

**DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA ATÔMICA DA
SUPERFÍCIE (001) DE FeO e InSb VIA DIFRAÇÃO
DE ELÉTRONS**

Elton Luz Lopes

Fevereiro 2007

ELTON LUZ LOPES

**DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA ATÔMICA
DA SUPERFÍCIE (001) DE FeO E InSb VIA
DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS**

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE
MINAS GERAIS como requisito parcial para a obtenção do
grau de MESTRE EM FÍSICA.

Área de atuação: FÍSICA DE SUPERFÍCIES

Orientador: Prof. Dr. Vagner Eustáquio de Carvalho (UFMG)

Co-orientador: Prof. Dr. Edmar Avellar Soares (UFMG)

Departamento de Física - ICEX - UFMG

2007

Agradecimentos

A Deus, pela vida, saúde e oportunidade de aprender cada vez mais.

Aos meus pais Sebastião e Iolanda, pelo amor, compreensão, incentivo e apoio em todas as horas e circunstâncias.

À Marcella, pelo seu amor, pela paciência e presença tão marcante em minha vida.

Ao meu irmão Wiliam, pela amizade e todas as confusões.

Aos chefes Vagner e Edmar, pela orientação e confiança depositada em mim.

Aos companheiros de laboratório e amigos Fabio, Mario, Diogo Wendell e Rosa pelas discussões filosóficas e conversas fiadas.

Ao Roberto Paniago e ao Guilherme, pela amizade, ajuda e os dados experimentais do FeO, que foram gentilmente compartilhados.

Ao Marcius, pela amizade e pelos dados experimentais do InSb compartilhados.

Aos meus amigos da física, em especial Fred, Juliana, Francisco, Sílvia, Pierre e Silvinha.

Ao pessoal do grupo de Física de Superfícies da Bahia, Caio, Danilo, Tajá e cia, pelas discussões sobre física e a calorosa recepção.

Ao Richard Landers e Abner de Siervo, pela ajuda durante as medidas no LNLS.

Aos professores que contribuíram para a minha formação.

Ao LNLS, pela oportunidade de usar seus recursos.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Superfícies de Óxidos Metálicos e Compostos Semicondutores III-V	4
2.1	A face (001) de FeO	6
2.2	A face (001) de InSb	11
3	As Técnicas de Difração de Elétrons	17
3.1	A superfície em escala atômica	19
3.2	Cristalografia de superfícies	21
3.3	Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)	25
3.4	Teoria do espalhamento e a interação elétron cristal	30
3.5	A aproximação <i>Muffin-tin</i>	38
3.6	Difração de Fotoelétrons (PED)	41
3.7	Métodos de cálculo e comparação entre teoria e experimento em LEED e PED	47
4	Estudo por Difração de Elétrons de Baixa Energia da face (001) de um filme de FeO crescido em Ag(001)	51
4.1	Dados experimentais e aspectos teóricos	52
4.2	Resultados e discussões	54
5	Estudo por Difração de Fotoelétrons da Face (001) de InSb	62
5.1	Detalhes experimentais	63
5.2	Tratamento de dados e análise parcial dos resultados	71
6	Conclusões	77

Lista de Figuras

2.1	Região do cristal considerada como superfície (<i>Selvedge</i>).	5
2.2	Esquema da reconstrução <i>rumple</i> que ocorre normalmente na face (001) de óxidos com a estrutura <i>rocksalt</i> . Os círculos brancos e pretos indicam íons de oxigênio e metal, respectivamente.	8
2.3	Célula unitária de <i>bulk</i> e da face (001) de FeO. Os círculos brancos e pretos indicam íons de oxigênio e ferro, respectivamente.	9
2.4	Imagem de STM de $55 \times 55 \text{Å}^2$ apresentando um padrão de Moiré de um filme de FeO crescido sobre Pt(111)(Ritter <i>et al</i> (1998)).	10
2.5	Célula unitária de <i>bulk</i> e da face (001) de InSb. Os círculos claros e escuros indicam átomos de índio e antimônio, respectivamente.	12
2.6	Diagrama de fase das reconstruções da face (001) de InSb como função da razão entre as taxas de deposição e da temperatura da amostra (McConville <i>et al</i> (1994)).	13
2.7	Imagem de STM de $105 \times 70 \text{Å}^2$ de InSb(001)c(4x4) (esquerda) e o modelo proposto para a superfície desse sistema (direira). Os círculos pretos são os átomos de Sb que formam os dímeros e os brancos são os átomos de Sb que formam o plano atômico abaixo dos dímeros (McConville <i>et al</i> (1994)).	14
2.8	Modelo proposto para a superfície do sistema InSb(001)c(8x2) (Jones <i>et al</i> (1998b)).	15
3.1	Livre caminho médio de elétrons em cristais em função da energia (Hofmann (2005)).	18
3.2	A face (111) de um cristal <i>fcc</i>	19
3.3	Esquemas de relaxação, reconstrução e adsorvato na superfície.	20
3.4	Modelo de Finnis e Heine para relaxação na superfície de metais.	20
3.5	As 5 redes de Bravais para o caso bidimensional.	22
3.6	Vetores da rede do substrato ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$) e <i>overlayer</i> ($\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$).	23
3.7	Exemplos de estruturas descritas pela terminologia de Wood.	23
3.8	Três tipos de <i>overlayer</i>	24
3.9	Construção de Ewald para uma rede bidimensional.	26

3.10	Esquema do experimento e padrão de difração LEED de Ag(001) à 128eV.	27
3.11	Esquema de um canhão de elétrons.	27
3.12	Geometria mais utilizada do experimento LEED.	28
3.13	Intensidade do ponto (0, 0) de Ni(100) em função da energia cinética dos elétrons (Christmann <i>et al</i> (1973)).	29
3.14	Esquema do experimento de difração de fotoelétrons (PED).	42
3.15	Esquema de um analisador de hemisférios concêntricos (CHA).	43
3.16	Padrão de difração de fotoelétrons provenientes da face (001) de InSb, emitidos a partir de átomos de In com energia cinética igual a 1042eV.	44
3.17	Representação do espalhamento múltiplo de um elétron até chegar ao detector.	45
3.18	Histograma apresentando a sequência de procedimentos adotados na determinação estrutural de superfícies por difração de elétrons.	49
4.1	Filme de 22ML de FeO(001): (a) Espectro de fotoelétrons onde podemos confirmar a presença de oxigênio e ferro, que constituem o filme, e do substrato de prata. (b) Ampliação da região do espectro anterior que contém as linhas de fotoemissão $2p_1$ e $2p_3$ de Fe, a presença de satélites nessas linhas indica a presença de Fe^{2+} . (c) Espectro Mössbauer onde podemos confirmar a presença de FeO pelo valor do desvio isomérico e o desdobramento quadrupolar (Abreu (2006)).	53
4.2	Padrões LEED de Ag(001) limpo (esquerda) e do filme de FeO(001) (direita) com 127eV de energia do feixe incidente.	55
4.3	Comportamento do fator R_p em função do parâmetro de rede a_0 (a) e em função da razão r_{muf}^{Fe}/r_{muf}^O para $a_0 = 3.09\text{\AA}$ (b).	56
4.4	Fator R_p em função das temperaturas de Debye do primeiro plano atômico (Θ_1^O e Θ_1^{Fe}).	57
4.5	Vista lateral da superfície (001) do modelo encontrado para o filme de FeO estudado. Os círculos brancos e pretos indicam íons de oxigênio e ferro, respectivamente.	58
4.6	Curvas I(V) de LEED obtidas para o filme de FeO(001). Linhas finas correspondem às curvas teóricas e linhas grossas às curvas experimentais.	58
4.7	Modelo esquemático do <i>rumple</i> onde é possível observar as forças envolvidas no processo. F_a e F_c correspondem às forças resultantes nos ânions e cátions do primeiro plano devido ao <i>hopping</i> de elétrons entre segundos vizinhos, respectivamente.	60
4.8	<i>Rumple</i> em função do parâmetro de rede dos óxidos apresentados na tabela 4.2. Os resultados de MEIS foram omitidos por apresentarem comportamentos contrários aos obtidos por todas as outras técnicas.	61

5.1	Padrão LEED ($E_{el} = 39eV$) e espectro de XPS da reconstrução c(8x2) InSb(001).	64
5.2	Esquema do procedimento de aquisição de dados adotado no experimento PED.	64
5.3	Padrões de difração de fotoelétrons (PED) obtido para a fase c(8x2). (a) Emissão de elétrons a partir de Sb (Al $K\alpha$), (b) emissão de In (Al $K\alpha$), (c) emissão de Sb (SGM-LNLS) e (d) emissão de In (SGM-LNLS). Estes padrões são uma projeção planar da intensidade onde a direção radial do padrão é dada pelo ângulo polar (θ) e a direção angular pelo ângulo azimutal (ϕ). O valor de $\chi(\theta, \phi)$ é apresentado em escala de cinzas onde os valores mais altos são apresentados por pontos claros e os mais baixos por pontos escuros.	66
5.4	Padrão LEED ($E_{el} = 28eV$) e espectro de XPS da reconstrução c(4x4) InSb(001).	67
5.5	Padrões de difração de fotoelétrons (PED) obtido para a fase c(4x4). (a) Emissão de Sb (Al $K\alpha$), (b) emissão de In (Al $K\alpha$), (c) emissão de Sb (SGM-LNLS) e (d) emissão de In (SGM-LNLS).	68
5.6	Padrão LEED ($E_{el} = 35eV$) e espectro de XPS da reconstrução c(4x4) de Pd adsorvido em InSb(001).	69
5.7	Padrões de difração de fotoelétrons (PED) obtido para a fase c(4x4) de Pd adsorvido em InSb(001). (a) Emissão de Sb (Al $K\alpha$), (b) emissão de In (Al $K\alpha$), (c) emissão de Pd (Al $K\alpha$), (d) emissão de Sb (SGM-LNLS), (e) emissão de In (SGM-LNLS) e (f) emissão de Pd (SGM-LNLS).	70
5.8	Ajuste de gaussiana (linha contínua) e reta (linha tracejada) para o pico de fotoemissão de In coletado da fase c(8x2) e para o <i>background</i> , respectivamente.	71
5.9	Pico de fotoemissão $3d_{3/2}$ de Sb da fase c(4x4)-Pd. À esquerda temos a suavização deste usando três pontos (a intensidade em um determinado ponto é substituída pela média entre o valor deste ponto, do ponto anterior e posterior) para eliminação de ruído e à direita temos o ajuste da função de Shirley para o <i>background</i> na parte superior e, após a subtração deste, temos o ajuste da gaussiana para o pico de fotoemissão na parte inferior.	72
5.10	No gráfico da esquerda temos a intensidade da emissão de Pd do sistema InSb(001)c(4x4)-Pd em função do ângulo azimutal ϕ (linha contínua), para o ângulo polar $\theta = 40^\circ$, além do polinômio de terceiro grau ajustado aos dados para obtenção de I_0 em cada ponto (linha tracejada). À direita temos a função χ calculada.	73

5.11	Modelos de menor fator R_a obtidos para a fase InSb(001)c(4x4)-Sb com fótons de 700eV de energia para a emissão de In (a) e Sb (b). Círculos claros correspondem aos átomos de In e escuros aos de Sb. .	74
5.12	Modelo de menor fator R_a obtidos para a fase InSb(001)c(4x4)-Sb com o Algoritmo Genético para todos os emissores e energia dos fótons (Ohtake <i>et al</i> (2004)). Círculos claros correspondem à átomos de In e escuros de Sb.	76

Lista de Tabelas

2.1	Diferentes definições para a região considerada superfície segundo as propriedades de interesse. No caso de determinação estrutural de superfícies, que é o assunto deste trabalho, a definição de superfície utilizada se enquadra na primeira categoria apresentada.	5
4.1	Estrutura final obtida para o filme de 22ML de FeO(001) crescido sobre Ag(001).	57
4.2	<i>Rumple</i> da primeira camada atômica da superfície (001) de óxidos com estrutura <i>rocksalt</i> obtidos por várias técnicas experimentais e teóricas apresentados na literatura.	59
5.1	Fração de cada elemento químico nas três reconstruções de InSb(001) estudadas.	69

Resumo

Este trabalho trata da determinação da estrutura atômica de dois sistemas específicos. O primeiro consistiu de um filme de FeO monocristalino de 22 monocamadas de espessura crescido em substrato de Ag na direção [001]. A análise estrutural foi feita através da difração de elétrons de baixa energia (LEED) e mostrou uma superfície (001) com parâmetro de rede igual ao que é esperado para a estrutura volumétrica do óxido, mas com um pequeno desnível (*rumple*) dos átomos da superfície (3.9% do parâmetro de rede) com os átomos de oxigênio movendo para fora do cristal.

O segundo sistema estudado envolveu as reconstruções $c(8 \times 2)$ e $c(4 \times 4)$ da face (001) do composto semicondutor InSb, bem como a adsorção de átomos de paládio sobre a superfície. Para esses estudos foi usada a difração de fotoelétrons (PED) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Devido à necessidade de longo tempo para a realização dos cálculos não foi possível chegar-se a um resultado conclusivo sobre as estruturas examinadas e assim apenas uma análise parcial dos dados experimentais é apresentada.

Abstract

The subject of this work is the determination of the atomic structure of two specific systems. The first consists of a 22 monolayers thick FeO film grown on an Ag substrate in [001] direction. The structural analysis was performed using Low Energy Electron Diffraction (LEED) and showed a (001) surface with lattice constant similar to the one expected of the volumetric oxide, but a small rumple in the first layer (3.9%) with the oxygen atoms moving toward the vacuum.

The second system studied was the $c(8 \times 2)$ and $c(4 \times 4)$ reconstructions of the (001) face of the InSb semiconductor compound, as well as paladium adsorbed on this surface. In those studies Photoelectron Diffraction (PED) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) were used. Due to the time consuming calculations it was not possible to reach conclusive results about the structures examined and only a partial analysis of the experimental data is presented.

Capítulo 1

Introdução

Cada vez mais se faz necessário o conhecimento das propriedades das superfícies de materiais de grande importância tecnológica, tais como semicondutores e óxidos, devido à grande influência que tais propriedades têm sobre processos físicos de interesse. Do ponto de vista acadêmico, o estudo de superfícies é importante porque a superfície é, por si só, um tipo de defeito no estado sólido. Ao se criar uma superfície, a periodicidade em uma das direções é quebrada, fazendo com que os átomos próximos à superfície do cristal estejam sujeitos à influência de forças que são diferentes daquelas que atuam dentro do cristal (volume).

Além da motivação acadêmica, grande parte do interesse em se estudar superfícies vem do fato de que muitos processos físicos e químicos de grande importância tecnológica, tais como corrosão, oxidação, adsorção, catálise e crescimento epitaxial de monocristais, são criticamente dependentes da natureza e das condições das superfícies envolvidas. Temos, então, que um vasto número de processos de interesse tecnológico e científico ocorre nas superfícies. Por exemplo o processo de crescimento de um monocristal por epitaxia envolve a deposição de átomos em superfícies monocristalinas sob condições tais que os átomos que estão “chegando” podem difundir sobre a superfície e formar um arranjo tridimensional periódico. Assim, o conhecimento da física envolvida no processo de interação entre um átomo em movimento e uma superfície monocristalina é de fundamental importância para o entendimento da dinâmica de crescimento. Aqui, destacam-se as superfícies de materiais semicondutores, tais como o InSb e o GaAs.

InSb tem recebido muita atenção nos últimos anos devido à sua possível aplicação em detecção próxima ao infravermelho e opto-eletrônica de alta velocidade. Um fator

que determina a performance de dispositivos que necessitam de crescimento epitaxial é o arranjo atômico da superfície em que a deposição ocorre. A face (001) exibe diferentes reconstruções¹, sendo que várias delas ainda não são completamente resolvidas, embora seja sabido que são determinantes para o tipo de crescimento epitaxial nessa fase. O tipo de reconstrução que pode ser formada nessa face depende principalmente da razão de seus constituintes Sb/In na superfície. Para a reconstrução $c(4 \times 4)$ ², bem como a $c(8 \times 2)$ e sistemas com metais adsorvidos como Pd formando também uma $c(4 \times 4)$, realizamos medidas de difração de fotoelétrons (PED) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas. Devido ao grande custo computacional necessário para a resolução desses problemas, apenas a análise da reconstrução $c(4 \times 4)$ limpa fará parte desse trabalho. Essa análise, que consiste em simular o experimento e comparar os dados experimentais e teóricos através de um fator que indica o grau de equivalência, foi realizada no cluster de computadores do Laboratório de Física de Superfícies da UFMG.

Outro problema ainda em aberto e que também foi estudado durante esse período foi a superfície de óxidos metálicos. A presença de tais superfícies durante uma reação catalítica é determinante para o processo. Entretanto muito pouco se conhece sobre os mecanismos de interação entre os reagentes e os átomos das superfícies mesmo para os processos mais simples. Consequentemente, tem-se observado nos últimos anos um grande interesse em estudar esses processos, não somente para entender os sistemas catalíticos mais complexos mas também no sentido de descobrir catalisadores mais econômicos do que os tradicionais metais nobres. Óxidos metálicos são de grande interesse tecnológico devido também ao seus usos como películas protetoras, armazenamento de informações, supercondutividade à alta temperatura e magneto-resistência gigante de materiais (Soares *et al* (2006) e Wollschläger *et al* (2001)). Óxidos com a estrutura cristalina do cloreto de sódio ocupam uma posição de destaque na física da matéria condensada há décadas como exemplos de isolantes tipo Mott (Li *et al* (2001)).

Entre a grande variedade de óxidos metálicos, os óxidos de ferro têm um apelo tecnológico forte devido ao uso como catalisador em vários processos na indústria de equipamentos magnéticos, particularmente, a fase FeO (wustita).

Para o sistema FeO(001), realizamos um experimento de difração de elétrons de baixa energia (LEED) no Laboratório de Espectroscopias Hiperfinas e Superfícies da UFMG em um filme de aproximadamente 22 monocamadas (ML). A análise, assim como no PED, foi realizada simulando-se o experimento e comparando os resultados teóricos com os experimentais.

No segundo capítulo serão abordados os dois sistemas estudados, apresentando as

¹Reconstrução é o nome dado a uma forma de rearranjo dos átomos da superfície em que a periodicidade original é alterada. Este assunto será abordado em maior detalhe no terceiro capítulo.

²Esta nomenclatura para reconstruções também será apresentada no terceiro capítulo.

estruturas desses sistemas além dos resultados que existem na literatura. No terceiro capítulo serão apresentadas as duas técnicas utilizadas nesse trabalho, LEED e PED, bem como a metodologia aplicada na análise dos dados obtidos nos experimentos. No quarto capítulo a análise, resultados e discussões de FeO(001) serão apresentados. O quinto capítulo consiste na apresentação da análise PED realizada para o sistema InSb(001)c(4x4) e discussão dos resultados obtidos. Finalmente, no capítulo de conclusão constarão uma síntese das discussões contidas nos dois capítulos anteriores e as perspectivas quanto à continuação desse projeto.

Capítulo 2

Superfícies de Óxidos Metálicos e Compostos Semicondutores III-V

Todas as propriedades de um material são determinadas pelo número e tipo de átomos que ele contém, além do arranjo desses no espaço. Algumas propriedades podem ser relacionadas diretamente, tanto teórico quanto experimentalmente, à composição química e à estrutura cristalina através do vasto conhecimento obtido pela teoria de banda dos sólidos (Prupton (1975)).

O objetivo da física de superfícies é estudar as propriedades resultantes da composição química e do arranjo atômico na superfície de sólidos. Assim como no estudo do volume, que chamaremos de *bulk*, o objetivo principal é entender as relações entre propriedades, composição e estrutura do material.

Do ponto de vista tecnológico a definição de superfície não é universal pois depende do problema abordado, ou seja, depende de quais propriedades estão sendo estudadas, bem como da precisão com a qual estas estão sendo investigadas. Na tabela 2.1 apresentamos alguns exemplos de definições de superfícies. Neste trabalho consideramos como superfície as primeiras camadas atômicas do sólido, mais especificamente a região em que os átomos se rearranjam, que chamaremos de *selvedge*, devido à perda de vizinhos. Esta é a região que delimita o sólido, separando o *bulk* do meio externo, como podemos ver na figura 2.1.

Neste trabalho estudamos a superfície de dois compostos, FeO(001) e InSb(001), cujas propriedades apresentaremos a seguir.

Tabela 2.1: Diferentes definições para a região considerada superfície segundo as propriedades de interesse. No caso de determinação estrutural de superfícies, que é o assunto deste trabalho, a definição de superfície utilizada se enquadra na primeira categoria apresentada.

Uma monocamada $0.1nm$	Catálise heterogênea, controle da tensão superficial, adsorção seletiva, sistemas eletroquímicos, sensores.
Filmes finos $0.1 - 100nm$	Controle tribológico, tratamento anti-reflexão.
Poucas camadas $0.1 - 10\mu m$	Dispositivos semicondutores, endurecimento de superfícies, materiais para gravação ótica, filmes fotográficos.
Camadas espessas $> 10\mu m$	Tratamentos anti-corrosivos, adesivos, materiais para gravação magnética.

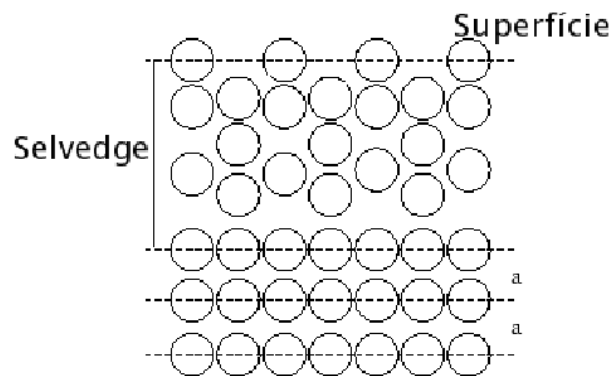


Figura 2.1: Região do cristal em que os átomos são rearranjados, em relação às suas posições no interior do cristal, devido a ausência dos planos atômicos superiores. Esta é a região considerada como superfície em estudos de determinação estrutural, sendo chamada de *Selvedge*.

2.1 A face (001) de FeO

Os óxidos metálicos, bem como interfaces metal-óxidos, constituem uma fascinante e diversificada classe de materiais, cujas propriedades variam de metais a semicondutores e isolantes (Renaud (1998)). As superfícies da maioria dos óxidos metálicos desempenham papéis fundamentais em uma enorme variedade de fenômenos. A degradação das superfícies de supercondutores de “alta temperatura” devido à interação com o meio ambiente, a passivação de superfícies metálicas para reduzir a corrosão, o bom desempenho de catalizadores na oxidação parcial de hidrocarbonetos e a fabricação de sensores de gases para o controle de poluição são alguns exemplos de processos que são extremamente dependentes das propriedades das superfícies de óxidos metálicos ou das interfaces entre os óxidos metálicos e outros materiais (Lewis (2001), Zou *et al* (2001) e Weinstock *et al* (2001)).

Em catálise, a importância dos óxidos metálicos é marcante. A maioria dos catalisadores comerciais consiste de nanopartículas metálicas sobre superfícies de óxidos, sendo o Al_2O_3 o mais utilizado. Em geral, o óxido utilizado como suporte catalítico tem pouca influência na atuação do catalisador mas, em alguns casos, a interação entre os átomos que compõem a superfície do óxido e as nanopartículas metálicas (no caso de óxidos de metais de transição estas interações são bem intensas) ou a ocorrência de reações complementares, tanto no suporte catalítico quanto no catalisador, desempenham papéis importantes no processo de catálise. Sabe-se, por exemplo, que quando nanopartículas de Pt, Rh, Ru, Pd ou Ir sobre TiO_2 são reduzidas a alta temperatura em uma atmosfera de H_2 estas têm seu comportamento drasticamente modificado em relação aos sistemas não reduzidos a alta temperatura. Neste caso específico, as nanopartículas metálicas passam a não adsorver moléculas de H_2 e CO (Henrich & Cox (1994)).

Óxidos metálicos também atuam como catalizadores em várias reações importantes do ponto de vista tecnológico. Molibdato de bismuto (Bi_2MoO_6 , $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$), por exemplo, é utilizado na oxidação seletiva de propeno (C_3H_6) (Jang *et al* (2001)). Em alguns casos, a ação catalítica é resultante da interação entre dois óxidos. Óxido de vanádio (V_2O_5) sobre óxido de titânio (TiO_2), por exemplo, é utilizado na oxidação seletiva de hidrocarbonetos e redução de óxidos de nitrogênio (Henrich & Cox (1994)). Em geral, todas estas propriedades catalíticas são resultantes de uma série de interações químicas complexas que ocorrem na superfície e que estão longe de serem completamente compreendidas. Recentemente, Hahn & Ho (2001) demonstraram a possibilidade de se utilizar pontas de STM (microscopia de tunelamento) para manipular átomos ou moléculas adsorvidas sobre a superfície de um metal e induzir reações catalíticas. Utilizando-se esta técnica a baixa temperatura, eles conseguiram controlar a velocidade das reações permitindo, assim, o acompanhamento de importantes etapas átomo por átomo. Este parece ser o início de um longo caminho para um melhor entendimento de reações catalíticas em nível

fundamental.

O crescimento e caracterização de nanomateriais é uma área emergente e excitante da ciência de materiais. Grande parte desta motivação vem da expectativa de que os nanomateriais sintetizados venham a ter propriedades físicas e químicas bem diferentes das de volume e que possam ser utilizados na fabricação de dispositivos miniaturizados. Sendo assim, é interessante estudar as propriedades de filmes ultra finos de óxidos metálicos crescidos sobre substratos metálicos e compará-las com as propriedades das superfícies de monocristais. Por exemplo, filmes finos de óxido de ferro podem ser crescidos sobre Pt(111) (Barbieri *et al* (1994), Weiss *et al* (1993) e Wang *et al* (1998)). Dependendo da taxa de deposição dos átomos de Fe, da taxa e pressão de adsorção de O₂ e da temperatura de aquecimento, podem-se obter filmes com diferentes estequiometrias. Observa-se também que a estrutura da superfície destes filmes depende da pressão de oxigênio (Shaikhutdinov & Weiss (1999)).

Óxidos metálicos cristalizam-se de várias formas. Embora a maioria delas seja complexa, como por exemplo a estrutura do Fe₃O₄, que se cristaliza na forma *spinel* inversa cúbica, onde os íons de oxigênio formam uma sub-rede *fcc* com íons Fe²⁺ e Fe³⁺ localizados em sítios intersticiais, existe uma classe de óxidos que cristaliza de forma bem mais simples, com a estrutura do cloreto de sódio (*rocksalt*). Nessa estrutura os átomos ocupam sítios octaédricos e a face (001), que é a mais estável desse tipo de sistema, é apolar devido ao fato de possuir átomos de ambos os elementos químicos na mesma proporção.

Estudos da superfície (001) de óxidos com a estrutura *rocksalt* mostram que na camada atômica mais externa os átomos de oxigênio e do metal não permanecem na mesma posição vertical, como acontece no *bulk*. Essa diferença, que chamaremos de *rumple*, apresenta valores da ordem de um décimo de angstrom ou menos, com o oxigênio mais deslocado na direção externa ao cristal. Esse comportamento, esquematizado na figura 2.2, foi observado tanto teórica quanto experimentalmente em diversos sistemas como em CoO por LEED. Neste estudo, Wang *et al* (2005) observaram um *rumple* de $(0.06 \pm 0.04)\text{\AA}$ em um filme de 2ML. Em NiO, Towler *et al* (1995) obtiveram um *rumple* bem pequeno ($0.01\text{\AA}$) com Hartree-Fock enquanto que Caffio *et al* (2003) conseguiram $(0.05 \pm 0.05)\text{\AA}$ em um estudo LEED de um filme de 2ML. Em MnO, Momida & Oguchi (2003) observaram também um *rumple* muito pequeno ($-0.01\text{\AA}$) com *ab initio*, enquanto que Soares *et al* (2006) obtiveram $(0.10 \pm 0.04)\text{\AA}$ para filmes de 24 e 48ML usando LEED. No caso de MgO, Towler *et al* (1995) e Robach *et al* (1998) encontraram o mesmo valor, $(0.02 \pm 0.01)\text{\AA}$, o primeiro com Hartree-Fock e o segundo com raios X razantes (GIXS) em um cristal do óxido, enquanto que Welton-Cook & Berndt (1982) obtiveram o dobro desse valor com LEED. Finalmente, em um cristal de CaO, Prutton *et al* (1979) encontraram um *rumple* de menos de $0.04\text{\AA}$. No entanto, estudos de espalhamento de íons (MEIS) mostram um comportamento inverso, com o metal movendo para fora do cristal. Este comportamento foi observado por Okazawa *et al* (2003) em NiO e

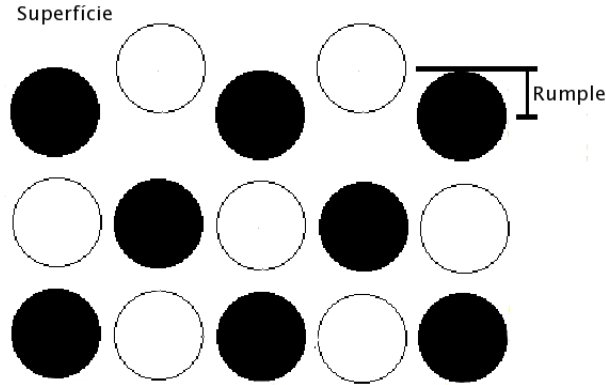


Figura 2.2: Esquema da reconstrução *rumple* que ocorre normalmente na face (001) de óxidos com a estrutura *rocksalt*. Os círculos brancos e pretos indicam íons de oxigênio e metal, respectivamente.

por Okazawa & Kido (2004) em MnO.

