

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-graduação em Física

Clóvis Guerim Vieira

**CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS
DA SUPERFÍCIE VICINAL AG(977) E DA
RECONSTRUÇÃO
CU(111)($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1°-S**

Belo Horizonte
2024

Clóvis Guerim Vieira

**CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DA SUPERFÍCIE
VICINAL AG(977) E DA RECONSTRUÇÃO
CU(111)($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1°-S**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Edmar Avellar Soares

Coorientador: Roberto Magalhães Paniago

Belo Horizonte

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

V658c Vieira, Clóvis Guerim.
Caracterização das propriedades estruturais e eletrônicas da superfície vicinal Ag(977) e da reconstrução Cu(111)($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) R19.1^o- S / Clóvis Guerim Vieira.
– 2024.
93 f. : il.

Orientador: Edmar Avellar Soares.
Coorientador: Roberto Magalhães Paniago.
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 79-86.

1. Teoria do funcional da densidade. 2. Scanning tunneling microscopy. 3. Low energy electron diffraction. I. Título. II. Soares, Edmar Avellar. III. Paniago, Roberto Magalhães. IV. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 519.21 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ATA DE DEFESA DE TESE

ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 423ª TESE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DEFENDIDA POR CLÓVIS GUERIM VIEIRA orientado pelo professor Edmar Avellar Soares e coorientado pelo professor Roberto Magalhães Paniago, para obtenção do grau de **DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração física**. Às 10:00 horas de vinte e três de fevereiro de dois mil e vinte e quatro, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Edmar Avellar Soares** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Roberto Magalhães Paniago** (Coorientador - Departamento de Física/UFMG), **Myriano Henriques de Oliveira Junior** (Departamento de Física/UFMG), **Ricardo Wagner Nunes** (Departamento de Física/UFMG), **Fernando Loureiro Stavale Júnior** (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas) e **Pedro Paulo de Mello Venezuela** (Instituto de Física/UFF) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o Mestre **CLÓVIS GUERIM VIEIRA** à arguição de seu trabalho de Tese de Doutorado, que recebeu o título de "**Caracterização das propriedades estruturais e eletrônicas da superfície vicinal Ag(977) e da reconstrução Cu(111)(√7x√7)R19.1°-S**". O candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição, e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 23 de fevereiro de 2024.

Prof. Edmar Avellar Soares
Orientador do estudante
Departamento de Física/UFMG

Prof. Ricardo Wagner Nunes
Departamento de Física/UFMG

Prof. Roberto Magalhães Paniago
Coorientador do estudante
Departamento de Física/UFMG

Prof. Pedro Paulo de Mello Venezuela
Instituto de Física/UFF

Prof. Myriano Henriques de Oliveira Junior
Departamento de Física/UFMG

Prof. Fernando Loureiro Stavale Júnior
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Candidato: Clóvis Guerim Vieira



Documento assinado eletronicamente por **Clóvis Guerim Vieira, Usuário Externo**, em 26/02/2024, às 09:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Myriano Henriques de Oliveira Junior, Professor do Magistério Superior**, em 26/02/2024, às 10:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Edmar Avellar Soares, Professor do Magistério Superior**, em 26/02/2024, às 10:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Magalhaes Paniago, Professor do Magistério Superior**, em 26/02/2024, às 10:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Wagner Nunes, Professor do Magistério Superior**, em 26/02/2024, às 13:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Pedro Paulo de Mello Venezuela, Usuário Externo**, em 26/02/2024, às 15:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Loureiro Stavale Junior, Usuário Externo**, em 27/02/2024, às 15:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3053335** e o código CRC **0B6F7F2C**.

Agradecimentos

Gostaria sinceramente de expressar minha gratidão à toda comunidade universitária e à minha universidade pública por proporcionarem uma formação de qualidade excepcional. Em especial, desejo agradecer aos dedicados professores do departamento de Física, bem como a todos os funcionários e funcionárias do Instituto de Ciências Exatas (ICEX).

Meus mais profundos agradecimentos aos meus orientadores, Edmar e Roberto, cuja orientação e apoio foram indispensáveis para a realização deste trabalho, assim como a todos os membros do Laboratório de Física de Superfícies.

Quero estender minha gratidão a Wendell por sua generosidade ao me receber no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e por fornecer assistência crucial durante as medições ARPES utilizando essa incrível infraestrutura.

Também expresso minha apreciação aos professores Matheus, Chacham e Walber por sua orientação valiosa nas discussões sobre a Teoria do Funcional de Densidade, cuja aplicação teve um impacto significativo no desenvolvimento deste trabalho. Além disso, gostaria de agradecer ao professor Pedro Venezuela, cujo curso excepcional sobre DFT durante a pandemia foi uma fonte de aprendizado valiosa.

Minha profunda gratidão se estende à minha família, em especial ao meu avô Clóvis, que, embora não esteja mais entre nós, sempre foi um grande incentivador dos meus sonhos.

À minha companheira Manuela, expresso minha sincera gratidão por seu apoio inabalável nos momentos difíceis e por celebrar cada pequena vitória ao meu lado.

Agradeço também aos meus amigos de longa data, Ramon e Wellington, por seu constante apoio e assistência ao longo da minha jornada acadêmica.

Aos meus amigos do Departamento de Física, Jéssica, Saulão da Madrugada, Gladystone, Geovani, Carlos, Tamiris, Arthur, Mário, Marcellão e muitos outros expresso minha gratidão pelos momentos de descontração e pelo apoio significativo com as disciplinas do curso.

Por fim, expresso minha profunda gratidão às minhas (pet)filhas Nina, Mimi e Dora, por sua alegria contagiante que sempre me acolhe ao chegar em casa, independentemente dos desafios que o dia possa ter trazido.

E não posso deixar de agradecer às instituições de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG, cujo suporte é fundamental para a viabilidade da pesquisa no Brasil.

Resumo

Nesta pesquisa, adotamos uma abordagem multidisciplinar que incorpora técnicas avançadas, como Microscopia de Tunelamento (STM), Espectroscopia de Fotoelétrons com resolução angular (ARPES), Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) e simulações com a Teoria do Funcional Densidade (DFT), para investigar as complexas transformações eletrônicas emergentes em superfícies (111) diante de mudanças significativas na simetria do sistema. Este estudo é dividido em dois projetos distintos: o primeiro focado em superfícies vicinais de prata, destacando a identificação das propriedades eletrônicas e estruturais da Ag(977). O segundo projeto concentra-se na análise minuciosa das transformações resultantes da reconstrução do tipo $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ na superfície plana (111) do cobre e do Cu₃Au, uma resposta originada pela segregação (ou adsorção) de átomos de enxofre.

No contexto das superfícies vicinais de prata, que são superfícies que apresentam um arranjo periódico de degraus monoatômicos, realizamos uma investigação experimental detalhada da superfície vicinal Ag(977), uma superfície de alto índice de Miller originada a partir da superfície (111). Inicialmente, utilizamos curvas I(V) obtidas a partir do padrão LEED para determinar a estrutura por meio da análise LEED. Além disso, complementamos esse trabalho com medidas de ARPES para mapear a estrutura eletrônica da superfície. Durante os experimentos, algumas questões mais gerais sobre vicinais, emergiram. Na tentativa de responder essas questões e para uma compreensão mais completa acerca das propriedades físicas das superfícies vicinais, empregamos a DFT para simular a estrutura cristalina e eletrônica de duas variações de superfícies vicinais do tipo A - Ag(533) e Ag(977), que são caracterizadas por diferentes comprimentos de terraço. Também incluímos uma terceira vicinal do tipo B: Ag(688). Durante a investigação, identificamos que o padrão de relaxação na direção paralela à superfície (111) plana, segue um regime oscilatório com decaimento exponencial. Esse comportamento também foi observado experimentalmente na análise LEED da Ag(977). Além disso, notamos que as superfícies vicinais apresentam um preenchimento específico em áreas onde a existência de estados de *bulk* é proibida. Isso resulta na hibridização dos estados de *bulk* com os estados de superfície nessas regiões.

No que concerne à reconstrução do tipo $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ nas superfícies (111) do Cu e do Cu₃Au, conduzimos uma investigação minuciosa sobre a segregação do enxofre, um material contaminante comumente presente no *bulk* desses cristais. Observamos que é possível criar um sistema de segregação de enxofre para a superfície apenas aquecendo a amostra. Demonstramos que a saturação de enxofre nessas superfícies, é alcançada por volta de 400°C, culminando na reconstrução desejada, a qual foi confirmada por meio do padrão LEED. A análise das estruturas de bandas após a reconstrução, especialmente nas proximidades do ponto Γ' , indicou que ocorreu uma substituição do estado de Shockley por

uma estrutura cônica que é resultado de fenômenos de folding de bandas e da localização dessas ressonâncias, um fenômeno que, neste trabalho, foi batizado de Pseudo-cone de Dirac. Utilizando simulações com DFT, modelamos duas geometrias e as comparamos com os dados experimentais obtidos por ARPES e STM com objetivo de identificar aquela que melhor se alinha com os dados experimentais obtidos. Além disso também trouxemos valiosos *insights* sobre a natureza das ligações químicas que ocorrem nesse sistema.

Palavras-chave: DFT, ARPES, LEED, STM, superfícies viciniais, segregação atômica, reconstrução

Abstract

In this comprehensive research, we adopted a multidisciplinary approach that incorporates advanced techniques such as Scanning Tunneling Microscopy (STM), Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy (ARPES), Low Energy Electron Diffraction (LEED), and simulations using Density Functional Theory (DFT) to investigate the complex emerging electronic transformations on (111) surfaces in the face of significant changes in system symmetry. This study is divided into two distinct projects: the first focuses on silver vicinal surfaces, highlighting the identification of electronic and structural properties of Ag(977). The second project concentrates on the detailed analysis of transformations resulting from the reconstruction of $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ type on the flat (111) surface of copper, a response originating from the segregation of sulfur atoms.

In the context of silver vicinal surfaces, we conducted a detailed experimental investigation of the Ag(977) vicinal surface. Initially, we used $I(V)$ curves obtained from LEED patterns to determine the structure through LEED Analysis. Additionally, we complemented this work with ARPES measurements to map the electronic structure of the surface. During the experiments, some more general questions about vicinals emerged. In an attempt to answer these questions and for a more complete understanding of the physical properties of vicinal surfaces, we employed DFT to simulate the crystal and electronic structure of two types A vicinal surfaces - Ag(533) and Ag(977), characterized by different terrace lengths. We also included a third type B vicinal: Ag(688). During the investigation, we identified a relaxation pattern of the surfaces following an exponential decay. This behavior was also experimentally observed in the LEED analysis of Ag(977). Furthermore, we observe that these neighboring surfaces exhibit a filling in regions where the existence of bulk states is prohibited, resulting in the hybridization of bulk states with the surface states in these regions.

Regarding the reconstruction of $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ on Cu and Cu_3Au (111) surfaces, we conducted a thorough investigation of sulfur atom segregation. We demonstrated that sulfur saturation on these surfaces is achieved around 400°C , culminating in the desired reconstruction, which was confirmed through LEED patterns. Analysis of band structures after reconstruction, especially near the Γ' point, indicated a substitution of the Shockley state by a conical structure resulting from band folding phenomena and the localization of these resonances, a phenomenon named Pseudo-Dirac Cone in this work. Using DFT simulations, we modeled two geometries and compared them with experimental data obtained by ARPES and STM to identify the one that best aligns with the experimental data. Additionally, we gained valuable insights into the nature of the chemical bonds occurring in this system.

Keywords: DFT, ARPES, LEED, STM, vicinal surfaces, atomic segregation, reconstruction.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO DE ESTADO SÓLIDO	17
2.1	Estruturas cristalinas	17
2.2	Espaço recíproco	19
2.3	Estrutura de bandas	20
3	SUPERFÍCIES	24
3.1	Estados de Superfície	24
3.2	Segregação e Adsorção	25
3.3	Superfícies Vicinais	26
4	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	32
4.1	SIESTA: uma implementação da DFT	33
4.2	Otimização estrutural	33
4.3	Análise de carga	35
4.4	Comparação com medidas ARPES	37
4.5	Comparação com medidas STM	38
5	MATERIAIS E MÉTODOS	39
5.1	Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)	39
5.2	Análise LEED	41
5.2.1	O Cálculo das Curvas LEED I-V	41
5.3	Espectroscopia com Fotoelétrons: XPS e ARPES	43
5.4	STM	48
5.5	Preparação das amostras	50
5.6	Parâmetros utilizados no cálculo DFT	51
6	ESTUDO DA SUPERFÍCIE VICINAL AG(977)	53
6.1	Seção Experimental	53
6.1.1	Propriedades Estruturais	53
6.1.2	Propriedades Eletrônicas	58
6.2	Seção Teórica	60
6.3	Conclusões e Perspectivas	65
7	ESTUDO DA SEGREGAÇÃO DE S EM SUPERFÍCIES (111) DE COBRE	67

7.1	Seção Experimental	67
7.1.1	Propriedades Estruturais	67
7.2	Propriedades eletrônicas	70
7.3	Seção Teórica	71
7.4	Conclusões e Perspectivas	77
	REFERÊNCIAS	79
	APÊNDICES	87
	APÊNDICE A – ESTRUTURA DE BANDAS PROJETADAS . . .	88
	APÊNDICE B – MEDIDAS COMPLEMENTARES CU(111)	92

1 Introdução

A superfície de um sólido é composta pelas camadas mais próximas de sua extensão, onde a disposição dos átomos difere significativamente daquela no interior do material (conhecido como *bulk*). Nas superfícies cristalinas, um potencial infinito e periódico se estende pelo plano da superfície, embora essa periodicidade seja quebrada na direção perpendicular a ela. Esse fenômeno resulta na criação de estados de superfície, ou seja, níveis de energia nos quais as funções de onda dos elétrons se localizam na superfície do cristal. Portanto, a superfície é sensível à geometria cristalina do material, e a investigação das propriedades estruturais e eletrônicas assume grande importância para a compreensão de fenômenos de interface entre materiais, como adsorção, segregação, catálise, entre outros.

As propriedades químicas e físicas de uma superfície podem ser alteradas através da introdução ou remoção de simetrias no sistema. Isso é evidente, por exemplo, nas superfícies vicinais e em processos de adsorção atômica. A manipulação desses aspectos possibilita a criação de ambientes controlados para a investigação de fenômenos específicos, permitindo *insights* valiosos que podem ser aplicados em diversas áreas, desde o desenvolvimento de materiais avançados até a otimização de processos industriais.

Superfícies vicinais, que são superfícies com degraus regulares, são moldes naturais para o crescimento de nanoestruturas [1,2], ligas superficiais [3] e monocamadas de materiais bidimensionais [4]. Por exemplo, no trabalho de Cicera *et al.*, utilizando um cristal de Ag(788) vicinal, os autores conseguiram melhorar a quimiosseletividade para a formação de butadieno, uma vez que essas superfícies podem servir como moldes que promovem o confinamento dos reagentes alquínicos térmicos nas bordas dos degraus, enquanto na superfície plana de Ag(111), a ativação térmica desencadeia uma variedade de reações colaterais, resultando em redes poliméricas irregularmente ramificadas [5].

Na Figura 1, podemos observar diversos processos físicos e químicos que podem ser investigados utilizando superfícies vicinais. Devido à disposição periódica de degraus, essas superfícies são candidatas ideais para a fabricação de nanoestruturas, que podem ser usadas no estudo de fenômenos de transporte e dispositivos como válvulas de spin, entre outros exemplos. Além disso, elas exibem características eletrônicas distintas das superfícies de baixo índice de Miller, ocasionalmente manifestando efeitos de quantização unidimensional (poço quântico), como veremos a seguir.

Estados de superfície em planos vicinais de Au(111), Ag(111) e Cu(111) foram investigadas anteriormente através de técnicas de espectroscopia de fotoelétrons e microscopia de varredura [6]. Foi observado que, em alguns casos, há confinamento dos elétrons de

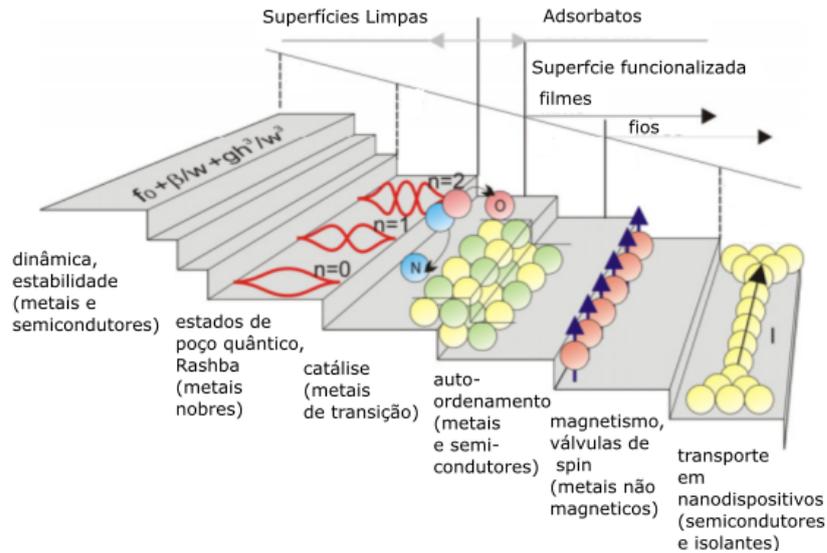


Figura 1 – Diversidade de fenômenos que podem ser investigados utilizando-se as superfícies viciniais.

superfície nessas estruturas, originando estado de poço quântico na direção perpendicular aos degraus. Além do mais, estes estados são dependentes da periodicidade da superfície, terraços largos podem originar estados 1D enquanto terraços pequenos podem originar estados 2D.

Além dessas distintas propriedades eletrônicas, as propriedades termodinâmicas e estruturais das superfícies viciniais, se diferem significativamente de suas contrapartes planas. Por exemplo, em um interessante trabalho, Rahman, *et al* [7] resumiram cálculos e padrões observados para algumas superfícies viciniais de metais de transição fcc. Eles puderam confirmar que, para o conjunto completo de metais para os quais há dados experimentais disponíveis, os átomos do degrau (SC) movem-se para dentro do plano da superfície em uma quantidade significativa, e os átomos de canto (CC) são sempre encontrados relaxando para fora do plano da superfície. Além disso, os átomos no terraço adjacente ao átomo de canto exibem relaxamentos para dentro comparativamente grandes, cuja magnitude pode ser até maior do que a dos átomos de degrau. A maioria desses resultados foi para viciniais com terraços de dois e três átomos de largura e existe uma escassez de trabalhos experimentais para viciniais com comprimento de terraço maiores.

Para terraços com oito e nove átomos de largura, encontramos cálculos teóricos importantes para o padrão de relaxamento na direção perpendicular a superfície em Cu(111) [7] e Ni(111) [8]. Para Ni(111), por meio de simulações de dinâmica molecular, os autores encontraram uma dependência anarmônica do relaxamento com a temperatura. Tanto para Ni(111) quanto para Cu(111), foram encontrados resultados semelhantes de relaxamentos que possuem um padrão oscilatório e se estende bem para o interior do material com uma amplitude decrescente de forma exponencial.

Além das superfícies vicinais, a adsorção de átomos em monocristais também desempenha um papel crucial para investigar fenômenos físicos de elevada relevância tecnológica, como, por exemplo, a liga Cu-S (cobre-enxofre) usada no estudo da fenomenologia da corrosão [9]. Adicionalmente, esse tipo de liga oferece um terreno fértil para a exploração de fenômenos físicos intrigantes, como os estados topológicos presentes em cristais antiferromagnéticos de Cu-S [10, 11].

A adsorção de S sobre Cu(111) pode ser utilizada como um modelo simplificado para o entendimento desses fenômenos. Este processo tem sido amplamente investigado através da exposição da superfície do Cu(111) ao sulfeto de hidrogênio (H_2S) [12–14]. Esse processo revelou duas fases distintas: uma fase complexa transitória e uma fase estável $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$. Apesar de inúmeras tentativas de desvendar os detalhes estruturais da fase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$, determinar o modelo ideal para essa reconstrução tem sido um desafio duradouro na comunidade científica há mais de 50 anos.

Durante esse período, inúmeras técnicas experimentais foram empregadas para investigar essa reconstrução. Em um esforço para se obter um melhor alinhamento com os dados experimentais, vários modelos estruturais foram propostos. O primeiro modelo nessa linha de pesquisa surgiu em 1968 por meio do trabalho realizado por Domange e Oudar [15]. Seu objetivo era aprimorar a descrição dos resultados obtidos através de uma análise LEED (*Low Energy Electron Diffraction*). Posteriormente, em 1990, Prince et. al. [16] propuseram um modelo adicional (doravante, modelo de Prince) que capturou efetivamente os dados experimentais de Estrutura Fina de Absorção de Raios-X na Superfície (SEXAFS - *X-ray Absorption Fine Structure*) e Onda Estacionária de Raios-X Não Invasiva (NIXSW - *Non-Invasive X-ray Standing Wave*). Em 1997, Foss e colegas propuseram um novo modelo [17] (doravante, modelo de Foss) na tentativa de ajustar melhor os dados obtidos por Difração de Raios-X na Superfície (SXR - *Surface X-ray Diffraction*).

Além desses trabalhos, vários estudos comparativos foram conduzidos para avaliar diferentes modelos. Por exemplo, um estudo adicional por Jackson et al [18] em 2000 procurou ajustar diferentes modelos propostos, incluindo os modelos de Foss e Prince, aos dados experimentais obtidos por SXR e NIXSW. Embora o modelo de Foss tenha apresentado bom ajuste aos dados de SXR, nenhum dos modelos foi capaz de descrever satisfatoriamente os dados obtidos pela técnica de NIXSW, resultando em uma resposta inconclusiva sobre qual modelo seria mais apropriado. O estudo de Seema et al. (2013) [19] investigou as energias de formação de cada estrutura, calculadas usando a DFT. Embora os modelos propostos por Foss e Prince tenham mostrado as energias mais baixas, a diferença entre eles estava dentro da margem de erro teórica, mais uma vez levando a uma resposta inconclusiva.

Todos esses trabalhos envolvem a evaporação do enxofre, expondo a superfície (111) do cobre ao gás H_2S , um desafio em sistemas UHV devido à natureza corrosiva do H_2S , que

pode danificar diversos equipamentos. No entanto, em um estudo anterior, foi possível obter um sistema de segregação simplesmente aquecendo um monocristal de $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ [20]. A presença de enxofre é esperada em cristais recentemente adquiridos e pouco preparados, agindo como um contaminante que pode ser segregado até a superfície. Surpreendentemente, esse contaminante reproduziu a mesma reconstrução $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ observada a partir da evaporação de H_2S nos estudos mencionados anteriormente.

Em busca de *insights* sobre os sistemas discutidos até agora, neste estudo, conduzimos uma análise abrangente das transformações estruturais e eletrônicas que ocorrem nas superfícies (111) de cobre e prata, em resposta a dois fenômenos distintos. Em primeiro lugar, investigamos as alterações resultantes da presença de degraus periódicos em superfícies vicinais de prata. Dedicamos uma parte significativa de nosso estudo à caracterização da superfície vicinal $\text{Ag}(977)$. Durante essa investigação, diversas questões sobre a natureza das superfícies vicinais emergiram, tornando necessário a simulação de outras duas superfícies vicinais, bem como da superfície plana, a fim de compará-las e compreender essas questões em profundidade. Em segundo lugar, aprofundamos nossa investigação na reconstrução da superfície de cobre, resultante da segregação de átomos de enxofre. Para ambos os sistemas (cobre e prata), empregamos técnicas experimentais, tais como LEED e STM, para determinar as geometrias atômicas das amostras estudadas. Utilizamos ARPES para investigar as propriedades eletrônicas e aplicamos a DFT para comparar e entender os resultados experimentais em cada situação.

2 Revisão de Estado Sólido

Neste capítulo, realizaremos uma breve revisão da Física do Estado Sólido. Isso nos permitirá esclarecer conceitos fundamentais, como a célula unitária, vetores de rede, zona de Brillouin e estrutura de bandas. Esses conceitos são essenciais para um entendimento mais aprofundado do trabalho que será apresentado. Se o leitor já estiver familiarizado com esses tópicos, poderá optar por avançar para os próximos capítulos sem a necessidade de continuar a leitura deste. Este capítulo foi baseado no livro de Ashcroft & Mermin [21], um excelente guia de Física do Estado Sólido amplamente utilizado em cursos de física.

2.1 Estruturas cristalinas

As primeiras pistas sobre a estrutura dos cristais, caracterizada por sua regularidade e perfeição geométrica, datam do século XVIII. Nesse período, observações indicaram que os cristais eram compostos por uma coleção de partículas organizadas de maneira periódica. A confirmação experimental direta dessa hipótese surgiu no início do século XX, graças aos experimentos de difração de raios-X e ao desenvolvimento de uma teoria fundamental que explicava a difração de ondas por sistemas periódicos. Uma coleção de partículas pode ser entendida, por exemplo, através do conceito da rede de Bravais, em homenagem a Auguste Bravais, que estudou as diferentes maneiras de se arranjar pontos geométricos de forma periódica no espaço tridimensional. Uma rede de Bravais é definida como um conjunto infinito de pontos com arranjo e orientação que parecem exatamente os mesmos quando vistos de qualquer ponto da rede. Ela também pode ser definida por um conjunto de vetores \mathbf{R} que ligam cada ponto a todos os outros, conforme a seguinte equação:

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i \quad (2.1)$$

onde a_i são os vetores primitivos e os coeficientes n_i são números inteiros que, ao serem combinados com os vetores primitivos, percorrem toda a rede cristalina. Como consequência disso, os vetores \mathbf{R} estão associados à operações de translação na rede.

Existe, também, o conceito de base, que descreve como os átomos são alocados ao redor de cada ponto de uma rede. Dessa forma, a estrutura cristalina resulta da combinação de rede e base, como ilustrado no exemplo da estrutura 3D cúbica na Figura 2. Além disso, podemos também definir parâmetros de rede, que são essencialmente as dimensões físicas e ângulos que determinam a geometria de uma célula unitária em uma rede cristalina. No

caso da rede cúbica, há apenas um parâmetro de rede, que representa a distância entre os átomos.

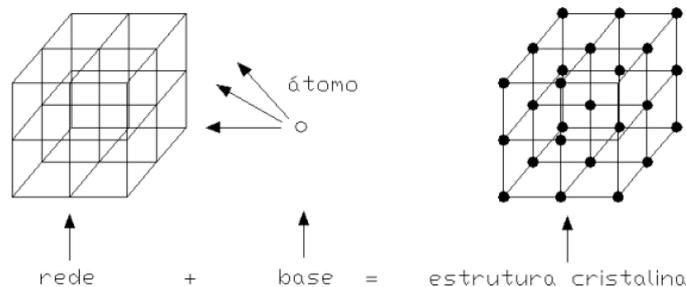


Figura 2 – A estrutura cristalina, neste caso uma estrutura 3D cúbica, é formada por uma rede de Bravais e uma base (por exemplo: um átomo)

Em duas dimensões, observamos a existência de apenas cinco possíveis tipos de redes de Bravais, como claramente ilustrado na Figura bravais-2d (b-f) (a letra “a” contempla a rede de Bravais unidimensional). É importante salientar que neste estudo, nossa ênfase será direcionada, em grande parte, para sistemas que apresentam estruturas hexagonais (e), como veremos mais adiante, o que se aplica, por exemplo, às superfícies (111) dos cristais do tipo cúbico de faces centradas (fcc). Outra definição importante é a de célula unitária, que é uma região que quando transladada de \mathbf{R} preenche todo o espaço do cristal sem se sobrepor. Em uma rede hexagonal, por exemplo, a célula unitária primitiva comumente utilizada é o losango gerado pelos vetores primitivos da rede, como é possível ver na Figura 3.

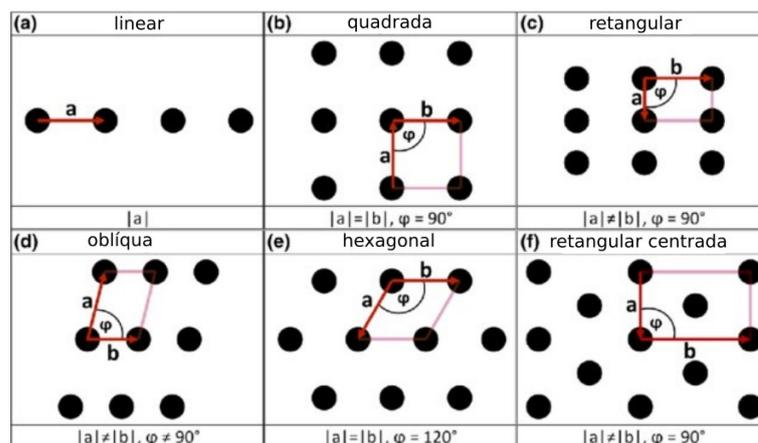


Figura 3 – Rede de Bravais caso 1D (a) e as cinco possibilidades das Redes de Bravais 2D (b-f) mostrando suas células unitárias e respectivos parâmetros de rede. Fonte: adaptado de [22]

É possível, também definir planos cristalográficos que são, basicamente, um conjunto de planos separados por uma distância interplanar e que conseguem (em conjunto) passar

por todos os pontos da rede de Bravais. Tipicamente superfícies são criadas fazendo a clivagem desses cristais de forma a expor um desses planos. Como, por exemplo, no caso da superfície (111) de um cristal do tipo fcc, se imaginarmos um cubo com vértice na origem, o plano $x = 1, y = 1, z = 1$ será composto por átomos em um arranjo hexagonal. Como é possível ver na Figura 4

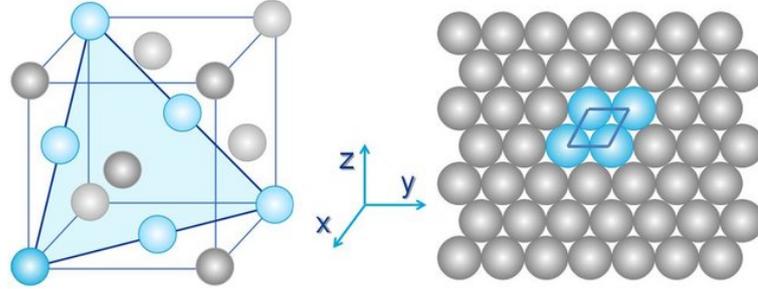


Figura 4 – Superfície (111) de um cristal do tipo fcc Fonte: elaborado pelo autor.

