

**Determinação Estrutural de Pd(111) e
Fe₃O₄/Pd(111) via difração de fotoelétrons**

Daniel Esteves Parreiras

Agosto de 2011

**Determinação Estrutural de Pd(111) e Fe₃O₄/Pd(111) via
difração de fotoelétrons**

Daniel Esteves Parreiras

Orientador: Prof. Dr. Roberto Magalhães Paniago

Dissertação a ser apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais como requisito
parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Agosto de 2011

Agradecimentos:

Agradeço primeiramente a minha mãe pelo exemplo e pela luta para minha formação. Ao meu pai, que mesmo não estando mais entre nós, estaria feliz com meu trabalho.

A minha amada irmã Leyse pelo carinho, amor e atenção.

Aos meus queridos padrinhos, tio José e tia Mariana, por todo o apoio nos bons e maus momentos da minha vida.

Ao professor Roberto Magalhães Paniago por todo o apoio e confiança desde a iniciação científica. Sou muito grato pela sua ajuda, perfeccionismo (mesmo que eu tenha feito cara feia) e paciência durante este trabalho.

Também sou muito grato ao professor Edmar Avelar Soares pela ajuda com o uso do programa MSCD, tratamento dos dados e pelas valiosas conversas sobre difração de fotoelétrons.

Ao professor Abner de Siervo pelo auxílio durante as medidas no LNLS e pelas conversas sobre PED durante o Encontro Nacional de Física 2011.

Aos colegas do laboratório: Guilherme "sangue no zoi" pela ajuda com o cálculo dos *phase shifts* e pelas boas conversas, seja de física, política ou sobre a nossa luta diária para nos tornarmos bons pesquisadores. Ao Thiago Bueno por ser um grande amigo e por me ajudar, e desesperar, na parte final do mestrado com comentários pertinentes. Ao Gustavo pela amizade e ajuda nas medidas LNLS.

Aos amigos da computação quântica (Tché, André e Debarba) pela ajuda nos estudos do mestrado e na preparação para as provas do doutorado.

Ao Alexandre, Xandão, pelas dicas iniciais do uso dos programas para difração.

A todos os amigos, professores e funcionários da física pela boa convivência.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) por fornecer boas condições para a realização das medidas.

Por fim, as agências de fomento a pesquisa (CAPES, CNPq, FAPEMIG) pelo auxílio financeiro para a realização desse trabalho.

Resumo:

Neste trabalho, foi realizada a determinação estrutural de Pd(111) e de um filme ultra-fino de $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ sobre Pd(111) por meio da técnica de Difração de Fotoelétrons (PED - *Photoelectron Diffraction*). O filme foi crescido e caracterizado em ambiente de ultra-alto vácuo (UHV) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). O crescimento de $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)/\text{Pd}(111)$ se deu por evaporação de ferro ultrapuro sobre o substrato em ambiente de oxigênio ($P_{\text{O}_2} = 9 \times 10^{-6}$ mbar). Foram utilizadas fonte de luz síncrotron ($h\nu=300\text{eV}$) e fonte de raios X convencional ($\text{Al}_{K\alpha}$) nos experimentos de difração de fotoelétrons. Também fizemos a análise química por meio da técnica XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) e através da técnica LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) verificou-se a qualidade cristalográfica da superfície de nossas amostras.

Encontramos valores de confiabilidade (r_a) para o Pd(111) de 0,23 e para $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}(111)$ de 0,275, 0,30 e 0,28 para os padrões de difração de fotoelétrons das linhas Fe_{2p} , Fe_{3p} e O_{1s} , respectivamente. Nossos resultados para o filme de magnetita indicam que esta superfície possui terminação com $\frac{1}{4}$ de monocamada de ferro em sítio tetraédrico. Também foram verificadas importantes relaxações para as primeiras camadas de $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$. Esses resultados estão em concordância com os encontrados na literatura para filmes finos de $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ via técnica LEED.

Abstract:

In this work we have determined the surface structure of Pd(111) and of an ultra-thin film of Fe_3O_4 (111) on Pd (111) by means of photoelectron diffraction (PED). The film was grown and characterized in ultra-high vacuum (UHV) environment in the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS). The growth of Fe_3O_4 (111) / Pd (111) was accomplished by evaporation of ultra pure iron on the substrate in an oxygen atmosphere ($P_{O_2} = 9 \times 10^{-6}$ mbar). We used synchrotron light source ($h\nu = 300$ eV) and conventional X-ray ($Al_{K\alpha}$) in the PED experiments. Chemical analysis was done by XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) and by LEED (Low Energy Electron Diffraction) the surface crystallography of our samples were verified.

For Pd (111) we found a reliability factor (r_a) of 0.23, while for Fe_3O_4 (111)/Pd (111) the values were 0.275, 0.30 and 0.28 for the Fe_{2p} , Fe_{3p} and O_{1s} lines, respectively. Our results for the magnetite film indicate that this surface is terminated with $\frac{1}{4}$ of monolayer of iron in tetrahedral site. We also found important relaxations for the first Fe_3O_4 (111) surface layers. These results are consistent with LEED studies of Fe_3O_4 (111) thin films.

Sumário

1	Introdução	2
2	Física de Superfícies: Conceitos e Técnicas	8
2.1	Espectroscopia de Fotoelétrons por raios-X (XPS)	10
2.1.1	Considerações gerais	10
2.1.2	Equação fundamental em XPS	12
2.1.3	Notação espectroscópica	15
2.1.4	Estruturas em espectros XPS	16
2.1.5	Aparato experimental	23
2.2	Difração de fotoelétrons (PED)	25
2.2.1	Introdução	25
2.2.2	Teoria de difração de fotoelétrons	26
2.2.3	Formalismo de Rehr e Albers (RA) para a difração de fotoelétrons	31
2.2.4	Experimento de difração de fotoelétrons	37
2.3	Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)	41
2.3.1	Aspectos Gerais	41
2.3.2	Princípio da teoria LEED	42
2.3.3	Arranjo Experimental	45

3	Parte Experimental	48
3.1	Preparação de amostras	49
3.1.1	Cristal de Pd(111)	49
3.1.2	Filme ultra-fino de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}(111)$	52
4	Análise dos resultados	55
4.1	Pd(111)	55
4.2	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}(111)$	63
5	Conclusões e perspectivas	80
	Referências Bibliográficas	83

Lista de Figuras

1.1	Livre caminho médio dos elétrons em função de sua energia cinética na matéria.[15].	4
1.2	Célula Unitária da Magnetita. Esferas cinzas representam os íons Fe^{3+} nos sítios tetraédricos (sítio A), as azuis os íons de Fe^{3+} nos sítios octaédricos (sítio B), as vermelhas os íons de Fe^{2+} no sítio octaédrico (sítio B), e as verdes os íons de oxigênio. Os sítios tetraédricos e octaédricos são mostrados explicitamente [4].	6
1.3	Possíveis terminações para o óxido de ferro (magnetita) na direção (111). Na figura há também a representação dos ions que formam o óxido.	7
2.1	Diagrama esquemático de níveis de energia e do processo de fotoemissão. Um elétron de um nível de caroço K(1s) é arrancado pelo fóton $h\nu$	14
2.2	Espectro de fotoemissão do cristal de Pd (111). Podem ser observados tanto os níveis de fotoemissão, quanto os picos Auger.	17
2.3	Representação esquemática do processo de fotoemissão, fluorescência e emissão Auger. Percebe-se que no processo Auger estão envolvidos três níveis eletrônicos.	19
2.4	Probabilidade de emissão Auger e do processo de fluorescência em função do número atômico. [2].	20

2.5	Arranjo experimental básico para medidas XPS.	24
2.6	Diagrama esquemático do processo PED [25].	28
2.7	a) Representação do processo de espalhamento múltiplo de ordem ($N - 1$) dado pela função de Grenn G_{00,L_f}^{N-1} e b) representação do processo de espalhamento múltiplo de ordem 2 dado pela função de Grenn G_{00,L_f}^2 . Uma das possíveis variantes das $N - 1$ trajetórias e duplo espalhamento está indicado nas figuras acima.	34
2.8	Efeito da barreira de potencial na superfície sobre a trajetória dos elétrons.	36
2.9	PED realizado no modo energético: χ =intensidade de fotoemissão normalizada em função do vetor de onda para a linha Cu3p em emissão normal. O vetor de onda ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$) pode ser calculado a partir da equação 2.28 [35].	37
2.10	Diagrama esquemático do processo de coleta de dados pela técnica PED no modo angular. A amostra é girada tanto em θ quanto em ϕ [25]. . . .	38
2.11	Quadro comparativo do número de estruturas de superfícies determinadas em função das técnicas de superfície existentes [38].	42
2.12	Figuras de difração de raios X (b) e de elétrons (c) para a montagem experimental mostrada em (a). Percebe-se que apesar da fonte ser diferente o padrão de difração é muito parecido [39].	43
2.13	a) Representação do processo de difração de elétrons em uma camada atômica. Nela a diferença de caminho entre a onda incidente e a espalhada é dada pela Lei de Bragg: $a \sin(\theta) = n\lambda$ [2]. b) Padrão de difração (LEED) de Ni(111) para 289 eV (foto negativa). Os pontos vistos na figura corresponden aos locais (ângulos) de interferência construtiva. . . .	44
2.14	Diagrama de difração mostrando que os pontos de máximo estão sempre sobre a esfera de Ewald de raio $ K_i = k = \frac{2\pi}{\lambda}$ [48].	46

2.15	Arranjo experimental do experimento LEED.	47
3.1	Vista externa da câmara de análise da linha SGM do LNLS.	50
3.2	Vista interna da câmara de análise acoplada à linha SGM do LNLS.	51
3.3	Padrão LEED para $E_c = 94\text{eV}$ antes do <i>annealing</i> (a) e depois do <i>annealing</i> (b).	53
4.1	XPS Pd pré-limpeza (a) e XPS Pd pós-limpeza (b).	55
4.2	Padrões LEED para $E_c=56\text{ eV}$ (a) e $E_c=83\text{eV}$ (b).	56
4.3	Espectro de fotoemissão de Pd(111), com destaque para as linhas Pd3d _{3/2} e Pd3d _{5/2} . No experimento PED foi utilizada a linha Pd3d _{5/2}	57
4.4	a) Padrão XPD experimental de Pd(111) limpo para a linha Pd3d ($E_c = 1100\text{eV}$); b) Padrão teórico modelado via programa MSCD.	58
4.5	Fator de espalhamento atômico em função da energia cinética do elétrons para um átomo de níquel e outro de oxigênio. Percebe-se que para altas energias há predominância do espalhamento frontal ou direto. [43]	59
4.6	Primeiros vizinhos para um cristal fcc (111). Note que os dois primeiros vizinhos correspondem aos ângulos de $\theta = 35.3^\circ$ e 54.7° [44].	60
4.7	Ra \times parâmetro de rede para Pd(111).	61
4.8	Cristal de Paládio (111) com as distâncias interplanares indicadas. O valor da distância interplanar de bulk é de 2,24 Å.	62
4.9	Espectro de fotoemissão da amostra de Fe ₃ O ₄ sobre paládio.	63
4.10	Espectro de alta resolução das linhas Fe2p _{1/2} , Fe2p _{3/2} . Nela temos os picos satélites Fe ⁺² e Fe ⁺³ que caracterizam a existência do óxido Fe ₃ O ₄	64
4.11	Padrão LEED de Fe ₃ O ₄ /Pd(111) para $E_c=53\text{ eV}$ (a) e $E_c=94\text{ eV}$ (b).	65

4.12	a)Espectro de fotoemissão para a linha $Fe2p_{3/2}$. Nele percebemos a existência do pico de Fe metálico ($E_B = 707$ eV); b) representação esquemática do filme de óxido de ferro mais ferro metálico sobre o cristal de Pd(111).	66
4.13	$r_a \times$ parâmetro de rede para o padrão de difração da linha Fe 2p (fonte de radiação $Al_{K\alpha}$).	67
4.14	$r_a \times$ parâmetro de rede para o padrão de difração da linha Fe 3p (fonte de luz síncrotron de $h\nu = 300$ eV).	68
4.15	$r_a \times$ parâmetro de rede para o padrão de difração da linha O 1s para a amostra iluminada com fonte de $Al_{K\alpha}$	68
4.16	Padrões de difração para as terminações tipo bulk para linha de emissão O_{1s} : a) Resultado experimental com fonte $Al_{k\alpha}$; b) Terminação T1; c)Terminação T2; d) Terminação T3.	70
4.17	Padrões de difração para as terminações tipo bulk para linha de emissão Fe_{2p} medidas com fonte $Al_{k\alpha}$: a) Resultado experimental; b) Terminação T1; c)Terminação T2; d) Terminação T3.	71
4.18	a) Padrão XPD experimental medido com fonte $Al_{k\alpha}$; b)Padrão XPD teórico utilizando o modelo de G.P Abreu para a linha de emissão O_{1s}	73
4.19	a) Padrão XPD experimental medido com fonte $Al_{K\alpha}$; b) Padrão XPD teórico utilizando o modelo de G.P Abreu para a linha de emissão Fe_{2p}	74
4.20	Padrão PED experimental Medido com fonte $h\nu = 300eV$; b) Padrão XPD teórico utilizando o modelo de G.J Abreu para a linha de emissão Fe_{3p}	74
4.21	Gráficos de χ_{exp} (curva preta) e χ_{teo} (curva azul) para alguns ângulos polares em função do ângulo azimutal ϕ	76

- 4.22 Fator de confiabilidade (r_a) em função da concentração dos domínios para a estrutura epinélio-invertido encontrada para o filme de $Fe_3O_4/Pd(111)$. 77
- 4.23 Fator de confiabilidade (r_a) em função das relaxações das: a) primeira camada; b) segunda camada para o filme ultra-fino de $Fe_3O_4/Pd(111)$. . 78
- 4.24 Estrutura epinélio-invertida encontrada para o filme de $Fe_3O_4/Pd(111)$ com as respectivas relaxações (em relação ao *bulk*) entre as primeiras camadas. 79

Lista de Tabelas

2.1	Notação de Raios X e Notação Espectroscópica utilizada em fotoemissão.	15
2.2	Relação das áreas espectrais dos subníveis em função do número quântico J.	16
2.3	Energia dos fótons para os ânodos mais utilizados na técnica XPS e suas larguras de linha.	18
2.4	Separação em energia em relação ao pico principal $K_{\alpha 1,2}$ em eV dos satélites fantasmas e, entre parênteses, sua intensidade relativa ($K_{\alpha 1,2} = 100$).	21
3.1	Parâmetros para as medidas de espectroscopia de fotoelétrons para o filme ultra-fino de $Fe_3O_4/Pd(111)$	54
4.1	Comparação dos resultados obtidos pelo método MSCD neste trabalho e os encontrados na literatura para o cristal de Pd(111).	60
4.2	Tabela de valores de confiabilidade (r_a) para diferentes tipos de terminações do Fe_3O_4	67
4.3	Coordenadas (em Angstrom) dos átomos de Fe_3O_4 , encontradas via cálculos LEED [48].	72
4.4	Tabela de valores de confiabilidade para estrutura $Fe_3O_4/Pd(111)$	73
4.5	Tabela de valores de confiabilidade (r_a) após o refinamento da estrutura.	75

4.6 Tabela comparativa dos valores de relaxações para as primeiras camadas
de $Fe_3O_4/Pd(111)$ 79

Capítulo 1

Introdução

Conceituamos física de superfície como sendo o estudo das primeiras camadas atômicas de uma amostra. O estudo de superfícies tem despertado grande interesse seja em relação à pesquisa básica, seja visando potenciais aplicações tecnológicas. Sob a ótica da ciência básica, o estudo de superfícies constitui um interesse natural, pois é através da superfície que os materiais interagem com o ambiente. Na superfície ocorre uma quebra de periodicidade do material em uma das suas direções e isso pode levar a alterações das suas propriedades físicas, como condutividade térmica, elétrica, magnetismo e modificações estruturais próximo à superfície, como relaxações (alteração na distância entre o plano de átomos da superfície e aquele imediatamente abaixo, comparado à distância observada no bulk da amostra) e reconstruções (mudança no arranjo dos átomos da superfície alterando sua simetria) [1].

Do ponto de vista tecnológico, o correto conhecimento de efeitos de superfície apresenta emprego em várias situações. Pode-se citar que, na indústria de micro e nano-eletrônica, deve-se garantir que os materiais, na maioria dos casos, sejam crescidos ordenadamente e sem contaminantes para que tenhamos dispositivos com alta qualidade

e eficiência. Outra situação ocorre em catálise e química fina, onde se utilizam materiais nobres e muito caros como Pd, Ru e Pt. Podemos melhorar o desempenho dos sistemas utilizando os mesmos elementos químicos, só que em menor quantidade, sobre um material menos nobre, implicando uma redução dos custos de fabricação de materiais catalíticos por exemplo. Com o forte desenvolvimento da nanotecnologia nos últimos anos, será de vital importância o domínio dos processos de crescimento, controle e manipulação de átomos sobre a superfície. Além disso, com a redução das dimensões dos dispositivos e sistemas de interesse científico e tecnológico o efeito da superfície sobre eles se torna cada vez maior. Como exemplo, consideremos um cubo de lado a , neste caso seu volume e sua área superficial serão a^3 e $6a^2$ respectivamente. Disso, temos que a relação área/volume será de $\frac{6}{a}$. Agora, se reduzirmos o lado do cubo n vezes, a relação área/volume passará para $\frac{6n}{a}$. Assim, à medida que diminuimos o volume dos materiais, e particularmente quando consideramos partículas de dimensões nanométricas, o efeito de sua superfície se torna mais importante comparado ao volume.