O FeO (*wustita*) é um óxido anti-ferromagnético isolante que cristaliza na forma do NaCl (*rocksalt*), sendo estável apenas em temperaturas acima de 580°C e com parâmetro de rede $a_0 = 4.30\text{\AA}$. Como podemos ver na figura 2.3, que mostra a célula unitária de *bulk* e da face (001), a estrutura deste composto pode ser definida pelos vetores $\mathbf{a}_i$, definidos em relação às direções cristalográficas por

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= \frac{1}{2}[1\bar{1}0], \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{1}{2}[110], \\ \mathbf{a}_3 &= [001]\end{aligned}$$

com $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a_0\sqrt{2}/2$ e $|\mathbf{a}_3| = a_0$.

Visto que esse composto é isolante, o estudo da superfície através de técnicas que utilizam elétrons, como difração de elétrons, se torna muito complicado devido ao carregamento da amostra. Esse problema tem sido contornado pelo uso de técnicas de crescimento epitaxial de filmes, na qual usamos substratos metálicos relativamente inertes com respeito à oxidação como platina, prata e ouro.

A produção de filmes de óxido de ferro crescidos sobre outros substratos além de cristais de Fe, nos permite estudar a influência da simetria do substrato na orientação de crescimento do óxido, sítios preferenciais de nucleação, morfologia de crescimento e propriedades de adesão entre o óxido e o substrato. Filmes hetero-epitaxiais de FeO foram inicialmente produzidos por Vurens *et al* (1992), que observaram o crescimento camada-por-camada sobre Pt(111) e Pt(100). Posteriormente, vários estudos foram realizados nos quais foi investigado como a espessura do filme influencia a fase obtida. Resultados qualitativos de LEED obtidos por Weiss & Somorjai (1993) mostraram,

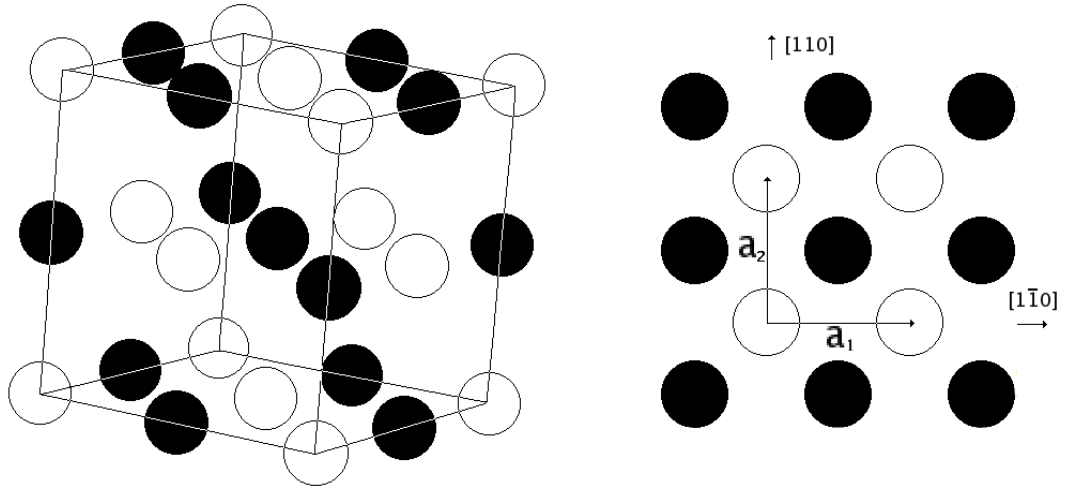


Figura 2.3: Célula unitária de *bulk* (esquerda) e da face (001) (direita) de FeO. Os círculos brancos e pretos indicam íons de oxigênio e ferro, respectivamente.

para um filme de 1ML de FeO(111) crescido sobre Pt(111) obtido evaporando-se Fe e oxidando-se em seguida, uma estrutura (1x1) hexagonal estável com célula unitária 15% maior do que a do substrato. Essa diferença entre as redes do filme e do substrato criou uma super-estrutura (8x8), resultando em rosetas de seis pontos (satélites) ao redor de cada ponto de difração do padrão LEED, com intensidades aproximadamente 10 vezes menor. Para um filme de 8ML eles observaram uma reconstrução (2x2) com indicações de existência de dois domínios, um rodado de 60° em relação ao outro. Em um trabalho similar, Ritter *et al* (1998) usaram LEED e STM para estudar filmes de óxido de ferro sobre Pt(111). Eles obtiveram que, para o crescimento de até 2ML, o óxido cresce como uma monocamada de FeO(111) e que, para coberturas maiores, o filme muda para $Fe_3O_4(111)$. Os planos de FeO(111) seguem o empilhamento *hcp* e são compostos por dois sub-planos atômicos, um de ferro e outro de oxigênio, que são lateralmente expandidos em relação à estrutura de um cristal de FeO e levemente rodados em relação ao substrato de platina, com o primeiro plano atômico constituído por átomos de oxigênio, resultando em um padrão de Moiré que pode ser visto claramente nas imagens de STM apresentadas na figura 2.4. Nesta imagem a periodicidade atômica de 3.1Å é modulada por uma periodicidade de 25Å, devido à super-estrutura formada por essa diferença de ângulo.

A formação de uma superestrutura também foi observada em filmes de FeO(111) crescidos sobre Ru(0001) (Ketteler & Ranke (2002)). Neste estudo foi observada uma superestrutura (8x8) muito bem ordenada para filmes de até 4ML, correspondendo à coincidência de 7 unidades de FeO com 8 átomos de Ru. Sobre um substrato de Pt(100), Ritter *et al* (1997) observaram uma superestrutura c(2x10) com relação

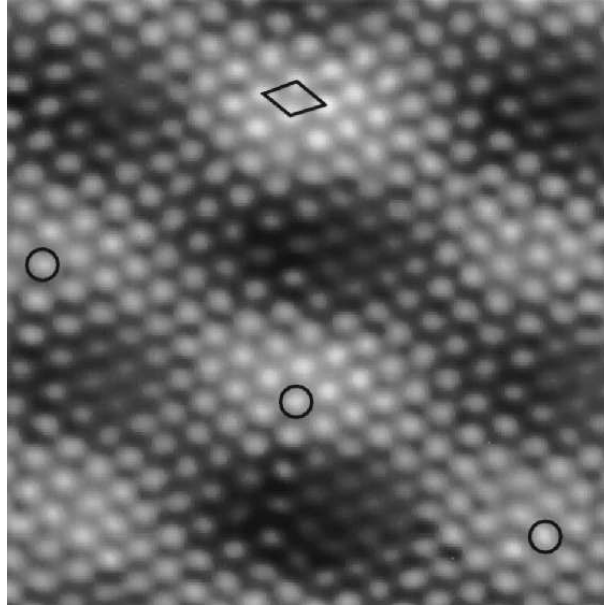


Figura 2.4: Imagem de STM de $55 \times 55 \text{Å}^2$ apresentando um padrão de Moiré de um filme de FeO crescido sobre Pt(111) (Ritter *et al* (1998)). Neste padrão a periodicidade do filme (3.1Å) é modulada por uma superestrutura de 25Å . A direção dessa superestrutura pode ser vista pelos círculos presentes na figura, sendo a célula unitária do filme indicada pelo losango.

à célula (1x1) do substrato, para um filme de 1ML de FeO. Aumentando a espessura do filme até 8ML eles observaram um padrão LEED hexagonal típico de $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$. Com uma análise LEED quantitativa da fase FeO(111) eles concluíram que o óxido consistia-se de uma bicamada (uma de oxigênio e outra de ferro), sendo a camada mais externa a de oxigênio, com o plano de ferro e o de oxigênio deslocados em relação aos valores de bulk de 0.5Å e 0.3Å , respectivamente. No entanto, em um trabalho mais recente Waddil & Ozturk (2005) apresentaram um estudo de filmes de óxidos de ferro crescidos sobre Ag(111). Primeiro eles cresceram filmes de ferro de até 10ML e então o oxidaram, o que resultou em filmes de FeO(111) pouco ordenados. Em uma segunda tentativa eles modificaram o procedimento, crescendo cada camada de Fe e a oxidando sequencialmente. Por este método eles obtiveram filmes com uma ordem cristalográfica bem melhor do que o método anterior para espessuras de até 10Å . Para filmes mais espessos eles observaram a coexistência com domínios de $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$.

Apesar de existirem vários estudos de filmes de FeO na literatura, a grande maioria é dedicada à investigação de propriedades magnéticas e os poucos trabalhos que tratam da estrutura atômica referem-se à superfície (111), não havendo, que seja do nosso conhecimento, nenhum trabalho publicado sobre a estrutura da face (001).

2.2 A face (001) de InSb

Semicondutores III-V vem sendo estudados há algumas décadas devido ao grande apelo tecnológico, principalmente na indústria eletrônica. A utilização de dispositivos baseados em heterojunções III-V tem se tornado muito significativa em comunicação sem fio (*wireless*). Em particular, a utilização de transistores de heterojunções bipolares (HBT) tem dominado a produção de transmissores de alta eficiência e baixa tensão para telefones celulares. Essas junções tem também aparecido no desenvolvimento de infraestruturas como a de estações de celular, redes locais sem fio (WLAN) e amplificadores de sinal de televisão a cabo (CATV).

O processo de tunelamento no sistema InAs/AlSb/GaAlSb resulta em condições ideais para a utilização deste na produção de imagens no intervalo de milímetros de comprimento de onda. Aplicações para tais dispositivos incluem a visibilidade através de condições adversas (poeira, fumaça, precipitação, etc), a transparência relativa de roupas em segurança (detecção de armas) além de radiometria atmosférica para previsões climáticas e medições astronômicas, que dependem muito deste intervalo de comprimento de onda (Schulman & Chow (2000)).

Pontos quânticos a base de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}/\text{GaAs}$ já são bem estabelecidos na produção de lasers e detectores (Grundmann (2002)) enquanto que InSb é muito utilizado na produção de fotodiodos de grande performance eletro-óptica pela indústria. Além disso, InGaP/GaAs é utilizado na construção de células solares (fotovoltáicas) de alta performance para naves espaciais.

No caso de interações semiconductor-metal temos que o arseneto de gálio dopado com manganês é um material muito promissor para uma futura geração de chips com dupla função: cálculo e armazenamento (Kitchen *et al* (2006)).

Devido a miniaturização destes dispositivos temos que a superfície destes possui um papel muito importante em suas propriedades. Vemos então que o estudo das propriedades de superfícies de óxidos e semicondutores III-V é um campo de pesquisa aberto e de fundamental importância para o completo entendimento de vários fenômenos de grande importância tecnológica.

Os compostos binários semicondutores do grupo III-V, dependendo da ionicidade da ligação, cristalizam-se na forma *zincblende* cúbica ou hexagonal. Embora a estrutura *zincblende* seja semelhante à estrutura do diamante, ela não possui um centro de inversão, devido ao fato das redes *fcc* interpenetradas conterem diferentes tipos de átomos, e conseqüentemente, direções opostas no cristal não são necessariamente equivalentes. Na forma cúbica, na qual cristalizam por exemplo InSb e GaAs, cada átomo tem quatro primeiros vizinhos e é tetraedricamente coordenado, correspondendo aos orbitais híbridos sp^3 .

O InSb é um semiconductor com gap de 0.196eV e parâmetro de rede $a_0 = 6.479\text{\AA}$. A face (001) é uma superfície polar e pode ser terminada em In ou Sb, sendo o cristal composto de planos atômicos de elementos alternados quando visto nessa direção.

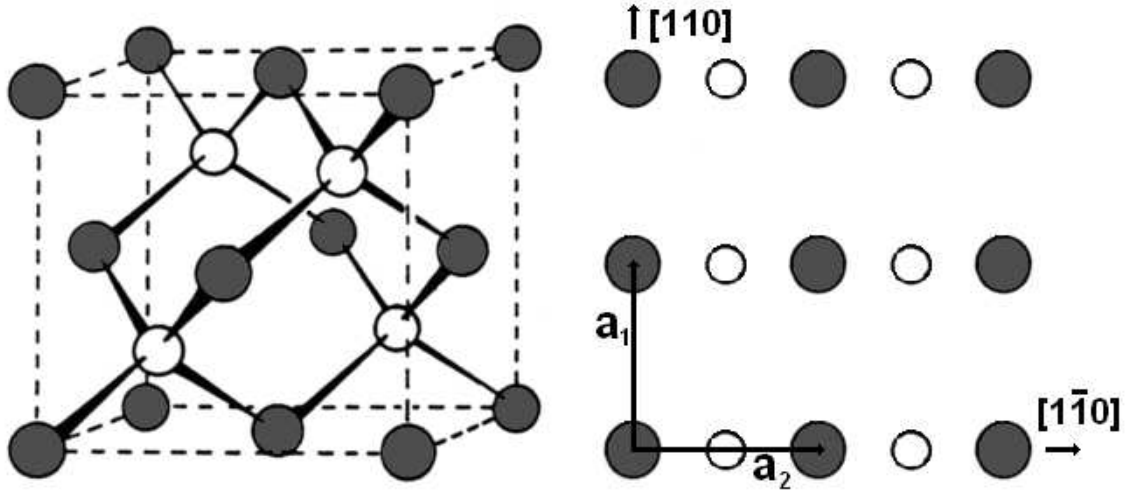


Figura 2.5: Célula unitária de *bulk* (esquerda) e da face (001) (direita) de InSb. Os círculos claros e escuros indicam átomos de índio e antimônio, respectivamente. Na figura da direita os círculos menores representam átomos de In que se encontram no segundo plano abaixo da superfície.

Na figura 2.5 podemos ver a célula unitária de *bulk*, bem como da face (001). Esta estrutura pode ser definida pelos vetores base $\mathbf{a}_i$, relacionados com a célula unitária *fcc* convencional da mesma forma que o FeO(001):

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= \frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}0], \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{1}{2}[110], \\ \mathbf{a}_3 &= [001]\end{aligned}$$

com $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a_0\sqrt{2}/2$ e $|\mathbf{a}_3| = a_0$.

Dependendo da temperatura e da forma de preparação da amostra, especialmente de qual elemento é dominante durante o processo, a face (001) de compostos semicondutores III-V apresenta uma grande variedade de reconstruções. Ao contrário de GaAs, essa face do InSb ainda foi pouco estudada. Neste sistema, McConville *et al* (1994) observaram uma reconstrução (1x1), uma (1x3) assimétrica, uma (4x3), uma (7x5), uma c(4x4) e uma c(8x2). Na figura 2.6 apresentamos um diagrama de fase em função da razão entre as taxas de deposição dos elementos (Sb/In) e da temperatura da superfície. No caso de uma superfície rica em In por exemplo, obtém-se a reconstrução c(8x2), que é a mais estável de todas as observadas nessa face. Esta fase é normalmente obtida após ciclos de bombardeamento da superfície por íons de argônio (*sputtering*) e aquecimento da amostra (*annealing*). Já para uma superfície rica em Sb, várias reconstruções podem ser obtidas sendo a mais estável

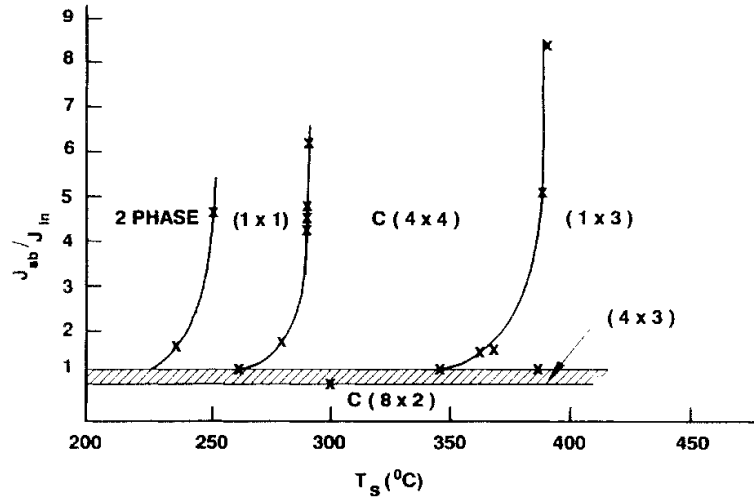


Figura 2.6: Diagrama de fase das reconstruções da face (001) de InSb como função da razão entre as taxas de deposição e da temperatura da amostra (McConville *et al* (1994)).

a $c(4 \times 4)$, que pode ser obtida pela adsorção de Sb com a amostra em temperaturas de aproximadamente 300°C .

Dimerização é um comportamento comum nesse tipo de sistema pois a energia da superfície é reduzida pela remoção de ligações livres (*dangling bonds*) presentes devido à criação da superfície, e balanceada pela tensão induzida nas camadas abaixo dos dímeros (Jones *et al* (1998a)). Usando difração de elétrons de alta energia (RHEED) e fotoemissão John *et al* (1989) propuseram que a fase $c(4 \times 4)$ consistiria de uma camada de Sb completa coberta por $3/4$ de uma monocamada (ML) de Sb. Imagens de STM (McConville *et al* (1994)) e um estudo de difração de raios X (SXRD) (Jones *et al* (1998a)) revelam uma superfície que consiste de blocos de seis átomos de Sb formando três dímeros. Este modelo concorda com o trabalho anterior quanto à quantidade de Sb na superfície. Na figura 2.7 apresentamos a imagem de STM presente em um destes trabalhos, além de um esquema do modelo proposto. Os estados ocupados da imagem de STM (*filled states*), claramente mostram os átomos em cada dímero. É possível notar também que o dímero central de cada bloco possui uma densidade eletrônica menor se comparada com a dos outros. Isto sugere que este dímero pode estar um pouco abaixo dos outros (na direção perpendicular ao plano da superfície) ou que parte da densidade de elétrons foi transferida para estes. A estrutura de $\text{InSb}(001)c(4 \times 4)$ parece então ser similar à de outros compostos do grupo III-V em condições de excesso do elemento do grupo V durante a preparação, como visto por Larsen *et al* (1983), Biegelsen *et al* (1990), Sauvage-Simkin *et al* (1989), Thibado *et al* (1997) e Romanyuk *et al* (2004). Segundo esses estudos, a reconstrução envolve átomos do grupo V extras que formam uma sequência de blocos de dímeros alinhados na direção $[110]$ do substrato.

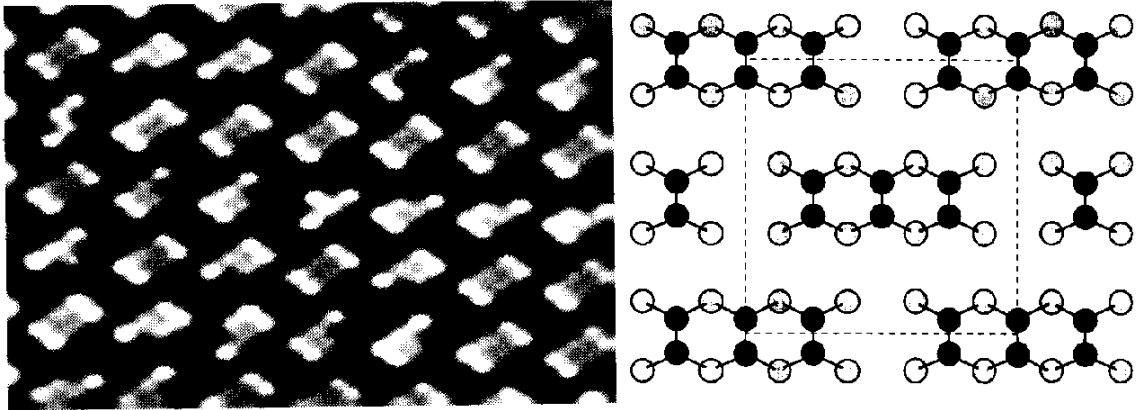


Figura 2.7: Imagem de STM de $105 \times 70 \text{ \AA}^2$ de InSb(001)c(4x4) (esquerda) e o modelo proposto para a superfície desse sistema (direita). Os círculos pretos são os átomos de Sb que formam os dímeros e os brancos são os átomos de Sb que formam o plano atômico abaixo dos dímeros (McConville *et al* (1994)).

No entanto, existem ainda dúvidas quanto à quantidade de dímeros existentes na célula unitária e a identidade química de seus constituintes. Larsen *et al* (1983) propuseram que, para o GaAs(001), dois tipos diferentes de estrutura coexistem, uma formada por um dímero apenas e a outra por um bloco de dois dímeros. Sauvage-Simkin *et al* (1989) sugeriram uma mistura de estruturas envolvendo dois e três dímeros para descrever as diferentes estequiometrias observadas. Resultados de STM obtidos para GaAs por Avery *et al* (1994) e para InSb por McConville *et al* (1994) sugerem que a variação na cobertura é associada a vacâncias no modelo de três dímeros e que, portanto, não existem duas estruturas fundamentalmente diferentes. Por outro lado, resultados de teoria do funcional densidade (DFT) obtidos por Penev *et al* (2004) e de RHEED e STM obtidos por Ohtake *et al* (2004) e Carter *et al* (2000) mostram a presença de dímeros heterogêneos, ou seja, formados por um átomo do tipo III ligado à outro do tipo V, alinhados na mesma direção. Estes trabalhos sugerem que a energia de formação do dímero III-V é menor do que a do dímero V-V e que, apenas em um ambiente com excesso do grupo V, é possível transformar o primeiro tipo de dímero no segundo, embora não tenham conseguido observar uma transição experimentalmente.

No caso da estrutura da fase c(8x2), também não existe concordância sobre um modelo. Usando espectroscopia de fotoelétrons de alta resolução (PES), John *et al* (1989) propuseram um modelo que consiste em seis dímeros do átomo do grupo III, três em cada subcélula (4x2). Este modelo foi confirmado em InSb e GaAs com STM e LEED por McConville *et al* (1994) e Cerdá *et al* (1995), respectivamente. Na figura 2.8 apresentamos o modelo proposto. No entanto, este modelo foi questionado por Varekamp *et al* (1996) em um estudo de STM em InSb. Este trabalho,

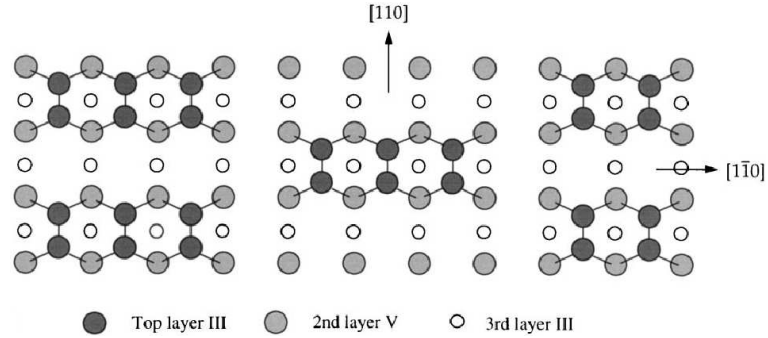


Figura 2.8: Modelo proposto para a superfície do sistema InSb(001)c(8x2) por Jones *et al* (1998b). Em primeiro plano estão os átomos de In (círculos mais escuros) formando os dímeros. No segundo plano estão os átomos de Sb (círculos cinza claro) e imediatamente abaixo estão os átomos de In (círculos brancos menores).

embora não apresente nenhum modelo que justifique a imagem de STM, sugere que a dimerização não ocorra apenas no primeiro plano atômico. Biegelsen *et al* (1990) modificaram o modelo apresentado na figura 2.8 sugerindo que apenas dois dímeros estão no último plano enquanto que o terceiro se encontra na terceira camada. Este resultado foi confirmado teoricamente com DFT por Northrup & Froyen (1993) e experimentalmente com STM por Xue *et al* (1995).

Como podemos ver, todos os resultados concordam quanto a existência de dímeros na superfície, porém, a quantidade desses, os tipos atômicos de seus constituintes e a camada atômica em que esses se situam são questões que possuem respostas diferentes e portanto continuam sem uma resposta mais definida.

Outro tipo de sistema que vem recebendo atenção é o de metais adsorvidos na superfície de compostos semicondutores III-V devido à grande utilização deste tipo de heteroestruturas na indústria eletrônica (Goryl *et al* (2004)). Exemplos desse tipo de sistema são aqueles formados pela adsorção de ouro, nos quais o metal causa uma modificação na estrutura da superfície que se caracteriza pela segregação do ânion e a formação de ilhas de uma liga cátion-Au na superfície, onde se observa a mesma simetria da reconstrução rica de íons do grupo V, neste caso c(4x4), no padrão LEED (Goryl *et al* (2004)). Apesar de não fornecerem nenhuma informação a respeito da simetria da reconstrução, este mesmo mecanismo foi observado por Hill *et al* (1988) em um estudo de espectroscopia de fotoelétrons em diversos sistemas: (Ti, Co, Cr, Au)/GaAs, (Co, Cr)/InP e (Cr, Au)/InSb, onde eles puderam chegar à conclusão de que a quantidade de íons do grupo V que segrega depende da energia associada à ligação grupo V-metal. Quanto menos favorável a ligação, mais íons do elemento V irá “sobrar”, sendo enviados para a superfície.

Para Au depositado sobre InSb(001), com medidas de STM realizadas por Schweizer *et al* (1993) não foi possível chegar a nenhuma conclusão a respeito da estrutura

da camada de Au depositada, no entanto Goryl *et al* (2004) realizaram um estudo detalhado usando *Scanning Force Microscopy* e chegaram à conclusão que existe um crescimento de ilhas retangulares da liga In-Au, resultando em uma “sobra” de Sb que migra para a superfície gerando o padrão LEED típico da reconstrução $c(4\times 4)$ rica em Sb.

Outro sistema que também apresenta essa simetria no padrão LEED é o obtido por deposição de paládio em InSb (estudado neste trabalho). Não encontramos na literatura nenhuma referência indicando algum estudo desse sistema. Mas, como pode ser visto no capítulo 5, a deposição de Pd sobre InSb(001) resulta em um padrão LEED $c(4\times 4)$ típico da fase rica em Sb.

Capítulo 3

As Técnicas de Difração de Elétrons

Existem técnicas que utilizam difração de elétrons em várias áreas da física, como por exemplo as microscopias de varredura e transmissão. No entanto, as técnicas apresentadas neste capítulo têm por objetivo o estudo de superfícies pois elétrons de baixa energia estão para a estrutura de superfícies assim como raios X estão para a de *bulk*, devido a dois motivos.

Primeiro, o comprimento de onda de de Broglie do elétron com energia de algumas dezenas a centenas de elétron-volts é da ordem das distâncias típicas entre átomos em um cristal, sendo essa uma condição para que ocorra difração. O comprimento de onda do elétron é:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{2\pi}{k} \quad (3.1)$$

onde h é a constante de Planck, mv o momento do elétron e $\mathbf{k}$ seu vetor de onda, isto é, a onda propaga na direção $\mathbf{r}$ como $Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, onde A é sua amplitude. Em termos da energia do elétron temos:

$$\lambda(\text{\AA}) = \sqrt{\frac{150}{E(\text{eV})}} \quad (3.2)$$

Segundo, esses elétrons não conseguem penetrar muito no sólido sem perder energia, como podemos ver na figura 3.1, que mostra o livre caminho médio de elétrons em função da energia. Em energias da ordem de 50 a 100eV, o livre caminho médio para diferentes sólidos varia de 4 a 10Å, correspondendo em média de 1 a 4 camadas atômicas.

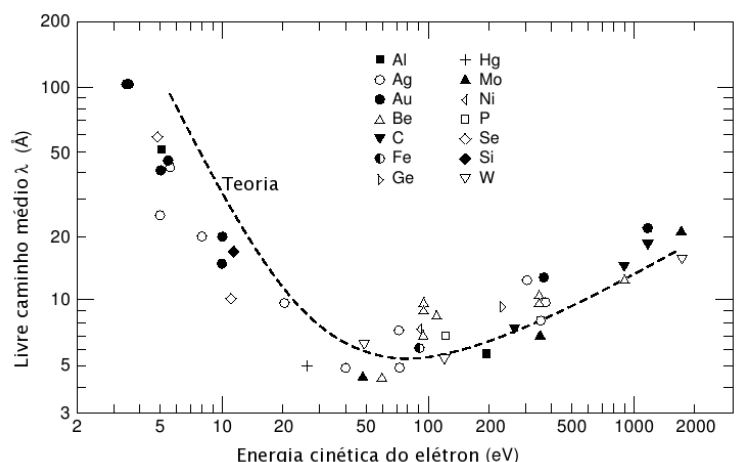


Figura 3.1: Livre caminho médio de elétrons em cristais em função da energia (Hofmann (2005)). Elétrons com energia cinética de 50 a 200eV possuem livre caminho médio da ordem de 5Å.