2.2 Espaço recíproco

Como mencionado na seção anterior, a característica fundamental dos cristais reside em sua periodicidade. Isso implica que essa propriedade desempenhará um papel crucial na descrição da física associada a esses materiais. Consequentemente, os fenômenos físicos que ocorrem no interior de um cristal também refletirão essa mesma periodicidade, levando-nos à noção de uma rede recíproca. Para compreender melhor esse conceito, consideremos um conjunto de pontos na rede de Bravais, representada por \mathbf{R} , e uma onda plana do tipo

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Psi_0 \cdot e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (2.2)$$

em que \mathbf{k} é um vetor de onda arbitrário. A rede recíproca pode ser definida como um conjunto de vetores \mathbf{k} para os quais a função $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ apresenta a mesma periodicidade que a rede de Bravais \mathbf{R} , o que pode ser representado pela seguinte equação:

$$e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (2.3)$$

Em outras palavras, estamos procurando todas as ondas $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ que permanecem inalteradas após uma translação por \mathbf{R} , o que pode ser expresso como:

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} = 1 \quad (2.4)$$

A partir dessa condição, podemos derivar a relação $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = 2\pi n$, onde n é um número inteiro. Isso significa que qualquer vetor \mathbf{k} que satisfaça essa condição será considerado um ponto na rede recíproca. Em essência, isso demonstra que a periodicidade no espaço real

resulta em uma correspondente periodicidade no espaço recíproco. Dessa forma, dado um conjunto de vetores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 de uma célula primitiva podemos escrever um conjunto de vetores do espaço recíproco da seguinte forma:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{|\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 \quad (2.5)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{|\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 \quad (2.6)$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{|\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \quad (2.7)$$

Os vetores em questão são responsáveis pela geração do conjunto de pontos \mathbf{k} na rede recíproca. Isso viabiliza a investigação de uma variedade de fenômenos, como a dispersão de fônons e elétrons na rede cristalina, permitindo-nos extrair informações físicas cruciais do sistema em estudo. Nesse contexto, o espaço recíproco pode ser formalmente definido como a transformada de Fourier do espaço real.

A periodicidade da rede recíproca resulta na existência de pontos equivalentes. Por exemplo, em uma rede unidimensional com parâmetro a , qualquer representação fora do intervalo $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$ é redundante. Portanto, a representação restrita a esse intervalo é denominada primeira zona de Brillouin (BZ) na representação reduzida.

Em um cristal cúbico de face centrada, a primeira BZ assume a forma de um octaedro truncado, conforme ilustrado na Figura 5. Os pontos de alta simetria destacados na imagem estão associados a centros de simetria, pontos de espelho, pontos de rotação e inversão. Dessa forma, toda a física do cristal pode ser completamente descrita nas direções desses pontos. Em uma superfície, por exemplo (111), os pontos de alta simetria das zonas de Brillouin da superfície (SBZ) serão projeções dos pontos de volume e serão denotados com uma barra (por exemplo, $\bar{\Gamma}$) ou linha (por exemplo, Γ'). Neste estudo, optamos pela segunda notação. Neste mesmo exemplo, os pontos de alta simetria são Γ' , M' (uma projeção do ponto X) e K' (este, em especial, não possui simetria de reversão temporal, fazendo parte de uma região interessante para a observação de fenômenos topológicos)

2.3 Estrutura de bandas

O estudo da estrutura de bandas é essencial para compreender o comportamento dos elétrons em uma rede cristalina. Um cristal é uma organização de átomos que se ligam de maneiras específicas, podendo estabelecer ligações metálicas, iônicas ou covalentes, resultando em complexidades variadas. Vamos considerar a molécula de hidrogênio, que é composta por dois átomos de hidrogênio. A hibridização dos orbitais desses dois átomos gera dois níveis de energia. À medida que adicionamos mais átomos, ocorre um desdobramento

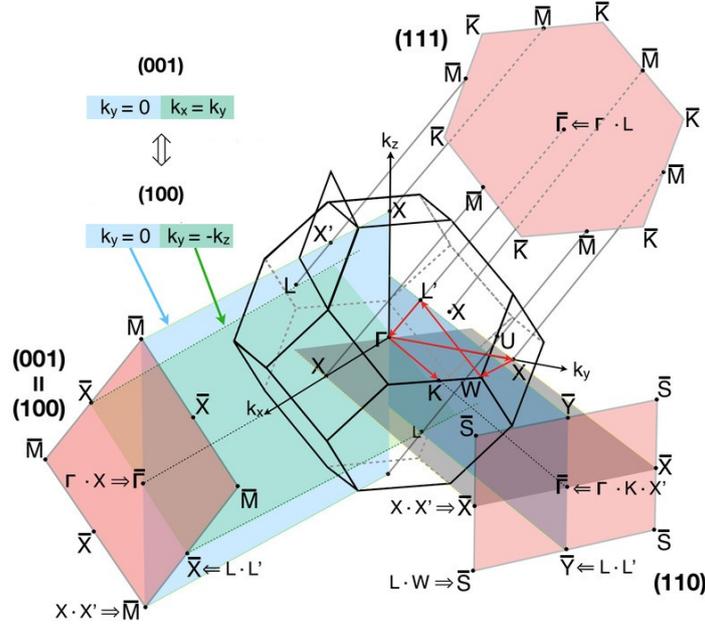


Figura 5 – A primeira BZ de um cristal 3D fcc é um octaedro truncado. Os pontos de alta simetria estão representados, assim como as SBZ para cada orientação de superfície. Os planos em azul e verde representam planos de reflexão e em vermelho, a projeção dos planos que interceptam a fronteira da BZ. Já as setas em vermelho indicam direções de alta simetria dessa BZ.

dos níveis de energia. Em um sistema com um grande número de átomos, como um sólido, esses desdobramentos se manifestam como bandas de energia.

Vamos explorar um exemplo para solidificar o conceito e aprofundar nossa compreensão da análise da estrutura de bandas. Para isso, consideraremos uma cadeia unidimensional composta por N átomos, com o parâmetro de rede definido como a e que exista um único elétron independente interagindo com essa cadeia. Para obter a relação de dispersão desse elétron, lançaremos mão do seguinte hamiltoniano:

$$H = K + \sum_{i=1}^N V_i \quad (2.8)$$

onde K é o termo cinético do elétron e V_i é o potencial gerado pelo átomo i . Se considerarmos uma solução como uma combinação linear dos auto-estados do nível fundamental dos átomos da cadeia, i.e. $|\psi\rangle = \sum_i \phi_i |i\rangle$ e incluirmos isso na equação de Schrödinger independente do tempo, podemos estabelecer a seguinte relação:

$$\sum_m H_{nm} \phi_m = E \phi_n \quad (2.9)$$

com isso temos uma matriz $N \times N$ para resolver, onde os elementos diagonais darão origem a um termo constante e os elementos fora da diagonal darão origem ao

termo associado à iteração do elétron do átomo i com seus primeiros vizinhos, podemos representar essa iteração por t (termo de “*hopping*”).

Uma escolha apropriada para os coeficientes seria: $\phi_n = \sqrt{N}e^{-ikx}$ onde $x = na$ só pode assumir valores múltiplos de a , refletindo a periodicidade da rede, como foi discutido na seção anterior.

resolvendo a matriz, chegaremos a seguinte expressão para a energia:

$$E = \epsilon_0 - 2t\cos(ka) \quad (2.10)$$

ou seja, para cada k do elétron, temos um valor diferente de energia, essa relação de dispersão está representada graficamente na Figura 6, neste caso estamos visualizando a representação reduzida, pois, como vimos anteriormente, podemos entender toda a física do material apenas nos restringindo a primeira zona de Brillouin.

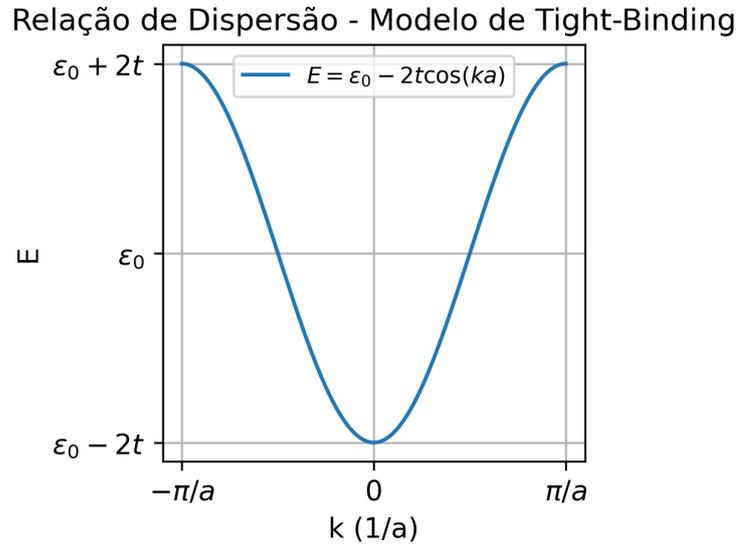


Figura 6 – Dispersão eletrônica para uma cadeia unidimensional de átomos. Fonte: Elaborada pelo autor

É interessante também estudarmos essa relação de dispersão em torno de $k = 0$. Esse é um ponto de alta simetria, conhecido como ponto Γ , para este exemplo, a aproximação $ka \ll 1$ nos leva a uma relação parabólica (de partícula livre) em que o elétron tem sua massa renormalizada pela rede, passando a se comportar como uma quasi-partícula de massa igual à m^* , também conhecida como massa efetiva, dada pela seguinte relação:

$$\frac{\hbar^2}{m^*} = \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (2.11)$$

Agora vamos modificar levemente o problema e considerar que a nossa célula unitária é formada por dois átomos na cadeia, ao invés de apenas um. Nosso parâmetro de

rede agora será dado por $a' = 2a$ e a estrutura de banda da zona de Brillouin original se dobrará para caber na nova zona de Brillouin de tamanho $2\pi/a'$, isso levará ao chamado *folding* de bandas como é possível ver na Figura 7. Neste caso não houve modificação na periodicidade do material em si, somente na forma como representamos a célula unitária. Reconstruções, no entanto, podem modificar a periodicidade do material, neste caso o efeito de *folding* pode inclusive ser observado em experimentos como ARPES, dependendo das condições de medida.

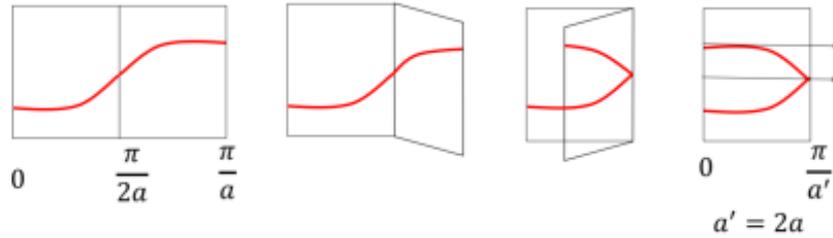


Figura 7 – Folding de bandas. Fonte: adaptado de [23]

Note que a cadeia unidimensional é um caso extremamente simples e dependente de parâmetros empíricos (como o termo de *hopping*), mas esse exemplo serve de inspiração para tratarmos o problema da estrutura de bandas em sistemas mais complexos usando métodos mais sofisticados de primeiros princípios (que independem de parâmetros físicos), como a teoria do funcional densidade (DFT), que falaremos em um capítulo mais adiante.

3 Superfícies

Uma superfície monocristalina é gerada quando um sólido é dividido em um plano cristalino específico. Nesse processo, a quebra da simetria na direção perpendicular à superfície expõe as primeiras camadas atômicas a condições distintas daquelas encontradas no interior do sólido. Isso resulta na ruptura de ligações atômicas e no consequente desequilíbrio de forças, que leva a profundas modificações na estrutura da superfície, visando restaurar o equilíbrio de forças.

Uma consequência importante dessa quebra de simetria é a manifestação de estados de superfície, nos quais níveis de energia específicos acomodam as funções de onda dos elétrons na região superficial do cristal. Isso confere às superfícies uma notável sensibilidade à geometria cristalina do material, tornando o estudo da dispersão eletrônica nas superfícies fundamental para a compreensão de fenômenos de interface entre materiais, processos de adsorção, catálise e uma variedade de outros fenômenos com amplas aplicações tecnológicas.

No decorrer deste capítulo, concentraremos nossa atenção em duas modificações particularmente interessantes. A primeira delas envolve a modificação resultante da adsorção ou segregação de elementos químicos adicionais na superfície. Esse processo pode desencadear a reconstrução da própria superfície, alterando significativamente suas propriedades. A segunda modificação se refere à presença de degraus monoatômicos em superfícies vicinais. Estas superfícies apresentam terraços orientados em direções de baixo índice de Miller e fileiras de átomos dispostas em direções diferentes, o que as torna especialmente intrigantes para serem usadas como templates para o crescimento de nanoestruturas, por exemplo.

3.1 Estados de Superfície

A superfície de um cristal quebra a periodicidade da rede cristalina de forma que a solução pra equação de Schrödinger que descreve os elétrons da superfície seja diferente das soluções para os elétrons do *bulk*. Para exemplificar esse fenômeno, vamos considerar uma linha de átomos equidistantes entre si orientados no eixo z . A equação de Schrödinger para um elétron que viaja nesta linha atômica será:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right) \psi_{n\vec{k}}(z) = E_n(\vec{k}) \psi_{n\vec{k}}(z) \quad (3.1)$$

O teorema de Bloch nos diz que se o potencial $V(z)$ for periódico, i.e. $V(z) = V(z + l.a)$, onde a representa a periodicidade do potencial e l um número inteiro, as

soluções para a equação de Schrödinger são $\psi_{n\vec{k}} = u_{n\vec{k}}(z)e^{ikz}$. Com $u_{n\vec{k}}(z) = u_{n\vec{k}}(z + l.a)$. Se a linha de átomos for semi-infinita, o potencial será periódico para valores negativos de z e V_0 para valores positivos de z , de tal forma que a solução para a equação de Schrödinger passa a ser:

$$\psi_{n\vec{k}}(z) = \begin{cases} Bu_{n,-\vec{k}}e^{-ikz} + Cu_{n,\vec{k}}e^{ikz}, & \text{se } z < 0 \\ Ae^{-\epsilon z}, & \text{se } z > 0 \end{cases} \quad (3.2)$$

onde $\epsilon = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)}$.

O vetor de onda poderá assumir valores complexos, sendo assim, para $k \in \mathfrak{R}$, as funções de onda serão estados de *bulk*, já se a parte imaginária for diferente de zero, as funções serão estados de superfície. Para metais como o Cu(111), Au(111) e Ag(111), os elétrons de superfície são sp-hibridizados e se comportam como elétrons livres no plano da superfície, próximos ao ponto Γ' . Estes estados são conhecidos como estados de Shockley. Já quando tratamos de elétrons de superfície d-hibridizados os estados de superfície são conhecidos como estados de Tamn [24]. Neste trabalho vamos investigar, principalmente, as modificações que ocorrem no estado de Shockley dos sistemas estudados.

3.2 Segregação e Adsorção

Para criar uma superfície a partir de um sólido infinito, é necessário romper ligações químicas. Isso leva a relaxações que reduzem a energia, no entanto, as superfícies continuam sendo intrinsecamente instáveis. A interação de uma superfície com substâncias externas é chamada de adsorção e reduz a energia da superfície, conferindo-lhe maior estabilidade. Quando um sólido entra em contato com um meio externo, os constituintes desse meio podem se distribuir entre a superfície do sólido e, até mesmo, a matriz do sólido. A segregação, por outro lado, é um processo em que certos constituintes (como impurezas ou solutos) em um material sólido se concentram de forma não uniforme em regiões específicas do material, é frequentemente ativada por variações de temperatura, especialmente em ligas metálicas e materiais cristalinos.

Embora os termos “adsorção” e “segregação” sejam usados de maneira distinta em química e metalurgia, eles compartilham semelhanças quando analisados em sistemas no equilíbrio termodinâmico. Neste trabalho, utilizaremos modelos de adsorção para investigar fenômenos de segregação, considerando que o sistema estudado está em equilíbrio.

É relevante destacar que em situações em que a segregação desempenha um papel importante, os átomos segregantes podem não ter tempo suficiente para atingir seu estado de equilíbrio. Nesses casos, a cinética da segregação deve ser analisada usando métodos apropriados para tratar sistemas fora do equilíbrio termodinâmico.

Outro destaque é que a integração de adátomos, seja por adsorção ou segregação, na superfície pode levar a modificações na estrutura de bandas desta superfície [25].

3.3 Superfícies Vicinais

Superfícies vicinais são caracterizadas por apresentarem um pequeno desalinhamento de sua normal à superfície com respeito à normal de um plano de alta simetria. Se a orientação do corte for azimutal, a superfície vicinal apresentará terraços no plano de alta simetria, separados por um degrau monoatômico, com orientação do corte [26]. Os terraços formados possuem p linhas atômicas paralelas entre si e o comprimento L_0 do terraço será a projeção de L (ver Figura 8) no plano do terraço. A relação de L_0 com a quantidade de linhas atômicas será dada por :

$$L_0 = (f + p - 1)\alpha \quad (3.3)$$

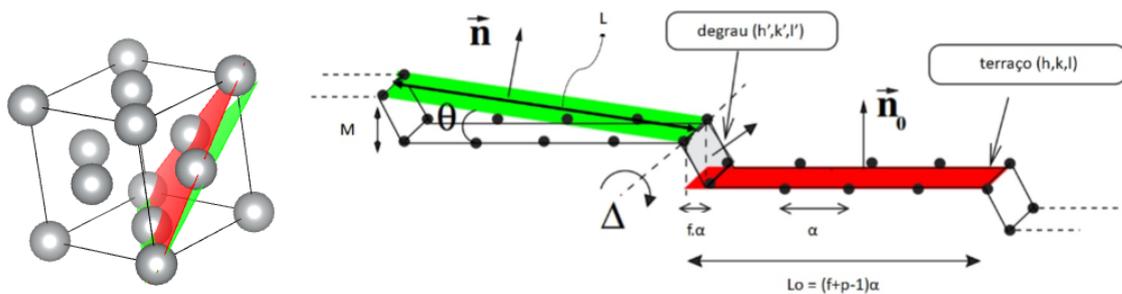


Figura 8 – À esquerda os planos (111), em vermelho, e (977), em verde, de uma estrutura FCC. À direita, a geometria de uma superfície vicinal cujo ângulo de corte (ângulo vicinal) é θ . Após o corte, o terraço terá a orientação indicada do plano em vermelho e a nova superfície, terá orientação do plano em verde. Fonte: adaptado de [6]

onde α é a distância entre dois átomos consecutivos no plano do terraço, f é um fator de correção para casos onde o terraço e o degrau não sejam ortogonais e M é a altura do degrau com relação ao terraço mais próximo. Em superfícies vicinais define-se outro sistema de coordenadas com z' definido como eixo perpendicular à superfície e x' como eixo paralelo à direção do degrau. A notação comumente utilizada para descrever esses tipos de superfícies é conhecida como notação de Miller. No entanto, a notação de Lang destaca-se pela sua maior intuitividade, oferecendo informações detalhadas sobre o tamanho do terraço, sua orientação e a direção da nanofaceta do degrau. A correspondência entre a notação de Lang e a notação de Miller pode ser verificada na Tabela 1.

Existem diferentes tipos de superfícies vicinais, incluindo superfícies do tipo A e do tipo B, que são caracterizadas por geometrias de degraus diferentes. Superfícies do

Tabela 1 – Correspondência entre a notação de Miller e a notação de Lang para cristais FCC com quatro tipos de geometrias com terraços (111) e (100).

Notação de Lang	Notação de Miller	f
$p(111) \times (100)$	$(p+1, p-1, p-1)$	$2/3$
$p(111) \times (\bar{1}11)$	$(p-2, p, p)$	$1/3$
$p(100) \times (111)$	$(1, 1, 2p-1)$	$1/2$
$p(100) \times (010)$	$(0, 1, p-1)$	0

tipo A têm terraços (111) com nanofacetetas retangulares com orientação (100), enquanto as superfícies do tipo B têm terraços (111) com nanofacetetas triangulares com orientação (111), como é possível observar no exemplo da Figura 9 de vicinais do Cu(111).

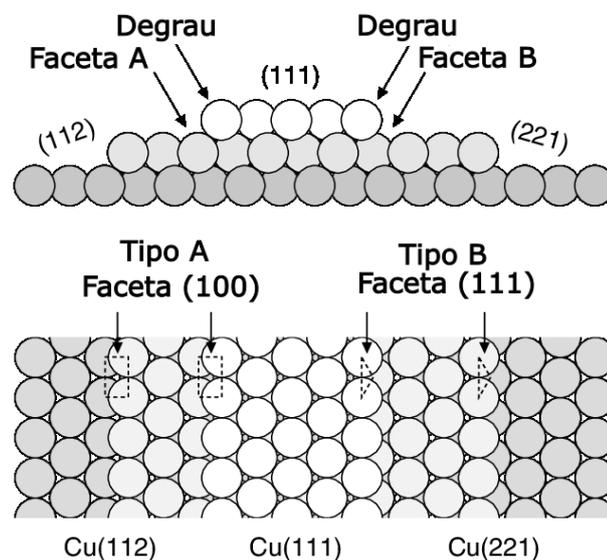


Figura 9 – Exemplo dos dois tipos de superfície vicinal que podem surgir, dependendo da orientação (positiva ou negativa) do corte.

A nomenclatura utilizada para etiquetar os átomos de uma superfície vicinal é a seguinte: SC (*step-chain*) para átomos da nanofaceta do degrau, CC (*corner-chain*) para átomos no canto, TC (*terrace-chain*) para átomos no terraço e BNN para átomos vizinhos do *bulk*. a Figura 10 nos mostra essas etiquetas

Diferentemente das superfícies com baixos índices de Miller, as superfícies vicinais não exibem simetria ao longo da direção x , permitindo deslocamentos laterais dos átomos. Notavelmente, observa-se um deslocamento lateral mais significativo no átomo CC, comportamento que pode ser atribuído ao suavizamento da densidade de carga eletrônica ao redor do degrau [27].

Tanto em experimentos quanto em estudos teóricos [28, 29], observou-se uma tendência na relaxação das superfícies vicinais de metais de transição: o átomo da cadeia de degraus (SC) relaxa em direção ao *bulk*, enquanto o átomo do canto (CC) frequentemente

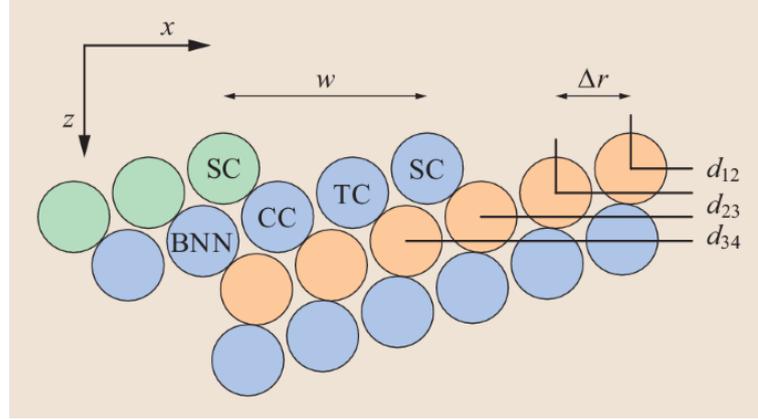


Figura 10 – Nomenclatura utilizada para etiquetar os átomos de uma superfície vicinal. SC (*step-chain*) para átomos da nanofaceta do degrau, CC (*corner-chain*) para átomos no canto, TC (*terrace-chain*) para átomos no terraço e BNN para átomos vizinhos do *bulk*.

relaxa em direção à superfície. Além disso, é consistentemente observado um padrão oscilatório no qual a amplitude decresce exponencialmente na direção do *bulk* [30]. Essa dinâmica é atribuída à redistribuição de carga ao redor do degrau, o que altera os campos de força na região e resulta em uma relaxação local dos átomos próximos ao degrau, com penetração significativa no *bulk*. No entanto, a maioria dos resultados experimentais se limita a superfícies com terraços contendo menos de 4 linhas de átomos. Em superfícies com terraços de 8 linhas atômicas, esse comportamento foi observado apenas em simulações com Ni(977) a 0K [8]. A quantidade de átomos no terraço influencia o isolamento do átomo do terraço e a formação de terraços com características mais próximas da superfície plana.

Com relação a estrutura eletrônica, ao incluirmos um arranjo periódico de degraus em uma superfície (111), o potencial induzido age sobre os elétrons que populam o estados de superfície, podendo, inclusive, confiná-los ao longo do terraço. Para entender melhor esse fenômeno, podemos tomar o modelo de Kronig-Penney unidimensional. Ao inserirmos, na equação 3.2, um potencial que consiste num arranjo de funções delta, i.e. $V(x) = \sum_m U_0 b \delta(x - md)$, onde U_0 é constante, b é a largura do poço de potencial, m é um número inteiro e d é o período (ver figura 11), a relação de dispersão será:

$$E(k_x) = E_0 + \frac{\hbar}{2m^*} \frac{1}{d^2} [\cos^{-1}(|T| \cos k_x d) - \phi]^2 \quad (3.4)$$

onde m^* é a massa efetiva, E_0 é a energia correspondente ao fundo da banda quando $d \rightarrow \infty$, $|T|$ é o módulo do coeficiente de transmissão e ϕ é uma fase. Ambos podem ser expressos da seguinte forma:

$$|T|^2 = \frac{1}{1 + (q_0/q)^2} \quad (3.5)$$

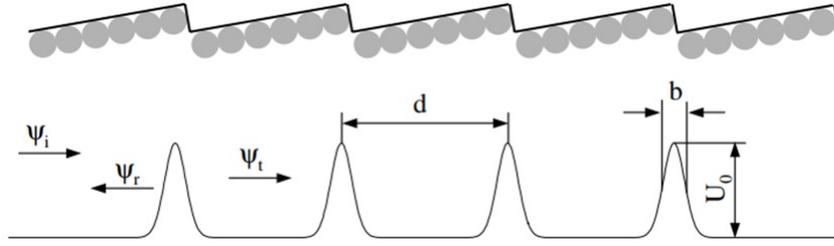


Figura 11 – Potencial de Kronig-Penney formado pelo arranjo periódico de degraus de uma superestrutura. Fonte: [6]

$$\phi = -\tan^{-1}(q_0/q) \quad (3.6)$$

onde $q_0 = (m^*/\hbar^2).U_0b$ e $q = \sqrt{(2m^*/\hbar^2)(E - E_0)}$. Se o potencial for nulo, $|T| = 1$, $\phi = 0$ e recupera-se a dispersão eletrônica de elétron livre, correspondente ao estado Shockley. Se o potencial for infinito, i.e. uma barreira intransponível, $T = 0$ e $\phi = -\frac{\pi}{2}$, que corresponde a uma diferença de fase na função de onda do elétron de $\pm\pi$. Assim, obtêm-se a expressão de energia para um poço de potencial infinito:

$$E_N = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\pi^2}{d^2} N^2 \quad \text{para } N = 1, 2, 3... \quad (3.7)$$

Para casos intermediários, a equação 2.4 representa um desdobramento da banda em um arranjo periódico de sub-bandas parabólicas. Esse modelo de superestrutura pode ser visto com detalhes na figura 12.

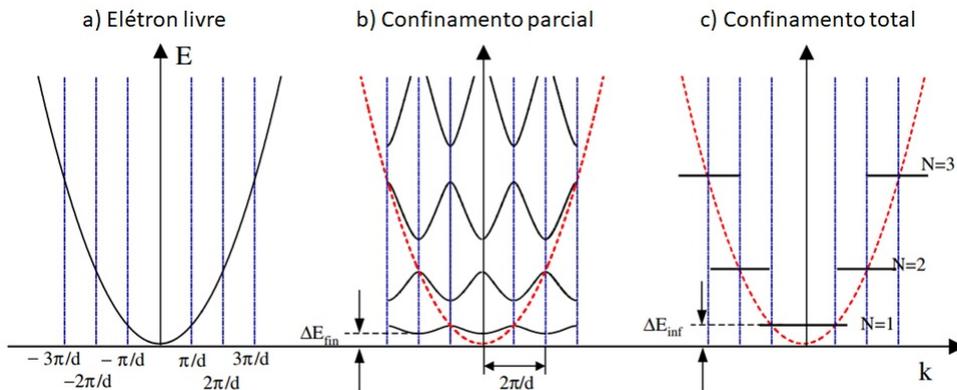


Figura 12 – Bandas de Kronig Penney para diferentes barreiras de potencial. Em a) $U_0b = 0$, obtêm-se a dispersão parabólica do elétron livre. Em b) uma barreira finita é responsável por desdobrar a banda em sub-bandas espaçadas pelo vetor de rede recíproca da superestrutura $g_n = \pi/d$. Em c) é o caso para um potencial infinito, é apresentada a discretização dos níveis de energia. Fonte: [6]

No esquema comparativo apresentado na Figura 13, é delineado um corte da superfície de Fermi tridimensional de um cristal FCC, em um plano perpendicular ao

plano da superfície (111), acompanhado de medidas ARPES extraídas nas proximidades do ponto Γ' e na faixa de energia próxima ao nível de Fermi. Na Figura 13A, destaca-se um *gap* (representado em branco) ao longo da direção $\Gamma - L$ na superfície de Fermi, sendo marcada em vermelho a região onde residem os estados de superfície, neste caso, o estado de Shockley para o cristal de Au(111). Como ilustrado, a função de onda do elétron percebe apenas a periodicidade da superfície 111. Na Figura 13B, é apresentada a superfície de Fermi do Au(23,23,21) com um tamanho de terraço considerado grande (56 Å). A região do *gap* diminui, revelando que os terraços funcionam como ressonadores desacoplados que confinam a função de onda do elétron e dão origem a estados 1D quantizados, conforme observado na medida ARPES. Já na Figura 13C, os terraços são considerados pequenos (12 Å), e o angulamento entre o plano vicinal e o plano (111) resulta no fechamento completo da região do *gap*. Os terraços passam a atuar como ressonadores acoplados, e a função de onda é modulada por um potencial perturbativo que não consegue confinar a função de onda do elétron no degrau, como no caso anterior, resultando em ressonâncias que aparecem com a periodicidade de $\frac{2\pi}{d}$, conforme evidenciado no ARPES. O caso B é conhecido como modulação pelo terraço e o caso C, modulação pela superestrutura.

