrando, obtemos o valor da constante D :

$$D = -\frac{(2-n)(R^+)^2}{2} [(R^+)^{(2-n)} - (R^-)^{(2-n)}]^{-1} \quad (3-29)$$

e a densidade de carga negativa é escrita como:

$$\rho_0^- = -\frac{(n-2)\rho_0^+}{2} \left(\frac{R^+}{r}\right)^n \left[1 - \left(\frac{R^+}{R^-}\right)^{n-2}\right]^{-1}. \quad (3-30)$$

Nos cálculos numéricos que são apresentados neste trabalho considerou-se que $n = 3$:

$$\rho_0^- = -\frac{\rho_0^+}{2} \left(\frac{R^+}{r}\right)^3 \left[1 - \left(\frac{R^+}{R^-}\right)\right]^{-1}. \quad (3-31)$$

Com relação à dependência do campo com L_T , revelada pela eq. (3-26), deve ser precisado que, para grandes espessuras, o campo total devido às contribuições de regiões profundas é desprezível pois $Q_T^- = -Q_T^+$ e os campos elétricos gerados pelo ultratração e pelo infratração destas regiões se cancelam. Se ocorrer um efeito eletrostático de saturação com L , podem permanecer ou mesmo se intensificar os efeitos de natureza material (ondas de choque).

3.5.3

Dependência das densidades de carga com o tempo

Como a interface entre o infratração e o ultratração é submetida a campos elétricos muito intensos ($E \sim \lambda_i e / 2\pi\epsilon_0 b_{max} \sim 20 \text{ MV/mm}$), ocorre um retorno significativo de elétrons ao infratração em tempos inferiores ao ps . Portanto, a desorção de íons ocorre durante a neutralização do infratração.

Por não ser feito aqui um tratamento detalhado do transporte de cargas no sólido, será considerado que a neutralização dos traços dar-se-á exponen-

cialmente com o tempo:

$$\rho^+(x, y, s, t) = \rho_0^+ \exp\left(-\frac{t}{\tau^+}\right) \tag{3-32}$$

$$\rho^-(x, y, s, t) = \rho_0^- \exp\left(-\frac{t}{\tau^-}\right) \tag{3-33}$$

onde τ^+ e τ^- são constantes de tempo (vidas médias), para o infra e ultratraço, a serem determinadas a partir de resultados experimentais. Se a neutralização do infratraço se desse apenas pelo retorno dos elétrons do ultratraço, então $\tau^+ = \tau^-$. Como a mobilidade eletrônica deve ser maior no infratraço, espera-se que $\tau^+ < \tau^-$. Entretanto não se considerou uma dependência de ρ^+ e ρ^- com s (ou $L_T(t)$), o que pode ser feito posteriormente para satisfazer (3-20).

3.6 O campo elétrico produzido pelos traços

Na figura 3.10 é representada a geometria relativa à interação projétil-alvo e à emissão de íons secundários. Considera-se a direção Z como perpendicular ao alvo e a direção X coincidente com a direção do projétil no plano do alvo, mas com sentido oposto (a projeção do projétil no plano dirige-se sempre para os X negativos).

