Cálculo de la superficie de Bethe a partir de medidas de reflectancia: aplicación al frenado de partículas energéticas en perovskitas de alta constante dieléctrica

Pablo de Vera Gomis

Tesis de Máster

Departament de Física Aplicada Facultat de Ciències

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

Documento maquetado con  $\mathrm{T}_{\!E}\!\mathrm{X}^{\mathrm{I}}\!\mathrm{S}$  v.1.0.

Cálculo de la superficie de Bethe a partir de medidas de reflectancia: aplicación al frenado de partículas energéticas en perovskitas de alta constante dieléctrica

Pablo de Vera Gomis

Tesis de Máster

Memoria presentada para optar al título de Máster Oficial en Nanociencia y Nanotecnología Molecular

Dirigida por Isabel Abril y Rafael Garcia Molina

Departament de Física Aplicada Facultat de Ciències Universitat d'Alacant

Junio de 2011

A mi madre (y a la memoria de mi padre)

### Agradecimientos

En primer lugar, quiero dar las gracias a mis directores, Isabel Abril y Rafael Garcia Molina, por su esfuerzo y dedicación constantes a la hora de ayudarme con mi tesis de máster (y por supuesto también con mi tesis de doctorado). Me considero extraordinariamente afortunado por poder trabajar, no sólo con unos científicos incansables, sino también con unas personas maravillosas y con unos divulgadores ejemplares, que me han reafirmado en mi convicción de que trabajar en ciencia puede ser tremendamente divertido. Esta idea ya me la inculcó Julio Santos Benito, quien amenizó como nadie las clases durante mi carrera, y quien me presentó a mis directores. Por descontado, mis agradecimientos se extienden también a Cristian Denton y Santiago Heredia Avalos, que no han dudado en ayudarme y atenderme siempre que lo he necesitado.

En segundo lugar, pero no por ello menos importante, quiero dar las gracias a mi familia por su apoyo. Gracias a Aurora, Mónica, Rafael, Aurorita y Carmela, y al resto de mi familia. Deseo dedicar un agradecimiento especial a mis padres, Aurora y Jesús, por haberme dotado de las herramientas necesarias para llegar hasta aquí. Gracias también a Laura, que ha compartido conmigo los peores momentos de la elaboración de este trabajo (pero también los mejores). A todos vosotros (exceptuando, por desgracia, a mi padre), lamento que hayáis tenido que "aprender" (a la fuerza) tanta Física y tanta Nanociencia.

Por último, no quisiera olvidarme de mis compañeros del Departamento de Física Aplicada, tanto profesores como alumnos, especialmente de mis compañeros del máster y de mis colegas de despacho, por compartir conmigo estos dos últimos años.

### Resumen

En esta memoria se describe el cálculo de la función de pérdida de energía (ELF, Energy Loss Function) de las perovskitas de fórmula LaMO<sub>3</sub>, donde M es un metal comprendido entre Sc y Cu, sobre todo el dominio de energías y momentos transferidos (la superficie de Bethe), partiendo únicamente de los datos disponibles de medidas experimentales de reflectancia en un rango limitado de energías, desde 0.015 hasta 36 eV. La ELF es una magnitud clave dentro del formalismo dieléctrico, teoría usada para calcular el frenado electrónico de partículas cargadas energéticas interactuando con sólidos. Dada la ausencia de medidas experimentales de la ELF para estas perovskitas, en este trabajo se utilizan datos experimentales de reflectancia para obtener la ELF en el límite óptico (transferencia de momento lineal nula) mediante el análisis de Kramers-Kronig, extrapolando los datos de reflectancia experimentales a altas energías con la aplicación de la regla de Bragg a los factores atómicos de dispersión de rayos X. Posteriormente, extendemos la ELF sobre todo el espectro de momento transferido mediante el modelo MELF-GOS (Mermin Energy-Loss Function – Generalized Oscillator Strengths). Una vez obtenida la superficie de Bethe, la empleamos para calcular teóricamente las magnitudes básicas que describen el frenado electrónico de haces de electrones, protones y partículas alfa energéticas que interaccionan con las perovskitas, en el marco del formalismo dieléctrico. Las magnitudes básicas que describen la pérdida de energía de partículas energéticas en sólidos son el recorrido libre medio (distancia media recorrida entre colisiones inelásticas), el poder de frenado (energía media perdida por unidad de camino recorrido) y el straggling en la pérdida de energía (varianza de la energía perdida por unidad de camino recorrido). Los resultados obtenidos son los primeros disponibles para haces de partículas cargadas interaccionando con estos materiales, por lo que no es posible contrastarlos con medidas experimentales para evaluar su exactitud. No obstante, comparamos nuestros cálculos con los obtenidos a través de fórmulas empíricas ampliamente utilizadas por la comunidad científica y analizamos qué diferencias aparecen y cuál es su origen.

### Abstract

In this report we describe the calculation of the energy-loss function (ELF) of the perovskite-type materials with formula LaMO<sub>3</sub>, M being a metal between Sc and Cu, over the whole transferred energies and momenta domain (the Bethe surface), using a limited set of available reflectance measurements, done in the range from 0.015 to 36 eV. The ELF is a key magnitude of the dielectric formalism, a theory used for calculating the electronic stopping of swift charged particles interacting with solids. Due to the lack of experimental measurements of the ELF for these perovskites, in this work we use experimental reflectance data in order to obtain the ELF in the optical limit (zero momentum transfer) through Kramers-Kronig analysis, extrapolating the reflectance data for high energies with the application of Bragg's rule to the atomic X-ray scattering factors. Subsequently, we extend the ELF over the whole momentum transfer spectrum through the MELF-GOS model (Mermin Energy-Loss Function – Generalized Oscillator Strengths). Then, we employ the obtained Bethe surface in order to theoretically calculate the basic electronic stopping magnitudes of swift electron, proton and alpha particle beams interacting with the perovskites, in the framework of the dielectric formalism. The basic magnitudes that describe the energy-loss of swift particles in solids are the mean free path (mean path length between inelastic collisions), the stopping power (mean energy lost per unit path length) and the energy-loss straggling (variance of the energy lost per unit path length). Our results are the first available data regarding the interaction of charged particles with these materials, and we can not contrast them with experimental data. Nonetheless, we compare our calculations with those obtained from empirical formulas widely used among the scientific community, analyzing which differences appear and their origin.

## Índice

Ag	grade	ecimientos	VII
Re	$\mathbf{sum}$	en	іх
Al	ostra	$\operatorname{ct}$	XI
1.	Mot	ivación y objetivos	1
	1.1.	Introducción	1
	1.2.	Objetivos y estructura del trabajo	4
2.	Fun	damentos teóricos	7
	2.1.	Magnitudes básicas del frenado electrónico	7
	2.2.	Formalismo clásico	8
	2.3.	Formalismo cuántico	10
	2.4.	Relación entre los formalismos cuántico y clásico $\hfill \ldots \hfill \ldots \hfil$	10
3.	Cálo	culo de la ELF: análisis de Kramers-Kronig	13
	3.1.	La ELF en el límite óptico	13
	3.2.	Parámetros ópticos de reflectancia	14
	3.3.	Las relaciones de Kramers-Kronig	15
	3.4.	Extrapolación de los datos experimentales de reflectancia	16
	3.5.	Cálculo numérico de la integral de Kramers-Kronig	19
	3.6.	Propiedades dieléctricas de las perovskitas	20
	3.7.	Evaluación de las ELF obtenidas: reglas de suma	23
	3.8.	Sobre la generalidad del método implementado	27
4.	Des	cripción del blanco y del proyectil	29
	4.1.	Cálculo de las magnitudes de frenado electrónico	29
	4.2.	Descripción del proyectil iónico	30
	4.3.	Descripción del blanco: modelo MELF-GOS	30
5.	Res	ultados para las magnitudes de frenado electrónico	39
	5.1.	Haces de electrones	39
	5.2.	Haces de protones y partículas alfa	43
Re	esum	en y conclusiones	51
Su	mma	ary and conclusions	55

XIV	Índice
A. Deducción gráfica de las relaciones de Kramers-Kronig	59
Bibliografía	63

# Índice de figuras

1.1.	Viñeta de Forges sobre el progreso en el mundo de los ordenadores	1
1.2.	Representación gráfica de la ley de Moore	2
2.1.	Esquema del poder de frenado y el straggling de proyectiles en sólidos $\ . \ .$	8
3.1.	Reflectancia medida por Arima y Tokura [1995] para las perovskitas $\ .$	16
3.2.	Reflectancia medida para $LaScO_3$ y posibles extrapolaciones	18
3.3.	Reflectancia experimental extrapolada para las perovskitas	19
3.4.	Desfase e índice de refracción del $LaScO_3$	20
3.5.	Constante dieléctrica de las perovskitas	21
3.6.	ELF del LaScO3 obtenida mediante los dos esquemas de extrapolación de ${\cal R}$	22
3.7.	Efecto sobre la ELF del LaScO3 de una extrapolación adicional de $R$	23
3.8.	ELF óptica calculada para todas las perovskitas a bajas energías $\ \ldots \ \ldots$	24
3.9.	ELF óptica calculada para el LaScO $_3$ en un rango amplio de energías	25
3.10.	Reglas de suma $f$ y de KK para el LaScO <sub>3</sub>	27
4.1.	Ajuste de las ELF ópticas con el modelo MELF-GOS	34
4.2.	ELF correspondiente a la excitación de las capas internas del $LaScO_3$	35
4.3.	Superficie de Bethe del $LaScO_3$	36
4.4.	Número de electrones de las capas internas del ${\rm LaScO}_3$ en función de $k$	37
5.1.	Efecto del intercambio electrónico en el frenado de electrones	41
5.2.	Recorrido libre medio y poder de frenado de electrones en las perovskitas	42
5.3.	Comparación entre nuestros resultados para electrones y fórmulas empíricas	44
5.4.	Poder de frenado de protones y helio interactuando con las perovskitas	45
5.5.	Comparación entre nuestros resultados para iones y las predicciones de SRIM	47
5.6.	Straggling de protones y helio interactuando con las perovskitas	48
A.1.	Ejemplo de función de respuesta causal	60
A.2.	Ilustración de la función signum $(t)$	61

## Índice de tablas

1.1.	Propiedades físicas de las perovskitas estudiadas en este trabajo	5
3.1. 3.2.	Energías de excitación de las capas internas atómicas	17 26
4.1.	Parámetros usados para ajustar las ELF con las funciones de Mermin	32
5.1. 5.2.	Energías de excitación media de las perovskitas $\dots \dots \dots \dots \dots \dots$ Straggling de Bohr correspondiente a las perovskitas para H <sup>+</sup> y He <sup>2+</sup> $\dots$	40 46

### Capítulo 1

### Motivación y objetivos

### 1.1. Introducción

Desde la década de 1970 el número de transistores que puede incorporarse a un microprocesador ha experimentado un crecimiento exponencial, debido a la posibilidad de poder fabricar componentes cada vez más miniaturizados, manteniendo o incluso reduciendo los precios. Este hecho tiene un enorme impacto social, que se ve reflejado en la rápida aparición y obsolescencia de los dispositivos electrónicos, tal y como queda reflejado en la viñeta cómica de la figura 1.1. Este crecimiento viene descrito por la conocida ley de Moore [1965, 1975], que establece que el número de transistores que puede incorporarse de forma económica en un circuito integrado se duplica aproximadamente cada dos años. La figura 1.2 ilustra gráficamente la ley de Moore. Esta tendencia tiene su explicación en el descubrimiento de los materiales semiconductores y el establecimiento de la industria del silicio, pero también en el progreso continuo en las técnicas de caracterización y de fabricación de dispositivos electrónicos, que permiten obtener cada vez componentes de menor tamaño. Algunas de estas técnicas, ya muy bien establecidas en la industria, están basadas en la interacción de partículas cargadas con sólidos, tales como la microscopía electrónica y la implantación iónica [McFarland 2006].



Figura 1.1: Viñeta de Forges sobre el progreso en el mundo de los ordenadores.



#### CPU Transistor Counts 1971-2008 & Moore's Law

Figura 1.2: Representación gráfica de la ley de Moore. Se muestra el número de transistores por microprocesador en función del año de aparición de varios modelos.

No obstante, la ley de Moore no puede sostenerse indefinidamente. Existe un límite natural a esta tendencia, que es la escala molecular y atómica. Una vez los procesos de miniaturización hayan alcanzado esta escala, no será posible conseguir una mayor reducción de tamaño en los dispositivos micro- (y en ese caso, nano-) electrónicos. De todas maneras, todavía no se producen dispositivos electrónicos moleculares a nivel industrial, y aun queda mucho por investigar para poder producirlos en serie. Así, este campo, que se conoce como electrónica molecular, es en estos momentos una disciplina de investigación intensiva [Metzger 2008]. Por otra parte, cuando la producción de dispositivos nanoelectrónicos moleculares sea una realidad, un mayor progreso en la computación sólo podrá lograrse con un cambio radical de paradigma, como por ejemplo con los ordenadores cuánticos [Bennett y DiVincenzo 2000, Steane 2003].

Sin embargo, la ley de Moore y la industria microelectrónica actual aún tienen muchos años de vida por delante, aunque ya están apareciendo los primeros problemas con las tecnologías actuales. Uno de estos problemas es la aparición de las conocidas como corrientes de fuga. El condensador es un componente principal en la arquitectura de los dispositivos electrónicos, y es el encargado de establecer los estados digitales 0 (descargado) y 1 (cargado). Estos condensadores se fabrican fácilmente oxidando la superficie del silicio, con lo que se obtienen láminas del material dieléctrico SiO<sub>2</sub>, dióxido de silicio. La capacidad de un condensador es proporcional a su área y su constante dieléctrica, e inversamente proporcional a su espesor. Según se va disminuyendo el tamaño de los dispositivos, el área de estos condensadores se reduce, con lo que, para mantener su capacidad, hay que reducir también su espesor. Cuando este espesor alcanza la escala nanométrica, la carga empieza a perderse por efecto túnel, lo que se conoce como corrientes de fuga [Green 1999]. Al ser este un efecto cuántico relacionado con la escala nanométrica del material dieléctrico, es un problema inevitable, por lo que no es posible incluir condensadores con espesores menores de  $\sim 2$  nm [Kingon *et al.* 2000]. Por tanto, para mantener tanto el espesor como la capacidad, una alternativa es reemplazar el SiO<sub>2</sub> por un material dieléctrico con mayor constante dieléctrica [Kingon *et al.* 2000].

Muchos materiales están siendo investigados como posibles sustitutos del óxido de silicio para la fabricación de los condensadores. Entre ellos, se han propuesto numerosos óxidos de metales de transición [Leskela y Ritala 2003], muchos de los cuales tienen estructura tipo perovskita, ABO<sub>3</sub> [Kingon *et al.* 1996]. Son especialmente relevantes las perovskitas basadas en lantano, como el LaScO<sub>3</sub> [Lopes *et al.* 2007] o el LaAlO<sub>3</sub> [Cicerrella *et al.* 2005]. También se han propuesto otras perovskitas, como los titanatos ( $Ba_xSr_{1-x}$ )TiO<sub>3</sub> [Kingon *et al.* 2000].

Como ya se ha mencionado, algunas de las técnicas tradicionales en la fabricación y caracterización de los dispositivos microelectrónicos se basan en la interacción de haces de partículas cargadas con sólidos, como la implantación iónica y la microscopía electrónica [McFarland 2006]. Además, son de gran utilidad en microelectrónica muchas otras técnicas basadas en haces de partículas, a saber: la litografía electrónica (EBL, electron-beam lithography) es capaz de mejorar notablemente las técnicas convencionales de litografía óptica, limitadas por resoluciones superiores a unos 100 nm [Köhler y Fritzsche 2007]; la litografía de haz de iones (IBL, ion-beam lithography) es otra potente técnica para la fabricación de nanoestructuras, así como el haz de iones enfocado (FIB, Focused Ion Beam), la deposición inducida por haz de iones (IBID, Ion Beam Induced Deposition) o el mezclado por haz de iones (IBM, Ion Beam Mixing) [Dhara 2007]. También hay numerosas técnicas de caracterización basadas en haces de iones, como la retrodispersión de Rutherford (RBS, Rutherford Backscattering), el análisis por detección de retroceso elástico (ERDA, Elastic Recoil Detection Analysis) o la espectrometría de masas de ion secundario (SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry) [Kabiraj y Ghosh 2011].

Para una aplicación óptima de todas estas técnicas sobre los materiales de alta constante dieléctrica, es necesario conocer con precisión la interacción de haces de partículas cargadas con estos sólidos. En el rango de energías de interés de este trabajo (keV - MeV), las principales interacciones son la dispersión nuclear, que produce básicamente la desviación de los proyectiles respecto a su dirección inicial, y el frenado electrónico, que reduce la energía cinética del proyectil. El frenado electrónico, que es un proceso estocástico, se caracteriza básicamente por tres magnitudes: el recorrido libre medio,  $\lambda$ , que es la distancia media recorrida entre colisiones inelásticas sucesivas, el poder de frenado, S, que es la energía media perdida por el proyectil por unidad de camino recorrido, y el straggling en la pérdida de energía,  $\Omega^2$ , relacionado con la varianza de esta distribución de pérdida de energía. Por tanto, es importante un conocimiento preciso de estas tres magnitudes para aplicar adecuadamente las numerosas técnicas experimentales de nanofabricación y de caracterización de materiales y dispositivos.

De hecho, estas tres magnitudes características del frenado electrónico se utilizan como dato de entrada para códigos de simulación Montecarlo del transpore de partículas cargadas energéticas en sólidos. Existen algunos códigos muy populares, como por ejemplo PENE- LOPE [Baró *et al.* 1995] o CASINO [Drouin *et al.* 2007] para el transporte de electrones, o TRIM [Ziegler *et al.* 2008] para el transporte de iones, entre otros muchos. En nuestro grupo de investigación se ha desarrollado el código SEICS [Heredia-Avalos *et al.* 2007] para el transporte de proyectiles atómicos y moleculares. Estos códigos de simulación resultan de gran utilidad, no sólo por motivaciones puramente teóricas, sino porque se emplean a menudo para asistir a los científicos experimentales en las técnicas tanto de caracterización [Ogura 2009, Mao y Ding 2010] como de fabricación [van Kan *et al.* 2000, Patsis y Glezos 2005]. No obstante, las simulaciones sólo pueden ser realistas si se alimentan con datos de entrada (recorrido libre medio, poder de frenado, straggling) calculados con suficiente exactitud. Esto es incluso más relevante cuando se trabaja a una escala nanométrica, pues se encuentra que, en general, las incertidumbres típicas asociadas al cálculo de las magnitudes de frenado, en los rangos de energía de la litografía y la microscopía electrónica, se traducen en diferencias de rango en profundidad del orden de decenas de nanómetros [Tan *et al.* 2005].

#### 1.2. Objetivos y estructura del trabajo

El primer objetivo de este trabajo es determinar la función de pérdida de energía (ELF, Energy-Loss Function) sobre todo el dominio de frecuencias,  $\omega$ , y números de onda, k (lo que se conoce como superfice de Bethe), para la familia de perovskitas LaMO<sub>3</sub>, siendo M un metal comprendido entre Sc y Cu. La ELF se define como Im $[-1/\varepsilon(k,\omega)]$ , donde  $\varepsilon(k,\omega)$ es la función dieléctrica. Como se verá en el capítulo 2, la superficie de Bethe es clave para describir el espectro de excitaciones de un sólido, y a partir de ella pueden calcularse las magnitudes de frenado electrónico en el marco del formalismo dieléctrico [Lindhard 1954].