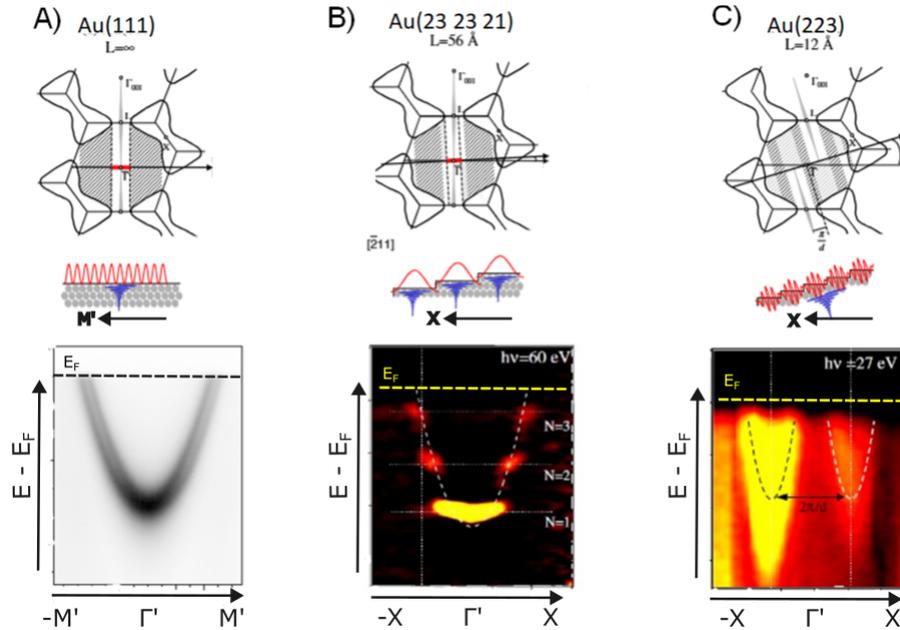


Figura 13 – Corte da superfície de Fermi (em cima) e ARPES (em baixo) de A) cristal Au(111), B) Au(23 23 21) e C) Au(223). É possível observar o efeito de quantização para B) gerando um estado de poço quântico 1D. Para B) existe uma hibridização dos estados de *bulk* e superfície resultando em ressonâncias que aparecem no ARPES com periodicidade $\frac{2\pi}{d}$. A escala do eixo do *momentum* para a letra C é maior do que em A e B. Fonte: Adaptado de [6]

Na literatura, a transição entre esses dois regimes é frequentemente relacionada ao fechamento da região proibida para estados de bulk na direção perpendicular à superfície [31]. No entanto, ainda carecemos de estudos mais teóricos que demonstrem

microscopicamente esse fenômeno. Com esse propósito em mente, neste trabalho, realizaremos uma investigação comparativa e minuciosa da estrutura de bandas de algumas vicinais de prata, assim como da superfície plana (111).

4 Teoria do Funcional da Densidade

A formulação da teoria quântica, com a introdução da célebre equação de Schrödinger, possibilitou o estudo do comportamento de átomos, moléculas e sólidos. A equação de onda, que descreve probabilisticamente esses sistemas, contém toda a informação necessária para determinar seu estado, mas soluções analíticas são viáveis apenas para sistemas muito pequenos, como o átomo de hidrogênio. Resolver numericamente essa equação para sistemas mais complexos tornou-se um desafio computacionalmente custoso, motivando a busca de alternativas.

Nesse contexto, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT - Density Functional Theory) surgiu como uma solução para abordar numericamente esse desafio, empregando uma quantidade computacionalmente viável de recursos. A consolidação da DFT ocorreu com a formulação dos teoremas de Hohenberg e Kohn [32], em 1964, que estabeleceram pontos fundamentais:

- No estado fundamental, a densidade eletrônica determina unicamente o potencial externo dos núcleos atômicos.
- Para qualquer estado quântico o potencial externo determina unicamente a função de onda de muitos corpos (muitos elétrons).
- Em qualquer estado quântico, a energia total é um funcional da função de onda de muitos corpos e, através do princípio variacional, é possível obter uma solução para a energia total no estado fundamental.

Isso quer dizer que, no estado fundamental, todas as informações contidas na função de onda de muitos corpos podem ser inteiramente encapsuladas na densidade eletrônica e esta, por sua vez, consegue determinar unicamente a energia total do sistema. Com isso chega-se à conclusão de que o conhecimento da densidade eletrônica do estado fundamental resolve integralmente o problema de um sistema de muitos corpos. Enquanto a descrição da função de onda requer $3N$ variáveis (uma função de onda tridimensional para cada elétron), a densidade é uma única função real de apenas três variáveis, representando a densidade em três dimensões.

Com a aplicação dessa teoria, torna-se possível determinar as propriedades de sistemas que envolvem muitos elétrons através do uso de funcionais. A DFT se destaca como um dos métodos mais populares e versáteis disponíveis para pesquisas em química computacional e física do estado sólido, podendo gerar resultados simulados idênticos (ou bastante próximos) aos obtidos experimentalmente.

4.1 SIESTA: uma implementação da DFT

Existem diversos métodos computacionais que fazem uso da DFT. Um exemplo é o SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [33], que apresenta uma escalabilidade de ordem N^3 em relação ao número elétrons atômicos presentes no sistema em simulação. Essa característica garante uma maior eficiência na análise de sistemas extensos.

O programa SIESTA é uma implementação autoconsistente da DFT. Ele emprega pseudopotenciais de normas conservadas e uma base flexível de combinação linear de orbitais atômicos numéricos, abrangendo inclusive orbitais múltiplos-zeta e polarização. Neste contexto, utilizamos uma base “double-zeta + polarização” (DZP), uma escolha padrão reconhecida por fornecer resultados de alta qualidade [33].

Os funcionais de troca e correlação são tratados por meio de aproximações de densidade de spin local ou aproximações generalizadas em termos dos gradientes (GGA). Para este estudo, optou-se pela abordagem GGA. As funções de base e a densidade eletrônica são projetadas em uma grade de espaço real. Essa abordagem viabiliza o cálculo dos potenciais de Hartree e troca-correlação, bem como dos elementos da matriz densidade. O SIESTA utiliza um funcional de energia modificado, cuja minimização resulta em funções de onda ortogonais, reproduzindo a mesma energia e densidade do funcional de energia de Kohn-Sham, dispensando a necessidade de uma ortogonalização explícita. O método também possibilita o cálculo eficiente e preciso de forças e tensões, o que viabiliza relaxamento estrutural e simulações de dinâmica molecular.

A rotina do SIESTA oferece a conveniência de armazenar arquivos intermediários durante todo o processo, simplificando consideravelmente a simulação de diferentes observáveis. Neste estudo, conduzimos uma simulação de otimização estrutural, registrando a energia total e as transferências de carga por meio das metodologias Mulliken, Voronoi e Hirshfeld. Além disso, realizamos a simulação do STM, calculando o LDOS e determinando a estrutura de bandas, incluindo as projeções correspondentes dos orbitais atômicos.

4.2 Otimização estrutural

Para a otimização da geometria, o SIESTA emprega diferentes métodos, entre eles o método do gradiente conjugado. Para sua aplicação inicialmente, o SIESTA deverá obter a densidade através das equações de KS. Para cada geometria intermediária até a geometria relaxada. O método obtido para resolver as equações de KS é o autoconsistente, conforme apresentado na figura 14

Aqui dentro do colchete são o operador hamiltoniano, ψ_i^l orbitais de KS i na iteração l e ϵ_i^l é a energia deste elétron na iteração l . Obviamente, esta rotina nos permite calcular

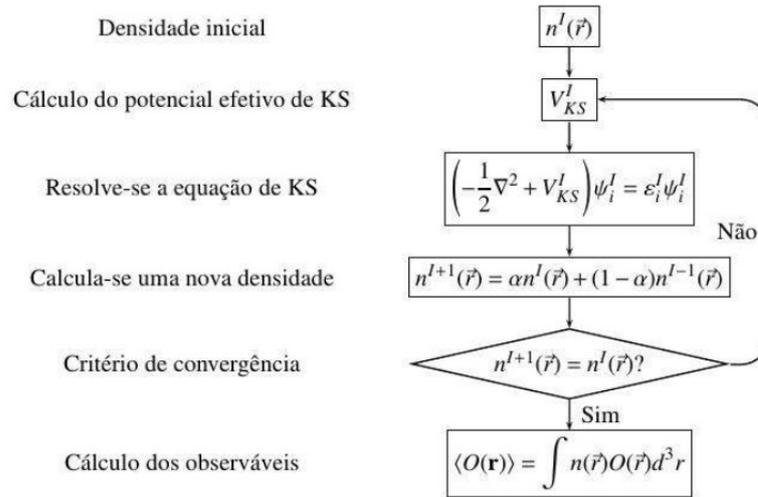


Figura 14 – Rotina autoconsistente da DFT

todos os observáveis e, incluir o procedimento da relaxação estrutural significa ter uma descrição mais precisa destes observáveis.

Para a determinação da densidade eletrônica em cada passo da rotina, é realizada a correção de Pulay, na qual a nova densidade eletrônica considera o histórico das densidades eletrônicas calculadas nos passos anteriores.

Uma vez que, na iteração $l + 1$, a densidade eletrônica n^{l+1} esteja determinada, procede-se ao cálculo da energia total do sistema e, a partir dela, o cálculo das forças que atuam sobre os átomos do sistema utilizando a abordagem Hellmann-Feynman (HF) (equação 4.1) considerando as derivadas parciais da energia em relação às coordenadas atômicas:

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial R_i} \quad (4.1)$$

onde F_i é a força que atua sobre o átomo i .

A partir de então, o SIESTA utiliza o método do gradiente conjugado (CG) para ajustar as posições atômicas iterativamente na direção que minimiza a energia total do sistema.

Este processo iterativo é repetido até que os critérios de convergência de força e pressão sejam satisfeitos. Note que, sem a relaxação, esses critérios não precisariam ser atingidos, e o cálculo seria apenas como descrito no diagrama, sendo muito mais rápido, já que não haveria um loop CG. No caso dos sistemas que estamos trabalhando, sem esse procedimento, correria o risco de estarmos em um estado de stress e força residual com

distâncias atômicas distorcidas, levando a uma condição diferente do estado fundamental.

A convergência é geralmente alcançada quando a variação na energia total e nas forças atingem valores aceitáveis (da ordem de 10^{-6} , indicando $\text{ev}/\text{Å}$) uma geometria molecular otimizada. Esta estrutura otimizada permite realizar comparações diretas com técnicas analíticas como a Análise LEED, conforme será feito para investigar a relaxação das superfícies vicinais neste trabalho.

4.3 Análise de carga

A análise de carga desempenha um papel fundamental na investigação das propriedades eletrônicas de materiais e, nesse contexto, métodos como Mulliken, Barder, Hirshfeld e a abordagem Voronoi Deformation Density (VDD) são cruciais para proporcionar uma compreensão abrangente da distribuição de carga em um sistema.

O método de Mulliken é amplamente empregado na determinação de cargas atômicas parciais, principalmente devido à sua simplicidade computacional e à inclusão nos arquivos de saída padrão de diversos programas, incluindo o SIESTA. Este método baseia-se na teoria dos orbitais moleculares, onde um conjunto de orbitais moleculares é expandido linearmente em termos de orbitais atômico [34, 35]. A determinação dos coeficientes de expansão é realizada de maneira variacional e a população eletrônica é distribuída entre os orbitais atômicos.

A carga parcial de Mulliken (q_k) em um átomo k é calculada usando a Equação 4.2:

$$q_k = Z_k - N_k \quad (4.2)$$

onde Z_k é a carga nuclear do átomo k e N_k é o número de elétrons associados a esse átomo. No cálculo de N_k , o método de Mulliken considera que toda a densidade eletrônica associada a um único átomo está localizada no átomo onde dada função de base atômica está centrada. Uma desvantagem desse método é que os orbitais atômicos são fortemente dependentes da função base utilizada, podendo, inclusive, gerar diferenças significativas nos valores das cargas calculadas utilizando diferentes funções de base.

O método de Barder, por sua vez, considera que o volume atômico é definido como a região do espaço que inclui o núcleo e está contida dentro das superfícies de fluxo zero ao redor deste núcleo. Essas regiões de fluxo zero são chamadas de pontos críticos da ligação química e ocorrem quando o gradiente de densidade eletrônica passa de um valor negativo para um valor positivo, o que é observado quando se vai de um núcleo a outro considerando-se dois átomos ligados quimicamente [34]. Matematicamente, a superfície de fluxo zero é definida como a união de todos os pontos que satisfazem a Equação 4.3,

$$\nabla\rho \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (4.3)$$

em que ρ é a densidade eletrônica e \mathbf{n} é o vetor unitário normal à superfície assim a carga q_k é definida como a diferença entre a carga nuclear (Z_k) e o número de elétrons contidos no volume delimitado por superfícies de fluxo zero (definida na integral sobre o volume Ω_k cercado pela superfície de fluxo zero do átomo k), conforme a equação 4.4

$$q_k = Z_k - \int_{\Omega_k} \rho(r) dr. \quad (4.4)$$

O método de Hirshfeld é similar, porem insere, na equação 4.4, uma “promolécula”, caracterizada por átomos neutros esfericamente simétricos posicionados nas mesmas coordenadas dos átomos do sistema. Neste método, as cargas parciais atômicas são determinadas considerando que a densidade eletrônica em um ponto específico é compartilhada pelos átomos circundantes, levando em conta a distância entre esse ponto e o núcleo de cada átomo [34, 36]. A carga Hirshfeld de um átomo k , denotada por q_k , é então definida pela seguinte equação 4.3:

$$q_k = Z_k - \int \frac{\rho_k^0(r)}{\sum_k \rho_k^0(r)} \rho(r) dr$$

onde Z_k é o número atômico do átomo k , $\rho_k^0(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica calculada para o átomo isolado k , e $\rho_k^0(r)$ é a densidade promolecular, ou seja, a densidade de superposição de todos os átomos neutros esfericamente simétricos. Assim, o segundo termo da parte direita da equação representa a população eletrônica nos átomos, integrada em todo o espaço de densidade definido por esse método.

Por fim, o método VDD utiliza diagramas de Voronoi para dividir o espaço em regiões associadas a cada átomo, mas, ao contrário dos métodos anteriores, a VDD considera a deformação da densidade eletrônica em torno de cada átomo. A carga VDD Q_A é determinada como a integral (numérica) da densidade de deformação $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \sum_B \rho_B(\mathbf{r})$, associada à formação da molécula a partir de seus átomos, sobre o volume da célula de Voronoi do átomo A. A célula de Voronoi do átomo A é conceituada como o espaço confinado pelos planos médios de ligação nos eixos de ligação entre o núcleo A e seus núcleos vizinhos, sendo perpendicular a eles [37] (comparável às células de Wigner-Seitz em cristais).

Nesse contexto, $\rho(\mathbf{r})$ representa a densidade eletrônica da molécula, enquanto $\sum_B \rho_B(\mathbf{r})$ denota a sobreposição das densidades atômicas ρ_B de uma promolécula fictícia, desconsiderando interações químicas, e relacionada à situação em que todos os átomos são neutros. A interpretação da carga VDD Q_A é direta e transparente. Ao invés de mensurar a quantidade de carga associada a um átomo específico A, Q_A monitora diretamente o

fluxo de carga resultante das interações químicas, seja para fora ($Q_A > 0$) ou para dentro ($Q_A < 0$) da célula de Voronoi do átomo A — ou seja, a região do espaço mais próxima ao núcleo A do que a qualquer outro núcleo.

Embora sejam metodologias distintas, sua aplicação conjunta fortalece a análise, proporcionando maior assertividade. Quando essas metodologias apontam para a mesma tendência, a probabilidade de ser um resultado válido é significativamente ampliada.

4.4 Comparação com medidas ARPES

Ao obter a geometria relaxada e a densidade eletrônica do sistema do sistema, é possível explorar uma série de propriedades eletrônicas. Uma ferramenta valiosa nesse contexto é a densidade de estados projetada (PDOS), que oferece uma visão detalhada da distribuição de estados eletrônicos em relação à energia. A PDOS é gerada no SIESTA projetando a densidade eletrônica nos orbitais atômicos através das projeções de orbital-atômico (PAOs) obtidas durante os cálculos autoconsistentes. Essa projeção proporciona uma quantificação das contribuições de cada orbital para a densidade de estados total do sistema. Para simular a resolução finita dos métodos experimentais, a PDOS pode ser convoluída com funções de espalhamento.

Além disso, o SIESTA permite a projeção da estrutura de bandas em orbitais específicos (de átomos específicos, inclusive). Essa projeção oferece uma visão detalhada da contribuição orbital ao longo da banda, possibilitando identificar regiões específicas no espaço de momento e energia onde determinados orbitais desempenham um papel crucial. Essa capacidade de projetar a estrutura de bandas é especialmente útil ao comparar resultados teóricos com dados experimentais obtidos por ARPES.

A ARPES é uma técnica experimental que mapeia a estrutura de bandas com resolução em termos de momento e energia (conforme veremos no capítulo de Técnicas Experimentais). A capacidade de selecionar orbitais específicos durante o experimento, através do que é conhecido como elemento de matriz, torna a ARPES altamente seletiva em termos orbitais. Essa seletividade orbital é equivalente à projeção de orbitais usando a PDOS no contexto teórico.

Assim, ao comparar os resultados teóricos da PDOS e da estrutura de bandas projetadas com dados experimentais de ARPES, é possível realizar uma análise comparativa direta. Essa abordagem integrada fornece uma compreensão refinada das contribuições orbitais para as propriedades eletrônicas.

4.5 Comparação com medidas STM

No contexto do STM, que é uma técnica experimental de sondagem de superfície, como veremos no capítulo de Técnicas Experimentais, a corrente de tunelamento pode ser relacionada a densidade de estados através da aproximação de Tersoff-Hamman, que assume uma ponta não funcionalizada, e é descrita [38] pela equação 4.5:

$$I \propto \int_{E_F}^{E_F+eV} dE n(r, E) \quad (4.5)$$

onde $n(\vec{r}, E) = \sum_{\mu} |\psi_{\mu}(\vec{r})|^2 \delta(\epsilon_{\mu} - E)$ é a densidade de estados local do sistema (LDOS), calculada a partir dos autovetores de KS ψ_{μ} e seus respectivos autovalores ϵ_{μ} para todos os estados μ . eV é a tensão aplicada entre a ponta e a amostra [39]. Existem dois modos de operação do STM, sendo um deles a manutenção da corrente de tunelamento constante que, neste caso, também será proporcional a exponencial da distância z da amostra até a ponta, conforme representado na equação 4.6:

$$I \propto e^{-\kappa z} \quad (4.6)$$

onde κ é uma constante. Neste trabalho, empregamos o pacote `plstm`, desenvolvido especialmente para processar os arquivos de saída do SIESTA. No caso da corrente constante, é escolhido um valor para a densidade em e/bohr^3 que permita a realização de um corte bidimensional na LDOS. Esse procedimento possibilita a obtenção de uma isosuperfície $z = z(x, y)$ da geometria simulada.

5 Materiais e métodos

Neste capítulo, exploraremos em detalhes as estratégias metodológicas empregadas tanto no projeto envolvendo a superfície vicinal Ag(977) quanto no projeto de investigação da reconstrução da superfície Cu($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) R°19.1-S. Iniciaremos fornecendo informações sobre as abordagens experimentais adotadas em ambos os casos. Notavelmente, as técnicas experimentais utilizadas em ambos os projetos compartilham semelhanças fundamentais, mas diferem nos parâmetros específicos empregados. Além disso, destacaremos também algumas diferenças notáveis nas análises realizadas, uma vez que estamos lidando com situações distintas: uma envolvendo uma superfície limpa e outra explorando átomos adsorvidos sobre a superfície. Em sua essência, esses dois cenários representam desafios analíticos singulares, cada qual com suas próprias particularidades.

5.1 Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)

A técnica de Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) representa uma abordagem altamente eficaz para determinar a estrutura de superfícies. Nesse método, um feixe primário de elétrons é direcionado para a superfície da amostra em análise. Um canhão de elétrons, constituído por um filamento de tungstênio, emite elétrons que são acelerados através de um campo elétrico, adquirindo energias na faixa de 40 a 300 keV. O valor exato depende da intensidade do campo elétrico aplicado. Os elétrons colidem com a superfície da amostra e são espalhados em várias direções. Uma barreira de potencial seleciona os elétrons retroespalhados (representando cerca de 2% a 5% dos elétrons incidentes), que atingem uma tela fluorescente, formando padrões de difração.

A Figura 15 ilustra um equipamento típico de LEED. Um corte transversal da barreira de potencial composta por quatro grades esféricas (G1, G2, G3 e G4) é apresentado. A tela fluorescente e o canhão de elétrons estão destacados no centro da figura. As grades G1 e G4 são aterradas, assim como a amostra, para evitar interferências de potenciais elétricos nos caminhos dos elétrons espalhados. G2 e G3 são mantidas em um potencial elétrico de retardo, permitindo a chegada apenas dos elétrons elasticamente espalhados à tela.

A Figura 16 exemplifica um padrão de difração de elétrons obtido pela técnica LEED em uma superfície fcc(110). No diagrama à esquerda, a representação da superfície real é apresentada. Os elétrons retroespalhados formam um padrão de difração conforme o feixe primário incide normalmente na superfície. Observa-se que o ponto (0,0) é centrossimétrico, mantendo sua posição independentemente da energia do feixe. No entanto, ao dobrar a

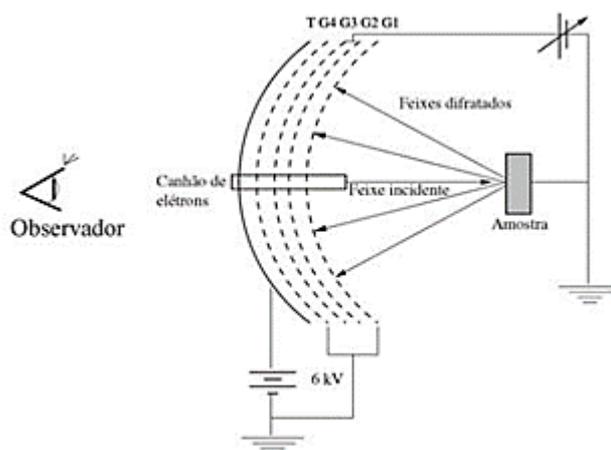


Figura 15 – Equipamento LEED. Fonte [40]

energia do feixe, mais pontos integram o padrão, que parece contrair-se na direção do ponto $(0,0)$.

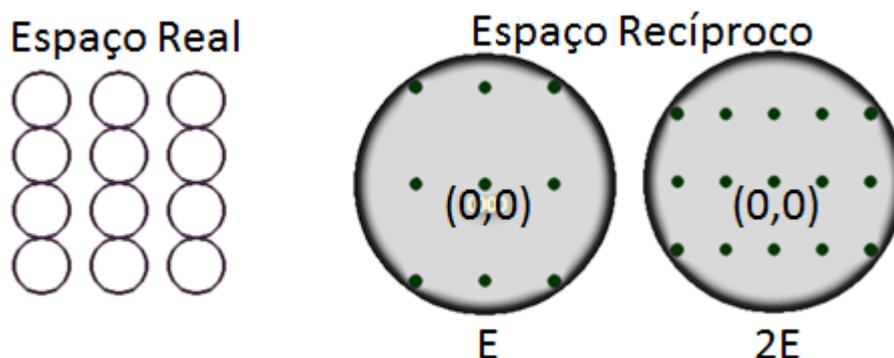


Figura 16 – Relação entre superfície real à esquerda e padrão de difração para diferentes energias à direita. Fonte: <https://goo.gl/jiNzfh>

A intensidade luminosa varia nos pontos que compõem o padrão LEED em função da energia do feixe incidente. Assim, é possível investigar quantitativamente a organização dos átomos na superfície por meio da análise das curvas LEED-IV.

Neste estudo, adotamos este experimento para avaliar a integridade da amostra após a preparação. Além disso, em conjunto com os dados do espectro XPS, realizamos uma avaliação para determinar a pureza da estrutura e sua conformidade com a geometria desejada. Posteriormente, ao modificar a energia do feixe de elétrons, procedemos à aquisição das curvas LEED-IV, visando a análise quantitativa. Essa abordagem será detalhada na seção dedicada a análise LEED, em que a metodologia aplicada compreende a simulação dos padrões de difração resultantes, os quais são então comparados com os resultados obtidos experimentalmente.

5.2 Análise LEED

A determinação das estruturas de superfícies utilizando a técnica de Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) se desdobra em um processo intrincado após a realização das etapas experimentais. Nesse cenário, surge um procedimento de busca em que as curvas experimentais LEED-IV são meticulosamente comparadas com suas contrapartes teóricas, obtidas a partir de uma série de modelos propostos. No entanto, devido ao grande número de parâmetros físicos envolvidos nos cálculos, alcançar uma correspondência satisfatória entre as curvas experimentais e teóricas implica que a estrutura para a qual as curvas teóricas foram geradas deve ser congruente com a situação experimental observada [41].

A avaliação da convergência entre as curvas experimentais e teóricas requer a introdução de um fator de confiabilidade (também conhecido como “reliability factor” - R). A definição desse fator de confiabilidade incorpora diversos critérios, visto que a comparação do grau de semelhança entre as curvas teóricas e experimentais transcende uma mera análise visual. Em vez disso, é estabelecida uma quantificação numérica da similitude entre essas curvas. A subsequente seção resume de maneira concisa os passos envolvidos no cálculo teórico das curvas $I \times V$ e discute como é conduzida a comparação e avaliação do grau de concordância entre as curvas teóricas e experimentais.

5.2.1 O Cálculo das Curvas LEED I-V

As intensidades dos feixes difratados, colhidas por meio de experimentos, contêm informações substanciais não somente sobre a estrutura superficial, mas também a respeito de parâmetros não estruturais. Especificamente, esses parâmetros estão relacionados com as amplitudes de vibração dos átomos componentes das camadas atômicas, com os quais interagem os elétrons incidentes. Atualmente, nenhuma outra técnica de análise estrutural de superfícies é capaz de fornecer um volume comparável de informações elucidativas.

A obtenção teórica de todas as informações disponíveis, no entanto, está longe de ser trivial. As complexas forças entre os elétrons e a rede cristalina desafiam a formulação de modelos teóricos apropriados. Diferentemente dos raios-X, os elétrons sofrem dispersão múltipla ao interagir com sólidos, seja entre átomos da mesma camada, seja entre átomos de camadas diferentes. Essa dispersão múltipla impede o uso de métodos diretos, que, em outras técnicas como a difração de raios-X, estabelecem uma relação analítica direta entre a amplitude de difração e a estrutura atômica da amostra.

A dificuldade em empregar métodos diretos na análise do espectro LEED decorre do fato de que a dispersão múltipla introduz picos no espectro que não satisfazem as condições de difração de Bragg - princípios cinemáticos da difração. Dessa forma, uma abordagem indireta é adotada. A partir de um modelo concebido teoricamente, curvas LEED-IV (curvas teóricas) são geradas e comparadas com as curvas experimentais. Através

de um processo de otimização, busca-se um modelo teórico que resulte em curvas LEED-IV concordantes com os resultados experimentais.

No cálculo das curvas LEED-IV teóricas, os seguintes passos são rigorosamente seguidos:

I. Espalhamento Atômico:

- a) O potencial no sólido é calculado através da sobreposição dos potenciais atômicos individuais, considerando a simetria esférica e usando a aproximação "muffin-tin".
- b) Esse cálculo é fundamentado na teoria do espalhamento, uma abordagem quântico-mecânica detalhada em literatura especializada. Para o caso em questão, o espalhamento múltiplo dos elétrons por átomos individuais é tratado usando o potencial atômico "muffin-tin" e o método de ondas parciais, aproveitando a simetria esférica da aproximação. O espalhamento é descrito por um conjunto de parâmetros denominados "diferenças de fase" (phaseshifts), dependentes da energia.

II. Espalhamento Intra-Camada: Os coeficientes de reflexão e transmissão para cada camada atômica são calculados por meio do espalhamento múltiplo dos elétrons entre os átomos em uma mesma camada, utilizando os dados de espalhamento atômico obtidos anteriormente.

III. Espalhamento Inter-Camadas: O cálculo do espalhamento entre diferentes camadas atômicas é conduzido utilizando o método da matriz de transferência, uma metodologia que fornece os resultados do espalhamento de elétrons emergentes de uma camada e incidentes em outra.