Para que possamos fazer o estudo de superfícies precisamos garantir condições para que elas fiquem estáveis por um longo período de tempo ($\sim 10^4$ s). Isso é conseguido trabalhando-se em ambiente de ultra-alto-vácuo (UHV), ou seja, pressões da ordem de 10^{-10} mbar. Além de garantir condições de UHV, necessitamos de técnicas experimentais sensíveis à superfície. Dentre elas destacamos a espectroscopia de fotoelétrons. Elétrons com energia cinética de 100 eV até 1000 eV têm um livre caminho médio na matéria da ordem de 5 Å a 11 Å conforme mostrado no gráfico da figura 1.1. Esses valores são compatíveis com as distâncias interplanares das primeiras camadas atômicas. Logo, somente elétrons oriundos das primeiras camadas atômicas da amostra conseguirão ser ejetados. Percebe-se, com isso, que a técnica de emissão de fotoelétrons é intrinsecamente uma técnica de superfície.

Neste trabalho utilizamos as técnicas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por

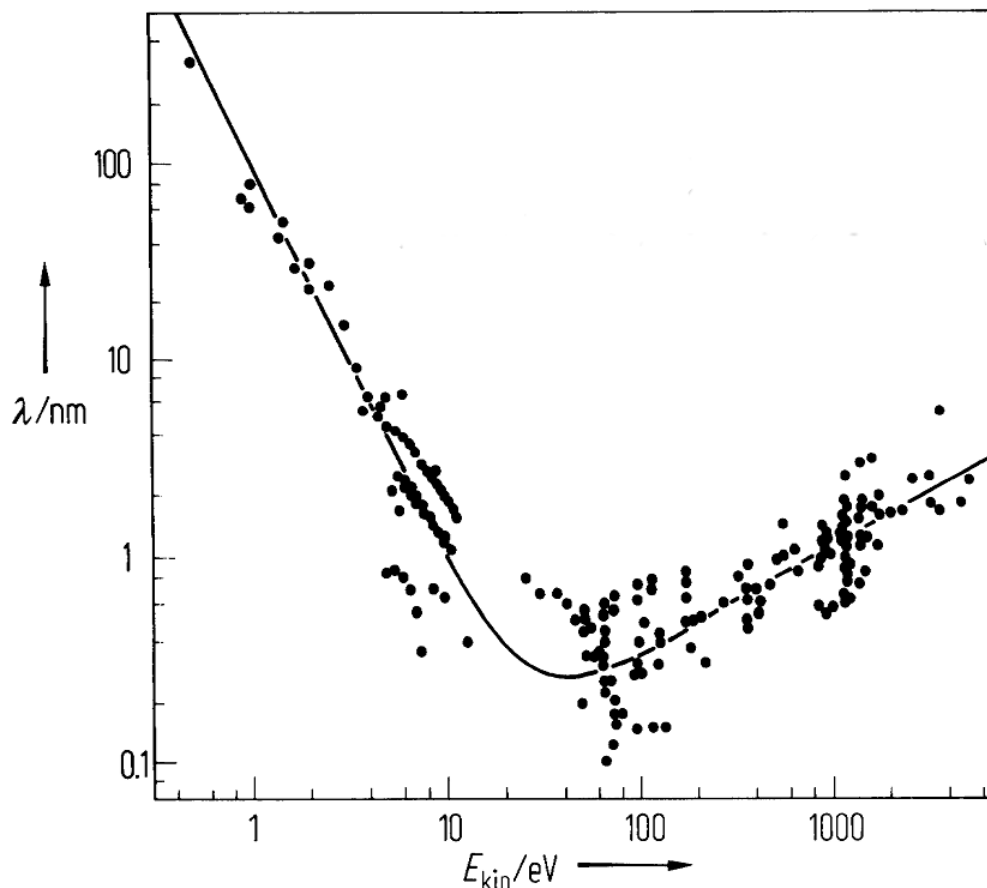


Figura 1.1: Livre caminho médio dos elétrons em função de sua energia cinética na matéria.[15].

raios X (XPS), difração de fotoelétrons (PED) e Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) para a determinação estrutural de filmes ultra-finos de $Fe_3O_4(111)/Pd(111)$ e $Pd(111)$.

O interesse pelo estudo de óxidos de ferro, em especial da magnetita (Fe_3O_4), tem motivação em suas interessantes propriedades físicas e potenciais aplicações tecnológicas. Esse óxido é ferrimagnético com alta temperatura de Curie (858 K) e condutor de eletricidade com polarização de spin [3]. Essas propriedades fazem com que a magnetita encontre aplicações em gravação magnética e a torna candidata a aplicações em

spintrônica. O Fe_3O_4 também apresenta comportamento superparamagnético quando na forma de filmes ultra-finos e nanopartículas [3]. A magnetita, à temperatura ambiente é um condutor, porém para temperaturas abaixo de 120 K, torna-se isolante. Essa característica é conhecida como transição de Verwey. Durante essa transição sua estrutura cristalográfica sofre pequenas alterações e sua resistividade aumenta da ordem de 100 vezes [3].

O cristal de Fe_3O_4 possui estrutura do tipo espinélio invertido. Nessa estrutura, que possui 56 átomos na célula unitária, há 32 íons do tipo O^{2-} regularmente organizados formando uma célula unitária cúbica compacta de face centrada. Os íons de ferro Fe^{2+} e Fe^{3+} estão dispostos de forma que os sítios tetraédricos possuem somente Fe^{3+} ao passo que nos sítios octaédricos temos a coexistência de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , e é essa propriedade que diferencia o espinélio invertido do espinélio normal (nesse caso temos íons divalentes somente nos sítios tetraédricos e íons trivalentes nos sítios octaédricos). Posto isso, existem 16 íons Fe^{+3} , 8 íons Fe^{+2} e 32 íons de O^{2-} totalizando os 56 átomos da célula unitária da estrutura do Fe_3O_4 . Na figura 1.2 mostramos a representação da célula unitária do Fe_3O_4 .

Apesar da estrutura de bulk do Fe_3O_4 ser bem conhecida, quando ela é crescida e estudada sob a forma de filmes finos e ultra-finos visando sua determinação estrutural e o tipo de terminação que o filme possui, encontramos discrepâncias entre vários resultados publicados [5, 6, 7, 8, 9]. A direção (111) deste óxido, estudada neste trabalho, apresenta 6 possíveis terminações (veja figura 1.3), e ainda existem dúvidas sobre qual seria a correta.

Waddill *et al* [5] realizaram a determinação de Fe_3O_4 sobre Ag(111) via difração de fotoelétrons de raios X (XPD), porém utilizaram um conjunto de dados limitados em uma estreita faixa angular (θ, ϕ). Os seus resultados indicam que essa estrutura possui terminação em $(Fe_{oct} - Fe_{tetra} - O - Fe_{oct})$, terminação T6 na figura 1.3, porém a

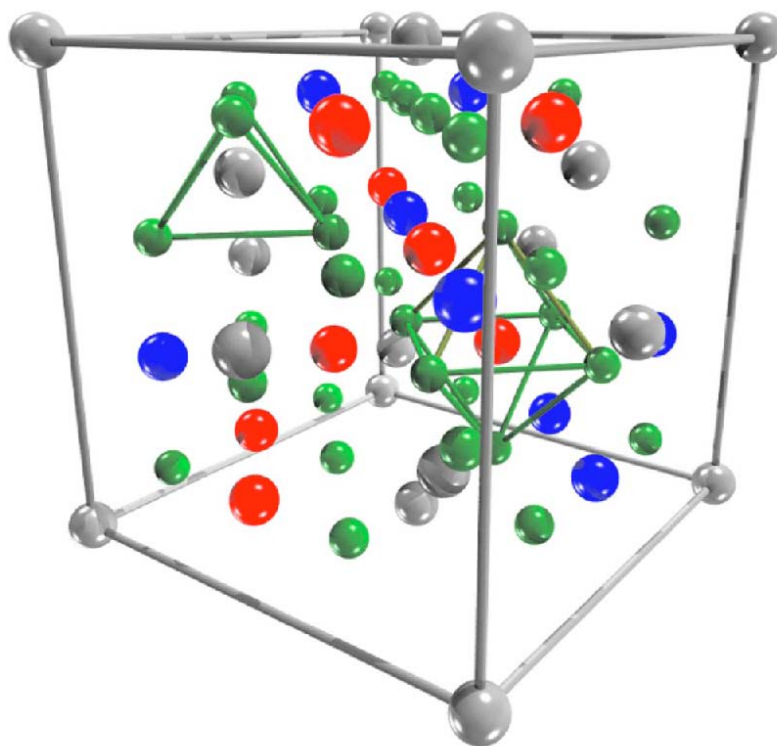


Figura 1.2: Célula Unitária da Magnetita. Esferas cinzas representam os íons Fe^{3+} nos sítios tetraédricos (sítio A), as azuis os íons de Fe^{3+} nos sítios octaédricos (sítio B), as vermelhas os íons de Fe^{2+} no sítio octaédrico (sítio B), e as verdes os íons de oxigênio. Os sítios tetraédricos e octaédricos são mostrados explicitamente [4].

diferença entre o fator de confiabilidade (r_a) dessa terminação e das outras é bastante pequena. Barbieri *et al* [6] através de cálculos LEED para $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pt}(111)$ concluíram que a terminação da superfície era de $(\text{Fe}_{tetra} - \text{O} - \text{Fe}_{octa} - \text{O})$, terminação T1, porém com fator de Pendry consideravelmente alto ($R_p = 0,46$). Posteriormente Weiss *et al* [8] produziram filmes de Fe_3O_4 sobre $\text{Pt}(111)$ de 100 Å, realizaram medidas LEED a 120 K e concluíram que a terminação do óxido é $(\text{Fe}_{tetra} - \text{O} - \text{Fe}_{octa} - \text{O})$, terminação T1, com fator $R_p = 0,20$. Já Yang *et al* [7] estudaram a estrutura de superfície desse óxido via DFT (*Density Functional Theory*) e concluíram que existem duas terminações energeticamente favoráveis $(\text{Fe}_{tetra} - \text{O} - \text{Fe}_{octa} - \text{O})$, terminação T1, e $(\text{Fe}_{octa} - \text{Fe}_{tetra} - \text{O} - \text{Fe}_{octa})$, terminação T6,. Análises de STM (*Scanning tunneling microscope*) [9]

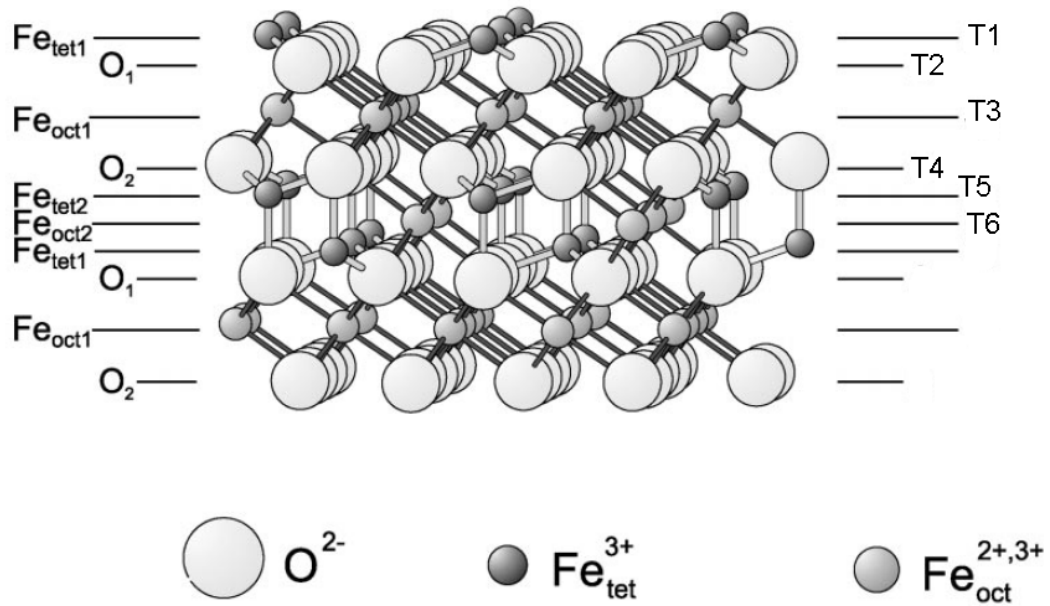


Figura 1.3: Possíveis terminações para o óxido de ferro (magnetita) na direção (111). Na figura há também a representação dos íons que formam o óxido.

indicam que podem haver duas terminações possíveis ($Fe_{tetra} - O - Fe_{octa} - O$) e/ou ($Fe_{octa} - Fe_{tetra} - O - Fe_{octa}$), terminação T1 e/ou T6. Neste trabalho foi proposto o estudo experimental via difração de fotoelétrons (PED) da superfície $Fe_3O_4(111)$ crescido sobre um substrato de Pd(111).

A partir deste capítulo de introdução a dissertação está organizada da seguinte forma. No capítulo 2, mostramos as técnicas de física superfície utilizadas, bem como sua formulação teórica, com destaque para a difração de fotoelétrons (PED). No terceiro capítulo, descrevemos o aparato experimental necessário para nosso estudo bem como os procedimentos utilizados para limpeza e crescimento para o cristal de Pd(111) e o filme ultra-fino de Fe_3O_3 sobre Pd(111). No capítulo 4, apresentamos os resultados e no último capítulo as conclusões e perspectivas.

Capítulo 2

Física de Superfícies: Conceitos e Técnicas

Para que possamos caracterizar cristais limpos, filmes finos, ultra-finos e interfaces devemos garantir condições para que eles fiquem estáveis e livres de contaminantes, durante um tempo relativamente longo (10^4 s) correspondente ao tempo do experimento. Ao se fazer estudos de superfícies em câmara de vácuo, os gases residuais são os principais contaminantes, já que eles podem interagir com a superfície e dessa forma alterar suas propriedades em escala atômica. Logo, devemos manter e realizar o estudo de nossa amostra em ambiente de baixíssima pressão (10^{-10} mbar), ou seja, em ultra-alto-vácuo (UHV). A fim de entender em que condições conseguiremos manter nossa superfície limpa devemos recorrer à teoria cinética do gases, a qual mostra que a taxa média de colisões de um gás por unidade de área de um sólido é dada por [10]:

$$Z = bp(M_t T)^{-1/2}, \quad (2.1)$$

onde

b é uma constante universal, cujo valor é $b = 2,63 \times 10^{22}$ moléculas $\cdot m^{-2} s^{-1} K^{1/2}$

mbar⁻¹.

p é a pressão do gás, em mbar.

M_t é a massa molecular relativa, em g/mol .

T é a temperatura, em Kelvin.

Consideremos τ como o tempo de formação de uma monocamada de um gás em uma superfície limpa. Para estimarmos a ordem de grandeza de τ , vamos supor que cada molécula de gás que incida na superfície seja adsorvida pela mesma (coeficiente de adsorção = 1). Nesse caso τ é dado por [11]:

$$\tau = 3,2 \times 10^{-6}/p \quad (2.2)$$

Assim, à pressão atmosférica ($P_{atm} = 1$ bar) temos que τ é da ordem de 10^{-9} s, ou seja, nesse tempo ocorre a formação de uma monocamada de gás, considerando que todo átomo que chegue à superfície da amostra seja adsorvida, o que inviabiliza o estudo de superfícies à pressão atmosférica. Com pressões da ordem de 10^{-10} mbar temos $\tau \sim 10^4$ s, um tempo razoável para se fazer estudo de superfícies. Por esse cálculo, podemos perceber a necessidade de fazermos medidas em UHV. A fim de atingirmos essas pressões foi necessário o desenvolvimento de uma série de equipamentos como bombas mecânicas, bombas turbomoleculares, bombas difusoras, bombas iônicas, bombas de sublimação, conexões mecânicas para a correta vedação do sistema de UHV, passantes elétricos, etc. A tecnologia de vácuo teve grande avanço na década de 1970 [12] e uma revisão detalhada pode ser encontrada em [11, 10]. Com o desenvolvimento da tecnologia de UHV, tornou-se possível o crescimento e a posterior caracterização de superfícies por um intervalo de tempo compatível com a análise das primeiras camadas atômicas, com baixa contaminação pelos gases residuais da câmara.