Los materiales que analizamos en este trabajo son perovskitas de metales de transición basadas en lantano y, por tanto, son del tipo de materiales considerados de interés en microelectrónica por su alta constante dieléctrica. En concreto, el LaScO<sub>3</sub>, uno de los materiales estudiados en este trabajo, ha sido propuesto como posible sustituto del óxido de silicio [Lopes *et al.* 2007]; también se han propuesto otros materiales muy similares, como la perovskita basada en lantano LaAlO<sub>3</sub> [Cicerrella *et al.* 2005] o la familia de titanatos (Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>)TiO<sub>3</sub> [Kingon *et al.* 2000]. En la tabla 1.1 recogemos las propiedades más relevantes de estas perovskitas, tales como sus números másico y atómico total,  $A_2$  y  $Z_2$  (que son la suma de los números másico y atómico de los elementos que constituyen el compuesto), sus densidades másicas,  $\rho$ , sus densidades moleculares,  $\mathcal{N}$  y sus energías de la banda prohibida,  $E_{\rm g}$ .

El problema que se plantea es que la ELF no puede calcularse actualmente por métodos *ab initio* para sólidos y líquidos, debido a la complejidad que entrañan los cálculos mecanocuánticos para fases condensadas, por lo que normalmente se obtiene de forma experimental. Esto es una limitación importante, ya que aunque la ELF se ha medido para un gran número de materiales, no se puede disponer de ella para cualquier blanco. En concreto, no se dispone de medidas experimentales de la ELF de las perovskitas estudiadas en este trabajo, por lo que no es posible realizar cálculos de las magnitudes de frenado electrónico de partículas energéticas mediante el formalismo dieléctrico, lo cual resultaría de gran utilidad para emplearlos en códigos de simulación.

El primer objetivo de este trabajo es implementar una metodología capaz de obtener la ELF de cualquier material a partir de medidas de reflectancia disponibles en la literatura. En particular, en este trabajo empleamos las medidas de reflectancia realizadas por Arima y Tokura [1995] en el rango de energías desde 0.015 eV hasta 36 eV. A partir de estos datos, es posible determinar la ELF en el límite óptico (transferencia de momento

Material	$Z_2$	$A_2$	$ ho~({ m g/cm^3})$	${\cal N}~({ m mol}{ m \acute{e}c.}/{ m \AA}^3)$	$E_{\rm g}~({\rm eV})^a$
$LaScO_3$	102	231.86	$4.00^{\ b}$	$1.049 \times 10^{-2}$	6.01
$LaTiO_3$	103	234.80	$6.30^{\ c}$	$1.635 \times 10^{-2}$	4.50
LaVO <sub>3</sub>	104	237.84	$7.05^{\ d}$	$1.783 \times 10^{-2}$	3.99
$LaCrO_3$	105	238.90	$6.76^{-e}$	$1.703 \times 10^{-2}$	3.41
$LaMnO_3$	106	241.81	$6.84 \ ^{f}$	$1.702 \times 10^{-2}$	1.10
$LaFeO_3$	107	242.75	$6.64^{-g}$	$1.645 \times 10^{-2}$	2.07
$LaCoO_3$	108	245.84	$7.23^{\ h}$	$1.770 \times 10^{-2}$	0.28
$LaNiO_3$	109	245.60	7.2-7.25 $^{i}$	$1.770 \times 10^{-2}$	0.00
$LaCuO_3$	110	250.45	$7.20^{\ j}$	$1.730 \times 10^{-2}$	0.00

Tabla 1.1: Propiedades físicas de las perovskitas estudiadas en este trabajo. Véase definición en el texto.

<sup>*a*</sup>Valores de  $E_{\rm g}$  extraídos de Arima y Tokura [1993]

<sup>b</sup>[Dos Santos et al. 2011]

<sup>c</sup>[SLS Web]

<sup>d</sup>[Khan et al. 2004] <sup>e</sup>[Rivas-Vázquez et al. 2006]

f[Minh 1993]

<sup>g</sup>[Kumar *et al.* 2009]

<sup>h</sup>[Kumar et al. 2009]

<sup>*i*</sup>[May *et al.* 2009]

<sup>j</sup>[Currie y Weller 1991]

nula, k = 0) mediante el análisis de Kramers-Kronig [Jackson 1999], como se explica en el capítulo 3. A continuación, es necesario extender la ELF a transferencias de momento no nulas. Para ello, empleamos el modelo MELF-GOS (Mermin Energy-Loss Function – Generalized Oscillator Strengths) [Abril *et al.* 1998, Heredia-Avalos *et al.* 2005], explicado en el capítulo 4.

Una vez conocida la ELF en todo el plano de frecuencias y números de onda (la superficie de Bethe) es posible calcular las magnitudes básicas del frenado electrónico (recorrido libre medio, poder de frenado y straggling en la pérdida de energía) mediante el formalismo dieléctrico. Los resultados obtenidos para haces de electrones, protones y partículas alfa interactuando con las perovskitas se recogen en el capítulo 5.

Por tanto, dos son los objetivos de este trabajo:

- Aplicar el análisis de Kramers-Kronig para obtener la función de pérdida de energía de las perovskitas LaMO<sub>3</sub> (con M entre Sc y Cu) a partir de medidas de reflectancia, empleando un método de extrapolación a altas energías basado en la aplicación de la regla de Bragg a los factores atómicos de dispersión de rayos X. De esta manera, se obtiene el espectro de excitación del sólido en el límite óptico, donde la transferencia de momento es nula.
- Emplear el modelo MELF-GOS para, una vez conocido el espectro de excitaciones de las perovskitas en el límite óptico, extenderlo a transferencias de momento no nula, lo cual hace posible calcular las magnitudes de frenado de haces de electrones, protones y partículas alfa en estos materiales a través del formalimso dieléctrico.

### Capítulo 2

### Fundamentos teóricos

Puesto que el primer objetivo de este trabajo es el cálculo de la función de pérdida de energía de las perovskitas  $LaMO_3$  (M entre Sc y Cu), en este capítulo explicamos el contexto en el que la ELF interviene como una magnitud de importancia, que es en el formalismo dieléctrico para el cálculo del frenado electrónico de proyectiles energéticos en materiales. Posteriormente, emplearemos este formalismo para hacer cálculos de las magnitudes de frenado, capítulos 4 y 5.

#### 2.1. Magnitudes básicas del frenado electrónico

Cuando una partícula cargada energética atraviesa un medio material genera un campo electromagnético que afecta a los electrones del medio, produciendo ionizaciones y excitaciones. De esta forma, la partícula pierde energía, lo que se conoce como frenado electrónico. Este es un proceso estocástico, lo que quiere decir que cuando un haz de partículas atraviesa una porción de sólido los proyectiles se frenan de acuerdo a una distribución estadística. A continuación se definen las tres magnitudes que resultan útiles para describir la interacción del proyectil con un material. El recorrido libre medio,  $\lambda$ , es la distancia media recorrida entre dos colisiones inelásticas sucesivas

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\langle \Delta x \rangle} \ . \tag{2.1}$$

El poder de frenado, S, es el valor medio de la energía que pierde un proyectil por unidad de camino recorrido

$$S = -\frac{\langle \Delta E \rangle}{\Delta x} \ . \tag{2.2}$$

El straggling en la pérdida de energía,  $\Omega^2$ , es la varianza de la distribución de la pérdida de energía por unidad de camino recorrido

$$\Omega^2 = -\frac{\langle (\Delta E - \langle \Delta E \rangle)^2 \rangle}{\Delta x} . \tag{2.3}$$

Una ilustración esquemática de la distribución de la pérdida de energía de un haz de partículas cargadas cuando incide sobre un material aparece en la figura 2.1. Aquí se observa cómo, cuando un haz de partículas prácticamente monoenergéticas, con energía cinética E, atraviesa un elemento de espesor  $\Delta x$ , las partículas que emergen ya no son monoenergéticas, sino que tienen una distribución de energías, centrada entorno al valor medio  $E - S\Delta x$ , con una varianza que depende de  $\Omega^2$ .



Figura 2.1: Representación esquemática del poder de frenado y el straggling en la pérdida de energía de proyectiles atómicos al interaccionar con sólidos.

El formalismo dieléctrico [Lindhard 1954], que explicamos en la siguiente sección, proporciona la una expresión para calcular estos tres momentos estadísticos de la distribución de pérdida de energía de una partícula energética que interacciona con un medio material

$$\frac{2e^2}{\hbar\pi v^2} \int_0^{\omega_{\max}} \mathrm{d}\omega \,(\hbar\omega)^n \int_{k_-}^{k_+} \frac{\mathrm{d}k}{k} [Z_1 - \rho_q(k)]^2 \,\mathrm{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)}\right] = \begin{cases} 1/\lambda & \mathrm{si} \ n = 0\\ S & \mathrm{si} \ n = 1\\ \Omega^2 & \mathrm{si} \ n = 2 \end{cases}$$
(2.4)

En esta ecuación, e es la carga del electrón, v es la velocidad del proyectil,  $\hbar \omega$  y  $\hbar k$  son la energía y el momento transferidos en una colisión inelástica,  $Z_1$  y  $\rho_q(k)$  son, respectivamente, el número atómico y la transformada de Fourier de la densidad electrónica de un estado de carga q del proyectil, e Im  $\left[\frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)}\right]$  es la función de pérdida de energía del blanco. Todo esto se explica con más detalle en la siguiente sección.

#### 2.2. Formalismo dieléctrico: planteamiento clásico

Desde un punto de vista clásico, puede interpretarse que la interacción entre una partícula cargada energética y el sistema electrónico del blanco conduce a una polarización del medio. Esta situación, que obviamente está relacionada con la función dieléctrica del medio  $\varepsilon(k,\omega)$ , donde k y  $\omega$  son, respectivamente, el número de onda y la frecuencia del campo electromagnético generado por el proyectil, se resuelve a través de las ecuaciones de la electrodinámica clásica, partiendo de una respuesta lineal del medio frente al campo eléctrico inducido por el proyectil. Una deducción detallada puede consultarse, por ejemplo, en Arista [2003], que a su vez se basa en diversas obras de referencia sobre el tema, como Lindhard [1954], Ritchie [1959] o Pines [1999]. Básicamente, se genera un campo eléctrico total que es la suma del campo eléctrico generado por la partícula (que no le afecta a ella misma) y el campo inducido por la partícula al polarizar el medio,  $\vec{E}_{ind}(t, \vec{r})$ . Este campo inducido sí que actúa sobre el proyectil, resultando en una fuerza frenante que viene dada por [Arista 2003]

$$F = \left| \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} \right| = \left[ -Z_1 e \frac{\vec{v}}{v} \vec{E}_{\mathrm{ind}}(\vec{r}, t) \right]_{\vec{r} = \vec{v}t} , \qquad (2.5)$$

donde  $Z_1$  y  $\vec{v}$  son, respectivamente, el número atómico y la velocidad del proyectil, e es la carga del electrón y  $\vec{r} = \vec{v}t$  indica que el campo inducido se evalúa sobre la propia partícula, puesto que es ésta la que se frena. Nótese que la fuerza tiene unidades de energía dividida por distancia, por lo que el módulo de esta fuerza de frenado es, efectivamente, el poder de frenado S. El campo eléctrico  $\vec{E}_{ind}(t, \vec{r})$  se calcula haciendo uso de la ecuación de Poisson para la densidad de carga del proyectil [Arista 2003]. Insertándolo en la ec. (2.5) se obtiene

$$S = \frac{2(Z_1 e)^2}{\hbar \pi v^2} \int_0^{\omega_{\max}} \hbar \omega d\omega \int_{k_-}^{k_+} \frac{dk}{k} \operatorname{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)}\right] .$$
(2.6)

donde  $\omega_{\text{max}}$  es la máxima energía que es posible transferir en una colisión, y  $k_-$  y  $k_+$  son, respectivamente, el mínimo y el máximo valor del momento que es posible transferir.

La ec. (2.6) se ha obtenido para un ion desnudo o para un electrón, esto es, una partícula cargada sin estructura. Si se tiene en cuenta la estructura electrónica del proyectil, que se encuentra en un determinado estado de carga q, se obtiene [Heredia-Avalos 2002]

$$S_q = \frac{2e^2}{\hbar\pi v^2} \int_0^{\omega_{\text{max}}} \hbar\omega d\omega \int_{k_-}^{k_+} \frac{dk}{k} [Z_1 - \rho_q(k)]^2 \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)}\right] , \qquad (2.7)$$

siendo  $\rho_q(k)$  la transformada de Fourier de la densidad electrónica del proyectil cuando su estado de carga es q. Las propiedades electrónicas del blanco vienen descritas en estas ecuaciones por Im $[-1/\varepsilon(k,\omega)]$ , que se conoce como función de pérdida de energía (energy-loss function, ELF). Esta función contiene toda la información sobre las posibles excitaciones del blanco, y da una idea de la probabilidad de producirse una excitación con transferencia de energía  $\hbar\omega$  y momento  $\hbar k$ . Esto se verá con más claridad en la sección 2.4.

 $S_q$  es el valor medio de la distribución de pérdida de energía de un proyectil por unidad de camino recorrido, es decir, su primer momento estadístico. Por tanto la varianza, es decir, el straggling en la pérdida de energía  $\Omega_q^2$ , se obtiene calculando el segundo momento, que consiste en reemplazar  $\hbar \omega$  por  $(\hbar \omega)^2$  en la ec. (2.7)

$$\Omega^2 = \frac{2e^2}{\hbar\pi v^2} \int_0^{\omega_{\text{max}}} (\hbar\omega)^2 \mathrm{d}\omega \int_{k_-}^{k_+} \frac{\mathrm{d}k}{k} [Z_1 - \rho_q(k)]^2 \mathrm{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)}\right] .$$
(2.8)

También existe un momento cero de la distribución, que resulta ser la inversa del recorrido libre medio, es decir, la distancia media recorrida entre colisiones inelásticas consecutivas. Esta es una magnitud que se calcula generalmente para haces de electrones, para los que no hay que considerar  $\rho_q(k)$ , por lo que

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2(Z_1 e)^2}{\hbar \pi v^2} \int_0^{\omega_{\text{max}}} \mathrm{d}\omega \int_{k_-}^{k_+} \frac{\mathrm{d}k}{k} \mathrm{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)} \right] \,. \tag{2.9}$$

Los límites de integración en las ecs. (2.6)-(2.9) vienen determinados por la conservación del momento y la energía en una colisión inelástica, y son  $\omega_{\max} = E/\hbar$ , donde E es la energía cinética del proyectil, y  $k_{\pm} = \frac{M_1 v}{\hbar} \pm \sqrt{\left(\frac{M_1 v}{\hbar}\right)^2 - \frac{2\omega M_1}{\hbar}}$ , siendo  $M_1$  la masa del proyectil. El límite inferior en la transferencia de energía es nulo cuando el blanco es un metal. Sin embargo, cuando el blanco es aislante o semiconductor, los electrones de valencia no pueden excitarse con energías menores que la energía del gap,  $E_{\rm g}$ , puesto que no existen niveles a los que puedan promocionarse. Por tanto, para aislantes y semiconductores el límite inferior para las energías transferidas es  $E_{\rm g}$ .

## 2.3. Primera aproximación de Born: planteamiento cuántico y fórmula de Bethe

Un planteamiento cuántico de la interacción de partículas cargadas con sólidos ofrece una visión complementaria del mecanismo de frenado electrónico, proporcionando una interpretación microscópica, por lo que resulta útil discutirlo aquí. Desde un punto de vista mecanocuántico, el poder de frenado S se puede calcular como

$$S = -\frac{\langle \Delta E \rangle}{\Delta x} = \mathcal{N} \sum_{n} \int (E_n - E_0) \mathrm{d}\sigma_{0n} , \qquad (2.10)$$

donde  $\mathcal{N}$  es la densidad atómica o molecular del blanco y  $d\sigma_{0n}$  es la sección eficaz de la excitación entre los estados fundamental y *n*-ésimo excitado del blanco, con energías  $E_0$  y  $E_n$ respectivamente. Esta sección eficaz puede calcularse con una aproximación perturbativa de primer orden, lo que se conoce como primera aproximación de Born . La interacción se describe mediante el hamiltoniano perturbado  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ , donde  $\hat{H}_0$  es el hamiltoniano del sistema electrónico del blanco sin perturbar y  $\hat{H}' = \hat{V} = -\sum_i^N Z_1 e^2/|\vec{r} - \vec{r_i}|$  es la perturbación introducida por la interacción entre el proyectil y los N electrones el blanco. Si la partícula es rápida y su carga no es muy grande, esta perturbación es pequeña y se puede resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo en el primer orden perturbativo, obteniéndose, a través de la regla de oro de Fermi, la siguiente expresión para el poder de frenado [Inokuti 1971, Bonderup 1978, Arista 2003]

$$S = 8\pi \mathcal{N} \left(\frac{Z_1 e^2}{\hbar v}\right)^2 \sum_n (E_n - E_0) \int_{k_-}^{k_+} \frac{\mathrm{d}k}{k^3} |\varepsilon_{0n}(k)|^2$$
(2.11)

$$= \frac{4\pi Z_1^2 e^4 \mathcal{N}}{mv^2} \sum_n \int_{k_-}^{k_+} \frac{\mathrm{d}k}{k} f_{0n}(k) , \qquad (2.12)$$

donde *m* es la masa del electrón,  $|\varepsilon_{0n}(k,\omega)| = \langle n|\sum_{i}^{N} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}|0\rangle$  es el factor de forma de la transición y representa el elemento de matriz para la transición entre los estados fundamental y *n* del blanco, mientras que  $f_{0n}(k,\omega)$  son las denominadas intensidades generalizadas del oscilador (GOS, Generalized Oscillator Strengths)

$$f_{0n}(k) = \frac{2m}{\hbar^2 k^2} (E_n - E_0) |\varepsilon_{0n}(k)|^2 .$$
(2.13)

Para velocidades muy altas del proyectil es válido suponer que la interacción tiene lugar mediante una colisión con un electrón libre y en reposo del blanco, con lo que la integral en la ec. (2.12) se simplifica y se obtiene la conocida ecuación de Bethe [Inokuti 1971, Arista 2003]

$$S = \frac{4\pi Z_1^2 e^4 \mathcal{N} Z_2}{mv^2} \ln\left(\frac{2mv^2}{I}\right) \,, \tag{2.14}$$

donde I es la energía de excitación media del blanco, que se obtiene a partir de la siguiente relación

$$\ln I = \frac{1}{Z_2} \sum_{n} \ln \left( E_n - E_0 \right) f_{0n}(k \to 0, \omega) .$$
 (2.15)

### 2.4. Relación entre los formalismos cuántico y clásico

Aunque el formalismo cuántico se invoca en general para deducir la fórmula de Bethe para el régimen de muy altas energías, ec. (2.14), lo cierto es que las ecs. (2.11) y (2.12) son

una solución de primer orden perturbativo para el problema del frenado electrónico para energías cinéticas menores. Clásicamente, la ec. (2.6) del formalismo dieléctrico también procede de un primer orden de aproximación, es decir, de una respuesta lineal. De esta forma, las ecs. (2.6) y (2.12) pueden igualarse, con lo que se obtiene

$$\frac{\mathrm{d}f_{0n}(k,\omega)}{\mathrm{d}\omega} = \frac{m\omega}{2\pi^2 \mathcal{N}e^2} \mathrm{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)}\right] \,. \tag{2.16}$$

Esta expresión es muy importante, porque establece una relación directa entre la función de pérdida de energía (es decir, la constante dieléctrica) y las intensidades generalizadas del oscilador. Por lo tanto, la función de pérdida de energía está conectada directamente con la probabilidad de transición entre estados electrónicos del blanco (el factor de forma de transición).

