APÊNDICE B: RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD

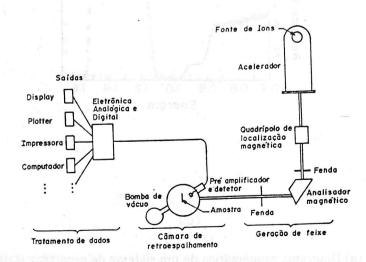
B1 INTRODUÇÃO

Neste item apresentaremos os conceitos básicos e aplicações da técnica de análise por retroespalhamento de íons (Rutherford Backscattering Spectroscopy – RBS). Nosso objetivo é fazer um resumo da teoria desenvolvida na referência 5.

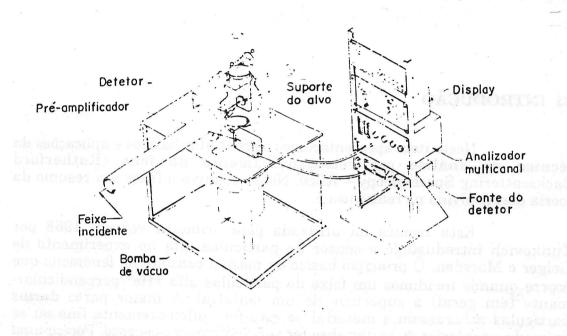
Esta técnica foi utilizada pela primeira vez em 1968 por Tunkevich introduzindo o sensor de partículas alfa no experimento de Geiger e Marsden. O princípio básico da mesma consiste no fenômeno que ocorre quando incidimos um feixe de partículas alfa ⁴He⁺ perpendicularmente (em geral) à superfície de um material. A maior parte destas partículas atravessam o material se este for suficientemente fino ou se acomoda no interior do material se for suficientemente espesso. Porém uma pequena e quase desprezível parte destas partículas chocam-se com o núcleo dos átomos que compõem o material analisado e voltam em diferentes ângulos.

Um detetor com a capacidade de recolher estas partículas e emitir sinal elétrico proporcional a energia do íon, permite gerarmos um espectro de contagem destes íons realizadas em faixas de energia, que terão uma correspondência linear com o que denominaremos de número de canal.

Na figura B.1a temos um diagrama esquemático de um sistema típico de RBS. A figura B.1b mostra um layout deste mesmo sistema. A figura B.1c mostra um espectro de RBS típico.



(a)



12 - SI NI 2.0MeV

10 - NizSi

0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 1.6

Energia

Figura B.1 (a) Diagrama esquemático de um sistema de espectrometria de retroespalhamento típico usado atualmente. (b) Layout da câmara do alvo e do sistema eletrônico de retroespalhamento. (c) Espectro típico de RBS de 2,0MeV ⁴He⁺. (Fonte: Chu et al.⁵)

(c)

B1.1 Processo Físico Básico

A técnica de RBS está basicamente baseada em três fenômenos físicos e um estatístico conforme descrição que faremos a seguir, que serão tratados com detalhes em sub-itens posteriores.

a) Fator Cinemático

A energia incidente do íon $^4\mathrm{He^+}$ adotada no experimento referente à figura B.1c tem valor adequado (não é muito alta) de forma que não ocorram reações nucleares e o choque possa ser considerado elástico. Nestas condições, o íon incidente durante o choque transfere parte de sua energia para o átomo com o qual se choca, e a parte restante da energia com a qual permanece, corresponderá a um fator K de energia incidente (0<K<1), que denominamos de fator cinemático. Este fator será essencialmente dependente do átomo com qual se choca e será maior quanto maior o peso atômico deste. A energia transferida é função da direção do íon retroespalhado de forma que o fator cinemático é bastante influenciado pelo ângulo θ referente ao posicionamento do detetor em relação ao feixe incidente.

b) Diferencial da Seção de Choque

A seção de choque (Γ) expressa a possibilidade de ocorrer um choque entre o íon incidente e o átomo da amostra, e seu valor será mais alto quanto maior o tamanho do átomo, e conseqüentemente implicará num número maior de íons recolhidos pelo detetor que se chocaram com os átomos da amostra. Porém o detetor capta apenas a parte dos íons retroespalhados, contidos no ângulo sólido Ω . Desta forma o valor que nos interessará é o diferencial de Γ , ou seja, $d\Gamma/d\Omega$.

c) Seção Transversal de Freamento

Os íons incidentes que não se chocam (quase totalidade) com os átomos da superfície do material analisado, penetram interagindo com os elétrons, e conseqüentemente perdem energia, correspondendo a uma redução da velocidade. Desta forma os íons que se chocam com átomos internos voltam com menor energia, sendo contabilizados em outro canal, correspondente a uma faixa de energia com valores menores. A seção transversal de freamento será expressa por ε (onde $[\varepsilon]$ representa um valor médio). A perda de energia dependerá da distância percorrida, densidade dos átomos e dos ângulos de incidência e de retroespalhamento.

d) Flutuações EstatÍsticas

Aos fenômenos físicos estão associadas flutuações estatísticas que serão discutidas adiante, mas que influenciarão significativamente na forma do espectro, principalmente quando os filmes analisados forem muito finos.

B1.2 Aplicações Correntes

A técnica de RBS pode ser utilizada com as seguintes finalidades:

a) Identificação de Impurezas na Superfície

O exemplo da figura B.2 mostra um espectro obtido da análise de uma lâmina de silício contaminada na superfície com cobre, prata e ouro. A área sobre o pico de cada impureza é proporcional ao número de átomos da mesma.

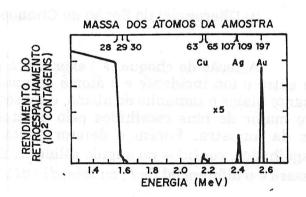


Figura B.2 Espectro de energia esquemático do retroespalhamento do ⁴He⁺ do substrato de silício com cerca 10¹⁵ átomos/cm² de Cu, Ag e Au (equivalente a uma monocamada). Projétil: ⁴He⁺ com 2,8 MeV de energia incidente; ângulo de retroespalhamento da partícula detetada: 170°. Ângulo sólido de deteção: 4msr. Dose total: 10µC. Energia por canal: 5 KeV. Resolução: 12.5 KeV (FWHM). (FONTE: Chu et al.⁵)

b) Determinação da Estequiometria de um Composto

Com a técnica de RBS podemos determinar a estequiometria de um composto conforme o espectro que pode ser visualizado na figura B.3 correspondente ao filme de SiO₂ sobre um substrato de silício.

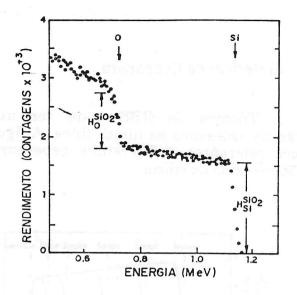


Figura B.3 Espectro de íons ${}^4\text{He}^+$ com 2MeV retroespalhados incidentes numa amostra de SiO₂. Dados: $\theta=170^\circ$, $\Omega=4,11\text{msr}$, $Q=10\mu\text{C}=6,25 \times 10^{13}$ íons e $\varepsilon=5,4$ KeV. (Fonte: Chu et al.⁵)

c) Distribuição de Dopantes

O exemplo da figura B.4 mostra o espectro de RBS de uma amostra de silício dopada com arsênio.