2.1 Espectroscopia de Fotoelétrons por raios-X (XPS)

2.1.1 Considerações gerais

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons por raios-X, ou *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS), ou ainda ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) baseia-se no efeito fotoelétrico, que é a emissão de elétrons de uma superfície ao ser bombardeada por fótons com energia na faixa dos raios X. Tal efeito foi descoberto por Heinrich Hertz, entre 1886 e 1887, quando confirmava a existência das ondas eletromagnéticas. Hertz descobriu que uma descarga elétrica entre dois eletrodos ocorre mais facilmente quando se faz incidir sobre um deles radiação ultravioleta. A explicação desse fenômeno foi dada por Einstein em 1905 e devido a isso o mesmo foi agraciado com a medalha do prêmio Nobel de física em 1921 [13, 14]. A explicação de Einstein para o efeito fotoelétrico se baseia na suposição de que a energia do fóton incidente é quantizada, $E = h\nu$, onde ν é a frequência do fóton incidente e $h = 6,6262 \times 10^{-34}$ J·s é conhecida como constante de Planck. Se essa energia for maior do que a energia necessária para arrancar um elétron de um determinado material, conhecida como função trabalho ϕ , e supondo que o elétron absorva toda a energia do fóton, ou seja, o processo de interação fóton-elétron é um processo elástico, teremos, pela conservação da energia, que o elétron será ejetado da amostra com uma energia dada por:

$$E_c = h\nu - \phi \quad (2.3)$$

As primeiras tentativas de utilização do efeito fotoelétrico para estudo de materiais remontam de 1907, no Rutherford's Laboratory, em Manchester. Na década de 1920, apareceram os primeiros espectros de fotoemissão para vários elementos excitados com raios X de alta energia. O esforço do grupo de Rutherford não foi suficiente para a

consolidação da técnica XPS, pois além das dificuldades de entendimento dos espectros e de aprimoramento da parte experimental, o mundo vivia sob os efeitos turbulentos das duas Guerras Mundiais. Após a segunda Guerra Mundial o grupo de Steinhardt e Serfass do Lehigh University voltou-se para a idéia do grupo de Rutherford visando mostrar que a técnica de XPS poderia servir como uma técnica de análise, principalmente para estudos químicos de superfície. Esse grupo desenvolveu uma gama de equipamentos para a aplicação do experimento e, apesar de usarem raios X de alta energia, conseguiram detectar efeitos de superfície. A tese de PhD de Steinhardt era intitulada *An X Ray Photoelectron Spectrometer for Chemical Analysis*. Contudo o grande desenvolvimento da técnica ficou por conta do grupo Uppsala, Suécia. Kai Siegbahn, em 1954, produziu o primeiro espectro XPS para um cristal clivado de cloreto de sódio e ainda demonstrou que o experimento era sensível a deslocamentos químicos. Posteriormente, o grupo de Uppsala aplicou a técnica para o estudo dos níveis atômicos de diferentes elementos. Isso impulsionou ainda mais a técnica de espectroscopia de fotoelétrons. Dispositivos comerciais começaram a aparecer no final da década de 1960. Por seu trabalho em espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, Siegbahn foi contemplado com o Prêmio Nobel de Física em 1981 [15].

Atualmente, um dos métodos de análise mais empregados em física de superfícies é sem dúvida a espectroscopia de fotoelétrons. O registro de fotoelétrons tem várias vantagens, a saber:

- 1 - A profundidade de escape (*escape depth*) dos elétrons é da ordem de alguns poucos Ångstrons. Conseqüentemente, elétrons são adequados para investigar estados eletrônicos na região próxima à superfície da amostra.

- 2 - Elétrons são fáceis de focalizar, detectar e contar.

- 3 - Ao usar campos eletrostáticos podemos analisar a energia de um determinado ângulo de emissão de elétrons (determinando assim a energia e o momento).

4 - Uma vez detectados, os elétrons 'desaparecem' e não mais interferem no sistema. Isso é uma considerável vantagem ao compararmos com as técnicas que se baseiam em íons ou átomos usados em outras técnicas de superfícies.

2.1.2 Equação fundamental em XPS

A equação básica do XPS fundamenta-se no princípio da conservação da energia e considera que a energia total do sistema em equilíbrio (E_N^{total}) somada à energia do fóton $h\nu$ deve ser igual à energia total do sistema em equilíbrio, após o elétron ser arrancado da amostra (E_{N-1}^{total}) acrescido da função trabalho ϕ mais a energia cinética E_c^v do elétron ejetado em relação ao nível de vácuo. Assim, temos que:

$$E_N^{total} + h\nu = E_{N-1}^{total} + E_c^v + \phi_{amostra} \quad (2.4)$$

Ao reagruparmos os termos teremos:

$$h\nu - (E_c + \phi_{amostra}) = E_{N-1}^{total} - E_N^{total} = E_B^v, \quad (2.5)$$

onde E_B^v é definida como a energia de ligação do material para um determinado subnível eletrônico e, pela definição dada acima, depende especificamente do material que compõe a amostra. Logo a energia de ligação nos fornece um meio de identificar não só o tipo de substância da amostra, mas também, de qual sub-nível o elétron foi ejetado.

Quando colocarmos a amostra em contato com o nosso sistema de medida de elétrons teremos o surgimento de uma diferença de potencial entre o analisador e a amostra, pois a amostra e o analisador possuem funções trabalho diferentes. Essa ddp entre o analisador e a amostra faz surgir entre eles um campo elétrico. Assim, um elétron com E_c^v será percebido pelo analisador com sua energia original acrescida da energia ganha

pelo elétron ao se mover em uma região de campo elétrico. O resultado da energia cinética medida será dado por:

$$E_{c.medida} = E_c^v - e\phi, \quad (2.6)$$

onde $|e|$ é a carga do elétron e

$$e\phi = \phi_{amostra} - \phi_{analizador}. \quad (2.7)$$

Sabendo que a diferença entre o nível de vácuo e a energia de Fermi é a função trabalho, a energia cinética medida em relação ao nível de Fermi (E_c^F) pode ser escrita como

$$E_c^F = E_c^v + \phi_{amostra}. \quad (2.8)$$

Ao compararmos 2.8 com 2.5 obtemos:

$$E_c^F = h\nu - E_B^F. \quad (2.9)$$

Se desejarmos deixar a equação fundamental em relação à energia de vácuo, podemos escrever que

$$E_c^v = E_{c.medida} - \phi_{amostra} + \phi_{analizador}. \quad (2.10)$$

Logo

$$E_B^v = h\nu - E_c^v - \phi_{amostra}, \quad (2.11)$$

$$E_B^v = h\nu - E_{c.medida} - \phi_{analizador}. \quad (2.12)$$

A função trabalho do analisador é constante e pode ser achada em testes de calibração. Com isso, temos agora a equação fundamental que independe dos parâmetros da amostra estudada e só depende da energia do fóton incidente e dos parâmetros do analisador de elétrons.

Note que neste caso, $E_{c.medida}$ é uma grandeza experimental, medida pelo espectrômetro e é dependente da energia do raio X incidente, não sendo portanto, uma propriedade intrínseca ao material. Já a energia de ligação do elétron E_B de um certo nível eletrônico é o parâmetro que realmente identifica o elétron, tanto em relação ao elemento do qual ele foi emitido quanto ao nível de energia do qual ele é proveniente. Esse processo de excitação eletrônica está exposto de forma esquemática na figura 2.1.

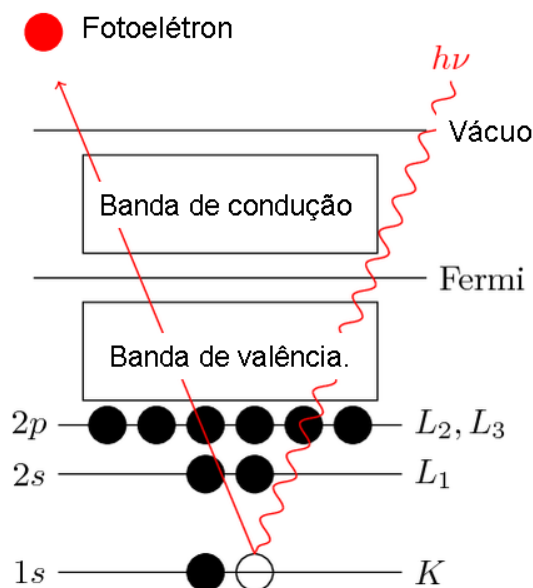


Figura 2.1: Diagrama esquemático de níveis de energia e do processo de fotoemissão. Um elétron de um nível de caroço K(1s) é arrancado pelo fóton $h\nu$.

2.1.3 Notação espectroscópica

A notação espectroscópica utilizada em XPS é baseada nos números quânticos do nível (subnível) atômicos de origem. As transições são usualmente nomeadas de acordo com a seguinte notação nl_j . A primeira letra n representa o número quântico principal, que está associado ao nível energético do elétron (K,L,M, ...). Seu valor é inteiro e pode assumir valores de 1, 2, 3,... A segunda parte da notação, l , refere-se ao número quântico secundário ou azimutal, que está associado ao momento angular azimutal do elétron. Este que pode assumir valores de 0, 1, 2, ... $n - 1$, no entanto, é escrito em termos da notação dos subníveis designados por letras (s, p, d, f).

Devido à interação spin-orbita, sub-níveis eletrônicos terão sua degenerescência levantada para $l > 0$, fazendo com que os picos de fotoemissão se dividam em dois, formando os chamados dubletos. Cada elétron possui um número quântico intrínseco conhecido como spin, cujo valor é $+1/2$ ou $-1/2$. Logo, o momento angular total J , será $|l + 1/2|$ ou $|l - 1/2|$. Assim, um elétron em um subnível s ($l = 0$) possui $J = |0 \pm 1/2| = 1/2$, já em um subnível p ($l = 1$) temos $J = |1 + 1/2| = 3/2$ ou $J = |1 - 1/2| = 1/2$. A notação espectroscópica completa está mostrada na tabela 2.1.

Números Quânticos			Sufixo	Notação de raios X	Notação Espectroscópica
n	l	j			
1	0	$\frac{1}{2}$	-	K	$1s_{1/2}$
2	0	$\frac{1}{2}$	1	L_1	$2s_{1/2}$
2	1	$\frac{1}{2}$	2	L_2	$2p_{1/2}$
2	1	$\frac{3}{2}$	3	L_3	$2p_{3/2}$
3	0	$\frac{1}{2}$	1	M_1	$3s_{1/2}$
3	1	$\frac{1}{2}$	2	M_2	$3p_{1/2}$
3	1	$\frac{3}{2}$	3	M_3	$3p_{3/2}$
3	2	$\frac{3}{2}$	4	M_4	$3d_{3/2}$
3	2	$\frac{5}{2}$	5	M_5	$3d_{5/2}$
etc.	etc.	etc.	etc.	etc.	etc.

Tabela 2.1: Notação de Raios X e Notação Espectroscópica utilizada em fotoemissão.

No espectro XPS mostrado na figura 2.2, a relação entre as áreas dos dubletos pode ser calculada levando em conta o número de ocupação dos subníveis. Esse valor é dado por $2J + 1$. Assim, para o subnível p temos que o número de ocupação do subnível $p_{1/2}$ é 2 e de $p_{3/2}$ é 4. Logo, a relação entre as intensidades medidas no espectro XPS é 1/2. Os valores para os outros subníveis estão mostrados na tabela 2.2.

Subnível	Valores de J	Relação dos números de ocupação para cada J	Relação das áreas dos picos de fotoemissão
s	1/2	—	—
p	1/2, 3/2	$2/4 = 1/2$	1/2
d	3/2, 5/2	$4/6 = 2/3$	2/3
f	5/2, 7/2	$6/8 = 3/4$	3/4

Tabela 2.2: Relação das áreas espectrais dos subníveis em função do número quântico J.

2.1.4 Estruturas em espectros XPS

Um espectro de fotoemissão típico, como mostrado na figura 2.2, possui três estruturas principais ou primárias, a saber: picos de caroço, banda de valência e picos Auger. Somado a elas também aparecem estruturas secundárias, tais como picos fantasmas, satélites *shake up*, *shake off* e plasmons.

Picos de Caroço

São picos gerados por elétrons que estão fortemente ligados e que são ejetados sem sofrer espalhamento inelástico. Esses picos são os que identificam os compostos presentes no material analisado. As energias dos picos de caroço dependem basicamente dos elementos químicos, porém desvios químicos podem ainda auxiliar na identificação do estado de oxidação.

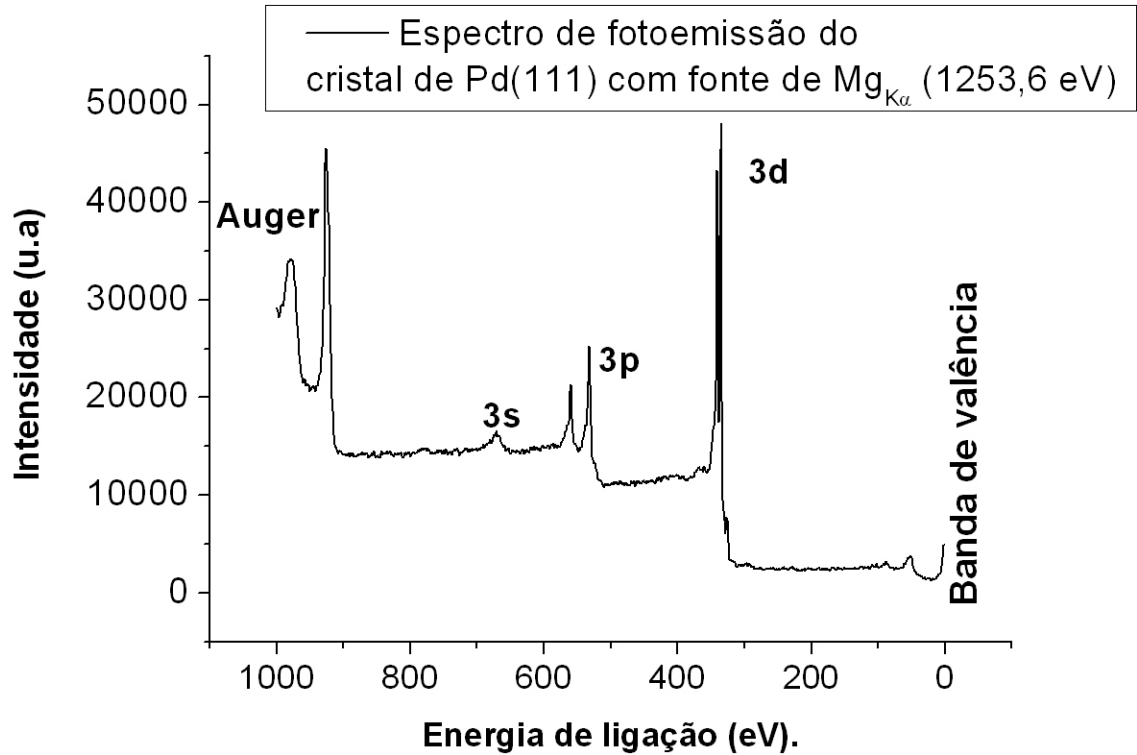


Figura 2.2: Espectro de fotoemissão do cristal de Pd (111). Podem ser observados tanto os níveis de fotoemissão, quanto os picos Auger.

As intensidades dos picos para diferentes elementos para um mesmo subnível dependem das seções de choque para fotoemissão de cada elemento químico. De uma forma geral, quanto maior o número atômico de um elemento, maior será sua seção de choque e mais intenso será seu pico de caroço detectado pela técnica XPS.

A largura do pico de caroço, definida como largura de pico a meia altura (FWHM : *full width at half-maximum*.) ΔE é a convolução de três contribuições:

$$\Delta E = (\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2)^{1/2}, \quad (2.13)$$

onde ΔE_n é a largura natural do nível eletrônico, ΔE_p é a largura da energia do fóton e ΔE_a é a resolução do analisador. A largura natural de linha do nível atômico

está diretamente ligada ao tempo que o átomo permanece ionizado após a fotoemissão.

A largura natural do nível eletrônico está relacionada ao princípio da incerteza da Heinsenberg, levando em conta o tempo de meia vida (τ) de um elétron no estado excitado para o estado fundamental:

$$\Delta E_n = \frac{h}{\tau} = \frac{4,1 \times 10^{-15}}{\tau} \text{ eV}. \quad (2.14)$$

Como tipicamente τ é da ordem de 10^{-14} s, ΔE_n é da ordem de 0,4 eV.

Como dito, ΔE_p é a largura da energia do fóton e depende do tipo de fonte de raios X utilizada. A tabela 2.3 mostra as fontes de raios X mais utilizadas e as larguras de linha.

<i>Elemento</i>	<i>linha</i>	<i>energia(eV)</i>	<i>FWHM(eV)</i>
Mg	K α	1253,6	0,7
Al	K α	1486,6	0,9

Tabela 2.3: Energia dos fótons para os ânodos mais utilizados na técnica XPS e suas larguras de linha.

Pela análise cuidadosa do deslocamento da posição dos picos de caroço de um elemento, provocada pelo fato dele formar uma ligação química com um outro elemento ou por ele estar adsorvido em uma dada superfície, podemos obter informações sobre estados químicos dos compostos presentes.

A forma do pico de caroço também pode nos trazer informações importantes do material sob análise. Para materiais metálicos a forma dos picos é mais assimétrica. Já para isolantes e semicondutores temos que os picos são mais simétricos [15].

A banda de valência pode ser observada no espectro XPS por picos de baixa energia de ligação (0 - 20 eV) e pode revelar o caráter isolante, metálico ou semicondutor da amostra [15].