O primeiro experimento de difração de elétrons publicado (Davisson e Germer (1927)) é tido como o marco inicial de técnicas que utilizam difração de elétrons. Entretanto, a determinação estrutural de superfícies de forma quantitativa usando elétrons só foi possível depois do desenvolvimento da tecnologia de produção de ultra-alto-vácuo (UHV), quando então as superfícies em estudo puderam ser mantidas livre de contaminantes por tempo suficiente para a realização de experimentos. Outro aspecto que contribuiu muito para uma ampla utilização da técnica foi o desenvolvimento de computadores com grande capacidade de processamento pois, ao contrário do que ocorre com raios X, os elétrons interagem de forma muito forte com o sólido, resultando em um alto grau de espalhamento múltiplo. Dessa forma a análise teórica se torna muito complexa, requerendo um grande esforço computacional.

Neste capítulo apresentaremos os fundamentos das técnicas que foram utilizadas nesse trabalho, ou seja, difração de elétrons de baixa energia (LEED) e difração de fotoelétrons (PED), tanto o experimento quanto a teoria necessária à determinação estrutural. Será dada maior ênfase à teoria LEED por ser mais simples e didática, sem contudo comprometer o desenvolvimento da teoria PED, mesmo porque esta segue os mesmos princípios da teoria LEED. Antes, porém, faz-se necessário apresentar alguns conceitos sobre superfícies e cristalografia, que serão fundamentais na descrição das técnicas.

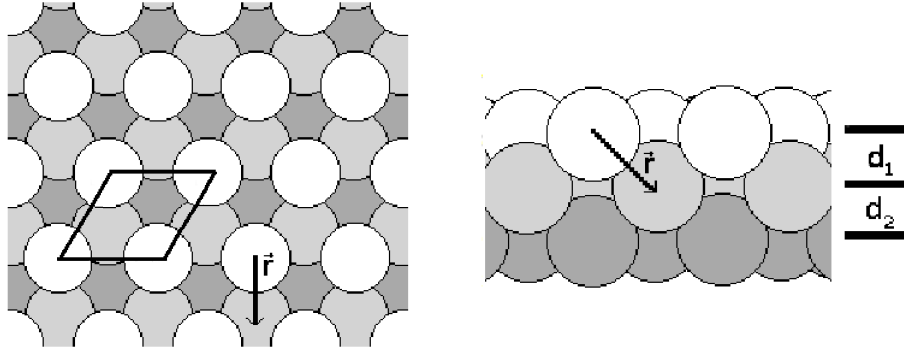


Figura 3.2: A face (111) de um cristal *fcc*. Os círculos brancos, cinza claro e cinza escuro são os átomos do primeiro, segundo e terceiro planos, respectivamente.

3.1 A superfície em escala atômica

A visão mais simples da estrutura microscópica de uma superfície é aquela resultante de um *bulk* truncado, que é chamado de superfície ideal. Suponha que o cristal seja clivado ao longo de um plano especificado pelos índices de Miller (hkl). No modelo do *bulk* truncado todos os átomos na superfície do cristal clivado permanecem exatamente onde eles estariam no interior. A figura 3.2 mostra a geometria de uma superfície *fcc*(111).

Quando se olha para a superfície, pode-se pensar no *bulk* como sendo feito de planos empilhados paralelos à superfície. Define-se uma célula unitária de superfície no primeiro plano e uma base. Pode-se definir também um vetor $\mathbf{r}$ conectando os átomos de planos consecutivos onde a componente z de $\mathbf{r}$ (distância perpendicular à superfície) é a distância entre planos d . Nesse caso o *bulk* pode ser reconstruído definindo-se uma célula unitária tridimensional composta pela sucessão de planos que não se repetem. No caso apresentado na figura 3.2, esta célula seria composta de três planos que possuem a mesma base (um átomo) e origem em posições diferentes no plano, dadas pela forma de empilhamento. Na vista lateral da superfície da figura 3.2 podemos ver a sequência de empilhamento *ABCABC...* familiar em uma rede *fcc*.

O maior problema do modelo de *bulk* truncado é que ele não considera a grande mudança na coordenação e no potencial devido à terminação abrupta do cristal na direção normal à superfície. Essa mudança leva, na maioria dos casos, ao aparecimento de um fenômeno chamado relaxação. Como podemos ver na figura 3.3 a relaxação é uma mudança nas distâncias entre planos, em relação aos valores de *bulk*, nas primeiras camadas atômicas. Para a maioria das superfícies d_1 (distância entre os dois primeiros planos) é menor do que o valor de *bulk*. Isto é plausível pelo modelo de Finnis e Heine (1974) mostrado na figura 3.4.

Segundo esse modelo, no *bulk*, principalmente de metais, os íons estão circunda-

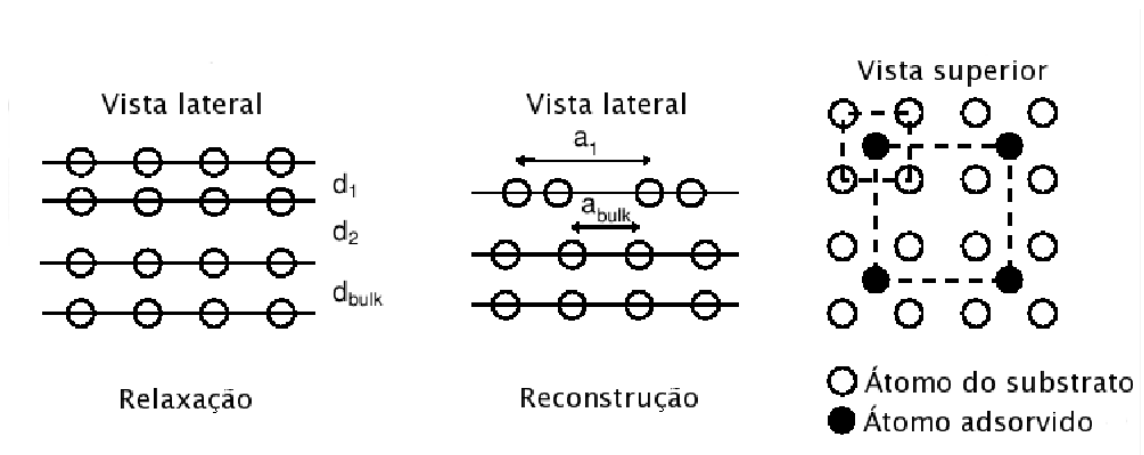


Figura 3.3: Esquemas de Relaxação, reconstrução e adsorvato na superfície. Nas relaxações a superfície mantém a mesma simetria de *bulk*, enquanto que nas reconstruções esta simetria não é mantida. Por outro lado, a adsorção de átomos na superfície pode gerar uma estrutura com uma simetria diferente daquela do substrato, resultando assim em processo similar ao da reconstrução.

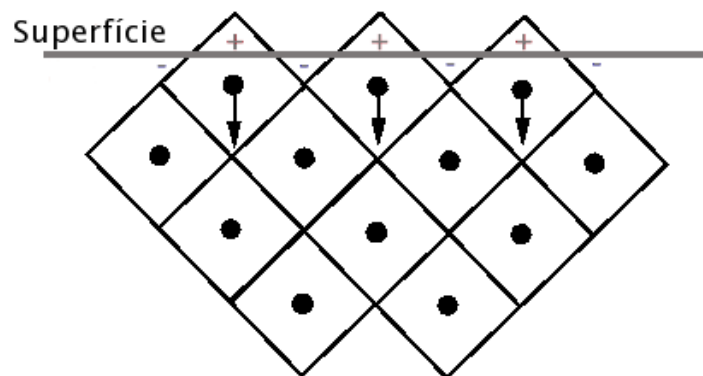


Figura 3.4: Modelo de Finnis e Heine para relaxação na superfície de metais segundo o qual o primeiro plano atômico se aproxima do segundo.

dos por elétrons de condução. Dividindo-se o cristal em células de Wigner-Seitz, é fácil ver que a distribuição original dos elétrons leva à uma distribuição superficial altamente corrugada. Isto é, entretanto, desfavorável energeticamente. Os elétrons na superfície se redistribuem de tal forma a alcançar uma distribuição de cargas suave na superfície. Isto cria uma assimetria na distribuição de elétrons em torno dos íons do primeiro plano e, conseqüentemente, aparecerá uma força eletrostática resultante que puxa-os para dentro do cristal, reduzindo d_1 . A suavização da distribuição de cargas é chamada de efeito Smoluchowski (1941).

Outro tipo de mudança, de maior intensidade em superfícies, é chamada reconstrução. Como podemos ver na figura 3.3, em uma reconstrução a periodicidade paralela à superfície é alterada em relação à de *bulk*. Reconstruções em superfícies são muito comuns em semicondutores devido às ligações altamente direcionais presentes (covalentes). Clivar o cristal deixa a estrutura em um estado desfavorável energeticamente, além de resultar em *dangling bonds*. Reconstruções levam a uma considerável diminuição energética e reduzem o número de *dangling bonds*, podendo resultar em uma estrutura bastante complicada como a do Si(111)(7x7) (Takayanagi *et al* (1985)), que levou cerca de 20 anos para ser resolvida. A maioria dos metais não apresentam reconstruções. Esse tipo de comportamento em metais ocorre geralmente naqueles onde elétrons d e f participam das ligações, por razões similares às das superfícies de semicondutores.

Outro fenômeno, similar à reconstrução, acontece quando átomos ou moléculas são adsorvidos na superfície. Os adsorvatos formam, geralmente, estruturas ordenadas que possuem células unitárias maiores do que a do substrato, como pode ser visto na figura 3.3. Na maioria dos casos, entretanto, existe uma razão simples entre as células unitárias do adsorvato e do substrato, devido à interação adsorvato-substrato. Adsorvatos geralmente mudam a estrutura do substrato imediatamente abaixo, podendo induzir ou mudar a reconstrução de uma superfície limpa (Hofmann (2005)).

Além desses fenômenos simples existem vários detalhes que podem complicar a estrutura e conseqüentemente a análise como por exemplo estruturas de adsorvatos que possuem domínios, bem como a disposição dos átomos na região em que diferentes domínios se encontram, superfícies que possuem várias imperfeições tais como degraus e terraços, átomos ou moléculas adsorvidos na superfície que não apresentam ordem de longo alcance, etc.

3.2 Cristalografia de superfícies

Os conceitos de rede real e rede recíproca em superfícies são os mesmos usados para descrever a estrutura volumétrica de sólidos. As 14 redes tridimensionais de Bravais possíveis de *bulk* são reduzidas para apenas 5 bidimensionais no caso de superfícies,

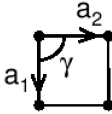
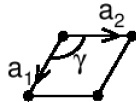
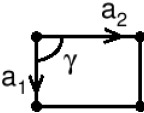
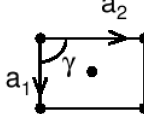
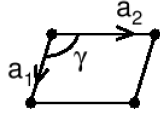
	quadrada	$a_1 = a_2$	$\gamma = 90^\circ$
	hexagonal	$a_1 = a_2$	$\gamma = 120^\circ$
	retangular	$a_1 \neq a_2$	$\gamma = 90^\circ$
	retangular centrada	$a_1 \neq a_2$	$\gamma = 90^\circ$
	oblíqua	$a_1 \neq a_2$	$\gamma \neq 90^\circ, 120^\circ$

Figura 3.5: As 5 redes de Bravais para o caso bidimensional.

que são apresentadas na figura 3.5.

A superfície pode então ser descrita pela combinação de uma das redes de Bravais e uma base. É importante notar que, como a superfície não é necessariamente bidimensional, os átomos da base não precisam estar em um mesmo plano.

O fenômeno da reconstrução e de planos de adsorvatos (*overlayer*) ordenados leva à necessidade de se ter uma nomenclatura que descreva a periodicidade e a simetria da superfície em relação às de *bulk*. Suponha que os vetores da rede bidimensional de *bulk* sejam $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$, definidos pelos vetores da rede do *bulk* truncado. Chamando os vetores da superfície e possíveis *overlayers* de $\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$ a nomenclatura desenvolvida por Wood (1963) fica

$$N \left(\frac{b_1}{a_1} \times \frac{b_2}{a_2} \right) R\Theta \quad (3.3)$$

onde $N = p$ ou c para células unitárias primitiva ou centrada, respectivamente, e Θ o ângulo pelo qual os vetores da superfície estão rodados em relação aos de *bulk*, como está esquematizado na figura 3.6. A nomenclatura de Wood tem a vantagem de ser simples, entretanto não é possível descrever todas as estruturas de superfícies porque o ângulo de rotação pode não ser o mesmo para os dois vetores. Alguns exemplos de aplicação da nomenclatura de Wood são apresentados na figura 3.7.

Um modo mais geral de descrever a estrutura de superfícies é a chamada notação matricial, nela tem-se

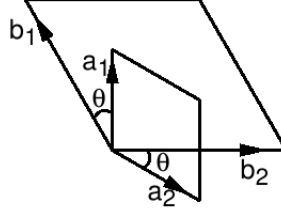


Figura 3.6: Vetores base da célula unitária bidimensional da rede do substrato ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$) e da *overlay* ($\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$).

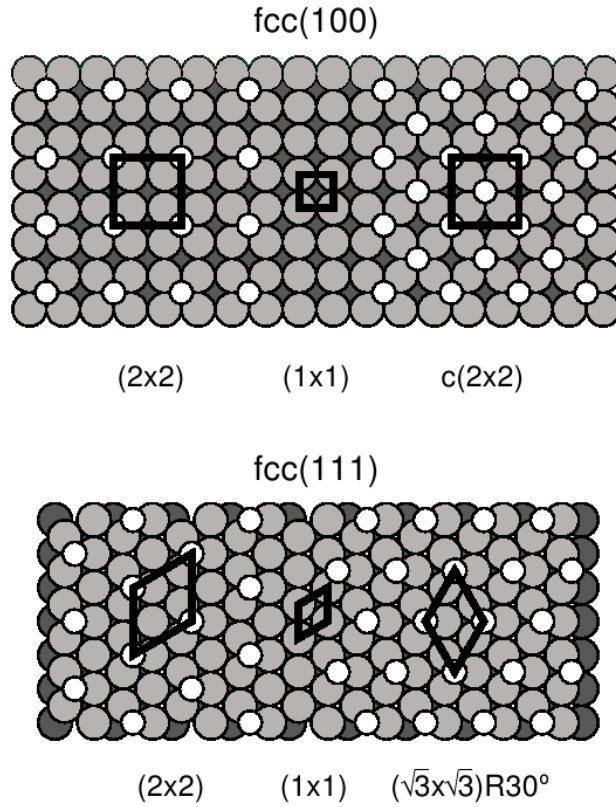


Figura 3.7: Exemplos de estruturas descritas pela terminologia de Wood. Na figura superior são apresentadas as estruturas (2x2), (1x1) e c(2x2) de uma célula unitária quadrada enquanto que na figura inferior são apresentadas as reconstruções (2x2), (1x1) e $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de uma rede hexagonal.

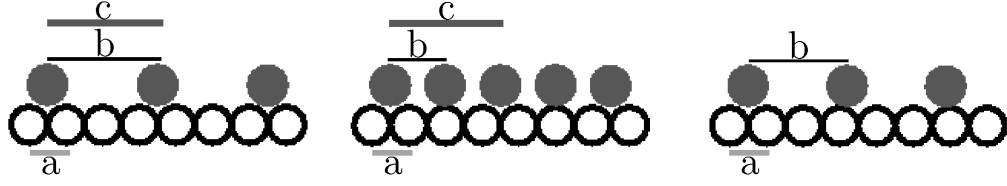


Figura 3.8: Três tipos de *overlayer*. Nesta figura apresentamos superfícies compostas por uma rede adsorvida (célula unitária representada por **b**) e a rede do substrato onde o adsorvato foi depositado (célula unitária representada por **a**). No caso da esquerda a superfície composta por estas duas redes possui uma célula unitária (representada por **c**) do mesmo tamanho da maior, ou seja, do adsorvato ($c = b$). Neste caso os elementos da matriz são inteiros. No centro temos uma superfície composta em que a célula unitária é maior do que a das redes que a constitui ($c > a$ e b), sendo seu tamanho dado pela distância na qual a origem das células coincide novamente. Para esta os elementos da matriz são racionais. Por fim, na direita temos uma superfície composta onde as redes que a constitui (**a** e **b**) são incommensuráveis, não existindo rede real para a superfície (não existe **c**). A matriz desta superfície possui elementos irracionais.

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= m_{11}\mathbf{a}_1 + m_{12}\mathbf{a}_2 \\ \mathbf{b}_2 &= m_{21}\mathbf{a}_1 + m_{22}\mathbf{a}_2 \end{aligned} \quad (3.4)$$

que matricialmente fica

$$\begin{pmatrix} \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Como podemos ver diretamente da matriz, existem três tipos de estruturas *overlayer*, que são esquematizadas na figura 3.8. Na geometria da esquerda todos os elementos são inteiros, neste caso a rede da superfície composta (bidimensional), dada pela distância na qual as redes do substrato e do adsorvato coincidem, tem o mesmo tamanho da maior de suas constituintes (adsorvato). No caso da geometria do centro alguns elementos da matriz são racionais, dessa forma a rede da superfície composta tem simetria de translação dada pela distância na qual a rede adsorvida e a rede do substrato coincidem, tendo portanto uma célula unitária maior do que as duas redes que a compõem. Finalmente, na geometria da direita alguns elementos da matriz são irracionais, neste caso a rede adsorvida é incommensurável com a do substrato e conseqüentemente não existe rede real para a superfície composta.

Para se obter a condição de interferência construtiva precisamos inicialmente definir rede uma recíproca. A rede recíproca da superfície pode ser definida do mesmo modo que no caso tridimensional (Hofmann (2005)).

$$\mathbf{g}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \hat{\mathbf{n}}}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|}, \quad \mathbf{g}_2 = 2\pi \frac{\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{a}_1}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} \quad (3.6)$$

com

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{g}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (3.7)$$

onde $\mathbf{g}_1$ e $\mathbf{g}_2$ são os vetores base do espaço recíproco e $\hat{\mathbf{n}}$ é a direção normal à superfície.

A condição de difração para uma rede bidimensional é dada pelas duas condições de Laue (Hofmann (2005))

$$(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi h, \quad (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi k \quad (3.8)$$

onde h e k são inteiros e $\mathbf{k}_i$ e $\mathbf{k}_f$ são os vetores de onda incidente e espalhado, respectivamente.

Esta condição é satisfeita por qualquer vetor da rede recíproca e fornece a condição de difração associada com a transferência de momento paralela à superfície.

$$\Delta \mathbf{k}_{||} = h\mathbf{g}_1 + k\mathbf{g}_2 \quad (3.9)$$

A componente vertical do momento transferido não sofre essa restrição pois, no caso de uma rede bidimensional, $\mathbf{k}_{\perp}$ não é conservada. Isto também é verdade no caso de um sólido semi-infinito quando os elétrons atravessam a interface vácuo-sólido. Entretanto, a conservação de energia impõe uma restrição em $\mathbf{k}_{\perp}$, pois

$$|\mathbf{k}_f| = |\mathbf{k}_i| \quad (3.10)$$

Essas duas restrições podem ser visualizadas com a construção de Ewald, que sofre algumas mudanças quando se passa do caso tridimensional (raios X) para bidimensional (elétrons), como podemos ver na figura 3.9. Na terceira dimensão, isto é, na direção perpendicular à superfície, o período do espaço real é grande, o que significa que no espaço recíproco os pontos têm que ser infinitamente próximos uns dos outros, fazendo com que surjam linhas, em vez de pontos, nesse espaço. Desenhando um vetor $\mathbf{k}_i$ que termina na origem da rede recíproca, com o módulo e a direção correspondentes ao aparato experimental, desenhamos então uma esfera de raio $|\mathbf{k}_i|$ centrada na origem do vetor $\mathbf{k}_i$. A interseção desse círculo e as linhas da rede geram os vetores $\mathbf{k}_f$ para os quais as condições de Laue são satisfeitas (máxima intensidade espalhada).

3.3 Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)

O experimento LEED é relativamente simples. Um feixe de elétrons de energia bem definida é direcionado à superfície de um cristal. Os elétrons sofrem espalhamento ao interagir com os átomos da amostra e, aqueles que são retro-espalhados elasticamente

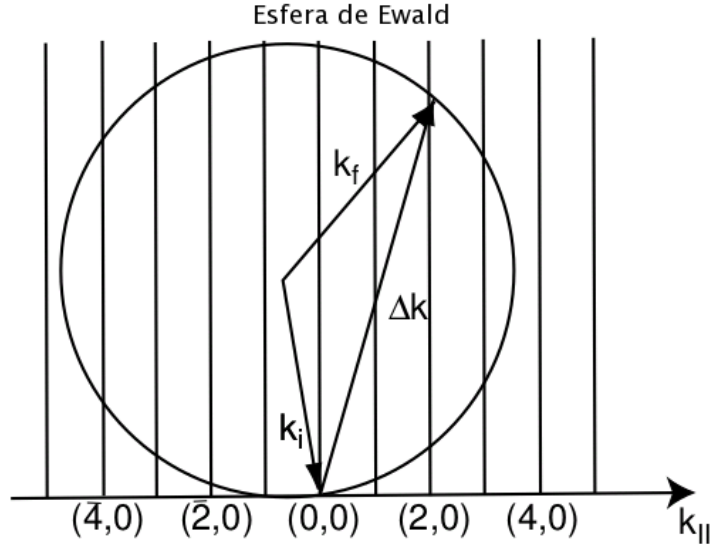


Figura 3.9: Construção de Ewald para uma rede bidimensional. Esta construção fornece as direções para as quais a condição de interferência dos elétrons espalhados é construtiva, segundo as condições de Laue para o caso de uma rede bidimensional.

(cerca de 2 a 5%), ou seja, que possuem a mesma energia dos elétrons do feixe incidente, se agrupam em um conjunto de feixes difratados formando um padrão na tela fluorescente usada como detector. Na figura 3.10 podemos ver um esquema do aparato experimental e um padrão de difração típico.

O aparato experimental é composto basicamente por três componentes: o canhão de elétrons, o detector e o sistema de UHV.

Os elétrons são gerados a partir de um filamento de tungstênio aquecido e acelerados por uma diferença de potencial aplicada entre a amostra e o canhão. Como pode ser visto na figura 3.11, o canhão possui ainda um anodo posicionado à frente do filamento, para ajudar os elétrons excitados termicamente a sair do metal, e um cilindro de Wehnelt para focalizar o feixe, que é colocado a um potencial negativo em relação ao filamento. O diâmetro efetivo do feixe de elétrons é da ordem de 1 a 3mm, com desvio na energia de aproximadamente 0.5eV e divergência angular de cerca de 0.5°. Estes valores resultam em um feixe com comprimento de coerência, ou seja, dimensão transversal da superfície onde as ondas (elétrons) chegam em fase, da ordem de 200 a 500Å (de Castilho *et al* (2005)), fazendo de LEED uma técnica sensível a ordens estruturais de longo alcance.

O detector mais comum, que foi esquematizado na figura 3.10, é do tipo *Retarding Field Analyser* (RFA). Este detector é formado por quatro grades hemisféricas concêntricas e uma tela fluorescente. A primeira grade é aterrada junto com a

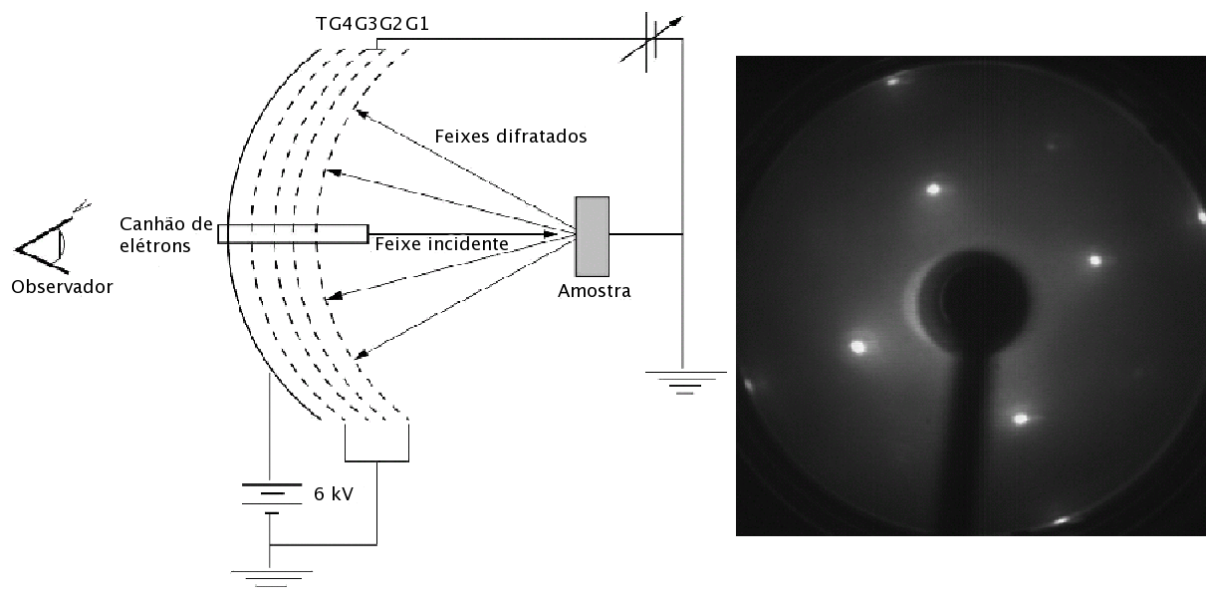


Figura 3.10: Esquema do experimento (esquerda) e padrão de difração LEED de Ag(001) à 128eV (direita). Neste experimento os elétrons incidentes que são retro-espalhados são selecionados pelas grade (G1 a G4) e formam um padrão de difração, como o apresentado à direita, na tela fluorescente (T).

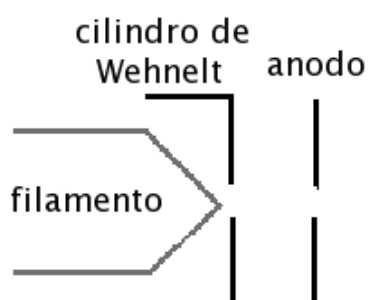


Figura 3.11: Esquema de um canhão de elétrons. Os elétrons são emitidos termicamente do filamento, acelerados por uma diferença de pontencial aplicada entre esse e o anodo e finalmente o feixe de elétrons gerado é colimado pelo cilindro de Wehnelt.

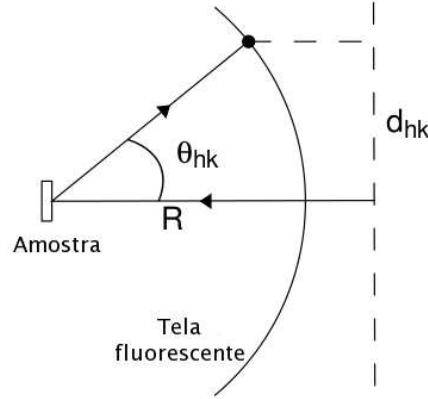


Figura 3.12: Geometria mais utilizada do experimento LEED. Segundo esta, o feixe de elétrons incide na direção normal ao plano da superfície.

amostra para garantir que a região entre ela e a amostra fique livre de campo elétrico, o que poderia mudar a trajetória dos elétrons. Um potencial negativo, pouco menor que a energia cinética dos elétrons incidentes, é aplicado à segunda e terceira grades, que são chamadas de grades supressoras. Nessa região os elétrons são desacelerados e apenas aqueles que não perderam energia, isto é, que sofreram colisões elásticas ao interagir com a amostra, conseguem atravessar. A quarta grade também é aterrada, de forma a evitar a penetração de campo elétrico das grades anteriores na parte final do aparato. Após essa grade está localizada a tela fluorescente, em que é aplicado um potencial positivo alto, para que os elétrons sejam acelerados em sua direção e assim tornar mais nítida a imagem do feixe difratado.

Os dispositivos mencionados devem ser alocados em um sistema de UHV, o que é vital para estudos de superfícies, e devem operar com pressões da ordem de 10^{-10} Torr .

Na maioria dos casos a amostra é ajustada de tal forma que o feixe de elétrons atinja a superfície em incidência normal, isto é, de forma que $\mathbf{k}_{\parallel}$ da onda incidente seja zero, como podemos ver na figura 3.12. Esse cuidado simplifica muito a análise do padrão de difração resultante por dois motivos: os pontos de máximo da difração podem ser diretamente associados aos pontos da rede recíproca do cristal e o padrão de difração representa a simetria da superfície. O padrão de difração é uma imagem da rede recíproca da superfície. Os máximos de intensidade da onda espalhada podem ser encontrados quando $\mathbf{k}_{\parallel} = h\mathbf{g}_1 + k\mathbf{g}_2$ e, com a magnitude $|\mathbf{k}|$ da onda de elétrons, podemos encontrar o ângulo de emissão $\sin\theta_{hk} = |\mathbf{k}_{\parallel}|/|\mathbf{k}|$.