Por otro lado, la ec. (2.16) resulta útil por varios motivos. Primero, porque las intensidades generalizadas del oscilador satisfacen la conocida como regla de suma f [Inokuti 1971, Bonderup 1978, Tanuma *et al.* 1993*b*]

$$\sum_{n} f_{0n} = Z_2 , \qquad (2.17)$$

donde  $Z_2$  es el número de electrones por molécula del blanco.

Esta regla de suma puede aplicarse entonces a la función de pérdida de energía

$$Z_2 = \frac{m}{2\pi^2 N e^2} \int_0^\infty \omega \operatorname{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)}\right] d\omega . \qquad (2.18)$$

De esta forma puede evaluarse la calidad de una función de pérdida de energía obtenida de forma teórica o experimental, pues ésta ha de verificar la ec. (2.18).

Además, combinando las ecs (2.15)-(2.17), se obtiene una expresión útil para calcular la energía media de excitación, I, que determina el valor del poder de frenado a partir de la ecuación de Bethe (2.14)

$$\ln I = \frac{\int_0^\infty \ln(\omega)\omega \operatorname{Im}[-1/\varepsilon(0,\omega)] d\omega}{\int_0^\infty \omega \operatorname{Im}[-1/\varepsilon(0,\omega)] d\omega} .$$
(2.19)

Finalmente, la relación entre el espectro de intensidades generalizadas del oscilador y la función de pérdida de energía, ec. (2.16), permite salvar un problema importante en el cálculo del poder de frenado, especialmente para sólidos y líquidos. Para átomos y moléculas en la fase gaseosa, es posible determinar las intensidades generalizadas del oscilador a través de cálculos *ab initio*, pues lo único que se necesita calcular son los niveles electrónicos y sus probabilidades de transición [Stanton y Bartlett 1993, Segui et al. 2002]. En ciertas ocasiones, se evalúa el poder de frenado de moléculas empleando una regla de aditividad para las secciones eficaces de frenado de los átomos que la constituyen. Sin embargo, esta aproximación, conocida como regla de Bragg [Bragg y Kleeman 1905], no tiene en cuenta los efectos de agregación y de enlace químico sobre el poder de frenado en sólidos y líquidos: en principio, no frena igual una molécula que el conjunto de sus átomos considerados por separado. Más aún, para sólidos y líquidos existen efectos de agregación que proceden de las interacciones intermoleculares, y estos efectos son, hoy por hoy, imposibles de tratar de una forma realista a través de cálculos *ab initio*. Afortunadamente, la relación que establece la ec. (2.16) permite calcular el espectro de intensidades generalizadas del oscilador si se conoce la función de pérdida de energía. Cuando esta función se obtiene de forma experimental para un sólido o un líquido, los efectos de agregación y enlace químico se están considerando de forma automática. Por tanto, el formalismo dieléctrico resulta muy potente a la hora de calcular el poder de frenado de sólidos o líquidos cuando la función de pérdida de energía se obtiene experimentalmente y con precisión.

### Capítulo 3

## Cálculo de la función de pérdida de energía a partir de medidas de reflectancia: análisis de Kramers-Kronig

Como se ha visto en el capítulo anterior, la ELF es la magnitud clave para estudiar el frenado de proyectiles cargados en sólidos. Esta función puede medirse experimentalmente con diversas técnicas, por lo que se puede obtener para un gran número de materiales directamente de la literatura científica. Sin embargo la ELF de las perovskitas estudiadas en este trabajo (LaMO<sub>3</sub>, con M entre Sc y Cu) no se ha determinado hasta el momento.

Sin embargo, Arima y Tokura [1995] han medido la reflectancia de estos materiales para un rango de energías relativamente amplio (desde 0.015 hasta 36 eV), por lo que en este capítulo explicamos cómo, partiendo de estas medidas, se puede obtener la ELF en el límite óptico (transferencia de momento nula, k = 0). Más adelante, en el capítulo 4, veremos cómo es posible extender la ELF a valores no nulos de k.

#### 3.1. La función de pérdida de energía en el límite óptico

La función de pérdida de energía está directamente relacionada con las partes real e imaginaria del índice de refracción complejo,  $\overline{n} = n + i\kappa$ , que son, respectivamente, el índice de refracción n y el coeficiente de extinción  $\kappa$ . Para comprobarlo, multiplicamos y dividimos  $-1/\varepsilon$  por su complejo conjugado

$$-\frac{1}{\varepsilon} = \frac{-1}{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2} = \frac{-\varepsilon_1 + i\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} , \qquad (3.1)$$

donde  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$  son las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica.

La ELF es la parte imaginaria de esta cantidad, por lo que

$$\operatorname{ELF} = \operatorname{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon}\right) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} .$$
 (3.2)

El índice de refracción está directamente relacionado con la función dieléctrica [Dressel y Grüner 2002]

$$\overline{n} = \sqrt{\varepsilon} \qquad \text{si } \mu \approx 1. \tag{3.3}$$

donde  $\mu$  es la permeabilidad magnética del medio.

Como

$$\overline{n}^2 = n^2 - \kappa^2 + 2n\kappa i , \qquad (3.4)$$

se obtiene una relación entre las partes real e imaginaria de la función dieléctrica y el índice de refracción, n, y el coeficiente de extinción,  $\kappa$ , de la forma

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2 , \qquad (3.5)$$

$$\varepsilon_2 = 2n\kappa$$
 . (3.6)

Así pues, la ELF en el límite óptico que da descrita en términos de  $n \ge \kappa$  mediante

$$\operatorname{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon}\right) = \frac{2n\kappa}{(n^2 - \kappa^2)^2 + (2n\kappa)^2} .$$
(3.7)

Las partes real e imaginaria del índice de refracción han sido medidas experimentalmente para un gran número de materiales [Palik y Ghosh 1999], por lo que es posible determinar la ELF en el límite óptico para muchos blancos. Sin embargo, el índice de refracción para las perovskitas LaMO<sub>3</sub> (con M entre Sc y Cu) aún no ha sido medido. No obstante, como veremos en la próxima sección, éste se puede determinar a partir de medidas de la reflectancia, R, que sí han sido realizadas para estos materiales por Arima y Tokura [1995].

#### 3.2. Parámetros ópticos de reflectancia

Cuando una onda electromagnética de intensidad  $I_{\text{incid}}$  incide sobre la superficie de un material, parte de su intensidad se transmite al nuevo medio, parte se absorbe y el resto se refleja. Pueden definirse dos coeficientes que relacionan la luz reflejada y la incidente. El coeficiente de reflexión, o reflectancia, R, es la relación entre las intensidades de la onda reflejada y la incidente; la reflectividad, r, es la relación entre las amplitudes del campo eléctrico,  $\mathcal{E}_0$ , de la onda reflejada y la incidente<sup>2</sup>

$$R = \frac{I_{\text{refl}}}{I_{\text{incid}}} , \qquad (3.8)$$

$$r = \frac{\mathcal{E}_{0,\text{refl}}}{\mathcal{E}_{0,\text{incid}}} \,. \tag{3.9}$$

La intensidad de una onda electromagnética viene dada por  $I = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c \mathcal{E}_0^2$  [Alonso y Finn 1998], donde  $\varepsilon_0$  y c son, respectivamente, la permitividad eléctrica del vacío y la velocidad de la luz en el vacío, por lo que R y r están relacionadas por

$$R = r^2 (3.10)$$

Como la reflectividad relaciona campos eléctricos, puede definirse una reflectividad compleja si la relación es entre las ondas complejas reflejada e incidente

$$\overline{r} = \frac{\mathcal{E}_{0,\text{refl}} e^{i(\theta + \Delta\theta)}}{\mathcal{E}_{0,\text{incid}} e^{i\theta}} = \sqrt{R} e^{i\Delta\theta} , \qquad (3.11)$$

 $<sup>^{2}</sup>$ Los términos de reflectividad y reflectancia suelen usarse en la bibliografía de forma indistinta, lo cual puede llevar a confusión. En este trabajo se utilizan para denotar conceptos distintos, dados por la ec. (3.8) para la reflectancia y la ec. (3.9) para la reflectividad.

donde  $\mathcal{E}_0$  es la amplitud del campo eléctrico asociado a la onda,  $\theta$  es su fase y  $\Delta \theta$  es el desfase asociado a la reflexión con absorción.

Para incidencia normal de la luz, la reflectancia R está relacionada con los índices de refracción complejos del medio del que procede la luz incidente,  $\overline{n}_{incid}$ , y el medio en el que se refleja la luz,  $\overline{n}_{refl}$ , a través de la relación [Jackson 1999, Hecht 2000]

$$R = \left(\frac{\overline{n}_{\text{refl}} - \overline{n}_{\text{incid}}}{\overline{n}_{\text{refl}} + \overline{n}_{\text{incid}}}\right)^2 . \tag{3.12}$$

Cuando el medio en el que se propaga la radiación incidente es aire o vacío queda:

$$R = \left(\frac{\overline{n}-1}{\overline{n}+1}\right)^2 = \left(\frac{n+i\kappa-1}{n+i\kappa+1}\right)^2 .$$
(3.13)

Puesto que  $R = r^2$ , se cumple que

$$\overline{r} = \frac{(n+i\kappa)-1}{(n+i\kappa)+1} = \sqrt{R}e^{i\Delta\theta} .$$
(3.14)

De esta forma, hemos llegado a relacionar R y  $\Delta\theta$  con n y  $\kappa$  mediante las ecs. (3.13) y (3.14), las cuales forman un sistema cuya solución es

$$n = \frac{1-R}{1+R-2\sqrt{R}\cos\Delta\theta} , \qquad (3.15)$$

$$\kappa = \frac{-2\sqrt{R}\sin\Delta\theta}{1+R-2\sqrt{R}\cos\Delta\theta} .$$
(3.16)

De esta forma, si conocemos los valores de  $R(\omega)$  y  $\Delta\theta(\omega)$  para cada valor de frecuencia  $\omega$  podemos calcular  $n(\omega)$  y  $\kappa(\omega)$  mediante las ecs. (3.15) y (3.16) y obtener así los espectros de  $\varepsilon_1(\omega)$  y  $\varepsilon_2(\omega)$  con las ecs. (3.5) y (3.6). Finalmente, la ELF, que es la magnitud clave que buscamos, se calcula con la ec. (3.2) o la (3.7).

#### 3.3. Las relaciones de Kramers-Kronig

Veamos cómo se obtienen los valores de  $R(\omega)$  y de  $\Delta\theta(\omega)$  para cualquier frecuencia. La reflectancia puede medirse en un determinado rango de frecuencias con relativa facilidad, pero el cambio de fase es más difícil de determinar. Para obtenerlos podemos escribir la ec. (3.11) de la forma

$$\ln \bar{r} = \ln \sqrt{R} + i\Delta\theta \ . \tag{3.17}$$

Así, puede verse que ln  $\overline{r}$  es una función de respuesta compleja. Para cualquier función de respuesta causal del tipo  $f(\omega) = f_1(\omega) + if_2(\omega)$ , la parte real y la parte imaginaria están relacionadas por las ecuaciones de Kramers-Kronig [Jackson 1999, Dressel y Grüner 2002]:

$$f_1(\omega) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' f_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' , \qquad (3.18)$$

$$f_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{f_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' . \qquad (3.19)$$

donde  $\mathcal{P}$  indica el valor principal de la integral, puesto que ésta tiene un polo en  $\omega' = \omega$ .

Resulta sorprendente que la parte imaginaria de una propiedad física compleja pueda obtenerse conociendo sólo la parte real, y viceversa. Hay que tener en cuenta que esto



Figura 3.1: Reflectancia medida por Arima y Tokura [1995] para las perovskitas. Por claridad, la curva de cada compuesto ha sido desplazada 0.1 unidades respecto a la del anterior, debido a su similitud.

es algo que sólo ocurre para funciones de respuesta causales. En el Apéndice A se da una deducción gráfica de las relaciones de Kramers-Kronig y se explica por qué pueden relacionarse las partes real e imaginaria de las funciones de respuesta causal.

Puede aplicarse la ec. (3.19) a la ec. (3.17) y se obtiene el desfase,  $\Delta \theta$ , en función de la reflectancia, R,

$$\Delta\theta(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\ln\sqrt{R(\omega')}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' = -\frac{\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\ln R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' .$$
(3.20)

De esta forma puede calcularse  $\Delta\theta(\omega)$  para cualquier  $\omega$ , siempre y cuando se conozca el valor de  $R(\omega')$  para todo  $\omega'$ . Dicho de otro modo, se necesita conocer el espectro de  $R(\omega')$  en el intervalo de frecuencias  $\omega' = [0, \infty)$ , ya que son estos los límites de la integral en la ec. (3.20). Sin embargo, no puede disponerse de un espectro de reflectancia en un dominio infinito, por lo que será necesario extrapolar los datos experimentales.

### 3.4. Extrapolación de los datos experimentales de reflectancia

Las medidas de reflectancia de Arima y Tokura [1995] están comprendidas entre 0.015 y 36 eV. Las curvas experimentales se muestran en la figura 3.1. La extrapolación del espectro de reflectancia experimental puede realizarse de diversas formas. Existen posibilidades de extrapolación tanto para altas como para bajas energías, basados tanto en ecuaciones

	$\hbar\omega_{\rm ioniz,1s}$	$\hbar\omega_{\rm ioniz,2s}$	$\hbar\omega_{\rm ioniz,2p}$	$\hbar\omega_{\rm ioniz,3s}$	$\hbar\omega_{\rm ioniz,3p}$	$\hbar\omega_{ m ioniz, 3d}$
Elemento	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
La	38925	6266	5687	1362	1166	845
$\mathbf{Sc}$	4492	498	401			
Ti	4966	561	457			
V	5465	627	516			
Cr	5989	696	579			
Mn	6539	769	644			
Fe	7112	845	713			
Co	7709	925	986			
Ni	8333	1009	861			
Cu	8979	1097	943			
O	543					

Tabla 3.1: Energía de excitación de las capas internas de todos los elementos que componen las perovskitas LaMO<sub>3</sub> (M = [Sc - Cu]) [Williams 2009].

teóricas como en medidas experimentales de transmitancia [Leveque 1977]. No obstante, en nuestro caso las medidas de R [Arima y Tokura 1995] a bajas energías, que llegan hasta los 0.015 eV, son suficientes como para no necesitar este tipo de extrapolación. En cuanto a energías altas, está justificado emplear una extrapolación del tipo  $R \propto \omega^{-4}$  cuando todas las capas internas atómicas se han excitado [Philipp y Taft 1964]. No obstante, esto aún no ha ocurrido a los 36 eV, donde acaban las medidas de Arima y Tokura [1995], puesto que las energías de excitación de las capas internas de los elementos que componen las perovskitas LaMO<sub>3</sub> están comprendidas entre los 543 eV de la capa K del oxígeno y los 38925 eV de la capa K del escandio [Williams 2009] (veáse la tabla 3.1). Sin embargo, es común que se emplee este tipo de extrapolación aun cuando su uso no está justificado, como de hecho hacen Arima y Tokura [1993], por poner un ejemplo.

Una opción con una mayor base física es la siguiente: para energías altas (donde aquí entenderemos energías altas las superiores a 36 eV, que es hasta donde llegan las medidas de Arima y Tokura [1995]), se puede suponer que la luz (a estas frecuencias, rayos X) interacciona con los electrones de las capas internas de los elementos que componen el material, que mantienen su carácter atómico ya que no participan en el enlace químico. En este caso, puede aplicarse la regla de Bragg y Kleeman [1905], que establece que la sección eficaz macroscópica de un compuesto,  $\mu$ , puede aproximarse como la suma ponderada de las secciones eficaces de sus constituyentes elementales

$$\frac{\mu}{\mathcal{N}} = \sum_{i} \nu_i \frac{\mu_i}{\mathcal{N}_i} , \qquad (3.21)$$

donde  $\mathcal{N}$  es la densidad molecular del compuesto, y  $\nu_i$ ,  $\mu_i$  y  $\mathcal{N}_i$  son, respectivamente, el coeficiente estequiométrico, la sección eficaz y la densidad atómica del elemento *i*. Nótese que esto sólo está justificado cuando no existe enlace químico, porque de haberlo, la sección eficaz de un compuesto no es simplemente la suma de sus elementos. Sin embargo, esto está justificado para la excitación de las capas internas, ya que éstas no participan en la formación de los enlaces.

El índice de refracción complejo de un elemento o un compuesto puede calcularse a partir de los factores atómicos de dispersión de rayos X,  $f = f_1 + if_2$ , mediante

$$\overline{n} = 1 - \frac{1}{2\pi} \mathcal{N} r_0 \lambda^2 (f_1 + i f_2) .$$
(3.22)



Figura 3.2: Reflectancia medida por Arima y Tokura [1995] para el LaScO<sub>3</sub> (línea roja punteada), junto a la extrapolación de alta energía obtenida a través de los factores atómicos de dispersión de rayos X dados por Henke *et al.* [1993] (símbolos azules). También se incluye la extrapolación tipo  $R \propto \omega^{-4}$  (línea verde discontinua). La línea continua negra es la curva empleada en este trabajo, con una conexión lineal entre los datos de Arima y Tokura [1995] y los de Henke *et al.* [1993].

A su vez, los factores atómicos de dispersión están relacionados con las secciones eficaces de absorción de rayos X de los elementos,  $\mu_a$ , ya que  $\mu_a = 2r_0\lambda f_2$ , donde  $r_0$  es el radio clásico del electrón y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación.  $f_1$  puede obtenerse mediante las relaciones de Kramers-Kronig. Estas secciones eficaces de absorción han sido recopiladas para un gran número de elementos, en un rango muy extenso de energías, desde 30 eV hasta 30000 eV, por Henke *et al.* [1993]. Por tanto,  $f_1$  y  $f_2$  pueden obtenerse aplicando la regla de Bragg, ec. (3.21) (disponibles en la web http://henke.lbl.gov/optical\_constants/). El índice de refracción a energías superiores a 30 eV,  $\overline{n}$ , se calcula para el compuesto con la ec. (3.22), y se haya R con la ec. (3.13).