Picos Auger

Quando o elétron de um nível de caroço de um átomo é emitido, forma-se uma lacuna nesse nível e outro elétron de um estado menos ligado pode decair para essa lacuna. Ao fazer isso, o átomo pode emitir um fóton, processo conhecido como fluorescência, ou pode transferir essa energia a um terceiro elétron, que é ejetado do átomo, processo conhecido como emissão Auger (veja figura 2.3). Elétrons Auger também são identificados nos espectros de fotoemissão, conforme pode ser visto na figura 2.2

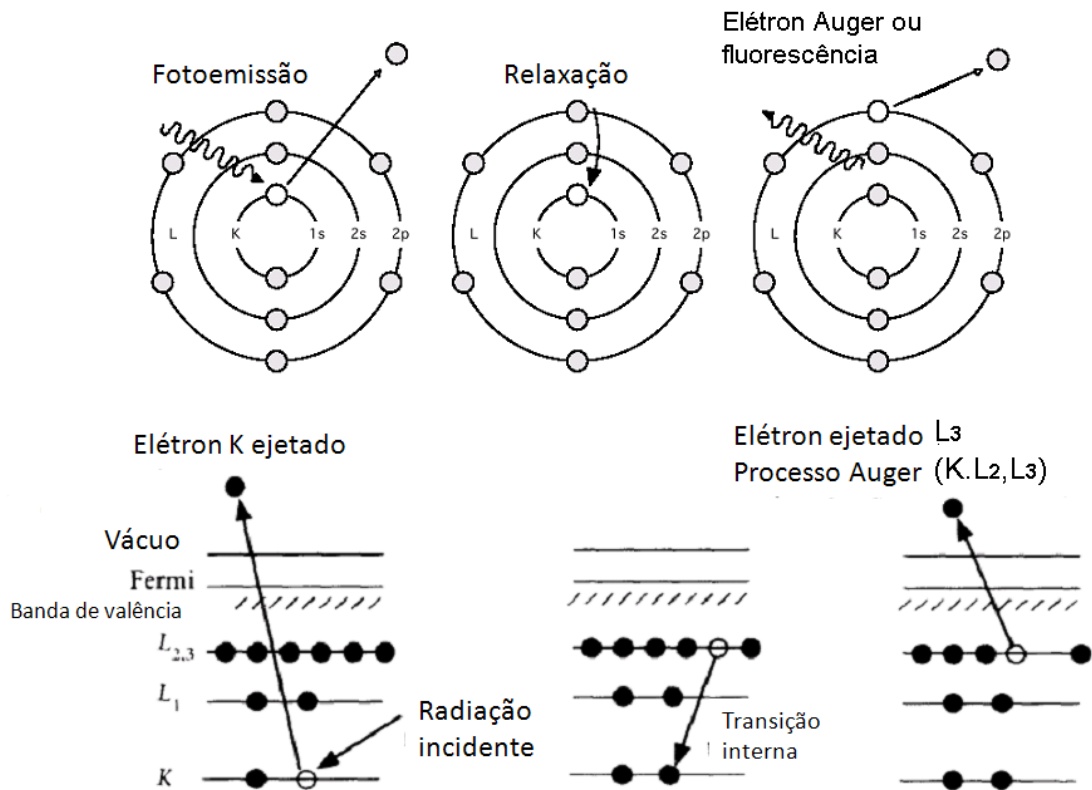


Figura 2.3: Representação esquemática do processo de fotoemissão, fluorescência e emissão Auger. Percebe-se que no processo Auger estão envolvidos três níveis eletrônicos.

Com o auxílio da figura 2.3 podemos obter a energia cinética dos elétrons Auger ejetados. Suponha que um elétron da camada K receba energia de um fóton e seja

emitido formando a lacuna na camada K (figura 2.3 a). Outro elétron do subnível L_{23} pode então decair para o nível de menor energia (figura 2.3 b). A diferença de energia desse processo, $(E_K - E_{L2})$, pode liberar um terceiro elétron L_{23} (figura 2.3 c). A energia cinética do elétron emitido será:

$$E_{K,L_2,L_3} = E_K - E_{L_2} - E_{L_3}. \quad (2.15)$$

Pela equação 2.15 percebemos que a energia cinética dos elétrons Auger somente depende dos níveis eletrônicos envolvidos no processo de produção dos mesmos (cascatas Auger) e independe da energia da fonte de raios X utilizada.

A figura 2.4 mostra a probabilidade entre a emissão fluorescência e a emissão de elétrons Auger. Percebe-se que à medida que o número atômico aumenta o efeito da fluorescência se torna preponderante, ao passo que para elementos mais leves o processo Auger é mais provável.

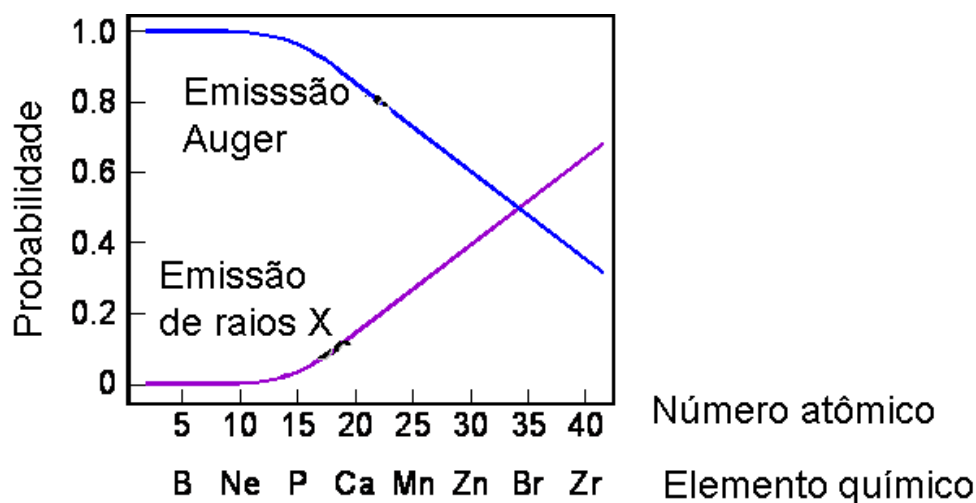


Figura 2.4: Probabilidade de emissão Auger e do processo de fluorescência em função do número atômico. [2].

Satélites fantasmas

Picos fantasmas são picos adicionais gerados pelas fontes de raios X. Na tabela 2.4 estão algumas das linhas dos picos satélites e suas intensidades relativas ao pico principal para as fontes de raios X de magnésio e alumínio [15].

Linha de raio x	Mg	Al
k_{α^1}	4.5(1.0)	5.6(1.0)
$k_{\alpha 3}$	8.4(9.2)	9.6(7.8)
$k_{\alpha 4}$	10.0(5.1)	11.5(3.3)
$k_{\alpha 5}$	17.3(0.8)	19.8(0.4)
$k_{\alpha 6}$	20.5(0.5)	23.4(0.3)
k_{β}	48.0(2.0)	70.0(2.0)

Tabela 2.4: Separação em energia em relação ao pico principal $K_{\alpha 1,2}$ em eV dos satélites fantasmas e, entre parênteses, sua intensidade relativa ($K_{\alpha 1,2} = 100$).

Satélites *Shake-up* e *Shake-off*

Quando um elétron de caroço é excitado e escapa do material, a estrutura eletrônica dos elétrons de valência se reorganiza e isso pode envolver a excitação de um elétron de valência para um nível de maior energia ou mesmo a liberação dele (*shake up*). Com isso, parte dos fotoelétrons de caroço que interagem com os elétrons de valência terão sua energia cinética reduzida devido a essa interação e aparecerão como picos secundários de maior energia de ligação, ou seja, à esquerda dos picos originais. Satélites (*shake up*) são muito comuns em compostos aromáticos. Também há satélites (*shake up*) em metais de transição, terra raras, que tenham elétrons desemparelhados nos subníveis 3d e 4f respectivamente. A intensidade dos picos de *shake up* pode chegar a 10 % do pico principal. Na magnetita (Fe_3O_4), onde coexistem os cátions Fe^{+2} e Fe^{+3} , aparecem à esquerda da linha de fotoemissão $Fe2p_{3/2}$ picos satélites nas posições de $E_B \approx 715$ eV e $E_B \approx 720$ eV, devido a estes dois estados de oxidação respectivamente [15, 16].

No processo *Shake-off* há a ionização completa de um elétron da camada de valência. Estes picos são de difícil identificação devido a uma série de fatores, principalmente porque a energia que separa o pico *shake-off* do pico primário é em geral maior que a separação observada no pico *shake-up*. Esses picos possuem intensidade superiores comparadas aos picos *shake-up*, mas não são tão bem resolvidos e se apresentam como estruturas no lado de energia de ligação mais alta [15, 17].

Análise Quantitativa do Espectro

Os espectros XPS podem nos fornecer informações quantitativas sobre a amostra como a espessura de filmes crescidos sobre um dado substrato além da determinação da concentração química dos materiais presentes na superfície do material sob investigação.

A determinação da espessura do filme é baseada na equação de Beer-Lambert, a qual nos fornece a intensidade dos elétrons que atravessam um determinado material em função da sua espessura d_A , ângulo de emissão dos fotoelétrons θ , tomado a partir da normal à superfície, e o livre caminho médio deles em um dado material λ_A . Considerando um substrato B , coberto por um filme de um material A de espessura d_A , temos a partir da equação Beer-Lambert que:

$$I_B = I_B^\infty e^{\left[\frac{-d_A}{(\lambda_A(E)\cos\theta)} \right]} \quad (2.16)$$

onde I_B é a intensidade do pico do substrato B, e I_B^∞ é o fator de sensibilidade do material B [17], ou seja a intensidade do pico medido pelo analisador para a amostra B limpa.

Ao observarmos a equação 2.16 percebemos que à medida que a espessura de um dado material A aumenta, menor será a intensidade dos elétrons emitidos pelo substrato B que serão ejetados da amostra. Logo, podemos monitorar o crescimento de um dado filme medindo a redução da intensidade do sinal do substrato.

Outra propriedade importante da equação 2.16 acontece quando analisamos o que

ocorre com a intensidade do substrato em função do ângulo polar. À medida que aumentamos θ , menor se torna o sinal do substrato B. Isso nos mostra que medidas de fotoemissão a altos ângulos são mais sensíveis à superfície.

Ainda sobre a equação de Beer-Lambert, percebemos que para altos λ 's, o que equivale a elétrons com alta energia cinética (figura 1.1), que a intensidade do substrato aumenta. Conseqüentemente, elétrons de menor energia cinética nos revelam maior informação das primeiras camadas atômicas de uma superfície e elétrons de alta energia nos revelam maior informação do substrato.

A intensidade espectral da linha do filme (material A) de espessura d_A , por sua vez, é expressa segundo a equação [17]:

$$I_A = I_A^\infty \left\{ 1 - e^{\left[\frac{-d_A}{(\lambda_A(E)\cos\theta)} \right]} \right\}. \quad (2.17)$$

Para determinarmos a concentração atômica X_A de um elemento A, em uma amostra contendo vários elementos, nos valem da equação 2.18

$$X_A = \frac{I_A/S_A}{\sum_{\alpha} I_{\alpha}/S_{\alpha}}, \quad (2.18)$$

onde $\alpha = (A, B, \dots)$ são todos os α elementos presentes na amostra, I_A e I_{α} são as áreas dos picos dos elementos e S_A e S_{α} são os fatores de sensibilidade de A e α respectivamente [15, 18, 19].

2.1.5 Aparato experimental

Na figura 2.3, mostramos a montagem experimental necessária para realizar medidas XPS. O sistema é composto de uma câmara de ultra-alto-vácuo, na qual estão acoplados vários elementos dos quais destacamos:

- Canhão de raios X;

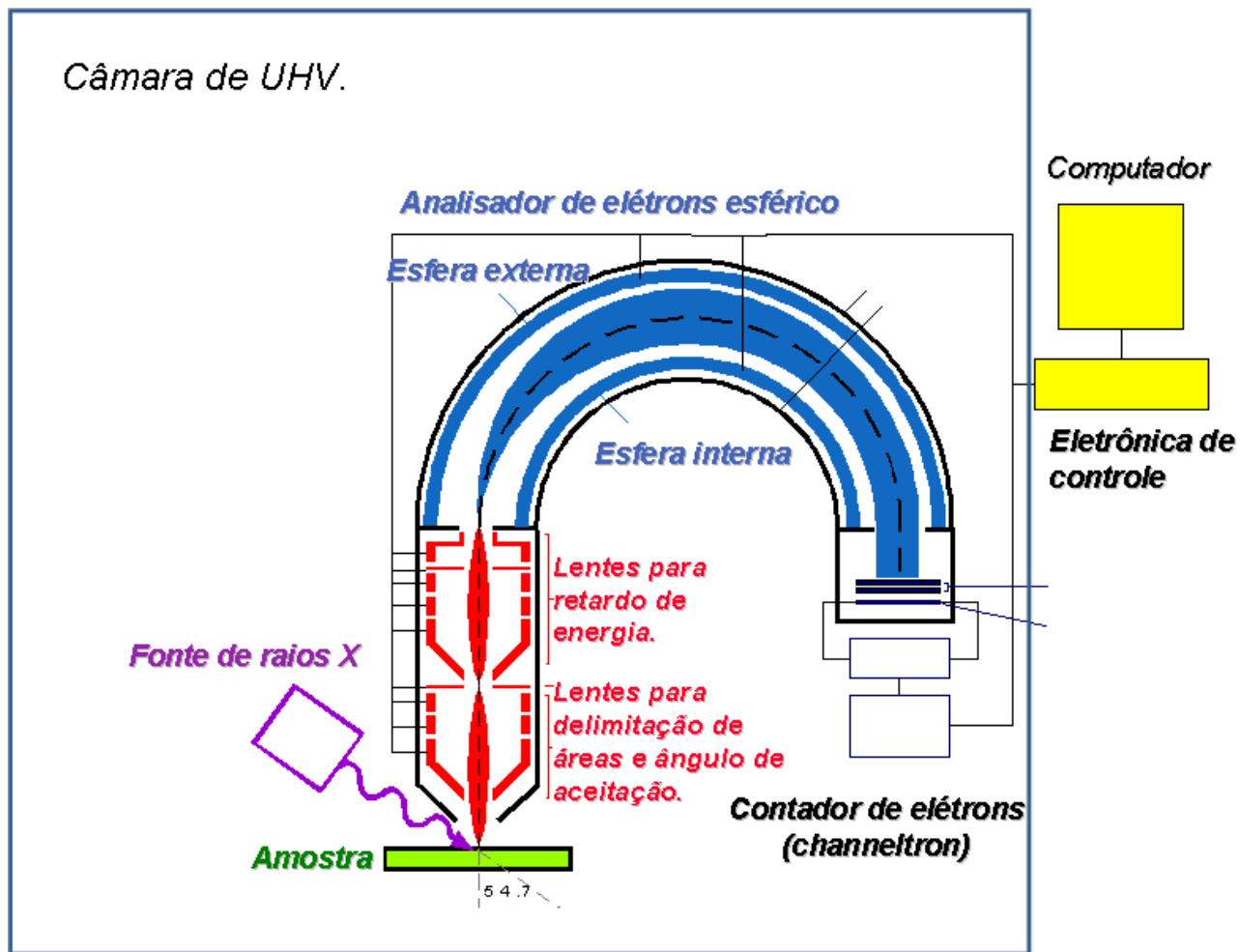


Figura 2.5: Arranjo experimental básico para medidas XPS.

- Lentes eletrostáticas, cuja função é focalizar os elétrons emitidos pela amostra;
- Analisador de elétrons: parte mais importante e mais cara do sistema a qual é responsável por selecionar a energia que será medida;
- Contador de elétrons tipo channeltron;
- Eletrônica de controle.

2.2 Difração de fotoelétrons (PED)

2.2.1 Introdução

A técnica de difração de fotoelétrons (PED) nos permite obter informações estruturais da amostra a partir dos fotoelétrons gerados pelos elementos químicos que a compõem. O seu estudo e aplicações tiveram início há aproximadamente 40 anos, mas seu potencial uso como técnica de superfície e interfaces ganhou força com o desenvolvimento de fontes de luz síncrotron [20, 21, 22]. A técnica de difração de fotoelétrons tem sido utilizada para o estudo químico e estrutural de superfícies limpas, ligas, filmes crescidos epitaxialmente, interfaces, filmes semi-organizadas, moléculas adsorvidas, catálise heterogênea e estudos de nanociência e nanotecnologia [23, 24, 25].

As principais vantagens do experimento PED para a determinação cristalográfica de superfícies são:

1 - O fato de ser uma técnica de curto alcance, já que os elétrons, como sondas na matéria, possuem um livre caminho médio bastante curto.

2 - É elemento específico, isto é, podemos escolher o nível eletrônico de um determinado elemento presente no material sob investigação e então fazer o estudo PED com base na energia de um dado fotoelétron.

3 - É química específica, isto é, se os elétrons são medidos com alta resolução em energia podemos estudar os efeitos de deslocamentos em energia na fotoemissão devido aos efeitos de ligações químicas.

O estado final do processo de medida PED envolve espalhamento de elétrons pelos átomos da superfície. Para descrever esses espalhamentos múltiplos foi necessário o desenvolvimento de uma teoria de espalhamento. Liebsch [26] em 1974, desenvolveu um tratamento teórico com base nos níveis de alta energia de ligação a partir da teoria de bandas de Kikuchi. Posteriormente, Liebsch desenvolveu um novo tratamento com base no espalhamento múltiplo da teoria LEED [27]. Logo depois, na década de 1980, foi proposto pela primeira vez o modelo de cálculo baseado em *cluster* [28] e em 1985, Barton, Robey e Shirley [29] introduziram na teoria efeitos de espalhamento múltiplo e correções para ondas esféricas. Como a difração de fotoelétrons é uma técnica local, com elétrons sendo emitidos por fontes pontuais, o modelo *cluster* e a formulação teórica a partir de ondas esféricas mostraram-se mais adequados. Em seguida, Rehr e Albers [30] propuseram um formalismo para descrever o processo de espalhamento conhecido como formalismo RA. Esse formalismo faz uso das funções de Green baseado em matrizes de espalhamento para descrever o processo de fotoemissão. Neste trabalho utilizamos o modelo de espalhamento proposto por Rehr e Albers para os cálculos das estruturas *cluster* por nós estudadas. A seguir descreveremos os aspectos fundamentais da teoria PED, já que uma descrição teoria completa esta fora do escopo desse trabalho de mestrado. O leitor interessado em estudar com riqueza de detalhes a teoria de difração de fotoelétrons pode fazer consulta as referências [24, 25, 26, 29, 30, 31].