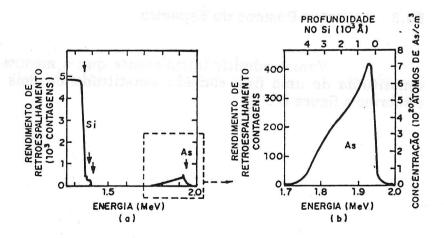


Figura B.4 Espectro esquemático de energia de íons ⁴He⁺ com 2.4 MeV retroespalhados.

(a) Substrato de silício com As. (b) Onde o sinal de As é separado e ampliado.

O eixo de energia (na parte superior) é convertido em profundidade. O eixo de contagens (no lado direito) é convertido em concentração volumétrica de átomos. (Fonte: Chu et al.⁵)

d) Medida de Espessura

A Técnica de RBS pode ser utilizada ainda para a determinação da espessura de filmes finos. A figura B.5 mostra espectros esquemáticos referentes a diferentes espessuras de um filme de Ta depositado sobre óxido de silício.

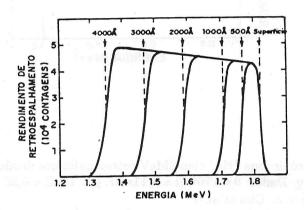


Figura B.5 Cinco espectros superpostos referente a cinco amostras com espessuras diferentes de Ta depositados sobre SiO₂. (Fonte: Chu et al.⁵)

Todos os conceitos analíticos para a realização das análises descritas serão desenvolvidas nos itens posteriores.

B1.3 Aspectos Básicos do Espectro

Vamos admitir inicialmente que a mostra a ser analisada é constituída de uma fina camada constituída de dois elementos M e m conforme a figura B.6.

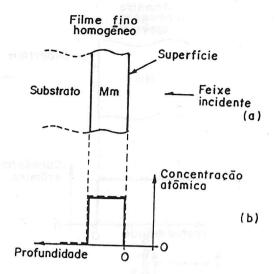


Figura B.6 (a) Composto binário com um elemento M pesado e outro elemento m leve. (b) Gráfico que indica as concentrações idênticas de M e m. (Fonte: Chu et al.5)

Admitindo-se que os átomos do substrato apresentam fatores cinemáticos bastante baixos (Elemento com pequeno n^2 atômico, ex: Carbono) e que o elemento m apresenta fator cinemático relativamente menor que o elemento M, teremos o espectro da figura B.7.

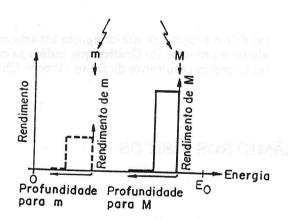


Figura B.7 Espectro resultante do filme fino homogêneo composto da figura B.6. (Fonte: Chu et al.⁵)
Obs. O espectro acima não incorpora entre outros os fatores estatísticos.

No caso de estarmos analisando um composto dos elementos M e m, suficientemente espesso, teremos um encavalamento dos espectros conforme mostrado na figura B.8.

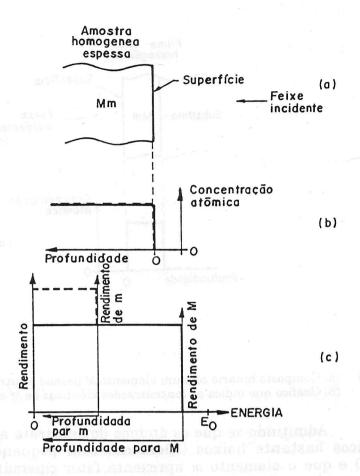


Figura B.8 (a) Filme espesso de um composto binário com um elemento M pesado e outro elemento m leve. (b) Gráfico que indica as concentrações idênticas de M e m. (c) Espectro resultante do filme. (FONTE: Chu et al.⁵)

B2 PARÂMETROS FÍSICOS

B2.1 Fator Cinemático K

Quando uma partícula de massa M_I , movendo-se com velocidade constante, choca-se elasticamente com uma partícula estacionária M_2 , transfere parte de sua energia para a partícula estacionária. Na análise por RBS, a massa M_I é constituída de partícula α e a massa M_2 do átomo analisado. Para que a colisão possa ser considerada elástica devem ser obedecidas as seguintes condições:

a) A energia E_0 da partícula incidente tem que ser bem maior que a energia de ligação dos átomos que constituem o alvo analisado.

Ligações químicas apresentam energia da ordem de 10eV, e E_0 é muito maior.

b) Não devem ocorrer reações ou ressonâncias nucleares. Esta condição impõe um limite superior de energia para a partícula incidente que no caso He+ é da ordem de 2MeV a 3MeV, dependendo do alvo analisado.

Desta forma aplicando-se o princípio da conservação da energia e da quantidade de movimento ao choque esquematizado na figura B.9. Obtemos a seguinte expressão para *K*:

$$K_{M2} = \left\{ \frac{\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 sen^2 \theta\right]^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{M_1}{M_2}\right) cos \theta}{1 + \left(\frac{M_1}{M_2}\right)} \right\}^2$$
(B.1)

Figura B.9 Representação esquemática de uma colisão elástica entre o projétil de massa M1 velocidade v0 e energia E0 e massa do alvo M2 o qual está inicialmente em repouso. Após o choque as massas do projétil e do alvo tem velocidades e energias v1, E1 e v2, E2 respectivamente. (Fonte: Chu et al.⁵)

Tomando-se como referencial o centro de massa, a expressão pode ser reescrita da seguinte forma:

$$K = 1 - \left[\frac{2M_1 M_2}{(M_1 + M_2)} \right]^2 (1 - \cos \theta_c)$$
 (B.2)

O comportamento de K em função de θ e da relação M_2/M_1 é mostrada na figura B.10.

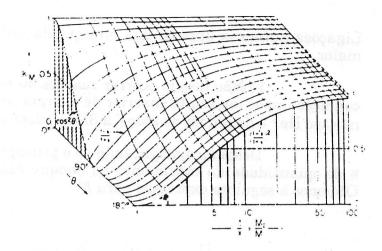


Figura B.10 O fator cinemático K da equação B.1 plotada em função do ângulo do retroespalhamento θ e da relação $1/x = M_2/M_1$. (Fonte: Chu et al.⁵)

B2.2 Seção Transversal de Choque

Consideremos o layout do experimento da figura B.11.

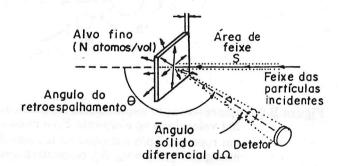


Figura B.11 Layout simplificado do equipamento de retroespalhamento para ilustrar a seção transversal de choque diferencial. Somente as partículas primárias que são retroespalhadas dentro do ângulo sólido d Ω serão captadas pelo detetor. (Fonte: Chu et al.5)

Q é o número total de partículas que incidem no alvo e dQ é o número de partículas retroespalhadas recolhidas por parte do detetor que gera um ângulo sólido $d\Omega$.