O processo de cálculo teórico, executado para cada modelo proposto, gera um conjunto de intensidades dos feixes difratados em relação à energia do feixe incidente, para cada uma das estruturas hipotéticas consideradas adequadas à superfície em análise. Durante a determinação estrutural, os passos envolvidos no espalhamento atômico (passo I, a e b) são realizados apenas uma vez para um dado modelo estrutural. Isso ocorre porque as diferenças de fase possuem baixa sensibilidade às variações dentro de um mesmo modelo, devido à caracterização da esfera "muffin-tin" e sua simetria esférica. A variação dos parâmetros estruturais e não estruturais associados a um modelo específico de estrutura requer a repetição dos demais passos (passos II e III).

A seleção dos parâmetros estruturais e não estruturais necessários ao cálculo teórico das curvas LEED-IV é um processo complexo, pois não há diretrizes fixas para essa escolha. Parâmetros como distâncias interplacares e coordenadas dos átomos da célula unitária

são estabelecidos com base em indicadores indiretos, como valores típicos de estruturas similares e informações de outras técnicas experimentais. Neste trabalho realizamos um gridsearch variando-se os parâmetros de interesse, como a temperatura de Debye e o grau de liberdade para os deslocamentos atômicos. Além disso, utilizamos o Pendry reability factor, que dá maior importância à posição dos picos nas curvas LEED-IV. Essa característica é fortemente dependente dos parâmetros estruturais, que são o que queremos determinar com a análise.

5.3 Espectroscopia com Fotoelétrons: XPS e ARPES

A espectroscopia de fotoemissão é um dos métodos mais diretos para o estudo eletrônico de superfícies, tendo sido usado em estudos importantes e tendo, também, contribuído para o entendimento de princípios fundamentais da física do estado sólido [42]. O princípio fundamental de técnicas experimentais que utilizam este método é o efeito fotoelétrico e o processo de fotoemissão. Nesse processo, elétrons, provenientes de um material irradiado e com energia de ligação E_B , podem ser excitados acima do nível de vácuo por fótons com energia $h\nu > E_B + \Phi_0$, onde Φ_0 é a diferença em energia do nível de vácuo para o nível de Fermi. Esses elétrons, agora partículas livres, são chamados de fotoelétrons e são contados por um analisador eletrônico que é capaz de gerar a distribuição espectral de fotoelétrons, tal como pode ser visto no diagrama da Figura 17.

A Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) utiliza a fotoemissão para sondar, principalmente, fotoelétrons emitidos dos níveis atômicos (elétrons de caroço) utilizando fótons com energias da ordem de keV. Um experimento típico de XPS consiste na incidência de um feixe de raios X capaz de excitar elétrons atômicos de uma amostra que, ao serem ejetados para o nível de vácuo, são coletados e medidos por um analisador (ver figura 18). Para cada energia de ligação atômica é dada uma distribuição de fotoelétrons $I(E)$, cuja a intensidade é proporcional à concentração do elemento químico ou ambiente químico do qual os fotoelétrons analisados são provenientes. Existe um vasto material na literatura com valores de energia de ligação e seção de choque tabelados para a maioria dos elementos, puros ou ligados, o que torna relativamente fácil realizar uma análise quantitativa do espectro XPS com uma boa acurácia [43].

O processo de excitação do fotoelétron é, na verdade, muito mais complexo do que o modelo descrito acima, mas essa representação simples é suficiente para se fazer uma descrição de fotoelétrons não correlacionados, provenientes dos níveis de caroço, da maior parte dos materiais. Contudo, se estivermos interessados em estudar a dispersão na banda de valência ou espalhamento elástico de elétrons devemos utilizar uma abordagem quântica considerando um potencial perturbativo.

A Espectroscopia de Fotoemissão Resolvida em Ângulo (ARPES) é uma técnica

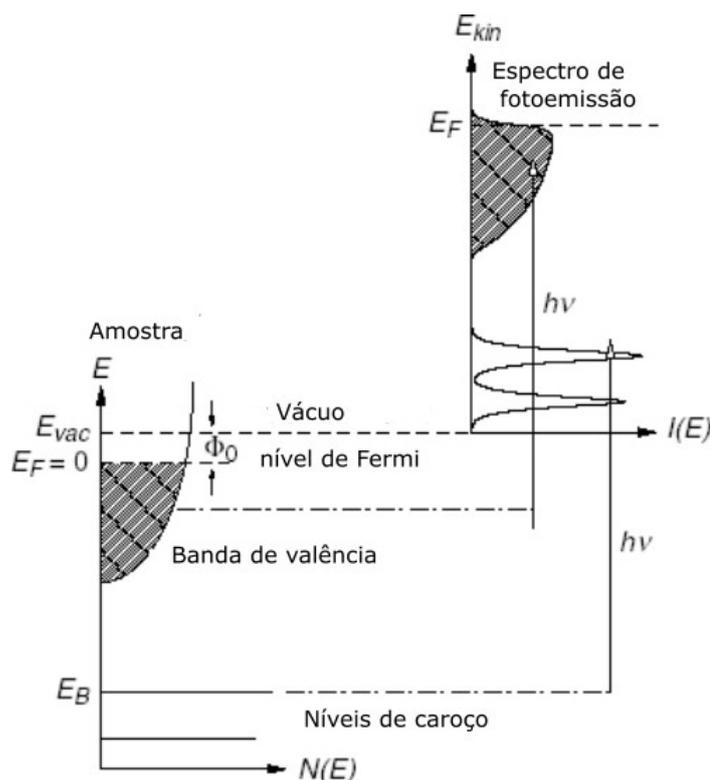


Figura 17 – Diagrama do processo de fotoemissão de partícula única. Elétron com energia de ligação E_B , provenientes de uma amostra são excitados acima do nível de vácuo E_{vac} por fótons com energia $h\nu > E_B + \Phi_0$. A distribuição de fotoelétrons $I(E)$, pode ser medida por um analisador de elétrons e, em primeira ordem, está relacionada com a densidade de estados eletrônicos ocupados $N(E)$ da amostra. Fonte: [43]

muito utilizada para o estudo da estrutura eletrônica, pois utiliza fótons com energias da ordem de dezenas a centenas de eV, portanto, ideal para sondar os estados de valência e de superfície dos materiais. O aparato experimental é bastante similar ao do XPS, mas, no caso do XPS não estamos preocupados com a dispersão do fotoelétron, portanto, a detecção é feita por meio de uma média da intensidade medida nos canais de detecção (na CCD) para dada energia de ligação. Já em ARPES, essa detecção leva em consideração a dispersão do fotoelétron e os canais de detecção entram como um parâmetro que é proporcional ao *momentum* do fotoelétron, gerando uma imagem da dispersão do ângulo ξ em que o fotoelétron é medido versus a energia cinética deste, selecionada por meio de campos elétricos aplicados dentro do analisador (ver figura 19). Portanto para cada par ordenado ξ e ϕ teremos uma curva de dispersão do fotoelétron, sendo ϕ o ângulo azimutal que nos fornece uma direção cristalográfica.

Para o caso em que $\theta = 0$, a relação dos demais parâmetros angulares e as componentes do vetor *momentum* será:

$$p_x = \sqrt{2mE_{kin}} \sin \xi \cos \phi \quad (5.1)$$

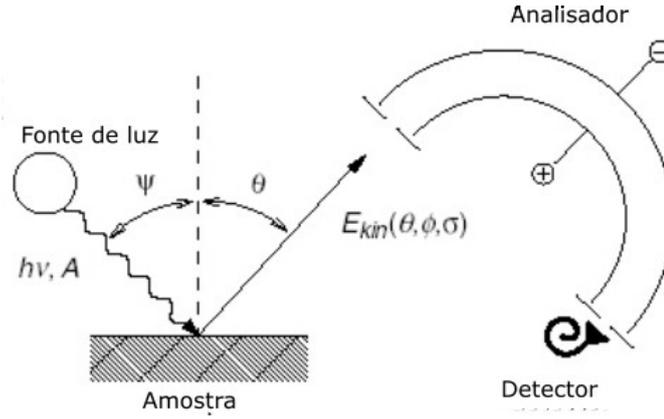


Figura 18 – *Setup* experimental de um experimento de fotoemissão. Uma fonte de luz (*photon source*) incide fótons na superfície de uma amostra com um ângulo de incidência Ψ em relação ao normal e excita elétrons desta superfície que são ejetados com um ângulo θ com relação a normal. Esses fotoelétrons, que possuem energia cinética $E_{kin}(\theta, \phi, \sigma)$ onde (θ, ϕ) é o ângulo de emissão e σ é a orientação de spin, são então coletados por um analisador e contados por um detector. Fonte: [43]

$$p_y = \sqrt{2mE_{kin}} \sin \xi \sin \phi \quad (5.2)$$

$$p_z = \sqrt{2mE_{kin}} \cos \xi \quad (5.3)$$

onde E_{kin} é a energia cinética do fotoelétron. Note que essas equações podem variar dependendo da forma como se decide variar os parâmetros angulares. Por exemplo, é possível, também, manter ϕ constante e variar θ ou variar ambos.

Como foi dito anteriormente, um tratamento quântico é necessário para se entender melhor o quê se está medindo em termos de intensidade e *line shape*. Isso pode ser feito usando a teoria de perturbação dependente do tempo, tomando termos de primeira ordem e escrevendo a probabilidade de transição do estado final para o estado inicial do elétron usando a Regra de Ouro de Fermi:

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f^N | H_{int} | \Psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - \hbar\nu) \quad (5.4)$$

onde $E_i^N = E_i^{N-1} - E_B^k$ e $E_f^N = E_f^{N-1} + E_{kin}$ representa a energia inicial e final do sistema com N elétrons e E_B^k é a energia de ligação do fotoelétron emitido com energia cinética E_{kin} e *momentum* \mathbf{k} .

A interação com o fóton pode ser tratada como uma perturbação, no regime óptico linear e não relativístico, podemos escrever:

$$H_{int} = \sum_{j=1}^N \frac{e}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \cdot \hat{\mathbf{p}}_j \quad (5.5)$$

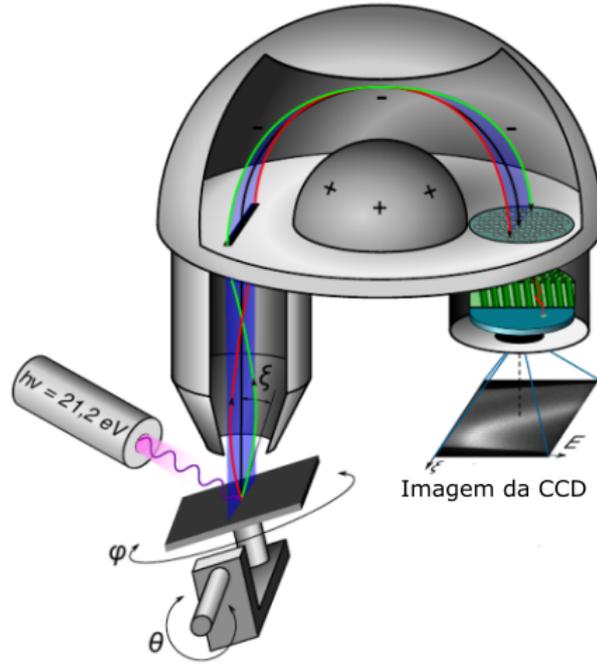


Figura 19 – Setup experimental do experimento ARPES. Diferentemente do experimento XPS, no ARPES a detecção do fotoelétron é, normalmente, 2d e tem como parâmetros de entrada a energia e o ângulo ξ de emissão do fotoelétron. para cada par ordenado ϕ e θ é possível obter uma imagem da dispersão de ξ , capturada pela CCD. Fonte: <https://nano.umcs.lublin.pl/>

onde o potencial vetor pode ser escrito de forma clássica como:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (5.6)$$

Com a aproximação do dipolo elétrico (uma vez que o comprimento de onda da radiação utilizada é muito maior do que as dimensões atômicas) é possível reescrever o elemento de matriz da equação (3.4) como:

$$\langle \Psi_f^N | H_{int} | \Psi_i^N \rangle = M_{if} = \frac{-e}{m} \int d^3 \mathbf{r} \Psi_f^{N*}(\mathbf{r}) (\mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p}) \Psi_i^N(\mathbf{r}) \quad (5.7)$$

Na notação de segunda quantização, o Hamiltoniano de interação pode ser escrito por:

$$H_{int} = \sum_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}} M_{if} c_{\mathbf{k}_f}^\dagger c_{\mathbf{k}} \quad (5.8)$$

onde $c_{\mathbf{k}}$ é o operador destruição de um elétron no estado de Bloch com momentum \mathbf{k} e $c_{\mathbf{k}_f}^\dagger$ cria um fotoelétron com momento \mathbf{k}_f . O estado $|\Psi_f^N\rangle$ de fotoelétron pode ser reescrito pensando que ele é desacoplado do sistema imediatamente após fotoexcitação e antes da relaxação do sistema:

$$|\Psi_f^N\rangle = c_{\mathbf{k}_f}^\dagger |\Psi_f^{N-1}\rangle \quad (5.9)$$

Substituindo (3.8) e (3.9) em (3.4), teremos:

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{\mathbf{k}} M_{\mathbf{k}_f\mathbf{k}} \langle \Psi_f^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_i^N \rangle \right|^2 \delta(E_f^{N-1} + E_{kin} - E_i^N - \hbar\nu) \quad (5.10)$$

A intensidade total de fotoemissão será $I(\mathbf{k}, E_{kin}) = \sum_{f,i} w_{fi}$:

$$I(\mathbf{k}, E_{kin}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}} |M_{\mathbf{k}_f\mathbf{k}}|^2 \sum_{f,i} |p_{f,i}|^2 \delta(E_f^{N-1} + E_{kin} - E_i^N - \hbar\nu) \quad (5.11)$$

onde $|p_{f,i}|^2$ é a probabilidade de que um elétron removido do estado i leve o sistema para o estado excitado f . Para um $f = f_0$ específico, todos os outros coeficientes vão ser nulos e, se $M_{\mathbf{k}_f,\mathbf{k}} \neq 0$, o espectro ARPES será dado por funções delta, como mostrado na figura 20 (b). Este é o caso para o fotoelétron não interagente. No entanto, ao considerarmos correlação, os outros coeficientes $p_{f,i}$ serão diferentes de zero, pois remover o fotoelétron resulta numa forte mudança no potencial efetivo do sistema e as funções de onda Ψ_i^{N-1} não serão mais separáveis de Ψ_f^{N-1} . Dessa forma, o espectro ARPES será formado por uma linha principal com satélites, como mostrado na figura 20 (c).

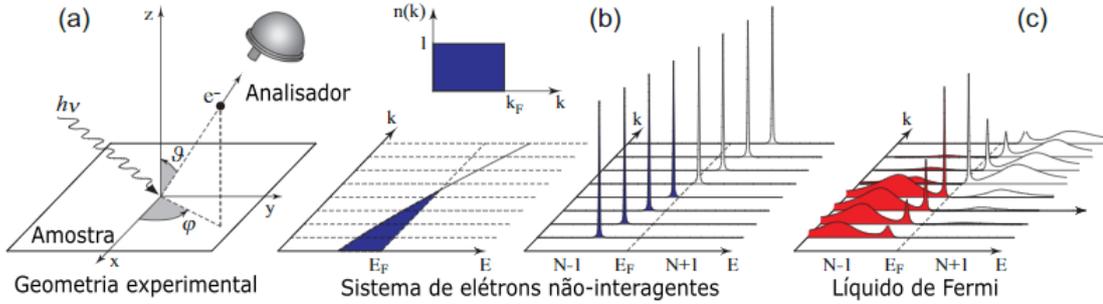


Figura 20 – (a) Geometria do experimento ARPES. (b) Um sistema de elétrons não interagentes (com uma banda formada por funções delta de Dirac que dispersa cruzando o nível de Fermi). (c) Um sistema de elétrons interagentes (Líquido de Fermi). É possível ver a linha de dispersão do sistema não interagente, porém com satélites que representam interações secundárias, uma aproximação que representa melhor o que é medido nos experimentos ARPES.

Para a situação ilustrada na figura 20 (c), o mais comum é utilizar o formalismo das funções de Green para construir uma função espectral que incluirá em seu escopo o problema do sistema de muitos corpos:

$$\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im}[G(\mathbf{k}, \omega)] \quad (5.12)$$

onde $\hbar\omega$ é a energia do fotoelétron com relação ao nível de Fermi e a Função de Green será descrita em termos da dispersão não interativa $\epsilon(\mathbf{k})$ e sua respectiva correção, a parte interativa ou auto energia $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$:

$$G(\mathbf{k}, \omega) = [\omega - \epsilon(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)]^{-1} \quad (5.13)$$

A auto energia é uma função complexa, cuja a parte imaginária nos dá a distribuição de *momentum* para cada energia do fotoelétron. Já a parte real trata diretamente de acoplamento com a rede. Dessa forma, para fotoelétrons provenientes de um estado de muitos corpos caracterizado pela energia $\hbar\omega$ e *momentum* \mathbf{k} , a intensidade ARPES será dada por:

$$I(\omega, \mathbf{k}) = I_0 \times \mathbf{A}(\omega, \mathbf{k}) \times f(\omega, T) \quad (5.14)$$

onde I_0 é a matriz elemento dipolo, $f(\omega, T)$ é a distribuição de Fermi-Dirac à temperatura T e $\mathbf{A}(\omega, k)$ é a função espectral dada em termos da auto energia. Uma demonstração direta do uso da função espectral no ARPES pode ser visto no apêndice ??

Neste amostras em estudo. Nosso foco principal foi identificar a presença de contaminantes nas amostras, garantindo assim a qualidade dos resultados obtidos. Para extrair informações sobre a estrutura eletrônica, foram derivados parâmetros essenciais a partir dos espectros ARPES. Esse procedimento envolveu a análise da distribuição de intensidade (conhecida como Curva de Distribuição de Momento, ou MDC) em valores fixos de energia. Posteriormente, efetuamos o ajuste dessas curvas utilizando funções específicas para essa finalidade.

5.4 STM

Na microscopia de varredura por tunelamento (STM), uma ponta metálica, geralmente de tungstênio, varre a superfície de um material à uma distância, w , tipicamente entre 10 e 100 Å (ver figura 21). Entre a amostra e a ponta é aplicada uma tensão com valores entre -10 V e 10 V, dessa forma, uma corrente, chamada de corrente de tunelamento, I_T , entre a ponta e o substrato, é observada, podendo atingir valores que vão de 0 a 50 nA [44].

A corrente de tunelamento é gerada pelos elétrons que saem da ponta e chegam até a superfície da amostra ou vice-versa, dependendo da polaridade, atravessando a região entre eles. Esse efeito é conhecido como efeito túnel e é bem descrito pela teoria quântica. Tipicamente, trabalha-se com dois modos de operação (ver figur 22): (i) no modo de

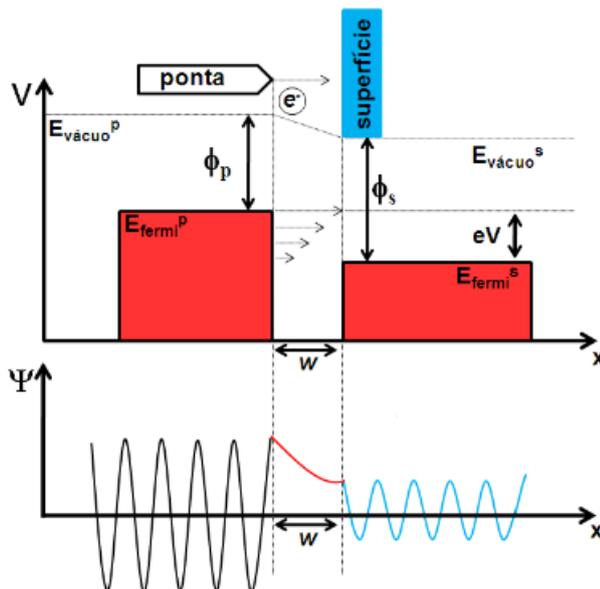


Figura 21 – (Em cima) Diagrama de um típico experimento STM. Uma ponta é posicionada a uma distância w (barreira de potencial) da superfície de uma amostra. E_{fermi}^p e E_{fermi}^s é o nível de Fermi para a ponta e para a superfície, respectivamente, $E_{vácuo}^{p,s}$ é o nível de vácuo. A função trabalho para ambos os metais está indicada como $\phi_{p,s}$, respectivamente. (Embaixo) A função de onda de um elétron que, submetido a um potencial V , tunela através da barreira de um potencial unidimensional. Fonte: [44]

corrente de tunelamento constante, permite-se variar a posição da ponta. Como a corrente é proporcional a densidade de estados, a ponta se movimentará seguindo o contorno de uma densidade de estados constante durante o seu percurso pela superfície do cristal. Uma imagem topográfica é gerada gravando-se a posição vertical da ponta pela posição no plano paralelo a superfície. (ii) No modo de posição vertical constante, permite-se que a corrente de tunelamento varie. A corrente em função da posição lateral da ponta também representa uma imagem da superfície, a vantagem deste modo é que é possível medir mais rapidamente e é indicado para o *scan* em superfícies *flat*.

Esses dois modos são bastante utilizados em superfícies homogêneas, mas se existe componentes não homogêneas na superfície, a função trabalho também será não homogênea e isso altera, localmente, o tamanho da barreira de potencial do sistema. É o caso de existir adsorbatos na superfície, neste caso, a amplitude do sinal de tunelamento pode ser decomposta em duas contribuições, do substrato e do átomo adsorvido, que se interferem gerando variações de contraste na imagem [45].

Neste estudo, adotaremos a técnica STM no modo de corrente constante, aplicando um *tensão* de 1 V (resultando em uma corrente de 1,3 nA), para realizar uma análise minuciosa da estrutura atômica presente nas amostras. Capturaremos imagens STM de alta resolução das amostras, para revelar a topografia detalhada da superfície e as estruturas

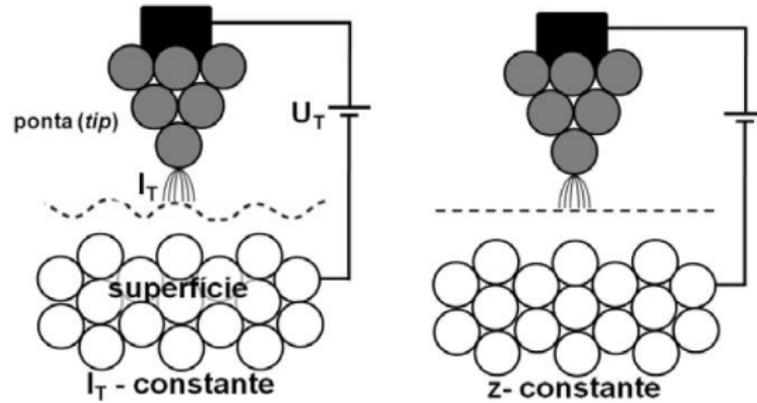


Figura 22 – Ilustração dos dois modos de funcionamento do microscópio de tunelamento. Modo corrente constante (I_T -constante) e modo posição vertical constante (Z -constante) Fonte: [44]

atômicas presentes. Utilizaremos técnicas de análise de perfil para extrair informações sobre as dimensões das estruturas de interesse. Através de um ajuste probabilístico, obteremos estimativas precisas das dimensões dessas estruturas. No âmbito do projeto específico que se concentra na reconstrução da estrutura $\text{Cu}(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19.1^\circ\text{-S}$, realizaremos uma comparação direta entre as imagens STM obtidas experimentalmente e as imagens resultantes de simulações baseadas no DFT.

5.5 Preparação das amostras

Todos os substratos empregados neste estudo foram cuidadosamente preparados sob condições de Ultra Alto Vácuo (UHV). Foram adotadas duas técnicas distintas para a preparação das amostras:

O *annealing*, ou tratamento térmico, de substratos é uma prática amplamente empregada na física de superfícies. Esta abordagem é frequentemente utilizada para aprimorar a qualidade das superfícies antes de realizar experimentos ou proceder com deposições de filmes finos. O propósito central do *annealing* reside na otimização da estrutura cristalina, limpeza e uniformidade da superfície do substrato, criando um ambiente ideal para as etapas experimentais subsequentes. No contexto específico da vicinal de prata, uma rampa de resfriamento também foi aplicada, assegurando a formação adequada dos degraus.

Outra técnica crucial é o *sputtering*, que também é empregado para eliminar impurezas presentes na amostra. Essas impurezas podem resultar da segregação ocorrida durante o *annealing* ou da presença prévia na superfície. O processo de *sputtering* envolve o bombardeio de um alvo ou material de origem com íons ou átomos energéticos, levando

átomos ou moléculas do substrato a serem ejetados. Esse procedimento é particularmente relevante para superfícies vicinais, onde é altamente recomendável direcionar o *sputtering* perpendicularmente à propagação dos degraus.

O cristal de Ag(977) foi fornecido pela Surface Preparation Laboratory, localizada na Holanda. A amostra passou por um processo de limpeza meticuloso, que envolveu múltiplos ciclos de *sputtering* a uma energia de 0.17 keV durante 15 minutos, seguidos de um processo de *annealing* a uma temperatura de 400° C, com uma taxa de resfriamento controlada de 5 graus por minuto. Esses procedimentos foram realizados até que fosse alcançado um padrão LEED que refletisse uma amostra completamente cristalina e livre de impurezas.

Para investigar a fase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$, realizamos experimentos utilizando dois substratos: Cu(111), polido com uma precisão de $\pm 1^\circ$ em relação à direção $\langle 111 \rangle$, adquirido da empresa Monocrystals, e Cu₃Au(111), polido com uma precisão de $\pm 0.1^\circ$ em relação à direção $\langle 111 \rangle$, adquirido do Laboratório de Preparação de Superfícies. A preparação e as medidas dos cristais foram realizadas em condições de ultra-alto vácuo (UHV) a uma pressão típica de 5×10^{-10} mbar, no sistema UHV de física de superfícies do Laboratório de Ciência de Superfícies da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). A preparação envolveu 3 ciclos de *sputtering* (1.5 keV, 1.0 keV e 0.5 keV por 30 minutos cada) a uma pressão de Ar de aproximadamente 3×10^{-6} mbar, seguido de recozimento a 400° C para remover contaminantes como carbono e nitrogênio. No caso do Cu₃Au(111), realizamos um tratamento adicional aquecendo a amostra até 540°C para alcançar a fase desordenada, onde a célula unitária é (1×1) em vez do esperado (2×2) para este cristal. Esta fase apresenta uma liga aleatória [46–48], o que torna a superfície do cristal semelhante à do Cu(111).

O *sputtering*, no contexto da reconstrução $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$, também nos permitiu criar um sistema de segregação de enxofre do volume para superfície dos cristais.

5.6 Parâmetros utilizados no cálculo DFT

Todas as nossas simulações DFT foram realizadas utilizando o pacote SIESTA 4.1.5 com uma aproximação GGA-PBE para o funcional de correlação e troca e uma base de funções DZP. As geometrias, tanto das superfícies vicinais de prata quanto referente ao projeto $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ foram construídos usando o software VESTA [49]. Para isso utilizamos a aproximação de *slabs* repetidos, garantindo um espaçamento de 10 Å entre eles.

Na zona de Brillouin nós utilizamos um *grid* de $10 \times 10 \times 1$ e um *cutoff* de 380 Ry para os cálculos do projeto $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$. Para o projeto com as vicinais de prata:

$10 \times 10 \times 1$ para a simulação da Ag(111) e $4 \times 10 \times 1$ para as vicinais (e 225 Ry para o *cutoff*) .

Empregamos um critério de convergência no qual a força máxima atuando em qualquer átomo foi restrita a ser inferior a 10 meV/Å. Além disso, o componente máximo de estresse foi limitado a valores menores que 0.1 GPa. Esses critérios garantiram que o sistema alcançasse um estado de equilíbrio, permitindo-nos obter estruturas estáveis e bem otimizadas.

Para a simulação de STM, utilizamos a aproximação de Tersoff-Hamann [38], que relaciona a densidade local de estados (LDOS) no nível de Fermi à corrente aplicada, definimos um intervalo de energia para a LDOS de 1.0 eV a 1.2 eV, próximo ao experimental. A partir da LDOS calculada, foi possível gerar um mapa de distribuição de carga usando o programa *plstm* no modo de corrente constante com uma corrente de 10^{-5} e/bohr³.

6 Estudo da superfície vicinal Ag(977)

Neste capítulo, apresentaremos uma investigação experimental abrangente focada na superfície vicinal Ag(977), seguida por uma abordagem teórica baseada em simulações DFT, visando uma compreensão aprofundada dos resultados obtidos. Além disso, buscaremos esclarecer algumas questões que emergiram durante a condução desse estudo, são elas:

- Será que duas vicinais de tamanho de terraço idêntico, mas com orientações de degrau distintas, manifestam um padrão de relaxação semelhante?
- No contexto da estrutura eletrônica, qual fenômeno pode ser apontado como a justificativa para a frequente observação do fechamento da região onde os estados de *bulk* são proibidos (onde observamos a ocorrência do estado de Shockley), conforme amplamente reportado em pesquisas anteriores?

Compreendemos que essas questões não foram adequadamente abordadas na literatura existente e, ao explorá-las, buscamos não apenas aprofundar nossa compreensão da superfície Ag(977), mas também desempenhar um papel ativo na ampliação do conhecimento sobre propriedades das superfícies vicinais.

6.1 Seção Experimental

6.1.1 Propriedades Estruturais

Uma superfície Ag(977) ideal é composta por terraços (111) que possuem 8 linhas de átomos cada, com degraus paralelos de altura monoatômica ao longo da direção $[01\bar{1}]$. A largura destes terraços é, idealmente, de 19.3 Å, e a distância vertical entre dois átomos subjacentes no interior do material é de 0.3061 Å. Os espelhos dos degraus estão orientados na direção $[100]$, sendo, portanto, uma vicinal do tipo A.