2.2.2 Teoria de difração de fotoelétrons

O princípio da técnica de difração de fotoelétrons está ilustrado na figura 2.6. Nela observamos fótons com energia $h\nu$ incidindo em uma superfície do material. Esses fótons

promovem a emissão de fotoelétrons da amostra em diferentes direções (θ, ϕ) e a energia cinética dos fotoelétrons dependerá da energia do fóton incidente segundo a equação 2.9. Efeitos de espalhamento múltiplo são importantes na intensidade dos fotoelétrons emitidos. O estudo de como a intensidade dos elétrons emitidos varia com os ângulos polar e azimutal, bem como o sinal medido dos elétrons ejetados varia com a energia dos fótons incidentes, nos permite obter informações estruturais da amostra. No experimento de difração de fotoelétrons, podemos obter uma enorme quantidade de informações a respeito da amostra estudada, a saber: arranjo atômico, direção de ligação e distância entre os átomos ligantes, propriedades eletrônicas, químicas e simetria da estrutura cristalina de superfície do material estudado. Na figura 2.6 ilustramos o processo de fotoemissão. O processo se inicia quando um fóton incide sobre a amostra, excita um elétron do átomo e com isso gera uma onda eletrônica esférica. O fato dessa onda ter formato esférico implica que sua intensidade decai com $\frac{1}{r^2}$ e essa propriedade do inverso do quadrado da distância que faz com que a PED seja uma técnica de curto alcance. Outro fator importante a ser destacado aqui é que o livre caminho médio dos elétrons depende de sua energia cinética.

No processo da fotoemissão a interação é do tipo fóton-elétron. Assim podemos descrevê-la pelo Hamiltoniano [27]

$$H = \frac{1}{2m} \left[\mathbf{p} - \frac{e}{m} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right]^{1/2} + e\phi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}), \quad (2.19)$$

onde \mathbf{p} é o operador momento do elétron, \mathbf{A} é o vetor potencial magnético da radiação e ϕ é o potencial escalar do mesmo. $V(\mathbf{r})$ é o potencial devido ao sólido na qual elétron está interagindo. Na ausência de fontes de campos elétricos e magnéticos e levando em conta o calibre de Coulomb $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ [32] podemos escrever que:

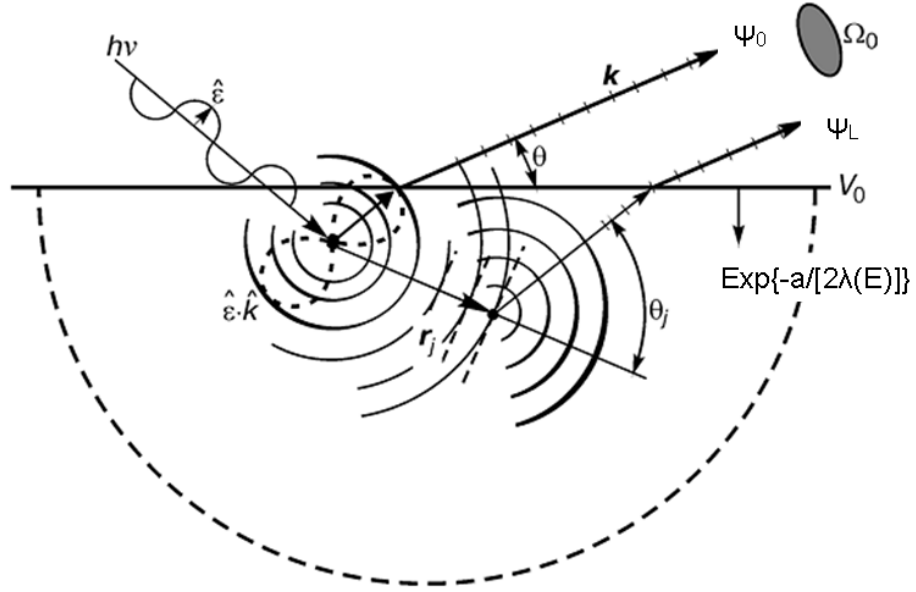


Figura 2.6: Diagrama esquemático do processo PED [25].

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad e \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}. \quad (2.20)$$

Sabendo que [33]

$$i(\mathbf{p}\mathbf{A} - \mathbf{A}\mathbf{p}) = \hbar \nabla \mathbf{A}, \quad (2.21)$$

o Hamiltoniano pode ser reescrito como

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 + e\phi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}). \quad (2.22)$$

Considerando a situação de ausência de fontes de campos elétricos e magnéticos ($\phi = 0$ e $\nabla \mathbf{A} = 0$) e desprezando os termos de ordem A^2 , teremos que:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) - \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}. \quad (2.23)$$

Nesse caso, podemos tomar o termo $-\frac{e}{mc}\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ como um termo perturbativo ao sistema fóton-elétron e de acordo com a teoria de perturbação dependente do tempo, a probabilidade de ocorrência da fotoemissão de um elétron no estado inicial $|i\rangle$ para o estado final $|f\rangle$ é dado a partir da regra de ouro de Fermi [33, 34]

$$W_{fi} \propto |\langle f|\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar \cdot \nu), \quad (2.24)$$

onde $\hbar \cdot \nu$ é a energia do fóton incidente.

Pela equação 2.24, podemos então determinar a probabilidade de fotoemissão desde que conheçamos o estado inicial, final e o campo de radiação envolvido. Porém, esses estados não são conhecidos *a priori*. A função de onda de um fotoelétron de um certo orbital Ψ_i , com um momento angular $L_i = (l_i, m_i)$, tem a forma de uma onda esférica. A função de onda total $\Psi_0(\mathbf{R})$ para uma distância \mathbf{R} , muito afastada do átomo emissor, será dada pela superposição de ondas esféricas [35].

$$\Psi_0(\mathbf{R}) = \frac{\exp(ikR)}{R} \cdot \sum_L Y_L^*(\mathbf{R}) M_{LL_i}(E_f E_i), \quad (2.25)$$

onde $L = (l, m)$. A amplitude de cada onda parcial emitida é chamada de elemento de matriz radial.

$$M_{LL_i}(E_f E_i) = -(-i)^l e^{i\delta_i} \langle R_L Y_L | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} | \psi_i \rangle, \quad (2.26)$$

onde δ_i é a diferença de fase e $|R_L Y_L\rangle$ é a onda parcial [27].

Pela figura 2.6, temos que um elétron ao ser emitido por um átomo, pode propagar diretamente até o detector ou sofrer múltiplos espalhamentos, gerando uma onda secundária que pode ser medida pelo detector. Ambas as ondas possuem o mesmo comprimento de onda (pois o fenômeno de fotoemissão é um processo elástico), e entre elas existe uma diferença de fase que deve ser levada em conta. As diferenças de fase e a

intensidade de espalhamento em função dos ângulos (θ, ϕ) geram os padrões de difração registrados pelo detector. Assim, a intensidade do sinal medido pelo detector pode ser calculada a partir do quadrado da função de onda do estado final [25]:

$$I(\mathbf{k}, \theta, \phi) = |\Psi(\mathbf{k})|^2. \quad (2.27)$$

O termo \mathbf{k} , dado em \AA^{-1} , é o vetor de onda do fotoelétron no vácuo, cujo valor pode ser calculado em função da sua energia cinética (em eV) como:

$$|\mathbf{k}| = 0,51233 \cdot (E_{KIN})^{1/2}. \quad (2.28)$$

O termo $\Psi(\mathbf{k})$ pode ser desmembrado de modo a ficar:

$$I(\mathbf{k}, \theta, \phi) = \left| \Psi_0(\mathbf{k}) + \sum_l \Psi_l(\mathbf{k}) \right|^2, \quad (2.29)$$

em que $\Psi_0(\mathbf{k})$ é o termo da função de onda sem espalhamento, ou seja, atinge o detector diretamente, e $\Psi_l(\mathbf{k})$ o termo que denota o único ou múltiplo espalhamento elástico dos átomos vizinhos ao emissor. Desenvolvendo 2.29 chegaremos a:

$$I(\mathbf{k}, \theta, \phi) = |\Psi_0(\mathbf{k})|^2 + \sum_l (\Psi_0^*(\mathbf{k}) \cdot \Psi_l(\mathbf{k}) + \Psi_l^*(\mathbf{k}) \cdot \Psi_0(\mathbf{k})) + \sum_l \sum_k \Psi_l(\mathbf{k}) \cdot \Psi_k^*(\mathbf{k}). \quad (2.30)$$

Na equação 2.30, observa-se que o segundo termo é responsável pelo padrão de interferência observado entre a onda que não sofreu espalhamento e a que sofreu espalhamento. Para a solução do equação 2.30 podemos considerar aproximações de espalhamento simples ou múltiplos de ondas planas. Esse modelo, apesar de ser relativamente simples e se aplicar bem para estudos qualitativos de PED, acaba falhando quando estudos quantitativos envolvendo determinação de distâncias interatômicas se

tornam necessários [24]. Diante disso, apresentaremos a formulação de matrizes de espalhamento de ondas esféricas para espalhamentos múltiplos proposto por Rehr e Albers [30, 31] para a difração de fotoelétrons. Esse modelo é mais complexo, porém produz melhores concordâncias entre experimento e simulação. Uma das maiores vantagens apresentadas pelo método é o de aproximar o sistema espalhador por um cluster de átomos individuais. Somado a isso sabemos que em métodos baseados em cluster existe a possibilidade de realizarmos simulações de defeitos estruturais individuais, incluindo defeitos topológicos e composicionais. Já a sua desvantagem está em desprezar as médias estatísticas das distribuições de defeitos [24].

2.2.3 Formalismo de Rehr e Albers (RA) para a difração de fotoelétrons

Todo o formalismo descrito a seguir pode ser consultado em maiores detalhes em [24, 30, 31]. A equação mestra da intensidade da difração de fotoelétrons do método (RA) é baseada na teoria de perturbação dependente do tempo para descrever o espalhamento de uma onda esférica na difração de elétrons de baixa energia (LEED):

$$I(\mathbf{k}, \theta, \phi) \propto \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{k}) \propto \left| \sum_{L_f, N} G_{00, L_f}^{N-1}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) m_{l_f, c}(\epsilon) e^{i\delta_{l_f}^c} \right|^2, \quad (2.31)$$

onde

$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{k})$ é a secção de choque dos fotoelétrons emitidos em um estado inicial definido em termos dos números quânticos n_i, l_i e m_i e $m_{l_f, c}(\epsilon)$ é a amplitude do elemento da matriz de dipolo $\langle \Psi_{E_{kin}, \mathbf{k}} | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \phi_{n_i, l_i, m_i} \rangle$ de uma transição para o estado final $L_f = (l_f, m_f)$

com energia cinética E_{kin} com valor de:

$$m_{l_f,c}(\epsilon) = (-i)^{l_f} \langle R_{E_{kin},l_f}(r) | r | R_{n_i,l_i}(r) \rangle \times \langle Y_{l_f,m_i}(\theta, \phi) | Y_{10}(\theta, \phi) | Y(l_i, m_i(\theta, \phi)) \rangle. \quad (2.32)$$

Na equação 2.32

$R_{n_i,l_i}(r)$ e $Y(l_i, m_i(\theta, \phi))$ são as componentes radiais e angulares das funções atômicas respectivamente;

$R_{E_{kin},l_f}(r)$ é a componente radial do estado final l_f ;

$\langle Y_{l_f,m_i}(\theta, \phi) | Y_{10}(\theta, \phi) | Y(l_i, m_i(\theta, \phi)) \rangle$ é o coeficiente de Gaunt;

$\langle R_{E_{kin},l_f}(r) | r | R_{n_i,l_i}(r) \rangle$ é o valor do elemento de matriz radial E_{L_f} ;

$\delta_{l_f}^c$ é a fase do citado elemento de matriz;

$G_{00,L_f}^{N-1}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$ é a função de Green de espalhamento de ordem $(N - 1)$ definindo o propagador de onda do emissor $R_0 = R_{emissor}$ [no estado L_f] através dos centros espalhadores $(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$ para o detector localizado no infinito $\mathbf{R}_N = \mathbf{R}_{detector} = \mathbf{R}_d$ [estado 00]. O resultado final é dado pela soma sobre todos os possíveis estados l_f e ordens de espalhamento de 0 a $N - 1$. Logo, a equação para o caso de espalhamento de ordem $N - 1$ é escrita como:

$$I(\mathbf{k}, \theta, \phi) \propto \left| \sum_{L_f, N} m_{l_f,c}(\epsilon) e^{(i\delta_{l_f}^c)} \times \left[G_{00,L_f}^0(\mathbf{R}_d) + G_{00,L_f}^1(\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_d) + \right. \right. \\ \left. \left. + G_{00,L_f}^2(\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \mathbf{R}_d) + \dots + G_{00,L_f}^{N-1}(\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_{N-1} \mathbf{R}_N) \right] \right|^2. \quad (2.33)$$

A título de exemplo, consideremos o espalhamento simples ($N = 2$). Nesse caso a soma é feita sobre somente dois termos, um para a termo sem espalhamento e outro para o termo de espalhamento único:

$$I(\mathbf{k}, \theta, \phi) \propto \left| \sum_{L_f, N} m_{l_f, c}(\epsilon) \exp(i\delta_{l_f}^c) \times [G_{00, L_f}^0(\mathbf{R}_d \rightarrow \infty) + G_{00, L_f}^1(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_d \rightarrow \infty)] \right|^2, \quad (2.34)$$

onde G_{00, L_f}^0 é a função de Green de ordem 0 para a onda esférica não espalhada Ψ_0 e G_{00, L_f}^1 é a função da Green de primeira ordem para M configurações de espalhamentos únicos sobre todos os centros espalhadores do *cluster*, cujas posições são $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_k$, com $k = 1, \dots, M$ onde M representa o número de átomos do cluster.

A função de Green $G_{00, L_f}^{N-1}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_{N-1}, \mathbf{R}_N)$ de ordem $N-1$ (de $N-1$ segmentos na trajetória de espalhamento) que define a amplitude de espalhamento da onda é expressa em termos das matrizes de espalhamento $t_{ij}(\mathbf{R}_N)$ ($j = 1, \dots, N$) e em termos dos elementos de propagador de partícula livre $G_{L, L'}(\rho_j)$ para uma seqüência de $N-1$ estágios de espalhamento e do propagador esférico de partícula livre.

$$G_{00, L_f}^{N-1}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) = \sum_{\text{caminhos}} \sum_{L_i} G_{00, L_{N-1}}(\rho_N) t_{l_{N-1}}(\mathbf{R}_{N-1}) G_{L_{N-1}, L_{N-2}}(\rho_{N-1}) t_{l_{N-2}} \dots t_{l_1}(\mathbf{R}_1) G_{L_1, L_f}(\rho_1), \quad (2.35)$$

onde $G_{j+1, L_f}(\rho_{j+1})$ é a amplitude de onda esférica com momento angular L_{j+1} em \mathbf{R}_{j+1} e definido pela onda esférica com momento angular L_j que se propaga de \mathbf{R}_{j+1} para \mathbf{R}_j . Definimos $\rho_{j+1} = k(\mathbf{R}_{j+1} - \mathbf{R}_j)$. A soma é feita sobre todas as combinações de momentos angulares intermediários (já que L_f e momento final 00 são previamente especificados) e as variações das possíveis trajetórias de espalhamento de ordem $N-1$ no cluster com todos os m átomos do *cluster*. Para uma visualização do processo de espalhamento mostramos a figura 2.7 que mostra o caso de espalhamento de ordem $N-1$ e o espalhamento de segunda ordem para um caso particular de variações da

propagação da função de onda do emissor \mathbf{R}_0 para o detector \mathbf{R}_d .

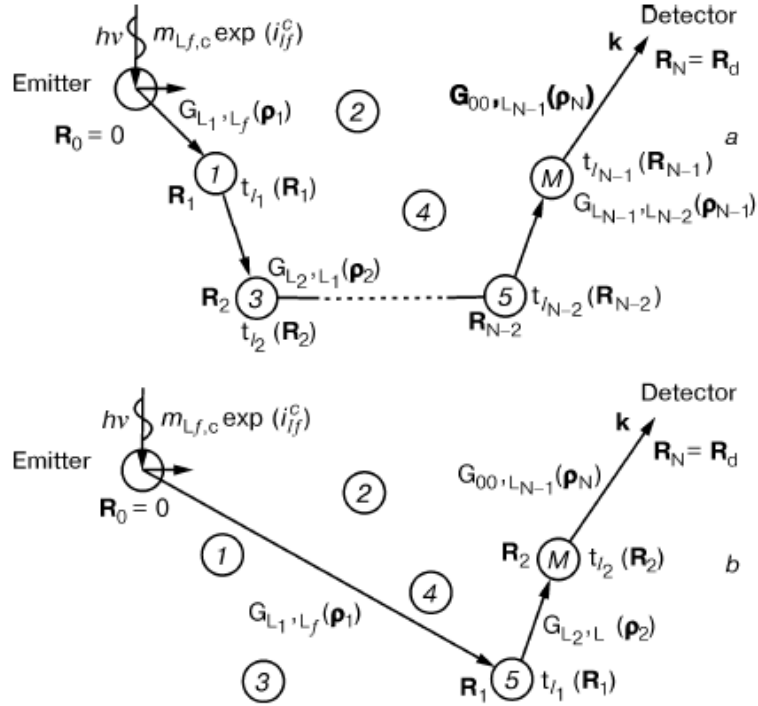


Figura 2.7: a) Representação do processo de espalhamento múltiplo de ordem $(N - 1)$ dado pela função de Green G_{00, L_f}^{N-1} e b) representação do processo de espalhamento múltiplo de ordem 2 dado pela função de Green G_{00, L_f}^2 . Uma das possíveis variantes das $N - 1$ trajetórias e duplo espalhamento está indicado nas figuras acima.