La figura 3.2 muestra, a modo de ejemplo, la reflectancia medida por Arima y Tokura [1995] para el LaScO<sub>3</sub>, junto a la extrapolación de alta energía obtenida a través de los factores atómicos de dispersión de rayos X dados por Henke *et al.* [1993]. Puede verse cómo existe un acuerdo bastante bueno entre el final de las medidas de Arima y Tokura [1995], 36 eV, y el principio de los datos de Henke *et al.* [1993], 30 eV. En este trabajo, unimos los datos de baja energía con los de alta energía mediante una función lineal, tal y como se aprecia en la figura 3.2, donde la línea negra une los datos de Arima y Tokura [1995] y de Henke *et al.* [1993]. Se incluye también la extrapolación realizada con una expresión del tipo  $R \propto \omega^{-4}$ . Puede verse como este tipo de extrapolación no tiene en cuenta la estructura de la reflectancia a altas energías debida a la excitación de las capas internas. En la sección 3.6 analizaremos qué efecto tiene sobre la obtención de la ELF el uso de una u otra extrapolación.

La figura 3.3 muestra las reflectancias ya extrapoladas de las nueve perovskitas estudiadas en este trabajo. Como se oberva en la figura, la reflectancia a altas energías tiene


Figura 3.3: Reflectancia medida por Arima y Tokura [1995] y extrapolada con datos de Henke *et al.* [1993] para todas las perovskitas.

una estructura con ciertas características comunes para todas las perovskitas, debidas a las excitaciones de las capas internas del lantano y del oxígeno, y otras características distintivas originadas por la excitación de las capas internas del metal M. La tabla 3.1 recoge las energías de excitación de las capas internas de todos los elementos implicados.

Una última cuestión es si se necesita una extrapolación adicional de la reflectancia del tipo  $R \propto \omega^{-4}$  a muy altas energías, a partir de los 30000 eV, una vez todas las capas internas ya han sido excitadas. Observando la ec. (3.20), puede verse como el denominador  $\omega'^2 - \omega^2$  hace que el integrando sea despreciable cuando  $\omega'$  es muy alta en comparación con  $\omega$ , la frecuencia a la que se calcula  $\Delta \theta$ . Esto provoca que, a frecuencias  $\omega$  no muy altas (menores que unos 200 eV, como veremos en la sección 3.6), el efecto de una extrapolación adicional sea despreciable. En la sección 3.6 comprobaremos qué efecto tiene sobre el cálculo de la ELF este tipo de extrapolación adicional.

#### 3.5. Cálculo numérico de la integral de Kramers-Kronig

Puesto que no contamos con una forma funcional para  $R(\omega)$ , sino que tenemos una serie de datos experimentales, la integral de Kramers-Kronig, ec. (3.20), ha de evaluarse numéricamente. Sin embargo, los métodos convencionales de integración numérica no son suficientes en este caso, ya que la integral (3.20) tiene una singularidad en  $\omega' = \omega$ , es decir, el integrando se hace infinito en este punto. Por este motivo se calcula la parte principal de



Figura 3.4: Desfase e índice de refracción calculados mediante análisis de Kramers-Kronig para el LaScO<sub>3</sub>. Las líneas rojas en la figura de la derecha representan dos posibles extrapolaciones para hallar el índice de refracción en el límite  $\omega \to 0$  (ver sección 3.7).

la integral, y no la integral en sí. Existen diversos métodos para calcular la parte principal de la integral de Kramers-Kronig, de entre los cuales hemos elegido el de MacLaurin, pues se ha demostrado que este método es rápido y preciso [Ohta y Ishida 1988].

En este método, la integral en el rango  $\omega = [0, \infty)$  se reemplaza por la evaluación en m valores discretos de  $\omega_j$ , estando el polo en  $\omega_i$ . Entonces, la integral (3.20) se calcula como

$$\Delta\theta(\omega_i) = -\frac{\omega_i}{\pi} \sum_{j \neq i}^m \frac{\ln R(\omega_j)}{\omega_j^2 - \omega_i^2} h_j , \qquad (3.23)$$

donde  $h_j = \omega_{j+2} - \omega_j$ . Cuando *i* es par, entonces j = 1, 3, 5, ..., i - 1, i + 1, ...; cuando *i* es impar, entonces j = 2, 4, 6, ..., i - 1, i + 1, ... Esto hace que siempre se evite el polo que provoca la divergencia en la integral (3.20).

#### 3.6. Propiedades dieléctricas de las perovskitas

Una vez se han solucionado los dos problemas para realizar el análisis de Kramers-Kronig, es decir, el problema de la extrapolación de  $R(\omega)$ , sección 3.4, y el de la singularidad de la integral, sección 3.5, ya es posible calcular la integral que aparece en la ec. (3.20) para hallar el cambio de fase,  $\Delta \theta$ , a partir de las medidas de reflectancia R realizadas por Arima y Tokura [1995] para las nueve perovskitas LaMO<sub>3</sub>, con M = [Sc - Cu] en el rango de frecuencias desde 0.015 hasta 36 eV.

Las partes real e imaginaria del índice de refracción pueden calcularse, conocidos R y  $\Delta\theta$ , mediante las ecs. (3.15) y (3.16). Los valores de  $\Delta\theta$ , n y  $\kappa$  calculados para el LaScO<sub>3</sub> se muestran en la figura 3.4. Finalmente, las partes real e imaginaria de la función dieléctrica pueden obtenerse mediante las ecs. (3.5) y (3.6), y la ELF en el límite óptico con las ec. (3.2) o (3.7). La figura 3.5 muestra  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$  para las nueve perovskitas estudiadas en este trabajo.



Figura 3.5: Partes real e imaginaria de la constante dieléctrica de las perovskitas estudiadas en este trabajo, obtenidas de acuerdo con el método expuesto en este capítulo.



Figura 3.6: ELF del LaScO<sub>3</sub> obtenida mediante los dos esquemas de extrapolación de R descritos en la sección 3.4.

Una aspecto importante a tener en cuenta es el efecto de la extrapolación de la reflectancia sobre la ELF obtenida. Recuérdese que en este trabajo adoptamos una extrapolación basada en factores atómicos de dispersión de rayos X, que tiene una justificación física más sólida que la extrapolación tradicional basada en una función del tipo  $R \propto \omega^{-4}$ , tal y como se discute en la sección 3.4. La figura 3.6 muestra la ELF del LaScO<sub>3</sub> obtenida a partir de los datos de reflectancia de Arima y Tokura [1995] extrapolados de ambas formas. Como puede verse, la extrapolación tipo  $R \propto \omega^{-4}$ , al no considerar la estructura del espectro a altas energías, no produce la estructura de la ELF a altas energías transferidas, es decir, el hombro que aparece a unos 40 eV y un último pico menos intenso alrededor de los 120 eV. Aunque estas diferencias puedan parecer poco importantes, hay que tener en cuenta que pueden afectar de forma bastante importante al cálulo del poder de frenado y del straggling, ecs. (2.7) y (2.8), ya que en estas integrales la ELF aparece multiplicada por  $\omega y \omega^2$  respectivamente. En la siguiente sección se analizan también estas ELF en base al cumplimiento de las reglas de suma.

También debemos analizar qué efecto tiene sobre el cálculo de la ELF el añadir una extrapolación adicional a la reflectancia del tipo  $R \propto \omega^{-4}$  a energías superiores a 30000 eV, superados los datos de Henke *et al.* [1993]. La figura 3.7 muestra la ELF del LaScO<sub>3</sub> calculada con y sin esta extrapolación adicional, que ha sido prolongada hasta 500000 eV. Lo primero que se observa es cómo a bajas energías, menores de unos 200 eV, no se observa ninguna diferencia entre las dos ELF. Esto es debido al denominador  $\omega'^2 - \omega^2$ , que hace despreciable el integrando a frecuencias muy alejadas de la que se está haciendo el cálculo, por lo que no contribuye a la ELF a bajas energías. No obstante, sí existen diferencias muy importantes a partir de los 200 eV.

La pregunta ahora es: ¿hasta qué frecuencias debe extrapolarse la reflectancia para obtener una ELF realista a altas energías transferidas? En realidad, la solución a esta



Figura 3.7: Efecto sobre la ELF del LaScO<sub>3</sub> de una extrapolación adiconal de la reflectancia tipo  $R \propto \omega^{-4}$  para energías superiores a 30000 eV.

pregunta es fácil: no es necesario realizar extrapolaciones adicionales, ya que la ELF a altas energías también puede calcularse directamente a partir de los factores atómicos de dispersión de rayos X medidos por Henke *et al.* [1993]. Como a energías altas se está interaccionando con los electrones de las capas internas, que conservan su carácter atómico, se calcula el factor  $f = f_1 + if_2$  aplicando la regla de Bragg, ec. (3.21), a los elementos que constituyen el blanco. Entonces, se calcula  $\overline{n} = n + i\kappa$  para el compuesto con la ec. (3.22) y la ELF debida a la excitación de las capas internas se obtiene mediante la ec. (3.7).

De esta forma, se obtiene la ELF debida a la excitación de los electrones externos a partir del análisis de Kramers-Kronig de las medidas experimentales de reflectancia realizadas por Arima y Tokura [1995], la cual se muestra en la figura 3.8 para las nueve perovskitas estudiadas en este trabajo. La ELF debida a la excitación de los electrones de las capas internas se obtiene aplicando la regla de Bragg a los factores atómicos de dispersión de rayos X medidos por Henke *et al.* [1993]. La figura 3.9 muestra la ELF completa obtenida para el LaScO<sub>3</sub>.

#### 3.7. Evaluación de las funciones de pérdida de energía obtenidas: reglas de suma

Para comprobar que el análisis de Kramers-Kronig se está haciendo correctamente, las ELF obtenidas en el límite óptico pueden evaluarse según diversas reglas de suma [Tanuma *et al.* 1993*b*]. Una de ellas es la regla de suma f, que se introdujo en el capítulo 2, ec. (2.18). Aquí la escribimos de forma ligeramente diferente

$$N_{\rm ef}(\omega) = \frac{m}{2\pi^2 \mathcal{N} e^2} \int_0^\omega \omega {\rm Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)} \right] d\omega . \qquad (3.24)$$



Figura 3.8: Función de pérdida de energía en el límite óptico calculada mediante análisis de Kramers-Kronig para todas las perovskitas estudiadas en este trabajo. Los materiales están ordenados, de abajo a arriba, en orden de número atómico total,  $Z_2$ , creciente. Por claridad, la ELF de cada material se ha desplazado 0.3 unidades con respecto a la del anterior, debido a su similitud.



Figura 3.9: Función de pérdida de energía en el límite óptico calculada para el  $LaScO_3$ , mediante análisis de Kramers-Kronig para la excitación de las capas externas y mediante factores atómicos de dispersión de rayos X para la excitación de las capas internas.

Esta regla de suma establece que, cuando la energía transferida tiende a  $\infty$ , los electrones excitados deben ser todos los del blanco, es decir,  $N_{\rm ef}(\omega \to \infty) = Z_2$ . Una ELF obtenida por análisis de Kramers-Kronig o por cualquier otro método debe cumplir esto para tener un sentido físico. Nótese cómo la integral en la ec. (3.24) da más peso a las partes de la ELF de mayor energía, ya que el integrando va multiplicado por  $\omega$ . Si la regla de suma f se cumple, se garantiza que la ELF a altas energías transferidas es válida. Esto es importante para el cálculo del poder de frenado y el straggling, puesto que en estos casos el integrando va multiplicado por  $\omega$  y por  $\omega^2$ , ecs. (2.7) y (2.8). Tal y como muestra la tabla 3.2, la regla de suma f se cumple muy bien para todos los blancos, con errores inferiores al 3% y, en la mayoría de los casos, inferiores al 1%. La figura 3.10 muestra, como ejemplo, el valor de  $N_{\rm ef}$  calculado para el LaScO<sub>3</sub>. Se observa un escalón cada vez que se excitan los electrones de una nueva capa. En la figura también se muestra la regla de suma f<br/> cuando la ELF se ha obtenido a partir de la extrapolación tip<br/>o $R\propto\omega^{-4}$  de la reflectancia. Como en este caso no aparece el último pico de la ELF alrededor de 120 eV, falta el escalón correspondiente en el número de electrones, lo que conduce a un error en la regla de suma de casi un 9%. Por tanto, queda patente que emplear una extrapolación adecuada de R es fundamental para obtener una ELF exacta.

Existe otra regla de suma útil para evaluar la ELF en el límite de bajas energías, basada en las ecuaciones de Kramers-Kronig [Tanuma et al. 1993b]

$$P_{\rm ef}(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\omega \frac{1}{\omega} {\rm Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)} \right] d\omega \qquad \text{(para metales)} , \qquad (3.25)$$

$$P_{\rm ef}(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\omega \frac{1}{\omega} {\rm Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)} \right] d\omega + \frac{1}{n(\omega \to 0)^2} \qquad (\text{para no metales}) . \tag{3.26}$$

	Regla de suma $f$	Valor estimado de	Regla de Kramers-Kronig
Material	Error (%)	$n(\omega \rightarrow 0)$	Error $(\%)$
LaScO <sub>3</sub>	0.34	1.95	-1.63
$LaTiO_3$	2.31	2.20	-0.22
$LaVO_3$	2.37	2.35	1.34
$LaCrO_3$	1.30	2.01	2.65
$LaMnO_3$	-0.73	2.25	-0.27
$LaFeO_3$	0.67	2.08	2.96
$LaCoO_3$	0.91	2.50	-4.91
$LaNiO_3$	0.94	2.25	-3.63
$LaCuO_3$	0.35	2.42	-6.58

Tabla 3.2: Cumplimiento de las reglas de suma para las nueve perovskitas.

Cuando  $\omega \to \infty$ , esta magnitud debe ser la unidad. Si se cumple la regla de suma de Kramers-Kronig se garantiza que la ELF a bajas energías es correcta, y por tanto asegura un cálculo más exacto del recorrido libre medio, cuyo integrando no va multiplicado por  $\omega$ , ec. (2.9). Sin embargo, es más difícil evaluar esta regla de Kramers-Kronig, porque requiere conocer el índice de refracción, n, cuando  $\omega \to 0$ . En este trabajo calculamos el índice de refracción para las nueve perovskitas, pero la extrapolación a  $\omega \to 0$  no es fácil, porque cerca del origen es donde acaban las medidas de reflectancia de Arima y Tokura [1995], y el análisis de Kramers-Kronig es menos preciso en esa zona. Para ilustrar esto, la figura 3.4 muestra cómo, en las proximidades de  $\omega \to 0$ , el índice de refracción cae bruscamente a 0, lo cual es una consecuencia espúria debida a la falta de medidas de reflectancia. Por tanto, hemos de adoptar un criterio para estimar  $n(\omega \to 0)$ . En la figura 3.4 se ven dos pequeñas líneas rojas que marcan dos posibles extrapolaciones, que dan valores de  $n(\omega \to 0)$  de 1.65 y 2.25. ¿Cuál de ellos es el correcto? En la figura 3.10 aparece la regla de suma de Kramers-Kronig calculada con estos dos índices de refracción, y con el valor medio de ambos. Como puede verse, la elección afecta bastante al resultado, dando errores cercanos al 10 % con los valores extrapolados, y cercanos al 2 % con el valor medio. Por tanto, parece conveniente estimar el valor de  $P_{\rm ef}$  con un valor medio de los índices de refracción obtenidos extrapolando de estas dos formas. La tabla 3.2 recoge los valores estimados de  $n(\omega \to 0)$ y los errores de cada ELF para la regla de Kramers-Kronig.

En conclusión, hemos visto en este capítulo cómo obtener la ELF en el límite óptico a partir de un conjunto relativamente limitado de medidas de reflectancia. Para ello, es necesario un esquema de extrapolación, y aunque lo usual es extrapolar la reflectancia con una expresión del tipo  $R \propto \omega^{-4}$ , esto sólo está justificado cuando todas las capas internas han sido excitadas. Como éste no es el caso a los 36 eV, que es donde acaban las medidas de Arima y Tokura [1995], aquí adoptamos una extrapolación más realista basada en los factores atómicos de dispersión de rayos X de Henke *et al.* [1993]. Como se ha demostrado, este tipo de extrapolación produce una ELF con una estructura más detallada a altas energías y que, además, cumple mejor la regla de suma f. También se cumple con un pequeño margen de error la regla de Kramers-Kronig, aunque en este caso el valor de  $P_{\rm ef}$ ha tenido que estimarse, debido a la dificultad de obtener los valores de  $n(\omega \to 0)$ .



Figura 3.10: Reglas de suma f y de Kramers-Kronig para el LaScO<sub>3</sub>. La regla de suma f está calculada con las ELF obtenidas con las dos extrapolaciones de reflectancia a alta energía. La regla de suma de Kramers-Kronig está calculada con tres posibles valores de  $n(\omega \to 0)$ .

#### 3.8. Sobre la generalidad del método implementado

Aunque en este trabajo se ha realizado el análisis de Kramers-Kronig para obtener el desfase a partir de la reflectancia, para de ahí obtener el resto de propiedades ópticas, hay que tener en cuenta que las relaciones de Kramers-Kronig son válidas para cualquier función de respuesta causal y, por ende, se pueden aplicar al cálculo de las partes real e imaginaria de cualquiera de las propiedades ópticas [Dressel y Grüner 2002], a saber, las partes real e imaginaria del índice de refracción,  $n y \kappa$ ,

$$n(\omega) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' k(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' , \qquad (3.27)$$

de la constante dieléctrica,  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$ ,

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \mathrm{d}\omega' , \qquad (3.28)$$

de la conductancia,  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$ ,

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \sigma_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \mathrm{d}\omega' , \qquad (3.29)$$

o de otras magnitudes de interés, como la función de pérdida  $1/\varepsilon$ 

$$\operatorname{Re}\left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega)}\right] = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \operatorname{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega')}\right] \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' , \qquad (3.30)$$

o el propagador de densidad  $\chi$ , una magnitud que se mide usualmente en experimentos de dispersión de rayos X [Abbamonte *et al.* 2004]

$$\operatorname{Re}\left[\chi(\omega)\right] = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\operatorname{Im}\left[\chi(\omega')\right]\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' .$$
(3.31)

Todas estas magnitudes ópticas están relacionadas unas con otras, y de todas ellas puede obtenerse la ELF. Igualmente, el método de extrapolación propuesto, al estar basado en medidas de propiedades ópticas, es igualmente válido para extrapolar cualquiera de ellas en el límite de altas energías. Obviamente, el método numérico empleado es igual de válido para resolver la integral de Kramers-Kronig en cualquiera de sus formas. Por tanto, el método implementado en este trabajo permite obtener la ELF a partir de medidas de cualquiera de las propiedades ópticas del material, sea ésta la parte real o imaginaria. De esta forma, se dispone de una potente metodología para ampliar los cálculos del frenado de partículas cargadas a una gran cantidad de blancos, aunque su constante dieléctrica no esté recogida en la literatura [Palik y Ghosh 1999].