O termo $d\Gamma/d\Omega$, que denominamos de diferencial de seção transversal de choque expressa a probabilidade de ocorrer um choque com um átomo que resulta no retroespalhamento de uma partícula com o ângulo θ . Desta forma temos:

$$\frac{d\Gamma}{d\Omega} = \frac{1}{Nt} \left[\frac{\left(\frac{dQ}{d\Omega}\right)}{Q} \right]$$
 (B.3)

onde:

AND THE PROPERTY OF THE PROPER

N – densidade de átomos por unidade de volume

t – espessura do filme analisado

A expressão (B.3) assume que a espessura t é pequena, que a perda de energia das partículas que se chocam no interior do filme é pequena, que $d\Omega$ é pequeno e Q grande de forma que θ e dQ/Q são bem definidos.

Define-se diferencial da seção transversal de choque médio (Γ), dada pela expressão:

$$\Gamma = \left(\frac{1}{\Omega}\right) \int_{\Omega} \left(\frac{d\Gamma}{d\Omega}\right) d\Omega \tag{B.4}$$

quando Ω , o ângulo sólido gerado pelo detetor, é pequeno

$$\Gamma \to \left(\frac{d\Gamma}{d\Omega}\right)$$
 (B.5)

Portanto o número total de partículas (A) que serão capturadas pelo detetor será dado por:

$$A = \Gamma.\Omega.Q.N.t \tag{B.6}$$

O diferencial da seção transversal de choque é dado pela seguinte expressão:

$$\frac{d\Gamma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E}\right)^2 \frac{4}{sen^4 \theta} \frac{\left\{\left[1 - \left(\left(\frac{M_1}{M_2}\right) sen\theta\right)^2\right]^{1/2} + cos\theta\right\}^2}{\left[1 - \left(\left(\frac{M_1}{M_2}\right) sen\theta\right)^2\right]^{1/2}}$$

$$\left[1 - \left(\left(\frac{M_1}{M_2}\right) sen\theta\right)^2\right]^{1/2}$$
(B.7)

e o comportamento de $d\Gamma/d\Omega$ está mostrado na figura B.12.

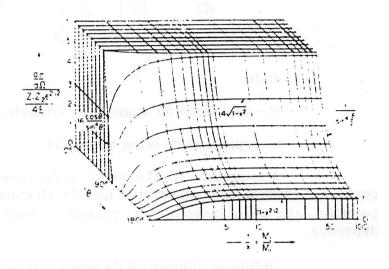


Figura B.12 A dependência da seção transversal de choque diferencial de Rutherford dada pela equação m em função do ângulo de retroespalhamento Ω e a relação $1/x = M_2/M_1$. (Fonte: Chu et al.5)

B2.3 Seção Transversal de Freamento

Quando um feixe de partículas incidem num alvo, a possibilidade de ocorrer um choque é altamente improvável, de forma que as partículas penetram no material e interagem com os elétrons ou ainda com núcleo dos átomos (neste último caso ocorrendo apenas pequenos desvios), ocasionando uma perda de energia. Conforme esquematizado na figura B.13.

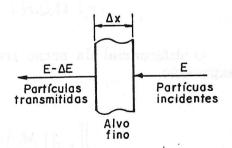


Figura B.13 Esquema da experiência de transmissão para medir o fator de perda $\Delta E/\Delta x$. (Fonte: Chu et al.⁵)

Define-se o termo perda de energia específica dE/dx da seguinte forma:

$$\frac{dE}{dx}(E) = \lim \frac{\Delta E}{\Delta x} \qquad \Delta x \to 0$$
 (B.8)

e portanto:

))

ドアア

)

F F F

] } }

)1

•

Di Di

)*

)

$$E(x) = E_0 - \int_0^x \left[\frac{dE}{dx}(E) \right] dx$$
 (B.9)

Nota-se que dE/dx é uma função da energia. Na prática tomam-se algumas aproximações, e uma primeira delas é considerar no trecho Δx a energia constante e igual ao valor incidente E_0 . Esta aproximação é chamada de aproximação da energia de superfície.

Outra aproximação chamada de energia média é considerar a energia constante e igual ao valor $\overline{E} = \frac{1}{2}(E + E_0)$.

O fator de perda de energia dE/dx representa a perda de energia média da partícula incidente resultante do efeito dos Ndx átomos contidos numa unidade de área. Define-se seção transversal de freamento ε como sendo o fator de perda de energia ocasionado por um átomo e é expresso por:

$$\varepsilon = \left(\frac{1}{N}\right)\left(\frac{dE}{dx}\right) \tag{B.10}$$

O termo ε dependerá portanto de fatores como energia da partícula incidente e principalmente do número atômico do átomo presente no alvo, conforme mostrado pela figura B.14.

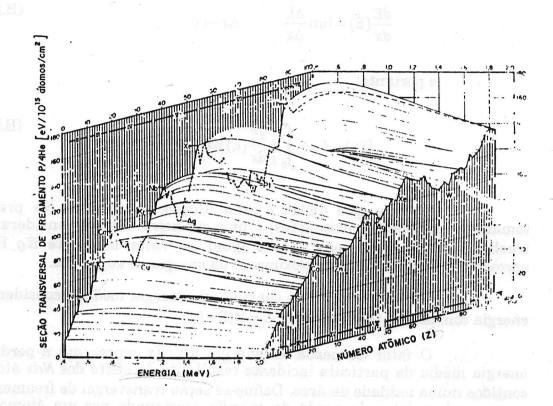


Figura B.14 Seções transversais de freamento para $^4\mathrm{He^+}$ em todos elementos e para energia variando de 0,4 a 2,0 MeV. (Fonte: Chu et al. 5)

Quando o alvo é constituído de um composto contendo dois ou mais tipos de átomo, podemos considerar que as interações da partícula incidente com cada tipo de átomo do alvo são independentes. Desta forma se o alvo é constituído dos átomos A e B respectivamente com os índices m e n (m+n=1), teremos que a seção transversal de freamento resultante será expressa por:

$$\varepsilon^{A_m B_n} = m \varepsilon^A + n \varepsilon^B \tag{B.11}$$

Como na formação do composto a densidade total é alterada, temos que:

$$\frac{dE^{A_m B_n}}{dx} = N^{A_m B_n} \varepsilon^{A_m B_n}$$
(B.12)

B2.4 Desvio de Energia

Ao experimento de RBS estão associadas diversas flutuações estatísticas de energia. A primeira delas refere-se a energia das partículas incidentes. Quando estas partículas penetram no material, a perda de energia descrita no item B2.3 também é um outro fenômeno aleatório, ou seja, uma partícula incidente poderá interagir mais ou menos com os átomos do alvo, de forma a provocar uma perda maior ou menor de energia.

Desta forma, a perda de energia numa espessura Δx , não será constante provocando uma distribuição estatística do valor correspondente a esta perda de energia. A variância desta distribuição $(d\Delta E)^2$, que denominaremos de ΩB^2 é dada por:

$$\Omega_B^2 = 4\pi (Z_1 e^2)^2 N Z_2 t \tag{B.13}$$

uma forma simplificada é:

$$\Omega_B^2 = s^2 t \tag{B.14}$$

onde:

$$s^2 = 4\pi (Z_1 e^2)^2 N Z_2$$
 (B.15)

O comportamento de ΩB^2 para um filme de 100nm em função do número atômico do átomo do alvo e de sua respectiva densidade, é mostrado na figura B.15.