No método RA, foi desenvolvido um processo para separar os elementos de matriz da função do propagador $G_{L_f, L_{j+1}}(\rho_{j+1})$ sobre os parâmetros L_j e L_f . A partir de uma série de transformações, chega-se a uma expressão final para a função de Green G_{00, L_f}^{N-1} e para a intensidade da difração de fotoelétrons, a qual é conveniente para aplicações estruturais e nos leva à boa convergência nos cálculos:

$$G_{00, L_f}^{N-1}(\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N = \mathbf{R}_d) = \sum_{\text{caminhos}} \frac{e^{i(\rho_1 + \rho_2 + \dots + \rho_n)}}{\rho_1 + \rho_2 + \dots + \rho_n} \times \sum_{\lambda_i} F_{00, \lambda_{N-1}}(\rho_N, \rho_{N-1}) \times \dots \times F_{\lambda_3, \lambda_2}(\rho_3, \rho_2) F_{\lambda_2, \lambda_1}(\rho_2, \rho_1) W_{\lambda_n, \lambda_1}^{00, L_f}(\rho_N, \rho_1) \quad (2.36)$$

$F_{\lambda_i, \lambda_{i-1}}(\rho_i, \rho_{i-1})$ são as matrizes de amplitude de espalhamento, ou seja, o fator de espalhamento generalizado de ondas esféricas relativos ao centro do espalhamento na posição \mathbf{R}_j com vetores relativos aos mesmos $\rho_j = k(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j-1})$ e $\rho_{j+1} = k(\mathbf{R}_{j+1} - \mathbf{R}_j)$. $W_{\lambda_n, \lambda_1}^{00, L_f}(\rho_N, \rho_1)$ é a matriz angular dependente somente do estado inicial $L_f(l_f, m_f)$ e do estado final L_{00} (onda plana percebida pelo detector). Com isso, toda informação estrutural do cluster será dada pelo produto dos fatores de espalhamento estruturais generalizados $F_{\lambda_i, \lambda_{i-1}}(\rho_i, \rho_{i-1})$. Como exemplo mostramos como fica a expansão de Green de ondas esféricas para o espalhamento único em primeira ordem:

$$G_{00, L_f}^1(\mathbf{R}_k \mathbf{R}_d) = \frac{e^{i(\rho_d)}}{\rho_d} \times \sum_k \frac{e^{i\rho_d(1-\cos(\theta_k))}}{\rho_k} \sum_{\lambda} F_{00, \lambda}(\rho_d, \rho_k) W_{\lambda_n, \lambda_1}^{00, L_f}(\rho_k). \quad (2.37)$$

Com base na representação RA para a função de Green e levando em conta as correções na intensidade da difração devido ao livre caminho médio (λ) e às vibrações térmicas chegamos a [37]:

$$I^{n_{max}}(\mathbf{k}, \theta, \phi) \propto \sum_{emissor} \sum_{m_i} \left| \sum_{L_f, N} m_{l_f, c}(\epsilon) \exp(i\delta_{l_f}^c) \exp\left(-\frac{a}{2\lambda(E)}\right) \times [G_{00, L_f, m_i}^0(\mathbf{R}_d) + W_c G_{00, L_f, m_i}^1(\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_d) + W_c \sum_{n=3}^{n_{max}} G_{00, L_f, m_i}^n(\mathbf{R}_d)] \right|^2. \quad (2.38)$$

O termo $\exp\left(-\frac{a}{2\lambda(E)}\right)$ refere-se à atenuação do sinal devido ao fato de o elétron percorrer no material uma distância a com livre caminho médio $\lambda(E)$ [17]. Já W_c é o termo de correção devido aos efeitos vibracionais do tipo Debye-Waller.

Por fim, levemos em conta o efeito da superfície sobre o escape dos elétrons. O fotoelétron ao sair do material terá sua energia cinética diminuída em virtude da existência do potencial interno, tomado aqui como uma barreira de potencial de altura

V_0 , dado pela soma da função trabalho com a largura da banda de valência. O efeito desse potencial é o de alterar a direção do fotoelétron, de maneira similar ao efeito da refração (Lei de Snell), segundo as equações [31]:

$$E_{in} = V_0 + E_{out}, \quad k_{in} \sin(\theta_{in}) = k_{out} \sin(\theta_{out}), \quad (2.39)$$

onde E_{in} é a energia cinética do elétron dentro da amostra e E_{out} é a energia cinética do mesmo elétron ao escapar da amostra. k_{in} e k_{out} são os números de onda dentro e fora do material e (θ_{in}) (θ_{out}) são os ângulos de incidência e refração dos fotoelétrons. O efeito de refração está mostrado esquematicamente na figura 2.8.

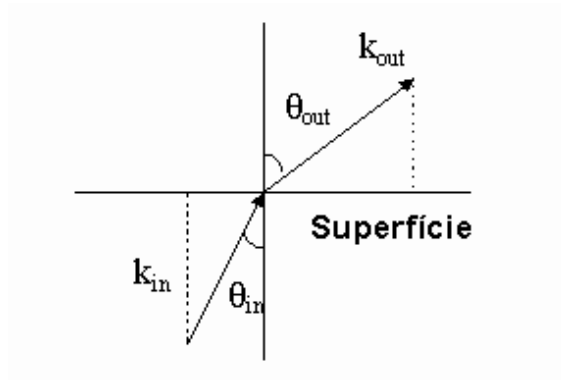


Figura 2.8: Efeito da barreira de potencial na superfície sobre a trajetória dos elétrons.

Ao trabalharmos as equações 2.39 podemos chegar a uma expressão para o ângulo de saída (θ_{out}) em função do potencial da superfície (V_0), do ângulo de incidência (θ_{in}) e da energia cinética do elétron dentro do material E_{in} [31]:

$$\tan(\theta_{out}) = \frac{(\sin(\theta_{in})^2 - V_0/E_{in})^{(1/2)}}{\cos \theta_{in}}. \quad (2.40)$$

A partir da análise da equação 2.42 percebe-se que o efeito de refração, devido ao potencial da superfície, é mais relevante para elétrons de baixa energia cinética. Já para

fotoelétrons de alta energia cinética a superfície tem pouco efeito.

2.2.4 Experimento de difração de fotoelétrons

As medidas de difração de fotoelétrons podem ser feitas de duas maneiras: no modo energético e no modo angular. No primeiro caso, deve-se ter uma fonte de radiação cuja energia possa ser variada (fonte de luz síncrotron) e os elétrons ejetados pela amostra são medidos a diferentes energias. A figura 2.9 ilustra uma medida PED feita em modo energético, ou seja, a intensidade de fotoemissão normalizada $\chi = \frac{I-I_0}{I_0}$ em função do vetor de onda para emissão normal.

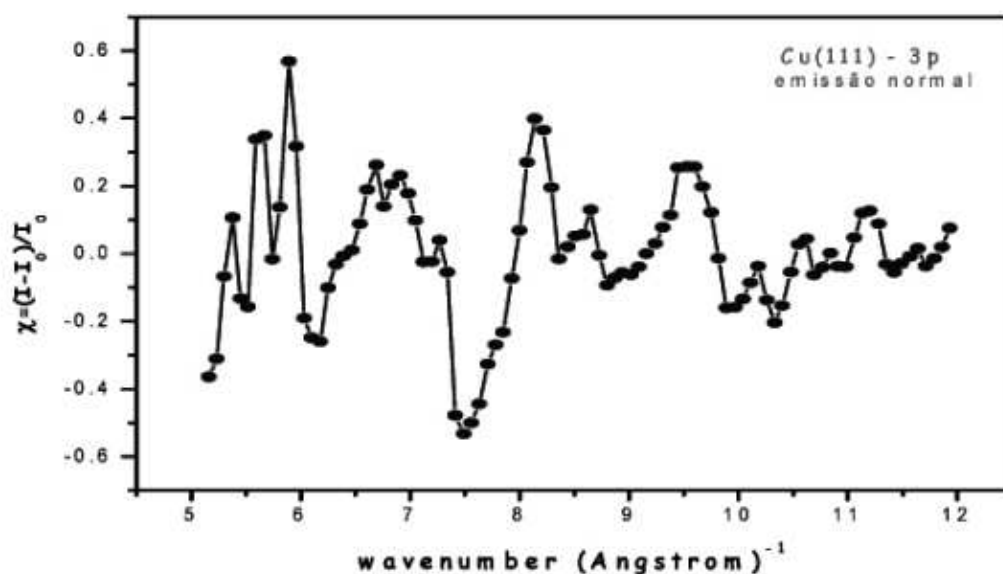


Figura 2.9: PED realizado no modo energético: χ =intensidade de fotoemissão normalizada em função do vetor de onda para a linha Cu3p em emissão normal. O vetor de onda ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$) pode ser calculado a partir da equação 2.28 [35].

A segunda maneira consiste em movimentar a amostra em θ e ϕ , ou equivalentemente o analisador, e coletar os elétrons ejetados para cada par de ângulos, mantendo a energia da fonte de radiação fixa. Nesse caso podemos utilizar fonte de raios X convencional,

como fonte de Alumínio ou Magnésio, nesse caso definimos a técnica como sendo XPD (*x ray photoelectron diffraction*), ou podemos utilizar a fonte de luz síncroton escolhendo, de acordo com os interesses no sistema de estudo, o valor da energia desejado. Na figura 2.10, mostramos esquematicamente a técnica e um padrão de difração obtido para o modo angular.

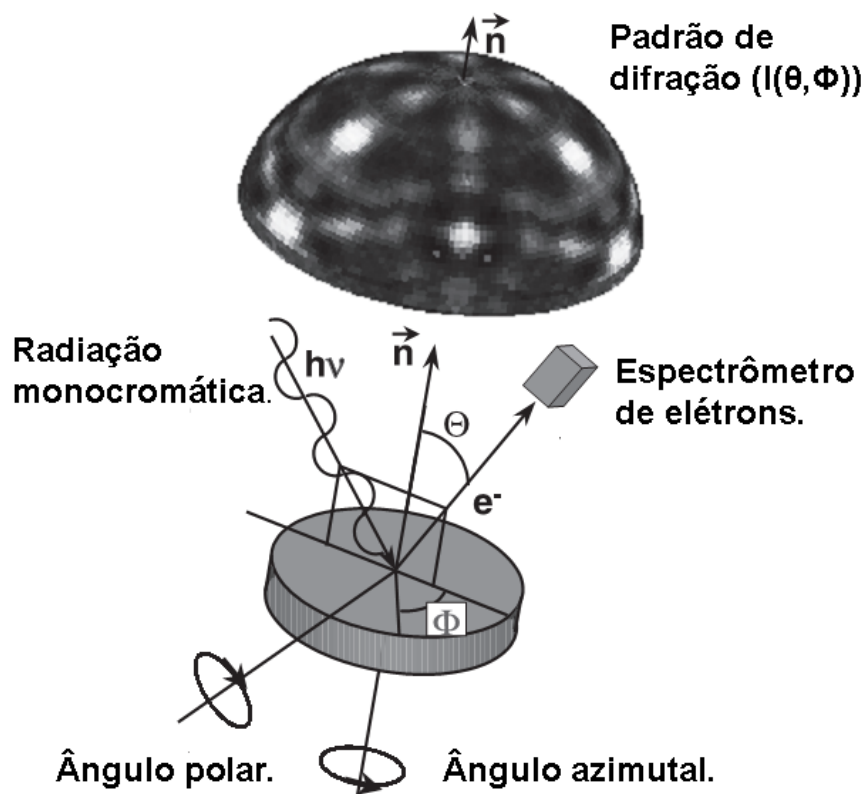


Figura 2.10: Diagrama esquemático do processo de coleta de dados pela técnica PED no modo angular. A amostra é girada tanto em θ quanto em ϕ [25].

Pacote computacional MSCD

Neste trabalho, utilizamos o pacote computacional *Multiple Scattering Calculation of Diffraction* (MSCD), desenvolvido por Yufeng Chen e Michel A Van Hove [27], baseado

no modelo tipo cluster para o cálculo das intensidades dos fotoelétrons difratados a partir de uma estrutura de base. A formulação teórica utilizada pelo código MSCD é baseada na teoria de espalhamento múltiplo e na representação de separação do propagador de ondas esféricas de Rehr e Albers descrita na última seção.

No pacote MSCD, podemos fazer o estudo teórico de padrões de difração tanto no modo energético quanto no modo angular. Em ambos os modos de medida, devemos fornecer ao programa os seguintes parâmetros de entrada: as matrizes de espalhamento radiais, podendo ser de superfície ou bulk; as diferenças de fases para bulk e superfície; os dados experimentais ($I(\theta, \phi)$) para as comparações, além de parâmetros estruturais e não estruturais. Todos os dados acima são fornecidos para cada elemento sob investigação. Com isso o modelamento a partir de um dado cluster deve ser verificado separadamente para cada elemento presente no sistema investigado.

Para o cálculo dos *phase shifts* utilizamos inicialmente o pacote computacional fornecido por *Barbieri/Van Hove phase shift calculation package* [36] para o cálculo do potencial do tipo *muffin-tin*. Para os cálculos das matrizes radiais e dos *phase shifts* propriamente ditos nos valem dos pacotes computacionais fornecidos pelo próprio programa MSCD.

O programa MSCD simula o padrão de difração a partir do *cluster* informado (arquivo de entrada). Utilizamos neste trabalho *clusters* de 100 a 250 átomos. Além disso, devemos indicar quais são os átomos emissores, uma vez que em sistemas que contenham mais de um tipo de átomo no cluster, só poderemos fazer a análise de cada elemento químico por vez. Já os parâmetros não estruturais são:

- O nível e subnível de caroço dos fotoelétrons analisados.
- O valor do vetor de onda deles e sua variação (no caso de medidas no modo energético);

- A ordem do espalhamento a ser considerada (cujo valor máximo é 10);
- A ordem da representação de Rehr e Albers (valor máximo 4);
- O ângulo de aceitação do detector;
- Os ângulos iniciais, finais polares e azimutais e os passos dos mesmos;
- O ângulo de polarização do fóton incidente (no caso só é permitida a polarização linear);
- A temperatura de Debye do *cluster*;
- A temperatura na qual a experiência foi realizada;
- O potencial interno e por fim as informações referentes aos átomos presentes na amostra, como número de valência, peso molecular/atômico.

A otimização dos parâmetros como distâncias entre camadas atômicas, temperaturas de Debye, parâmetros de rede e potencial interno pode ser feita no MSCD através de dois métodos de busca conhecidos com "*downhill simplex method*" e "*Marquardt fitting method*".

A comparação entre os dados experimentais e teóricos obtido do *cluster* considerado é feita com base no fator de confiabilidade R_a , cuja definição é [37]:.

$$R_a = \frac{\sum_j (\chi_t - \chi_e)^2}{\sum_j [(\chi_t)^2 + (\chi_e)^2]}, \quad (2.41)$$

em que:

$$\chi(k, \theta, \phi) = \frac{I(k, \theta, \phi) - I_0(k, \theta, \phi)}{I_0(k, \theta, \phi)}, \quad (2.42)$$

e onde χ_t e χ_e representam as intensidades teóricas e experimentais respectivamente, $I_0(k, \theta, \phi)$ representa a intensidade de *background* devido aos espalhamentos inelásticos sofridos pelo elétrons detectados pelo *channeltron* e é proporcional à seção de choque de fotoemissão [37].

Ao observarmos a equação 2.41 percebemos que quando o padrão experimental é bem próximo ao padrão teórico teremos que o fator de confiabilidade tenderá a 0. Já quando os padrões forem bem diferentes, R_a tenderá a 2. Logo, quanto mais próximo de zero for o fator de confiabilidade melhor será o indicativo de que nosso *cluster* corresponde à estrutura correta.

2.3 Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)

2.3.1 Aspectos Gerais

A técnica LEED (*Low Electron Energy Diffraction*) é consagrada para o estudo estrutural, em escala atômica, de superfícies. Isso pode ser verificado ao fazermos uma comparação entre o número de estruturas de superfície determinadas por LEED e através de outras técnicas, veja figura 2.11.

Como os elétrons apresentam comportamento ondulatório, podemos utilizá-los para estudos de difração. Isso está representado na figura 2.12.

Um elétron com energia cinética E_c terá um comprimento de onda de de Broglie, em Angstroms, de [2]:

$$\lambda = \left(\frac{150}{E_c(eV)} \right)^{1/2}. \quad (2.43)$$

Assim, elétrons com energia cinética entre 20 – 1000eV terão comprimento de onda de de Broglie λ da ordem de 3Å - 0,38Å, cujos valores são da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas, e podem assim ser usados para se fazer estudos de difração

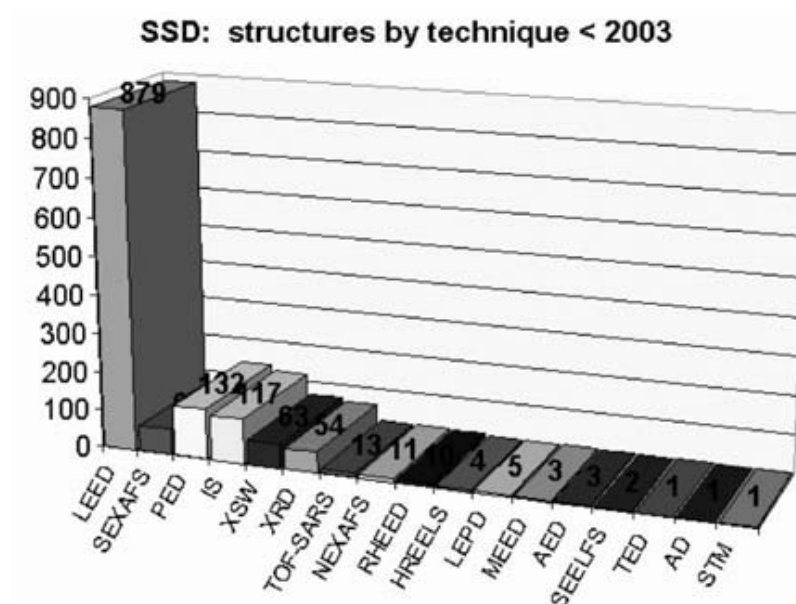


Figura 2.11: Quadro comparativo do número de estruturas de superfícies determinadas em função das técnicas de superfície existentes [38].

em materiais. Outro ponto importante é que nesse intervalo de energia cinética, de acordo com a curva universal do livre caminho médio (figura 1.1), os elétrons penetram entre 5\AA e 10\AA na amostra funcionando como sondas para o estudo de estruturas de superfícies.