### Capítulo 4

## Descripción del blanco y el proyectil

#### 4.1. Cálculo de las magnitudes de frenado electrónico

Ya vimos en el capítulo 2 que el recorrido libre medio,  $\lambda$ , el poder de frenado,  $S_q$  y el straggling en la pérdida de energía,  $\Omega_q^2$ , para un proyectil de número atómico  $Z_1$  con un estado de carga q interaccionando con un material, se calculan en el marco del formalismo dieléctrico como<sup>1</sup>

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2(Z_1 e)^2}{\hbar \pi v^2} \int_{E_g}^{\omega_{\text{max}}} d\omega \int_{k_-}^{k_+} \frac{dk}{k} \text{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)} \right] , \qquad (4.1)$$

$$S_q = \frac{2e^2}{\hbar\pi v^2} \int_{E_g}^{\omega_{\text{max}}} \hbar\omega d\omega \int_{k_-}^{k_+} \frac{dk}{k} [Z_1 - \rho_q(k)]^2 \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)}\right] , \qquad (4.2)$$

$$\Omega_q^2 = \frac{2e^2}{\hbar\pi v^2} \int_{E_g}^{\omega_{max}} \hbar\omega^2 d\omega \int_{k_-}^{k_+} \frac{dk}{k} [Z_1 - \rho_q(k)]^2 \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)}\right] , \qquad (4.3)$$

donde  $\rho_q(k)$ , la transformada de Fourier de la densidad electrónica del proyectil, da cuenta de su estructura electrónica e Im  $\left[\frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)}\right]$ , la ELF, describe el espectro de excitaciones electrónicas del blanco.  $E_{\rm g}$  es la energía del gap del blanco, por debajo de la cual no hay excitaciones electrónicas. Puesto que  $\rho_q(k)$  y la ELF dependen de k, y como en el capítulo anterior hemos obtenido la ELF en el límite  $k \to 0$ , en este capítulo explicamos los modelos empleados para describirlas en todo el espectro de k y  $\omega$  (es decir, sobre toda la superficie de Bethe).

Además, hay que tener en cuenta que un haz de iones, durante su recorrido a través del sólido, puede capturar o perder electrones, con lo que cambia su estado de carga. Cuando el haz entra en el sólido, alcanza de forma casi instantánea un equilibrio dinámico, de forma que la proporción de proyectiles que se encuentran en cada instante en un determinado estado de carga q viene dado por una fracción de carga  $\phi_q$ . Como las magnitudes de frenado dependen del estado de carga, el poder de frenado y el straggling deben ser ponderados de acuerdo a estas fracciones

$$S = \sum_{q=0}^{Z_1} \phi_q S_q , \qquad (4.4)$$

$$\Omega^2 = \sum_{q=0}^{Z_1} \phi_q \Omega_q^2 .$$
 (4.5)

 $<sup>^{1}\</sup>mathrm{El}$  recorrido libre medio sólo lo calcularemos para haces de electrones, por lo que no tiene una dependencia con el estado de carga

#### 4.2. Descripción del proyectil iónico

Para describir el proyectil iónico necesitaremos, por tanto, conocer el valor de las fracciones de carga  $\phi_q$  y la transformada de Fourier de la densidad electrónica  $\rho_q(k)$  de cada estado de carga q (esto no será necesario para el caso de electrones, obviamente). En la práctica, las fracciones de carga dependen tanto del proyectil como del blanco por el que está viajando, así como de la velocidad del proyectil. Schiwietz y Grande [2001] propusieron fórmulas empíricas para los estados de carga de diversos proyectiles interaccionando con elementos en estado gaseoso y sólido, parametrizadas a través de un gran número de datos experimentales para diversas combinaciones de proyectiles y blancos. Para blancos compuestos, calculamos las fracciones de carga  $\phi_q$  haciendo uso de la regla de aditividad de Bragg para los elementos que lo componen.

Un modelo ampliamente utilizado para describir el estado de carga del proyectil,  $\rho_q(k)$ , es el modelo estadístico de Brandt y Kitagawa [1982], el cual supone que la densidad electrónica del proyectil puede describirse por un orbital genérico, de forma que

$$\rho_q(k) = Z_1 - \frac{N}{1 + (k\Lambda)^2} , \qquad (4.6)$$

siendo N el número de electrones ligados y  $\Lambda$  un parámetro que se determina de forma variacional, minimizando la energía, y que viene dado por

$$\Lambda = \frac{0.48N^{2/3}}{Z_1 - N/7} \,. \tag{4.7}$$

Sin embargo, Brandt [1982] modificó el modelo posteriormente para los electrones ubicados en el orbital 1*s*, ya que verificó que el valor de  $\Lambda$  es demasiado pequeño cuando los electrones se encuentran en la capa K (es decir, para H y He). La modificación propuesta fue

$$\Lambda = \frac{3}{2[Z_1 - 0.3(N-1)]} . \tag{4.8}$$

#### 4.3. Descripción del blanco: modelo MELF-GOS

Las propiedades electrónicas del blanco vienen descritas en las ecs. (4.1)-(4.3) por la función de pérdida de energía,  $\operatorname{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)} \right]$ . Ésta ha sido obtenida en el capítulo anterior, en el límite óptico (k = 0), para las perovskitas LaMO<sub>3</sub>, con M = [Sc - Cu]. Cabe recordar que el método empleado, que parte de datos experimentales de reflectancia, R, para la obtención de la ELF, tiene en cuenta de forma autoconsistente los efectos de agregación del blanco (estado sólido y enlace químico). Sin embargo, para calcular las magnitudes de frenado necesitamos conocer el espectro de excitaciones para todos los valores posibles de transferencia de energía y de momento,  $\hbar\omega \ y \ \hbar k$ , es decir, la superficie de Bethe. Por tanto, necesitamos un modelo que sea capaz de extrapolar la ELF en k = 0 a valores de  $k \neq 0$ .

Existen diversas posibilidades para realizar esta extrapolación, usualmente métodos semiempíricos basados en las funciones dieléctricas de Lindhard [1954], de Drude [Ritchie y Howie 1977] y de Mermin [1970]. La función dieléctrica de Lindhard se deduce en el contexto de la teoría de perturbaciones [Lindhard 1954] o de la aproximación de la fase aleatoria (Random Phase Approximation) [Pines 1999], y describe la función dieléctrica de un gas ideal de electrones donde la excitación de los plasmones no está amortiguada. Este modelo resulta útil porque es capaz de describir de forma analítica las excitaciones electrónicas individuales (electrón-hueco) y colectivas (plasmones) en toda la superficie de Bethe. Sin embargo, al no incluir el amortiguamiento de los plasmones, su excitación aparece como una delta de Dirac, por lo que sólo es capaz de describir el espectro de algunos materiales ideales, como el aluminio. En cuanto a la función dieléctrica de Drude, su forma analítica en k = 0 sí es capaz de describir correctamente el ensanchamiento del espectro debido a la extinción de los plasmones; sin embargo, este modelo no posee una dependencia funcional con k, por lo que la ELF debe extenderse introduciendo a posteriori relaciones de dispersión [Ritchie y Howie 1977, Emfietzoglou *et al.* 2005, Dingfelder *et al.* 2008]. Esta aproximación resulta demasiado simple en muchas ocasiones, por lo que la superficie de Bethe queda bien descrita para  $k \to 0$  y para  $k \to \infty$ , pero no para cualquier valor arbitrario de k.

Otra alternativa es emplear la función dieléctrica de Mermin [1970]. Esta función se deduce a partir de la de Lindhard, pero introduciendo un tiempo de vida medio para la excitación de los plasmones, lo que produce un ensanchamiento en el espectro que es capaz de reproducir la ELF de un material de una forma más realista. De esta forma, el modelo de Mermin es capaz de describir la superficie de Bethe de forma analítica, al igual que el de Lindhard, pero evitando el problema de éste debido a la vida infinita de los plasmones. La función de Mermin produce un solo pico en el espectro. Sin embargo, puede emplearse una combinación lineal de funciones de Mermin para reproducir un espectro complejo, como se indica más adelante. Este método se ha empleado en numerosas ocasiones, tanto para blancos elementales como compuestos, proporcionando muy buenos resultados para el cálculo del poder de frenado [Abril *et al.* 1998, Heredia-Avalos *et al.* 2005, Behar *et al.* 2009, 2010, de Vera *et al.* 2011]. Además, se ha podido contrastar con datos experimentales a  $k \neq 0$  la ELF obtenida mediante las funciones de Mermin, obteniéndose muy buenas comparaciones [Planes *et al.* 1996, Emfietzoglou *et al.* 2008, Denton *et al.* 2008, Garcia-Molina *et al.* 2009, Abril *et al.* 2010].

No obstante, la función dieléctrica de Mermin es capaz de describir correctamente el comportamiento de los electrones más externos de un sólido, que tienen un carácter de gas de electrones, pero no los electrones más ligados de las capas internas, que conservan su carácter atómico. En este caso, las excitaciones de electrones individuales de las capas internas pueden describirse correctamente mediante intensidades generalizadas del oscilador (Generalized Oscillator Strengths, GOS), que pueden obtenerse para cada átomo a través del cálculo de sus niveles energéticos y las transiciones permitidas [Egerton 1989]. Recuérdese cómo la ec. (2.16) relaciona la ELF con las GOS. En concreto, las GOS en la aproximación hidrogenoide [Abril *et al.* 2007] tienen forma analítica, por lo que su uso es muy conveniente para describir la función de pérdida de energía de las capas internas.

Por tanto, en el modelo MELF-GOS (Mermin Energy-Loss Function – Generallized Oscillator Strengths) [Abril *et al.* 1998, Heredia-Avalos *et al.* 2005] podemos dividir la ELF del blanco en dos contribuciones, una debida a la excitación de los electrones más externos y otra debida a la excitación de los electrones de las capas internas

$$\operatorname{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)}\right] = \operatorname{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)}\right]_{\operatorname{externa}} + \operatorname{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)}\right]_{\operatorname{interna}} .$$
(4.9)

La contribución de las capas externas la modelamos a través de una combinación lineal de ELF tipo Mermin (MELF)

$$\operatorname{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)}\right]_{\text{externa}} = \sum_{i} A_{i} \operatorname{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon_{M}\left(\omega_{i},\gamma_{i};\,k,\omega\right)}\right] \Theta(\omega-\omega_{\text{th},i}) , \qquad (4.10)$$

donde  $\varepsilon_{\rm M}$  es la función dieléctrica de Mermin, mientras que  $A_i$ ,  $\omega_i$  y  $\gamma_i$  son parámetros ajustables que indican la intensidad, posición y anchura de cada excitación en el espectro.  $\Theta(\omega - \omega_{{\rm th},i})$  es una función escalón con una energía umbral  $\omega_{{\rm th},i}$ , que en el caso de las perovskitas tratadas en este trabajo se corresponde con la energía del gap del material,  $E_{\rm g}$  (véase la tabla 1.1).

La ELF debida a las capas internas se obtiene mediante una suma ponderada de las GOS de las capas internas de cada elemento que compone el blanco

$$\operatorname{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)}\right]_{\text{interna}} = \frac{2\pi^2 \mathcal{N}}{\omega} \sum_{j} \alpha_j \sum_{n\ell} \frac{\mathrm{d}f_{n\ell}^{(j)}(k,\omega)}{\mathrm{d}\omega} \Theta(\omega - \omega_{\text{ioniz},n\ell}^{(j)}) , \qquad (4.11)$$

donde  $\mathcal{N}$  es la densidad molecular del blanco,  $\frac{\mathrm{d}f_{n\ell}^{(j)}(k,\omega)}{\mathrm{d}\omega}$  es la GOS de la capa  $n\ell$  del elemento j que constituye el blanco y  $\alpha_j$  es su coeficiente estequiométrico.  $\omega_{\mathrm{ioniz},n\ell}^{(j)}$  es la energía umbral de ionización de la capa  $n\ell$  del elemento j (véase la tabla 3.1).

De esta forma, hemos empleado este modelo para extender la ELF en el límite óptico a transferencias de momento distintas de cero. Para ello, las ELF obtenidas en el límite óptico en el capítulo anterior se han ajustado mediante una combinación lineal de ELF tipo Mermin, a través de los parámetros  $A_i$ ,  $\omega_i$  y  $\gamma_i$ , que figuran en la tabla 4.1, comprobando que la ELF resultante cumple las reglas de suma f y Kramers-Kronig, como se explica en el capítulo anterior. Las ELF de las capas internas se reproducen mediante la utilización de GOS hidrogenoides para cada capa. Las ELF resultantes se representan en las figuras 4.1 y 4.2, donde la primera muestra le ELF debida a los electrones de las capas externas, energías transferidas bajas, mientras que en la segunda aparece, a modo de ejemplo, la ELF debida a las capas internas del LaScO<sub>3</sub>, a energías transferidas altas. La figura 4.3 muestra la superficie de Bethe calculada para el LaScO<sub>3</sub> con el modelo MELF-GOS.

Tabla 4.1: Parámetros usados para hacer el ajuste en la ec. (4.10). Se ha utilizado la misma energía de corte,  $\hbar\omega_{\rm th}$ , para cada Mermin, que se corresponde con la energía del gap,  $E_{\rm g}$  (véase la tabla 3.1).

Material	i	$A_i$	$\hbar\omega_i \; (eV)$	$\hbar \gamma_i \; (\text{eV})$
LaScO <sub>3</sub>	1	$2.10 \times 10^{-1}$	13.91	3.54
$\hbar\omega_{\rm th} = 5.99 \text{ eV}$	2	$2.48 \times 10^{-1}$	23.81	16.33
	3	$1.72 \times 10^{-1}$	28.44	6.01
	4	$1.29 \times 10^{-1}$	41.50	14.97
	5	$7.63 \times 10^{-3}$	121.09	11.16
	6	$4.12 \times 10^{-3}$	133.34	27.10
	7	$3.50 \times 10^{-3}$	272.11	612.26
LaTiO <sub>3</sub>	1	$1.42 \times 10^{-1}$	13.88	3.19
$\hbar\omega_{\rm th} = 4.24 \text{ eV}$	2	$2.22 \times 10^{-1}$	25.85	20.41
	3	$1.97 \times 10^{-1}$	29.39	7.02
	4	$2.42 \times 10^{-1}$	46.26	22.48
	5	$1.12 \times 10^{-2}$	121.09	9.88
	6	$6.46 \times 10^{-3}$	133.34	18.10
	7	$6.42 \times 10^{-3}$	244.90	544.23
LaVO <sub>3</sub>	1	$1.78 \times 10^{-1}$	13.36	4.84
$\hbar\omega_{\rm th} = 4.00 \text{ eV}$	2	$1.30 \times 10^{-1}$	29.25	5.52
	3	$5.16 \times 10^{-1}$	39.73	35.37
	4	$2.50 \times 10^{-2}$	54.42	72.38
	5	$1.12 \times 10^{-2}$	120.82	13.61
	6	$1.28 \times 10^{-2}$	125.17	29.93
	7	$5.00 \times 10^{-3}$	272.11	625.86
(Cont.)	(Cont.)	(Cont.)	(Cont.)	(Cont.)

Material (cont.)	i (cont.)	$A_i$ (cont.)	$\hbar\omega_i \text{ (eV) (cont.)}$	$\hbar \gamma_i \text{ (eV) (cont.)}$
LaCrO <sub>3</sub>	1	$1.45 \times 10^{-1}$	13.74	4.35
$\hbar\omega_{\rm th} = 3.40 \text{ eV}$	2	$9.17 \times 10^{-2}$	29.12	4.84
	3	$4.33 \times 10^{-1}$	35.10	21.77
	4	$1.13 \times 10^{-1}$	54.42	48.98
	5	$1.27 \times 10^{-2}$	120.82	12.25
	6	$7.98 \times 10^{-3}$	132.79	28.57
	7	$5.25 \times 10^{-3}$	272.11	653.07
LaMnO <sub>3</sub>	1	$1,29 \times 10^{-1}$	13.36	4.95
$\hbar\omega_{\rm th} = 1.01 \text{ eV}$	2	$7.49 \times 10^{-2}$	29.33	4.68
	3	$5.30 \times 10^{-1}$	37.58	28.57
	4	$5.10 \times 10^{-2}$	62.59	68.03
	5	$1.15 \times 10^{-2}$	120.55	11.70
	6	$9.47 \times 10^{-3}$	131.16	27.21
	7	$4.00 \times 10^{-3}$	272.11	625.86
LaFeO <sub>3</sub>	1	$1,19 \times 10^{-1}$	13.06	5.44
$\hbar\omega_{\rm th} = 1.01 \text{ eV}$	2	$8.35 \times 10^{-2}$	28.57	5.17
	3	$5.33 \times 10^{-1}$	35.37	27.21
	4	$4.54 \times 10^{-2}$	57.14	43.54
	5	$8.66 \times 10^{-3}$	120.55	10.88
	6	$1.36 \times 10^{-2}$	127.89	29.93
	7	$5.60 \times 10^{-3}$	272.11	589.65
LaCoO <sub>3</sub>	1	$5.67 \times 10^{-2}$	11.43	4.25
$\hbar\omega_{\rm th} = 0.27 \text{ eV}$	2	$5.38 \times 10^{-2}$	13.88	3.27
	3	$1.16 \times 10^{-1}$	29.39	5.44
	4	$3.52 \times 10^{-1}$	37.82	23.13
	5	$1.91 \times 10^{-1}$	57.36	93.82
	6	$1.19 \times 10^{-2}$	121.09	11.70
	7	$8.08 \times 10^{-3}$	131.98	27.10
	8	$3.50 \times 10^{-3}$	272.11	489.81
LaNiO <sub>3</sub>	1	$7.81 \times 10^{-2}$	13.06	4.62
$\hbar\omega_{\rm th} = 0.00 \ {\rm eV}$	2	$6.55 \times 10^{-2}$	29.12	4.33
	3	$5.43 \times 10^{-1}$	36.00	27.21
	4	$4.84 \times 10^{-2}$	61.82	54.42
	5	$1.47 \times 10^{-2}$	120.82	13.61
	6	$9.16 \times 10^{-3}$	133.34	29.93
	7	$7.00 \times 10^{-3}$	272.11	489.81
LaCuO <sub>3</sub>	1	$1.09 \times 10^{-1}$	12.79	5.31
$\hbar\omega_{\rm th} = 0.00  {\rm eV}$	2	$6.55 \times 10^{-2}$	29.12	4.90
	3	$4.87 \times 10^{-1}$	37.01	29.93
	4	$6.80 \times 10^{-2}$	57.14	72.38
	5	$1.40 \times 10^{-2}$	120.82	13.61
	6	$1.09 \times 10^{-2}$	131.98	32.65
	7	$6.50 \times 10^{-3}$	272.11	544.23

Con respecto a la descripción de las capas internas, hay que resolver un problema relacionado con el cumplimiento de las reglas de suma. Las funciones de Mermin tienen la propiedad de que el número de electrones excitados no cambia con el momento transferido, k. Sin embargo, los electrones descritos por las GOS no se excitan en su totalidad a k = 0



Figura 4.1: Funciones de pérdida de energía en el límite óptico de las nueve perovskitas tratadas en este trabajo. Las líneas discontinuas representan las ELF obtenidas a partir de datos experimentales de reflectancia, R, mediante el análisis de Kramers-Kronig. Las líneas continuas corresponden al ajuste de las ELF obtenidas mediante el modelo MELF-GOS. Por claridad, la ELF de cada material se ha desplazado 0.3 unidades con respecto a la del anterior, debido a su similitud.