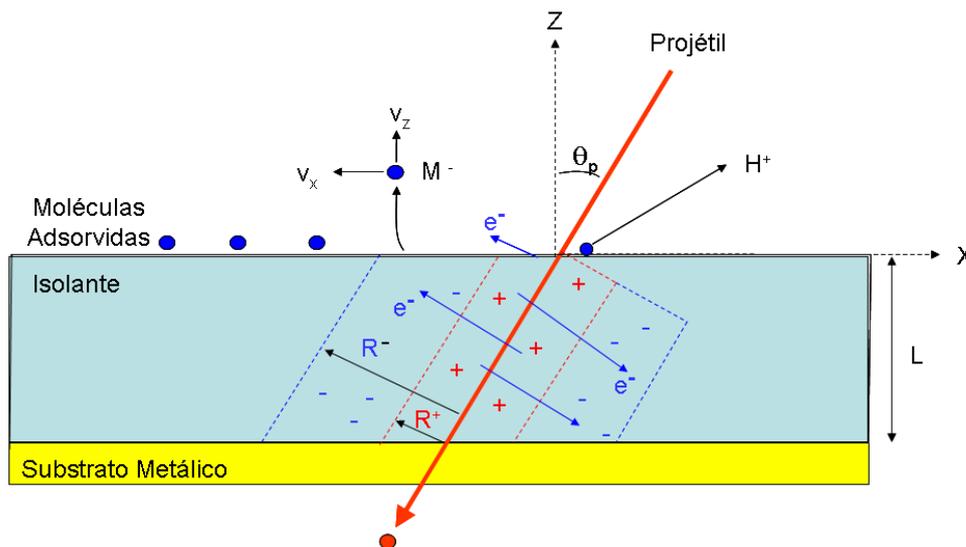


Figura 3.10: Geometria do modelo de dessorção

O ângulo de incidência é θ_p , o ponto de impacto no alvo ocorre no ponto $x = y = z = 0$. As coordenadas da posição inicial de uma dada molécula

desorvida no alvo são x_0 , y_0 e z_0 .

O projétil atravessa o alvo de espessura L , produzindo o infratraço de comprimento igual a $L_T = L/\cos\theta_p$ quando atinge o substrato condutor (porta alvo).

A carga total no traço a cada instante é dada por:

$$Q(t) = \int \int \int \rho(x, y, s, t) dx dy ds. \quad (3-34)$$

Sendo D a distância entre o ponto (x, y, z) e o elemento de volume (s, r', φ') dentro do alvo, o campo elétrico $\vec{E}(x, y, z, t)$ é:

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{2\pi} \int_0^{R^-} \int_0^{L_T} \rho(s, r', \varphi', t) \frac{D_x \hat{x} + D_y \hat{y} + D_z \hat{z}}{D^{3/2}} ds r' dr' d\varphi' \quad (3-35)$$

A rigor, o cálculo deste campo é mais elaborado, pois não se considerou o fato do alvo ser um dielétrico. No caso do gelo a permissividade dielétrica para altas frequências é $\epsilon_\infty = 3,16$ [7]. Este fato pode ser contudo acrescentado em versão futura do modelo, porém torna os cálculos mais longos.

3.7 Carga imagem

Em trabalho recente [46], consideramos que a densidade de carga é linear (λ), positiva e constante. O campo elétrico do infratraço, dado pela expressão (3-35), se reduz à:

$$\vec{E}_1(x, y, z) = \frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{L_T} \frac{(x + s \sin\theta_p)\hat{x} + y\hat{y} + (z + s \cos\theta_p)\hat{z}}{[(x + s \sin\theta_p)^2 + y^2 + (z + s \cos\theta_p)^2]^{3/2}} ds \quad (3-36)$$

Como o alvo é sempre depositado sobre um substrato condutor, há indução de carga linear negativa nele. O campo total resultante é a soma do gerado pela própria carga e pelo de sua carga imagem, como ilustrado na figura 3.11.

O campo elétrico gerado pela carga imagem (E_{CI}) no ponto (x, y, z) é

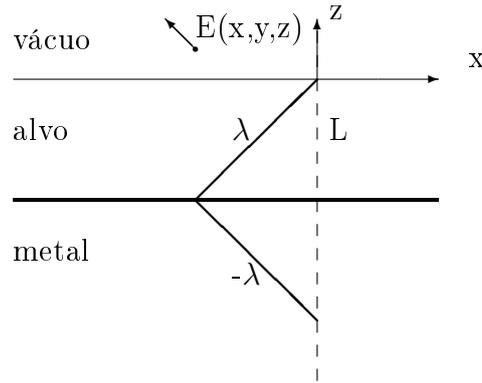


Figura 3.11: Geometria da carga formada no traço e da carga imagem no metal.

dados por:

$$\vec{E}_{CI}(x, y, z) = \frac{\lambda}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{L_T} \frac{(x + s \sin \theta_p)\hat{x} + y\hat{y} + (z + 2L - s \cos \theta_p)\hat{z}}{[(x + s \sin \theta_p)^2 + y^2 + (z + 2L - s \cos \theta_p)^2]^{3/2}} ds. \quad (3-37)$$

Na tabela 3.1, para várias espessuras do alvo, são apresentados os valores da componente normal ao alvo do campo elétrico gerado pelo traço e da sua carga imagem.

O cálculo foi efetuado considerando $\theta_p = 45^\circ$ e para o ponto de coordenadas $x = -5 \text{ \AA}$, $y = 0$ e $z = 0,8 \text{ \AA}$. Este estudo sobre a carga imagem foi feito para determinar a importância de sua contribuição no valor final do campo elétrico, uma vez que sua inclusão aumenta sensivelmente o tempo de cálculo.