2.3.2 Princípio da teoria LEED

Como os elétrons podem ser considerados como ondas, o princípio da difração de elétrons é o mesmo para difração de fótons, ou seja, a difração depende do comprimento de onda λ definido em 2.43 e do parâmetro de rede (a) do cristal sob estudo. Quando a diferença de caminhos entre feixes espalhados por átomos ou planos consecutivos for múltiplo de λ teremos uma interferência construtiva e os feixes aparecerão como pontos brilhantes no padrão LEED (figura 2.13b). Assim, a lei de Bragg para um experimento LEED será:

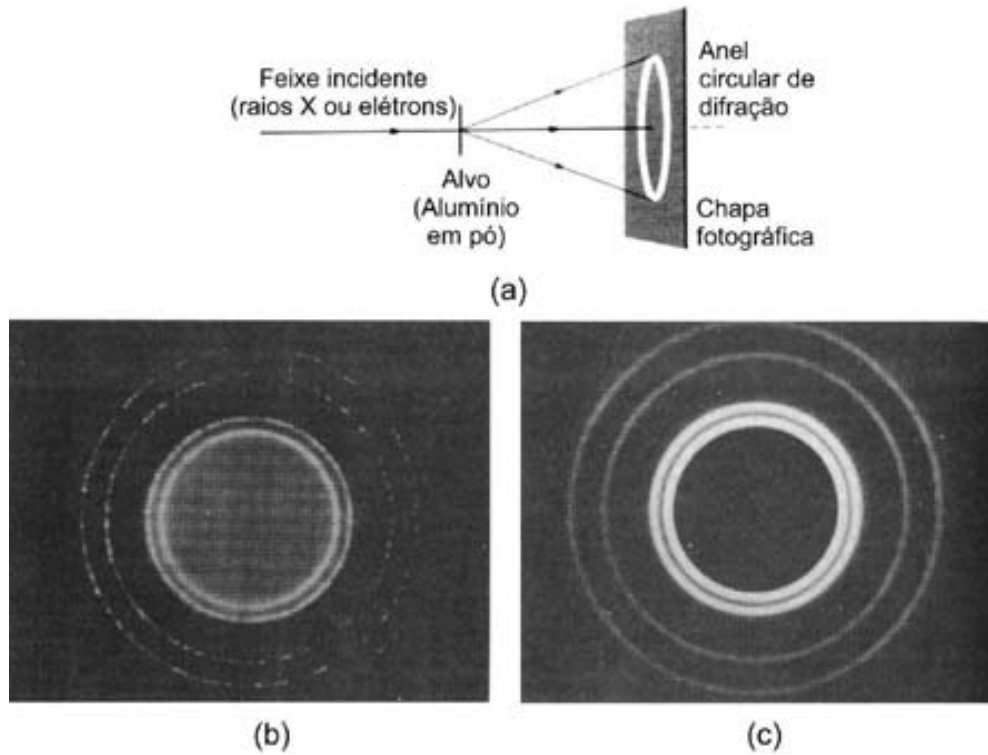


Figura 2.12: Figuras de difração de raios X (b) e de elétrons (c) para a montagem experimental mostrada em (a). Percebe-se que apesar da fonte ser diferente o padrão de difração é muito parecido [39].

$$a \sin(\theta) = n\lambda = d \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (2.44)$$

onde θ é o ângulo formado entre o feixe incidente normal à superfície e o feixe de elétrons retro-espalhados e d é a diferença de caminho (veja figura 2.13).

Pela figura 2.13, temos que o feixe de elétrons incide perpendicularmente sobre a amostra. O feixe incidente tem a forma de uma onda plana $e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$, onde $|\mathbf{k}_i| = 2\pi/\lambda$ é o módulo do vetor de onda do feixe incidente, que atinge diferentes pontos \mathbf{r} da amostra, com diferentes fases. A energia do feixe de elétrons incidente está na faixa de 10 - 1000 eV. Uma pequena parte desses elétrons será retro-espalhada elasticamente pelo potencial

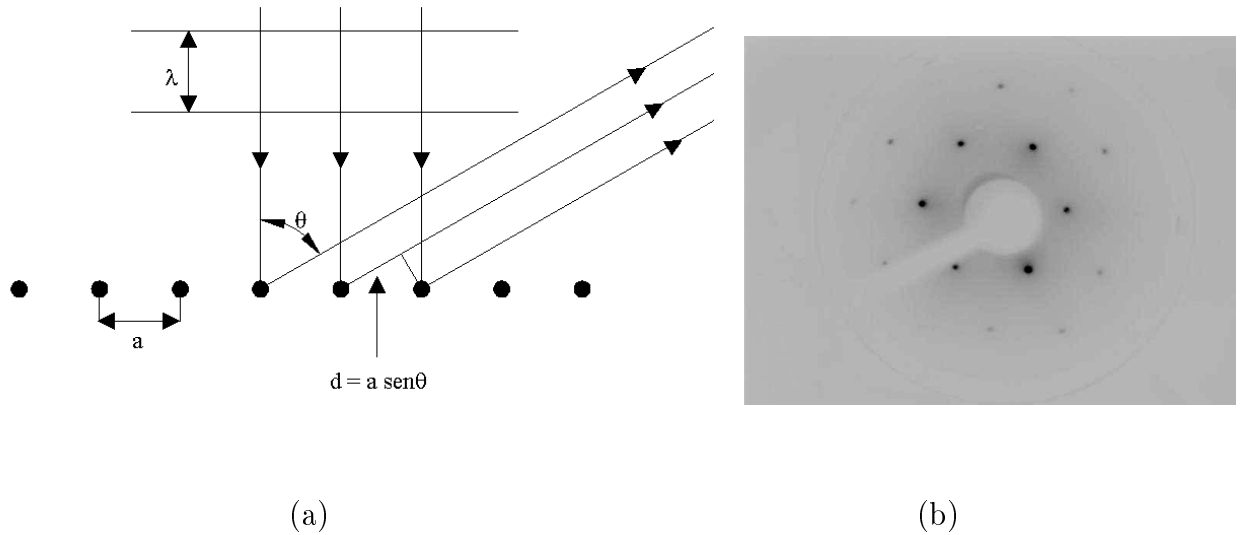


Figura 2.13: a) Representação do processo de difração de elétrons em uma camada atômica. Nela a diferença de caminho entre a onda incidente e a espalhada é dada pela Lei de Bragg: $a \sin(\theta) = n\lambda$ [2]. b) Padrão de difração (LEED) de Ni(111) para 289 eV (foto negativa). Os pontos vistos na figura correspondem aos locais (ângulos) de interferência construtiva.

elétrico periódico da rede cristalina da amostra. Como o espalhamento é elástico, as ondas espalhadas também serão da forma $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, com $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_i|$. \mathbf{k} é o vetor de onda do feixe espalhado e possui dimensão do inverso do vetor posição \mathbf{r} , e o espaço vetorial gerado por \mathbf{k} é chamado de espaço recíproco [40, 41].

A partir da análise das direções de espalhamento podemos obter as condições de difração. Pela conservação da energia, temos: $k_i^2 = k^2$ e pela conservação de momento, obtemos [40, 41]:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_i + \mathbf{G}_{hk}; \quad \Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}_{hk}; \quad (2.45)$$

onde \mathbf{G} é o vetor da rede recíproca da superfície dado por

$$\mathbf{G}_{hk} = h\mathbf{A}^* + k\mathbf{B}^* \quad (2.46)$$

onde, \mathbf{A}^* e \mathbf{B}^* são os vetores primitivos de translação da rede recíproca que estão associados aos vetores translacionais da rede real \mathbf{a} e \mathbf{b} . A relação matemática entre os vetores do espaço recíproco e real é dada por:

$$\mathbf{A}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \hat{n}}{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}, \quad \mathbf{B}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \hat{n}}{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}, \quad (2.47)$$

onde \hat{n} é o vetor normal à superfície.

Pela figura 2.14, a esfera de Ewald leva em conta a conservação de energia durante o espalhamento elástico, pois ($|\mathbf{k}_i|^2 = |\mathbf{k}|^2$). Logo, a diferença de fase entre o feixe incidente e o espalhado, $\Delta\mathbf{k}$, deve ser igual a um vetor da rede recíproca de superfície \mathbf{G}_{hk} [40]. Os pontos do lado direito da figura são os pontos do espaço recíproco. Um feixe difratado será formado se a superfície contiver qualquer outro ponto da rede recíproca [40].

2.3.3 Arranjo Experimental

O experimento LEED é realizado em ambiente de UHV. Elétrons gerados por um canhão de elétrons, com faixa de energia de 20 a 1000 eV, são direcionados para incidir perpendicularmente na superfície da amostra. Ao interagir com a amostra, são então espalhados elasticamente e inelasticamente. Porém, os elétrons de interesse são os que são espalhados elasticamente, os quais correspondem a aproximadamente 5 % dos elétrons espalhados [39].

Para uma amostra ordenada os elétrons espalhados elasticamente formarão um padrão de difração em uma tela fluorescente, utilizada para a visualização do padrão LEED mostrado na figura 2.13. O arranjo experimental nessa técnica está mostrado na

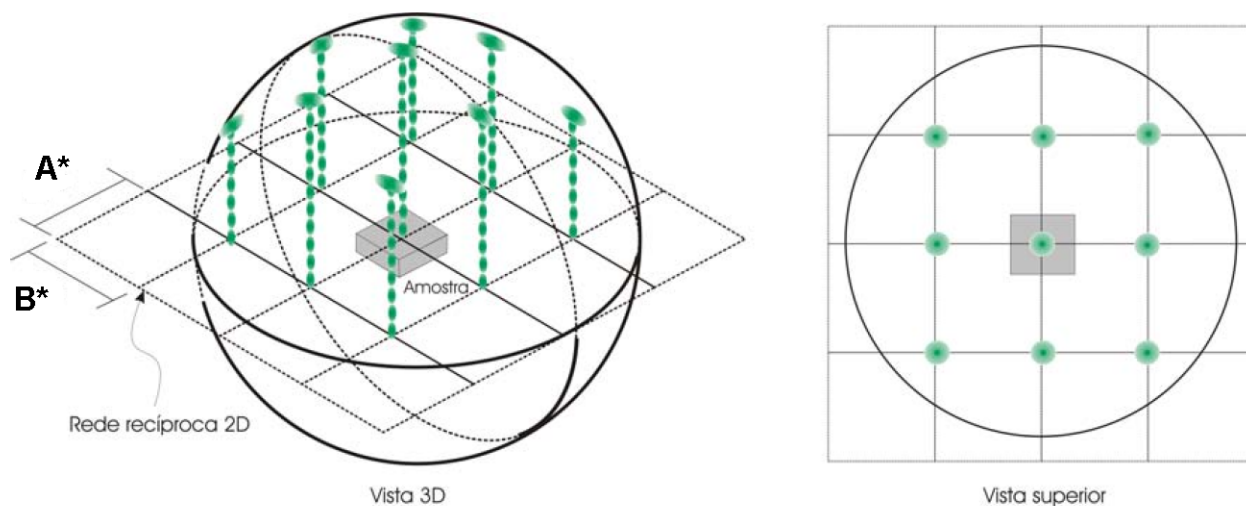


Figura 2.14: Diagrama de difração mostrando que os pontos de máximo estão sempre sobre a esfera de Ewald de raio $|K_i| = |k| = \frac{2\pi}{\lambda}$ [48].

figura 2.15. O canhão de elétrons gera os elétrons a partir de um filamento de Tungstênio aquecido e logo em seguida eles são acelerados em direção à amostra por um diferença de potencial E_p , aplicada entre a amostra e o canhão. Assim, variando-se a E_p aplicada consegue-se variar a energia cinética dos elétrons. O feixe de elétrons gerado possui diâmetro típico de 3 mm. Os elétrons retro-espalhados pela amostra propagam em linha reta e passam por um conjunto de grades cuja função é eliminar os elétrons espalhados inelasticamente pelo material. Após esse processo, formam-se na tela fluorescente pontos brilhantes, correspondentes ao padrão LEED, conforme mostrado na figura 2.13b.

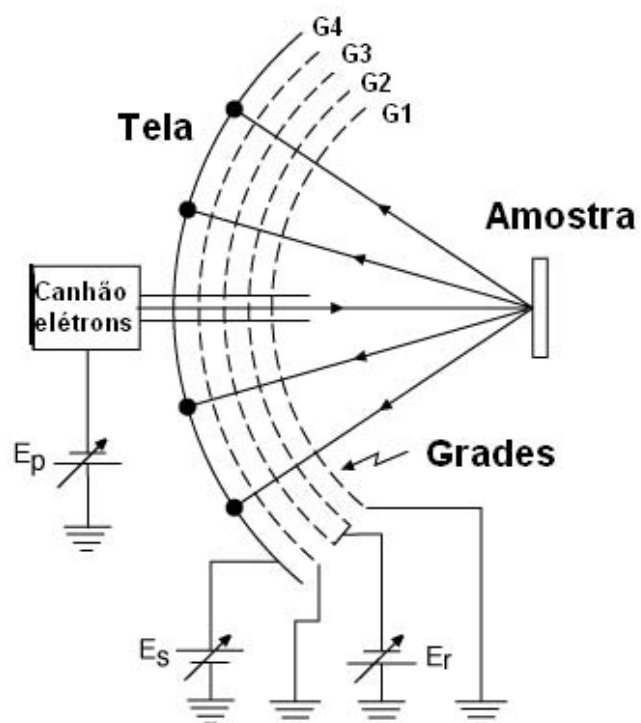


Figura 2.15: Arranjo experimental do experimento LEED.

Capítulo 3

Parte Experimental

A parte experimental deste trabalho foi desenvolvida na linha de luz SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas-SP, no mês de junho de 2010. A linha em questão dispõe de uma conjunto de técnicas para se realizar estudos de superfícies, tais como sistema de preparação, crescimento, análise de amostras, e, em especial, o aparato PED / XPD. Utilizamos para esse trabalho uma evaporadora tipo *e-beam*, um espectrômetro XPS para a determinação da estrutura eletrônica, ótica LEED, além do sistema PED para a determinação da estrutura cristalográfica dos filmes. Para a limpeza das amostras utilizamos um canhão de bombardeamento por íons (*sputtering*). Nossas medidas foram realizadas em pressões da ordem de 3×10^{-10} mbar.

O aparato experimental está equipado com um analisador de elétrons do tipo esférico, com alta resolução e transmissão (Omicron HA125HR) montado em geometria fixa, com 5 detectores tipo channeltron, operando em modo multicanal. As medidas de XPS, PED e XPD foram realizadas no modo CAE (*Constant Analyser Energy*), o qual mantém uma diferença de potencial constante entre as calotas do analisador durante a coleta dos dados. As medidas foram feitas com um ângulo de aceitação de $\pm 1,5^\circ$.

As fontes utilizadas durante as medidas foram Al K_α (1486 eV) e a fonte de luz

síncrotron fornecida pela linha de luz SGM que permite variar a energia dos fótons entre 250 eV e 1000 eV. Utilizamos fótons com energia de 300 eV com uma resolução $\frac{\Delta E}{E}$ menor que 5×10^{-4} . Para as medidas PED utilizamos um manipulador que permitia movimentar a amostra em x, y, z, θ e ϕ e com capacidade de aquecimento (*annealing*) até 1400K.

As figuras 3.1 e 3.2 mostram a parte externa e a parte interna da câmara de análise respectivamente.

3.1 Preparação de amostras

3.1.1 Cristal de Pd(111)

A amostra utilizada para este trabalho foi um cristal de Pd(111) de 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura produzido pela firma Surface Preparation Laboratory (SPL) [42]. A preparação do cristal para medidas XPD foi realizada com a limpeza de sua superfície, através de ciclos de bombardeamento com íons de Argônio (*sputtering*) e posterior *annealing*. No bombardeamento da amostra foi utilizada uma tensão de aceleração de 1000 V e corrente de filamento de 2A correspondendo a uma corrente de emissão de $2\mu\text{A}$. Intercalada ao *sputtering* fizemos ciclos de *annealing* a 800°C e um *flash annealing* ($30\text{mA}@1300\text{V}$) no último ciclo.