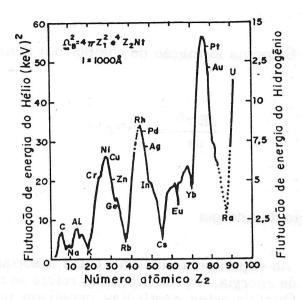


Figura B.15 O valor da variância $\Omega_B^2 = 4\pi Z_1^2$ e 4Z_2NT para t=1000Å para a flutuação de energia de acordo com o modelo clássico de Bohr para perda de energia em função do número atômico do átomo do alvo. (Fonte: Chu et al.⁵)

Aqui também é válido o princípio de aditividade linear para Ω . Portanto para um alvo constituído de um composto dos átomos A e C respectivamente com os índices m e n (m+n=1). Portanto:

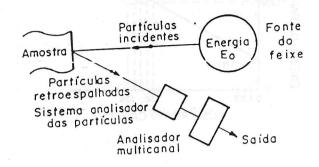
$$\frac{\left(\Omega_B^{AmCn}\right)^2}{N^{A_mC_n}t} = m\frac{\left(\Omega_B^A\right)^2}{N_A t} + n\frac{\left(\Omega_B^C\right)^2}{N_C t}$$
(B.16)

B3 CONCEITOS DA ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD

B3.1 Considerações

Como vimos, quando um feixe de partículas incide na amostra a ser analisada, uma pequena parte choca-se com átomos da mesma e são retroespalhados, uma parte ainda menor é recolhida pelo detetor. O íon retroespalhado incidindo no detetor com energia E_1 , gera uma tensão proporcional a esta energia, que é amplificada e convertida para uma combinação digital (binária), figura B.16a.

O espectro normalmente obtido é composto por contagens de partículas que incidiram no detetor contendo energia dentro de determinados intervalos que denominaremos de canal, conforme figura B.16b



222222222

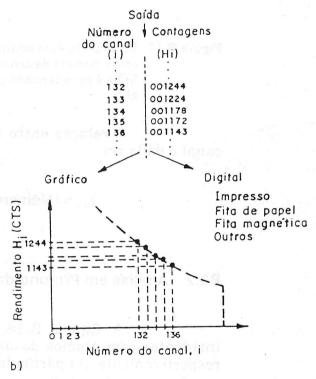


Figura B.16 a) Layout conceitual de um sistema de espectrometria de retroespalhamento.
b) Conteúdo básico de um espectro e alguns métodos de registro. Números ordinais que indicam cada canal e respectiva contagem e vários registros num espectro. (FONTE: Chu et al.⁵)

Conclui-se a partir da figura B.16b, que o detetor recolheu 1224 partículas com energias contidas num intervalo bem definido correspondente ao canal de nº 132.

O relacionamento entre a energia central de um canal e o número deste canal tem comportamento linear, conforme mostrado na figura B.17 Portanto as partículas contabilizadas no canal 132, foram aquelas que incidiram no detetor com a energia $E_{1,132} \pm \epsilon/2$.

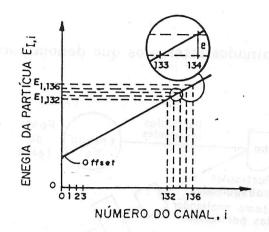


Figura B.17 Idealmente num analisador a energia E₁ de uma partícula detetada é linear com o número de canal no qual se registrou sua contagem. A inclinação da linha é caracterizada pelo intervalo de energia ε de um canal. (Fonte: Chu et al.⁵)

A relação entre a energia central e o número referente a um canal é dada por:

$$E_{1,i} = (\text{Número do canal})\mathcal{E} + E_{\text{offset}}$$
 (B.17)

B3.2 Análise em Profundidade de uma Amostra com um Elemento

A figura B.18, esquematiza os choques das partículas incidentes com átomos da amostra na superfície e numa profundidade x respectivamente. As partículas incidem com uma energia E_0 , numa direção que forma um ângulo θ_1 com a normal da superfície.

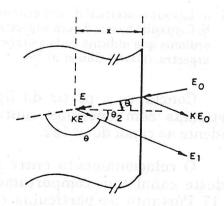


Figura B.18 Símbolos usados na descrição de um evento de retroespalhamento, na amostra constituída de um elemento "monoisótopo". O feixe incidente, a direção do detetor e a normal de amostra pertencem a um mesmo plano. (FONTE: Chu et al.⁵)

As partículas que chocam-se com átomos da superfície voltam com a energia KE_0 formando um ângulo θ_2 com a normal (aquelas recolhidas pelo detetor). A partícula que se choca com o átomo localizado numa profundidade x, terá a energia E antes do choque e KE logo após ao choque, e a energia de saída será E_1 .

O comportamento de dE/dx ou $(dE/dx)^{-1}$ está mostrado na figura B.19.

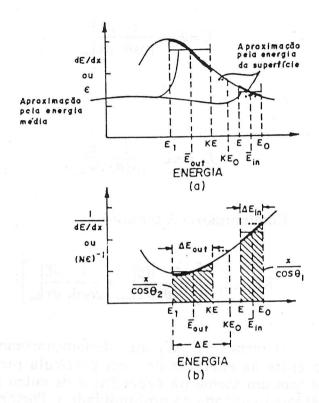


Figura B.19 Representação gráfica de perda de energia de partículas ao longo de seus caminhos de entrada e saída através de uma amostra constituída de um elemento monoisótopo. (a) Forma funcional de dE/dx versus E. (b) Forma funcional de (dE/dx)-1 versus E. (FONTE: Chu et al.5)

Desta forma teremos as seguintes expressões:

$$\frac{x}{\cos\theta_1} = -\int_{E_0}^{E} \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx}\right)}$$
 (B.18)

$$\frac{x}{\cos \theta_2} = -\int_{KE}^{E_1} \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx}\right)}$$
 (B.19)

Admitindo-se que dE/dx assuma valores constantes durante os percursos de entrada e de saída, obtém-se:

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \bigg|_{cut}$$
 (B.20)

e:

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \bigg|_{\text{sai}}$$
 (B.21)

Eliminando-se E teremos:

$$KE_0 - E_1 = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{cut} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{sai} \right] x$$
 (B.22)

O termo KE_0E_1 que denominaremos por ΔE representa a diferença entre as energias de uma partícula recolhida pelo detetor que chocou-se com um átomo na superfície e de outra partícula, que chocou-se com um átomo localizado na profundidade x. Portanto podemos reescrever a expressão (B.22) da seguinte forma:

$$\Delta E = KE_0 - E_1 = [S]x \tag{B.23}$$

onde [S] é o fator de perda de energia

$$[S] = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{ent} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{sai} \right]$$
 (B.24)

ou ainda:

$$\Delta E = [\varepsilon] N x \tag{B.25}$$

onde $[\varepsilon]$ fator de seção transversal de freamento e portanto:

$$[\varepsilon] = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \varepsilon_{cnt} + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon_{sat} \right]$$
 (B.26)