Figura 4.2: ELF correspondiente a la excitación de las capas internas del LaScO<sub>3</sub>. Los símbolos corresponden a datos experimentales, obtenidos a partir de factores atómicos de dispersión de rayos X [Henke *et al.* 1993]. La línea es el resultado obtenido a través del modelo MELF-GOS.

pero sí lo hacen cuando  $k \to \infty$ , por lo que el número de electrones excitados aumenta conforme aumenta k. Por tanto, para conservar el número de electrones totales en todo k, la ELF debida a la excitación de las capas externas debe multiplicarse por un factor f(k)que reduzca su intensidad conforme el número de electrones excitados en las capas internas aumenta. Una ecuación empírica que describe aproximadamente el aumento del número de electrones internos excitados con el aumento en k es la siguiente

$$N_{\rm int}(k,\omega=0) = N_{\rm int}(k\to\infty) + \left[\frac{N_{\rm int}(k=0) - N_{\rm int}(k\to\infty)}{1 + (k/\alpha)^{\beta}}\right] , \qquad (4.12)$$

donde  $N_{\text{int}}(k = 0)$  es el número de electrones de las capas internas excitados a k = 0,  $N_{\text{int}}(k \to \infty)$  es el número de electrones excitados a  $k \to \infty$  y  $\alpha$  y  $\beta$  son parámetros ajustables. La figura 4.4 muestra el número de electrones calculado con las GOS y el ajuste con la ec. (4.12). El número de electrones,  $N_{\text{ef}}$ , se debe conservar con k, es decir,  $N_{\text{ef}}(k) = Z_2 = N_{\text{ext}}(k = 0) \cdot f(k) + N_{\text{int}}(k)$ , por lo que la ELF debida a las capas externas del blanco, que interviene en las ecs. (4.1)-(4.3), debe ponerse como

$$\operatorname{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)}\right]_{\text{externa}} = \operatorname{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)}\right]_{\text{MELF}} f(k) = \operatorname{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon(k,\omega)}\right]_{\text{MELF}} \frac{Z_2 - N_{\text{int}}(k)}{N_{\text{ext}}(k=0)} . \quad (4.13)$$



Figura 4.3: Superficie de Bethe del  $LaScO_3$ , calculada mediante el modelo MELF-GOS a partir de la ELF obtenida en el límite óptico de medidas experimentales de reflectancia.



Figura 4.4: Electrones de las capas internas del LaScO<sub>3</sub> excitados a  $\omega = 0$  para cada momento transferido k. Los símbolos corresponden al cálculo realizado mediante las GOS. La línea es el ajuste que se obtiene con la ecuación (4.12).

Esta corrección en el número de electrones es importante para materiales con muchos electrones en las capas internas, es decir, con un valor grande de  $Z_2$ , como es el caso de estas perovskitas. De hecho, como se ve en la figura 4.4, la diferencia entre  $N_{\rm int}(k = 0)$  y  $N_{\rm int}(k \to \infty)$  es de unos 9 electrones, es decir, casi un 9%, por lo que el efecto es significativo. Para materiales de menor  $Z_2$ , como polímeros por ejemplo, esta corrección no suele ser necesaria.

### Capítulo 5

# Resultados para las magnitudes de frenado electrónico

En este capítulo se presentan los cálculos de las magnitudes de frenado calculadas para haces de electrones, protones y partículas alfa interaccionando con las perovskitas LaMO<sub>3</sub> (M = [Sc - Cu]). Los cálculos se han realizado en el marco del formalismo dieléctrico (capítulo 2), extendiendo la ELF determinada a través de análisis de Kramers-Kronig de medidas experimentales de reflectancia (capítulo 3) mediante el modelo MELF-GOS (capítulo 4).

Antes de entrar con detalle en las magnitudes de frenado de cada tipo de proyectil, presentamos aquí los valores de la energía de excitación media, I, calculada a partir de la ec. (2.19), que usa las ELF en el límite óptico obtenidas en el capítulo 3. Recuérdese que éste es el parámetro clave que introduce la dependencia con el blanco en la ecuación de Bethe, ec. (2.14), por lo que es de gran importancia para calcular el frenado de partículas cargadas de alta energía.

La tabla 5.1 recoge los valores de I calculados para cada perovskita con la ec. (2.19), junto a los valores  $I_{\text{Bragg}}$  obtenidos cuando se aplica de la regla de aditividad de Bragg [ICRU 1993]

$$\ln I_{\text{Bragg}} = \frac{\sum_{j} \nu_j (Z_j/A_j) \ln I_j}{\sum_{j} \nu_j Z_j/A_j} , \qquad (5.1)$$

donde  $\nu_j$ ,  $Z_j$ ,  $A_j \in I_j$  representan, respectivamente, la fracción de masa, el número atómico, el número másico y la energía de excitación media del elemento j que compone el blanco. Los valores de  $I_j$  se obtienen de ICRU [1993].

Los valores que aparecen en la tabla 5.1 muestran que hay diferencias significativas entre la I calculada en este trabajo y la obtenida por simple aplicación de la regla de Bragg, comprendidas entre un 0.2 % y un 11 %, con una media de un 5.6 % de discrepancia. Estas diferencias se atribuyen a los efectos de agregación, es decir, estado sólido y enlace químico. La simple aplicación de la regla de aditividad no tiene en cuenta estos efectos, mientras que los valores calculados a partir de la ELF los consideran de forma automática, puesto que las ELF se han obtenidos de medidas experimentales para cada compuesto.

# 5.1. Recorrido libre medio y poder de frenado de haces de electrones

El recorrido libre medio,  $\lambda$ , y el poder de frenado, S, para haces de electrones interactuando con las perovskitas se han obtenido mediante las ecs. (2.9) y (2.6), haciendo uso

Tabla 5.1: Energía de excitación media I de las perovskitas estudiadas en este trabajo, calculadas a partir de la ELF en el límite óptico, ec. (2.19), y de la regla de aditividad de Bragg,  $I_{\text{Bragg}}$ , ec. (5.1) [ICRU 1993].

Material	I (eV)	$I_{\rm Bragg}$ (eV)	$[(I_{\rm Bragg} - I)/I] \cdot 100 \ (\%)$
$LaScO_3$	290.2	313.0	7.9
$LaTiO_3$	307.8	326.9	6.2
$LaVO_3$	315.3	342.6	8.7
$LaCrO_3$	321.8	331.4	3.0
$LaMnO_3$	307.7	335.4	9.0
$LaFeO_3$	328.9	339.3	3.2
$LaCoO_3$	308.3	342.3	11.0
$LaNiO_3$	342.9	342.3	0.2
LaCuO <sub>3</sub>	346.5	342.2	1.2

de las ELF calculadas en el límite óptico en el capítulo 3 y con su extensión a toda la superficie de Bethe según se explica en el capítulo 4. En este caso hay que tener en cuenta dos aspectos relacionados con la indistinguibilidad entre el proyectil y los electrones del blanco. Como es imposible distinguir el electrón incidente del eyectado tras una colisión inelástica, el criterio que se sigue es considerar que el electrón incidente siempre es el de mayor energía después de la colisión. Esto implica que la máxima energía que es posible transferir en una colisión entre electrones es E/2, siendo E la energía cinética del electrón incidente, y, por tanto, el límite superior en la integral de la ec. (2.6) sería  $\omega_{\text{max}} = E/(2\hbar)$ . Por otro lado, la indistinguibilidad de los electrones también conlleva que haya que considerar un término de intercambio electrónico. En este trabajo adoptamos la corrección de Born-Ochkur, tal y como aparece descrita por Fernández-Varea et al. [1993]. Esta corrección consiste en multiplicar el integrando de la ec. (2.6) por  $f_{\rm ex} = 1 - (k/v)^2 + (k/v)^4$ , siendo k el momento transferido y v la velocidad del proyectil. Hay que tener en cuenta que esta aproximación de Born-Ochkur se dedujo para excitaciones electrónicas individuales. Por tanto, es válida su aplicación a la excitación de las capas internas (descritas por las GOS), y para la parte de excitaciones de electrón-hueco de los electrones externos, pero no para las excitaciones colectivas. Como este tipo de excitaciones no puede separarse cuando se emplea la función dieléctrica de Mermin, la aplicación del término de intercambio a las capas externas representa un límite superior de esta corrección.

La figura 5.1 muestra los valores de  $\lambda$  y S calculados para el LaScO<sub>3</sub> y el LaMnO<sub>3</sub> con y sin la corrección de Born-Ochkur. Aunque no se aprecia en la figura, el hecho de incluir el intercambio sólo en las capas internas no produce ningún cambio con respecto al cálculo sin intercambio. Al introducir el término en todas las excitaciones, se observa una disminución en el poder de frenado del 8% (entorno al máximo de la curva de S), aunque no se notan diferencias apreciables en el recorrido libre medio. Los resultados, cuando se incluye el intercambio electrónico, se presentan en la figura 5.2 para todas las perovskitas. Por desgracia, no existen medidas experimentales con las que comparar los cálculos.

Resulta interesante comparar los valores de  $\lambda$  y S calculados con los obtenidos mediante fórmulas empíricas. El recorrido libre medio puede calcularse mediante la fórmula ampliamente utilizada TPP-2M deducida por Tanuma *et al.* [1993*a*], que relaciona  $\lambda$  con la energía del electrón a través de parámetros ajustados a un gran número de cálculos teóricos para elementos y compuestos orgánicos e inorgánicos. En cuanto a S, una fórmula empírica es la modificación de la ecuación de Bethe desarrollada por Joy y Luo [1989], que



Figura 5.1: Efecto del intercambio electrónico, introducido mediante la expresión de Born-Ochkur [Fernández-Varea *et al.* 1993], sobre el cálculo del recorrido libre medio,  $\lambda$ , y el poder de frenado, S, de un haz de electrones interactuando con el LaScO<sub>3</sub> y el LaMnO<sub>3</sub>, en función de la energía cinética del electrón.



Figura 5.2: Recorrido libre medio,  $\lambda$ , y poder de frenado, S, en función de la energía cinética, para un haz de electrones interactuando con las perovskitas LaMO<sub>3</sub> (M = [Sc - Ti]). El cálculo se ha realizado mediante el formalismo dieléctrico y el modelo MELF-GOS, a partir de las ELF obtenidas a través de medidas experimentales de reflectancia. Los cálculos incluyen el factor de intercambio electrónico de Born-Ochkur [Fernández-Varea *et al.* 1993].

se emplea en el código de simulación Montecarlo CASINO [Drouin *et al.* 2007]. La figura 5.3 muestra cómo comparan nuestros resultados con las predicciones de estas fórmulas empíricas en el caso de electrones interactuando con el LaScO<sub>3</sub> y el LaMnO<sub>3</sub>. La fórmula TPP-2M coincide con nuestros cálculos a la perfección, exceptuando a muy bajas energías. Esto puede deberse a que los cálculos en los que se basa la parametrización de TPP-2M están realizados en el marco del formalismo dieléctrico, con una aproximación parecida a la de este trabajo [Tanuma *et al.* 1993*a*]. En cambio, los resultados de la fórmula de Joy y Luo [1989] son muy diferentes a los obtenidos por nosotros. Esto se debe a que esta fórmula es una simplificación excesiva del problema ya que se basa en la aplicación de la regla de Bragg. Por tanto, esperamos que nuestros cálculos sean mucho más exactos, ya que tienen en cuenta de forma semiempírica el espectro de excitaciones del blanco.

# 5.2. Poder de frenado y straggling en la pérdida de energía de haces de protones y partículas alfa

El poder de frenado, S, y el straggling en la pérdida de energía,  $\Omega^2$ , para haces de protones y partículas alfa interactuando con las perovskitas se han calculado, teniendo en cuenta las fracciones de carga del proyectil mediante las ecs. (4.4) y (4.5). Estas dos magnitudes para cada estado de carga q se han calculado con las ecs. (2.7) y (2.8), haciendo uso de las ELF calculadas en el límite óptico en el capítulo 3 y con su extensión a toda la superficie de Bethe según se explica en el capítulo 4.

La figura 5.4 muestra los resultados obtenidos para el poder de frenado, S, de las perovskitas para haces de protones y partículas alfa, respectivamente, en función de la energía cinética del proyectil. Puede obervarse cómo, en general, todos estos materiales tienen un poder de frenado similar, exceptuando el  $LaScO_3$ , con valores menores que el resto, y el LaVO<sub>3</sub> y el LaCoO<sub>3</sub>, con valores ligeramente superiores. El comportamiento diferente de estos materiales puede interpretarse, al menos de forma cualitativa, haciendo uso de la ecuación de Bethe. Según la ec. (2.14), el poder de frenado es proporcional a la densidad del material, e inversamente proporcional al valor de I. De esta forma, consultando la tabla 5.1 de las energías medias de excitación, y también la tabla 1.1 de las propiedades de las perovskitas, puede encontrarse una explicación razonable a estas diferencias. En primer lugar, el  $LaScO_3$  tiene una densidad mucho menor que el resto de compuestos; esto justifica su poder de frenado tan bajo. Este mismo argumento se aplica al caso del LaVO<sub>3</sub>, que tiene una densidad más alta que los compuestos adyacentes en cuanto a número atómico del metal central. En cuanto al  $LaCoO_3$ , tiene una alta densidad, al igual que todos los demás blancos de alto número atómico, pero en este caso con un valor de I más bajo en comparación con los compuestos adyacentes, lo que resulta en un mayor poder de frendo.

Desgraciadamente, no existen medidas experimentales con las que comparar los cálculos realizados. No obstante, resulta conveniente comparar el poder de frenado calculado en este trabajo con las predicciones del programa SRIM [Ziegler *et al.* 2008]. Este programa es capaz de realizar de forma rápida y sencilla cálculos de poder de frenado para cualquier combinación de proyectil y blanco, por lo que se usa ampliamente por la comunidad científica. Basa sus predicciones en cálculos mecanocuánticos de colisiones de iones con átomos, aplicando parámetros correctores obtenidos de una gran base de datos experimentales. Cuando el blanco es compuesto, aplica la regla de Bragg, corregida por ciertos parámetros que incluyen los efectos de estado sólido y agregación para ciertos blancos para los que existen medidas experimentales de poder de frenado. Sin embargo, para casos en los que



Figura 5.3: Comparación entre los resultados obtenidos en este trabajo para el recorrido libre medio,  $\lambda$ , y el poder de frenado, S, con los cálculos procedentes de fórmulas empíricas, para haces de electrones interaccionando con LaScO<sub>3</sub> y LaMnO<sub>3</sub>, en función de la energía cinética del electrón.



Figura 5.4: Poder de frenado, S, para protones y partículas alfa interactuando con las perovskitas LaMO<sub>3</sub> (M = [Sc - Ti]), en función de la energía cinética del proyectil. Los cálculos se han realizado mediante el formalismo dieléctrico y el modelo MELF-GOS, empleando las ELF obtenidas a partir de medidas experimentales de reflectancia.

	$\Omega^2_{ m Bohr}~({ m eV^2/nm})$	
Material	$H^+$	$\mathrm{He}^{2+}$
$LaScO_3$	27880	111500
$LaTiO_3$	43330	173300
$LaVO_3$	48330	193300
$LaCrO_3$	46580	186300
$LaMnO_3$	47000	188000
$LaFeO_3$	45890	183500
$LaCoO_3$	49800	199200
$LaNiO_3$	50440	201800
$LaCuO_3$	49580	198300

Tabla 5.2: Straggling de Bohr correspondiente a todas las perovskitas para H<sup>+</sup> y He<sup>2+</sup>.

no existen medidas experimentales, como para las perovskitas tratadas en este trabajo, no cabe esperar, a priori, que SRIM calcule las magnitudes de frenado con gran exactitud.

La figura 5.5 muestra el poder de frenado calculado para protones y helio en LaScO<sub>3</sub> y LaMnO<sub>3</sub> según el procedimiento descrito en este trabajo y por el código SRIM2008 [Ziegler *et al.* 2008]. Puede verse cómo, a pesar de que los cálculos coinciden para energías muy altas (donde deben seguir el comportamiento predicho por la fórmula de Bethe), a energías intermedias y bajas aparecen diferencias notables, especialmente en la zona del máximo de poder de frenado, entorno a 100 keV/nucleón. Estas diferencias, que son superiores en la mayoría de los casos al 15% en la zona del máximo, y superan en ocasiones el 30%, son atribuibles a que nuestros cálculos tienen en cuenta de forma precisa el espectro de excitaciones del blanco, considerando los efectos de agregación, mientras que el programa SRIM no lo hace para estas perovskitas. Por tanto, esperamos que nuestros valores sean mucho más exactos que los obtenidos mediante el programa SRIM.

En cuanto al straggling en la pérdida de energía,  $\Omega^2$ , nuestros cálculos para haces de protones y partículas alfa en las perovskitas están representados en la figura 5.6. En este caso, se ve cómo el straggling crece de forma monótona con la energía del proyectil hasta alcanzar un valor en el que se hace aproximadamente constante. Este valor está dado por el llamado straggling de Bohr [1940], que es un límite superior del straggling cuando el proyectil es muy rápido y la interacción es como si se produjera con un gas de electrones libres del blanco. El straggling de Bohr viene dado por

$$\Omega_{\rm Bohr}^2 = 4\pi e^4 Z_1^2 Z_2 \mathcal{N} , \qquad (5.2)$$

donde  $\mathcal{N}$  es la densidad molecular del blanco y  $Z_1$  y  $Z_2$  son, respectivamente, el número atómico del proyectil y el número atómico total del blanco (véase la tabla 1.1). Los stragglings de Bohr para protones y helio en estos materiales aparecen en la tabla 5.2. Puede comprobarse cómo nuestros cálculos tienden, de forma natural, aproximadamente al straggling de Bohr a altas energías.

En resumen, en este capítulo se han presentado cálculos del recorrido libre medio, el poder de frenado y el straggling para haces de electrones, protones y partículas alfa interaccionando con las perovskitas, a partir de las ELF obtenidas en el capítulo 3. Por desgracia, no es posible comparar nuestros cálculos con medidas experimentales para evaluar su exactitud, puesto que los valores presentados aquí son los primeros obtenidos para estos materiales. Sin embargo, resulta muy interesante la comparación con las fórmulas empíricas ya mencionadas, TPP-2M [Tanuma *et al.* 1993*a*] y Joy y Luo [1989] para electrones, y con los resultados del programa SRIM [Ziegler *et al.* 2008] para iones, ya que



Figura 5.5: Comparación entre nuestros resultados para el poder de frenado de haces de protones y helio y las predicciones de SRIM2008 [Ziegler *et al.* 2008], en función de la energía cinética del proyectil.



Figura 5.6: Straggling en la pérdida de energía,  $\Omega^2$ , para protones y partículas alfa interactuando con las perovskitas LaMO<sub>3</sub> (M = [Sc - Ti]), en función de la energía cinética del proyectil. Los cálculos se han realizado mediante el formalismo dieléctrico y el modelo MELF-GOS, a partir de las ELF obtenidas de medidas experimentales de reflectancia.

éstos predicen, por lo general, valores notablemente diferentes. Hay que tener en cuenta que este tipo de ecuaciones empíricas se basan, generalmente, en la aplicación de la regla de aditividad de Bragg para calcular el frenado electrónico de un compuesto. Por tanto, no pueden considerar las características particulares del espectro de excitaciones de cada blanco, que se ve afectado por el estado sólido del compuesto y por su enlace químico. En cambio, al realizarse los cálculos con el formalismo dieléctrico, partiendo de una ELF determinada a partir de datos experimentales de reflectancia, como se hace en esta tesis de máster, se están considerando estos efectos de forma realista para cada blanco particular. Por tanto, es de esperar que los resultados obtenidos por nosotros sean más exactos que los predichos por este tipo de fórmulas empíricas.