$L(\text{\AA})$	$E_1(MV/mm)$	$E_{CI}(MV/mm)$
10	4,94	0,842
50	5,79	0,151
100	5,87	0,0739
500	5,93	0,0145
1000	5,94	0,0072

Tabela 3.1: Valores da componente normal do campo elétrico do traço e da carga imagem, para diferentes valores de L . Note que $L_T = L/\cos \theta_p$.

A conclusão desta análise é que a medida que a espessura do alvo aumenta, a contribuição da carga imagem torna-se desprezível e seu cálculo pode ser eliminado se $L \geq 100 \text{ \AA}$ (justamente quando os cálculos são mais

longos).

3.8

Modelo para a formação de íons secundários na superfície

Elétrons secundários com energia suficiente podem ir do infratraço até a superfície do sólido e colidir com uma molécula da primeira monocamada. A colisão elétron secundário–molécula resulta na excitação eletrônica e/ou ionização desta. O processo da ionização de átomos e moléculas pelo impacto de elétrons (incluindo a captura eletrônica) é de fundamental importância no processo de desorção, constituindo-se na espinha dorsal do modelo SEID.

A principal reação química que conduz à formação de íons positivos, através de transições eletrônicas que ocorrem nas moléculas na superfície do sólido, é representada pela seguinte expressão:



onde M corresponde à molécula que sofre a transição, M^{w*+} é o estado excitado da molécula com carga $w = n_e - 1$, n_e é o número de elétrons liberados na colisão incluindo o incidente. Íons negativos são formados por captura eletrônica. Colisões elétron-molécula muito inelásticas podem resultar na fragmentação molecular em um cátion e um ânion. Para todos os três casos, é importante conhecer o fluxo de elétrons secundários na superfície, sua distribuição de energia na superfície e as respectivas seções de choque de colisão.

Dito de forma mais precisa, feita a média sobre um grande número de impactos, a probabilidade de ionização de uma molécula da primeira camada do alvo depende do número médio de elétrons secundários que lhe atingem, da seção de choque de ionização e da densidade superficial molecular “inicial” σ_M daquela molécula específica. Denomina-se ϕ_E ao número médio de elétrons por unidade de área dA que atingem a molécula M , com energia entre E e $E + dE$. A seção de choque de ionização $\sigma(E)$ da molécula depende da energia E do elétron. O número médio de íons formados na superfície, a partir da coordenada (x_0, y_0) , é:

$$\frac{dN_i}{dA}(x_0, y_0) = \sigma_M \int \phi_E(x_0, y_0) \sigma(E) dE \quad (3-39)$$

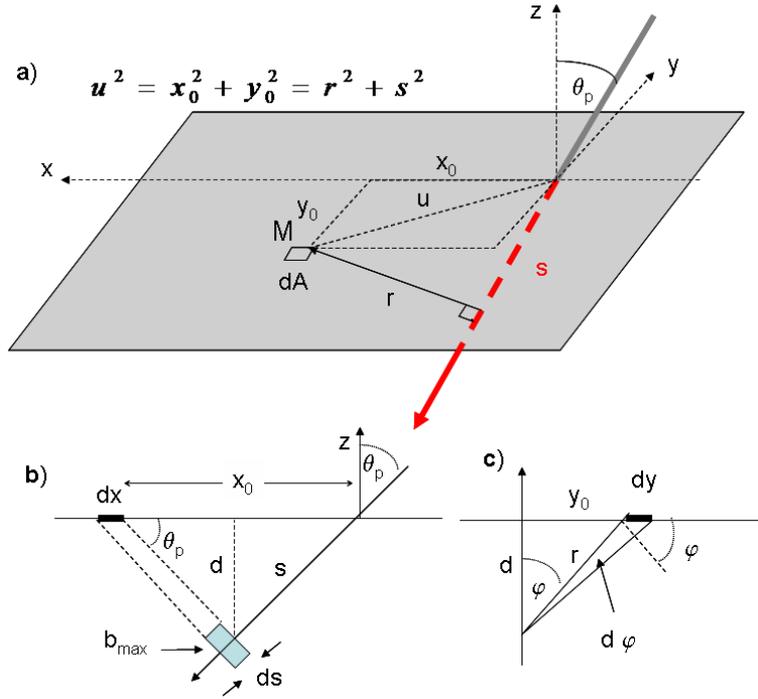


Figura 3.12: Geometria empregada no modelo de ionização. a) Visão do plano da superfície; b) corte no plano de incidência e c) corte no plano perpendicular à trajetória.