No caso de adotarmos a aproximação da energia de superfície teremos:

$$[s_0] = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0} \right]$$
 (B.27)

$$\left[\varepsilon_{0}\right] = \left[\frac{K}{\cos\theta_{1}}\varepsilon(E_{0}) + \frac{1}{\cos\theta_{2}}\varepsilon(KE_{0})\right]$$
(B.28)

Por outro lado se adotarmos a aproximação de energia média teremos:

$$\left[\overline{s}\right] = \left[\frac{K}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx}\Big|_{E_{av}} + \frac{1}{\cos\theta_2} \frac{dE}{dx}\Big|_{E_{av}}\right] \tag{B.29}$$

e:

STATION OF STATE OF S

150

部部

$$[\overline{\varepsilon}] = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \varepsilon (\overline{E}_{ent}) + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon (\overline{E}_{sn}) \right]$$
(B.30)

onde:

$$\overline{E}_{ent} = \frac{1}{2} (E + E_0) \tag{B.31}$$

e:

$$\overline{E}_{sa} = \frac{1}{2} \left(E_1 + KE \right) \tag{B.32}$$

B3.3 Energia (E) Antes do Choque

Na análise de RBS torna-se importante o cálculo da energia E da partícula incidente logo antes do choque, para o cálculo da seção transversal de choque.

Uma primeira, solução de forma analítica, pode ser obtida a partir da relação:

$$\frac{\left(E_{0}-E\right)}{KE-E_{1}} = \frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{E_{mi}}}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{E_{mi}}} \beta^{-1} = \frac{\varepsilon(\overline{E}_{ent})}{\varepsilon(\overline{E}_{sai})} \beta^{-1}$$
(B.33)

onde:

$$\beta = \cos\theta_1 / \cos\theta_2 \tag{B.34}$$

e do desenvolvimento em série de Taylor de ε , que resulta em:

$$\varepsilon(E_{ent}) = \varepsilon(E_0) - \frac{1}{2}(E_0 - E)\varepsilon'(E_0) + \dots$$
(B.35)

e:

$$\varepsilon(\overline{E}_{sai}) = \varepsilon(E_1) + \frac{1}{2}(KE - E_1)\varepsilon'(E_1) + \dots$$
(B.36)

Substituindo-se as equações (B.35) e (B.36) na equação (B.28), obtém-se:

$$aE^2 + bE + c = 0$$
 (B.37)

onde

$$a = \frac{1}{2} K \left[\varepsilon'(E_0) \beta^{-1} + \varepsilon'(E_1) \right]$$
 (B.38)

$$b = \left[K \varepsilon(E_0) \beta^{-1} + \varepsilon(E_1) \right] - \frac{1}{2} \left(K E_0 + E_1 \right) \left[\varepsilon'(E_1) + \varepsilon'(E_0) \beta^{-1} \right]$$
(B.39)

$$c = \frac{1}{2}E_0 + E_1[\varepsilon'(E_0)\beta^{-1} + \varepsilon'(E_1)] - E_0\varepsilon(\bar{E}_1) - E_1\varepsilon(E_0)\beta^{-1}$$
(B.40)

Outra solução, agora numérica, é calcular a energia E para cada Δx e utilizar este novo valor para o cálculo de ε conforme esquematizado na figura B.20. Desta forma , E será expresso por:

$$(n+1)E = nE - \frac{dE}{dx}\Big|_{nE} \left(\frac{\Delta x}{\cos \theta_1}\right)$$
 (B.41)

e para a saída de partículas teremos:

STATES ST

$$nE_1 = \left[\left(\dots \left[\left(\left[\left(KnE - \frac{\Delta x}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{K_1 E} \right) - \frac{\Delta x}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{(E)} \right) - \frac{\Delta x}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{((E))} \right) - \frac{\Delta x}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{((E))} \right] - \dots \right] \right]$$
 (B.42)

Figura B.20 Conceitos e símbolos usados num método numérico para cálculo de energia E antes do choque na profundidade x e a correspondente energia detetada E₁ no detetor. (FONTE: Chu et al.⁵)

B3.4 Altura do Espectro para Amostra de um Elemento

A contagem de partículas recolhidas pelo detetor referente a um canal *i*, que definirá a altura do espectro neste canal, dependerá essencialmente dos seguintes fatores:

— Número de átomos que serão abrangidos pelo feixe de partículas contidos no intervalo τ_i referente ao canal j. Este fator é expresso por:

$$N\tau_i / \cos\theta_1$$
 (B.43)

onde N é a densidade volumétrica de átomos e $\tau_i/\cos\theta_1$ representa a distância percorrida pelo feixe no intervalo τ_i .

 Probabilidade de ocorrer o choque com a volta da partícula na direção do detetor, que depende da energia da partícula, será expressa por:

$$\Gamma(Ei)$$
 (B.44)

 – Ângulo sólido gerado pelo ponto da incidência do feixe e a área do detetor e expressa por:

$$\Omega$$
 (B.45)

-Número total de partículas incidentes do feixe expresso por:

$$Q$$
 (B.46)

Desta forma a altura H que será expressa por:

$$H_i = \Gamma(E_i)\Omega Q N \tau_i / \cos \theta_1 \tag{B.47}$$

Na figura B.21 temos esquematizado o espectro para uma amostra espessa com um único elemento. A altura do espectro relativo à região superficial é dada por:

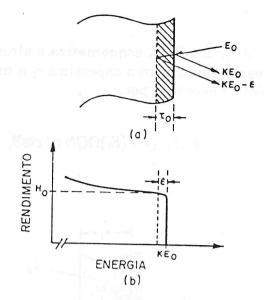


Figura B.21 (a) Esquema do processo de retroespalhamento na região superficial de uma amostra constituída de um elemento monoisótopo. (b) Espectro resultante. (FONTE: Chu et al.⁵)

$$H_{o} = \Gamma(E_{o})\Omega Q N \tau_{o} / \cos \theta_{1}$$
 (B.48)

como:

$$\varepsilon = [\varepsilon_0] N \tau_0 \tag{B.49}$$

onde:

 ε – intervalo de energia correspondente a cada canal $[\varepsilon_o]$ – seção transversal de freamento junto a superfície τ_o – espessura da região referente ao topo da amostra.

Teremos:

$$H_{0} = \Gamma(E_{0})\Omega Q \varepsilon / [E_{0}] \cos \theta_{1}$$
 (B.50)

A figura B.22, esquematiza a altura do espectro referente a um canal j correspondente a uma espessura τ_i a uma profundidade x_i . A altura correspondente é expressa por:

$$H(E_{1,i}) = \Gamma(E_1)\Omega QN\tau / \cos\theta_1 \tag{B.51}$$

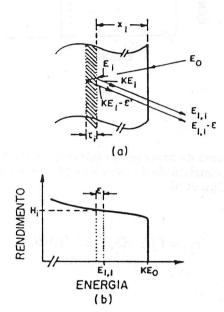


Figura B.22 Esquema e nomenclatura para (a) o processo de retroespalhamento na profundidade x_i dentro de uma amostra monoisótopa na linguagem de função discreta. (b) Espectro resultante. (FONTE: Chu et al.⁵)

Como:

$$\mathcal{E}' = \left[\varepsilon(E_i)\right] N \tau_i \tag{B.52}$$

Teremos:

$$H(E_{1,i}) = \Gamma(E_i)\Omega Q\left(\frac{\mathcal{E}'}{\left[\varepsilon(E_i)\right]\cos\theta_1}\right)$$
(B.53)