Na Figura 23A podemos observar o espectro XPS de baixa resolução da superfície do cristal. Podemos identificar com bastante clareza todos os picos característicos do elemento prata e a ausência de outros picos indica que a superfície da amostra se apresenta limpa e cristalina. Isso fica ainda mais evidente ao observarmos o padrão LEED na Figura 23B em que os pontos estão nítidos e bem definidos. A presença de *splits* no padrão LEED é algo esperado para as superfícies vicinais [50, 51], pois indica a superposição de duas periodicidades, a periodicidade da célula unitária (1×1) da superfície (111) da prata e a periodicidade emergente da disposição regular de degraus. Com relação à essa última,

quanto maior o tamanho do terraço no espaço real, menor o *split* desses pontos no padrão LEED.

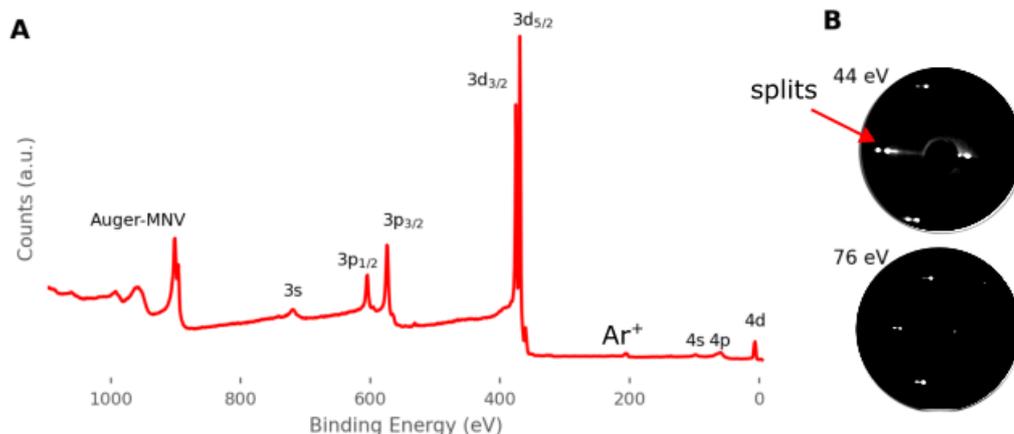


Figura 23 – A - Espectro XPS de baixa resolução da superfície do cristal de Ag(977), obtido utilizando radiação $K\alpha$ do anodo de Mg. Pelo espectro podemos notar que a superfície está livre de impurezas, mostrando apenas o sinal referente ao elemento prata. B - Padrão LEED da superfície do cristal de Ag(977) para diferentes energias.

Na Figura 24A, apresentamos a topografia da superfície Ag(977), obtida através de experimentos de STM realizados em temperatura ambiente. Esta figura revela que a superfície é formada por degraus regulares com intervalos uniformes. Para investigar as dimensões espaciais desses objetos, perfis de linhas obtidos através de STM ao longo da direção dos degraus foram registrados e analisados em termos das distribuições de largura dos terraços e altura dos degraus, um exemplo destes perfis pode ser visto na figura 25. Estas distribuições podem ser observadas nas Figuras 24B e C, reespectivamente. A média da largura dos terraços e da altura dos degraus (denominadas μ_T e μ_S , respectivamente, com um desvio padrão σ) foram calculadas através das distribuições normais dos degraus ao longo da direção $[11\bar{2}]$, que corresponde à direção $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ da superfície Ag(111). Os valores obtidos foram $\mu_T = 17.46 \text{ \AA}$ e $\mu_S = 2.24 \text{ \AA}$, respectivamente, os quais estão muito próximos das dimensões ideais de largura de terraço (19.3 \AA) e altura de degrau (2.4 \AA) da superfície ideal Ag(977).

Para nossa análise LEED, utilizamos um modelo *slab* (Figura 26) com 56 átomos, 9 *phaseshifts* e o feixe primário com energia variando de 30 a 260 eV. O tamanho desse *slab* foi escolhido após vários testes de convergência nos quais o número de átomos foi aumentado para até 64. Cada átomo foi rotulado conforme a Figura 26. Na comparação teoria-experimento, a coordenada vertical (z) dos 18 átomos ao redor do degrau foi otimizada. Assim como as coordenadas paralelas à superfície do átomo do degrau e de seus vizinhos mais próximos: as coordenadas x dos átomos 1 (SC), 2 (ITC), 8 (CC) e 9 (BNN) (ou seja: x_1 , x_2 , x_8 e x_9), a temperatura de Debye da superfície e o ângulo de

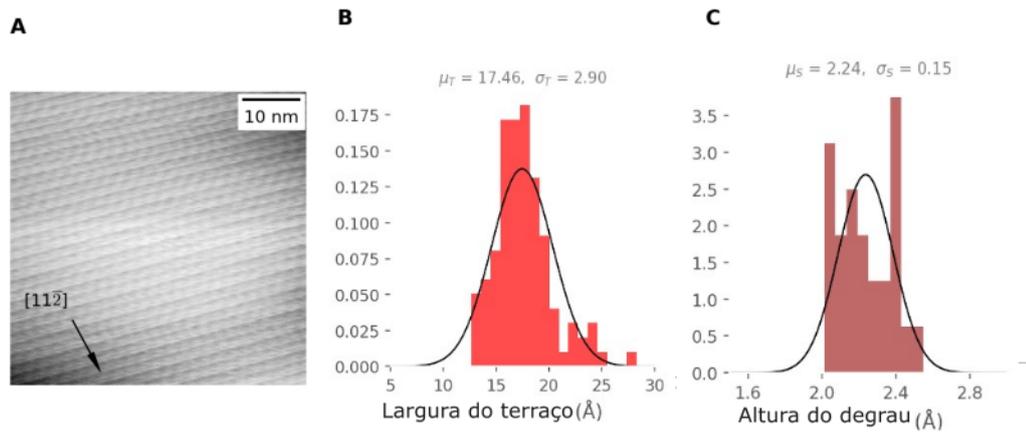


Figura 24 – A - Imagem STM com resolução 50 nm x 50 nm da superfície do cristal de Ag(977). É possível observar uma disposição homogênea de degraus na direção [112] indicada por uma seta. B - Distribuição dos terraços em um perfil de linha traçado na direção 112. C - Distribuição da altura dos degraus em um perfil de linha traçado na direção [112].

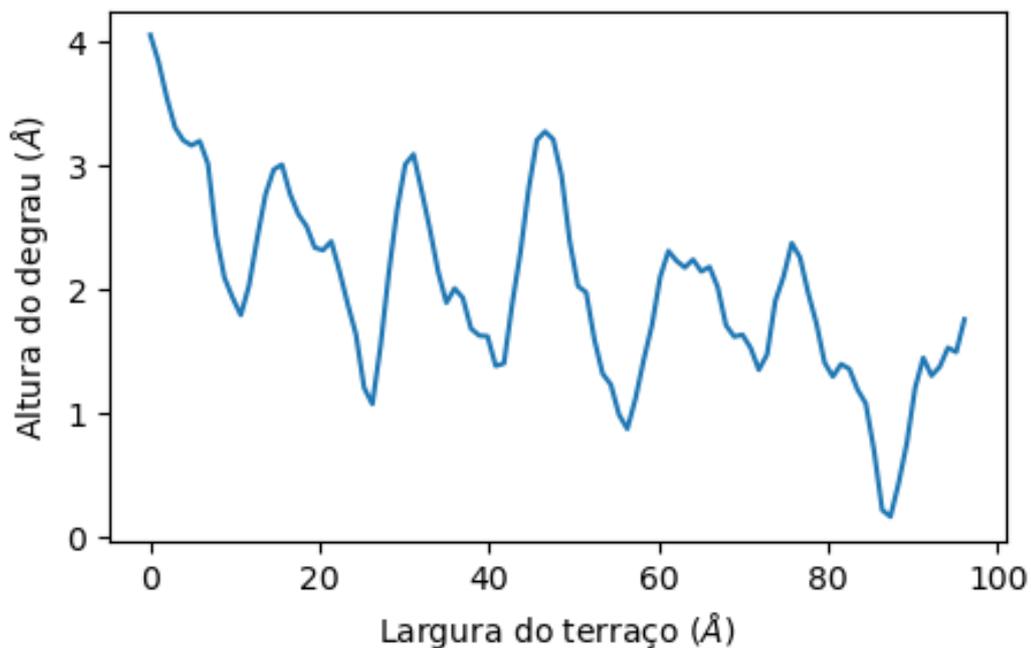


Figura 25 – Perfil STM extraído do cristal Ag(977)

incidência também foram variados durante a busca de otimização, a fim de obter a melhor comparação teoria-experimento. Relaxamentos ao longo da direção y são proibidos por simetria.

A melhor concordância com as simulações foi alcançada com um fator R de Pendry $R_P = 0.3$, uma temperatura de Debye da superfície (θ_D^S) de 160 K, uma temperatura de Debye do volume (θ_D^B) de 225 K e um ângulo de incidência de 0.5 graus. A boa

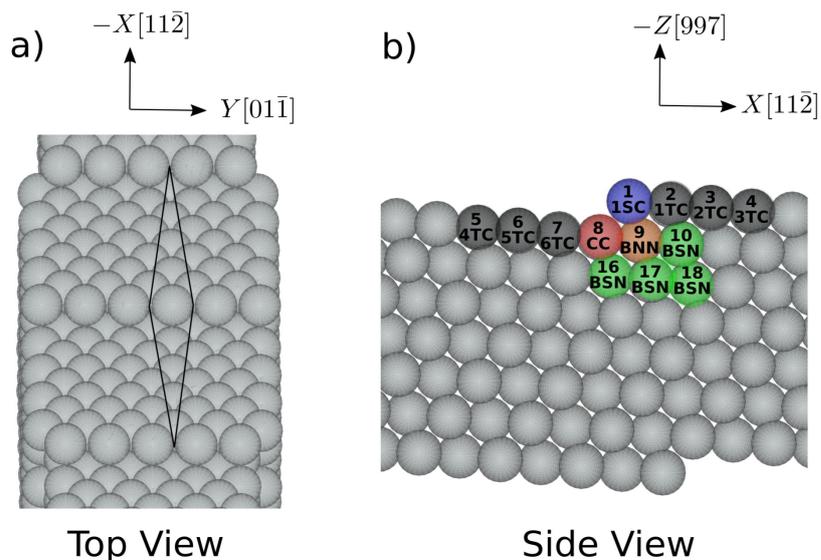


Figura 26 – a) Representação esquemática da superfície de Ag(977) e b) a rotulação dos átomos utilizada nos cálculos. O losango indica a célula unitária vicinal, os átomos preenchidos em azul são do tipo cadeia de degraus, os preenchidos em preto são átomos da cadeia de terraço, os preenchidos em vermelho são átomos da cadeia de canto, os preenchidos em laranja são átomos vizinhos mais próximos do *bulk* e os preenchidos em verde são do tipo vizinhos de degraus do *bulk*.

correspondência entre as curvas experimentais e teóricas de Intensidade-Voltagem (LEED-IV) pode ser observada na Figura 27

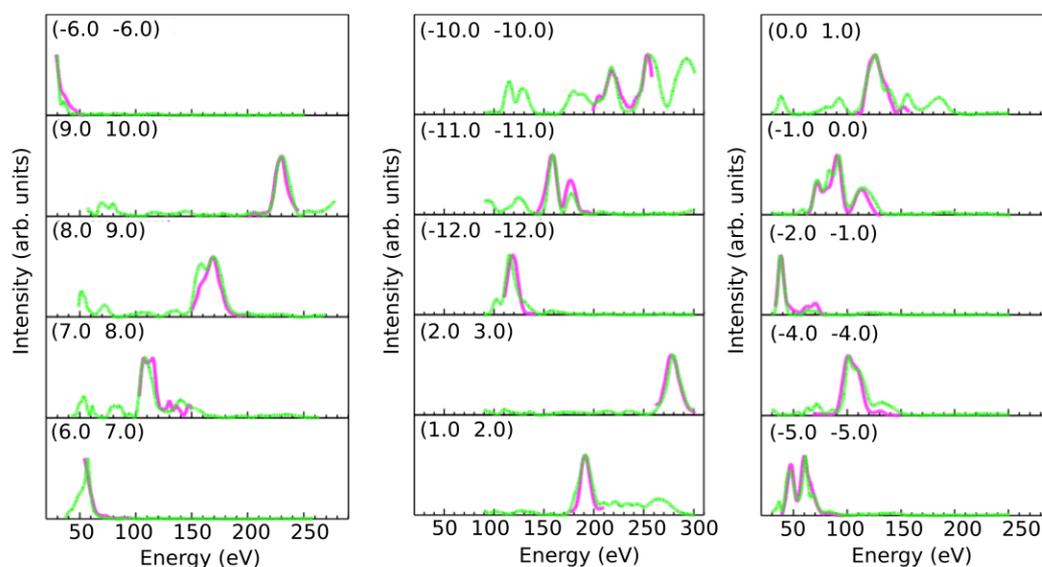


Figura 27 – Comparação entre as curvas LEED-IV experimentais e calculadas (Exp. = roxo, Theo. = verde). Os índices entre parênteses indicam os índices do ponto de difração (no espaço recíproco).

Tabela 2 – Deslocamentos atômicos obtidos a partir da análise LEED. Os sinais (+,-) indicam a direção do deslocamento do átomo. SC: *step chain* ou átomo da cadeia dos degraus; nTC: *terrace chain* ou átomo da cadeia dos terraços (n=1, 2, 3,...); CC: *corner chain* ou átomo da cadeia do canto; BNN: *bulk nearest neighbor* ou vizinhos mais próximos no volume; BSN: *bulk step neighbor* ou vizinhos de volume da cadeia do degrau.

Atom n ^o	Δx_{LEED} (Å)	Δz_{LEED} (Å)
1 (SC)	-0.10	+0.125
2 (1TC)	-0.01	-0.08
3 (2TC)	-	-0.02
4 (3TC)	-	+0.01
5	-	0
6	-	0
7	-	0
8 (CC)	-0.14	-0.09
9 (BNN)	-0.02	+0.11
10	-	+0.02
11	-	0
14	-	0
15	-	0
16	0	-0.02
17	0	+0.04
18	0	+0.01

Os deslocamentos atômicos ao longo das direções x e z , obtidos através da análise de LEED, estão apresentados na Tabela 2. A Tabela 3 apresenta as mudanças nas distâncias entre camadas (relaxações) para todos os átomos permitidos a relaxar nos cálculos de LEED. A partir dessa tabela, duas características principais das relaxações que ocorrem na superfície Ag(977) podem ser claramente identificadas: o caráter oscilatório das relaxações e os grandes valores das relaxações nas distâncias entre camadas envolvendo o átomo de degrau (SC) e seus vizinhos mais próximos. Essas mudanças percentuais em relação às distâncias entre camadas no interior do material são: $\Delta d_{SC-1TC} = -14.7\%$, $\Delta d_{1TC-2TC} = -32.7\%$, $\Delta d_{CC-BNN} = +65.3\%$ e $\Delta d_{BNN-BSN} = -29.4\%$. Diferentemente de superfícies com índices de Miller baixos, as superfícies vicinais não possuem simetria ao longo da direção x . Portanto, os átomos podem exibir deslocamentos laterais. Como pode ser observado, o deslocamento lateral mais significativo ocorreu no átomo CC.

Tem sido observado tanto experimentalmente quanto teoricamente que há uma tendência nas relaxações que ocorrem em superfícies vicinais de metais de transição, especialmente para vicinais da superfície (111): o átomo da cadeia de degraus (SC) relaxa em direção ao volume, e o átomo de canto (CC) relaxa em direção à superfície, com a relaxação se estendendo profundamente no volume [28,29]. Esse comportamento também é

Tabela 3 – Alterações na distância entre camadas (relaxamento) obtidas na análise LEED. Os sinais (+,-) indicam expansão e contração do espaçamento intercamadas em relação às posições do volume, respectivamente. Os parâmetros truncados no volume são $d_B = 0.306 \text{ \AA}$ para distâncias entre camadas (ao longo do eixo z) e $x_B = 2.484 \text{ \AA}$ para distâncias no plano (ao longo do eixo x).

Distância entre camadas	Relaxamento		No plano			Deslocamento Lateral	
	Δd_{ij} (Å)	Δd_{ij} (% d_B)	x_{12}	x_{23}	x_{45}	Δx_{ij} (Å)	Δx_{ij} (% x_B)
d_{SC-1TC} (d_{12})	-0.045	-14.7	x_{12}			+0.09	+3.7
$d_{1TC-2TC}$ (d_{23})	-0.10	-32.7	x_{23}				
$d_{2TC-3TC}$ (d_{34})	+0.03	+9.8	x_{34}				
$d_{3TC-4TC}$ (d_{45})	-0.01	-3.3	x_{45}				
d_{CC-BNN} (d_{89})	+0.20	+65.3			x_{89}	+0.12	+5.0
$d_{BNN-BSN}$ (d_{9-10})	-0.0	-29.4					
d_{10-11}	-	-					
d_{11-12}	-	-					

observado em simulações com Ni(977) a 0K [8]. Acredita-se que isso seja uma consequência da redistribuição de carga ao redor do degrau [27], o que modifica os campos de força na região e resulta em uma relaxação local dos átomos ao redor do degrau. Nossos resultados confirmam essa tendência, uma vez que os átomos 1 (SC), 2 (1TC), 8 (CC) e 9 (BNN) apresentam os maiores deslocamentos verticais (Tabela 2), e a relaxação penetra até a 18° camada.

6.1.2 Propriedades Eletrônicas

Para explorar as características eletrônicas da superfície vicinal (977), foram conduzidas medições de ARPES com a direção [111] do cristal alinhada ao eixo do analisador. Essas medições foram realizadas em proximidade ao ponto Γ' da primeira Zona de Brillouin. Na Figura 28 é apresentada uma projeção tridimensional da superfície de Fermi para 3 diferentes equipotenciais de energia onde é possível identificar um parabolóide elíptico. A linha tracejada amarela indica a direção perpendicular aos degraus, enquanto a linha tracejada verde indica a direção paralela à propagação dos degraus. Em adição, também são mostrados cortes da superfície de Fermi nessas duas direções específicas. Observa-se claramente uma dispersão parabólica em ambas as direções, característica de um gás de elétrons bidimensional confinado nas camadas superficiais. Tal descoberta é consistente com observações realizadas em superfícies de metais nobres (111) [52, 53].

Através da análise das curvas de distribuição de momento (MDC), conseguimos determinar diversos parâmetros significativos para cada direção nos dados de ARPES da amostra Ag(977). Esses parâmetros incluem as massas efetivas m^* (expressas em relação à massa do elétron m_e), as energias de ligação (E_b) desses estados em relação ao nível de Fermi, e o momento de Fermi paralelo (k_F).

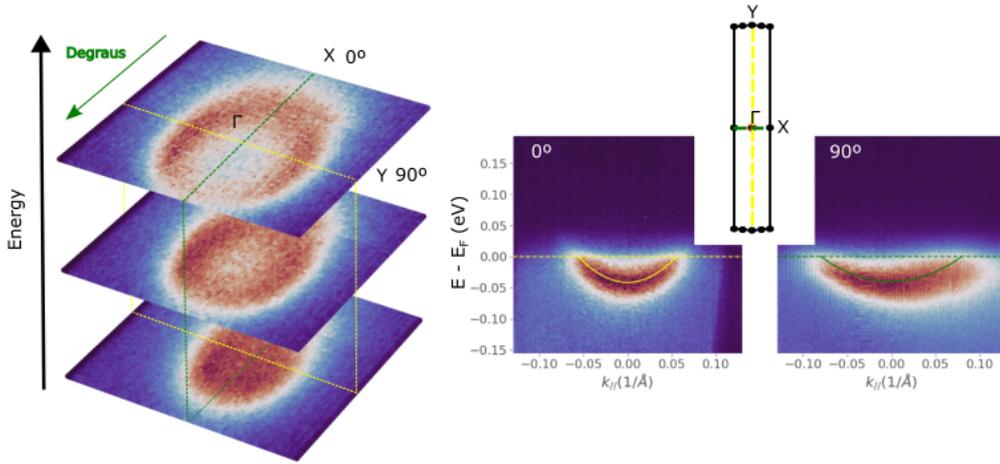


Figura 28 – Esquerda - Visão tridimensional da projeção da Superfície de Fermi em 3 equipotenciais de energia: -0.3 eV, -0.15 eV e 0 eV, considerando nível de Fermi (0 eV) da vicinal Ag(977). Centro - Um corte na direção perpendicular à propagação dos degraus, indicado por uma linha pontilhada amarela na Figura a esquerda. Direita - Um corte na direção paralela aos degraus, indicado por uma linha verde na figura a esquerda.

Os resultados obtidos foram documentados na Tabela 4. Adicionalmente, estimamos uma densidade de carga de $n_{2D} = 4,4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ utilizando a relação $n_{2D} = S_{FS}/2\pi^2$, na qual S_{FS} denota a área da superfície de Fermi elíptica observada no ARPES.

Para a direção perpendicular a propagação dos degraus (linha amarela), aplicamos um modelo de elétron livre para ajustar a dispersão eletrônica. Já para a direção paralela (linha verde), identificamos os estados eletrônicos correspondentes por meio do modelo unidimensional de Kronig-Penney (KP), fazendo uso dos parâmetros listados na Tabela 4.

Com base nesse modelo simplificado, derivamos uma estimativa para $U_s a_s$ de $(0.42 \pm 0.05) \text{ eV} \cdot \text{\AA}$, um valor notavelmente menor em comparação com a barreira de potencial observada por Murgaza et al. [31] para o caso de Au(788), que é de $U_s a_s = 20 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$. Nesse estudo, os estados eletrônicos estavam parcialmente confinados na direção $[11\bar{2}]$. Nossa estimativa é ligeiramente inferior ao valor obtido no estudo com cristais de Ag(111) curvados, onde $U_s a_s = 0.6 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$ para o caso de “closed-package” [54]. Com base no valor da barreira de potencial, também estimamos o coeficiente de transmissão $T = 0.99 \pm 0.05$.

Podemos observar na Tabela 4 que as discrepâncias nas massas efetivas e nos momentos de Fermi indicam a presença de anisotropia eletrônica devido à disposição dos degraus. Isso é uma evidência direta da natureza de Bloch dos novos estados que aparecem devido a inserção da periodicidade dos degraus, resultando em uma superestrutura [26]

A manutenção da forma parabólica e o deslocamento da parte inferior da banda para cada direção, quando comparados com a parte inferior da banda do estado superficial isotrópico do Ag(111), de 56 meV a 100 K [55], são consistentes com o que é esperado para

Tabela 4 – Parâmetros ajustados a partir dos dados de ARPES para cada direção da amostra Ag(977). Aqui, m_{eff} representa a massa efetiva em unidades de m^*/m_e , E_b é a energia da banda inferior em meV, e k_F é o momento de Fermi em unidades de Å^{-1}

Parâmetro	$0^\circ(\bar{\Gamma} - \bar{X})$	$90^\circ(\bar{\Gamma} - \bar{Y})$
m_{eff}	0.82 ± 0.16	0.53 ± 0.03
E_b	38.0 ± 3.0	42.0 ± 2.0
k_F	0.058 ± 0.005	0.048 ± 0.002

estados superfícies que hibridizam com estados do volume [31, 56, 57]. Em outras palavras, os dados de ARPES indicam que os estados eletrônicos da vicinal Ag(977) são (mesmo que fracamente) influenciados pelos degraus monoatômicos e, possivelmente, hibridizados com estados do *bulk*. Uma outra explicação plausível para a excentricidade observada no espectro ARPES na direção de propagação dos degraus pode ser atribuída aos efeitos relacionados à geometria do experimento, como desalinhamentos entre o plano da superfície vicinal e o analisador nessa direção. Esses desalinhamentos podem influenciar os elementos de matriz, resultando em distorções perceptíveis nos dados espectrais.

6.2 Seção Teórica

Para uma compreensão mais aprofundada dos resultados experimentais, realizamos simulações DFT. Nesse contexto, surgiram diversas questões relevantes sobre a natureza das superfícies vicinais. Um exemplo notável é a investigação sobre se duas configurações vicinais distintas, de Tipo A e Tipo B, mas com dimensões de terraço idênticas, exibiriam padrões de relaxação similares. Dentro desse escopo de pesquisa, também nos intrigou a necessidade de compreender melhor o preenchimento da região proibida para estados de bulk e onde se localiza o estado de Shockley. Com esse propósito, optamos por realizar cálculos DFT utilizando, além da Ag(977), mais duas estruturas vicinais, Ag(688) e Ag(533), além da superfície plana (111), estabelecendo assim um contexto comparativo abrangente. Na Figura 29, é possível observar um corte do slab das superfícies simuladas, mostrando o tamanho do terraço e a orientação dos degraus. Informações mais detalhadas sobre essas superfícies, como ângulo vicinal e número de átomos utilizados estão disponíveis na Tabela 5.

Tabela 5 – Informações sobre os slabs utilizados nos cálculos DFT

superfície	ângulo vicinal	# átomos no slab	# átomos no terraço
(533)	14.42	68	4
(977)	7.01	128	8
(688)	7.01	56	8
(111)	-	21	-

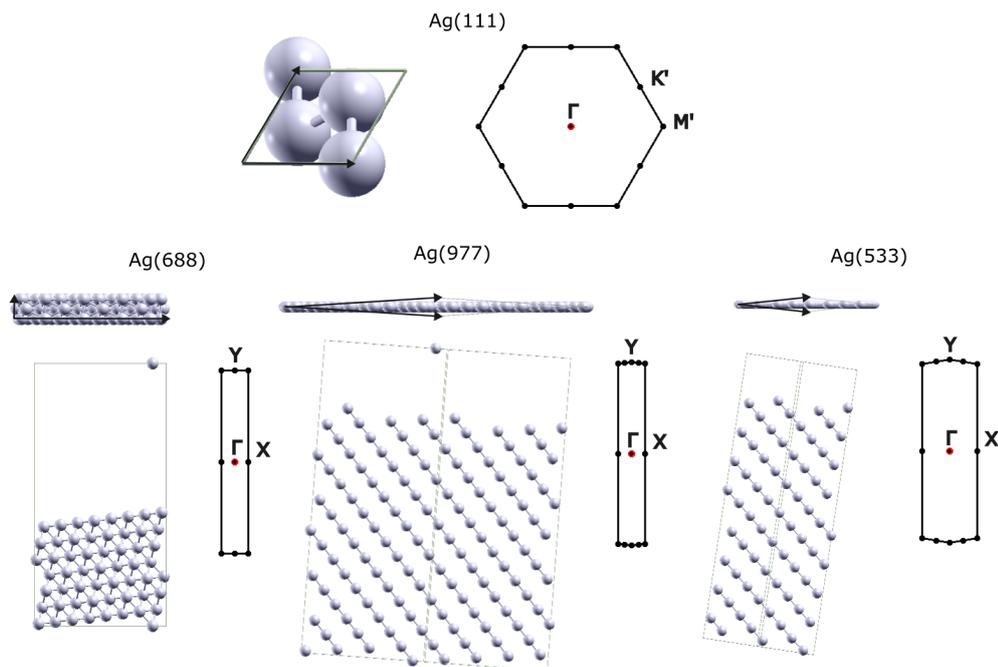


Figura 29 – Representação das superfícies vicinais de prata (977), (533), e (688) e a superfície (111) plana com suas respectivas SBZ.

Na Figura 30-A, apresentamos uma comparação entre os padrões de relaxação das camadas na superfície vicinal Ag(977), obtidos por duas abordagens distintas: a simulação DFT (em azul) e a análise LEED (em vermelho). Observa-se que o perfil de relaxação delineado pela simulação DFT segue a mesma tendência discutida anteriormente, porém com oscilações menos abruptas do que as evidenciadas pelo padrão da análise LEED, particularmente nas camadas 1 e 2.

Na Figura 30-B, realizamos uma comparação entre as três superfícies vicinais distintas: Ag(977), Ag(688) e Ag(533). Embora as duas primeiras compartilhem a mesma quantidade de átomos no terraço, especificamente 8 átomos, há uma distinção fundamental entre elas. A Ag(977) é classificada como uma vicinal do Tipo A, enquanto a Ag(688) é uma vicinal do Tipo B. É evidente que a profundidade das oscilações apresenta divergências notáveis entre essas superfícies.

No caso da Ag(977), as oscilações penetram significativamente mais no bulk em comparação com a Ag(688). Além disso, ao considerarmos a Ag(533), observamos uma atenuação ainda maior na penetração das oscilações. Isso destaca que não apenas o tamanho do terraço, ou seja, a quantidade de átomos expostos no corte, influencia a profundidade das oscilações, mas também o grau de coordenação dos átomos de superfície. Essa coordenação é fundamental, pois constitui a principal diferença entre uma superfície vicinal do Tipo A e do Tipo B, conforme vimos anteriormente.

