

7

Conclusões e perspectivas

No presente trabalho foi desenvolvido um modelo eletrostático para a dessorção iônica (SEID) com o objetivo de estudar microscopicamente a influência do traço nuclear carregado no processo de emissão de íons secundários por um material isolante.

Experiências foram feitas para determinar parâmetros deste modelo e verificar o grau de concordância de suas previsões. O tratamento empregado em SEID é dividido em cinco etapas: i) a transferência da energia do projétil para o sistema eletrônico do material, formando uma região ionizada temporariamente (o infratraço); ii) o transporte dos elétrons formados no infratraço para uma outra região (o ultratraço); iii) formação de íons secundários na intersecção do ultratraço com a superfície; iv) a dessorção iônica propriamente dita dos íons secundários e v) efeito do traço nuclear carregado sobre a dinâmica destes íons fora do sólido (no vácuo).

7.1

Análise crítica das previsões do modelo

A comparação feita no capítulo 6 entre as previsões do modelo SEID e as medidas experimentais revela aspectos positivos e negativos. Se, por um lado, o modelo ainda apresenta deficiências graves — como a descrição das distribuições angulares — ele é capaz de prever com bastante precisão os rendimentos de dessorção dos íons H^+ e H^- e, razoavelmente, suas distribuições de velocidades axiais.

As razões pelas quais o modelo apresenta estes bons resultados são:

1. Os cálculos são baseados na taxa de perda de energia do projétil no regime eletrônico. Este é, de fato, o processo dominante para o sistema

estudado. Os valores do poder de freamento são corretos dentro de 5 a 10%, o que permite determinar com razoável precisão a quantidade de elétrons removidos do traço.

2. A formação do infratraço (positivo) e do ultratraço (negativo) é inquestionável no regime eletrônico. A hipótese de que, em isolantes, estes traços permaneçam carregados por tempos entre 0,1–10 ps possui sólidos argumentos favoráveis relacionados a mobilidade eletrônica. Assinale-se que tempos inferiores a 10 fs teriam sido observados em medidas de desvios de linhas Auger e tempos superiores a 500 ps seriam acessíveis a medidas diretas por equipamentos eletrônicos.
3. Detecções de elétrons secundários atestam que eles atravessam a superfície do sólido e permitem determinar seu rendimento e sua distribuição de energia. A dependência de γ , com $\sim 1/\cos\theta_p$ é reproduzida corretamente por SEID.
4. A metodologia para o cálculo da dinâmica da emissão iônica é completa. Não só o formalismo empregado é bem conhecido e preciso, como os métodos de resolução numérica das equações de campo elétrico e de movimento são inteiramente satisfatórios. Além disto, os parâmetros dessas equações podem — em princípio — ser determinados com exatidão: não há atrito viscoso devido à baixa taxa de colisão entre as partículas dessorvidas (o rendimento de dessorção é muito baixo: ~ 400 moléculas de água são emitidas por impacto). O problema crucial reside em descrever corretamente as fontes de campo elétrico.
5. Os cálculos da dinâmica da emissão iônica mostram que as trajetórias dos íons são sensíveis aos campos elétricos locais por tempos até 1–10 ps (dependendo das massas dos íons) após o impacto. Como este lapso é justamente da ordem da vida média dos traços carregados, a influência deles sobre a dessorção iônica é certa.

As razões pelas quais o modelo não é plenamente satisfatório são:

1. Difusão de elétrons secundários. O modelo repousa fortemente sobre dois efeitos causados pela movimentação dos elétrons secundários dentro do sólido: i) a criação de traços carregados e ii) a formação de íons por impacto de elétrons. Infelizmente, a importante etapa da difusão de elétrons ainda não é bem tratada no modelo. Efeitos integrados, como o rendimento de dessorção iônica, não são sensíveis a esta descrição detalhada e, por isso, o modelo prevê resultados que concordam com dados experimentais. Efeitos diferenciados, como a distribuição angular dos íons secundários, são muito sensíveis à difusão de elétrons entre o traço nuclear e a superfície do sólido: o modelo — na sua versão atual — é rudimentar nesse particular.
2. Velocidades iniciais de emissão iônica. As trajetórias dos íons secundários, mesmo que possam ser calculadas com exatidão a partir de fontes de campo elétrico mais realistas, são extremamente sensíveis às velocidades iniciais dos íons que deixam o sólido. Estas velocidades dependem de fatores que não foram tratados no modelo: propagação de ondas de choque, fragmentação molecular de moléculas adsorvidas, ligações intermoleculares devidas à estrutura cristalina do alvo, efeitos da carga-imagem da molécula ionizada, efeitos de polarização entre átomos e moléculas vizinhas, movimentação e colisão de íons na superfície antes da emissão.
3. Efeitos de neutralização do íon formado na superfície. O tunelamento de elétrons entre a superfície e os íons negativos ou positivos depende dos estados internos envolvidos, da distância íon-superfície e do tempo disponível para que ele ocorra. Estas duas últimas grandezas estão intimamente ligadas à velocidade axial de emissão dos íons. Íons emitidos com velocidade baixa têm uma probabilidade de sobrevivência significativamente inferior à daqueles com velocidade alta. A neutralização de íons secundários no início de seu movimento é importante nos cálculos de distribuição angular e de distribuição de velocidade axial e não foi levada em conta.
4. Dependência com a velocidade do projétil. Por construção, o rendimento de dessorção iônica em SEID acompanha a taxa de perda de