Pode-se demonstrar que:

$$\frac{\mathcal{E}'}{\mathcal{E}} = \varepsilon (KE_1) / \varepsilon (E_{1,i})$$
 (B.54)

Portanto, a expressão (B.53) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$H(E_{1,i}) = \Gamma(E_i)\Omega Q \frac{\mathcal{E}}{\left[\varepsilon(E_i)\right]\cos\theta_1} \frac{\varepsilon(KE_1)}{\varepsilon(E_{1,i})}$$
(B.55)

B3.5 Considerações do Fator da Seção Transversal de Freamento para uma Amostra com mais de um Elemento

Supondo uma amostra com dois elementos, conforme diagrama da figura B.23, o fator da seção transversal de freamento equivalente a expressão (B.26) para o choque com cada elemento será expresso por:

$$[\varepsilon]_A^{AB} = \frac{K_A}{\cos \theta_1} \varepsilon_{out}^{AB} + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon_{su,A}^{AB}$$
(B.56)

$$[\varepsilon]_{B}^{AB} = \frac{K_{B}}{\cos\theta_{1}} \varepsilon_{cnt}^{AB} + \frac{1}{\cos\theta_{2}} \varepsilon_{sai,B}^{AB}$$
(B.57)

consideration mais de secondo amoistra com mais de

$$\varepsilon^{AB} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B \tag{B.58}$$

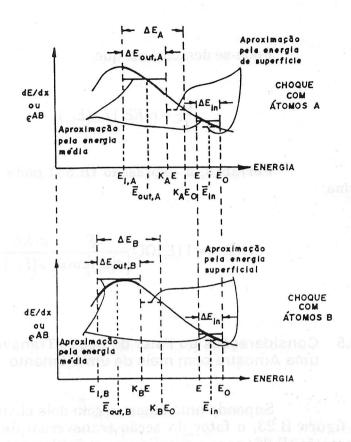


Figura B.23 Representação gráfica da perda de energia de partículas ao longo de seus caminhos de entrada e saída através de uma amostra composta de uma mistura homogênea de dois elementos monoisótopos A e B. (a) Forma funcional de dE/dx versus E para choques com átomos A. (b) Forma funciona (dE/dx)-1 versus E para choques com átomos A. O átomo A é mais pesado que B. (Fonte: Chu et al.5)

B3.6 Considerações da Altura do Espectro para Amostra com mais de um Elemento

Supondo uma amostra espessa com dois elementos, conforme diagrama da figura B.24, a altura para um canal genérico j, correspondente a partículas que se chocaram com átomos de A ou de B e foram recolhidos pelo detetor com a energia $E_{\mathbf{k}}$ será expressa por:

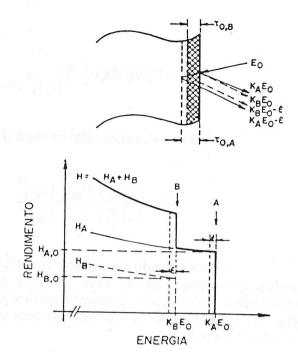


Figura B.24 (a) Esquema do processo de retroespalhamento na superfície de uma amostra composta de uma mistura homogênea de dois elementos monoisótopos A e B.

(b) Espectro resultante. (FONTE: Chu et al.⁵)

$$H_{\cdot}(E_1) = H_{A_{\cdot}}(E_1) + H_{F_1}(E_1)$$
 (B.59)

As alturas correspondentes aos choques com átomos do elemento A ou B na superfície serão expressas por:

$$H_{0A,h} = \Gamma_A(E_0)\Omega Q m N^{AB} (\tau_{A,h} / \cos \theta_1)$$
 (B.60)

$$H_{0B,j_1} = \Gamma_B(E_0)\Omega Q n N^{AB} (\tau_{B,0} / \cos \theta_1)$$
 (B.61)

ou ainda:

$$H_{0A,j_1} = \Gamma_A(E_0)\Omega Qm \left(\frac{\mathcal{E}}{\left[\varepsilon_j \right]_A^{AB} \cos \theta_1} \right)$$
 (B.62)

$$H_{0B,j_1} = \Gamma_B(E_0)\Omega Q n \left(\frac{\mathcal{E}}{[\varepsilon_0]_B^{AB} \cos \theta_1} \right)$$
 (B.63)

A relação estequiométrica será dada por:

$$\frac{n}{m} = \frac{\Gamma_A(E_0)}{\Gamma_B(E_0)} \frac{H_{0B,j_1}}{H_{0A,j_1}} \left[\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0} \right]_A^{AB}$$
(B.64)

Considerando-se agora as alturas do espectro referente a partículas que chocaram-se com átomos de A ou de B, localizadas em profundidades diferentes, porém recolhidas pelo detetor com a mesma energia, ou seja, referentes a um mesmo canal j, conforme diagrama da figura B.25, teremos:

$$H_{Aj}(E_1) = \Gamma_A(E_A)\Omega Q m \frac{\mathcal{E} \quad \varepsilon^{AB}(K_A E_A)}{\left[\varepsilon(E_A)\right]_A^{AB} \cos \theta_1 \varepsilon^{AB}(E_1)}$$
(B.65)

$$H_{B_{l}}(E_{1}) = \Gamma_{R}(E_{B})\Omega Q n \frac{\mathcal{E} \varepsilon^{AB}(K_{R}E_{R})}{\left[\varepsilon(E_{B})\right]_{A}^{AB}\cos\theta_{1}\varepsilon^{AB}(E_{1})}$$
(B.66)

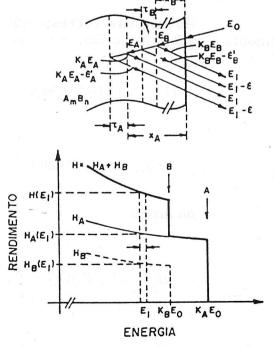


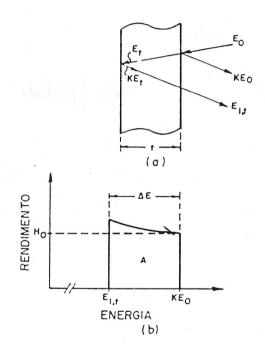
Figura B.25 (a) Esquema do processo de retroespalhamento em alguma profundidade dentro da amostra composta de uma mistura homogênea de dois elementos monoisótopos A e B. (b) Espectro resultante. (FONTE: Chu et al.⁵)

B4 ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO APLICADA A FILMES FINOS

Discutiremos agora as aplicações mais comuns em filmes finos.

B4.1 Espectro de Energia para um Filme Fino com um Elemento (A) sobre um Substrato Constituído de um ou mais Elementos com Peso Atômico menor do Átomo de (A).

Nestas condições o espectro resultante terá a forma indicada na figura B.26.



STATES STATES STATES STATES STATES STATES STATES STATES

Figura B.26 Representação esquemática do processo de retroespalhamento numa amostra filme fino monoisótopa auto sustentada. (b) Espectro resultante. (FONTE: Chu et al.⁵)

A variação de energia ΔE é dada pela expressão:

$$\Delta E = [\overline{\varepsilon}]Nt \tag{B.67}$$

Calculando-se $[\bar{\epsilon}]$ a partir da equação (135) ou (B.30) conhecendo-se a densidade do material A, obteremos a espessura t do filme.