O fato de esse comportamento oscilatório estar alinhado com as previsões experi-

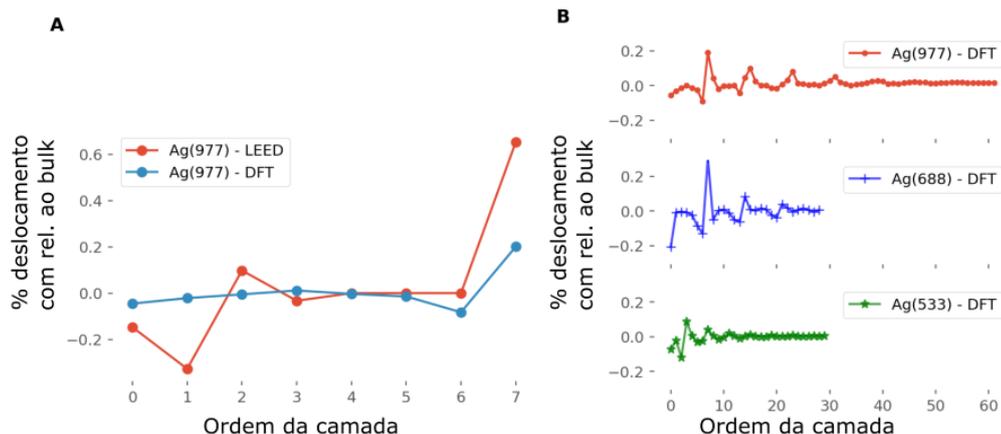


Figura 30 – A - Comparação do padrão de relaxação obtido através da determinação estrutural pelas curvas LEED-IV e a determinação estrutural obtida a partir de um cálculo de relaxação utilizando DFT para a superfície da Ag(977). É possível perceber que a simulação DFT segue a mesma tendência do cálculo LEED, tendência esta que é bastante conhecida na literatura. B - Aqui podemos ver uma comparação entre simulações DFT com 3 superfícies vicinais distintas de prata, (977), (688) e (533).

mentais reforça a ideia de que o perfil de relaxação constitui uma métrica coerente para avaliar a convergência das estruturas. Essa avaliação foi crucial para modelar as estruturas de modo preciso, em consonância com os dados experimentais.

Realizamos uma análise de distribuição de carga de Mulliken, visando quantificar a transferência de carga por tipo de átomo nas superfícies (977) e (533), em comparação com a superfície (111) plana de referência. Os resultados dessa análise são ilustrados na Figura 31. Podemos observar que os átomos localizados no centro do terraço da superfície (977) encontram-se alinhados com o valor de referência da superfície plana. Consequentemente, essa região exibe uma influência sutil do degrau, sugerindo uma redistribuição de carga similar à da superfície plana. Em contrapartida, essa tendência não é evidenciada na superfície (533), o que aponta para um cenário em que esse tipo de vicinal é notavelmente sensível às variações do potencial do degrau. Em ambos os casos, identificamos que os átomos em proximidade ao degrau, incluindo o próprio átomo do degrau, são suscetíveis às maiores flutuações de carga, uma vez que são regiões com as maiores variações de coordenação atômica.

Na Figura 32, é apresentada a estrutura eletrônica das superfícies vicinais (977) e (533), em comparação com a superfície plana (111), no caso das superfícies vicinais, estamos representando um corte na direção perpendicular aos degraus, na direção $\Gamma' - Y$, direção essa que representa um ambiente estrutural similar ao da direção $\Gamma' - M'$ da superfície plana. Uma observação inicial revela um notável deslocamento na estrutura das

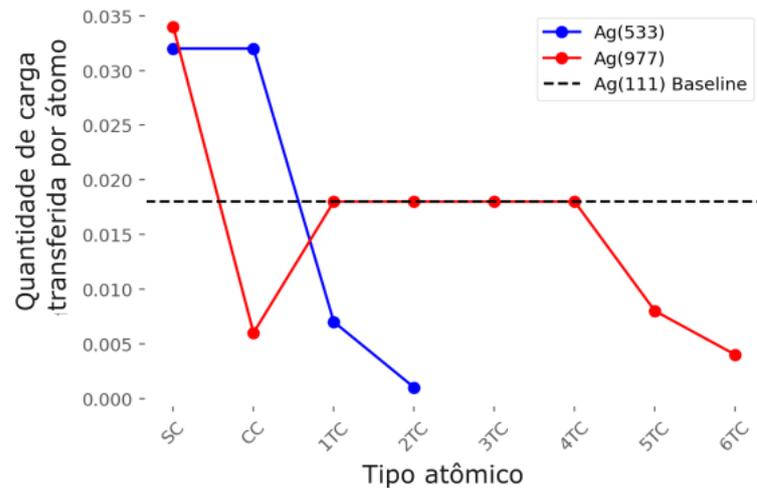


Figura 31 – Quantidade de carga transferida por átomo na superfície de duas viciniais: Ag(533) e Ag(977) em comparação com o *baseline* da Ag(111). Podemos notar que os átomos do meio do terraço da Ag(977) transferem a mesma quantidade de carga que o *baseline*, o que indica que a influência do step é ínfima nesses átomos, diferentemente do caso da Ag(533).

bandas em termos de energia. Enquanto o fundo da estrutura na superfície plana situa-se em $-7,80$ eV, na Ag(977) está em $-7,38$ eV, e na Ag(533) está em $-6,67$ eV. Outra diferença significativa é o preenchimento da região onde os estados de *bulk* são proibidos, resultando na substituição do estado de Shockley (SS) por ressonâncias (RS). Se dermos um zoom nessas regiões e projetarmos a contribuição dos átomos de superfície e *bulk* veremos que essas ressonâncias são hibridizações dos estados oriundos dos átomos de superfície e dos átomos de *bulk*, como é possível observar para o caso da Ag(977) na figura 33.

Podemos compreender, analisando essas figuras, que a ocupação dessa região decorre do surgimento de contribuições eletrônicas, resultado do aumento de átomos não equivalentes na superfície como um todo e de sua redistribuição de carga. Este fenômeno é uma consequência direta da redução de simetria do sistema e é frequentemente associado a transição entre as modulações do tipo 1D para 2D [58]. Neste contexto, tanto a Ag(977) quanto a Ag(533) simuladas se apresentaram no segundo caso, ou seja, modulação pela superestrutura.

Na figura 34 observamos a estrutura de bandas pras superfícies Ag(977) e Ag(533) em uma região próximo de Γ' em uma janela de momentum igual a 0.2 \AA^{-1} , aqui uma projeção somente para os átomos da superfície. Enquanto as bandas parabólicas estão bem evidentes na direção perpendicular ao degrau, $\Gamma' - Y$, observamos efeitos de *folding* de bandas na direção paralela ao degrau, $\Gamma' - X$.

Na Ag(533), conseguimos ainda distinguir algumas bandas, pois o efeito de dobramento é menos pronunciado. Isso ocorre porque o comprimento da célula unitária nessa

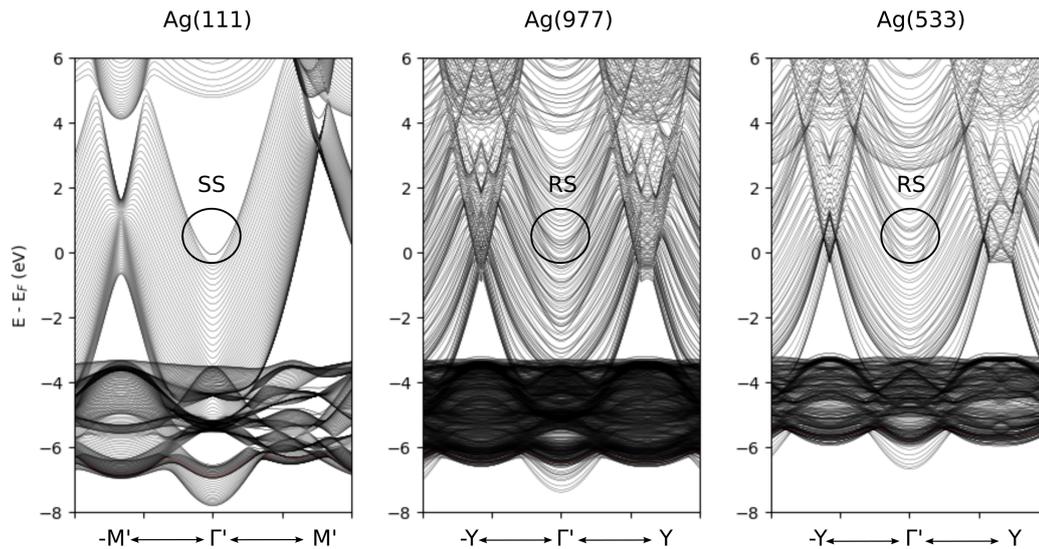


Figura 32 – Esquerda - Estrutura de bandas da Ag(111) em que é possível identificar a região onde estados de bulk são proibidos (*gap* $\Gamma - L$), discutido anteriormente na Figura 13. Meio e Direita - Estruturas de banda referentes a Ag(977) e Ag(533). Podemos verificar o efeito de preenchimento do *gap* para as duas vicinias. Transformando o estado de superfície (SS) em ressonâncias (RS)

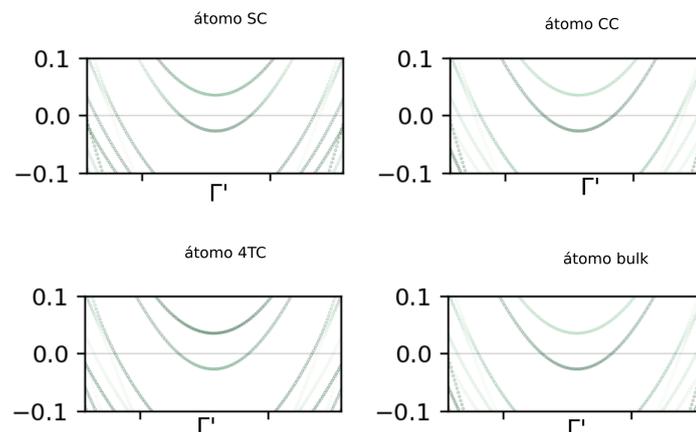


Figura 33 – Estrutura de bandas projetada por átomo na direção $\Gamma' - Y$ para a superfície Ag(977)

direção não difere muito da célula na direção oposta. Por outro lado, para a Ag(977), o efeito de dobramento das bandas é consideravelmente mais acentuado, tornando impossível a comparação direta entre as bandas nessas duas direções.

Ao examinarmos a Ag(533) mais detalhadamente, notamos uma banda parabólica cortada ao meio, próxima ao nível de Fermi. Isso ocorre devido aos limites da Zona de Brillouin calculada nessa direção. Se duplicarmos essa estrutura nessa direção específica, conseguiremos reproduzir o efeito de deslocamento da banda, expresso por $2\pi/d$, onde d é o tamanho do terraço, similar ao que é observado na Figura 13C.

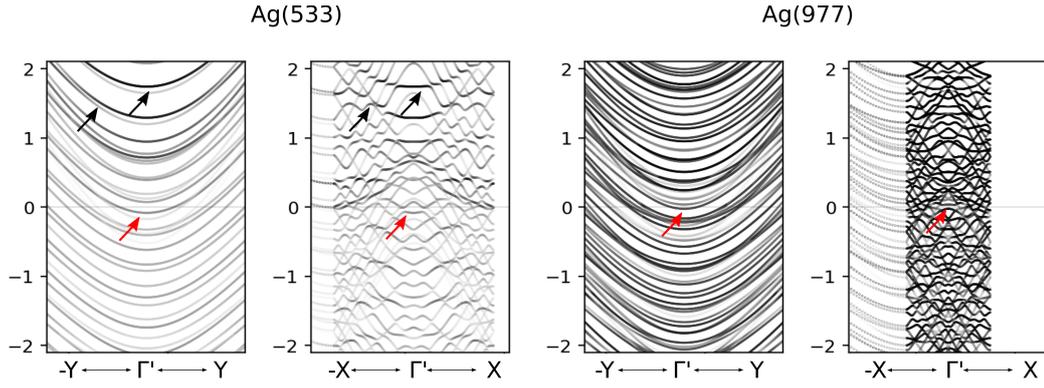


Figura 34 – Projeção de estados eletrônicos somente de átomos de superfície para as duas direções das vicinas Ag(533) e Ag(977). na direção $\Gamma' - X$ é possível observar um efeito de folding para ambas as superfícies, sendo este ainda mais pronunciado para a Ag(977)

6.3 Conclusões e Perspectivas

Neste estudo, empenhamo-nos em realizar uma caracterização minuciosa da superfície vicinal Ag(977). Ao explorar suas propriedades, identificamos um padrão de relaxamento que adere aos parâmetros esperados para uma vicinal do tipo A. Destaca-se que esta superfície apresenta uma distribuição de carga notavelmente uniforme ao longo do terraço, resultando em um ambiente químico semelhante ao observado na Ag(111). Este achado é particularmente intrigante, fornecendo uma base sólida para investigar os efeitos de confinamento em contextos que envolvam a fabricação de nanoestruturas 1D ou quase 1D.

Adicionalmente, observamos a existência de um gás bidimensional de elétrons que gera uma dispersão eletrônica próxima ao ponto Γ' , semelhante àquela de superfícies (111) de metais nobres, porém com uma anisotropia induzida pelo pequeno potencial do degrau. Desse modo, determinamos uma massa efetiva de $0,82 m^*/m_e$ para a direção paralela a da propagação dos degraus e $0,53 m^*/m_e$ para a direção perpendicular a propagação dos degraus.

Uma perspectiva empolgante emerge ao considerar a aplicação dessa superfície na investigação do confinamento de nanofitas de bismuto. É sabido que uma sub-monocamada de Bi (aproximadamente um terço de monocamada) crescida sobre a superfície (111) de cristais de cobre, prata e ouro induz uma reconstrução do tipo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ e o surgimento de uma estrutura de banda com acoplamento spin-órbita (SOC) gigante próximo ao ponto Γ' [59–61] para Bi/Ag(111) e Bi/Cu(111), conforme observado em experimentos ARPES.

Este fenômeno pode contribuir para o desenvolvimento de novos dispositivos spintrônicos, como, por exemplo, o transistor de spin por efeito de campo que depende da precessão do spin de um elétron que se propaga devido ao desdobramento induzido pelo SOC.

Este efeito, por sua vez, pode ser controlado por meio de tensão de *gate* [62, 63]. Campos elétricos externos são, em geral, fracos para induzir uma diferença de fase significativa nestes elétrons, já campos elétricos internos são muito mais fortes, mas em materiais semicondutores, ainda são menores do que os observados em superfícies metálicas. Desta forma, utilizar substratos metálicos não magnéticos pode ser interessante para esse tipo de aplicação.

Durante nossa investigação, surgiram questões desafiadoras, e reconhecemos as simulações DFT como um método robusto para enfrentá-las. A estrutura eletrônica em vicinais, calculada utilizando DFT e com a geometria otimizada, destaca-se como inédita na literatura científica e estamos confiantes de, utilizando essa metodologia, conseguimos esclarecer de maneira satisfatória as questões levantadas. Notavelmente, observamos que duas vicinais com o mesmo número de átomos na superfície, porém do tipo A e B, exibem perfis de relaxamento distintos. A vicinal do tipo A, devido à sua maior coordenação do átomo central, apresenta uma amplitude de oscilação menor em seu padrão de relaxamento em comparação com a vicinal do tipo B.

Além disso, nossa análise confirmou que a substituição do estado de Shockley e o consequente preenchimento da região proibida a estados de *bulk* (no caso da superfície plana) ocorrem devido ao surgimento de contribuições eletrônicas devido ao aumento de átomos não equivalentes na superfície como um todo. Esses novos estados hibridizam-se com estados de *bulk*, e isso ocorre para ambas as direções das vicinais.

Em resumo, este estudo não apenas proporcionou *insights* valiosos sobre as propriedades da superfície vicinal Ag(977), mas também demonstrou a utilidade das simulações DFT para abordar questões complexas e relevantes em relação a materiais e superfícies.

7 Estudo da segregação de S em superfícies (111) de cobre

Neste capítulo, conduziremos uma análise detalhada das propriedades eletrônicas e estruturais da reconstrução $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ\text{-S}$. Esta investigação foi instigada por um estudo anterior [20], que nos conduziu à descoberta dessa mesma reconstrução na superfície do cristal de $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ em sua fase desordenada (1×1) .

A estrutura deste capítulo iniciará com uma abordagem experimental abrangente, empregando diversas técnicas. Em seguida, examinaremos dois modelos potenciais por meio de simulações DFT, comparando-os com base na energia de formação e na natureza de suas ligações atômicas, através da análise de carga. Por fim, identificaremos o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais obtidos.

7.1 Seção Experimental

7.1.1 Propriedades Estruturais

Cristais de cobre são reconhecidos por conter uma diversidade de espécies químicas que são inadvertidamente incorporadas ao volume do material. Um exemplo notável é o enxofre, conforme reportado por Theodore et al. em seu estudo sobre cristais de cobre [64]. Como resultado, durante o processo iterativo de *sputtering* e *annealing*, é natural observar a presença de enxofre nos espectros de XPS. Nossas observações experimentais corroboram essa expectativa, já que identificamos o sinal de enxofre nos espectros de XPS ao aquecer as amostras. Com o intuito de garantir a pureza da superfície, conduzimos diversos ciclos de *sputtering* para eliminar outras impurezas, como carbono e oxigênio. Ao adotar essa abordagem, estabelecemos de maneira eficaz um sistema controlado de segregação de enxofre na superfície (111) dos cristais de cobre.

Na Figura 35A e B, apresentamos espectros de XPS de baixa resolução para as superfícies de $\text{Cu}(111)$ e $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$, respectivamente. A linha cinza corresponde à fase (1×1) , onde os componentes de enxofre não puderam ser identificados. Diferenças notáveis entre os substratos tornam-se evidentes na região logo abaixo de 100 eV. No caso de $\text{Cu}(111)$, podemos identificar o pico Cu 3p a 77 eV. No entanto, para $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$, dois picos adicionais surgem nessa região, a 88 eV e 84 eV, correspondendo à orbital 4f do ouro.

Em contraste com a linha cinza, a linha vermelha representa a superfície com enxofre segregado. Na faixa de energia de ligação de 160 a 163 eV, o pico S 2p torna-se

claramente discernível. Espectros de alta resolução desse pico são exibidos em uma faixa de energia ampliada, possibilitando a distinção dos dois componentes 2p. Para tanto Cu(111) quanto Cu₃Au(111), o ajuste do pico S 2p envolveu o uso de uma função de Voigt com um acoplamento spin-órbita de 1.2 eV. A energia de ligação obtida para o pico S 2p_{3/2} foi medida em 161.3 eV. Este resultado está em estreita concordância com estudos anteriores (161.5 eV) que observaram a mesma reconstrução ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1° em Cu(111) [65].

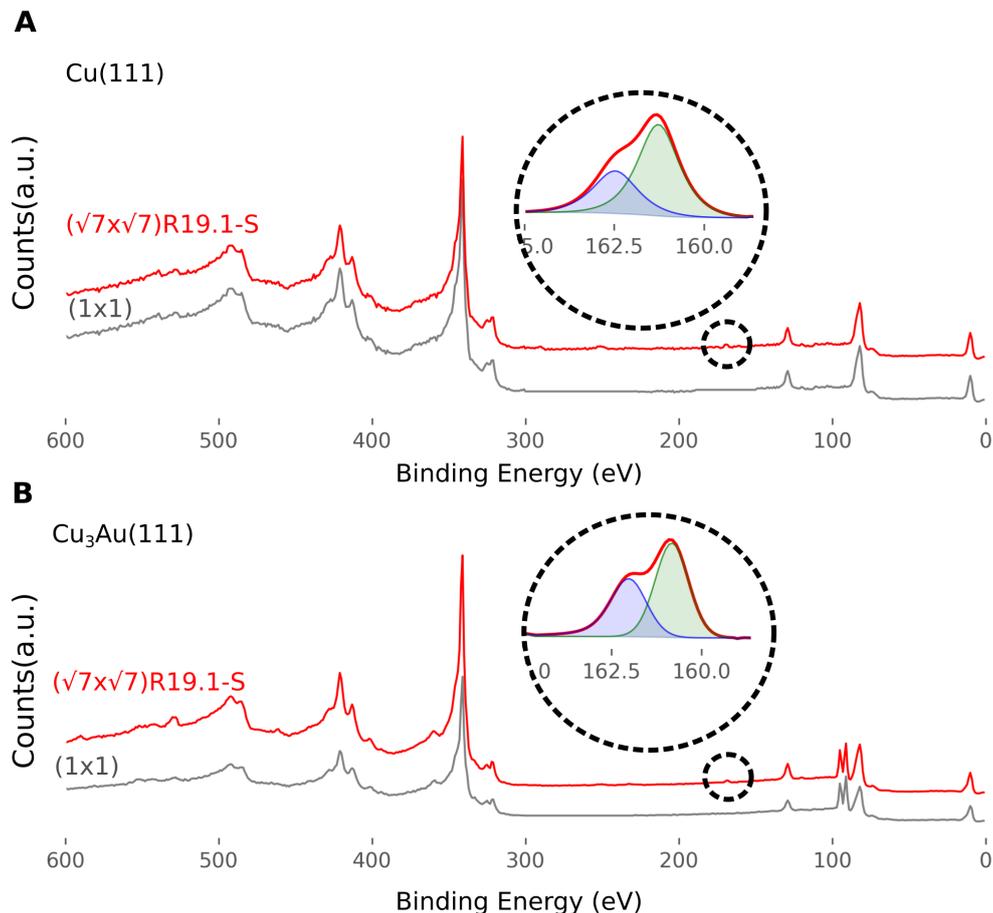


Figura 35 – A - Medidas de XPS para a superfície de Cu(111). B - Medidas de XPS para a superfície de Cu₃Au(111). Nos espectros, a linha vermelha indica a superfície com reconstrução induzida por enxofre, enquanto a linha cinza representa a superfície limpa na fase (1 × 1). A área ampliada destaca o pico 2p de enxofre.

Para investigar a formação da reconstrução de superfície em função da temperatura em Cu(111), conduzimos uma série de medições de XPS dentro de uma faixa de energia de ligação que abrange os picos Cu 3s e S 2p, cobrindo temperaturas de 30°C a 600°C. Na Figura 36A, um mapa de calor exibe as intensidades desses picos. É perceptível que a assinatura de S começa a surgir em torno de 200°C e atinge a saturação em 400°C, onde a razão S2p/Cu3s se estabiliza em aproximadamente 0.26. Essa tendência é vividamente ilustrada no gráfico apresentado na Figura 36B, que mostra a razão das áreas dos picos

em função da temperatura. O ponto de saturação é distintamente identificável.

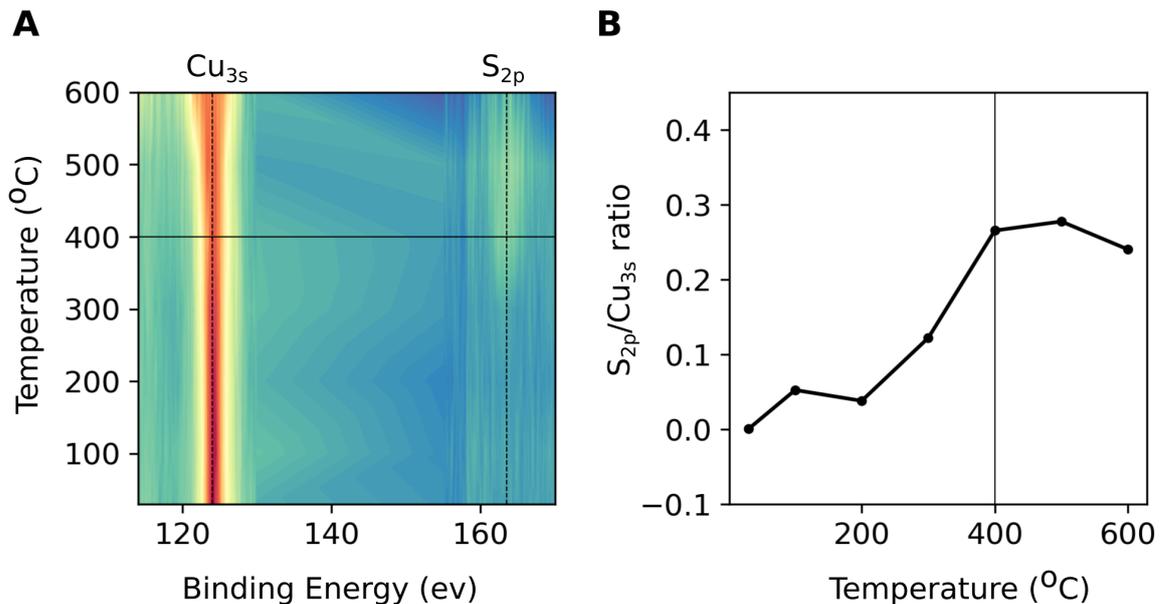


Figura 36 – Mapa de calor exibindo as assinaturas XPS de S 2p e Cu 3s em relação à temperatura de recozimento (A), juntamente com a variação na razão entre as áreas de pico de S 2p e Cu 3s em função da temperatura (B).

Na Figura 37A, apresentamos uma imagem de STM que representa a fase (1×1) de Cu(111). Na região ampliada acima, demarcada por setas pretas, delineamos a célula unitária (1×1) , enquanto as setas azuis indicam uma célula unitária $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$, rotacionada em 19.1 graus em relação à célula (1×1) . É crucial ressaltar que essa superfície não exhibe a presença de enxofre; é simplesmente a representação com resolução atômica da superfície de cobre. A mesma fase (1×1) é evidente nos padrões de Difração de Elétrons por Elétrons Rápidos (LEED) de Cu(111) na Figura 37C e Cu₃Au(111) na Figura 37D.

Em contraste, a Figura 37B retrata uma imagem de STM do Cu(111) com a reconstrução $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$, induzida pela segregação de enxofre. Na área ampliada acima, observamos a mesma célula $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ destacada na Figura 37A, alinhada perfeitamente com o padrão na imagem de STM. Essa reconstrução também é discernível nos padrões de LEED, conforme ilustrado nas Figuras 37E para Cu(111) e 37F para Cu₃Au(111). As modificações observadas nos padrões de LEED e STM fornecem evidências convincentes de um nível pronunciado de ordem de longo alcance dentro da reconstrução, presente na maioria das amostras. Além disso, também observamos a presença de regiões contendo outro tipo de reconstrução, chamada de *zig-zag* (que pode ser analisada com detalhes no apêndice B); no entanto, além de instável, sua presença na amostra era minoritária. Enquanto a reconstrução $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19.1-S é prevista para concentrações de enxofre na superfície de cerca de 0,43 monocamadas, a *zig-zag* ocorre para concentrações de 0,35 monocamadas [66].

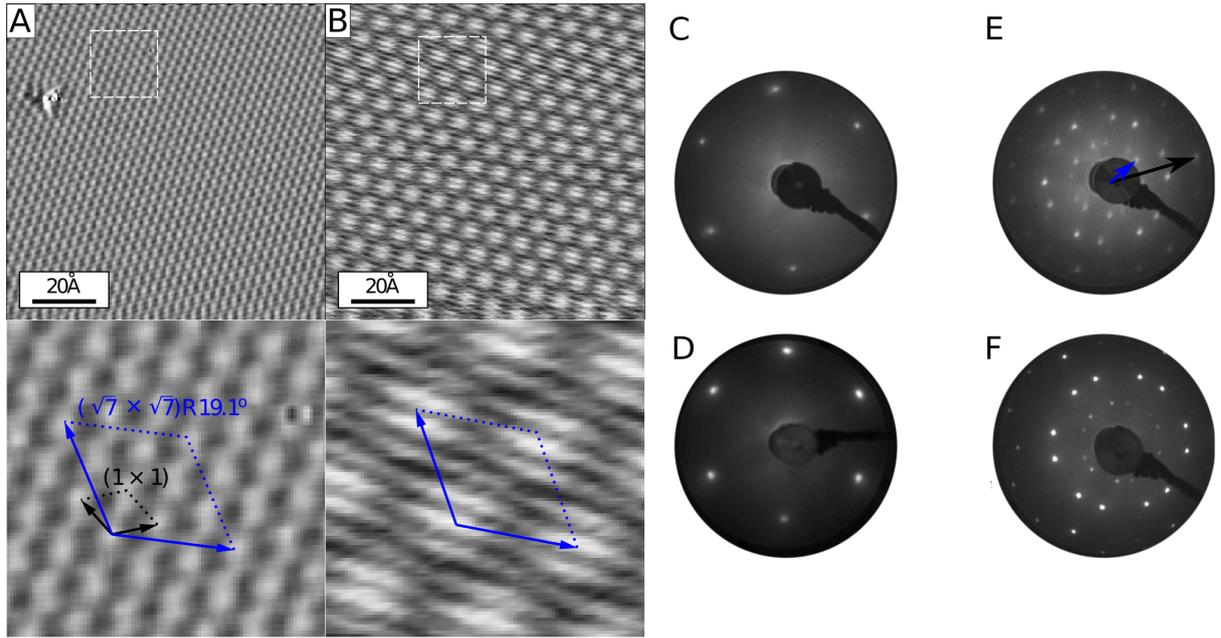


Figura 37 – Imagens STM e padrões LEED correspondentes que representam as fases da superfície de Cu(111). No Painel (A), a fase (1×1) é exibida, enquanto o Painel (B) destaca a fase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1-S$, induzida pela segregação de enxofre. Os Painéis (C) e (D) ilustram o padrão LEED referente a fase (1×1) para Cu(111) e Cu₃Au(111), respectivamente, enquanto os Painéis (E) e (F) revelam a fase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$, atribuída à segregação de enxofre, para Cu(111) e Cu₃Au(111).

7.2 Propriedades eletrônicas

A Figura 38 ilustra uma análise comparativa da dispersão eletrônica usando dados de ARPES próximo ao ponto Γ' para várias superfícies: Cu₃Au(111)(1×1) (A), Cu₃Au(111)($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1°-S (B), Cu(111)(1×1) (C) e Cu(111)($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1°-S (D).