De um cilindro de altura ds e raio b_{max} , são ejetados $d\mathcal{N} = C_i((dE/ds)_e)ds/I$ elétrons de forma radial isotrópica; em conseqüência, o número médio de elétrons por unidade de comprimento ds é definido por $\lambda = d\mathcal{N}/ds = C_i(dE/ds)_e/I$. A fração de elétrons n que chega a superfície sob um ângulo $d\varphi$ é dada por:

$$\frac{dn}{d\mathcal{N}} = \frac{d\varphi}{2\pi} \tag{3-40}$$

Pela figura 3.12 tem-se as seguintes expressões:

$$r^2 = x_0^2 - s^2 + y_0^2 \tag{3-41}$$

$$dy \cos \varphi = r d\varphi \tag{3-42}$$

$$\sin \theta dx = ds \tag{3-43}$$

$$\cos \varphi = \frac{d}{r} \tag{3-44}$$

Seja dn/dA , o número médio de elétrons secundários por unidade de área que chegam na superfície; com ajuda da eq. (3-40) tem-se:

$$\frac{dn}{dA} = \frac{dn}{dx dy} = \frac{d\varphi d\mathcal{N}}{2\pi dx dy} \tag{3-45}$$

utilizando as eqs. (3-43) e (3-42) obtém-se:

$$\frac{dn}{dA} = \frac{d\varphi}{2\pi} \frac{dN}{ds} \frac{\sin \theta_p \cos \varphi}{r d\varphi} \quad (3-46)$$

substituindo as eqs. (3-41), (3-44), a definição de λ e $d = s \cot \theta_p$ na eq. (3-46) obtém-se o número de elétrons, por unidade de área, que chegam a superfície.

$$\phi_E = \frac{dn}{dA} = \frac{\lambda}{2\pi} \frac{x_0 \sin \theta_p \cos \theta_p}{x_0^2 - s^2 + y_0^2} \quad (3-47)$$

A energia cinética inicial com que o elétron deixa seu átomo, representada por $E(b)$, depende do valor do parâmetro de impacto. Em seu afastamento radial considera-se que ele sofra perda de energia com taxa constante $S_{\text{elétron}}$; logo, a sua energia final dependerá da distância r por ele percorrida. Ao chegar na posição (x_0, y_0) da superfície, sua energia é menor e vale:

$$E = E(b) - S_{\text{elétron}} r \quad (3-48)$$

Considerando uma densidade uniforme de elétrons entre s e $s + ds$, o número de elétrons com energia entre E e $E + dE$ é igual ao número de elétrons emitidos entre b e $b + db$

$$\lambda(E) dE = \lambda(b) db = cte \frac{C_i (dE/ds)_e}{I} b db \quad (3-49)$$

integrando entre os valores de parâmetro de impacto mínimo e máximo, podemos obter o valor da constante:

$$\frac{C_i S_e}{I} = cte \frac{C_i (dE/ds)_e}{I} \frac{1}{2} (b_{max}^2 - b_{min}^2)$$

Como $b_{min} \ll b_{max}$, tem-se que

$$cte = \frac{2}{b_{max}^2}$$

Portanto a eq. (3-49) se reduz a:

$$\lambda(E) dE = \frac{2C_i (dE/ds)_e}{I b_{max}^2} b db \quad (3-50)$$

Combinando as equações (3-47), (3-50) e (3-39), obtém-se finalmente a expressão:

$$\frac{dN_i}{dA}(x_0, y_0) = \frac{C_i (dE/ds)_e}{\pi b_{max}^2 I} \frac{x_0 \sin \theta \cos \theta}{x_0^2 \cos^2 \theta + y_0^2} \sigma_M \int_{b_{min}}^{b_{max}} b \sigma(E(b)) db \quad (3-51)$$