É possível ainda obter o número total de átomos do filme. Inicialmente fazemos a somatória:

$$A = \sum_{i} H_{i} \tag{B.68}$$

Analiticamente A é expresso por:

$$A = (\Omega Q N / \cos \theta_1) \int_0^t \Gamma(E) dx$$
 (B.69)

Posteriormente calculamos Nt pela expressão:

$$Nt = \left[A / \overline{\Gamma}(E)\Omega Q \right] \cos \theta_1 \tag{B.70}$$

onde:

$$\overline{\Gamma}(E) = \frac{1}{t} \int_0^t \Gamma(E) dx$$
 (B.71)

B4.2 Espectro de Energia para Multicamadas

Discutiremos agora os espectros resultantes de uma amostra constituída de um substrato S e dois filmes A e B respectivamente depositados sobre o substrato conforme indica a figura B.27:

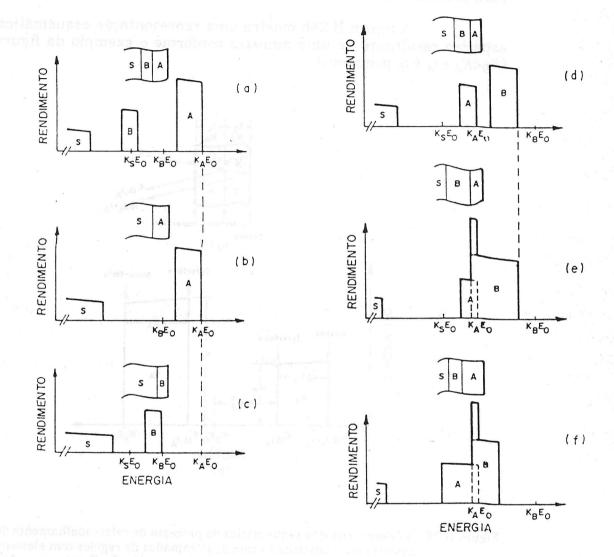


Figura B.27 (a) Representação esquemática do espectro de dupla camada de filmes finos sobre um substrato S. O elemento monoisótopo A é o mais pesado. B é intermediário e S o mais leve. (b) Espectro para amostra sem a camada B. (c) Espectro para amostra sem a camada A. (d) Espectro de dupla camada sobre o substrato S sendo o elemento monoisótopo B o mais pesado, A intermediário e S o mais leve. (e) Espectro correspondente a situação d, porém com a camada B mais espessa. (f) Espectro correspondente a situação d, porém com a camada A mais espessa. (FONTE: Chu et al.⁵)

Admitindo-se que $K_S < K_B < K_A$ e que as espessuras dos filmes A e B são suficientemente pequenas para não ocorrer encavalamento dos respectivos espectros, teremos como espectro resultante aquele mostrado na

figura B.27a. Na figura B.27b e c temos os espectros nesta condição, porém respectivamente sem a camada B e A.

Porém se tivermos $K_S < K_A < K_B$ e as espessuras suficientemente finas, o espectro resultante será idêntico ao da figura B.27d. Nas figuras B.27e e B.27f, temos exemplos em que um dos filmes é espesso suficiente para ocasionar um encavalamento dos espectros.

A figura B.28b mostra uma representação esquemática de um espectro resultante de uma amostra conforme o exemplo da figura B.28a $(K_B < K_A \text{ e } t_A \text{ e } t_B \text{ pequenos})$.

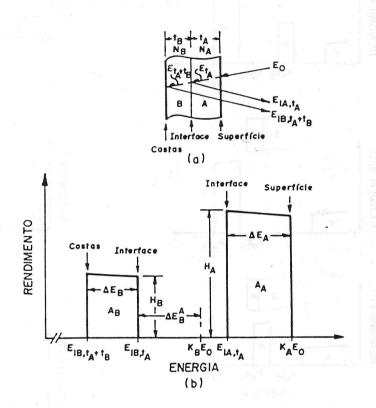


Figura B.28 (a) Representação esquemática do processo de retroespalhamento de uma amostra auto sustentada com duas camadas de regiões com elementos monoisótopos A e B, sendo o elemento A mais pesado. (b) Espectro resultante. (Fonte: Chu et al.⁵)

Neste caso resulta:

$$E_{t_A} = E_0 - (N_A t_A / \cos \theta_1) \varepsilon^A (\overline{E}_{ent})$$
 (B.72)

$$E_{1B,t_A} = K_B E_{t_A} - (N_A t_A / \cos \theta_2) \varepsilon^A (\overline{E}_{sai})$$
 (B.73)