A posição dos pontos de máximo na tela fluorescente são dados por

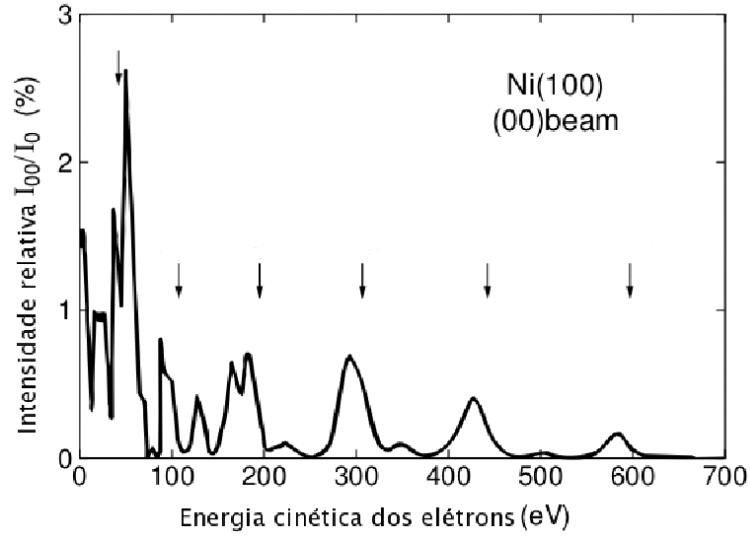


Figura 3.13: Intensidade do ponto (0,0) de Ni(100) em função da energia cinética dos elétrons (Christmann *et al* (1973)). Esta curva é chamada de I(V) e as setas na figura indicam as posições esperadas em que as condições de Laue são satisfeitas.

$$d_{hk} = R \sin \Theta_{hk} = \frac{R}{|\mathbf{k}|} |h\mathbf{g}_1 + k\mathbf{g}_2| = \frac{R}{E^{1/2}} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m}} |h\mathbf{g}_1 + k\mathbf{g}_2| \quad (3.11)$$

onde R é o raio do detector, correspondendo à distância entre a superfície e a tela.

Dessa equação podemos ver que, quando se aumenta a energia dos elétrons, os pontos de difração se movem em direção ao centro da tela.

Quando consideramos a difração a partir de uma superfície real, no lugar de uma rede bidimensional, devemos levar em conta a natureza tridimensional do sólido. A construção de Ewald com “linhas” (superfície efetivamente bidimensional) fornece uma distribuição contínua para a condição de Laue ao longo dessas com qualquer energia incidente, o que em princípio resultaria em uma mesma intensidade para cada ponto de difração em qualquer energia. Este comportamento não é verdadeiro visto que os elétrons penetram, mesmo que pouco, no sólido e “sentem” a terceira condição de Laue (direção perpendicular ao plano da superfície). Isso leva à uma grande variação na intensidade dos pontos de difração em função da energia. Na figura 3.13 podemos ver a intensidade do ponto (0,0) de Ni(100) em função da energia. Esse tipo de medida é chamado de curvas I(V) e podemos notar máximos próximos das energias para as quais a terceira condição de Laue prevê máximos (setas indicativas na figura).

O primeiro detalhe que podemos notar é que os picos são largos. Isto acontece devido à pequena penetração dos elétrons. Uma penetração finita significa uma

efetiva localização das primeiras camadas. No caso de raios X a penetração é grande e temos uma grande contribuição da terceira condição de Laue, nesse caso os picos são muito estreitos e resulta em pontos, no lugar de linhas, na construção de Ewald.

Outro ponto que podemos notar na figura 3.13 é que os picos em intensidades ocorrem em energias um pouco menores do que as calculadas. Isso pode ser explicado pela existência de uma diferença de energia entre os elétrons que viajam no vácuo e aqueles que viajam no sólido, chamada de potencial interno. Essa diferença de energia é causada pela função trabalho, que é a soma da energia mínima necessária para retirar o elétron do cristal com o potencial da banda de valência no cristal. O potencial interno é o responsável por uma refração dos elétrons na superfície.

Por último podemos notar a presença de picos adicionais aos de Bragg (condição de Laue). Isto é resultado do espalhamento múltiplo dos elétrons no sólido. Assim, as curvas $I(V)$ não podem ser descritas por espalhamento simples como no caso de raios X.

Como podemos notar, as curvas $I(V)$ dependem sensivelmente de como os átomos estão dispostos nos primeiros planos e através da análise dessas podemos obter informações sobre a estrutura da superfície. A teoria necessária para a realização dessa análise será abordada nas próximas seções.

3.4 Teoria do espalhamento e a interação elétron cristal

Nesta seção veremos a teoria do espalhamento e como ela é aplicada ao caso da interação de elétrons com um conjunto de átomos distribuídos em uma rede periódica. Essa análise se faz necessária para a compreensão dos cálculos realizados durante a modelagem teórica dos dados experimentais.

A teoria de espalhamento de partículas torna-se muito complexa quando se adota a representação de posição da equação de Schrödinger. No entanto, é possível formular uma teoria mais agradável em termos de operadores, evitando ao máximo ter que trabalhar com representações detalhadas. Para tal vamos apresentar o desenvolvimento realizado por Ballentine (1998), que considerou inicialmente um potencial arbitrário através do seguinte hamiltoniano

$$H = H_0 + V \quad (3.12)$$

onde H_0 é o operador energia cinética, que descreve a propagação do elétron, e V é o potencial resultante da presença do cristal.

Na ausência de centros espalhadores, $V = 0$, o auto-estado do hamiltoniano é o mesmo de partícula livre $|k\rangle$ propagando na direção $\mathbf{k}$.

No experimento são coletados apenas elétrons com a mesma energia dos incidentes, ou seja, elétrons que sofreram colisões elásticas. Nesse caso o auto-estado do hamiltoniano 3.12, com $V \neq 0$, possui o mesmo autovalor para $V = 0$

$$H_0|k\rangle = E|k\rangle$$

e temos a seguinte equação de autovalor

$$(H_0 + V)|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \quad (3.13)$$

Antes de começar a resolver o problema do espalhamento, vamos introduzir dois operadores solução e fazer algumas considerações matemáticas sobre eles.

Os operadores são:

$$G(z) = (z - H)^{-1}, \quad G_0(z) = (z - H_0)^{-1}$$

onde z é igual à energia E mais um pequeno termo complexo. Essa parte complexa é necessária porque, em geral, as inversas dos operadores não existem quando z é igual a um autovalor de H ou H_0 , respectivamente.

Definiremos agora o operador $T(z)$ pela relação

$$G(z) = G_0(z) + G_0(z)T(z)G_0(z) \quad (3.14)$$

que é chamado de matriz de transição.

Da definição, $G_0(z)T(z)G_0(z) = G(z) - G_0(z)$, podemos deduzir

$$\begin{aligned} T &= G_0^{-1}GG_0^{-1} - G_0^{-1} \\ &= (z - H_0)(GG_0^{-1} - 1) \\ &= (z - H_0)(GG_0^{-1} - GG^{-1}) \\ &= (z - H_0)GV \end{aligned}$$

sendo que no último passo usamos que $V = H - H_0$.

Tendo em vista que a primeira linha desse cálculo é a mesma quando operamos da direita para a esquerda, obtemos (através de uma imagem desses passos)

$$T = VG(z - H_0).$$

Essa simetria existe mesmo se os fatores não comutarem.

Desse resultado obtemos

$$G_0T = GV, \quad TG_0 = VG \quad (3.15)$$

e a equação 3.14 pode ser escrita como

$$G(z) = G_0(z) + G(z)VG_0(z) = G_0(z) + G_0(z)VG(z). \quad (3.16)$$

Da equação 3.15 obtemos

$$\begin{aligned} T - V &= G_0^{-1}GV - V \\ &= (G_0^{-1}G - 1)V \\ &= (G_0^{-1} - G^{-1})GV \\ &= VGV \end{aligned}$$

$$T = V + VGV. \quad (3.17)$$

A equação 3.16 pode ser resolvida iterativamente para obter a série perturbativa

$$G = G_0 + G_0VG_0 + G_0VG_0VG_0 + \dots$$

podendo ser substituída na equação 3.17 para obter

$$T = V + VG_0V + VG_0VG_0V + \dots = V + VG_0T. \quad (3.18)$$

Da primeira expressão da equação 3.16 temos

$$G(z) = [1 + G(z)V]G_0(z)$$

$$G(z)G_0(z)^{-1} = 1 + G(z)V. \quad (3.19)$$

Reescrevendo a segunda expressão da equação 3.16 como

$$G_0(z) = G(z) - G_0(z)VG(z) = [1 - G_0(z)V]G(z),$$

obtemos

$$G_0(z)G(z)^{-1} = 1 - G_0(z)V. \quad (3.20)$$

Multiplicando as equações 3.19 e 3.20 obtemos

$$[1 + G(z)V][1 - G_0(z)V] = [1 - G_0(z)V][1 + G(z)V] = 1. \quad (3.21)$$

Devemos lembrar que essas relações valem quando z não está no eixo real e, qualquer uso delas para $z = E$ real, deve ser feito como um limite em que z se aproxima desse eixo.

Voltemos agora ao problema proposto. Para tal vamos relacionar a matriz de transição com o espalhamento, o que pode ser feito reescrevendo a equação 3.13 como:

$$(E - H_0)|\psi\rangle = V|\psi\rangle.$$

Dessa expressão obtemos a equação de Lippmann-Schwinger (Sakurai (1985)),

$$|\psi\rangle = |k\rangle + G_0(E^+)V|\psi\rangle \quad (3.22)$$

onde $|k\rangle$ satisfaz $(E - H_0)|k\rangle = 0$. A notação E^+ significa que estamos tomando o limite $E + i\epsilon$ com $\epsilon \rightarrow 0$ por valores positivos.

Essa solução pode ser vista como a soma de duas ondas: a incidente, representada por $|k\rangle$, e uma espalhada, dependente de V .

A equação de Lippmann-Schwinger 3.22 pode ser reescrita como

$$[1 - G_0(E^+)V]|\psi\rangle = |k\rangle$$

que pode ser resolvida usando a equação 3.21, para obter

$$|\psi\rangle = [1 + G(E^+)V]|k\rangle.$$

Multiplicando por V e usando a equação 3.17 temos

$$V|\psi\rangle = [V + VG(E^+)V]|k\rangle = T(E^+)|k\rangle.$$

que representa a variação de amplitude causada na onda incidente devido ao potencial espalhador.

Finalmente obtemos que os termos da matriz de transição, apresentados a seguir, representam a amplitude da onda espalhada em diferentes direções, sendo chamada também de matriz de espalhamento. Os termos desta matriz podem também ser vistos como taxas de transmissão, dada pelo espalhamento na direção do feixe incidente (*forward scattering*), e reflexão, dada pelas partículas que são espalhadas na direção contrária ao feixe incidente (*backward scattering*).

$$T_{k',k}(E^+) = \langle k'|T(E^+)|k\rangle$$

onde $\mathbf{k}'$ é o vetor de onda espalhado em uma determinada direção e $\mathbf{k}$ é o vetor de onda incidente.

Como no experimento coletamos as intensidades difratadas em certas direções em função da energia cinética, as quantidades que nos interessam calcular na verdade são $|T_{k',k}(E^+)|^2$.

Vamos considerar agora que o potencial espalhador V é composto de várias partes, isto é, que podemos separar em contribuições individuais de cada átomo (Fingerland & Tomasek (1975))

$$V = \sum_i v_i$$

onde o somatório se estende sobre todos os átomos.

Substituindo essa expressão na equação 3.18 temos

$$T = \sum_i v_i + \sum_i v_i G_0 \sum_i v_i + \sum_i v_i G_0 \sum_i v_i G_0 \sum_i v_i + \dots$$

que pode ser reescrita da forma

$$T = \sum_i v_i + \sum_i v_i G_0 \left[\sum_i v_i + \sum_i v_i G_0 \sum_i v_i + \dots \right] = \sum_i (v_i + v_i G_0 T).$$

E assim a matriz de transição pode ser reescrita como

$$T = \sum_i T_i$$

onde $T_i = v_i + v_i G_0 T$. Substituindo a expressão de T na equação de T_i temos

$$T_i = v_i + v_i G_0 \sum_j T_j = v_i + v_i G_0 \left[T_i + \sum_{j \neq i} T_j \right].$$

Agrupando os termos em T_i temos

$$(1 - v_i G_0) T_i = v_i + v_i G_0 \sum_{j \neq i} T_j.$$

Fazendo a mudança de variável

$$t_i \equiv (1 - v_i G_0)^{-1} v_i \Rightarrow t_i = v_i + v_i G_0 t_i$$

que representa a contribuição de um determinado átomo, temos que

$$T_i = t_i + t_i G_0 \sum_{j \neq i} T_j = t_i + t_i G_0 \sum_{j \neq i} t_j + \dots$$

As restrições nos somatórios servem para que não consideremos espalhamentos sucessivos pelo mesmo átomo, o que seria inconsistente do ponto de vista físico.

Como dito anteriormente, estamos interessados nas quantidades $|T_{k',k}(E^+)|^2 = |\langle k' | T | k \rangle|^2$. Com base no que foi apresentado até agora, vemos que o problema consiste em resolver o seguinte conjunto de equações:

$$t_i = v_i + v_i G_0 t_i = v_i + v_i G_0 v_i + \dots \quad (3.23)$$

$$T_i = t_i + t_i G_0 \sum_{j \neq i} T_j = t_i + t_i G_0 \sum_{j \neq i} t_j + \dots \quad (3.24)$$

$$T = \sum_i T_i = \sum_i t_i + \sum_i t_i G_0 \sum_{j \neq i} t_j + \dots \quad (3.25)$$

Vamos discutir agora o significado físico dessas expressões. A equação 3.23 representa todos os espalhamentos múltiplos que ocorrem em um único centro espalhador, enquanto que na equação 3.24 estão contidos todos os espalhamentos múltiplos que têm fim no centro espalhador i e, naturalmente, a equação 3.25 é simplesmente a soma das contribuições de todos os átomos.

Considerando que os centros espalhadores são translacionalmente equivalentes, o que é razoável para um sólido cristalino, temos

$$v_i(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$$

onde $\mathbf{R}_i$ é o vetor posição do átomo i . Podemos então escrever

$$\langle k' | v_i | k \rangle = \langle R_i | k' - k \rangle \langle k' | v | k \rangle = e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_i} \langle k' | v | k \rangle \quad (3.26)$$

onde $\mathbf{k}$ e $\mathbf{k}'$ são os vetores de onda incidente e espalhado, respectivamente.

A partir da equação 3.23 podemos obter a representação matricial do operador t_i no espaço dos momentos

$$\langle k' | t_i | k \rangle = \langle k' | v_i | k \rangle + \langle k' | v_i G_0 t_i | k \rangle.$$

Visto que o operador t_i é definido em termos do potencial V , temos que ele também é translacionalmente equivalente. Portanto,

$$\langle k' | t_i | k \rangle = \langle R_i | k' - k \rangle \langle k' | t | k \rangle. \quad (3.27)$$

E assim temos

$$\langle R_i | k' - k \rangle \langle k' | t | k \rangle = \langle R_i | k' - k \rangle \langle k' | v | k \rangle + \langle k' | v_i G_0 t_i | k \rangle.$$

Utilizando as propriedades de simetria dos operadores v_i e t_i e as relações de “completeza” no espaço dos momentos, temos

$$\langle k' | v_i G_0 t_i | k \rangle = \langle R_i | k' - k \rangle \int \langle k' | v | k'' \rangle G_0(k'') \langle k'' | t | k \rangle d^3 k''.$$

Portanto,

$$\langle k'|t|k\rangle = \langle k'|v|k\rangle + \int \langle k'|v|k''\rangle G_0(k'') \langle k''|t|k\rangle d^3k''.$$

E a matriz de transição de um átomo fica

$$\langle k'|t_i|k\rangle = \langle R_i|k' - k\rangle \left[\langle k'|v|k\rangle + \int \langle k'|v|k''\rangle G_0(k'') \langle k''|t|k\rangle d^3k'' \right].$$

Fazendo um raciocínio análogo ao desenvolvido acima para a equação 3.24 temos

$$\langle k'|T_i|k\rangle = \langle R_i|k' - k\rangle \left[\langle k'|t|k\rangle + \int \langle k'|t|k''\rangle G_0(k'') \sum_{j \neq i} \langle k''|T_j|k\rangle d^3k'' \right].$$

Chamando o termo entre colchetes de $\langle k'|T^{(i)}|k\rangle$, podemos reescrever esta expressão como

$$\langle k'|T_i|k\rangle = \langle R_i|k' - k\rangle \langle k'|T^{(i)}|k\rangle.$$

Definindo

$$G^i(k'', k') \equiv G_0(k'') \langle R_i|k' - k\rangle$$

podemos reescrever a expressão de $\langle k'|T^{(i)}|k\rangle$ como

$$\langle k'|T^{(i)}|k\rangle = \langle k'|t|k\rangle + \int \langle k'|t|k''\rangle \sum_{j \neq i} G^j(k'', k') \langle k''|T^{(j)}|k\rangle d^3k''. \quad (3.28)$$

Substituindo esse resultado na expressão 3.25 temos a matriz de transição total

$$\langle k'|T|k\rangle = \sum_i \langle k'|T_i|k\rangle = \sum_i \langle R_i|k' - k\rangle \langle k'|T^{(i)}|k\rangle.$$

Como podemos ver desse resultado a equivalência translacional dos centros espalhadores se manifesta como uma diferença de fase entre espalhamentos por átomos individuais (equações 3.26 e 3.27). Além disso podemos notar que existe uma dependência da vizinhança, que pode ser vista pelo somatório envolvendo $G^j(k'', k')$ na expressão 3.28, e consequentemente da simetria em que os átomos estão dispostos.

Voltando à expressão da matriz que representa o espalhamento devido a um determinado átomo t_i , temos que a equação de Lipmann-Schwinger 3.22 correspondente a esse átomo fica

$$|\psi\rangle = |k\rangle + G_0 v_i |\psi\rangle = |k\rangle + G_0 t_i |k\rangle.$$

Multiplicando essa expressão por $\langle k' |$ temos que

$$\begin{aligned}\langle k' | G_0 v_i | \psi \rangle &= \langle k' | G_0 t_i | k \rangle \\ \langle k' | v_i | \psi \rangle &= \langle k' | t_i | k \rangle.\end{aligned}$$

Usando uma relação de “completeza” no espaço das posições ($\mathbf{r}$) obtemos que

$$\langle k' | v_i | \psi \rangle = \int \langle k' | v_i | r \rangle \langle r | \psi \rangle d^3 r.$$

E consequentemente

$$\langle k' | t_i | k \rangle = \langle k' | v_i | \psi \rangle = \int e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} v_i(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3 r. \quad (3.29)$$

Precisamos agora especificar um potencial. Para tal vamos supor que o potencial atômico é zero fora de um certo volume Ω_i , onde esse volume em que ele é diferente de zero (caroço) pode corresponder por exemplo ao núcleo e à parte da eletrosfera em que os elétrons estão fortemente ligados (*core level*). A função de onda da expressão anterior ($\psi(\mathbf{r})$) também é solução da equação $(H_0 + u_i)|\phi_k\rangle = E_k|\phi_k\rangle$, onde $u_i = v_i$ dentro do volume Ω_i e $|\phi_k\rangle$ é o autovetor dentro deste volume, ou seja, a parte de $|\psi\rangle$ presente na região Ω_i . Dessa forma podemos resolver a última equação e achar $\langle k' | t_i | k \rangle$, obedecendo às condições de contorno sobre a superfície Ω_i .

Rearranjando a expressão 3.29 temos que

$$\langle k' | t_i | k \rangle = \int_{\Omega_i} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} u_i(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) d^3 r.$$

Como $u_i(\mathbf{r})\phi_k(\mathbf{r}) = (E_k - H_0)\phi_k(\mathbf{r})$, temos

$$\langle k' | t_i | k \rangle = \int_{\Omega_i} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} (E_k - H_0) \phi_k(\mathbf{r}) d^3 r$$

que pode ser reescrita como

$$\langle k' | t_i | k \rangle = \int_{\Omega_i} \left[\phi_k(\mathbf{r}) E_k e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} - e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} H_0 \phi_k(\mathbf{r}) \right] d^3 r.$$

Visto que $E_{k'} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} = H_0 e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}$, somando e subtraindo $\phi_k(\mathbf{r}) E_{k'} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}$ na integral anterior temos que

$$\begin{aligned}\langle k' | t_i | k \rangle &= \int_{\Omega_i} \left[\phi_k(\mathbf{r}) E_k e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} - e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} H_0 \phi_k(\mathbf{r}) + \phi_k(\mathbf{r}) H_0 e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} - \phi_k(\mathbf{r}) E_{k'} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \right] d^3 r \\ &= \int_{\Omega_i} \left[\phi_k(\mathbf{r}) H_0 e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} - e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} H_0 \phi_k(\mathbf{r}) \right] d^3 r + (E_k - E_{k'}) \int_{\Omega_i} \phi_k(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} d^3 r.\end{aligned}$$

Como estamos interessados em espalhamentos elásticos, $E_k = E_{k'}$ e a segunda integral se anula. Utilizando o teorema de Green (Jackson (1999))

$$\int_V (f \nabla^2 g - g \nabla^2 f) dV = \int_S \left(f \frac{\delta}{\delta n} g - g \frac{\delta}{\delta n} f \right) dS$$

e lembrando que $H_0 \propto \nabla^2$, temos que

$$\langle k' | t_i | k \rangle = \int_{S_i} \left[\phi_k(\mathbf{r}) \frac{\delta}{\delta n} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} - e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \frac{\delta}{\delta n} \phi_k(\mathbf{r}) \right] dS \quad (3.30)$$

onde $\delta/\delta n$ significa a derivada na direção normal à superfície S_i .

Dessa forma vemos que a solução depende do conhecimento de ϕ_k e $(\delta/\delta n)\phi_k$ sobre a superfície S_i . Como as soluções da equação $(H_0 + v_i)|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ coincidem fora do volume Ω_i com as soluções da equação $H_0|k\rangle = E|k\rangle$, onde $|k\rangle$ são os estados não perturbados (partícula livre), e dentro de Ω_i , com as soluções da equação $(H_0 + u_i)|\phi_k\rangle = E|\phi_k\rangle$, temos que na superfície S_i

$$k(\mathbf{r}) = \phi_k(\mathbf{r}), \quad \frac{\delta k(\mathbf{r})}{\delta n} = \frac{\delta \phi_k(\mathbf{r})}{\delta n}$$

onde $k(\mathbf{r}) = \langle r | k \rangle$.

A partir destas condições de continuidade podemos determinar $\phi_k(\mathbf{r})$, $\delta\phi_k(\mathbf{r})/\delta n$ e, conseqüentemente, $\langle k' | t_i | k \rangle$.

Dentro das aproximações de espalhamento múltiplo existem subdivisões. Se dividirmos o potencial em camadas paralelas à superfície, temos a maneira como McRae (1968) trata o problema, no qual o que precisamos determinar são os coeficientes de reflexão e transmissão para cada camada. Se, no entanto, dividirmos o potencial em colunas perpendiculares à superfície e translacionalmente equivalentes, que é a forma proposta por Kambe, Kerre e Phariseau (Fingerland & Tomasek (1975)), o problema se torna determinar a função de Green para cada coluna. Finalmente, se dividirmos o potencial cristalino em potenciais atômicos individuais, como fizemos neste trabalho, o problema se torna calcular as diferenças de fase causadas pelo espalhamento por átomos individualmente.

Na próxima secção descreveremos com mais detalhes a aproximação utilizada neste trabalho, chamada de *muffin-tin*, bem como o efeito da temperatura nesses resultados.

3.5 A aproximação *Muffin-tin*

No processo de espalhamento de elétrons por um potencial, que descreve o cristal, é fundamental a utilização de aproximações, por se tratar de um problema de muitos corpos.

O cristal pode ser visto como um conjunto de caroços iônicos, constituídos pelo núcleo e os elétrons fortemente ligados, imersos em um mar de elétrons não-localizados, formado pelos elétrons de valência (Soares (1994)). Um modelo para o potencial que descreve o cristal pode ser construído considerando que, na região dos caroços iônicos, o potencial possui simetria esférica e, na região intersticial, um valor constante. Tal modelo é chamado de *muffin-tin* e normalmente considera-se que as esferas *muffin-tin* se tocam, sem se superpor, e estão centradas em cada núcleo.

A parte do potencial que corresponde às esferas *muffin-tin* inclui interações coulombianas, efeitos de *exchange* e correlação e pode ser calculada através da aproximação de Hartree-Fock (Soares (1994)).

Como estamos considerando que o potencial no interior das esferas *muffin-tin* é esfericamente simétrico, as amplitudes de espalhamento atômicas $\langle k'|t_i|k\rangle$, obtidas pela equação 3.30, podem ser expandidas em uma série de polinômios de Legendre (Pendry (1974))

$$\langle k'|t_i|k\rangle = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)t_l P_l(\cos\theta) \quad (3.31)$$

onde t_l é um elemento de matriz dado por

$$t_l = \frac{e^{2i\delta_l} - 1}{2ik} = \frac{e^{i\delta_l} \sin\delta_l}{k} \quad (3.32)$$

e k é o módulo do vetor de onda incidente dentro do cristal (Van Hove & Tong (1979)).

Na expressão dos elementos da matriz t aparecem as diferenças de fase δ_l , que dependem do potencial espalhador e da energia dos elétrons espalhados. Essas diferenças de fase são obtidas quando se considera o potencial atômico (u_i), e consequentemente a função de onda dentro dessa região ($\phi_k(\mathbf{r})$), com simetria esférica. Neste caso a única componente da função de onda com contribuição não trivial na equação 3.30 é a radial. Resolvendo esta expressão usando a expansão 3.31 obtemos que tais diferenças de fase obedecem a seguinte relação (Van Hove & Tong (1979))

$$e^{2i\delta_l} = \frac{L_l h_l^{(2)}(kr_m) - h_l'^{(2)}(kr_m)}{h_l'^{(1)}(kr_m) - L_l h_l^{(1)}(kr_m)}; \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (3.33)$$

onde $L_l = R_l'(r_m)/R_l(r_m)$ é a derivada logaritma da função de onda radial $R_l(r_m)$ na superfície da esfera *muffin-tin* de raio r_m , $k = \sqrt{2(E - V_0)}$ e $h_l^{(1)}$ e $h_l^{(2)}$ são as funções esféricas de Hankel de primeiro e segundo tipo, respectivamente. O termo V_0 na expressão de k é um pseudo-potencial complexo dependente da energia chamado de potencial interno (Soares (1994)). A parte real de V_0 descreve o processo de

refração que o feixe de elétrons incidente sofre ao penetrar no cristal enquanto que a parte imaginária está associada aos processos inelásticos que os elétrons sofrem dentro do cristal, como por exemplo a perda de energia para plásmos e fônons, resultando numa diminuição da intensidade dos feixes difratados.

Geralmente o somatório sobre os momentos angulares da expressão 3.31 pode ser truncado após 5 ou 8 termos, dependendo do poder espalhador do átomo em questão e da energia dos elétrons (Soares (1994)).

Outro fator atenuante das intensidades difratadas é o fato das esferas *muffin-tin* vibrarem em torno de suas posições médias, afetando as diferenças de fase e aumentando o espalhamento não correlacionado e portanto a “intensidade de fundo” (*background*). Este efeito, devido às vibrações térmicas da rede, é incluído multiplicando as amplitudes de espalhamento atômicas pelo fator de Debye-Waller (Van Hove & Tong (1979))

$$\langle k' | t_i^T | k \rangle = e^{-M} \langle k' | t_i | k \rangle. \quad (3.34)$$

Considerando as vibrações térmicas isotrópicas, temos que também é possível expandir $\langle k' | t_i^T | k \rangle$ em polinômicos de Legendre

$$\langle k' | t_i^T | k \rangle = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) t_l^T P_l(\cos\theta) \quad (3.35)$$

onde

$$t_l^T = \frac{e^{2i\delta_l(T)} - 1}{2ik} = \frac{e^{i\delta_l(T)} \text{sen}\delta_l(T)}{k}; \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (3.36)$$

Este novo conjunto de diferenças de fase se relaciona com o anterior por (Van Hove & Tong (1979))

$$\begin{aligned} e^{i\delta_l(T)} \text{sen}\delta_l(T) &= \sum_{l'l''} i^{l'} e^{-4\eta(E-V_0)} j_{l'} \left\{ -4i\eta(E-V_0) e^{i\delta_{l''}} \text{sen}\delta_{l''} \right. \\ &\quad \times \left. \left[\frac{4\pi(2l'+1)(2l''+1)}{2l+1} \right]^{1/2} B^{l''}(l'0, l0) \right\} \end{aligned} \quad (3.37)$$

onde $j_{l'}$ é uma função de Bessel esférica de primeira ordem, $\eta = 1/6\langle(\Delta\mathbf{r})^2\rangle_T$ e

$$B^{l''}(l'm', lm) = \int Y_{l''m''}(\Omega) Y_{l'm'}(\Omega) Y_{l-m}(\Omega) d\Omega.$$

No caso de vibrações isotrópicas o fator de Debye-Waller é dado por (Van Hove & Tong (1979))

$$M = \frac{1}{2} \langle (\Delta \mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{r})^2 \rangle_T = \frac{1}{6} |\Delta \mathbf{k}|^2 \langle (\Delta \mathbf{r})^2 \rangle_T \quad (3.38)$$

onde $\langle (\Delta \mathbf{r})^2 \rangle_T$ é a amplitude quadrática média de vibração e $\Delta \mathbf{k}$ é o momento transferido.

No limite de altas temperaturas temos, em unidades atômicas, que

$$\langle (\Delta \mathbf{r})^2 \rangle_{T \rightarrow \infty} \simeq \frac{9T}{mk_b \Theta_D^2}, \quad T \gg \Theta_D \quad (3.39)$$

onde Θ_D é a temperatura de Debye da superfície em Kelvin, m é a massa atômica expressa em unidades de massa do elétron e $k_b = 3.17 \times 10^{-16} \text{ hartrees/kelvin}$.