## Resumen y conclusiones

En este trabajo se detalla el cálculo de la función de pérdida de energía de las perovskitas de fórmula LaMO<sub>3</sub>, siendo M un metal comprendido entre Sc y Cu, partiendo de un limitado conjunto de medidas experimentales de reflectancia. Estos materiales son de interés en microelectrónica [Kingon *et al.* 2000, Lopes *et al.* 2007], como se explica en el capítulo 1. Conocer el valor de la función de pérdida de energía sobre todo el dominio de energías y momentos transferidos (la superficie de Bethe) es necesario para poder calcular las magnitudes básicas del frenado electrónico de haces de partículas cargadas energéticas mediante del formalismo dieléctrico (capítulo 2).

Sin embargo, aún no se han realizado medidas de la ELF para estas perovskitas. En este trabajo se aprovechan medidas de reflectancia, R, realizadas por Arima y Tokura [1995] para, mediante el análisis de Kramers-Kronig (capítulo 3), calcular la ELF de cada blanco en el límite óptico (es decir, transferencia de momento nula). Puesto que el logaritmo neperiano de la reflectancia,  $\ln R$ , es la parte real de una función de respuesta causal (el logaritmo neperiano de la reflectividad,  $\ln \bar{r}$ ), su parte imaginaria, el desfase,  $\Delta \theta$ , puede obtenerse con la relación de Kramers-Kronig, ec. (3.20). No obstante, esta relación sólo es aplicable si la reflectancia se conoce en el dominio completo de frecuencias, mientras que las medidas realizadas por Arima y Tokura [1995] sólo abarcan desde 0.015 hasta 36 eV. Por tanto, es necesario extrapolar estas medidas a energías superiores. Hemos optado por calcular la reflectancia desde 30 hasta 30000 eV con la ec. (3.13), empleando el índice de refracción medido por Henke et al. [1993] mediante factores atómicos de dispersión de rayos X. Para ello, asumimos que a estas energías la radiación interactúa con los electrones internos de los átomos que constituyen el blanco, que mantienen su carácter atómico, y aplicamos la regla de aditividad de Bragg. Analizamos qué efecto tiene sobre la ELF obtenida el usar este tipo de extrapolación de la reflectancia, en lugar de la habital extrapolación tipo  $R \propto \omega^{-4}$ , que sólo está justificada cuando todas las capas internas han sido excitadas, a energías mucho más altas. Se comprueba que la extrapolación con los datos de Henke et al. [1993] proporciona una estructura de la ELF a energías comprendidas entre 40 y 150 eV, que no puede reproducirse de otra forma, y que asegura el cumplimiento de las reglas de suma.

Hay que superar otra dificultad antes de poder realizar la transformación de Kramers-Kronig: la integral de la ec. (3.20) posee una singularidad, por lo que no se puede resolver con los métodos convencionales de integración numérica. Hemos empleado el método de MacLaurin [Ohta y Ishida 1988], que es rápido y preciso.

Una vez obtenida la ELF en el límite óptico, es necesario extenderla sobre todo el dominio de frecuencias y momentos (la superficie de Bethe) para poder calcular las magnitudes de frenado mediante el formalismo dieléctrico. Para ello, hemos empleado en el capítulo 4 el modelo MELF-GOS [Abril *et al.* 1998, Heredia-Avalos *et al.* 2005], que ha sido utilizado con éxito en otras ocasiones para calcular el frenado electrónico tanto en blancos elementales como compuestos [Abril *et al.* 1998, Behar *et al.* 2009, 2010, de Vera *et al.* 2011]. Este método consiste en separar la ELF del blanco en dos contribuciones, una debida a la excitación de los electrones externos (excitaciones electrón-hueco y de plasmón) y otra debida a la excitación de los electrones de las capas internas. Los primeros, que tienen cierto carácter de gas de electrones, pueden describirse convenientemente mediante una combinación lineal de funciones dieléctricas de tipo Mermin [1970]. Estas funciones tienen una dependiencia funcional con el momento transferido, y son capaces de extender la ELF sobre la superficie de Bethe de forma analítica. En diversas ocasiones ha podido compararse el modelo de Mermin con medidas experimentales de la ELF a transferencias de momento no nulo, obteniéndose resultados satisfactorios [Planes *et al.* 1996, Emfietzoglou *et al.* 2008, Denton *et al.* 2008, Garcia-Molina *et al.* 2009, Abril *et al.* 2010]. En cuanto a los electrones de las capas internas, éstos mantienen su carácter atómico, por lo que se describen correctamente por intensidades generalizadas del oscilador (GOS, Generalized Oscillator Strengths) en su aproximación hidrogenoide [Abril *et al.* 2007], que también tienen forma analítica para su dependencia con el momento transferido.

Por tanto, conocida la ELF en el límite óptico a partir de medidas experimentales de reflectancia (capítulo 3) y extendida sobre toda la superficie de Bethe con el modelo MELF-GOS (capítulo 4), las magnitudes de frenado electrónico pueden calcularse mediante el formalismo dieléctrico (capítulo 2). Los resultados de  $\lambda$  y S para haces de electrones, v de S v  $\Omega^2$  para haces de protones y partículas alfa se presentan en el capítulo 5. Obtenemos, además, valores de la energía de excitación media, que es el parámetro clave dependiente del blanco que interviene en la ecuación de Bethe, ec. (2.14), y que es de gran utilidad para calcular el frenado electrónico de partículas cargadas en el régimen de altas energías. Obtenemos valores de las energías de excitación media que varían considerablemente respecto de las calculadas mediante la aplicación de la simple regla de aditividad de Bragg [ICRU 1993], con diferencias de hasta un 11%. En cuanto al frenado de haces de electrones, comparamos nuestros resultados con dos fórmulas empíricas ampliamente usadas, la fórmula TPP-2M de Tanuma et al. [1993a] para el cálculo del recorrido libre medio, y la fórmula propuesta por Joy y Luo [1989] para predecir el poder de frenado. De nuevo, encontramos grandes diferencias entre nuestros cálculos de poder de frenado y los predichos por la fórmula de Joy y Luo. No obstante, los resultados de la fórmula TPP-2M son sorprendentemente idénticos a los nuestros para casi todo el rango de energías cinéticas. Esto puede ser debido a que la fórmula TPP-2M está parametrizada mediante cálculos realizados con el formalismo dieléctrico para muchos blancos. En lo referente a haces de protones y partículas alfa, comparamos nuestros cálculos del poder de frenado con los obtenidos con el programa SRIM2008 [Ziegler et al. 2008]. Al igual que en el caso de electrones, aparecen diferencias notables, comprendidas entre un 15 y un 30% en la zona del máximo, en torno a 100 keV/nucleón.

Las importantes diferencias son atribuibles a las distintas aproximaciones que unos cálculos y otros utilizan. Las predicciones de Joy y Luo [1989] y el programa SRIM [Ziegler *et al.* 2008] están basadas en el uso de la regla de aditividad de Bragg del poder de frenado de los elementos para calcular el poder de frenado del blanco compuesto. El código SRIM es capaz de aplicar otro tipo de correcciones, basadas en la parametrización de medidas experimentales. No obstante, como no existen medidas del poder de frenado para estos materiales, el programa SRIM no puede aplicar estas correcciones. En cambio, nuestros cálculos, de naturaleza semiempírica, parten del conocimiento previo del espectro de excitaciones del blanco, es decir, la ELF. Hemos obtenido este espectro en el límite óptico de medidas experimentales de reflectancia, que de forma natural tienen en cuenta todas las posibles excitaciones del blanco, considerando de forma autoconsistente el efecto del estado sólido y el enlace químico. Además, se ha extendido la ELF sobre toda la superficie

de Bethe empleando un método (MELF-GOS) que ha sido contrastado en múltiples ocasiones. Por tanto, nuestros resultados tienen en cuenta de una forma realista la interacción de una partícula cargada con estas perovskitas, por lo que esperamos que nuestros cálculos sean mucho más exactos.

En conclusión, los resultados presentados en esta tesis de máster tienen una doble finalidad:

- Por un lado, se ha implementado una metodología capaz de obtener la función de pérdida de energía cuando ésta no está disponible experimentalmente, partiendo de un conjunto limitado de medidas de la reflectancia. De hecho, el método descrito posee una generalidad (véase la sección 3.8) que permite aplicarlo a otro tipo de medidas experimentales, como el índice de refracción, la constante dieléctrica, la conductancia o el propagador de la densidad. De esta forma, se abre el abanico de los blancos potenciales para los que es posible realizar cálculos teóricos del frenado electrónico, ya que, aunque la ELF no esté disponible en la literatura, puede obtenerse si el material se ha caracterizado con medidas de cualquiera de estas magnitudes.
- Por otro lado, hemos empleado las ELF obtenidas para calcular el recorrido libre medio, el poder de frenado y el straggling en la pérdida de energía de haces de electrones, protones y partículas alfa energéticas interactuando con estos materiales de interés en microelectrónica. Estas magnitudes se emplean como dato de entrada para simulaciones Montecarlo del transporte de partículas cargadas en sólidos [van Kan et al. 2000, Han et al. 2002, Patsis y Glezos 2005, Tan et al. 2005, Dapor et al. 2008, Akkerman et al. 2009, Mao y Ding 2010]. Por tanto, es necesario contar con unos datos de entrada lo más exactos posibles para realizar simulaciones realistas que puedan ser de ayuda en procesos de caracterización y nanofabricación. En muchas ocasiones, estos códigos Montecarlo emplean fórmulas empíricas, como las de Joy y Luo [1989] o las del programa SRIM2008 [Ziegler et al. 2008] para obtener las magnitudes de frenado. Sin embargo, estas fórmulas pueden resultar poco exactas cuando no existen medidas experimentales con las que parametrizarlas, como ocurre en el caso de las perovskitas tratadas en este trabajo. Por tanto, resulta conveniente poder contar con la ELF de estos materiales para realizar cálculos precisos en el marco del formalismo dieléctrico, y así obtener datos de entrada realistas para realizar posteriores simulaciones de utilidad en el campo de la microelectrónica.
## Summary and conclusions

In this work we describe the calculation of the energy-loss function (ELF) of the perovskite-type materials with formula  $LaMO_3$ , M being a metal between Sc and Cu, using a limited set of reflectance measurements. They are significant materials in microelectronics [Kingon *et al.* 2000, Lopes *et al.* 2007], as explained in chapter 1. It is necessary to know the ELF over the whole transferred energy and momentum domain (the Bethe surface) in order to calculate the basic electronic stopping magnitudes of swift charged particle beams through the dielectric formalism (see chapter 2).

Nonetheless, there are no experimental measurements of the ELF for these perovskites yet. In this work, we employ reflectance measurements done by Arima and Tokura [1995] for calculating the ELF of each target material in the optical limit (i.e., zero momentum transfer) through Kramers-Kronig analysis (see chapter 3). Since the natural logarithm of reflectance,  $\ln R$ , is the real part of a causal response function (the natural logarithm of reflectivity,  $\ln \overline{r}$ ), its imaginary part, the phase shift,  $\Delta \theta$ , can be obtained with the Kramers-Kronig relation, eq. (3.20). Nevertheless, this relation can only be applied if reflectance is known over the whole frequency domain, and Arima and Tokura's data only cover from 0.015 to 36 eV. Therefore, an extrapolation of these data is needed. We have calculated the reflectance from 30 to 30000 eV with eq. (3.13), using the index of refraction measured by Henke et al. [1993] through atomic X-ray scattering factors. We assume that for these energies radiation interacts with the inner-shell electrons of the atoms that constitute the target material, which maintain their atomic character, so we can use Bragg's additivity rule. We analyze the effect of our extrapolation method and the one usually used, based on a function of the type  $R \propto \omega^{-4}$ , which is only justified when all the inner shells have been excited, at higher energies. We find that the extrapolation done using Henke et al. [1993] data results on a detailed structure of the ELF at energies between 40 and 150 eV, which can not be reproduced by other means. Our extrapolation method assures that the resulting ELF satisfies the sum rules.

Another difficulty has to be overcome before the Kramers-Kronig integral can be evaluated. The integral in eq. (3.20) has a singularity, and it can not be solved through conventional numerical methods. We have used MacLaurin's method [Ohta and Ishida 1988], which is fast and accurate.

Once the ELF has been obtained in the optical limit, we have to extend it over the whole frequency and momentum domain (the so called Bethe surface) in order to calculate the stopping magnitudes within the dielectric formalism. We have used in chapter 4 the MELF-GOS method [Abril *et al.* 1998, Heredia-Avalos *et al.* 2005], which has been shown to provide good results in other occasions, both for elemental and compound targets [Abril *et al.* 1998, Behar *et al.* 2009, 2010, de Vera *et al.* 2011]. This method consists on separating the target ELF in two contributions, one due to the excitation of the outer electrons (electron-hole pair and plasmon excitations) and other due to the excitation of the inner-shell electrons. The first one, which has some electron gas character, can be properly

described through a linear combination of Mermin-type dielectric functions [Mermin 1970]. These functions have a functional dependence with the transferred momentum, and are capable of extending analytically the ELF over the whole Bethe surface. This model has been compared with experimental data of the ELF for non zero momentum transfers in several occasions, giving satisfactory results [Planes *et al.* 1996, Emfietzoglou *et al.* 2008, Denton *et al.* 2008, Garcia-Molina *et al.* 2009, Abril *et al.* 2010]. Regarding the inner-shell electrons, they maintain their atomic character, and can be properly described with generalized oscillator strengths (GOS) in a hydrogenic approach [Abril *et al.* 2007], which also have an analytic dependence with the transferred momentum.

Therefore, once the ELF is known in the optical limit (see chapter 3) and it has been extended over the whole Bethe surface (see chapter 4), the basic electronic stopping magnitudes can be calculated through the dielectric formalism (see chapter 2). Our results of  $\lambda$ and S for electron beams, and of S and  $\Omega^2$  for proton and alpha particle beams are presented in chapter 5. We obtain, in addition, values of the mean excitation energy, which is the key target-dependent parameter that enters on the Bethe formula, eq. (2.14), and is very useful for calculating the electronic stopping in the high energy regime. We obtain values of mean excitation energies wich notably differ from those calculated applying the simple Bragg's additivity rule [ICRU 1993], with differences reaching even 11%. Regarding the electron beam stopping, we compare our results with two empirical formulas, widely used among the scientific community, i.e., the TPP-2M formula by Tanuma *et al.* [1993*a*] for calculating the mean free path, and the formula propposed by Joy and Luo [1989] for predicting the stopping power. Again, important differences appear between the Joy and Luo predictive formula and our calculations, bit results from TPP-2M formula are surprisingly identical to our calculations in almost the entire kinetic energy range. Regarding proton and helium beams, we compare our stopping power results with those obtained using the SRIM2008 code [Ziegler et al. 2008]. As in the case of electrons, notably differences appear, between 15 and 30% in the maximum stopping region, around 100 keV/nucleon.

Differences are attributed to the different approximations used by each calculation. Joy and Luo [1989] and SRIM [Ziegler *et al.* 2008] formulas are based on Bragg's additivity rule for the stopping power of the elemental constituents of the target compound. The SRIM code can use other corrections, based on parameterization of experimental stopping power data. Nonetheless, these data are not available for the materials studied in this work, so the SRIM code can not use these corrections. On the contrary, our calculations, of semiempirical nature, use the experimental excitation spectrum of the target material (the ELF). So, we consider, in a self-consistent way, the solid state and chemical bonding effects. Consequently, our results have into account, in a realistic way, the interaction of a charged particle with these perovskite materials, so we expect more accurate calculations.

In brief, the work done in this master's thesis can be summarized in two points:

- First, a methodology capable of obtaining the ELF when it is not experimentally available, using a limited set of reflectance measurements, has been implemented. Actually, the method has a generality that allows it to be applied to other measured quantities (see section 3.8), as the index of refraction, the dielectric constant, the conductance or the density propagator. In this way, we are capable of calculating theoretically the stopping magnitudes of more target materials.
- On the other hand, we have employed the ELF obtained in order to calculate the mean free path, the stopping power, and the energy-loss straggling of swift electron, proton and alpha particle beams for these materials of interest in microelectronics. These magnitudes are used as input data in Monte Carlo simulations of charged parti-

cle transport through solids [van Kan *et al.* 2000, Han *et al.* 2002, Patsis and Glezos 2005, Tan *et al.* 2005, Dapor *et al.* 2008, Akkerman *et al.* 2009, Mao and Ding 2010]. Therefore, accurate input data are needed for performing realistic simulations which are useful in characterization and nanofabrication techniques. Usually, Monte Carlo codes use empirical formulas, like those of Joy and Luo [1989] and SRIM2008 code [Ziegler *et al.* 2008] for obtaining the stopping magnitudes. Nevertheless, these formulas could have a poor accuracy when experimental data are not available and parameterization is not possible, as occurs whith the perovskites studied in this work. Therefore, it is convenient to count on the ELF of these materials for performing accurate calculations in the framework of the dielectric formalism in order to obtain realistic input data for simulations, which are very useful in the microelectronics field.

## Apéndice A

## Deducción gráfica de las relaciones de Kramers-Kronig

Como se ha visto en el capítulo 3, las relaciones de Kramers-Kronig permiten relacionar las partes real e imaginaria de una función de respuesta causal. Desde luego, resulta sorprendente que puedan obtenerse dos espectros cuando sólo se ha medido uno. El objetivo de este apéndice es entender cómo están relacionadas las partes real e imaginaria de una función de respuesta causal. Las relaciones de Kramers-Kronig se deducen formalmente con una integración de contorno en el plano complejo de frecuencias [Jackson 1999, Dressel y Grüner 2002], aunque es difícil captar la esencia de estas relaciones de esta forma. Aquí se pretende dar una prueba más visual. Este apéndice está adaptado de Warwick [2010], que a su vez se basa en Hall y Heck [2009].

Supongamos una función de respuesta dependiente del tiempo, h(t), que sea causal, es decir, que valga cero para tiempos negativos y que sea distinta de cero para tiempos positivos, como muestra la figura A.1(a). Cualquier función de este tipo puede representarse como la suma de una función par y una impar, definidas en todo el dominio de tiempos,

$$h(t) = h_{\text{par}}(t) + h_{\text{impar}}(t) , \qquad (A.1)$$

tal y como ilustra la figura A.1(b).

Al realizar la transformada de Fourier de h(t) para obtener la en el dominio de frecuencias obtenemos

$$H(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} h(t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} h_{\text{par}}(t) dt + \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} h_{\text{impar}}(t) dt , \qquad (A.2)$$

donde, aplicando la relación de Euler queda

$$H_{\rm par}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \cos(\omega t) h_{\rm par}(t) dt + \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} i \sin(\omega t) h_{\rm par}(t) dt}_{=0}, \qquad (A.3)$$

$$H_{\text{impar}}(\omega) = \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \cos(\omega t) h_{\text{impar}}(t) dt}_{=0} + \int_{-\infty}^{\infty} i \sin(\omega t) h_{\text{impar}}(t) dt .$$
(A.4)

Como el seno es una función impar y el coseno par, la integración desde  $-\infty$  hasta  $\infty$  de  $i\sin(\omega t)h_{par}(t)$  y de  $\cos(\omega t)h_{impar}(t)$  da cero, por lo que  $H_{par}(\omega)$  es una función puramente real, mientras que  $H_{impar}(\omega)$  es una función puramente imaginaria.