0

~~~~~~~~~~~~~~~

$$\Delta E_B^A = K_B(N_A t_A / \cos \theta_1) \varepsilon^A(\varepsilon_{ent}) + (N_A t_A / \cos \theta_2) \varepsilon^A(\overline{E}_{sai}) = N_A t_A(\overline{E})_B^A$$
 (B.74)

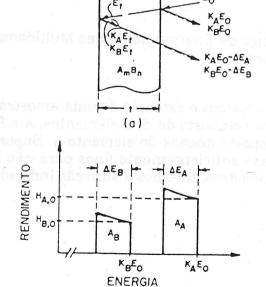
Por sua vez, as alturas  $H_A$  e  $H_B$  do espectro junto à interface entre A e B, são dadas pelas expressões:

$$H_{A} = \Gamma_{A}(E_{tA})\Omega Q \frac{\mathcal{E}}{\left[\varepsilon(E_{tA})\right]_{A}^{A} \cos\theta_{1}} \frac{\varepsilon^{A}(K_{A}E_{tA})}{\varepsilon^{A}(K_{1A,tA})}$$
(B.75)

$$H_{B} = \Gamma_{B}(E_{tA})\Omega Q \frac{\mathcal{E}}{\left[\varepsilon(E_{tA})\right]_{B}^{B} cos\theta_{1}} \frac{\varepsilon^{A}(K_{B}E_{tA})}{\varepsilon^{A}(K_{1B,tA})}$$
(B.76)

### B4.3 Espectro de Energia para Filme Fino Composto por mais de um Elemento

Analisemos agora o exemplo de uma amostra apresentando um filme suficientemente fino constituído de dois elementos, *A* e *B* respectivamente. A representação esquemática do experimento e o espectro resultante estão mostrados na figura B.29.



(b)

Figura B.29 (a) Representação esquemática do processo de retroespalhamento de uma amostra auto sustentada constituída de um filme fino composto. (b) Espectro resultante.(Fonte: Chu et al.5)

As diferenças de energia  $\Delta E_A$  e  $\Delta E_B$  são dadas pelas expressões:

$$\Delta E_A = N^{AB} t. [\varepsilon]_A^{AB} \tag{B.77}$$

$$\Delta E_B = N^{AB} t. [\varepsilon]_B^{AB} \tag{B.78}$$

Os números totais de átomos de A e B, são dados pelas expressões:

$$A_{A} = \left(\Omega Q m N^{AB} / \cos \theta_{1}\right) \int_{0}^{t} \Gamma_{A}(E) dx \tag{B.79}$$

$$A_{s} = \left(\Omega Q n N^{As} / \cos \theta_{1}\right) \int_{0}^{1} \Gamma_{s}(E) dx \tag{B.80}$$

Adotando-se a aproximação de energia de superfície, a relação estequiométrica é dada por:

$$m / n = \frac{\left[A_{A,0} / \Gamma_A(E_0)\right]}{\left[A_{B,0} / \Gamma_B(E_0)\right]}$$
(B.81)

## B4.4 Espectro de Energia de Filmes Multicamadas com mais de um Elemento

Vejamos o exemplo de uma amostra composta de um substrato B, de um filme composto de dois elementos, A e B respectivamente e por fim um filme composto apenas do elemento A. Supondo que os dois filmes junto à superfície são suficientemente finos para não haver o encavalamento dos respectivos espectros, teremos a situação indicada na figura B.30.

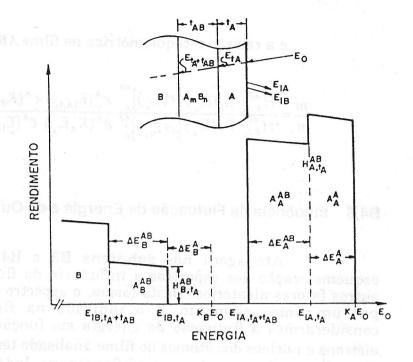


Figura B.30 (a) Representação esquemática do processo de retroespalhamento numa amostra constituída de um filme superficial fino de um elemento monoisótopo pesado A, um substrato de um elemento monoisótopo leve B, e entre os dois uma região composta de  $A_m B_n$ . (b) Espectro resultante. (Fonte: Chu et al.<sup>5</sup>)

Os termos  $\Delta E_A^A$  e  $\Delta E_B^A$  serão expressos da seguinte forma:

$$\Delta E_{\rm B}^{\rm A} = N_{\rm A} t_{\rm A} [\varepsilon]_{\rm B}^{\rm A} \tag{B.82}$$

$$\Delta E_A^A = N_A t_A [\varepsilon]_A^A \tag{B.83}$$

As alturas correspondentes aos elementos A e B no filme AB junto a interface AB/A são dados pelas expressões:

$$H_{A,t_{A}}^{AB} = m\Gamma_{A}(E_{t_{A}})\Omega Q \frac{\mathcal{E}}{\left[\varepsilon(E_{t_{A}})\right]_{A}^{AB}\cos\theta_{1}} \frac{\varepsilon^{A}(K_{A}E_{t_{A}})}{\varepsilon^{A}(E_{1A,t_{A}})}$$
(B.84)

$$H_{B,tA}^{AB} = n\Gamma_{B}(E_{t_{A}})\Omega Q \frac{\mathcal{E}}{\left[\varepsilon(E_{t_{A}})\right]_{B}^{AB}\cos\theta_{1}} \frac{\varepsilon^{A}(K_{B}E_{t_{A}})}{\varepsilon^{A}(E_{1B,t_{A}})}$$
(B.85)

e a relação estequiométrica no filme AB dada por:

$$\frac{m}{n} = \frac{H_{A,t_{A}}^{AB}}{H_{B,t_{A}}^{AB}} \frac{\Gamma_{B}(E_{t_{A}})}{\Gamma_{A}(E_{t_{A}})} \frac{\left[\varepsilon(E_{t_{A}})\right]_{A}^{AB}}{\left[\varepsilon(E_{t_{A}})\right]_{B}^{AB}} \frac{\varepsilon^{A}(E_{1A,t_{A}})}{\varepsilon^{A}(K_{A}E_{t_{A}})} \frac{\varepsilon^{A}(K_{B}E_{t_{A}})}{\varepsilon^{A}(E_{1B,t_{A}})}$$
(B.86)

# B4.5 Influência da Flutuação de Energia e de Outros Fatores Aleatórios

Até agora nos sub-itens B3 e B4 não consideramos na esquematização dos espectros a influência da flutuação da energia e de outros fatores aleatórios. Desta forma, o espectro de um filme, constituído por um único elemento, é o indicado na figura B.31a. Porém se considerarmos a flutuação da energia em função das interações com os elétrons e núcleos dos átomos do filme analisado teremos uma variância  $\Omega_s^2$ . Esta flutuação gera uma modificação no lado esquerdo do espectro introduzindo um comportamento gaussiano com desvio padrão  $\Omega_s$ , conforme a figura B.31b. O espectro é ainda influenciado por fatores aleatórios externos como flutuação da energia incidente, ruído no detetor e flutuação gerada no processamento dos dados, gerando uma variância  $\Omega_r^2$  que agora implica em alteração nos dois lados do espectro conforme a figura B.31c.

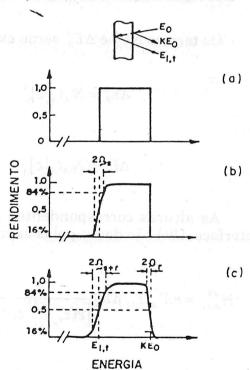


Figura B.31 (a) Espectro de energia ideal desprezando a flutuação da energia e a resolução do sistema. (b) Espectro modificado considerando a flutuação de energia (Ω<sub>S</sub>).
(c) Espectro modificado considerando a flutuação de energia (Ω<sub>S</sub>) e a resolução do sistema (Ω<sub>Γ</sub>). (Fonte: Chu et al.<sup>5</sup>)

A variância  $\Omega_s^2$  é dada por:

$$\Omega_s^2 = K^2 \Omega_{ent}^2 + \Omega_{sai}^2 \tag{B.87}$$

onde, a partir da expressão (B.13):

$$\Omega_{ent}^2 = 4\pi (Z_1 e^2)^2 Z_2 Nt / \cos \theta_1$$
 (B.88)

e

STATISTICS OF THE STATE OF THE STATE STATES STATES

$$\Omega_{\text{sai}}^2 = 4\pi (Z_1 e^2)^2 Z_2 Nt / \cos \theta_2$$
 (B.89)

Por sua vez a variância  $\Omega_{\rm r}^2$  corresponde a:

$$\Omega_r^2 = K^2 \Omega_{frixe}^2 + \Omega_{deter}^2$$
 (B.90)

e finalmente

$$\Omega_{s,r}^2 = \Omega_s^2 + \Omega_r^2 \tag{B.91}$$

Para filmes muito finos outros fatores acarretam uma diminuição na altura do espectro, conforme pode ser visualizado na figura B.32.

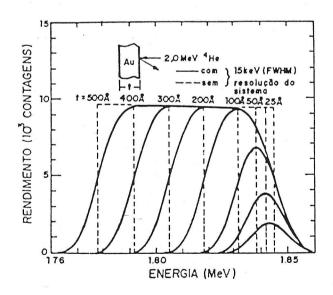


Figura B.32 Espectro de retroespalhamento de 2.0 MeV  $^4$ He $^+$  calculado por computador para filmes finos de Au com espessura variando de 25 a 500Å. As linhas tracejadas correspondem aos espectros ideais. Os cálculos consideraram  $\Omega_r = 6.4~{\rm KeV}$ . (Fonte: Chu et al.5)