No caso de temperaturas baixas ($T \ll \Theta_D$) a expressão correta é dada por (Van Hove & Tong (1979))

$$\langle (\Delta \mathbf{r})^2 \rangle_{T \rightarrow 0} \simeq \frac{9}{mk_b \Theta_D} \left(\frac{1}{4} + 1.642 \frac{T^2}{\Theta_D^2} \right). \quad (3.40)$$

A teoria apresentada até aqui, apesar de ser apenas uma aproximação, se mostra bem eficiente na prática, principalmente quando usada para descrever metais. Mesmo sistemas que possuem ligações covalentes, em que o modelo atômico não condiz muito com a realidade pois a distribuição de elétrons não segue uma forma esférica ao redor do núcleo, os resultados apresentados na literatura se mostram bem satisfatórios. Dessa forma, vemos então que o problema na prática se resume em calcular as intensidades espalhadas a partir de um modelo para a configuração espacial dos átomos. Sendo a forma que os átomos espalham os elétrons obtida pelo cálculo dos deslocamentos de fase δ_l .

3.6 Difração de Fotoelétrons (PED)

O princípio da técnica de difração de fotoelétrons é apresentado na figura 3.14. Nessa técnica fótons com energia e polarização específicas são incididos na superfície de uma amostra. Através do processo de fotoemissão, elétrons emitidos de um nível eletrônico específico dos átomos próximos à superfície são ejetados para o vácuo e coletados em função da direção de emissão e/ou da energia cinética, por um detector fora do sólido. Os fotoelétrons resultantes podem propagar-se do átomo emissor ao detector diretamente ou através de espalhamentos simples ou múltiplos nos átomos vizinhos ao emissor. O estado final é dado pela interferência entre a onda direta e a espalhada. Essa interferência depende da diferença de caminho das ondas e do deslocamento de fase do espalhamento, que dependem do comprimento de onda

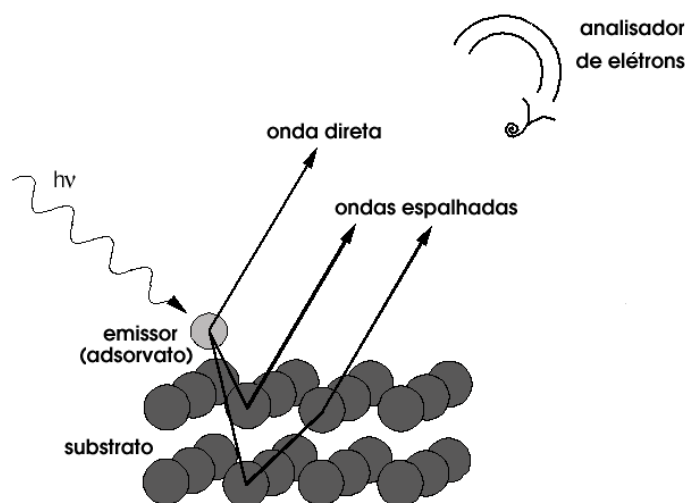


Figura 3.14: Esquema do experimento de difração de fotoelétrons (PED). Os elétrons fotoemitidos sofrem espalhamento pelos átomos vizinhos ao emissor e sofrem interferência, sendo detectados por um analisador longe da superfície.

(energia cinética dos elétrons), da posição do detector e da posição do emissor em relação aos espalhadores.

A técnica pode ser classificada como angular ou energética, dependendo do modo de aquisição dos dados. No modo angular, a intensidade dos fotoelétrons é coletada em função dos ângulos polar (θ) e azimutal (ϕ) mantendo a energia dos fótons fixa. Isto pode ser feito de duas maneiras: girando o analisador com relação à amostra ou movendo a amostra com respeito ao analisador. No modo energético, a energia dos fótons é variada enquanto o analisador e a amostra são mantidos fixos. Esta variação em energia geralmente é feita por um monocromador com radiação proveniente de um síncrotron. A modulação da intensidade devido a essas mudanças pode ser usada para extrair informações geométricas da superfície.

O aparato experimental necessário nessa técnica é consideravelmente mais complexo que o de LEED. Uma fonte de radiação com energia variável e com comprimento de onda necessário para “arrancar” elétrons de camadas eletrônicas internas só é possível em laboratórios de luz síncrotron. Outro fator complicador ocorre com o estudo variando o ângulo de detecção, que pode ser feito girando a amostra ou o detector. Em ambos os casos exige-se sistemas de grande complexidade mecânica pois tudo deve ser feito em UHV.

A detecção é feita por multiplicadores de elétrons (*channeltron*). Esse dispositivo é essencialmente um cone espiralado de vidro com uma película resistiva em seu interior. Uma diferença de potencial alta é aplicada entre o início e o fim do cone. Um elétron que entra no *channeltron* é acelerado em direção às paredes internas

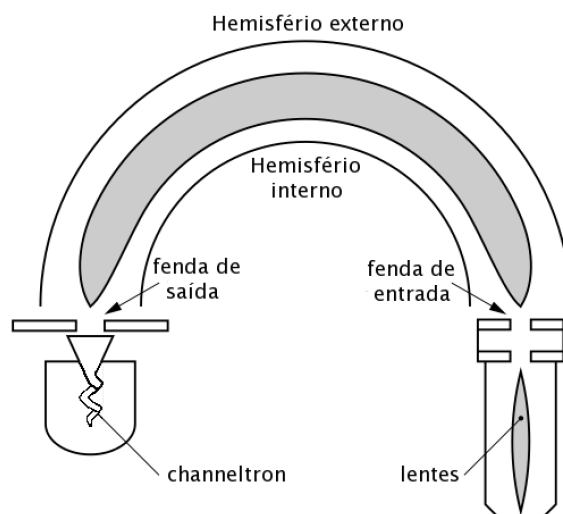


Figura 3.15: Esquema de um analisador de hemisférios concêntricos (CHA). Neste analisador, uma diferença de potencial é aplicada entre os hemisférios para selecionar apenas aqueles elétrons com uma determinada energia, que por sua vez são detectados pelo *channeltron*. Os elétrons com energias diferentes da desejada percorrem uma trajetória com raio diferente e colidem com um dos hemisférios, sendo absorvidos.

desse e, ao colidir, “arranca” mais elétrons. Este é um efeito em cascata e uma avalanche de elétrons alcança o final, gerando um pulso de corrente.

No entanto, antes de chegar até o *channeltron*, os elétrons passam por um seletor para que seja possível medir a distribuição em energia dos elétrons emitidos ou espalhados. Os seletores geralmente usados são monocromadores eletrostáticos como o analisador de hemisférios concêntricos (CHA) apresentado na figura 3.15. Este analisador consiste de dois hemisférios concêntricos mantidos em potenciais diferentes. Os elétrons entram por uma fenda e apenas aqueles com uma determinada energia (energia de passagem E_p) conseguem atravessar a região entre os dois hemisférios e sair pela segunda fenda. Os elétrons com energia superior ou inferior a E_p não conseguem fazer uma trajetória com o raio correto e acabam colidindo com um dos hemisférios, sendo absorvidos. Um sistema de lentes eletrostáticas é colocado antes da fenda de entrada dos hemisférios para focar os elétrons.

O padrão de difração de fotoelétrons (figura 3.16) não fornece muitas informações estruturais diretamente e, assim como em LEED, é necessário calculá-lo teoricamente, a partir de um modelo, e comparar com o experimental.

A modulação da intensidade dos fotoelétrons emitidos em uma determinada direção é consequência da interferência dos elétrons que foram espalhados (representados por ψ_j) com aqueles que propagaram diretamente para o detector (representados por ψ_0). Esta intensidade pode ser escrita como

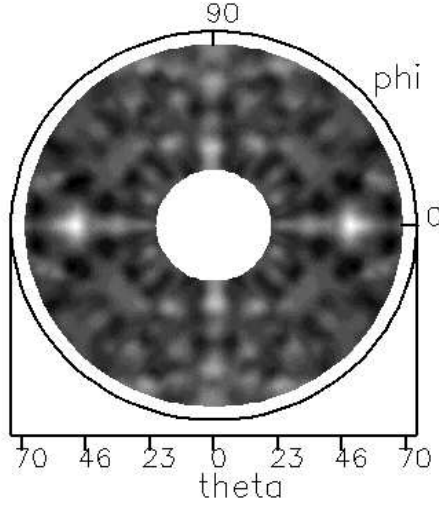


Figura 3.16: Padrão de difração de fotoelétrons provenientes da face (001) de InSb, emitidos a partir de átomos de In com energia cinética igual a 1042eV.

$$I(\mathbf{k}, \theta, \phi) \propto \left| \psi_0 + \sum_j \psi_j \right|^2 \quad (3.41)$$

onde $\mathbf{k}$ é o vetor de onda do fotoelétron no vácuo, que tem módulo $k = 0.51233\sqrt{E_{cin}}$ em unidades de $\text{\AA}^{-1}$ para energia cinética dos elétrons em eV, e θ e ϕ são os ângulos polar e azimutal de emissão. A soma é sobre todas as componentes espalhadas.

A expressão da intensidade, considerando espalhamentos múltiplos em centros de potencial esféricos, é formulada em termos de matrizes de transição atômicas t (Merzbacher (1998)). O mesmo procedimento adotado para o caso LEED na secção 3.4 pode ser realizado para PED, no entanto apresentaremos aqui apenas os resultados.

Os elementos da matriz t são dados por

$$t_l(\mathbf{R}) = \text{sen}(\delta_l) e^{i\delta_l} \quad (3.42)$$

onde δ_l é a diferença de fase, que descreve como os elétrons são espalhados pelo átomo que está na posição $\mathbf{R}$.

Além da matriz que descreve o espalhamento, precisamos calcular a propagação dos fotoelétrons desde o emissor até os centros espalhadores, e desses até o analisador. Isto é feito através de uma matriz de propagadores de elétrons, dada por

$$G_{L,L'}(\boldsymbol{\rho}) = \langle L, \mathbf{R} | G | L', \mathbf{R}' \rangle \quad (3.43)$$

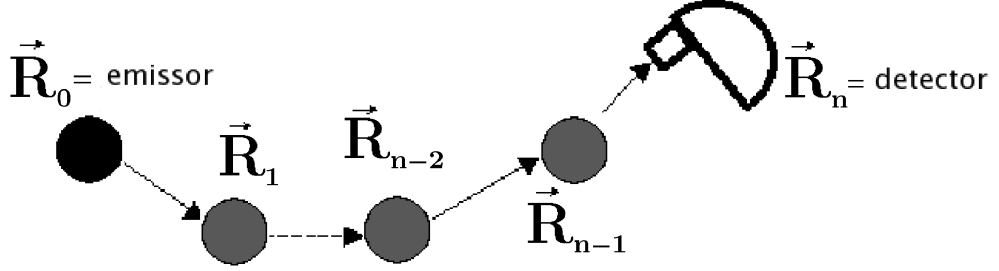


Figura 3.17: Representação do espalhamento múltiplo de um elétron até chegar ao detector.

onde L representa o par de momento angular (l, m) , $\mathbf{R}$ as posições dos átomos e $\boldsymbol{\rho} = k(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$. Podemos definir $G_{L,L'}(\boldsymbol{\rho})$ em termos de integrais envolvendo harmônicos esféricos $Y_L(\hat{\mathbf{k}})$ e funções de Bessel esféricas $j_l(kr)$ como (de Siervo (2002))

$$G_{L,L'}(\boldsymbol{\rho}) = -\frac{(4\pi)^2}{2k} \int \frac{j_l(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) j_{l'}(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}') Y_L^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{L'}(\hat{\mathbf{k}}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3 j_l(\sqrt{2\epsilon}r) j_{l'}(\sqrt{2\epsilon}r') (\epsilon - k^2/2 + i0^+)} \quad (3.44)$$

onde ϵ é a energia dos elétrons, $\mathbf{r}$ e $\mathbf{r}'$ são deslocamentos arbitrários, $\hat{\mathbf{k}}$ é um vetor unitário na direção de propagação do elétron e $i0^+$ é apenas um artifício matemático usado para evitar a região de integração em que o integrando diverge (Churchill (1975)).

A expressão que descreve a trajetória do elétron desde o emissor (espalhador 0) até o detector (espalhador n), de acordo com a figura 3.17, é dado por (de Siervo (2002))

$$\begin{aligned} G_{L_n, L_0}^{n-1}(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) = & \sum_{\text{caminhos}} \sum_{L_i} G_{L_n, L_{n-1}}(\boldsymbol{\rho}_n) \\ & \times t_{l_{n-1}}(\mathbf{R}_{n-1}) G_{L_{n-1}, L_{n-2}}(\boldsymbol{\rho}_{n-1}) \\ & \times t_{l_{n-2}}(\mathbf{R}_{n-2}) G_{L_{n-2}, L_{n-3}}(\boldsymbol{\rho}_{n-2}) \dots \\ & \times t_{l_2}(\mathbf{R}_2) G_{L_2, L_1}(\boldsymbol{\rho}_2) \\ & \times t_{l_1}(\mathbf{R}_1) G_{L_1, L_0}(\boldsymbol{\rho}_1) \end{aligned} \quad (3.45)$$

onde L_0 e L_n são os momentos angulares inicial e final, respectivamente. Usando a expressão do propagador de elétrons livres na equação 3.41 temos que a intensidade pode ser escrita como

$$I_{n_i, l_i}^{n_{max}}(k, \theta, \phi) \propto \sum_{emissor} \sum_{m_i} \left| \sum_{l_f=l_i \pm 1} M_{l_f, c} \exp(i\delta_{l_f, c}) \exp\left(\frac{-a}{2\lambda(E)}\right) \left[G_{00, l_f, m_i}^0(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_d) \right. \right. \\ \left. \left. + W_c G_{00, l_f, m_i}^1(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_d) + W_c \sum_{n=3}^{n_{max}} G_{00, l_f, m_i}^{n-1}(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{n-1}, \mathbf{R}_d) \right] \right|^2$$

onde $I_{n_i, l_i}^{n_{max}}(k, \theta, \phi)$ é a intensidade de fotoelétrons emitidos da camada eletrônica (n_i, l_i) e detectado com módulo de vetor de onda k nas direções θ, ϕ . Os números (n_i, l_i, m_i) são o número quântico principal, momento angular orbital e magnético, respectivamente.

Nesta análise consideramos a polarização da luz (ϵ) linear e, pela regra do dipolo, temos $l_f = l_i \pm 1$ e $m_f - m_i = 0$. O propagador de espalhamento de ordem n (G_{00, l_f, m_i}^{n-1}) descreve a propagação do elétron desde o emissor ($\mathbf{R}_0$) até o detector ($\mathbf{R}_d$). $M_{l_f, c}$ e $\delta_{l_f, c}$ são a intensidade e a diferença de fase dos elementos da matriz de dipolo, calculados para um potencial esfericamente simétrico (*muffin-tin*), sendo o primeiro calculado a partir de $\langle \Psi_{E_{cin} l_f} | \epsilon \cdot \mathbf{r} | \psi_{n_i, l_i} \rangle$ onde $\Psi_{E_{cin} l_f}$ é o estado final do elétron emitido para o vácuo na direção $\mathbf{r}$, partindo do estado inicial ψ_{n_i, l_i} . A quantidade $\exp\left(\frac{-a}{2\lambda(E)}\right)$ descreve a atenuação devido ao livre caminho médio, quando os elétrons percorrem uma distância a dentro do cristal. A quantidade W_c inclui os efeitos de vibrações térmicas proposto por Kaduwela *et al* (1991), que equivale ao fator de Debye-Waller (Ashcroft & Mermin (1975))

$$W_c = e^{-k^2(1-\cos\beta)\sigma_c^2} \quad (3.46)$$

onde β é obtido pela teoria do livre caminho médio e resultados experimentais (Tanuma *et al* (1993)) e σ_c^2 é o deslocamento quadrado médio relativo entre átomos, que depende da temperatura de Debye (Van Hove *et al* (1986)).

Finalmente, consideramos o processo de refração quando o elétron atravessa a interface material-vácuo, devido ao potencial interno. As equações de conservação de energia e momento são dadas por

$$E_{in} = E_{out} + V_0, \quad k_{in} \sin \theta_{in} = k_{out} \sin \theta_{out} \quad (3.47)$$

onde V_0 é a barreira de potencial e os índices *in* e *out* indicam energia e momento dentro e fora do material, respectivamente.

A grande diferença entre PED e LEED é que a fonte de elétrons no segundo não é apenas a própria amostra, mas também o canhão, que contribui com grande parte dos elétrons detectados. Outra diferença é que LEED é sensível à ordem de longo alcance enquanto que PED fornece informações da estrutura local ao redor

do emissor, sendo mais útil para o estudo de sistemas que possuem certa desordem. Finalmente, PED possui sensibilidade química, visto que é basicamente uma espectroscopia de fotoelétrons (XPS) em que se varia a energia dos fótons ou o ângulo de coleta, sendo possível estudar a estrutura ao redor de um determinado elemento ou, até mesmo, um elemento com um determinado estado de oxidação, através do desvio químico nas linhas XPS.

3.7 Métodos de cálculo e comparação entre teoria e experimento em LEED e PED

Apesar da grande complexidade dos cálculos de intensidades difratadas em técnicas de difração de elétrons existem pacotes de programas capazes de realizá-los tanto para LEED quanto para PED. Entretanto, podemos encontrar dificuldades na utilização dessas técnicas no estudo de sistemas complexos, devido ao fato de que essas análises são um processo de tentativa e erro onde as curvas, $I(V)$ em LEED e $I(k, \theta, \phi)$ em PED, obtidas teoricamente são comparadas com as experimentais.

Dessa forma, a utilização de aproximações visando a diminuição do tempo computacional, bem como métodos de busca mais sofisticados, se torna fundamental. Vários métodos foram desenvolvidos, dos quais apenas os dois utilizados neste trabalho serão apresentados nesta seção.

O pacote de programas utilizado neste trabalho para a determinação estrutural via LEED, denominado *Simetrized Automated Tensor LEED* (SATLEED), foi desenvolvido por Barbieri & Van Hove (1996) e utiliza o método de cálculo chamado *Renormalized Forward Scattering* (RFS) (Van Hove & Tong (1979)). Neste método, introduzido por Pendry (1974), o espalhamento é descrito entre camadas atômicas em termos de coeficientes de reflexão e transmissão. Ele segue o princípio de que a reflexão dos elétrons por cada camada é fraca e, então, podemos usar um método perturbativo para obter esses coeficientes baseado na expansão da reflectividade total da superfície em termos do número de reflexões. Para diminuir ainda mais o tempo computacional, o programa utiliza também a aproximação chamada de Tensor LEED. Nesta aproximação, através da teoria de perturbação de primeira ordem, avaliamos as mudanças que ocorrem nas curvas $I(V)$ de uma estrutura conhecida (referência) quando deslocamos ligeiramente os átomos de suas posições. Dessa forma evitamos recalcular todo o processo de espalhamento múltiplo para cada modelo testado. Uma descrição detalhada destes métodos pode ser encontrada em (Pendry (1974)) e (Van Hove & Tong (1979)).

O segundo pacote, chamado *Multiple Scattering Calculation Diffraction* (MSCD) e desenvolvido por Chen & Van Hove (1998), foi usado na determinação estrutural via PED. Neste pacote foi usado o formalismo de *cluster* de átomos, descrito por

Chen *et al* (1998), e para diminuir o tempo computacional, a aproximação de Rehr & Albers (1990). Esta é utilizada para diminuir o tamanho das matrizes t e G , através da expansão do estado inicial (arbitrário) no parâmetro $(kd)^{-1}$, que é o produto do vetor de onda dos fotoelétrons e a distância interatômica d (Westphal (2003)). Uma segunda forma de economia no processamento, também implementada, é fazer o cálculo a partir do analisador em direção aos emissores, ou seja, fazer a soma dos fotoelétrons no caminho reverso. Isto diminui de forma drástica o número de feixes calculados (de Siervo (2002)).

Uma vez que tanto na análise LEED como na PED uma grande quantidade de dados experimentais e teóricos deve ser comparada, um método objetivo, sistemático e quantitativo de comparação se torna essencial para uma análise estrutural quantitativa.

Numa análise estrutural o que realmente temos para comparar são os picos presentes nas curvas $I(V)$, no caso de LEED, e $I(k, \theta, \phi)$, no caso de PED, sendo suas posições e alturas as principais características exploradas durante a mesma. O objetivo do fator-R é analisar uma destas características e fornecer o grau de concordância entre as curvas teóricas e experimentais. Essa comparação pode ser feita de diferentes maneiras, mas em geral define-se o algoritmo tal que um resultado igual a 0 é obtido para curvas idênticas e à medida que as curvas se diferenciam esse resultado cresce. Esse algoritmo é conhecido como fator-R (*Reliability factor*). Na figura 3.18 apresentamos um histograma com as etapas necessárias, que foram adotadas neste trabalho, na determinação estrutural com difração de elétrons (tanto LEED quanto PED).

O fator utilizado na análise LEED foi o desenvolvido por Pendry (1980), e é mais sensível às posições dos picos do que às alturas. O fator R_p é baseado na aproximação de que as curvas $I(V)$ são aproximadamente uma série de lorentzianas e, desta forma, uma curva que possui N picos pode ser descrita por

$$I(E) = \sum_{j=1}^N \frac{A_j}{(E - E_j)^2 + V_{0i}^2}$$

onde V_{0i} é a parte imaginária do potencial interno e A_j é a amplitude do pico centrado na energia E_j . O fator R_p para um número n de pares de curvas é definido como

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n \int (Y_e^i - Y_t^i) dE}{\sum_{i=1}^n \int [(Y_e^i)^2 + (Y_t^i)^2] dE}$$

sendo a função Y definida por

$$Y = \frac{L}{(1 + V_{0i}^2)L^2}$$

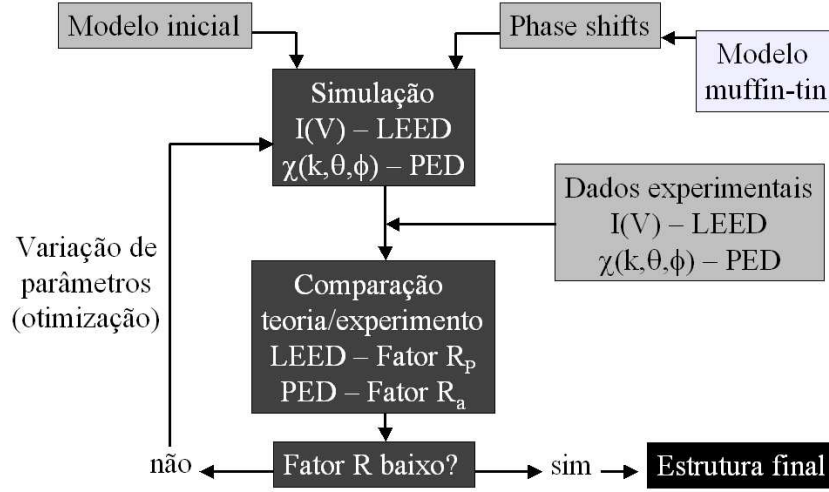


Figura 3.18: Histograma apresentando a sequência de procedimentos adotados na determinação estrutural de superfícies por difração de elétrons. Nesta análise as curvas de $I(V)$ (LEED) e as curvas $\chi(k, \theta, \phi)$ (PED) são calculadas a partir de um modelo proposto inicialmente e comparadas com as curvas experimentais obtidas através do fator R . Se o fator obtido for considerado baixo o modelo proposto é assumido como o real, caso contrário o modelo teórico é alterado através de um algoritmo de busca implementado nos programas e as curvas teóricas são calculadas novamente. Este procedimento é repetido até que seja obtido um bom grau de concordância entre teoria e experimento.

onde $L = I'/I$ é a derivada logaritma de $I(E)$. Os índices e e t significam experimental e teórico, respectivamente.

O fator- R utilizado na análise PED foi o chamado fator R_a , que é o similar ao R_p do LEED nessa técnica (Chen & Van Hove (1998)), definido por

$$R_a = \frac{\sum_i (\chi_t^i - \chi_e^i)^2}{\sum_i (\chi_t^i + \chi_e^i)^2}$$

onde a função χ é dada por

$$\chi = \frac{I - I_0}{I_0} \quad (3.48)$$

sendo que I a intensidade da fotoemissão, I_0 a intensidade de “fundo” (*background*) e os índices t e e têm o mesmo significado anterior.

Cada fator- R enfatiza uma determinada característica da curva e qual escolher não é uma pergunta que pode ser respondida de forma objetiva. Um estudo sobre esse assunto foi realizado por Van Hove & Koestner (1984), para o caso de LEED, utilizando dez diferentes tipos de fatores- R .

Portanto vemos que a forma de análise em ambas as técnicas é através do cálculo das intensidades difratadas, a partir de um modelo proposto, e comparação com os

dados experimentais através de funções que medem o grau de equivalência entre curvas. Os pacotes de programas apresentados utilizam aproximações para diminuir o custo computacional, que é muito grande no caso de um cálculo exato, e a determinação estrutural é feita através de rotinas que buscam minimizar as diferenças entre as curvas teóricas e experimentais, através de uma procura iterativa por vários modelos, que são obtidos por variações no modelo proposto inicialmente.

Capítulo 4

Estudo por Difração de Elétrons de Baixa Energia da face (001) de um filme de FeO crescido em Ag(001)

Nos últimos anos tem havido um crescente interesse em se estudar a superfície de óxidos devido à sua aplicação tecnológica. Como dito anteriormente, óxidos são importantes em reações catalíticas, onde podem servir tanto como um suporte inerte quanto um material catalítico (Freund *et al* (1996); Bämer & Freund (1999)), e também são usados na construção de sensores de gás (Hoover (2002)). Em ambos os casos as propriedades das superfícies são as responsáveis por essas aplicações.

No entanto, pouco foi pesquisado até hoje sobre tais superfícies, sendo os principais motivos a dificuldade em se preparar superfícies de alta qualidade e, como a maioria das técnicas de análise de superfícies usam elétrons ou íons como sonda, a propriedade isolante da maioria dos óxidos.

Nas secções seguintes apresentaremos os resultados de um estudo da face (001) de FeO utilizando a técnica de difração de elétrons de baixa energia (LEED). Esta análise foi realizada com o pacote de programas SATLEED, apresentado no capítulo anterior, nos laboratórios de Física de Superfícies e de Espectroscopias Hiperfinas do departamento de física da Universidade Federal de Minas Gerais.

4.1 Dados experimentais e aspectos teóricos

O experimento foi realizado no sistema VG Escalab do Laboratório de Espectroscopias Hiperfinas com uma pressão base de $1 \times 10^{-10} \text{ mbar}$. Este sistema possui instrumentação apropriada para preparação de amostras (limpeza, aquecimento e deposição) e caracterização, como espectroscopias Auger e de fotoelétrons (XPS e UPS), assim como ópticas LEED e RHEED.

O cristal de prata utilizado neste trabalho foi comprado da empresa Monocrystal Company, com 99.995% de pureza e apresentando uma superfície (001) polida com desvio na orientação de $\pm 0.5^\circ$. A superfície da amostra foi limpa com vários ciclos de bombardeamento por íons Ar^+ (*sputtering*), de 1.0Kev de energia cinética por 30 minutos, e aquecimento (*annealing*), à 450°C por 5 minutos, até que nenhum vestígio de carbono, oxigênio e enxofre fosse detectado pelo XPS, indicando assim que a superfície não estava contaminada, e um padrão LEED (1x1) de Ag bem definido foi observado.

O filme de $\text{FeO}(001)$ foi crescido na face (001) de Ag por evaporação de ^{57}Fe de alta pureza a partir de uma evaporadora da Omicron em atmosfera rarefeita de oxigênio. Tal procedimento produz uma mistura de duas fases, uma de FeO e outra de Fe_3O_4 , e qual a porcentagem de cada uma depende das condições de crescimento. Um estudo detalhado realizado por Abreu (2006), que produziu o filme estudado neste trabalho, mostra que a condição para obter aproximadamente 90% de FeO, que foi a maior porcentagem de FeO obtida, é evaporar ^{57}Fe a uma taxa de $6.8 \times 10^{12} \text{ átomos/cm}^2.\text{s}$ em uma pressão de O_2 de $1 \times 10^{-7} \text{ mbar}$. O filme que usamos nessa análise possuía 22ML de espessura e após o crescimento foi aquecido à 600°C durante 10 minutos para obtermos uma superfície de boa cristalinidade. Mais detalhes da preparação do filme podem ser obtidos na referência citada acima.

A estequiometria do filme foi verificada por XPS, onde a presença de satélites nas linhas $2p_1$ e $2p_3$ indicam a existência de Fe^{2+} . Outra forma de confirmar a presença da fase FeO utilizada foi através de espectros Mössbauer, que mostram o valor correto de desvio isomérico e desdobramento quadrupolar (Cappus *et al* (1995); Parck *et al* (1999)). Estes espectros podem ser vistos na figura 4.1.

Coletamos padrões LEED do óxido em temperatura ambiente e incidência normal usando o sistema de vídeo LEEDStar da Omicron no intervalo de energia de 40 a 500eV, em passos de 2eV. As curvas de intensidade dos pontos de difração em função da energia (curvas I(V)) foram coletadas para 23 feixes. Porém, após fazer as médias dos feixes equivalentes, os dados foram reduzidos para 5 feixes inequivalentes com um intervalo total de energia de 1192eV. Após a coleta e média, normalizamos as curvas em relação à corrente do canhão de elétrons para eliminar a modulação de intensidade causada pela variação da quantidade de elétrons emitida pelo canhão quando se altera a energia, e suavizamos as curvas usando um algoritmo de 5 pontos, para minimizar os efeitos de ruído na análise.