A densidade superficial molecular σ_M , utilizada na eq. (3-39), pode ter papel mais importante na dessorção iônica do que um mero fator de escala, o valor “inicial” de σ_M pode se alterar indiretamente após a passagem do projétil e antes da colisão com os elétrons secundários. Embora não haja tempo para uma fragmentação molecular antes do impacto por elétrons, o projétil pode deixar a molécula M em um estado eletrônico excitado, alterando sensivelmente a seção de choque de colisão com elétrons secundários. Em particular, σ_M deve depender das coordenadas x_0 e y_0 uma vez que a passagem do projétil excita as moléculas superficiais de modo mais intenso quanto mais próximas elas estão do ponto de impacto. Não se espera, pois, que moléculas ou agregados sejam emitidos do interior de um círculo de raio $\sim b_{max}$; ao contrário, a formação de íons atômicos nesta mesma região deve ser aumentada em virtude da excitação eletrônica intensa e, dependendo da velocidade do projétil, de colisões projétil-núcleo na parte central do traço.

Dada a importância da região próxima ao ponto de impacto no rendimento da dessorção iônica, a função $\sigma_M(x_0, y_0)$ — que depende do poder de freamento nuclear — deve influenciar o rendimento relativo de espécies ionizadas moleculares e atômicas.

Para modelar este efeito, utilizou-se a suposição de que:

– para íons atômicos:

$$\sigma_M^i(x_0, y_0) = \sigma_0^i \left[1 + \mu_i \exp \left(-\frac{x_0^2 + y_0^2}{(\eta_i b_{max})^2} \right) \right] \quad (3-52)$$

– para íons moleculares e agregados:

$$\sigma_M^i(x_0, y_0) = \sigma_0^i \left[1 - \mu_i \exp \left(-\frac{x_0^2 + y_0^2}{(\eta_i b_{max})^2} \right) \right] \quad (3-53)$$

onde η_i e μ_i são constantes da ordem da unidade e que dependem da espécie química, i , dessorvida.

A densidade σ_0^i tem uma interpretação mais imediata para espécies atômicas, que está ligada ao número inicial de átomos por unidade de área da superfície. Para a emissão de moléculas e agregados, existe a dúvida deles serem pré-formados ou de se formaram após o impacto; em ambos os casos a questão é qual é a sua distribuição de abundâncias. A solução deste problema foge do escopo deste trabalho, embora o modelo proposto possa trazer alguma

informação à luz dos resultados experimentais. No apêndice C é fornecida informação sobre algumas propriedades de agregados.

Finalmente, o presente modelo prevê também o rendimento de elétrons secundários (definido como o número destes elétrons que escapam do sólido por íon incidente). Este valor pode ser comparado com o previsto por modelos mais elaborados como o da teoria de emissão cinética de elétrons [47–50]:

$$\gamma = \Lambda \left(\frac{dE}{ds} \right)_e \quad (3-54)$$

onde Λ é da ordem de $0,1 \text{ \AA}/eV$ e depende apenas do material do alvo. Comparações entre os resultados serão apresentados posteriormente.

3.9 Dinâmica da emissão dos íons

Uma vez obtida a expressão (3-35) do campo elétrico gerado pelo traço, podemos determinar seu efeito no processo de desorção dos íons formados na superfície.

As trajetórias e as velocidades finais dos íons secundários de massa m podem ser determinadas resolvendo a equação de movimento (eq. 3-55) com a ajuda do Algoritmo de Verlet [51]. Ver apêndice A.1 para os detalhes.

$$q\vec{E}(x, y, z, t) = m \frac{d^2 \vec{\chi}(x, y, z, t)}{dt^2} \quad (3-55)$$

onde $\chi(x, y, z, t)$ é a posição do íon secundário no instante t .

Uma vez que a velocidade final dos íons é atingida em um tempo típico de alguns ps , as trajetórias dos íons tornam-se retilíneas. Elas serão eventualmente modificadas por efeitos dos campos externos ao alvo, no caso da utilização de espectrômetros de massa.

Deve ficar claro o caráter estatístico do modelo SEID: um grande número de projéteis gera traços com densidades médias de carga dependentes do tempo; fluxos médios de elétrons secundários são calculados, permitindo determinar densidades superficiais médias de íons e rendimentos de desorção iônica; finalmente, trajetórias de íons secundários são determinadas a partir

de campos eletrostáticos médios em todo o espaço.

No capítulo seguinte as expressões desenvolvidas são utilizadas para obter previsões do modelo SEID.