Na dispersão (1×1) , observamos uma forma parabólica característica, rotulada como 1, próxima ao nível de Fermi, correspondendo ao estado de Shockley normalmente encontrado em superfícies de metal nobre (111) [52, 53]. Além disso, há um artefato instrumental rotulado como 2 (na imagem esse aspecto não aparece para o Cu₃Au(111) devido a janela de energia exibida), posicionado aproximadamente a 0.8 eV abaixo da energia de Fermi. Esse artefato também está presente nas reconstruções $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ e pode ser atribuído ao espectro de emissão de hélio na faixa ultravioleta, exibindo o pico de He I e um pico satélite aproximadamente 2 eV mais alto em energia. Como nossas medições não utilizaram um monocromador, a estrutura rotulada como 2, observada abaixo do estado de Shockley, é, de fato, uma replicação da banda *d* do cobre, onde os fotoelétrons

foram detectados com energia cinética originada desse pico satélite de He I.

No caso das duas reconstruções ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1°, uma descoberta notável é a ausência do estado de Shockley. Em vez disso, observamos uma distinta estrutura em forma de X, rotulada como 3. Essa estrutura é caracterizada por um pico de intensidade proeminente localizado precisamente em Γ' e a uma energia de 1.4 eV abaixo do nível de Fermi. Além disso, observamos uma banda pouco dispersiva em 1.4 eV, rotulada como 4, acompanhada por uma banda parabólica, rotulada como 5, posicionada logo abaixo da estrutura em forma de X. Essas estruturas são mais pronunciadas nos dados de Cu₃Au, principalmente devido à sua qualidade cristalina superior em comparação com o cristal de Cu(111). É importante destacar que esse padrão de dispersão é consistentemente observado para todas as direções que passam pelo ponto Γ' , indicando uma natureza isotrópica. As imagens da estrutura para diversas direções podem ser vistas no apêndice B.

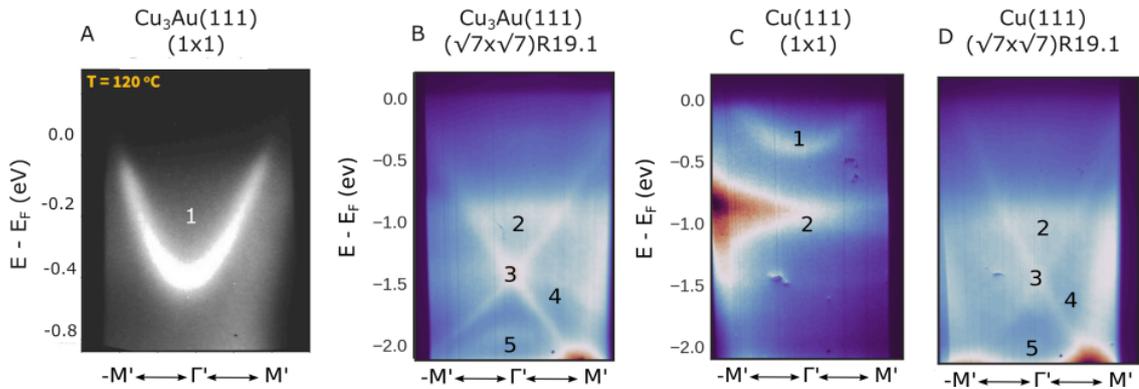


Figura 38 – Dados ARPES para Cu₃Au(111)(1 × 1) (A), Cu₃Au(111)($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1°-S (B), Cu(111)(1 × 1) (C) e Cu(111)($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1°-S (D). Nesta representação, destacamos as seguintes características-chave: 1 - Estado de Shockley, 2 - Artefato de Medição, 3 a 5 - Características da reconstrução.

7.3 Seção Teórica

Com o objetivo de compreender nossos resultados experimentais, conduzimos uma série de simulações DFT utilizando os dois modelos mais aceitos pela literatura: Foss e Prince. Esses modelos se caracterizam por *clusters* de átomos de cobre e enxofre precisamente dispostos sobre superfície (111) do substrato. Optamos por concentrar nossa atenção exclusivamente na superfície de Cu(111) devido à fase (1x1) apresentada pela Cu₃Au(111), resultado de sua natureza de liga aleatória, o que a torna desafiadora de manipular. Essas considerações estão fora do escopo deste estudo. Assim, escolhemos um substrato de Cu(111) composto por 21 camadas de cobre, uma decisão fundamentada na busca pela convergência de bandas, um aspecto crucial para a precisa captura das propriedades eletrônicas do sistema. O modelo Foss caracterizava-se por um agrupamento

tetramérico, enquanto o modelo Prince consistia em um agrupamento trímero, como mostrado na Figura 39. Após a otimização da geometria, as distâncias atômicas relativas foram determinadas e estão detalhadas na Tabela 6.

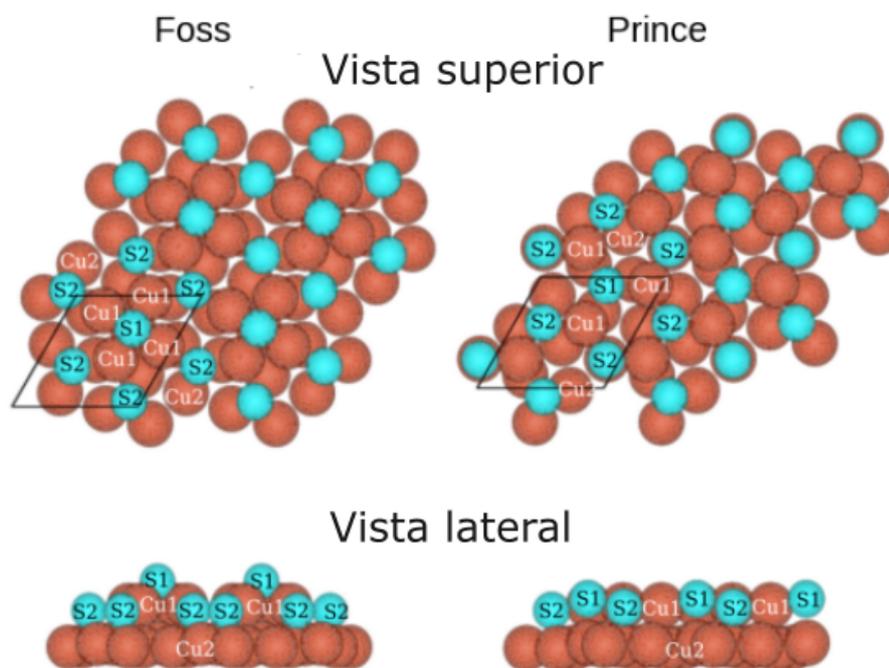


Figura 39 – Modelos Foss e Prince. O modelo Foss é formado por um cluster Cu-S tetramérico, enquanto o modelo Prince é formado por um cluster Cu-S trímero. S_x representa um átomo de enxofre na posição x , e Cu_x representa um átomo de cobre na posição x .

Tabela 6 – Distâncias atômicas em Å para cada ligação atômica calculada após a otimização da geometria para os modelos Foss e Prince.

Ligação Atômica	Modelo Foss	Modelo Prince
Cu ₁ -S ₁	2,3	2,3
Cu ₁ -Cu ₁	2,6	4,0
Cu ₁ -S ₂	2,4	2,3
Cu ₂ -S ₂	2,5	2,4

Para investigar a natureza da ligação S-metal, utilizamos dois métodos distintos de análise de carga: Voronoi e Hirshfeld. As análises de carga de Voronoi e Hirshfeld são técnicas computacionais amplamente utilizadas no campo da química computacional. Esses métodos são fundamentais para investigar a complexa distribuição de carga dentro de moléculas ou estruturas cristalinas. Eles proporcionam *insights* profundos sobre a maneira intrincada pela qual a densidade eletrônica é distribuída entre os átomos constituintes, possibilitando uma compreensão abrangente de várias propriedades químicas, reatividade e interações.

No contexto de nosso estudo, utilizamos essas análises esclarecedoras para iluminar o comportamento enigmático do *cluster* Cu-S localizado na superfície de Cu(111), que se manifesta distintamente na Fase $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$. Na Tabela 7, apresentamos as análises de Hirshfeld e Voronoi para os *clusters* Cu-S nos modelos Foss e Prince. Todas essas estruturas estão montadas em uma superfície reconstruída de Cu(111). Observamos que os enxofres apresentaram um ganho significativo de carga em relação à camada de cobre mais próxima. A transferência de carga é inferior a 0.5 e/átomo, o que é compatível com um caráter covalente da ligação.

Vale ressaltar que nossas descobertas diferem de uma estimativa anterior para o modelo de Prince, que apontou um caráter iônico da ligação [67]. Nesse estudo, o autor utilizou a análise de Bader; no entanto, decidimos utilizar abordagens alternativas, pois as cargas de Bader podem fornecer valores irrealistas e extremos, sugerindo um caráter excessivamente iônico, mesmo em casos de ligações covalentes, conforme relatado anteriormente [68].

Em nossos cálculos da energia de adsorção por adsorbato E_b , utilizamos a aproximação da superfície simétrica. Essa aproximação se fundamenta na relação descrita na Equação 7.1 [19, 67, 69], a qual nos permite estimar com precisão a energia de adsorção nesse tipo de superfície.

$$E_b = \frac{1}{n}[E_{ads/Cu(111)} - E_{Cu(111)} - Y E_{Cu} - n E_{ads}] \quad (7.1)$$

onde n é o número de átomos de enxofre no *slab*, $E_{ads/Cu(111)}$ é a energia total da estrutura do adsorbato em Cu(111) contendo n átomos de enxofre, E_{Cu} é a energia total de um átomo de cobre no metal a granel, Y é o número de átomos de cobre no *cluster* Cu-S, e E_{ads} é a energia total do adsorbato livre na fase gasosa.

Após calcular a energia de adsorção para cada superfície a partir da Equação 7.1, obtivemos valores de -5.13 eV/átomo e -5.03 eV/átomo para os modelos Prince e Foss, respectivamente. Uma diferença próxima a obtida no trabalho de Seema, et al. que chegou a conclusão de que essa diferença estaria dentro da margem de erro teórica, resultando numa impossibilidade de se comparar os dois modelos.

Realizamos uma análise aprofundada do impacto da supercélula na estrutura de bandas observada. O Painel A da Figura 40 apresenta uma comparação detalhada da estrutura de bandas na superfície de Cu(111) em seu estado não reconstruído e não dopado. Utilizamos duas células unitárias distintas com periodicidades diferentes, ambas paralelas ao plano da superfície. À esquerda, consideramos a Zona de Brillouin (BZ) da célula primitiva (1×1), enquanto à direita exploramos a BZ da supercélula ampliada $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$.

Na Figura 40A, não há reconstruções de superfície, resultando em valores próprios

Tabela 7 – Transferência de carga por cada tipo de átomo, obtida após a otimização da geometria dos modelos (Foss e Prince) utilizados.

Tipo de átomo	Hirshfeld	Voronoi
Prince S_1	-0.30	-0.27
Prince S_2	-0.29	-0.26
Prince Cu_1	0.18	0.17
Prince Cu_2	0.10	0.10
Foss S_1	-0.27	-0.25
Foss S_2	-0.28	-0.26
Foss Cu_1	0.16	0.15
Foss Cu_2	0.15	0.14

de banda idênticos nos dois casos. As bandas no painel direito surgem do dobramento das bandas no painel esquerdo. Estados de superfície são destacados em vermelho. Na célula unitária (1×1), notamos prontamente a presença do estado de Shockley (1) e uma região onde estados volumétricos são proibidos. Entretanto, apesar da identificação da ressonância de Shockley, a região proibida torna-se indistinguível na supercélula ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) $R19.1^\circ$. Adicionalmente, podemos identificar uma estrutura em forma de X, rotulada como 3, na supercélula. Essa estrutura é resultado do efeito de dobramento causado pelos vetores de rede ampliados, resultando em uma redução no tamanho da primeira zona de Brillouin. Como resultado, as bandas que se estendem para a nova zona de Brillouin da supercélula dobram-se novamente dentro dos limites da BZ original (1×1), originando ressonâncias.

Na Figura 40B, ilustramos as alterações na estrutura de bandas resultantes da introdução de enxofre nos modelos de Prince e Foss. Em contraste com as duas estruturas de bandas apresentadas no painel A, o Painel B exibe apenas a projeção de orbitais atômicos específicos, cuidadosamente escolhidos para melhor refletir o experimento ARPES. No caso do modelo de Foss, a melhor correspondência com os experimentos foi obtida ao projetar os orbitais $3pz$ e $3py$ do enxofre, juntamente com o orbital $3dxy$ do substrato de cobre. Quanto ao modelo de Prince, notamos que a melhor correspondência com o experimento foi alcançada ao projetar os orbitais $3pz$ e $3s$ do enxofre pertencentes ao *cluster* Cu-S, juntamente com o orbital $3dy$ do substrato. No Painel B, a contribuição do enxofre é representada em verde, e o substrato em preto. Uma análise comparativa das bandas, incluindo as bandas projetadas pode ser encontrada no apêndice A.

No contexto do modelo de Foss, a projeção selecionada capturou de maneira eficaz as estruturas 3, 4 e 5, refletindo aquelas representadas na Figura 38 do experimento ARPES. Em contrapartida, no modelo de Prince, observamos a presença das estruturas 3 e 4. Torna-se evidente que a estrutura 3 surge principalmente do orbital $3dxy$ do substrato, que é Cu(111) em ambos os modelos. Além disso, a notável ausência do Estado de Shockley foi observada em ambos os casos, em concordância com os dados experimentais. No entanto, nuances sutis emergem ao examinar as projeções de enxofre. Por exemplo, a ressonância

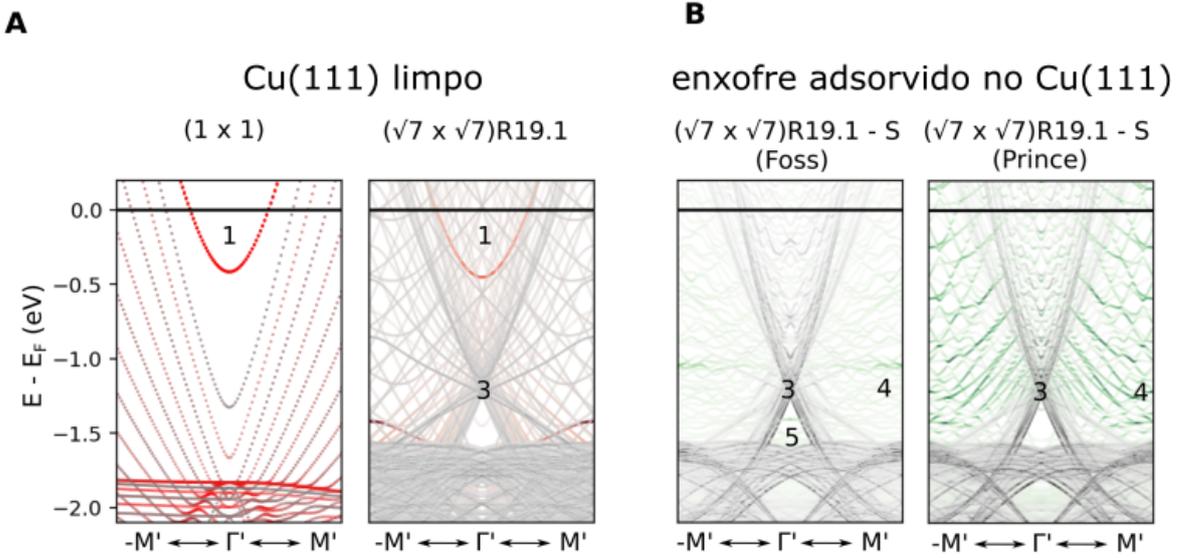


Figura 40 – Na Figura A, é realizada uma comparação das estruturas eletrônicas de bandas entre a célula unitária (1×1) e a supercélula $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$, respectivamente, ambas sem a presença de enxofre. Já na Figura B, apresentamos a configuração de bandas dos modelos de Foss e Prince, projetadas em orbitais atômicos específicos. Destaca-se que as estruturas 3, 4 e 5 do modelo de Foss coincidem exatamente com aquelas observadas na Figura 38.

número 4 exibe uma inclinação negativa no modelo de Prince, enquanto no modelo de Foss, mantém uma trajetória quase plana. Além disso, a estrutura número 5, também observada no experimento ARPES do Cu(111) reconstruído, é evidente apenas no modelo de Foss. É crucial enfatizar que esses *clusters* Cu-S apresentam disparidades entre os dois modelos, conforme discutido anteriormente, resultando na manifestação de estruturas eletrônicas distintas.

As transições observadas da supercélula para a superestrutura com reconstrução, destacando o *cluster* Cu-S, proporcionam valiosas percepções sobre a hibridização entre as bandas de enxofre $3p$ e as bandas $3d$ do substrato. Essa hibridização resulta na localização dessas ressonâncias, sendo que o grau de localização é influenciado pelo comprimento da ligação entre o *cluster* Cu-S e o substrato.

Com base nesse comportamento, podemos determinar a velocidade de Fermi característica dessas ressonâncias localizadas, que exibem comportamento pseudo-Dirac ao longo de distâncias consideráveis. Para alcançar esse objetivo, utilizamos a bem-conhecida relação de dispersão de Dirac (Equação 7.2). Essa análise envolve o ajuste das curvas de distribuição de momento (MDC) ao longo do cone de ressonância pseudo-Dirac para os dados experimentais ARPES, bem como o cálculo da inclinação das bandas próximas ao cone para os dados DFT.

$$E - E_D = \pm \hbar v_F |\vec{k} - \vec{k}_D| \quad (7.2)$$

onde v_F é a velocidade de Fermi e E_D é a energia no equivalente ao ponto de Dirac. Para os dados ARPES, conduzimos um procedimento de ajuste na MDC, resultando em um valor de $|\hbar v_F| = 3.33 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$. Por outro lado, para os dados DFT, calculamos a inclinação média das bandas próximas ao cone, obtendo um valor de $|\hbar v_F| = 3.38 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$.

Na Figura 41, são apresentadas a simulação de STM e a projeção da densidade de estados (PDOS) para os modelos de Foss (A) e Prince (B). A PDOS destaca uma região específica intimamente relacionada às medidas de STM. No caso do modelo de Foss, a PDOS revela de maneira clara e distintiva uma contribuição significativa do orbital S- p_z (mostrado em cinza) dentro da caixa delimitada. Essa contribuição é nitidamente discernível na imagem de simulação, que possui uma excelente resolução orbital e apresenta uma semelhança notável com os dados experimentais. Em contraste, o modelo de Prince demonstra uma diminuição na contribuição do orbital p_z e um aumento no orbital Cu- d_{z^2} (representado em azul escuro). A consequência dessa mudança é a formação de *cluster* Cu-S triangulares na imagem, como observado na porção ampliada.

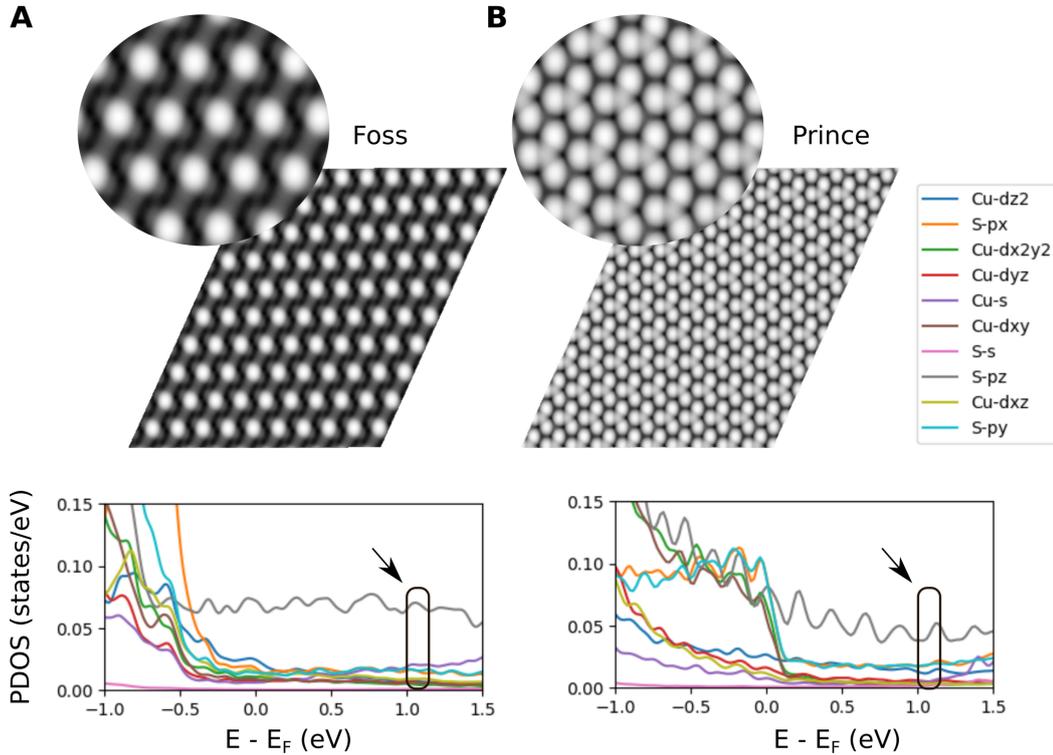


Figura 41 – Na seção A, realizamos uma comparação entre a simulação de STM obtida por meio de DFT e a imagem experimental de STM para o modelo de Foss. Da mesma forma, na seção B, oferecemos uma comparação para o modelo de Prince.

7.4 Conclusões e Perspectivas

Neste estudo, conduzimos uma análise abrangente das propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas segregados de enxofre em cristais de Cu(111) e Cu₃Au(111). Utilizamos a técnica poderosa da espectroscopia de fotoelétrons com resolução angular (ARPES), que nos permitiu mapear com precisão a estrutura de bandas desses sistemas. Combinando medições experimentais extensivas e simulações detalhadas baseadas na teoria do funcional da densidade (DFT), realizamos uma comparação meticulosa para assegurar uma análise robusta dos resultados obtidos.

Entretanto, é importante ressaltar que, ao determinar as geometrias de menor energia, nosso método não contemplou nenhuma correção para lidar com o erro de superposição de conjunto de base (BSSE). Este erro decorre das limitações das bases utilizadas para representar as funções de onda em cálculos computacionais, as quais podem não descrever com precisão os elétrons das moléculas. Consequentemente, quando as funções de onda de diferentes moléculas são sobrepostas, ocorre uma contribuição adicional à energia total que não está presente no sistema físico real, resultando em um erro sistemático na energia calculada. A inclusão dessa correção potencialmente poderia alterar os resultados do cálculo das energias para as geometrias investigadas.

Destacamos uma influência significativa da quebra da simetria translacional em nossas descobertas, resultando na localização de ressonâncias e no surgimento de um pseudo-cone de Dirac. Utilizando essas descobertas intrigantes, determinamos com precisão o equivalente a velocidade de Fermi. Além disso, por meio de simulações da estrutura de bandas e de uma análise detalhada do STM obtido, demonstramos conclusivamente que o modelo de Foss proporcionou o melhor ajuste para nossos dados experimentais. Além disso, este estudo nos rendeu uma publicação no *Journal of Physical Chemistry C* da *American Chemical Society* [70].

Como perspectivas futuras, planejamos incluir uma análise LEED comparativa utilizando as estruturas de Foss e Prince cujas geometrias foram otimizadas por meio do formalismo DFT.

A adsorção de átomos de enxofre sobre a superfície (111) do cobre foi extensivamente investigada utilizando diversas técnicas, incluindo XPS, LEED [65], Ondas Estacionárias de Raios-X (XSW) [18], difração de raios-X (DRX) [17], e STM [66]. Além da reconstrução ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1° - S, outros tipos de reconstrução foram identificados, tais como:

1. $\begin{bmatrix} 4 & -1 \\ 1 & 4 \end{bmatrix}$ (zig-zag),
2. ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° - S.

Uma possibilidade interessante seria modelar as demais reconstruções e explorar suas estruturas eletrônicas. Até o momento, não existem estudos abordando a estrutura eletrônica desses outros sistemas.

Referências

- [1] Néel, N., T. Maroutian, L. Douillard e H J. Erns. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15:S3227–S3240, 2003. Citado na página 13.
- [2] Bachmann, A. R., F. Ostendorf e S. Speller. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15:S3337–S3361, 2003. Citado na página 13.
- [3] Maniraj, M., D. Jungkenn, W. Shi, S. Emmerich, L. Lyu, J. Kollamana, Z. Wei, B. Yan, M. Cinchetti, S. Mathias, B. Stadtmüller e M. Aeschlimann: *Structure and electronic properties of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ SnAu₂/Au(111) surface alloy*. *Phys. Rev. B*, 98:205419, Nov 2018. Citado na página 13.
- [4] Hashemi, Daniel, Gene Siegel, Michael Snure e Stefan C. Badescu: *Vicinal metal surfaces as potential catalysts for phosphorene epitaxial growth*. *Applied Physics Letters*, 115(11):113104, 2019. Citado na página 13.
- [5] Cirera, Borja, Yi Qi Zhang, Jonas Björk, Svetlana Klyatskaya, Zhi Chen, Mario Ruben, Johannes V. Barth e Florian Klappenberger: *Synthesis of Extended Graphdiyne Wires by Vicinal Surface Templating*. *Nano Letters*, 14(4):1891–1897, Apr 2014. Citado na página 13.
- [6] Ortega, J. E., M. Corso, Z. M. Abd-el Fattah, E. A. Goiri e F. Schiller: *Interplay between structure and electronic states in step arrays explored with curved surfaces*. *Phys. Rev. B*, 83:085411, Feb 2011. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.085411>. Citado 4 vezes nas páginas 13, 26, 29 e 30.
- [7] Rahman, Talat S, Abdelkader Kara e Sondan Durukano lu: *Structural relaxations, vibrational dynamics and thermodynamics of vicinal surfaces*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(47):S3197–S3226, nov 2003. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/47/002>. Citado na página 14.
- [8] Yang, Jianyu, Wangyu Hu, Huiqiu Deng e Dongliang Zhao: *Temperature dependence of atomic relaxation and vibrations for the vicinal Ni(977) surface: a molecular dynamics study*. *Surface Science*, 572(2):439–448, 2004, ISSN 0039-6028. Citado 3 vezes nas páginas 14, 28 e 58.
- [9] Cong, Haoxi, Hao Pan, Danyang Qian, Haiyu Zhao e Qingmin Li: *Reviews on sulphur corrosion phenomenon of the oil–paper insulating system in mineral oil transformer*. *High Voltage*, 6(2):193–209, dezembro 2020. <https://doi.org/10.1049/hve.2020.0060>. Citado na página 15.

- [10] Sheng, Xian Lei, Zhi Ming Yu, Rui Yu, Hongming Weng e Shengyuan A. Yang: *d Orbital Topological Insulator and Semimetal in the Antifluorite Cu₂S Family: Contrasting Spin Helicities, Nodal Box, and Hybrid Surface States*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 8(15):3506–3511, julho 2017. Citado na página 15.
- [11] Xue, Yang, Bao Zhao, Yan Zhu, Tong Zhou, Jiayong Zhang, Ningbo Li, Hua Jiang e Zhongqin Yang: *Novel Chern insulators with half-metallic edge states*. NPG Asia Materials, 10(2):e467–e467, fevereiro 2018. <https://doi.org/10.1038/am.2017.240>. Citado na página 15.
- [12] Campbell, Charles T. e Bruce E. Koel: *H₂S/Cu(111): A model study of sulfur poisoning of water-gas shift catalysts*. Surface Science, 183(1-2):100–112, abril 1987. [https://doi.org/10.1016/s0039-6028\(87\)80337-0](https://doi.org/10.1016/s0039-6028(87)80337-0). Citado na página 15.
- [13] Motai, K., T. Hashizume, H. Lu, D. Jeon, T. Sakurai e H.W. Pickering: *STM of the Cu(111)1 × 1 surface and its exposure to chlorine and sulfur*. Applied Surface Science, 67(1-4):246–251, abril 1993. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(93\)90320-b](https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90320-b). Citado na página 15.
- [14] Abufager, P. N., P. G. Lustemberg, C. Crespos e H. F. Busnengo: *DFT Study of Dissociative Adsorption of Hydrogen Sulfide on Cu(111) and Au(111)*. Langmuir, 24(24):14022–14026, novembro 2008. <https://doi.org/10.1021/la802874j>. Citado na página 15.
- [15] Domange, J.L. e J. Oudar: *Structure et conditions de formation de la couche d'adsorption du soufre sur le cuivre*. Surface Science, 11(1):124–142, 1968, ISSN 0039-6028. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602868900435>. Citado na página 15.
- [16] Prince, N.P., D.L. Seymour, M.J. Ashwin, C.F. McConville, D.P. Woodruff e Robert G. Jones: *A SEXAFS and X-ray standing wave study of the Cu(111)(7 × 7)R19°-S surface: Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate registry*. Surface Science, 230(1):13–26, 1990, ISSN 0039-6028. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003960289090012W>. Citado na página 15.
- [17] Foss, M., R. Feidenhans'l, M. Nielsen, E. Findeisen, T. Buslaps, R.L. Johnson e F. Besenbacher: *Sulfur induced Cu₄ tetramers on Cu(111)*. Surface Science, 388(1):5–14, 1997, ISSN 0039-6028. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003960289700071X>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 77.
- [18] Jackson, G.J., S.M. Driver, D.P. Woodruff, B.C.C. Cowie e R.G. Jones: *The structure of the Cu(111)(7 × 7)R19°-S surface phase: a new normal-incidence X-ray standing wave study*. Surface Science, 453(1):183–190, 2000, ISSN 0039-6028. <https://www>.

- sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602800003460. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 77.
- [19] Seema, Porntip, Jorg Behler e Dominik Marx: *Adsorption of methanethiolate and atomic sulfur at the Cu (111) surface: a computational study*. The Journal of Physical Chemistry C, 117(1):337–348, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 73.
- [20] de Oliveira, A. P. H. Matheus: *Estados eletrônicos de superfície na face (111) do Au, Cu₃Au e sulfeto sobre Cu₃Au por espectroscopia de fotoelétrons resolvida em ângulo (ARPES)*. UFMG:Dissertação de Mestrado, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 67.
- [21] Ashcroft, N. W. e N. D. Mermin: *Solid State Physics*. Holt-Saunders, 1976. Citado na página 17.
- [22] Lechthaler, Björn, Christoph Pauly e Frank Mücklich: *Objective homogeneity quantification of a periodic surface using the Gini coefficient*. Scientific Reports, 10(1), setembro 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-70758-9>. Citado na página 18.
- [23] Yang, Shuo Ying, Hao Yang, Elena Derunova, Stuart S. P. Parkin, Binghai Yan e Mazhar N. Ali: *Symmetry demanded topological nodal-line materials*. Advances in Physics: X, 3(1):1414631, janeiro 2018. <https://doi.org/10.1080/23746149.2017.1414631>. Citado na página 23.
- [24] Zangwill, Andrew: *Physics at Surfaces*. Cambridge University Press, março 1988. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511622564>. Citado na página 25.
- [25] Nome do Autor: *Equilibrium Adsorption and Surface Segregation*, capítulo Chapter 3, páginas 44–99. Elsevier, 1983. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(08\)64964-2](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(08)64964-2). Citado na página 26.
- [26] Ortega, J. Enrique, Aitor Mugarza, Frederik Schiller, Jorge Lobo-Checa e Martina Corso: *Electronic States of Vicinal Surfaces*. páginas 351–385, 2020. https://doi.org/10.1007/978-3-030-46906-1_12. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 59.
- [27] Yildirim, Handan e Sondan Durukanoglu: *Structural relaxations of Cu vicinals*. Surface Science, 557(1-3):190–200, maio 2004. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.03.035>. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 58.
- [28] Rahman, T. S., A. Kara e S. Durukanoglu. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15:S3197–S3226, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 57.
- [29] Prevot, G., P. Steadman e S. Ferrer. *Phys. Rev. B*, 67:245409, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 57.

- [30] Da Silva, Juarez L.F., Kurt Schroeder e Stefan Blugel: *Linear scaling of the interlayer relaxations of the vicinal Cu(p, p, p-2) surfaces with the number of atom-rows in the terraces*. Surface Science, 600(15):3008–3014, agosto 2006, ISSN 0039-6028. Citado na página 28.
- [31] Mugarza, A e J E Ortega: *Electronic states at vicinal surfaces*. Journal of Physics: Condensed Matter, 15(47):S3281–S3310, nov 2003. Citado 3 vezes nas páginas 30, 59 e 60.
- [32] Hohenberg, P. e W. Kohn: *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, 136(3B):B864–B871, novembro 1964, ISSN 0031-899X. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>. Citado na página 32.
- [33] Soler, José M, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón e Daniel Sánchez-Portal: *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*. Journal of Physics: Condensed Matter, 14(11):2745, mar 2002. <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>. Citado na página 33.
- [34] Botelho, Fernanda, Roberta Oliveira, Joyce Almeida, Tanos França e Itamar Borges: *Comparação entre métodos para determinação de cargas atômicas em sistemas moleculares: A molécula N-N-(pterina-7-il)carbonilglicil-L-tirosina (NNPT)*. Química Nova, 2020, ISSN 1678-7064. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170683>. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 36.
- [35] Mulliken, R. S.: *Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I*. The Journal of Chemical Physics, 23(10):1833–1840, outubro 1955, ISSN 1089-7690. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1740588>. Citado na página 35.
- [36] Bultinck, Patrick, Christian Van Alsenoy, Paul W. Ayers e Ramon Carbó-Dorca: *Critical analysis and extension of the Hirshfeld atoms in molecules*. The Journal of Chemical Physics, 126(14), abril 2007, ISSN 1089-7690. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2715563>. Citado na página 36.
- [37] Bickelhaupt, F. Matthias, Miquel Solà e Célia Fonseca Guerra: *Structure and bonding of methyl alkali metal molecules*. Journal of Molecular Modeling, 12(5):563–568, janeiro 2006, ISSN 0948-5023. <http://dx.doi.org/10.1007/s00894-005-0056-0>. Citado na página 36.
- [38] Tersoff, J. e D. R. Hamann: *Theory of the scanning tunneling microscope*. Phys. Rev. B, 31:805–813, Jan 1985. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.805>. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 52.
- [39] Choudhary, Kamal, Kevin F. Garrity, Charles Camp, Sergei V. Kalinin, Rama Vasudevan, Maxim Ziatdinov e Francesca Tavazza: *Computational scanning tunneling*

- microscope image database*. Scientific Data, 8(1), fevereiro 2021. <https://doi.org/10.1038/s41597-021-00824-y>. Citado na página 38.
- [40] Soares, Edmar Avellar: *Estudo da Estrutura Atômica da Superfície (110) do InSb Através do Automated Tensor LEED Program*. Dissertação de Mestrado, páginas 2–50, 1994. Citado na página 40.
- [41] Castilho, C.M.C. de, V.B. Nascimento, E.A. Soares, A.S.C. Esperidião, F.B. Mota e V.E. de Carvalho: *Difração de elétrons de baixa energia (LEED) e a determinação da estrutura atômica de superfícies ordenadas*. Revista Brasileira de Ensino de Física, 27(4):527–543, dezembro 2005. <https://doi.org/10.1590/s1806-11172005000400005>. Citado na página 41.
- [42] M, Cardona e Ley L: *Photoemission in Solids*. Applied Physics, 26, 1978. Citado na página 43.
- [43] Friedrich Reinert, et al: *Photoemission spectroscopy—from early days to recent applications*. New Journal of Physics, 7:97–97, 2005. Citado 3 vezes nas páginas 43, 44 e 45.
- [44] Fernando Loureiro Stavale: *Nanoestruturas de Vanádio/Si(111)-7x7 estruturadas por microscopia de tunelamento*. UFRJ:Tese de Doutorado, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 48, 49 e 50.
- [45] Philippe Sautet: *Atomic adsorbate identification with the STM—a theoretical approach*. Surface Science, 374:406–417, 1997. Citado na página 49.
- [46] Huang, Yi, Marija Gajdardziska-Josifovska e John M. Cowley: *REM in a UHV TEM for the observation of dynamic phase transformation processes on the Cu₃Au(111) surface*. Ultramicroscopy, 57(4):391–408, março 1995. [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(94\)00167-1](https://doi.org/10.1016/0304-3991(94)00167-1). Citado na página 51.
- [47] Ch.E., Lekka, et al.: *Electronic structure of the Cu₃Au(1 1 1) surface*. Applied Surface Science, 219:158–166, 2003. Citado na página 51.
- [48] S.W.Bonham, et al.: *Resonant RHEED study of Cu₃Au(111) surface order*. Surface Science, 366:L760–L764, 1996. Citado na página 51.
- [49] Momma, Koichi e Fujio Izumi: *VESTA for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*. Journal of Applied Crystallography, 44(6):1272–1276, outubro 2011. <https://doi.org/10.1107/s0021889811038970>. Citado na página 51.

- [50] Walter, Andrew L., Frederik Schiller, Martina Corso, Lindsay R. Merte, Florian Bertram, Jorge Lobo-Checa, Mikhail Shipilin, Johan Gustafson, Edvin Lundgren, Anton X. Brión-Ríos, Pepa Cabrera-Sanfelix, Daniel Sánchez-Portal e J. Enrique Ortega: *X-ray photoemission analysis of clean and carbon monoxide-chemisorbed platinum(111) stepped surfaces using a curved crystal*. Nature Communications, 6(1), novembro 2015. <https://doi.org/10.1038/ncomms9903>. Citado na página 53.
- [51] Mom, Rik V., Christine Hahn, Leon Jacobse e Ludo B.F. Juurlink: *LEED analysis of a nickel cylindrical single crystal*. Surface Science, 613:15–20, julho 2013. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.02.017>. Citado na página 53.
- [52] Yaji, Koichiro, Ayumi Harasawa, Kenta Kuroda, Ronghan Li, Binghai Yan, Fumio Komori e Shik Shin: *Rashba spin splitting of L-gap surface states on Ag(111) and Cu(111)*. Phys. Rev. B, 98:041404, Jul 2018. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.041404>. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 70.
- [53] Bigi, Chiara, Pranab K. Das, Davide Benedetti, Federico Salvador, Damjan Krizmancic, Rudi Sergo, Andrea Martin, Giancarlo Panaccione, Giorgio Rossi, Jun Fujii e Ivana Vobornik: *Very efficient spin polarization analysis (VESPA): new exchange scattering-based setup for spin-resolved ARPES at APE-NFFA beamline at Elettra*. Journal of Synchrotron Radiation, 24(4):750–756, Jul 2017. <https://doi.org/10.1107/S1600577517006907>. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 70.
- [54] Ortega, J Enrique, Guillaume Vasseur, Ignacio Piquero-Zulaica, Sonia Matencio, Miguel Angel Valbuena, Julien E Rault, Frederik Schiller, Martina Corso, Aitor Mugarza e Jorge Lobo-Checa: *Structure and electronic states of vicinal Ag(111) surfaces with densely kinked steps*. New Journal of Physics, 20(7):073010, julho 2018. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/aacbb7>. Citado na página 59.
- [55] Ortega, J. E., M. Corso, Z. M. Abd-el Fattah, E. A. Goiri e F. Schiller: *Interplay between structure and electronic states in step arrays explored with curved surfaces*. Phys. Rev. B, 83:085411, Feb 2011. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.085411>. Citado na página 59.
- [56] Baumberger, F., T. Greber e J. Osterwalder: *Fermi surfaces of the two-dimensional surface states on vicinal Cu(111)*. Physical Review B, 64(19), outubro 2001. <https://doi.org/10.1103/physrevb.64.195411>. Citado na página 60.
- [57] Mugarza, A, F Schiller, J Kuntze, J Cordón, M Ruiz-Osés e J E Ortega: *Modelling nanostructures with vicinal surfaces*. Journal of Physics: Condensed Matter, 18(13):S27–S49, mar 2006. Citado na página 60.

- [58] Ortega, J E, M Ruiz-Osés, J Cordón, A Mugarza, J Kuntze e F Schiller: *One-dimensional versus two-dimensional electronic states in vicinal surfaces*. New Journal of Physics, 7:101–101, abril 2005, ISSN 1367-2630. <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/7/1/101>. Citado na página 63.
- [59] Girard, Y., et al: *Growth of Bi on Cu(111): Alloying and dealloying transitions*. Surface Science, 617:118–123, 2013. Citado na página 65.
- [60] Fukumoto, H., et al: *Initial stage of Ag growth on Bi/Ag(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ surfaces*. Surface Science, 617:118–123, 2013. Citado na página 65.
- [61] Tian, Guo., et al: *Effects of Monolayer Bi on the Self-Assembly of DBBA on Au(111)*. Surface Science, 665:89–95, 2017. Citado na página 65.
- [62] Supriyo, Datta., Biswajit, Das: *Electronic analog of the electrooptic modulator*. Appl. Phys. Lett, 12:665–667, 1990. Citado na página 66.
- [63] Koga, T., et al: *Spin-Filter Device Based on the Rashba Effect Using a Nonmagnetic Resonant Tunneling Diode*. Physical Review Letters, 88, n 12:1–4, 2002. Citado na página 66.
- [64] Czanderna, Alvin W, Cedric J Powell e Theodore E Madey (editores): *Specimen Handling, Preparation, and Treatments in Surface Characterization*. Methods of Surface Characterization. Plenum Publishing Corporation, junho 2002. Citado na página 67.
- [65] Juanjuan, Jia, et al: *Sulfur Interaction with Cu(100) and Cu(111) Surfaces: A Photoemission Study*. J. Phys. Chem. C, 118:24583–24590, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 68 e 77.
- [66] Masatoshi, Sugimasa., et al.: *Structure of Sulfur Adlayer on Cu(111) Electrode in Alkaline Solution*. Journal of The Electrochemical Society, 150:110–116, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 69 e 77.
- [67] D. R. Alfonso: *Computational Studies of Experimentally Observed Structures of Sulfur on Metal Surfaces*. The Journal of Physical Chemistry C, 115(34):17077–17091, agosto 2011. <https://doi.org/10.1021/jp2048426>. Citado na página 73.
- [68] Guerra, Celia Fonseca, Jan Willem Handgraaf, Evert Jan Baerends e F. Matthias Bickelhaupt: *Voronoi deformation density (VDD) charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD methods for charge analysis*. Journal of Computational Chemistry, 25(2):189–210, 2003. Citado na página 73.

- [69] Ma, LiangCai, JianMin Zhang e KeWei Xu: *Structural and electronic properties of atomic oxygen adsorption on Cu(111) surface: A first-principles investigation*. Science China Physics, Mechanics and Astronomy, 56(3):573–580, dezembro 2012. <https://doi.org/10.1007/s11433-012-4868-5>. Citado na página 73.
- [70] G Vieira, C., Matheus A. P H de Oliveira, W. P. Fernandes, M. J. S. Matos, R. Paniago, Vagner Eustáquio de Carvalho, H. Chacham e E. A Soares: *Unveiling Pseudo-Dirac Resonances in the $(7\times 7)R19.1^\circ$ Phase of Sulfur Segregated on Cu(111) Surface*. The Journal of Physical Chemistry C, 127(51):24633–24640, 2023, ISSN 1932-7455. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c05344>. Citado na página 77.

Apêndices

APÊNDICE A – Estrutura de bandas projetadas

Neste contexto, apresentamos as estruturas de bandas projetadas por orbital e para cada espécie atômica nos modelos Prince e Foss, simplificando sua comparação com experimentos ARPES. Essa abordagem tornou-se necessária devido à notável semelhança das estruturas de bandas, conforme ilustrado na Figura 42. O contraste entre essas estruturas é alcançado apenas ao levar em consideração a contribuição dos orbitais atômicos em cada ponto. Nossa metodologia envolveu estabelecer um limite superior a contribuição das projeções atômicas, o que nos permitiu distinguir entre as intensidades. As diferenças esperadas na estrutura de bandas foram devidas às variações nas estruturas dos *clusters*.

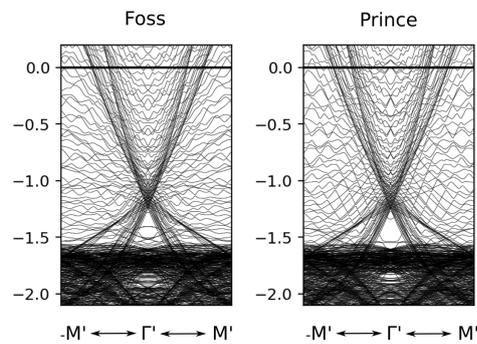


Figura 42 – Uma comparação das estruturas de bandas entre o modelo Foss e o modelo Prince, sem as bandas projetadas

As figuras 43-48 representam as projeções orbitais para esses componentes atômicos. Neste contexto, a superfície de Cu corresponde a Cu_1 , enquanto S abrange todos os átomos de enxofre, e Cu *bulk* refere-se ao cobre dentro do substrato.

Nossa seleção dessas projeções foi realizada meticulosamente para alcançar a correspondência mais próxima com os dados experimentais. Para o modelo Foss, escolhemos projetar os orbitais 3pz e 3py do enxofre, além do orbital 3dxy do substrato de cobre. No caso do modelo Prince, nossas observações revelaram que o alinhamento mais preciso com os resultados experimentais foi obtido ao projetar os orbitais 3s e 3pz do enxofre dentro do aglomerado Cu-S e o orbital 3dxy do substrato.

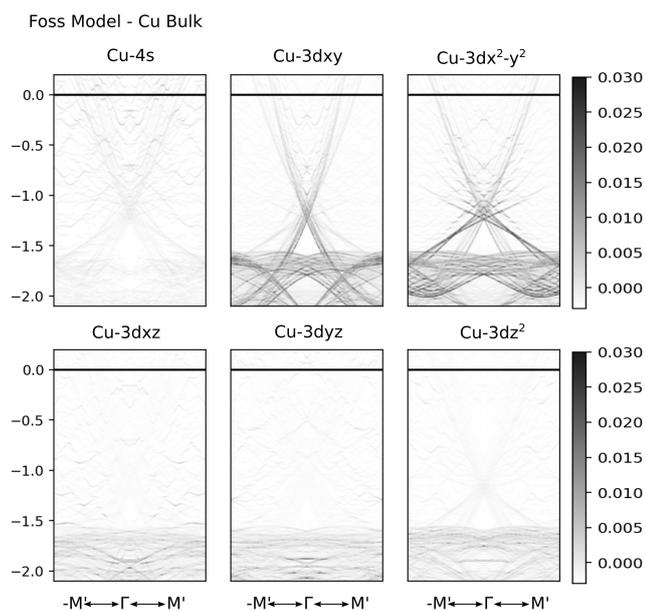


Figura 43 – As estruturas de bandas projetadas para orbitais específicos do Cu *bulk* (substrato) do Modelo Foss

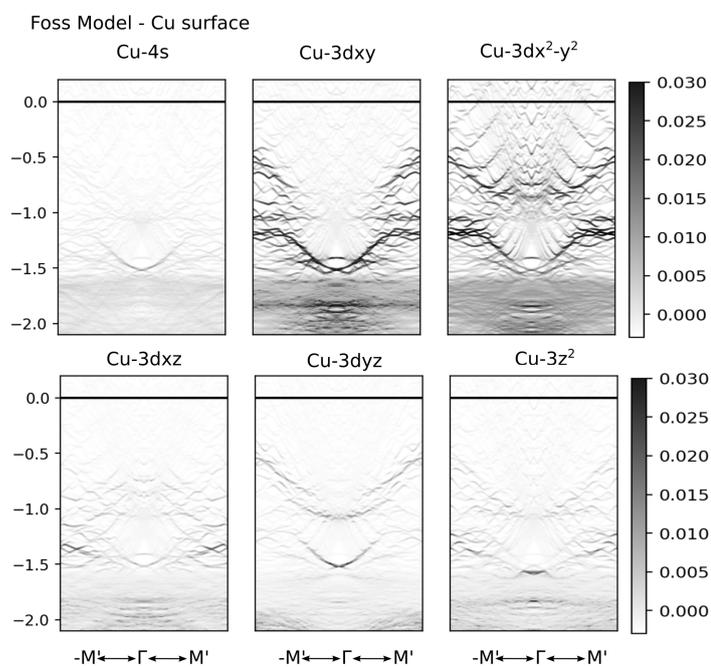


Figura 44 – Estruturas de bandas projetadas para orbitais específicos da superfície de Cu, com a superfície de Cu representada pelo átomo Cu₁ do Modelo Prince

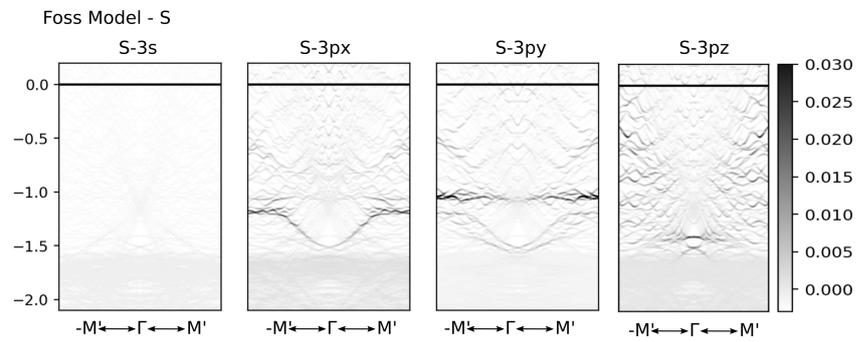


Figura 45 – Estruturas de bandas projetadas para orbitais de S, abrangendo todos os átomos de S dentro do Modelo Foss

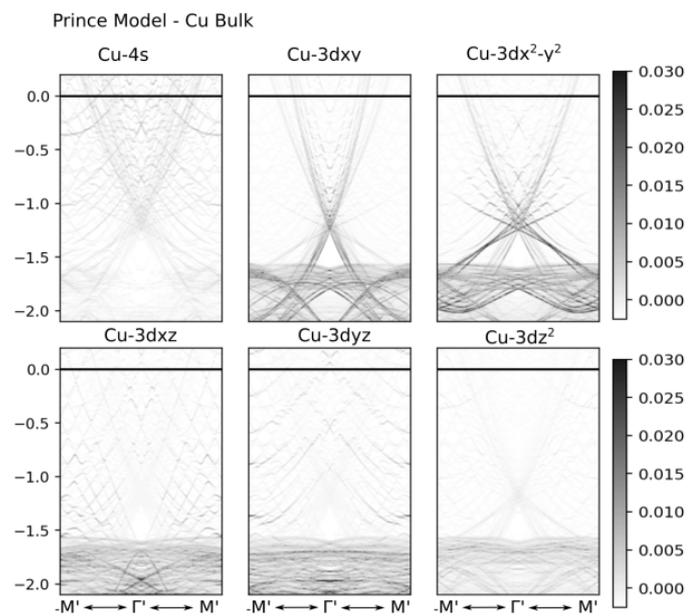


Figura 46 – Estruturas de bandas projetadas para orbitais específicos do Cu *bulk* (substrato) do Modelo Prince

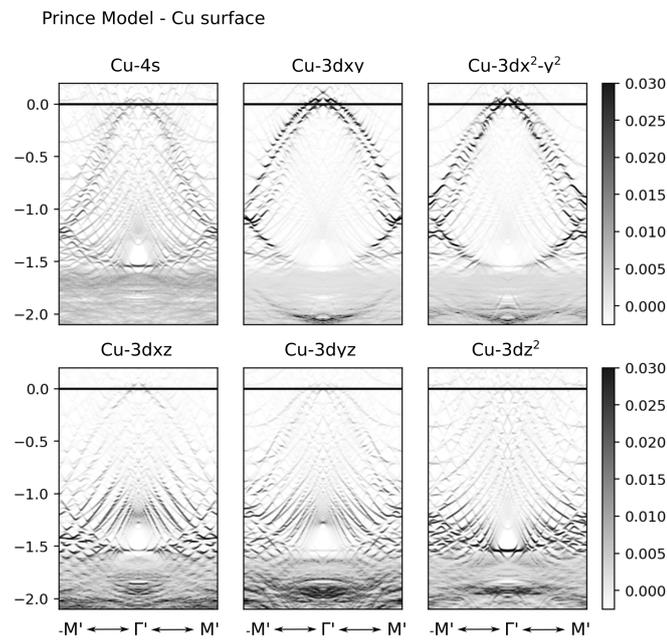


Figura 47 – Estruturas de bandas projetadas para orbitais específicos da superfície de Cu, com a superfície de Cu representada pelo átomo Cu₁ do Modelo Prince

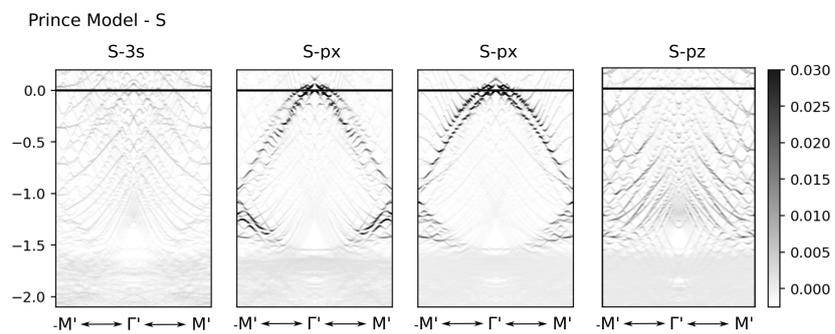


Figura 48 – Estruturas de bandas projetadas para orbitais de S, abrangendo todos os átomos de S dentro do Modelo Prince

APÊNDICE B – Medidas complementares Cu(111)

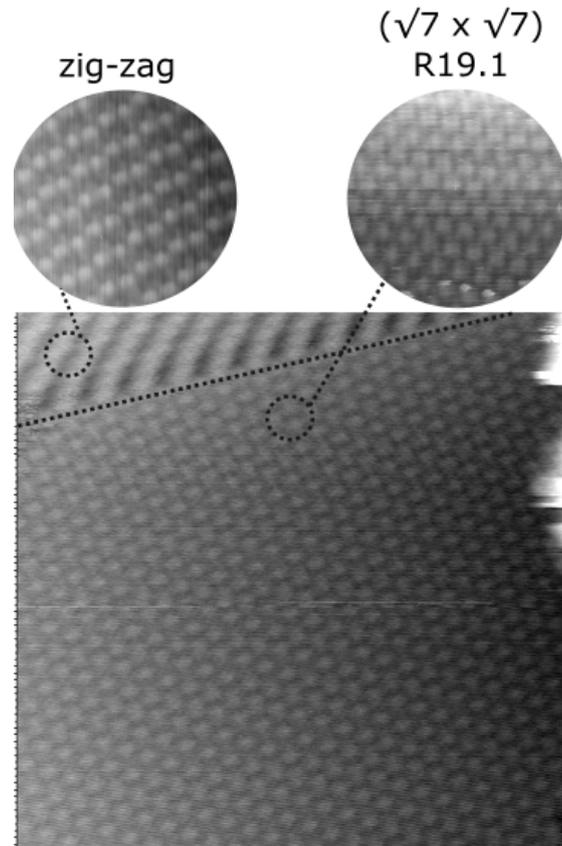


Figura 49 – Medidas STM indicando a presença da fase *zig-zag*. Essa fase é minoritária na amostra e bastante instável, sendo que após algumas medidas observamos a transição dessa fase para a $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1$.

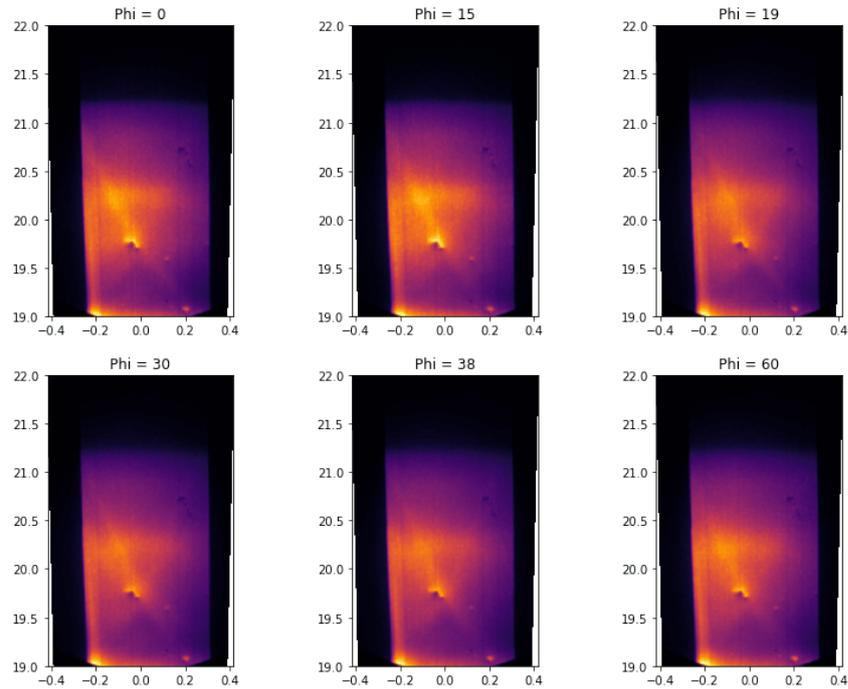


Figura 50 – Medidas ARPES para a reconstrução $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1$ e para diferentes direções, indicando um carácter isotrópico.

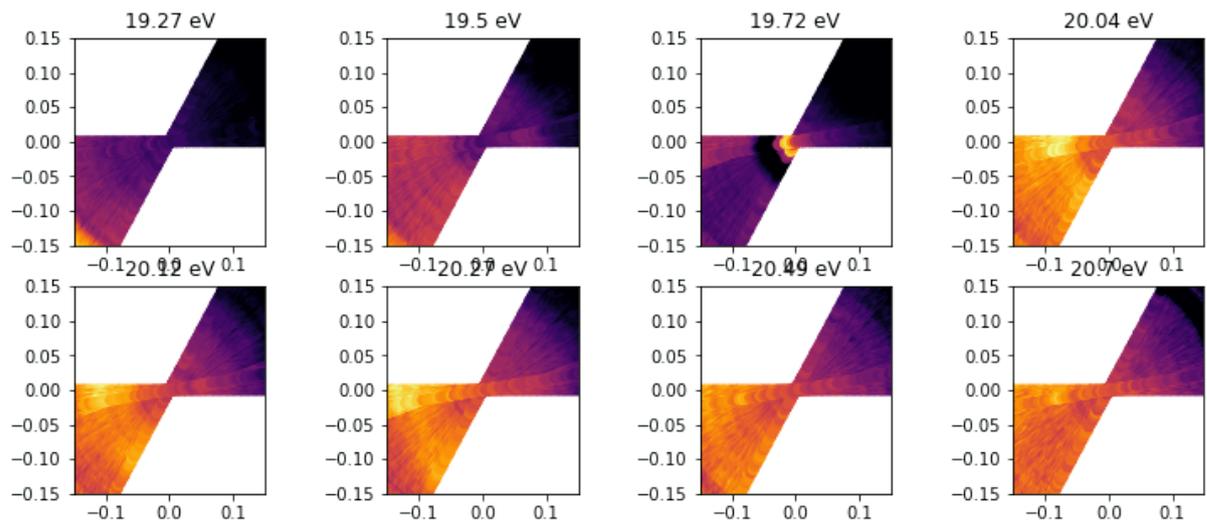


Figura 51 – Superfície de Fermi da reconstrução $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1$ para diferentes energias, podemos enxergar semi-círculos concêntricos, o quê também indica isotropia.