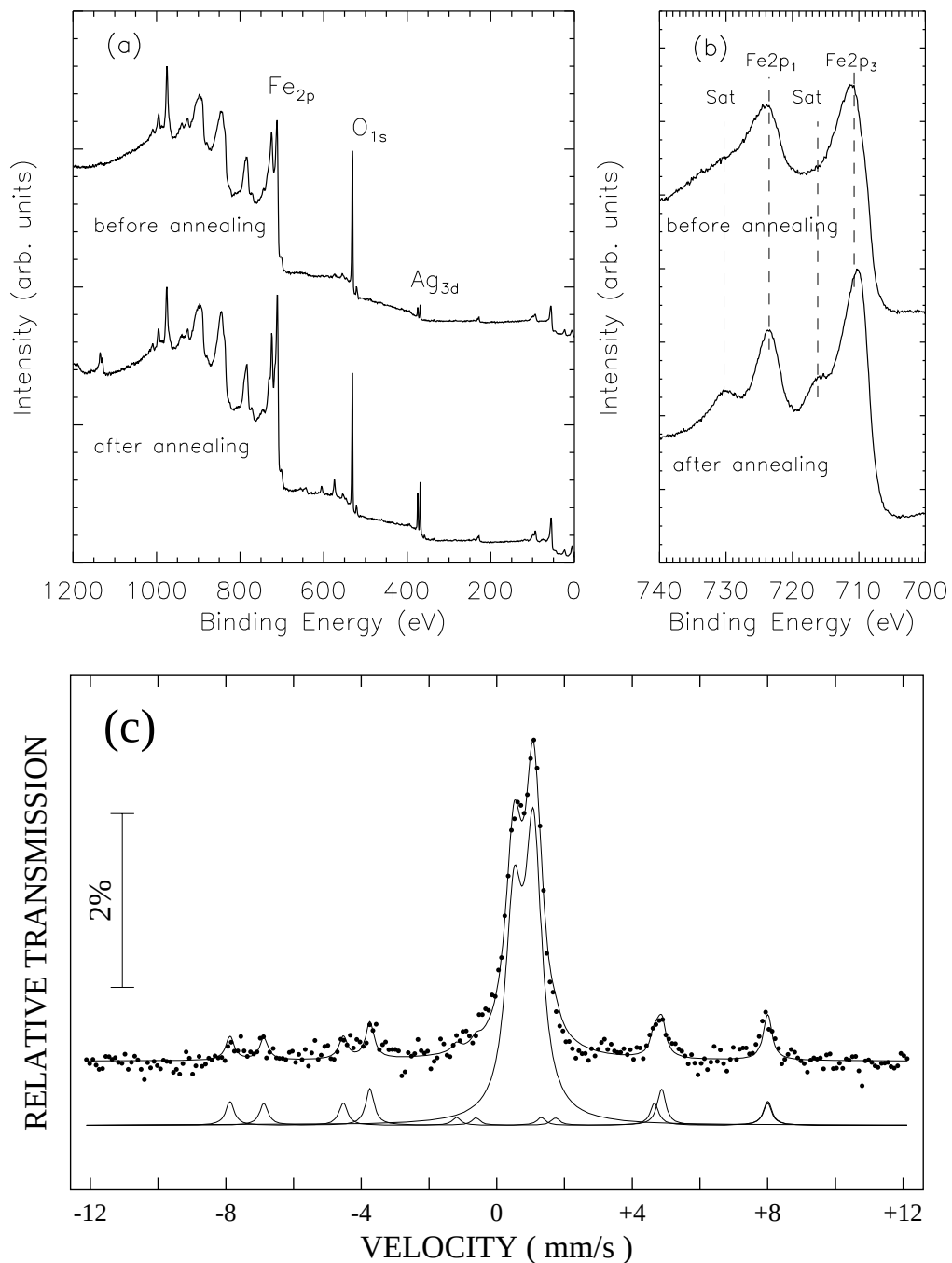


Figura 4.1: Filme de 22ML de $FeO(001)$: (a) Espectro de fotoelétrons onde podemos confirmar a presença de oxigênio e ferro, que constituem o filme, e do substrato de prata. (b) Ampliação da região do espectro anterior que contém as linhas de fotoemissão $2p_1$ e $2p_3$ de Fe, a presença de satélites nessas linhas indica a presença de Fe^{2+} . (c) Espectro Mössbauer onde podemos confirmar a presença de FeO pelo valor do desvio isomérico e o desdobramento quadrupolar (Abreu (2006)).

Para a análise teórica quantitativa usamos o método SATLEED apresentado no capítulo anterior, bem como os programas associados para cálculo da matriz de deslocamentos de fase do espalhamento, nos quais usamos a aproximação *muffin-tin* para descrever o potencial espalhador. Neste trabalho, usamos os dez primeiros termos da expansão dos deslocamentos de fase na base dos momentos angulares ($l_{max} = 9$), que foram avaliados pela integração numérica da equação de Dirac usando o método de Mattheiss para calcular o potencial *muffin-tin* (Loucks (1967)).

Apesar de FeO ser um composto iônico, usamos deslocamentos de fase obtidos por átomos neutros. Em um estudo detalhado Barbieri *et al* (1994) mostraram que parâmetros não-estruturais influenciam muito pouco na determinação estrutural. Para considerar a diferença de raio atômico entre os elementos do composto, variamos os valores dos raios *muffin-tin* obedecendo a seguinte restrição, para evitar a superposição de esferas

$$r_{muf}^O + r_{muf}^{Fe} = d_{nn},$$

onde r_{muf}^O é o raio *muffin-tin* do oxigênio, r_{muf}^{Fe} é o raio do ferro e d_{nn} é a distância entre primeiros vizinhos. A temperatura de Debye de *bulk* utilizada foi de 450K (Stolen *et al* (1996)) e otimizamos a parte real do potencial interno ao mesmo tempo que os parâmetros estruturais, enquanto que a parte imaginária foi mantida fixa em $-9.0eV$, que pode ser obtido pela largura dos picos de difração à meia altura (Pendry (1974)). Para comparar as curvas $I(V)$ teóricas com as experimentais usamos o fator de Pendry (R_p) descrito no capítulo anterior e nestes cálculos, que foram realizados em um computador AMD Athlon (1.6GHz) com sistema operacional *Scientific Linux*, desconsideramos a presença do substrato de Ag(001) visto que o filme era espesso o suficiente para cobri-lo.

Os parâmetros estruturais otimizados nesta análise foram as posições verticais do cátion e do ânion das quatro primeiras camadas atômicas. Isto nos permitiu investigar o *rumple* nesses planos e as distâncias interplanares. O *rumple* de uma camada i é definido como $\delta_i = \Delta z_i^A - \Delta z_i^C$, onde Δz_i^A e Δz_i^C são as variações de posição verticais (perpendiculares ao plano da superfície) do ânion e do cátion, respectivamente, contidos no plano atômico i . A distância entre os planos i e j é definida como $\Delta d_{ij} = \Delta_i - \Delta_j$, onde Δ_i e Δ_j são as relaxações dos planos i e j , definidas como $\Delta_i = (\Delta z_i^A + \Delta z_i^C)/2$.

4.2 Resultados e discussões

Como podemos ver na figura 4.2, os padrões LEED obtidos, tanto do substrato de Ag(001) quanto do filme de FeO(001), estão bem definidos e conseqüentemente confirmam a boa qualidade necessária para uma análise confiável do sistema.

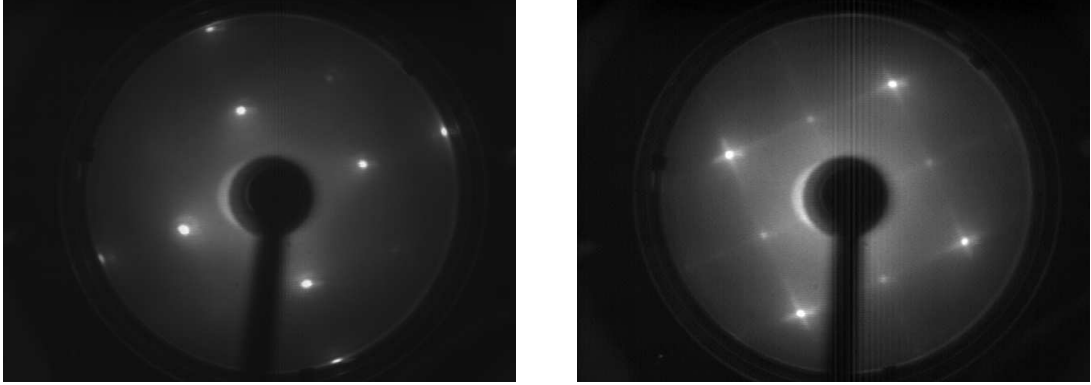


Figura 4.2: Padrões LEED de Ag(001) limpo (esquerda) e do filme de FeO(001) (direita) com 127eV de energia do feixe incidente.

O estágio inicial desta análise LEED consistiu na investigação do parâmetro de rede de superfície do filme (a_0). Ritter *et al* (1998) e Caffio *et al* (2003) observaram em filmes ultra-finos que, devido à diferença entre os parâmetros de rede do filme e do substrato, o segundo pode induzir uma expansão ou contração do primeiro. Para verificar se este fenômeno também ocorreu no filme produzido, realizamos uma série de cálculos considerando diferentes valores de a_0 no intervalo de $2.94\text{\AA}$ (3.3% de compressão) a $3.21\text{\AA}$ (5.5% de expansão) em passos de $0.03\text{\AA}$. Para cada valor de a_0 , calculamos os deslocamentos de fase ajustando os raios *muffin-tin* dos elementos como apresentado na seção anterior e realizamos a otimização estrutural partindo das posições atômicas de uma superfície ideal, em que os átomos permanecem nas mesmas posições que estariam no *bulk*, mantendo a temperatura de Debye da superfície igual à de *bulk*. Nessa otimização variamos oito parâmetros estruturais, o que corresponde a relaxar quatro planos atômicos, e na figura 4.3a podemos ver o fator R_p obtido em função de a_0 . Nesta figura podemos ver um mínimo bem definido para $a_0 = (3.09 \pm 0.09)\text{\AA}$, ou seja, com uma diferença em relação ao valor de *bulk* menor do que o próprio erro, não sendo portanto possível afirmar que tenha uma variação. Em todas as otimizações realizadas, correspondentes a cada valor de a_0 , foram encontrados modelos sem relaxações (terminação de *bulk*).

Usando o parâmetro de rede obtido neste primeiro estágio, realizamos um *grid* de valores para os raios *muffin-tin* dos elementos, obedecendo à restrição apresentada anteriormente. Nesta etapa variamos os raios de tal forma que a razão entre eles, r_{muf}^{Fe}/r_{muf}^O , permanecesse entre 1/3 (correspondendo a $r_{muf}^{Fe} = 0.25d_{nn}$ e $r_{muf}^O = 0.75d_{nn}$) e 3 (correspondendo a $r_{muf}^{Fe} = 0.75d_{nn}$ e $r_{muf}^O = 0.25d_{nn}$) em passos de $0.05d_{nn}$ para ambos. Assim como feito anteriormente, otimizamos os mesmos oito parâmetros estruturais e mantivemos a temperatura de Debye da superfície igual à de *bulk*. Na figura 4.3b podemos observar o comportamento do fator R_p em função desta razão, e a presença de um mínimo em $r_{muf}^{Fe}/r_{muf}^O = 0.81$, correspondendo a $r_{muf}^{Fe} =$

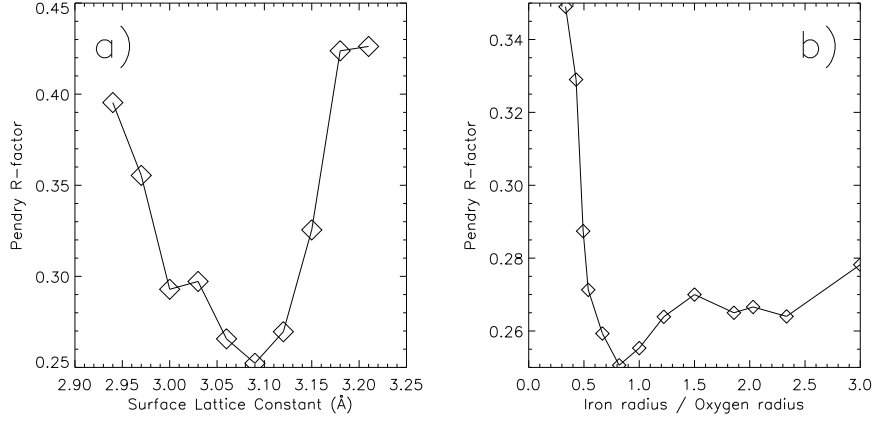


Figura 4.3: Comportamento do fator R_p em função do parâmetro de rede a_0 (a) e em função da razão r_{muf}^{Fe}/r_{muf}^O para $a_0 = 3.09\text{\AA}$ (b).

$0.45d_{nn}$ e $r_{muf}^O = 0.55d_{nn}$. No entanto o fator R_p permanece aproximadamente constante para valores acima de 1.2.

Com os valores de parâmetro de rede e dos raios *muffin-tin* obtidos, ou seja, os valores correspondentes aos mínimos da figura 4.3, realizamos a otimização dos mesmos parâmetros estruturais para diferentes valores de temperatura de Debye da superfície. Nesta etapa variamos a temperatura de Debye dos dois elementos do primeiro plano atômico (Θ_1^O e Θ_1^{Fe}) de forma independente, no intervalo de 200 a 900K em passos de 25K. O resultado dessa otimização é apresentado na figura 4.4, onde podemos ver um mínimo bem definido em $\Theta_1^O = (450 \pm 300)K$ (valor de *bulk*) e $\Theta_1^{Fe} = (350 \pm 300)K$ (22% menor do que o valor de *bulk*).

Usando então esses valores de Θ_1^O e Θ_1^{Fe} realizamos novamente o processo de otimização dos parâmetros estruturais e os valores obtidos para a estrutura final são apresentados na tabela 4.1.

Como podemos ver desta tabela, a estrutura final apresenta um *rumple* na primeira camada de $(3.9 \pm 3.2)\%$, com o oxigênio movendo para fora do cristal, e nenhuma variação de parâmetro de rede e das distâncias interplanares com relação aos valores de *bulk*. Na figura 4.5 apresentamos a estrutura do filme de FeO(001) obtida.

O bom grau de equivalência entre teoria e experimento é verificado pelo baixo valor de fator R_p obtido (0.23 ± 0.06) e pode ser confirmado na figura 4.6, que mostra as curvas $I(V)$ experimentais e teóricas.

Como podemos ver pela tabela 4.2, o resultado obtido para o FeO(001) neste trabalho (a existência de um pequeno *rumple* na primeira camada) concorda com a maioria dos resultados encontrados na literatura para óxidos com a estrutura do NaCl (*rocksalt*).

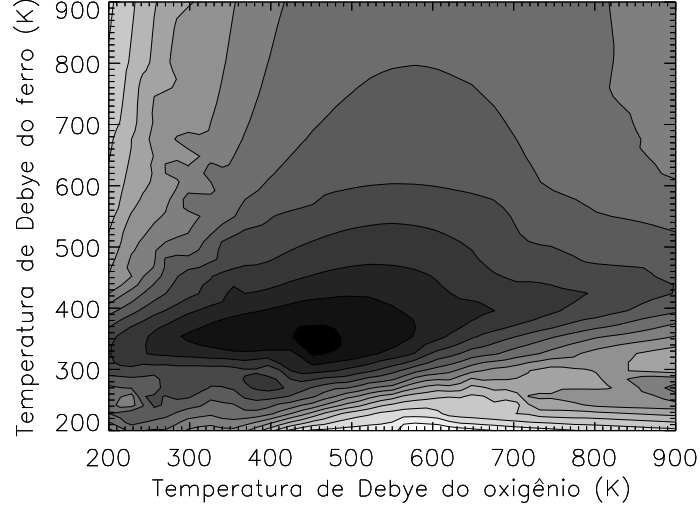


Figura 4.4: Fator R_p em função das temperaturas de Debye do primeiro plano atômico (Θ_1^O e Θ_1^{Fe}).

Tabela 4.1: Estrutura final obtida para o filme de 22ML de FeO(001) crescido sobre Ag(001). Na primeira linha temos a variação do parâmetro de rede do filme em angstroms, além da porcentagem em relação ao valor de *bulk* de um cristal de FeO (3.04Å). Da segunda à sexta linhas temos o valor de *rumple* (δ) e da variação da posição (Δ) dos dois primeiros planos, bem como a variação da distância entre estes (Δd_{12}), todos apresentados em angstroms e como porcentagem da distância entre planos no *bulk* (2.185Å). Na sétima e oitava linha temos a temperatura de Debye de cada elemento no primeiro plano e na última linha o fator R_p obtido. O sinal negativo em Δd_{12} indica uma contração enquanto que valores positivos de δ indicam que os íons de oxigênio estão em uma posição vertical superior, ou seja, se movem em direção ao vácuo. O erro apresentado para as temperaturas de Debye são uma média, devido ao mínimo assimétrico apresentado pela curva de contorno da figura 4.4.

Δa_0	$(0.05 \pm 0.09)\text{\AA}$	$(1.6 \pm 2.9)\%$
δ_1	$(0.09 \pm 0.07)\text{\AA}$	$(3.9 \pm 3.2)\%$
Δ_1	$(0.05 \pm 0.07)\text{\AA}$	$(2.3 \pm 3.2)\%$
δ_2	$(0.05 \pm 0.09)\text{\AA}$	$(3.2 \pm 4.3)\%$
Δ_2	$(0.02 \pm 0.09)\text{\AA}$	$(1.1 \pm 4.3)\%$
Δd_{12}	$(-0.05 \pm 0.09)\text{\AA}$	$(-2.4 \pm 4.3)\%$
Θ_1^O	$(450 \pm 300)K$	
Θ_1^{Fe}	$(350 \pm 300)K$	
R_p	0.23 ± 0.06	

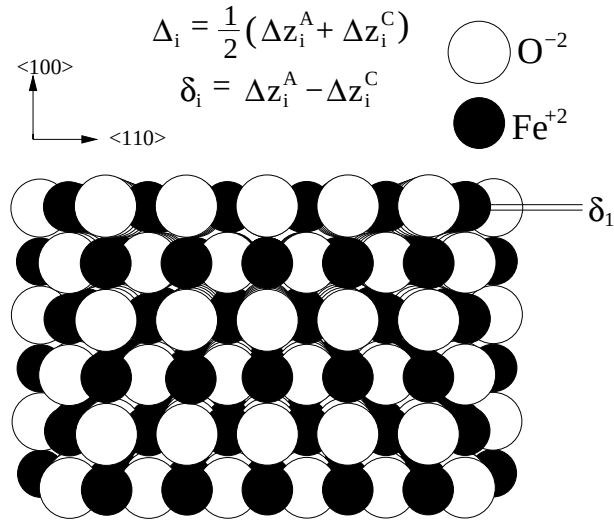


Figura 4.5: Vista lateral da superfície (001) do modelo encontrado para o filme de FeO estudado. Os círculos brancos e pretos indicam íons de oxigênio e ferro, respectivamente.

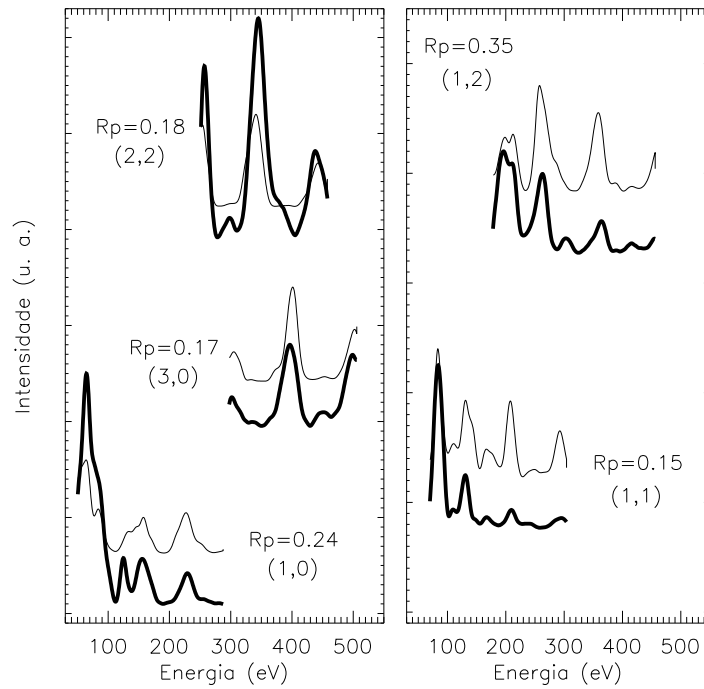


Figura 4.6: Curvas $I(V)$ de LEED obtidas para o filme de FeO(001). Linhas finas correspondem às curvas teóricas e linhas grossas às curvas experimentais.

Tabela 4.2: *Rumple* da primeira camada atômica da superfície (001) de óxidos com estrutura *rocksalt* obtidos por várias técnicas experimentais e teóricas apresentados na literatura.

Óxido	$\delta_1(\text{\AA})$	Técnica/Método
FeO	0.09 ± 0.07	LEED (este trabalho)
CoO	0.06 ± 0.04	LEED (Wang <i>et al</i> (2005))
NiO	0.014	Hartree-Fock (Towler <i>et al</i> (1995))
NiO	0.05 ± 0.05	LEED (Caffio <i>et al</i> (2003))
NiO	-0.10 ± 0.01	MEIS (Okazawa <i>et al</i> (2003))
MnO	-0.01	ab initio (Momida & Oguchi (2003))
MnO	0.10 ± 0.04	LEED (Soares <i>et al</i> (2006))
MnO	-0.08 ± 0.02	MEIS (Okazawa & Kido (2004))
MgO	0.024	Hartree-Fock (Towler <i>et al</i> (1995))
MgO	0.02 ± 0.01	GIXS (Robach <i>et al</i> (1998))
MgO	0.04 ± 0.04	LEED (Welton-Cook & Berndt (1982))
CaO	menor que 0.04	LEED (Prutton <i>et al</i> (1979))

Baseado no modelo proposto por Goniakowski & Noguera (1995), um *rumple* positivo, correspondendo a um movimento dos átomos de oxigênio para fora do cristal, é esperado. De acordo com este modelo, os ânions e cátions da superfície estão submetidos a forças resultantes distintas devido a uma diferença no processo de transferência de elétrons (*hopping*) entre segundos vizinhos, ou seja, entre íons do mesmo elemento químico. Esse fenômeno resulta em uma dissimetria na variação das posições de ânions e cátions em suas respectivas subredes, que no caso da estrutura *rocksalt* são duas *fcc* deslocadas de metade do parâmetro de rede, gerando o *rumple*. Portanto as variações de posição, devido a essas forças resultantes (atrativa ou repulsiva) que agem nos cátions e ânions da superfície, são dependentes da simetria dos orbitais atômicos em cada estrutura cristalina. No caso de óxidos com a estrutura *rocksalt*, o processo de delocalização eletrônico na interação ânion-ânion aumenta a energia e, conseqüentemente, ocorre na superfície uma expansão no espaçamento entre estes para diminuir a energia. Por outro lado, a contribuição da interação cátion-cátion é negativa e conseqüentemente a energia pode ser reduzida por uma aproximação destes. Então, um aumento da distância oxigênio-oxigênio e diminuição da distância cátion-cátion produz um *rumple* positivo. Este comportamento é exemplificado na figura 4.7. Além disso, quando o átomo de oxigênio é maior do que o cátion, a contribuição da interação cátion-cátion é menor do que a da interação ânion-ânion. Conseqüentemente, o tamanho do *rumple* deve variar com o tamanho efetivo do outro íon, resultando em uma dependência com o parâmetro de rede do cristal.

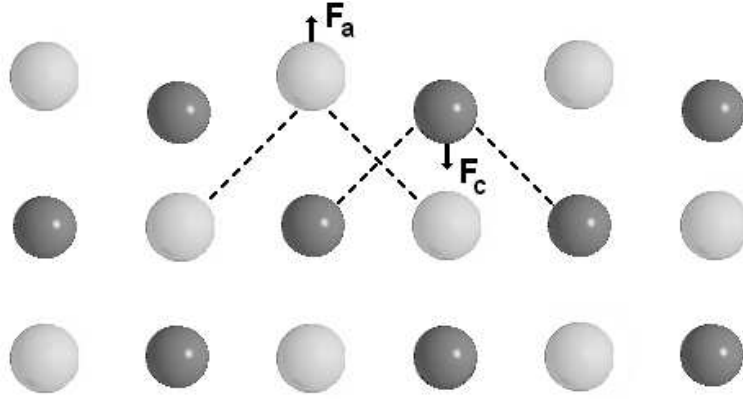


Figura 4.7: Modelo esquemático do *rumple* onde é possível observar as forças envolvidas no processo. F_a e F_c correspondem às forças resultantes nos ânions (círculos claros) e cátions (círculos escuros) do primeiro plano devido ao *hopping* de elétrons entre segundos vizinhos, respectivamente.

Na figura 4.8 é apresentado um gráfico do *rumple* como função do parâmetro de rede dos óxidos presentes na tabela 4.2, exceto pelos resultados de MEIS para NiO e MnO que apresentam um comportamento oposto ao dos outros. Como podemos ver esta figura sugere uma dependência linear do *rumple* da superfície com o parâmetro de rede. Este comportamento é similar ao que ocorre na superfície (110) de semicondutores III-V (Mönch (1995)).

Portanto, de acordo com este modelo, a superfície (001) de FeO deve apresentar um *rumple* positivo cujo valor depende do raio do átomo de ferro. Essas previsões parecem ser confirmadas pelos resultados apresentados na figura 4.8, obtidos em sua maioria pela técnica LEED, e se mostram mais razoáveis do que os obtidos por MEIS, embora não tenhamos uma explicação para essa diferença.

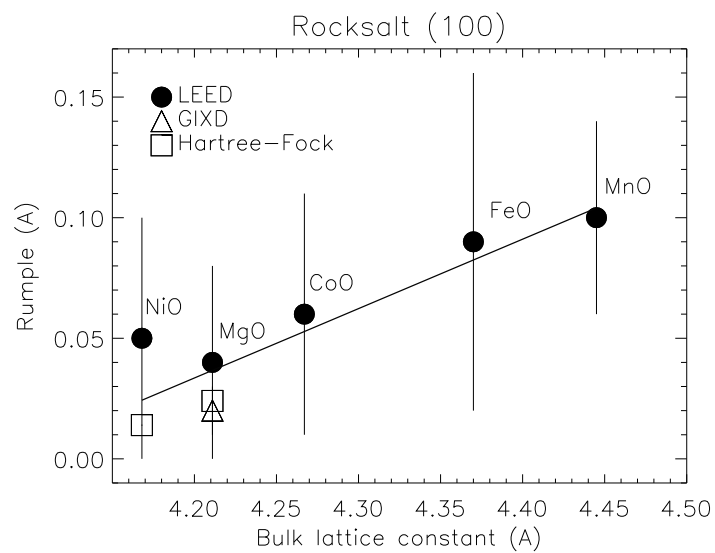


Figura 4.8: *Rumple* em função do parâmetro de rede dos óxidos apresentados na tabela 4.2. Os resultados de MEIS foram omitidos por apresentarem comportamentos contrários aos obtidos por todas as outras técnicas.

Capítulo 5

Estudo por Difração de Fotoelétrons da Face (001) de InSb

O estudo das superfícies de semicondutores é de grande importância do ponto de vista tecnológico pois o conhecimento da estrutura atômica das superfícies de tais compostos, em particular as do grupo III-V, é fundamental para um melhor entendimento das propriedades de interfaces metal-semicondutor ou semicondutor-semicondutor. Estas interfaces desempenham um papel importante na produção de dispositivos eletrônicos.

Destacamos entre estes compostos o InSb. Embora possua um *gap* pequeno, o que faz com que dispositivos eletrônicos à base deste material tenham que ser resfriados para operarem de modo satisfatório, a alta mobilidade dos elétrons tem encorajado a utilização de tais dispositivos em alta frequência. Atenção especial tem sido dada às propriedades de foto-condutividade e foto-voltagem deste composto, com o objetivo de utilizá-las na fabricação de detectores infra-vermelho e equipamentos de magnetoresistência e efeito Hall (Soares (1994)).

Nas próximas seções apresentaremos um estudo de difração de fotoelétrons (PED) da face (001) de InSb. Os experimentos foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e a análise, feita até o momento, foi realizada no Laboratório de Física de Superfícies do departamento de física da Universidade Federal de Minas Gerais utilizando o pacote de programas MSCD, apresentado no capítulo 3.

Um dos motivos da escolha dessa técnica para este estudo foi o fato da temperatura de Debye do material ser baixa ($\Theta_{InSb} = 160K$) e, devido às vibrações térmicas, o padrão LEED é visível apenas em um intervalo muito pequeno de ener-

gia à temperatura ambiente. Por serem muito próximos na tabela periódica, In e Sb têm fatores de espalhamento muito semelhantes e portanto o uso de uma técnica elemento químico específica se mostra mais correta para a análise. Outro motivo é devido ao fato de reconstruções grandes apresentarem pontos de difração no padrão LEED muito próximos entre si, o que torna-os muito difícil de resolver, ou seja, de obter a intensidade de cada um separadamente com o programa de obtenção das curvas $I(V)$ que temos disponível.