energia eletrônica, comportamento não exatamente seguido pelos dados experimentais. O desvio dos resultados teóricos com v_p pode ser corrigido introduzindo o conceito de limiar de densidade de energia transferida ao traço e sua relação com a dessorção [65]. Correções similares podem corrigir desvios ligados à dependência do rendimento de dessorção com a estrutura molecular do projétil [66].

5. Recombinação de espécies químicas na superfície. Espécies químicas excitadas ou ionizadas (direta ou indiretamente) pelo projétil podem se recombinar em tempos da ordem de ps . Rendimentos de dessorção de agregados ou de novas espécies químicas são alterados por este processo.
6. Sputtering nuclear. Mesmo contribuindo com uma fração menor na taxa de perda de energia do projétil, a interação projétil-núcleo gera uma cascata de colisões no alvo capaz de ionizar moléculas e de modificar a velocidade (módulo e direção) dos íons em processo de dessorção.
7. Sputtering eletrônico. SEID não precisa ser invocado para explicar as ionizações e dessorções de cátions que ocorrem dentro de um raio b_{max} da trajetória do projétil. Um projétil em alta velocidade ioniza diretamente átomos e moléculas na superfície, as quais podem ser emitidas logo após.

7.2

Comentários finais e perspectivas

Pela análise crítica apresentada na seção anterior, conclui-se que o modelo é robusto e dificilmente poderá ser atacado na sua estrutura. Os pontos fracos de SEID dizem respeito aos aspectos omissos e ao tratamento formal pouco elaborado de algumas etapas. A perspectiva futura é positiva, pois aponta para o refinamento do modelo, motivando esforços para a inclusão sistemática da descrição de fenômenos relevantes e não tratados de forma adequada. Alguns desses melhoramentos são sugeridos a seguir.

A difusão de elétrons secundários em sólidos já foi bastante estudada através de modelos analíticos e de cálculos Monte Carlo. Embora a compreensão deste processo ainda não esteja completa, previsões muito melhores podem ser obtidas quando comparadas ao simples cenário no qual cada elétron secundário é emitido radialmente em relação à trajetória do projétil, e prossegue

com um movimento retilíneo desacelerado regido por um poder de freamento constante.

O estudo da propagação de ondas de choque produzidas pela passagem de projéteis rápidos em sólidos já foi feito. Efeitos destas ondas sobre átomos e macromoléculas adsorvidas podem ser incluídos em SEID com relativa facilidade.

O tratamento da fragmentação molecular em uma superfície, com formação de cargas-imagem, requer conhecimento detalhado da interação molécula-superfície. Modelagens clássica e quântica desse fenômeno já existem.

Correções devidas ao sputtering eletrônico em regiões muito próximas ($r \sim b_{max}$) ao ponto de impacto são propostas em (3-52) e (3-53). Estas relações empíricas devem ser substituídas por outras com embasamento formal.

A movimentação de espécies neutras nas superfícies de sólidos pode ser descrita à semelhança de gases bi-dimensionais. Já a estabilidade e o deslocamento de íons na superfície, a nosso conhecimento, não estão bem esclarecidos. De mesmo modo, a recombinação de espécies químicas formando agregados ou novas espécies é assunto em desenvolvimento.

O tempo de execução do código é longo e aumentará a medida que novas operações forem acrescentadas. Uma revisão dos algoritmos utilizados poderá ser feita para evitar tempos muito longos.

Finalmente, cabe assinalar que apesar de SEID não apresentar previsões precisas em virtude da complexidade dos fenômenos envolvidos, seu mérito repousa na capacidade de incorporar progressivamente tratamentos mais elaborados e de descrever de modo correto a dinâmica da emissão iônica. Esta última é etapa indispensável do sputtering eletrônico, uma cadeia de fenômenos que se inicia com a penetração do projétil no sólido e termina com a emissão de partículas, é o processo que mais influencia a forma das distribuições angular e de energia dos íons secundários.