Ahora viene el paso más importante, que es comprender cómo  $H_{par}(\omega)$  y  $H_{impar}(\omega)$  están relacionadas, es decir, cómo se relacionan la parte real e imaginaria de la función



Figura A.1: (a) Ejemplo de función de respuesta causal. (b) Componentes par e impar de la función de respuesta.

de respuesta. Para ello, introducimos la función signum(t), que es una función definida a trozos de manera que signum(t < 0) = -1 y signum(t > 0) = 1. Tal y como ilustra la figura A.2

$$h_{\text{par}}(t) = \text{signum}(t) \cdot h_{\text{impar}}(t) , \qquad (A.5)$$

por lo que

$$h(t) = h_{\text{par}}(t) + h_{\text{impar}}(t) = \text{signum}(t) \cdot h_{\text{impar}}(t) + h_{\text{impar}}(t) .$$
(A.6)

Ahora, basta con realizar la transformada de Fourier, teniendo en cuenta que la transformada de un producto es su convolución (simbolizada por  $\otimes$ )

$$H(\omega) = \text{SIGNUM}(\omega) \otimes H_{\text{impar}}(\omega) + H_{\text{impar}}(\omega)$$
 (A.7)

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \text{SIGNUM}(\omega - \omega') H_{\text{impar}}(\omega') d\omega' + H_{\text{impar}}(\omega) .$$
 (A.8)

Se puede demostrar que SIGNUM $(\omega - \omega') = \frac{1}{\pi i (\omega - \omega')}$ , por lo que finalmente se obtiene

$$H_{\rm par}(\omega) = \frac{1}{\pi i} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H_{\rm impar}(\omega')}{i(\omega - \omega')} d\omega' = \frac{2}{\pi i} \mathcal{P} \int_{0}^{\infty} \frac{H_{\rm impar}(\omega')}{i(\omega - \omega')} d\omega' .$$
(A.9)

 $\operatorname{Como}$ 

$$H_{\text{impar}}(\omega) = i \text{Im}[H_{\text{impar}}(\omega)] = i \text{Im}[H(\omega)] , \qquad (A.10)$$

$$H_{\text{par}}(\omega) = \text{Re}[H_{\text{par}}(\omega)] = \text{Re}[H(\omega)], \qquad (A.11)$$

resulta que

$$\operatorname{Re}[H(\omega)] = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\operatorname{Im}[H(\omega')]}{\omega - \omega'} d\omega' .$$
(A.12)



Figura A.2: Ilustración de la función signum(t) y su efecto sobre  $h_{impar}(t)$ .

De la misma manera puede demostrarse la relación inversa

$$\operatorname{Im}[H(\omega)] = -\frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\operatorname{Re}[H(\omega')]}{\omega - \omega'} d\omega' .$$
(A.13)

Finalmente, multiplicando y dividiendo por  $(\omega+\omega')$ se obtienen las relaciones de Kramers-Kronig en la forma en la que aparecen en el capítulo 3

$$\operatorname{Re}[H(\omega)] = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \operatorname{Im}[H(\omega')]}{\omega^2 - {\omega'}^2} d\omega' , \qquad (A.14)$$

$$\operatorname{Im}[H(\omega)] = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\operatorname{Re}[H(\omega')]}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' .$$
 (A.15)

## Bibliografía

- Abbamonte, P., Finkelstein, K., Collins, M., y Gruner, S. (2004) Imaging density disturbances in water with a 41.3-attosecond time resolution. *Physical Review Letters* 92, 1.
- Abril, I., Denton, C. D., de Vera, P., Kyriakou, I., Emfietzoglou, D., y Garcia-Molina, R. (2010) Effect of the Bethe surface description on the electronic excitations induced by energetic proton beams in liquid water and DNA. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268, 1763.
- Abril, I., Garcia-Molina, R., Denton, C. D., Pérez-Pérez, F., y Arista, N. R. (1998) Dielectric description of wakes and stopping powers in solids. *Physical Review A* 58, 357.
- Abril, I., Moreno-Marín, J. C., Fernández-Varea, J. M., Denton, C. D., Heredia-Avalos, S., y Garcia-Molina, R. (2007) Calculation of the energy loss of swift H and He ions in Ag using the dielectric formalism: The role of inner-shell ionization. *Nuclear Instruments* and Methods in Physics Research Section B 256, 172.
- Akkerman, A., Murat, M., y Barak, J. (2009) Monte Carlo calculations of electron transport in silicon and related effects for energies of 0.02 – 200 keV. Journal of Applied Physics 106, 113703.
- Alonso, M., y Finn, E. J. (1998) *Física* Vol. II, Addison-Wesley-Longman, México.
- Arima, T.-H., y Tokura, Y. (1993) Variation of optical gaps in perovskite-type 3d transition-metal oxides. *Physical Review B* 48, 17006.
- Arima, T.-H., y Tokura, Y. (1995) Optical study of electronic structure in perovskite-type RMO<sub>3</sub> (R=La,Y; M=Sc,Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu). Journal of the Physical Society of Japan 64, 2488.
- Arista, N. R. (2003) Taller Sur de Física del Estado Sólido, Notas del curso. Interacciones Electrï<sub>δ</sub> <sup>1</sup>/<sub>2</sub>nicas (I) Modelos Lineales y Perturbativos. Temuco, Argentina.
- Baró, J., Sempau, J., Fernández-Varea, J. M., y Salvat, F. (1995) PENELOPE: An algorithm for Monte Carlo simulation of the penetration and energy loss of electrons and positrons in matter. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 100, 31.
- Behar, M., Denton, C. D., Fadanelli, R. C., Abril, I., Cantero, E. D., Garcia-Molina, R., y Nagamine, L. C. C. (2010) Experimental and theoretical determination of the stopping power of  $ZrO_2$  films for protons and  $\alpha$ -particles. *European Physical Journal D* **59**, 209.
- Behar, M., Fadanelli, R. C., Abril, I., Garcia-Molina, R., Denton, C. D., Nagamine, L. C. C. M., y Arista, N. R. (2009) Energy loss of proton, α particle, and electron beams in hafnium dioxide films. *Physical Review A* 80, 1.

- Bennett, C., y DiVincenzo, D. (2000) Quantum information and computation. *Nature* **404**, 247.
- Bohr, N. (1940) Scattering and stopping of fission fragments. *Physical Review* 58, 654.
- Bonderup, E. (1978) Penetration of charged particles through matter (Lecture notes) 2a ed., University of Aarhus, Aarhus.
- Bragg, W. H., y Kleeman, R. (1905) On the alpha particles of radium, and their loss of range in passing through various atoms and molecules. *Philosophical Magazine (Series* 6) 10, 318.
- Brandt, W. (1982) Effective charges of ions and the stopping power of dense media. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 194, 13.
- Brandt, W., y Kitagawa, M. (1982) Effective stopping-power charges of swift ions in condensed matter. *Physical Review B* 25, 5631.
- Cicerrella, E., Freeouf, J. L., Edge, L. F., Schlom, D. G., Heeg, T., Schubert, J., y Chambers,
  S. A. (2005) Optical properties of La-based high-K dielectric films. Journal of Vacuum Science & Technology A 23, 1676.
- Currie, D. B., y Weller, M. T. (1991) Structure of LaCuO<sub>3</sub> by powder neutron diffraction. Acta Crystallographica C47, 696.
- Dapor, M., Inkson, B. J., Rodenburg, C., y Rodenburg, J. M. (2008) A comprehensive Monte Carlo calculation of dopant contrast in secondary-electron imaging. *Europhysics Letters* 82, 30006.
- de Vera, P., Abril, I., y Garcia-Molina, R. (2011) Inelastic scattering of electron and light ion beams in organic polymers. *Journal of Applied Physics* **109**, 094901.
- Denton, C. D., Abril, I., Garcia-Molina, R., Moreno-Marín, J. C., y Heredia-Avalos, S. (2008) Influence of the description of the target energy-loss function on the energy loss of swift projectiles. *Surface and Interface Analysis* 40, 1481.
- Dhara, S. (2007) Formation, dynamics, and characterization of nanostructures by ion beam irradiation. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **32**, 1.
- Dingfelder, M., Ritchie, R. H., Turner, J. E., Friedland, W., Paretzke, H. G., y Hamm, R. N. (2008) Comparisons of calculations with PARTRAC and NOREC: transport of electrons in liquid water. *Radiation Research* 169, 584.
- Dos Santos, C. E. I., Shubeita, S. M., Amaral, L., Grande, P. L., y Dias, J. F. (2011) Depth profiling techniques: how PIXE compares to NRP and MEIS?. X-Ray Spectrometry 40, 157.
- Dressel, M., y Grüner, G. (2002) *Electrodynamics of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Drouin, D., Couture, A. R., Joly, D., Tastet, X., Aimez, V., y Gauvin, R. (2007) CA-SINO V2.42: a fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users. *Scanning* 29, 92.
- Egerton, R. F. (1989) *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*, Plenum Press, New York.

- Emfietzoglou, D., Abril, I., Garcia-Molina, R., Petsalakis, I., Nikjoo, H., Kyriakou, I., y Pathak, A. (2008) Semi-empirical dielectric descriptions of the Bethe surface of the valence bands of condensed water. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266, 1154.
- Emfietzoglou, D., Cucinotta, F. A., y Nikjoo, H. (2005) A complete dielectric response model for liquid water - A solution of the Bethe ridge problem. *Radiation Research* 164, 202.
- Fernández-Varea, J. M., Mayol, R., Liljequist, D., y Salvat, F. (1993) Inelastic scattering of electrons in solids from a generalized oscillator strength model using optical and photoelectric data. *Journal of Physics: Condensed Matter* 5, 3593.
- Garcia-Molina, R., Abril, I., Denton, C. D., Heredia-Avalos, S., Kyriakou, I., y Emfietzoglou, D. (2009) Calculated depth-dose distributions for H<sup>+</sup> and He<sup>+</sup> beams in liquid water. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 267, 2647.
- Green, M. (1999) Understanding the limits of ultrathin SiO<sub>2</sub> and SiON gate dielectrics for sub-50 nm CMOS. *Microelectronic Engineering* **48**, 25.
- Hall, S. H., y Heck, H. L. (2009) Advanced Signal Integrity for High-Speed Digital Designs, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Han, G., Khan, M., Fang, Y., y Cerrina, F. (2002) Comprehensive model of electron energy deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 20, 2666.
- Hecht, E. (2000) *Optica*, Addison-Wesley Iberoamericana, Madrid.
- Henke, B., Gullikson, E., y Davis, J. (1993) X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E = 50 30000 eV, Z = 1 92. Atomic Data and Nuclear Data Tables 54, 181. URL: http://henke.lbl.gov/optical\_constants/
- Heredia-Avalos, S. (2002) Pérdida de energía y estados de carga de proyectiles atómicos y moleculares cuando atraviesan láminas delgadas, Tesis doctoral, Universidad de Murcia. URL: http://bohr.inf.um.es/miembros/sha/index.html
- Heredia-Avalos, S., Garcia-Molina, R., y Abril, I. (2007) Energy-loss calculation of swift  $C_n^+$  (n = 2 60) clusters through thin foils. *Physical Review A* **76**, 012901.
- Heredia-Avalos, S., Garcia-Molina, R., Fernández-Varea, J. M., y Abril, I. (2005) Calculated energy loss of swift He, Li, B, and N ions in SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ZrO<sub>2</sub>. *Physical Review A* 72, 1.
- ICRU (1993) Report 49 Stopping powers and ranges for protons and alpha particles, International Commission on Radiation Units and Measurements, Bethesda, Maryland.
- Inokuti, M. (1971) Inelastic collisions of fast charged particles with atoms and molecules - The Bethe theory revisited. *Reviews of Modern Physics* **43**, 297.
- Jackson, J. D. (1999) Classical Electrodynamics 3a ed., John Wiley & Sons, Inc., Berkeley, California.
- Joy, D. C., y Luo, S. (1989) An empirical stopping power relationship for low-energy electrons. *Scanning* **11**, 176.

- Kabiraj, D., y Ghosh, S. (2011) Defect engineering in GaAs using high energy light ion irradiation: Role of electronic energy loss. *Journal of Applied Physics* 109, 033701.
- Khan, R. T. A., Bashir, J., Iqbal, N., y Khan, M. N. (2004) Crystal structure of LaVO<sub>3</sub> by Rietveld refinement method. *Materials Letters* 58, 1737.
- Kingon, A. I., Maria, J. P., y Streiffer, S. K. (2000) Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices. *Nature* 406, 1032.
- Kingon, A. I., Streiffer, S. K., Basceri, C., y Summerfelt, S. R. (1996) Application of high-permittivity perovskite thin films to dynamic random access memories. *Materials Research Bulletin* 21, 46.
- Köhler, M., y Fritzsche, W. (2007) Nanotechnology. An introduction to nanostructuring techniques, Wiley-VCH, Weinheim.
- Kumar, M., Srikanth, S., Ravikumar, B., y Das, K. (2009) Synthesis of pure and Sr-doped LaGaO<sub>3</sub>, LaFeO<sub>3</sub> and LaCoO<sub>3</sub> and Sr,Mg-doped LaGaO<sub>3</sub> for ITSOFC application using differentwet chemical routes. *Materials Chemistry and Physics* **113**, 803.
- Leskela, M., y Ritala, M. (2003) Rare-earth oxide thin films as gate oxides in MOSFET transistors. Journal of Solid State Chemistry 171, 170.
- Leveque, G. (1977) Reflectivity extrapolations in Kramers-Kronig analysis. Journal of Physics C 10, 4877.
- Lindhard, J. (1954) On the properties of a gas of charged particles. Danske Matematiskfysiske Meddelelser 28(8), 1.
- Lopes, J. M. J., Littmark, U., Roeckerath, M., Lenk, S., Schubert, J., Mantl, S., y Besmehn, A. (2007) Effects of annealing on the electrical and interfacial properties of amorphous lanthanum scandate high- $\kappa$  films prepared by molecular beam deposition. *Journal of Applied Physics* **101**, 104109.
- Mao, S. F., y Ding, Z. J. (2010) A Monte Carlo simulation study on the image resolution in scanning electron microscopy. Surface and Interface Analysis 42, 1096.
- May, S., Santos, T., y Bhattacharya, A. (2009) Onset of metallic behavior in strained  $(\text{LaNiO}_3)_n/(\text{SrMnO}_3)_2$  superlattices. *Physical Review B* **79**, 1.
- McFarland, G. (2006) Microprocessor Design: A practical design guide from design planning to manufacturing, McGraw-Hill,.
- Mermin, N. D. (1970) Lindhard dielectric function in the relaxation-time approximation. *Physical Review B* 1, 2362.
- Metzger, R. M. (2008) Unimolecular electronics. Journal of Materials Chemistry 18, 4364.
- Minh, N. Q. (1993) Science and Technology of Zirconia V, Technomic Publishing, Lancaster. Capítulo: Solid oxide fuel cells: materials, fabrication processes and development trends.
- Moore, G. [1975] Progress in digital integrated electronics *en* 'Electron Devices Meeting' p. 11.

- Moore, G. E. (1965) Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics* **38**, 114.
- Ogura, T. (2009) Analyzing indirect secondary electron contrast of unstained bacteriophage T4 based on SEM images and Monte Carlo simulations.. Biochemical and Biophysical Research Communications 380, 254.
- Ohta, K., y Ishida, H. (1988) Comparison among several numerical methods for Kramers-Kronig transformation. Applied Spectroscopy 42, 952.
- Palik, E. D., y Ghosh, G. (1999) The Electronic Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, San Diego.
- Patsis, G. P., y Glezos, N. (2005) Electron-beam lithography simulation for EUV mask applications. *Journal of Physics: Conference Series* **10**, 385.
- Philipp, H. R., y Taft, E. A. (1964) Kramers-Kronig analysis of reflectance data for diamond. *Physical Review* 136, A1445.
- Pines, D. (1999) Elementary excitations in solids, Perseus Books, Urbana, Illinois.
- Planes, D. J., Garcia-Molina, R., Abril, I., y Arista, N. R. (1996) Wavenumber dependence of the energy loss function of graphite and aluminium. *Journal of Electron Spectroscopy* and Related Phenomena 82, 23.
- Ritchie, R. H. (1959) Interaction of charged particles with a degenerate Fermi-Dirac electron gas. *Physical Review* **114**, 644.
- Ritchie, R. H., y Howie, A. (1977) Electron excitation and the optical potential in electron microscopy. *Philosophical Magazine* 36, 463.
- Rivas-Vázquez, L. P., Rendón-Angeles, J. C., Rodríguez-Galicia, J. L., Gutiérrez-Chavarria, C. A., Zhu, K. J., y Yanagisawa, K. (2006) Preparation of calcium doped LaCrO<sub>3</sub> fine powders by hydrothermal method and its sintering. *Journal of the European Ceramic Society* 26, 81.
- Schiwietz, G., y Grande, P. L. (2001) Improved charge-state formulas. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 175, 125.
- Segui, S., Dingfelder, M., Fernández-Varea, J. M., y Salvat, F. (2002) The structure of the Bethe ridge. Relativistic Born and impulse approximations. *Journal of Physics B* 35, 33.
- SLS (Web) Swiss Light Source Web Site Sundry. URL: http://sls2.web.psi.ch/view.php/beamlines/ms/sd/sundry/index.html
- Stanton, J. F., y Bartlett, R. J. (1993) The equation of motion coupled-cluster method. A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties. *Journal of Chemical Physics* 98, 7029.
- Steane, A. (2003) Quantum computing: Logic gateway. Nature 422, 387.
- Tan, Z., Xia, Y., Liu, X., y Zhao, M. (2005) Monte-Carlo simulation of low-energy electron scattering in PMMA - using stopping powers from dielectric formalism. *Microelectronic Engineering* 77, 285.

- Tanuma, S., Powell, C. J., y Penn, D. R. (1993a) Calculation of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50 – 2000 eV range. Surface and Interface Analysis 21, 165.
- Tanuma, S., Powell, C. J., y Penn, D. R. (1993b) Use of sum rules on the energy-loss function for the evaluation of experimental optical data. *Journal of Electron Spectroscopy* and Related Phenomena 62, 95.
- van Kan, J. A., Sum, T. C., Osipowicz, T., y Watt, F. (2000) Sub 100 nm proton beam micromachining: theoretical calculations on resolution limits. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 161-163, 366.
- Warwick, C. (2010) Understanding the Kramers-Kronig relation using a pictorial proof. Agilent Technologies Application Notes: Test and Measurements, Digital Design and Interconnect Standards. URL: http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5990-5266EN.pdf
- Williams, G. P. (2009) X-Ray Data Booklet, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkley, California. Capítulo: X-Ray Properties of Elements. URL: http://xdb.lbl.gov/Section1/Sec\_1-1.html
- Ziegler, J. F., Biersack, J. P., y Ziegler, M. D. (2008) SRIM The Stopping and Range of Ions in Matter, SRIM Co., Chester, Maryland. URL: http://www.srim.org/