5.1 Detalhes experimentais

O experimento foi realizado no sistema de análise de superfícies que compõe a linha SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron com uma pressão base de $2 \times 10^{-10} \text{ mbar}$. Este sistema é equipado com um analisador hemisférico de elétrons (HA125HR da Omicron), um manipulador de amostra que permite ampla movimentação da amostra com 5 graus de liberdade (x , y , z , $\theta(\text{polar})$, $\phi(\text{azimutal})$), aquecimento até 1400K, um canhão de argônio para limpeza *in situ* da superfície, óptica LEED e evaporadoras para processos de deposição.

As fontes de radiação utilizadas foram Al $K\alpha$ (1486.6eV) convencional e a linha SGM, fornecendo luz linearmente polarizada com fótons de 700eV. A amostra utilizada foi crescida por McConville *et al* (1994) e a primeira reconstrução preparada para a análise PED foi a $c(8 \times 2)$ que, por ser a mais estável, foi obtida facilmente após o processo de limpeza (sequência de *sputtering/annealing*).

O processo de limpeza da superfície foi feito *in situ* e em condições de UHV. A amostra foi submetida a ciclos de bombardeamento de íons de argônio, com energia cinética de 0.5KeV por 40 minutos, intercalados por aquecimento, 650K por 50 minutos. Durante este processo foram observados os espectros de XPS e a superfície foi considerada limpa quando não detectávamos contaminantes como C, O e S e um padrão LEED $c(8 \times 2)$ bem definido foi observado. Na figura 5.1 apresentamos um espectro de XPS, onde podemos observar que a amostra estava limpa e o padrão LEED obtido, indicando um bom grau de ordenamento.

Após este processo de preparação, as medidas de PED foram feitas, com a amostra à temperatura ambiente, fixando-se a energia dos fótons e variando o ângulo azimutal da amostra em passos de 3° sobre um intervalo de pelo menos 90° . Como a superfície do cristal era a (001), esta faixa angular azimutal garante a obtenção de toda a informação sobre a variação da intensidade com relação ao ângulo azimutal ϕ pois, devido à simetria quadrada do sistema, esta variação se repete após aquele intervalo. Este processo foi repetido para vários ângulos polares (de 20° a 70° em passo de 5°) definido entre a direção do eixo do analisador e a normal à superfície. Na figura 5.2 ilustramos este procedimento. O experimento foi realizado para dois valores diferentes de energia dos fótons incidentes, na primeira etapa usamos fótons

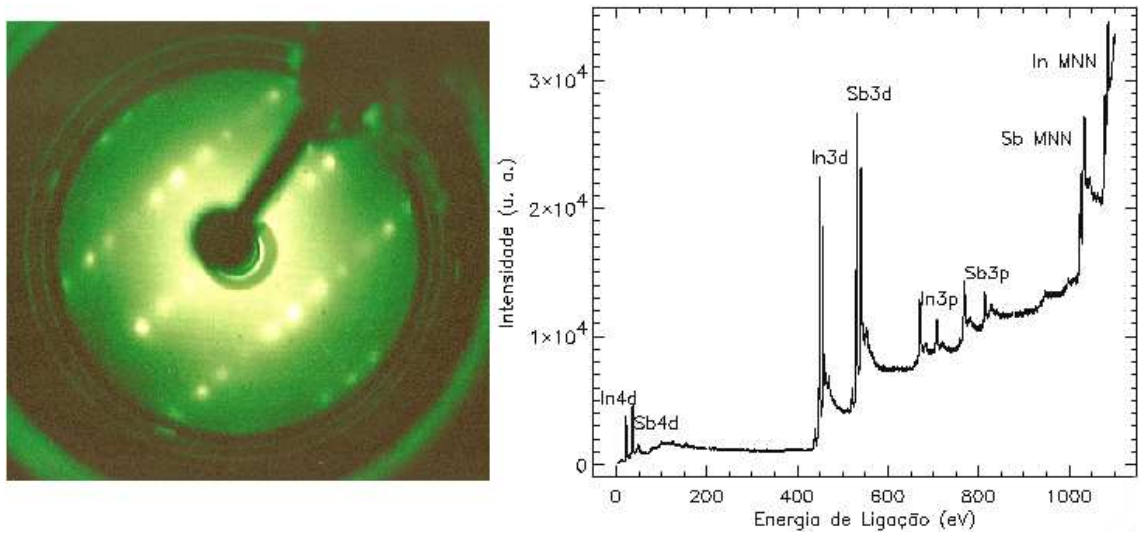


Figura 5.1: Padrão LEED ($E_{el} = 39\text{eV}$) e espectro de XPS da reconstrução $c(8 \times 2)$ InSb(001).

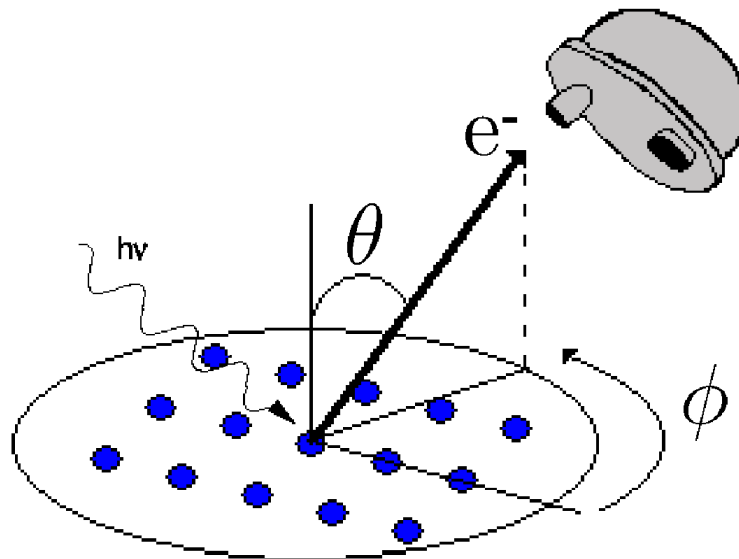


Figura 5.2: Esquema do procedimento de aquisição de dados adotado no experimento PED.

com 700eV, provenientes da linha SGM, e na segunda, com energia de 1486.6eV, proveniente da fonte de Al $K\alpha$. Em ambos os casos coletamos as linhas $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ tanto do In quanto do Sb, para obtenção da função $\chi(k, \theta, \phi)$ descrita no capítulo 3. Os padrões PED experimentais da reconstrução c(8x2) são apresentados na figura 5.3. Estes padrões são uma projeção planar da intensidade onde a direção horizontal é dada por $x = \theta \cos(\phi)$, a vertical por $y = \theta \sin(\phi)$ e a direção perpendicular ao plano da figura por $z = \chi(k, \theta, \phi)$, que foi convertida em uma escala de cinza. Nestas figuras apenas os dados de 0° a 90° foram coletados e o restante foi obtido por operações de simetria encontradas pelo padrão LEED apenas para efeito de visualização do padrão.

A fase preparada a seguir foi a c(4x4). Para tal utilizamos uma evaporadora, tipo célula de Knudsen, construída no próprio laboratório (LNLS), com um cadinho de quartzo aquecido por uma resistência, para evaporação de Sb. A taxa foi ajustada através da temperatura no cadinho, que podia ser medida através de um termopar tipo cromel/alumel. Essa fase foi preparada fazendo-se deposição e aquecimento da amostra simultâneos, mais especificamente fazendo deposição de Sb à taxa de 0.1ML/minuto com a amostra mantida à 720K por 40 minutos. Após esse procedimento o LEED apresentou um padrão c(4x4) bem definido, que pode ser visto na figura 5.4, onde também podemos ver um espectro de XPS no qual não observamos a presença de contaminantes.

Em seguida realizamos o experimento PED da mesma forma que foi descrita para a fase c(8x2). Os padrões PED podem ser vistos na figura 5.5.

Com a motivação de se estudar interações metal-semicondutor, muito importantes no entendimento do funcionamento de dispositivos eletrônicos, em um segundo tempo de linha no LNLS realizamos experimentos de PED na face (001) de InSb com metal adsorvido que, neste caso, foi paládio.

Este sistema foi preparado depositando Pd sobre a fase c(8x2), que por sua vez foi obtida da mesma forma descrita anteriormente. Na evaporação de Pd, utilizamos uma evaporadora tipo *electron-beam* construída no próprio laboratório (LNLS) onde a ponta de um fio de Pd era bombardeada por elétrons e a taxa de evaporação era monitorada através da corrente de íons. A deposição foi realizada a uma taxa de 0.1ML/minuto por 3 minutos sendo a amostra mantida à temperatura ambiente durante esse procedimento. Após a deposição, o LEED apresentou um padrão muito difuso e, após um aquecimento da amostra à 630K por 40 minutos, foi possível obter um padrão c(4x4) bem definido. Através dos espectros de XPS foi possível também observar a presença de Pd na superfície. O padrão LEED e o espectro de XPS podem ser vistos na figura 5.6.

Os padrões PED coletados para esse sistema seguiram as mesmas especificações anteriores exceto que o intervalo de coleta do ângulo polar θ foi de 20° a 60° com passo de 5° , e que coletamos também as linhas $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ de Pd. Na figura 5.7 apresentamos os padrões de PED obtidos neste experimento.

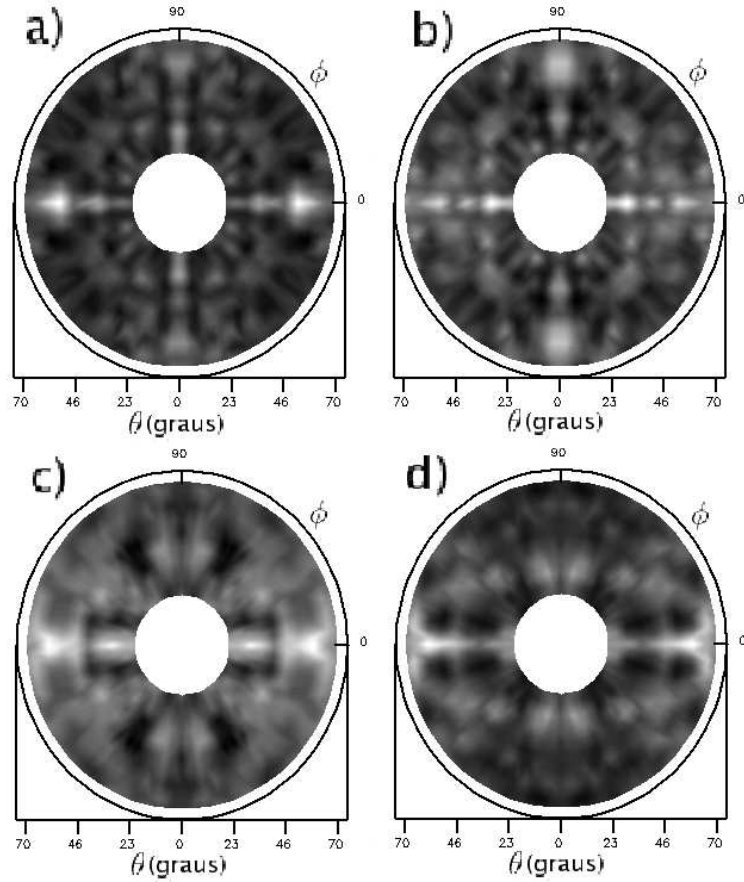


Figura 5.3: Padrões de difração de fotoelétrons (PED) obtido para a fase c(8x2). (a) Emissão de elétrons a partir de Sb (Al $K\alpha$), (b) emissão de In (Al $K\alpha$), (c) emissão de Sb (SGM-LNLS) e (d) emissão de In (SGM-LNLS). Estes padrões são uma projeção planar da intensidade onde a direção radial do padrão é dada pelo ângulo polar (θ) e a direção angular pelo ângulo azimutal (ϕ). O valor de $\chi(\theta, \phi)$ é apresentado em escala de cinzas onde os valores mais altos são apresentados por pontos claros e os mais baixos por pontos escuros.

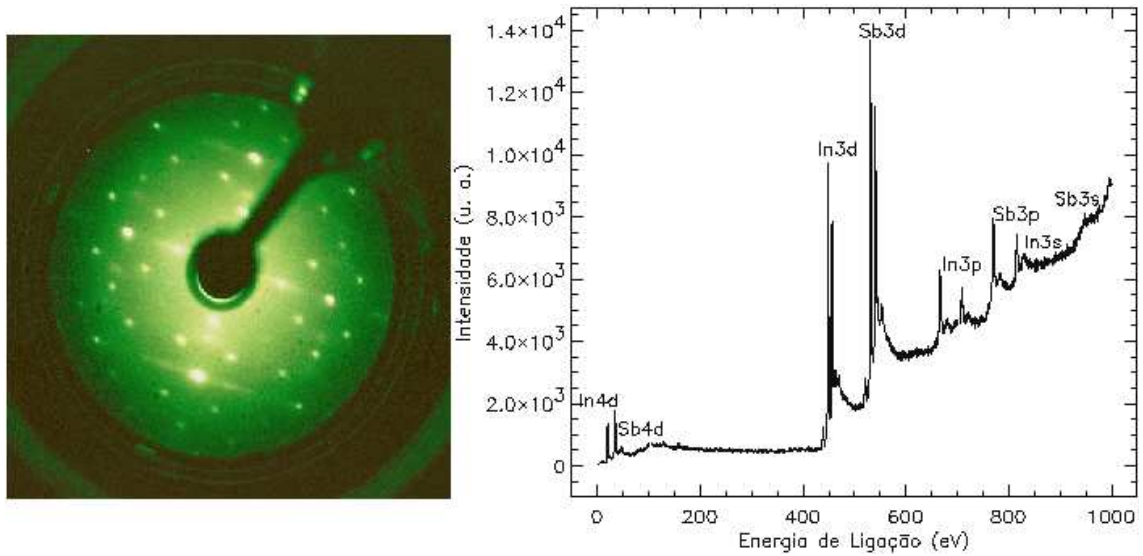


Figura 5.4: Padrão LEED ($E_{el} = 28\text{eV}$) e espectro de XPS da reconstrução $c(4\times 4)$ InSb(001).

Através de uma análise dos picos presentes no espectro de XPS podemos obter algumas informações quantitativas importantes tal como a concentração de cada elemento químico presente na amostra. Esta análise é baseada no fator de sensibilidade dos elementos, que possuem valores bem definidos e podem ser encontrados facilmente em qualquer *handbook* de XPS. Sabe-se que a fração atômica X_A do elemento A em uma amostra contendo vários elementos é dada por

$$X_A = \frac{I_A/S_A}{\sum_i I_i/S_i} \quad (5.1)$$

onde a soma em i corresponde a todos os elementos químicos presentes na amostra, I_i é a intensidade (área) do pico do elemento i e S_i é o fator de sensibilidade do elemento i . Neste trabalho foram utilizados os valores presentes em Briggs & Seah (1994).

Para obtenção da intensidade dos picos ajustamos gaussianas nas curvas experimentais junto com um polinômio de primeiro grau (reta) para simular o *background* dos dados e integramos. Na figura 5.8 apresentamos um exemplo do procedimento, onde podemos ver os dados experimentais, a gaussiana correspondente ao pico de fotoemissão e a reta ajustada para o *background*.

Apesar dos picos de espectros de XPS terem uma forma lorentziana, a resolução do analisador utilizado tem uma forma gaussiana e consequentemente os espectros obtidos experimentalmente são uma função complexa resultante da convolução das funções envolvidas no processo (de Siervo (2002)). Entretanto, como estamos preocupados aqui apenas com a razão entre picos, o ajuste de apenas gaussianas nos

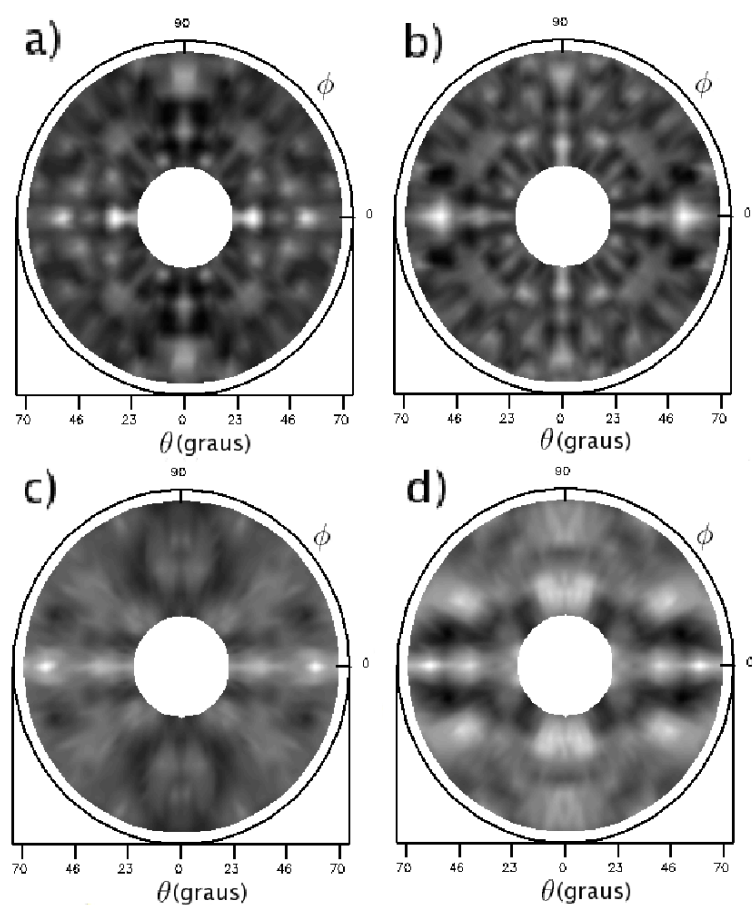


Figura 5.5: Padrões de difração de fotoelétrons (PED) obtido para a fase c(4x4). (a) Emissão de Sb (Al $K\alpha$), (b) emissão de In (Al $K\alpha$), (c) emissão de Sb (SGM-LNLS) e (d) emissão de In (SGM-LNLS).

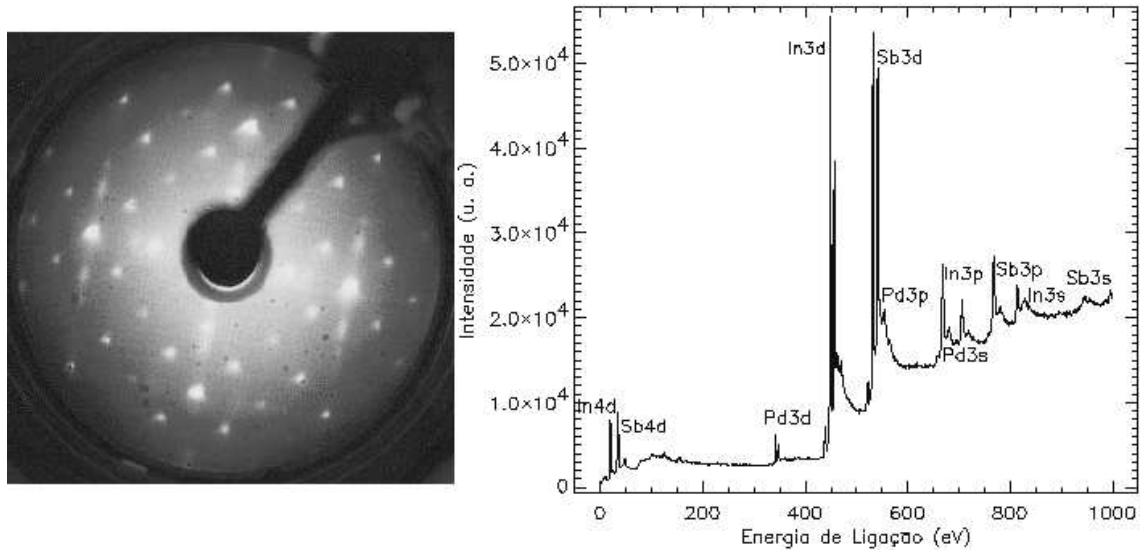


Figura 5.6: Padrão LEED ($E_{el} = 35\text{eV}$) e espectro de XPS da reconstrução $c(4 \times 4)$ de Pd adsorvido em InSb(001).

Tabela 5.1: Frações de cada elemento químico, obtidas a partir da expressão 5.1, para as três reconstruções de InSb(001) estudadas.

c(8x2)		c(4x4)		c(4x4)-Pd		
In	Sb	In	Sb	In	Sb	Pd
0.53	0.47	0.48	0.52	0.50	0.44	0.06

fornece resultados bem confiáveis pois as diferenças entre os picos experimentais e os ajustados são pequenas e geralmente se cancelam. Os resultados desta análise de intensidades são apresentados na tabela 5.1.

Os dados apresentados na tabela 5.1 nos fornecem algumas pistas sobre a estrutura da superfície dessas fases. No caso da $c(8 \times 2)$ existe uma pequena diferença entre os dois elementos, sendo In o de maior quantidade. Como consideramos que as quantidades destes elementos são iguais no bulk temos que a diferença reside na superfície, concordando assim com os resultados presentes na literatura quanto a essa fase ser rica em In (Jones *et al* (1998b)). No caso da reconstrução $c(4 \times 4)$, os dados da tabela mostram uma quantidade maior de Sb na superfície comparado com o In, o que também condiz com o que existe na literatura (Jones *et al* (1998a)). No entanto, na fase $c(4 \times 4)$ obtida pela deposição de Pd, vemos que a quantidade de Pd presente é igual à quantidade de Sb ausente na superfície em relação a estequiometria esperada de volume. Podemos observar também que a razão entre os elementos fica próxima à da fase $c(4 \times 4)$ obtida com deposição de Sb quando somamos as quan-

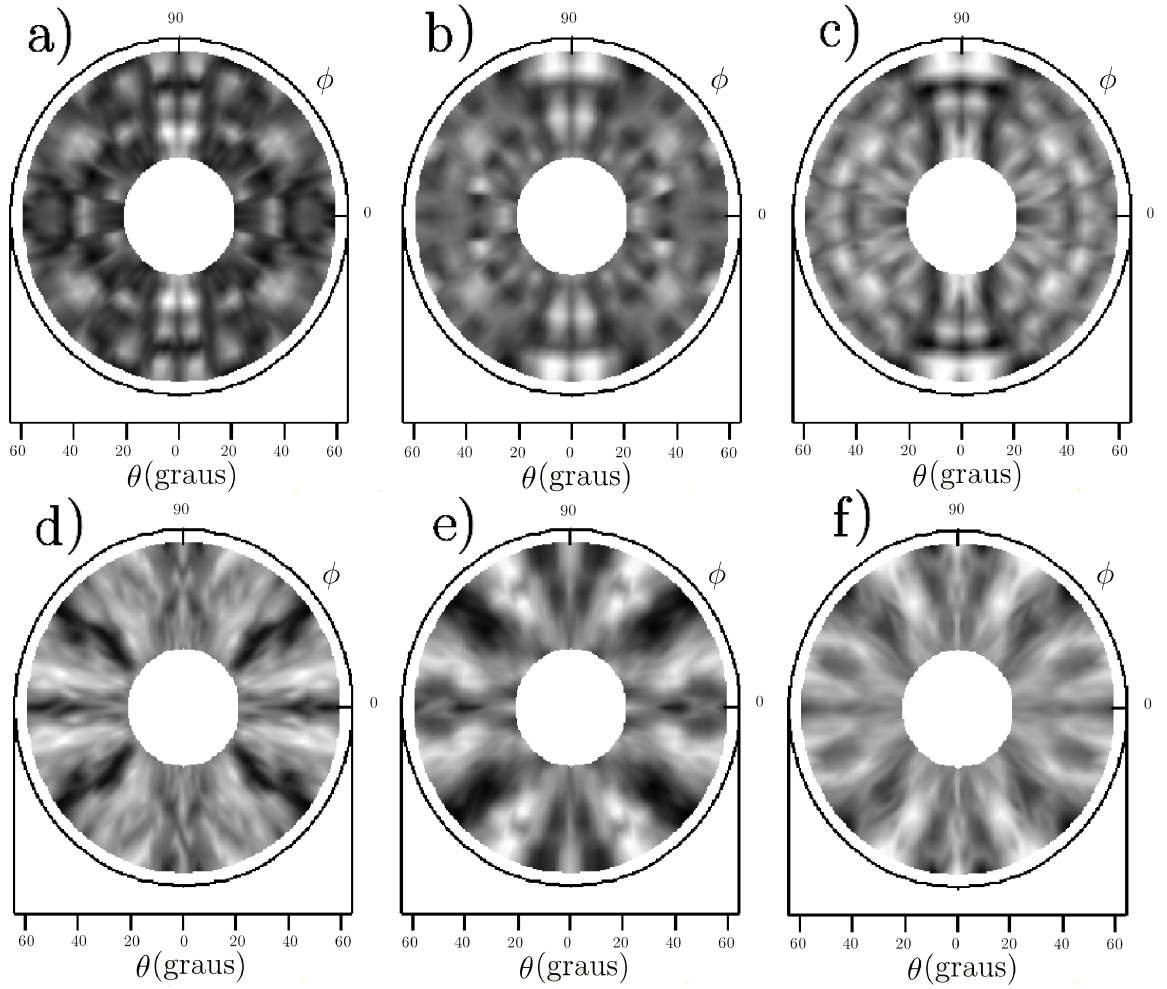


Figura 5.7: Padrões de difração de fotoelétrons (PED) obtido para a fase $c(4 \times 4)$ de Pd adsorvido em InSb(001). (a) Emissão de Sb (Al $K\alpha$), (b) emissão de In (Al $K\alpha$), (c) emissão de Pd (Al $K\alpha$), (d) emissão de Sb (SGM-LNLS), (e) emissão de In (SGM-LNLS) e (f) emissão de Pd (SGM-LNLS).

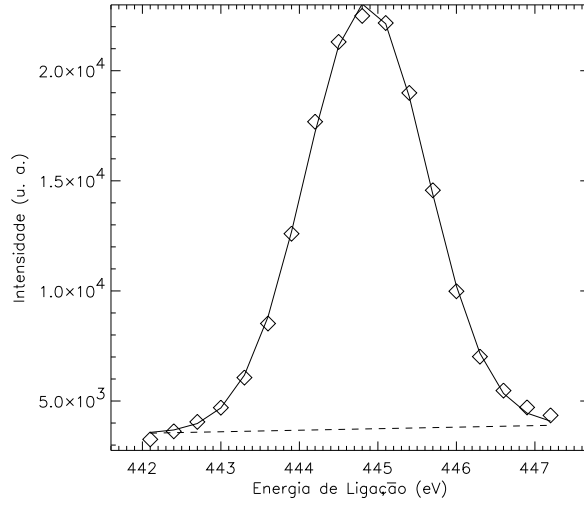


Figura 5.8: Ajuste de gaussiana (linha contínua) e reta (linha tracejada) para o pico de fotoemissão de In coletado da fase $c(8 \times 2)$ e para o *background*, respectivamente.

tidades de Sb e Pd, ou seja, consideramos que os íons de Pd ocuparam sítios de Sb. Este resultado condiz com aqueles encontrados na literatura, onde foi possível observar a formação de ilhas de In-metal e a simetria da fase rica no elemento do grupo V no padrão LEED devido à segregação deste (Goryl *et al* (2004)). Estas informações servem apenas para auxiliar na escolha de modelos a serem testados na análise estrutural, enquanto que para se ter alguma informação precisa sobre este assunto é necessário fazer uma análise quantitativa dos dados de PED.

5.2 Tratamento de dados e análise parcial dos resultados

Após um experimento PED os dados que temos em mãos são basicamente centenas de espectros de XPS, um para cada conjunto (k, θ, ϕ) e, para que seja feita uma análise quantitativa, precisamos extrair destes as funções $\chi(k, \theta, \phi)$ de cada emissor, que no caso estudado neste trabalho são os elementos químicos In, Sb e Pd.

Para se obter $\chi(k, \theta, \phi)$ precisamos das intensidades de emissão de elétrons de um determinado estado ligado de cada espectro, além de minimizar as variações de intensidades que não sejam devido ao processo de difração ou emissão direcionada, como a influência de ruídos nas medidas e a variação da intensidade dos fótons incidentes, sendo que esta última é muito comum em síncrotrons, onde a intensidade da radiação costuma variar com o tempo. Assim, desenvolvemos neste trabalho um conjunto de rotinas em linguagem IDL (*Interactive Data Language*), ao qual

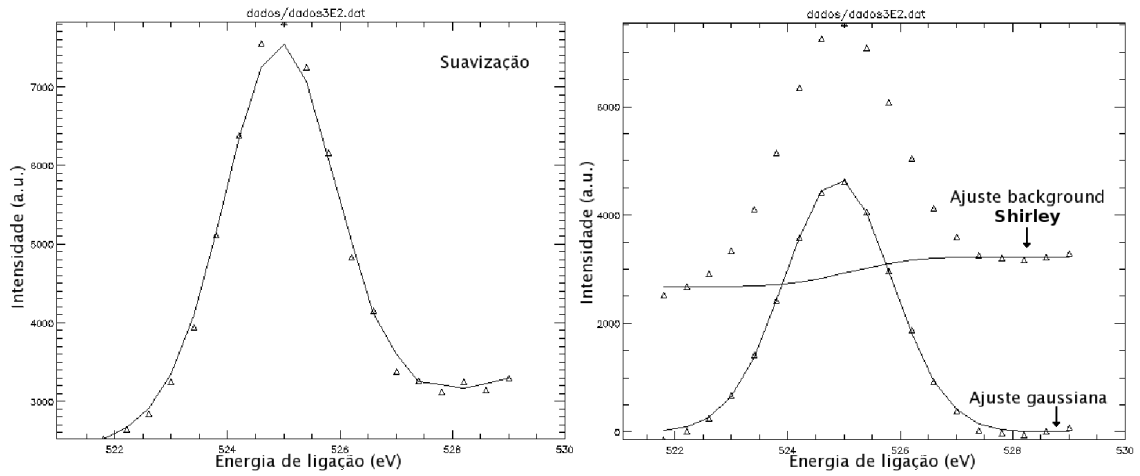


Figura 5.9: Pico de fotoemissão $3d_{3/2}$ de Sb da fase $c(4 \times 4)$ -Pd. À esquerda temos a suavização deste usando três pontos (a intensidade em um determinado ponto é substituída pela média entre o valor deste ponto, do ponto anterior e posterior) para eliminação de ruído e à direita temos o ajuste da função de Shirley para o *background* na parte superior e, após a subtração deste, temos o ajuste da gaussiana para o pico de fotoemissão na parte inferior.

demos o nome de XPD, capaz de realizar todos os procedimentos necessários no tratamento dos dados de forma iterativa, visto que em um experimento comum de PED dispomos de um grande número de espectros. Neste conjunto de rotinas, os espectros são suavizados por um algoritmo de x pontos, onde x (ímpar) é escolhido pelo usuário. Este procedimento é realizado para todos os espectros e pode ser monitorado pelo usuário durante a execução, através de gráficos que são mostrados no terminal de vídeo. Após a suavização o programa realiza o ajuste de gaussianas nos picos da mesma forma apresentada na seção anterior, sendo que a quantidade de picos por espectro deve ser inicialmente especificada pelo usuário, e o *background* pode ser escolhido entre uma função linear (reta) ou a função de Shirley (1972). Assim, como na etapa anterior, o usuário pode monitorar o que está sendo feito pelo programa através de gráficos que são apresentados no terminal. Na figura 5.9 podemos ver um exemplo de cada uma destas etapas.

Após a obtenção das intensidades, o programa calcula os valores de χ , dados por

$$\chi = \frac{I - I_0}{I_0}$$

onde I é a intensidade da fotoemissão, I_0 é a intensidade de “fundo” (*background*). Nesta etapa o usuário pode escolher entre usar o valor médio para I_0 nessa expressão, o que normalmente é feito para a fonte de Al $k\alpha$, ou um valor variável seguindo um polinômio de terceiro grau, para eliminar a modulação devido à variação da intensidade dos fótons incidentes como é comum quando se utiliza radiação síncrotron.

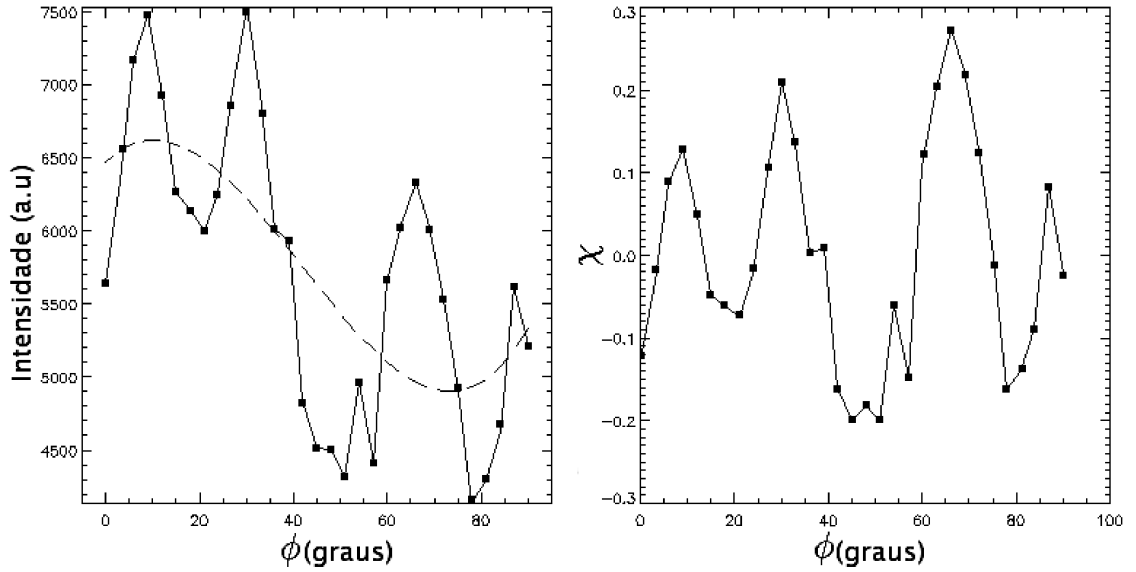


Figura 5.10: No gráfico da esquerda temos a intensidade da emissão de Pd do sistema InSb(001)c(4x4)-Pd em função do ângulo azimutal ϕ (linha contínua), para o ângulo polar $\theta = 40^\circ$, além do polinômio de terceiro grau ajustado aos dados para obtenção de I_0 em cada ponto (linha tracejada). À direita temos a função χ calculada. A variação do valor de I_0 no gráfico da esquerda (em função de ϕ) se deve a variação no tempo de intensidade de fótons fornecida pelo Sincrotron. Apesar dessa variação de I_0 ser temporal, e não em relação a ϕ , como é apresentado na figura, os espectros foram coletados para cada ϕ em sequência. Dessa forma, o gráfico em função de ϕ reflete diretamente a dependência temporal.

Além disso o programa gera os padrões PED, como apresentados na seção anterior, bem como no formato utilizado pelo pacote de programas MSCD para se fazer a análise quantitativa. Na figura 5.10 apresentamos um exemplo do ajuste do polinômio de terceiro grau para I_0 .

Devido ao grande custo computacional do estudo de estruturas com células unitárias grandes usando a técnica PED, apenas uma análise parcial da fase c(4x4) obtida com a deposição de Sb foi possível de ser realizada durante o período deste trabalho.

De acordo com os modelos propostos na literatura, os quais foram apresentados no capítulo 2, a formação de dímeros é muito comum na face (001) de compostos semicondutores III-V. Este tipo de reconstrução, em que os átomos se aproximam formando pares na superfície, diminui a energia da superfície devido à redução do número de ligações que foram desfeitas durante o processo de criação da superfície (*dangling bonds*). No entanto, não existe unanimidade nestes trabalhos quanto à quantidade de dímeros por célula unitária e os elementos químicos que os constituem, ou seja, se são formados pelo elemento III, pelo elemento V ou por uma mistura destes. Devido a essas incertezas, iniciamos a análise através de testes nos

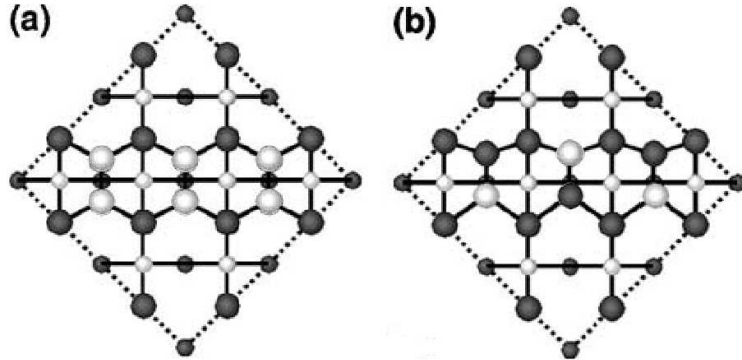


Figura 5.11: Modelos de menor fator R_a obtidos para a fase InSb(001)c(4x4)-Sb com fótons de 700eV de energia para a emissão de In (a) e Sb (b). Círculos claros correspondem aos átomos de In e escuros aos de Sb.

quais variamos o número de dímeros, os tipos atômicos que os compõem, a direção cristalográfica em que estes estão alinhados e o tipo atômico do plano logo abaixo destes. Desta forma testamos todos os modelos propostos na literatura, além de outros similares. Estes testes foram realizados tanto para elétrons emitidos por átomos de índio (emissão de In) quanto por átomos de antimônio (emissão de Sb) excitados por fótons de 700eV (SGM-LNLS). Para cada modelo testado, correspondendo às combinações das possibilidades das variáveis citadas acima, foi feita a otimização dos seguintes parâmetros: potencial interno, posição dos átomos dos dímeros e a distância entre o primeiro e segundo planos atômicos.

Esta análise foi realizada com o pacote de programas MSCD de forma independente para os dois emissores, apresentando resultados conflitantes quanto aos tipos atômicos que compõem os dímeros. No caso da emissão de In, temos que os resultados apresentaram uma clara preferência para o modelo de 3 dímeros de In sobre um plano de Sb orientados na direção [110]. Por outro lado, os resultados da emissão de Sb mostram um fator R_a menor para o modelo de 3 heterodímeros (compostos por um átomo de In e outro de Sb) sobre um plano de Sb orientados na mesma direção. Entretanto os fatores R_a obtidos (0.43 para o primeiro caso e 0.47 para o segundo) são considerados altos tendo em vista a potencialidade da técnica, não sendo portanto confiáveis. Apenas como ilustração mostramos na figura 5.11 as estruturas obtidas nessa análise.

Com o objetivo de contornar o problema resultante da análise independente decidimos realizar uma otimização utilizando todos os dados experimentais de forma simultânea obtendo assim um fator R_a mínimo comum para todos os dados, ou seja, para os dois valores de energia dos fótons incidentes. Tal tipo de otimização não é possível no pacote de programas MSCD e consequentemente tivemos que procurar alternativas em algoritmos de busca global implementados externamente ao

programa. O método de busca escolhido para suprir tal necessidade foi o Algoritmo Genético (GA) desenvolvido por Viana *et al* (2006), o qual foi implementado na forma de *script* usando o MSCD como uma função externa. Detalhes sobre este método podem ser encontrados em Viana (2004).

Para atender às nossas necessidades, implementamos no *script* uma forma de executar o MSCD quatro vezes, ou seja, para cada uma das energias do feixe incidente, o programa foi executado para cada um dos emissores (In e Sb). Como todos os conjuntos de dados experimentais possuem o mesmo intervalo, o fator R utilizado no método de busca foi obtido por uma média aritmética simples dos fatores R_a dos conjuntos.

Como observamos no capítulo 2, na literatura existem dúvidas quanto a natureza química dos dímeros. Para obtermos informações sobre este assunto, implementamos também a otimização dos elementos químicos constituindo os dímeros.

Após implementarmos essas modificações no *script*, retomamos o processo de cálculos para a determinação estrutural usando todos os dados experimentais simultaneamente na comparação entre teoria e experimento. Nesse estágio no entanto nos restringimos a testes com modelos que possuem três dímeros sobre um plano de Sb, tendo em vista a superioridade que esses modelos apresentaram na etapa inicial da análise. Nesta análise otimizamos o tipo atômico dos átomos que compõem os dímeros, a distância entre estes dímeros e o primeiro plano atômico, a distância entre o primeiro e o segundo planos e o potencial interno, sendo que durante esta otimização a temperatura de Debye da superfície foi mantida fixa no valor de *bulk* (160K).

Entretanto, não foi possível chegar ao final do processo de busca com o algoritmo genético devido ao grande custo computacional resultante da execução repetida do pacote MSCD para um sistema com estrutura complexa como esta reconstrução. Utilizando os recursos computacionais de que dispomos no laboratório de Física de Superfícies seria necessário aproximadamente seis meses de processamento, o que se torna muito difícil devido à instabilidade da rede elétrica.

Após três tentativas de usar esse método, ambas frustradas com aproximadamente quarenta dias de processamento por falta de energia elétrica por tempo superior ao de autonomia dos *no-breaks* existentes no laboratório, o melhor grau de equivalência entre teoria e experimento obtido foi para o modelo de heterodímeros orientados na direção [110], apresentado na figura 5.12. Entretanto não podemos afirmar que este é o melhor modelo para o sistema devido aos altos valores de fator R_a obtidos que, para os dados provenientes de elétrons emitidos a partir de íons de In foram: 0.47 (fótons de 700 eV) e 0.57 (fótons de 1486.6 eV), e para elétrons emitidos por Sb foram: 0.72 (fótons de 700 eV) e 0.64 (fótons de 1486.6 eV).

Apesar destes resultados não conclusivos salientamos que não podemos afirmar que a técnica seja ineficiente para este tipo de análise pois os problemas enfrentados foram apenas quanto ao tempo computacional, não quanto a erros nos cálculos.

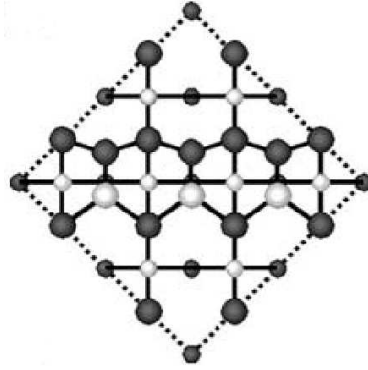


Figura 5.12: Modelo de menor fator R_a obtidos para a fase InSb(001)c(4x4)-Sb com o Algoritmo Genético para todos os emissores e energia dos fótons (Ohtake *et al* (2004)). Círculos claros correspondem à átomos de In e escuros de Sb.

Uma forma de contornar o problema seria tornar o algoritmo genético paralelo, ou seja, torná-lo capaz de dividir a execução e distribuí-la por vários computadores, dessa forma dividindo o tempo computacional estimado anteriormente pelo número de computadores utilizados. No entanto este é um trabalho demorado e não seria possível concluí-lo dentro do prazo disponível para a conclusão deste trabalho.

Outra alternativa para estudar este sistema seria usar a técnica LEED, no entanto precisaríamos realizar novamente o experimento num sistema em que seja possível resfriar a amostra, para diminuir os efeitos de vibrações na rede, que são críticos para sistemas que possuem baixa temperatura de Debye como este ($\Theta_{InSb} = 160K$), além de comprar ou desenvolver um novo programa de aquisição das curvas $I(V)$ que seja capaz de resolver pontos de difração bem próximos, comportamento comum em sistemas que possuem grandes reconstruções.

Portanto, embora não tenhamos chegado a resultados conclusivos, muito trabalho foi realizado com esse sistema e acreditamos que já sabemos bastante sobre as dificuldades de se estudar um sistema complexo como este e novas estratégias deverão ser usadas na continuação da análise desse sistema.

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho estivemos envolvidos com a determinação da estrutura atômica da superfície (001) de FeO e InSb.

Para o estudo do FeO, utilizamos a técnica LEED sendo os dados experimentais obtidos a partir de um filme de FeO crescido sobre Ag(001) por Abreu (2006) no Laboratório de Espectroscopias Hiperfinas do departamento de física da UFMG. Na análise dos dados utilizamos o pacote de programas SATLEED e obtivemos como resultado final um modelo apresentando um pequeno *rumple* no primeiro plano, com o oxigênio movendo em direção ao vácuo. Este resultado concorda com a maioria dos encontrados na literatura referentes a óxidos metálicos que cristalizam da mesma forma do NaCl (*rocksalt*). O pacote de programas utilizado, que já é largamente difundido para este tipo de análise, se mostrou mais uma vez eficiente obtendo um resultado consistente, com fator R_p baixo e sem muito esforço computacional.

Para o estudo do InSb, utilizamos a técnica PED devido à dificuldade em se realizar um experimento LEED em tal sistema. Os dados experimentais foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron para três fases, a reconstrução c(8x2) que é rica em In, a reconstrução c(4x4) que é rica em Sb e a reconstrução c(4x4)-Pd, onde temos indícios de que o Pd substitui o Sb na superfície. No entanto, foi possível a análise apenas da fase c(4x4)-Sb durante este período, a qual foi realizada com o pacote de programas MSCD. Antes desta análise porém desenvolvemos uma rotina em IDL para tratamento de dados. Esta rotina inclui uma função de suavização para a diminuição de ruídos, ajuste de gaussianas nos picos de fotoemissão para a obtenção da intensidade e cálculo da função $\chi(k, \theta, \phi)$ para uso na análise com o MSCD. A análise da estrutura atômica se mostrou muito difícil devido ao grande

custo computacional em consequência do grande número de modelos possíveis, e portanto não obtivemos resultados conclusivos.

Para contornar os problemas encontrados no estudo da fase (001) de InSb uma solução seria tornar o algoritmo de busca utilizado paralelo, dividindo o tempo computacional pelo número de computadores disponíveis. Outra forma de contornar o problema seria usar a técnica LEED. Para tal, precisamos desenvolver ou comprar um programa de aquisição de curvas $I(V)$ que seja capaz de resolver pontos bem próximos, típicos de padrões LEED de grandes reconstruções. Teríamos que usar um sistema de análise de superfícies em que seja possível depositar elementos sobre um substrato *in situ*, para que possamos reproduzir as duas fases $c(4 \times 4)$, e resfriar a amostra durante a coleta de dados. O resfriamento é necessário para obtermos curvas $I(V)$ em um intervalo maior de energia, que é muito pequeno em temperatura ambiente devido ao baixo valor da temperatura de Debye de InSb.

Referências Bibliográficas

- Abreu G.J.P., 2006, *Estudo "in-situ" de filmes ultrafinos de óxidos de ferro sobre Ag(100) por técnicas de superfície*, dissertação de mestrado, UFMG, Belo Horizonte.
- Ashcroft N.W., Mermin N.D., 1975, *Solid State Physics*, Saunders College Publ, Philadelphia.
- Avery A.R., Holmes D.M., Sudijono J., Jones T.S., Joyce B.A., Briggs G.A.D., 1994, Phys. Rev. B, 50, 8098.
- Ballentine L.E., 1998, *Quantum Mechanics: A Modern Development*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore.
- Bämer M., Freund H.J., 1999, Prog. Surf. Sci., 61, 127.
- Barbieri A., Van Hove M.A., 1996, *SATLEED package*, <http://electron.lbl.gov/leedpack/leedpack.html>.
- Barbieri A., Weiss W., Van Hove M.A., Somorjai G., 1994, Surf. Sci., 302, 259.
- Biegelsen D.K., Bringans R.D., Northrup J.E., Swartz L.-E., 1990, Phys. Rev. B, 41, 5701.
- Briggs D., Seah M.P., 1994, *Practical Surface Analysis*, J. Willey and Sons, New York.
- Caffio M., Cortigiani B., Roviola G., Atrei A., Giovanardi C., di Bona A., Valeri S., 2003, Surf. Sci., 531, 368.
- Cappus D., Hassel M., Neuhaus E., Heber M., Rohr F., Freund H., 1995, Surf. Sci., 337, 268.
- Carter W.B., Bracker A.S., Culbertson L.C., Noshov B.Z., Shannabrook B.V., Whitman L.J., Kim H., Modine N.A. and Kaxiras E., 2000, Phys. Rev. Lett., 84, 4649.

- de Castilho C.M.C., Nascimento V.B., Soares E.A., Esperidião A.S.C., Mota F.B., de Carvalho V.E., 2005, Rev. Bras. Ens. Fís, 27, 527.
- Cerdá J., Palomares F.J., Soria F., 1995, Phys. Rev. Lett., 75, 665.
- Chen Y., Van Hove M.A., 1998, *MSCD package*, <http://electron.lbl.gov/mscdpack/>.
- Chen Y., Garcia de Abajo F.J., Chassé A., Ynzunza R.X., Kaduwela A.P., Van Hove M.A., Fadley C.S., 1998, Phys. Rev. B, 58, 13121.
- Christmann K., Ertl G., Schober O., 1973, Surf. Sci., 40, 61.
- Churchill, R.V., 1975, *Variáveis Complexas e Suas Aplicações*, Editora McGraw-Hill, São Paulo.
- Davisson C., Germer L.H., 1927, Phys. Rev., 30, 705.
- Freund H.J., Kuhlenbeck H., Staemmler V., 1996, Prog. Surf. Sci., 59, 283.
- Fingerland A. Tomasek M., 1975, *Surface Science*, vol. 1, IAEA, Vienna.
- Finnis M.W., Heine V., 1974, J. Phys.F, 4, L37.
- Goniakowski J., Noguera C., 1995, Surf. Sci., 323, 129.
- Goryl M., Krok F., Kolodziej J.J., Piatkowski P., Such B., Szymonski M., 2004, Vacuum, 74, 223.
- Grundmann M., 2002, *Nano-optoelectronics*, Springer, Berlin.
- Hahn J.R., Ho W., 2001, Phys. Rev. Lett., 101, 166102.
- Henrich V.E., Cox P.A., 1994, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Hill D.M., Xu F., Lin Z., Weaver J.H., 1988, Phys. Rev. B, 38, 1893.
- Hofmann P., 2005, *Lecture Notes on Surface Science*, versão 2.5, http://whome.phys.au.dk/~philip/q1_05/surflec/surflec.html.
- Hoover S.A., 2002, The Nanoparticles, livro de resumos.
- Jackson J.D., 1999, *Classical Electrodynamics*, third edition, John Willey & Sons Inc., New York.
- Jang Y.H., Yamasaki T., Goddard W.A., 2001, <http://www.wag.caltech.edu/anmeeting/2000/presentations/jang/>.

- John P., Miller T., Chiang T.C., 1989, Phys. Rev. B, 39, 1730.
- Jones N., Norris C., Nicklin C.L., Steadman P., Taylor J.S.G., Johnson A.D., McConville C.F., 1998, Surf. Sci., 398, 105.
- Jones N., Norris C., Nicklin C.L., Steadman P., Baker S.H., Johnson A.D., Bennett S.L., 1998, Surf. Sci., 409, 27.
- Kaduwela A.P., Friedman D.J., Fadley C.S., 1991, J. Elec. Spec. Rel. Phen., 57, 223.
- Ketteler G., Ranke W., 2002, Phys. Rev. B, 66, 033405.
- Kitchen D., Richardella A., Tang J.-M., Flatté M.E., Yazdani A., 2006, Nature, 442, 336.
- Larsen P.K., Neave J.H., van der Veen J.F., Dobson P.J., Joyce B.A., 1983, Phys. Rev. B, 27, 4966.
- Lewis N.S., 2001, Nature, 414, 589.
- Loucks T.L., 1967, *Augmented Plane Wave Method: A Guide to Performing Electronic Structure Calculations*, W. A. Benjamin Inc., New York.
- Li Y.L., Yao K.L., Liu Z.L. and Gao G.Y., 2005, Phys. Rev. B, 72, 155446.
- McConville C.F., Jones T.S., Leibsle F.M., Driver S.M., Noakes T.C.Q., Schweitzer M.O. and Richardson N.V., 1994, Phys. Rev. B, 50, 14965.
- McRae E.G., 1968, Surf. Sci., 11, 479
- Merzbacher E., 1998, *The Formal Theory of Scattering in Quantum Mechanics*, 3 edition, J. Willey and Sons, New York.
- Momida H., Oguchi T., 2003, J. Phys. Soc. Jpn., 72, 588.
- Mönch W., 1995, *Semiconductor Surface and Interfaces*, 2 edition, Springer-Verlag, Berlin.
- Nothrup J.E., Froyen S., 1995, Phys. Rev. Lett., 71, 2276.
- Ohtake A., Nakamura J., Koguchi N., Natori A., 2004, Surf. Sci., 566, 58.
- Okazawa T., Yagi Y., Kido Y., 2003, Phys. Rev. B, 67, 195406.
- Okazawa T., Kido Y., 2004, Surf. Sci., 556, 101.

- Parck J.-C., Kim D., Lee C.-S., Kim D.-K., 1999, Bull. Korean Chem. Soc., 302, 259.
- Pendry J.B., 1974, *Low Energy Electron Diffraction*, Academic Press, London.
- Pendry J.B., 1980, J. Phys.C: Solid State Phys., 13, 937.
- Penev E., Kratzer P., Scheffler M., 2004, Phys. Rev. Lett., 93, 146102.
- Prutton M., 1975, *Surface physics*, Oxford physics series 11, Claredon, Oxford.
- Prutton M., Ramsey J.A., Walker J.A., Welton-Cook M.R., 1979, J. Phys.C: Solid State Phys., 12, 5271.
- Rehr J.J., Albers R.C., 1990, Phys. Rev. B, 41, 8139.
- Renaud G., 1998, Surf. Sci.Reports, 32, 1-90.
- Ritter M., Ranke W., Weiss W., 1998, Phys. Rev. B, 57, 7240.
- Ritter M., Over H., Weiss W., 1997, Surf. Sci., 371, 245.
- Robach O., Renaud G., Barbier A., 1998, Surf. Sci., 401, 227.
- Romanyuk O., Jiríček P., Cukr M., Bartos I., 2004, Surf. Sci., 566, 89.
- Sakurai J.J., 1994, *Modern quantum mechanics*, revised edition, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Los Angeles.
- Sauvage-Simkin M., Pinchaux R., Massies J., Calverie P., Jedrecy N., Bonnet J., Robinson I.K., 1989, Phys. Rev. Lett., 62, 563.
- Schweitzer M.O., Leibsle F.M., Jones T.S., McConville C.F., Richardson N.V., 1993, J. Vac. Sci. Technol. A, 11, 981.
- Shaikhutdinov S.K., Weiss W., 1999, Surf. Sci., 432, L627.
- Shirley D.A., 1972, Phys. Rev. B, 5, 4709.
- Schulman J.N., Chow D.H., 2000, IEEE Electron Device Letters, 21, 353.
- de Siervo A., 2002, *Determinação Estrutural de Ligas Metálicas de Superfície via Difração de Fotoelétrons*, tese de doutorado, Unicamp, Campinas.
- Smoluchowski R., 1941, Phys. Rev., 60, 661.

- Soares E.A., 1994, *Estudo da Estrutura Atômica da Superfície (110) do InSb Através do "Automated Tensor LEED Program"*, dissertação de mestrado, UFMG, Belo Horizonte.
- Soares E.A., Paniago R., de Carvalho V.E., Lopes E.L., Abreu G.J.P., Pfannes H.-D., 2006, Phys. Rev. B, 73, 35419.
- Stolen S., Glöckner R., Gronvold F., Atake T., Izumizawa S., 1996, American Mineralogist, 81, 973.
- Takayanagi K., Tanishino Y. Takahashi M. and Takahashi S., 1985, Vac. Sci. Tech. A3, 1502.
- Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R., 1993, Surf. Interf. Anal., 20, 77.
- Thibado P.M., Bennett B.R., Shanabrook B.V., Whitman L.J., J. Crystal Growth, 175, Pt. 1, 317.
- Towler M.D., Harrison N.M., McCarthy M.I., 1995, Phys. Rev. B, 52, 5375.
- Van Hove M.A., Weinberg W.H., Can C.-M., 1986, *Low Energy Electron Diffraction: Experiment, Theory and Structural Determination*, Springer Series, vol. 6, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- Van Hove M.A., Tong S.Y., 1979, *Surface Crystallography by LEED*, Springer, Berlin.
- Van Hove M.A., Koestner R.J., 1984, *Determination of Surface Structure by LEED*, ed. Marcus P.M. e Jona F., Plenum, New York.
- Varekamp P.R., Bjorkqvist M., Gothelid M., Karlsson U.O., 1996, Surf. Sci., 350, L221.
- Viana M.L., 2004, *Busca global em LEED usando Algoritmo Genético.*, dissertação de mestrado, UFMG, Belo Horizonte.
- Viana M.L., Díez Muiño R., Soares E.A., Van Hove M.A., de Carvalho V.E., 2006, a ser publicado.
- Vurens G.H., Maurice V., Salmeron M., Somorjai G.A., 1992, Surf. Sci., 268, 170.
- Xue Q., Hashizume T., Zhou J.M., Sakata T., Ohno T., Sakurai T., 1995, Phys. Rev. Lett., 74, 3177.
- Waddill G.D., Ozturk O., 2005, Surf. Sci., 575, 35.

- Wang J., Schindler K.M., Widdra W., Neddermeyer H., 2005, ICSOS8, livro de resumos, 141.
- Wang X.G., Weiss W., Shaikhutdinov S.K., Ritter M., Petersen M., Wagner F., Schlögl R., Scheffler M., 1998, Phys. Rev. Lett., 81, 1038.
- Weinstock I.A., Barbuzzi E.M.G., Wemple M.W., Cowan J.J., Reiner R.S., Sonnen D.M., Heintz R.A., Bond J.S., Hill C.L., 2001, Nature, 414, 191.
- Weiss W., Somorjai G.A., 1993, Vac. Sci. Tech. A, 11(4), 2138.
- Weiss W., Barbieri A., Van Hove M.A., Somorjai G.A., 1993, Phys. Rev. Lett., 71, 1848.
- Welton-Cook M.R., Berndt W., 1982, J. Phys.C: Solid State Phys.,15, 5691.
- Westphal C., 2003, Surf. Sci.Rep., 50, 1.
- Wollschläger J., Erdös D., Goldbach H., Höpken R. and Schröder K.M., 2001, Thin Solid Films, 400, 1-8.
- Wood E.A., 1963, J. Appl. Phys., 35, 1306.
- Zou Z., Ye J., Sayama K., Arakawa H., 2001, Nature, 414, 625.