Após a constatação da limpeza do cristal, mediante análise dos espectros XPS, fizemos a medida do padrão de difração de fotoelétrons com θ variando de 12° a 78° , com intervalo de 3° , e ϕ de 0° a 120° , também com intervalo de 3° . Dessa forma, medimos um total de 943 espectros. A escolha dos ângulos ϕ ocorreu em virtude do Pd(111) possuir simetria C3 e ao fazer as medidas no ângulo azimutal com intervalo de 0° a 120° temos certeza de ter coletado toda a faixa necessária para a análise. O intervalo de energia de ligação escolhido para as medidas XPD da linha $Pd3d_{5/2}$ foi de 331 eV a 339 eV, cuja

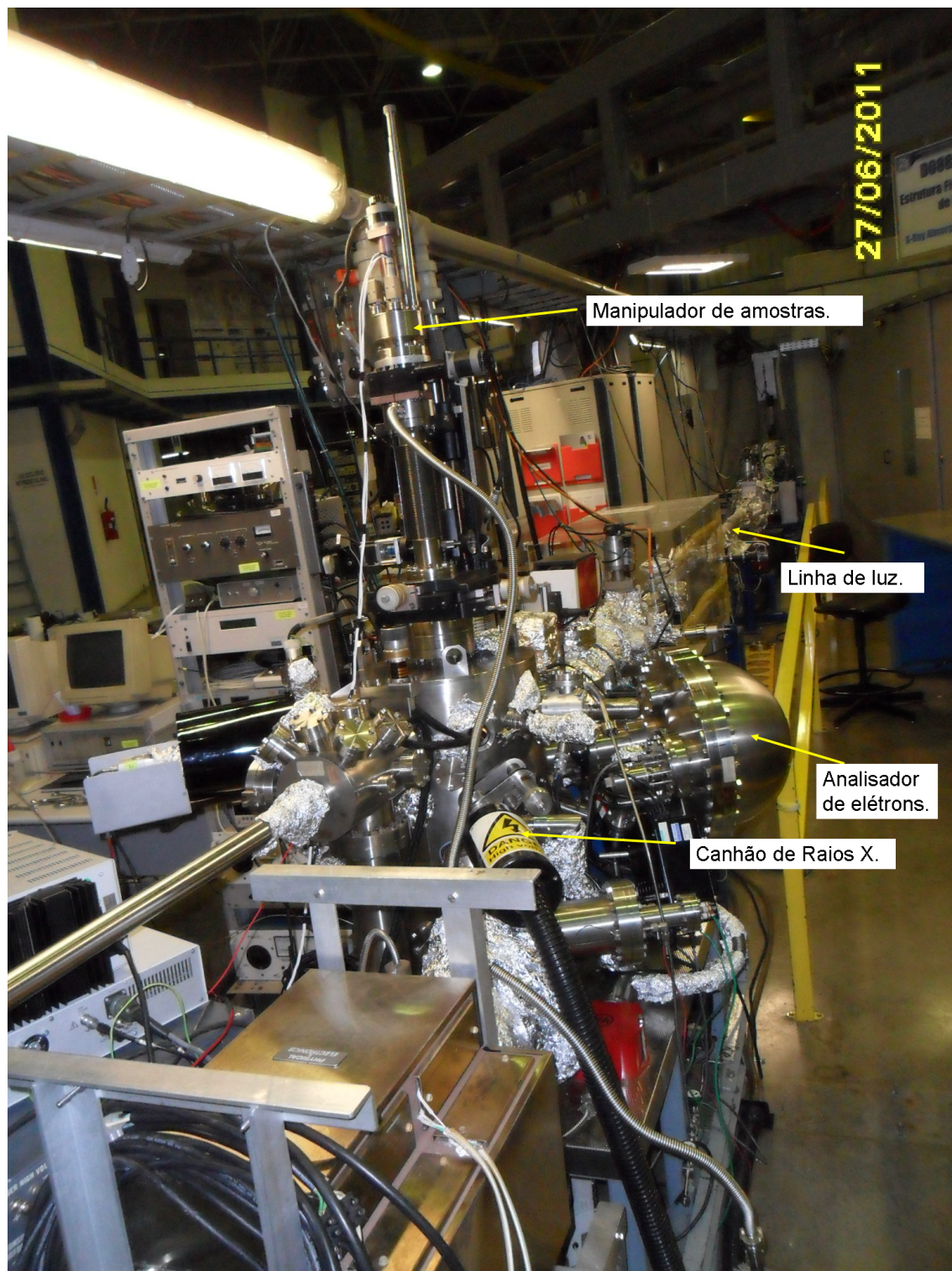


Figura 3.1: Vista externa da câmara de análise da linha SGM do LNL.

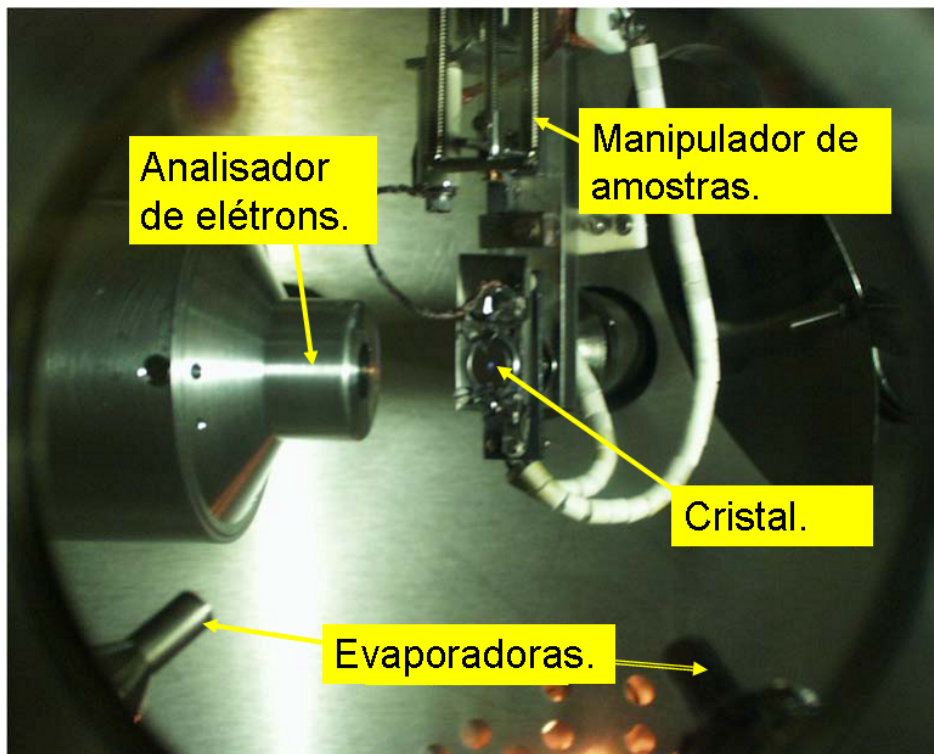


Figura 3.2: Vista interna da câmara de análise acoplada à linha SGM do LNLS.

energia de ligação tabelada vale 335 eV. A coleta foi realizada com um passo ΔE de 0,2eV no modo CAE, com valor de 30 eV para a energia de passagem (E_p). Para essas medidas utilizamos o programa de coleta de dados desenvolvido pelo grupo de física de superfícies do LNLS para o controle dos motores de passo (θ, ϕ). O tempo total para a coleta dos 943 espectros correspondendo a um padrão XPD foi de aproximadamente 10 horas e as medidas foram realizadas à temperatura ambiente (300K).

3.1.2 Filme ultra-fino de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}(111)$

O filme ultra-fino de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}(111)$ foi preparado *in situ* para medições de padrões PED. Esse filme foi crescido com aproximadamente nove bicamadas ($\text{Fe} - \text{O}$) reproduzindo, no LNLS, filmes preparados anteriormente no Laboratório de Espectroscopia Hiperfina e Física de Superfícies do Departamento de Física da UFMG. Essa preparação na UFMG se baseava na repetição de 6 ciclos alternados de evaporação de uma monocamada Fe e 6 ciclos de oxidação com pressão de oxigênio de 2×10^{-6} mbar por 10 minutos. Entretanto o procedimento de crescimento de filmes de magnetita no LNLS foi realizado pela evaporação de Fe em ambiente de O_2 , que também se mostrou adequado.

Antes do crescimento, o cristal de paládio foi aquecido por radiação através da passagem de corrente de 1,5A no filamento atrás dele levando sua temperatura a 500°C . Esse valor de temperatura foi confirmado com o uso de um pirômetro ótico. Fizemos então a evaporação de Fe de alta pureza (99,99%), com o uso da evaporadora tipo *e - beam*, com corrente de filamento da evaporadora de 2,37A, tensão de filamento de 1000V e corrente de emissão de 3 mA sob pressão de oxigênio de $6,0 \times 10^{-6}$ mbar. O tempo de evaporação e oxidação simultâneos foi de 2 horas. Após desligarmos a evaporadora, mantivemos a pressão de oxigênio por mais 5 minutos na câmara.

Depois de realizado o procedimento de crescimento, realizamos uma análise XPS da amostra e percebemos que foram formadas da ordem de 4 bicamadas (Fe-O). Com isso, repetimos o procedimento para formamos mais cerca de 4 bicamadas. Por fim, fizemos *annealing* do filme em ambiente de oxigênio ($P_{\text{O}_2} = 8,7 \times 10^{-6}$ mbar) durante 10 minutos com temperatura de 500°C na amostra pela passagem de uma corrente de 1,5A no filamento. Após constatar que os padrões LEED eram muito difusos e com *spots* mal definidos (veja a figura 3.3 a), decidimos fazer mais um procedimento de *annealing* com

as seguintes especificações: corrente de filamento de 2,3A, temperatura da amostra de 560°C, ($P_{o_2}=9,1 \times 10^{-6}$ mbar) na câmara durante 10 minutos. Após esse procedimento obtivemos um padrão LEED com pontos brilhantes, alto contraste e baixo *background*, conforme pode ser verificado na figura 3.3 b.

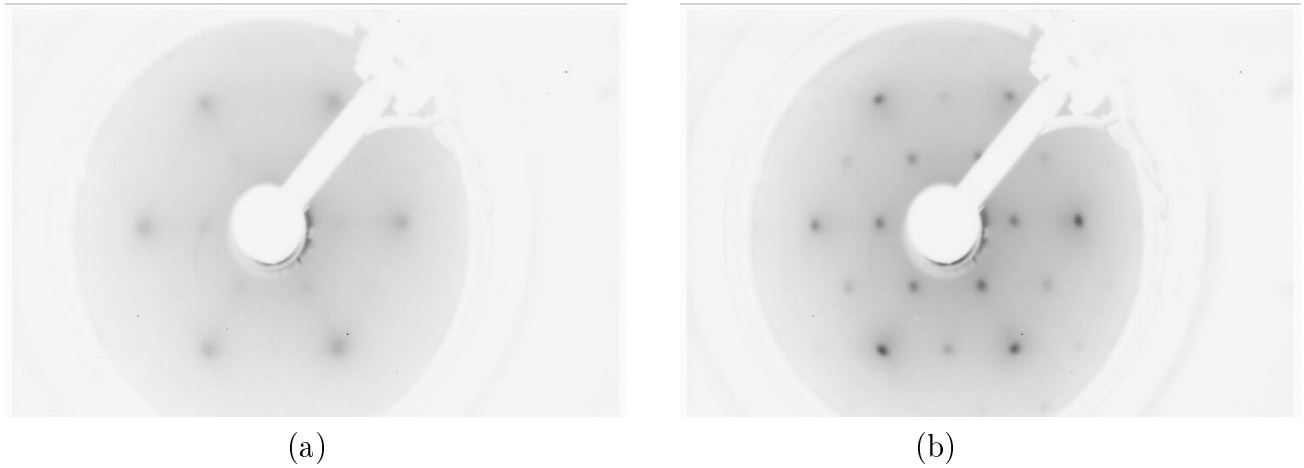


Figura 3.3: Padrão LEED para $E_c = 94eV$ antes do *annealing* (a) e depois do *annealing* (b).

Após a confirmação da formação do filme ultra-fino de $Fe_3O_4/Pd(111)$ fizemos a análise do padrão de difração de fotoelétrons com as seguintes especificações:

$$12^\circ \leq \theta \leq 78^\circ \text{ com } \Delta\theta = 3^\circ;$$

$$0^\circ \leq \phi \leq 120^\circ \text{ com } \Delta\phi = 3^\circ.$$

Como o filme $Fe_3O_4/Pd(111)$ possui simetria $C6$, com esse intervalo de medidas do ângulo azimutal garantimos a coleta do padrão completo. Os parâmetros para as medidas de fotoemissão estão mostradas na tabela 3.1:

O tempo total desse experimento foi de 10 horas e a temperatura da amostra foi a ambiente (300 K).

Elemento	Linha de energia (eV)	Intervalo de energia (eV)	Energia de passagem (eV)	ΔE (eV)
O 1s	531	526 - 535	30	0,3
Fe $2p_{3/2}$	707	702 - 719	30	0,3
Pd $3d_{5/2}$	335	333 - 338	30	0,3

Tabela 3.1: Parâmetros para as medidas de espectroscopia de fotoelétrons para o filme ultra-fino de $Fe_3O_4/Pd(111)$

Capítulo 4

Análise dos resultados

4.1 Pd(111)

Após a amostra pura ser limpa por ciclos de *sputtering* e *annealing*, conforme mencionamos no capítulo 3, realizamos a medida do espectro XPS com fonte de raios X de Al K_{α} . Os espectros pré e pós limpeza estão mostrados nas figuras 4.1 a e b.

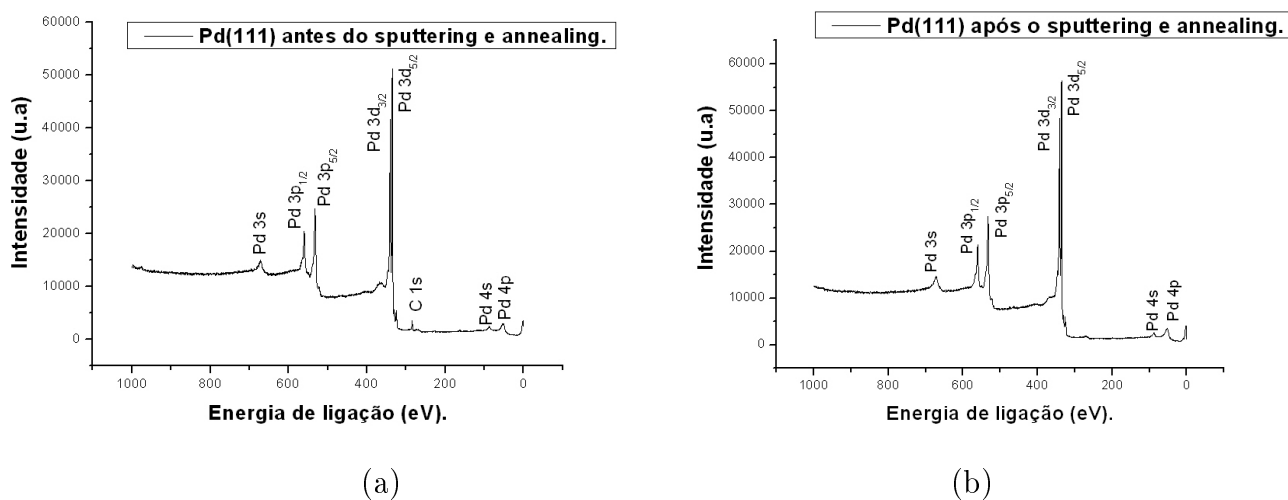


Figura 4.1: XPS Pd pré-limpeza (a) e XPS Pd pós-limpeza (b).

Pelo espectro pós-limpeza percebe-se que a amostra está livre das impurezas mais

comuns como carbono, oxigênio, nitrogênio, etc. Nela há somente os picos característicos do cristal de paládio. Para a verificação da qualidade estrutural da amostra, realizamos medidas LEED em algumas energias cinéticas dos elétrons e os resultados estão mostrados nas figuras 4.2.

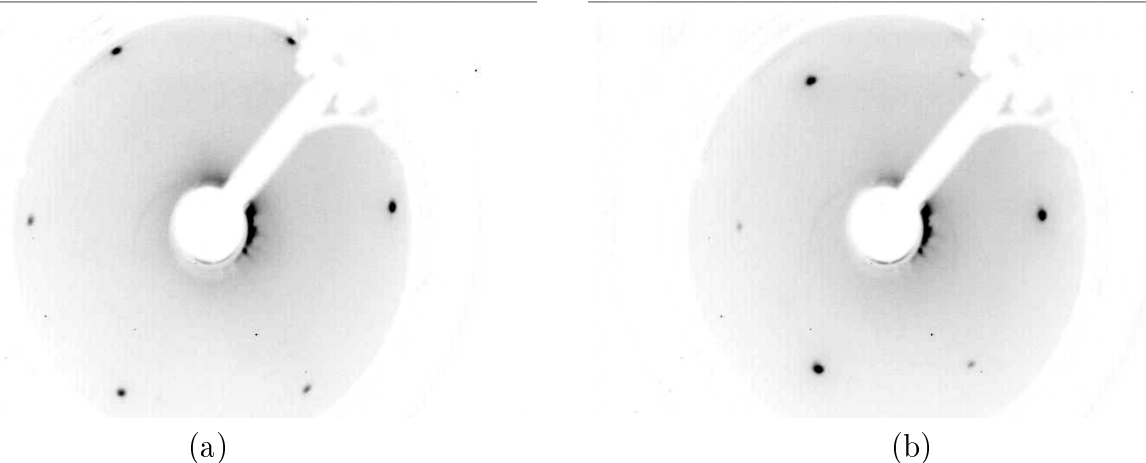


Figura 4.2: Padrões LEED para $E_c=56$ eV (a) e $E_c=83$ eV (b).

Pela análise dos padrões LEED, percebemos que os pontos (*spots*) estão muito bem definidos, o que é um indicio da boa qualidade estrutural da amostra, e que ela possui simetria C3, como já era esperado para o paládio na direção (111). As medidas XPD foram realizadas no modo angular com a fonte de raios X convencional Al K_α com $12^\circ \leq \theta \leq 78^\circ$, com passo $\Delta\theta = 3^\circ$, e $0^\circ \leq \phi \leq 120^\circ$, com passo $\Delta\phi = 3^\circ$. Mediu-se a linha Pd $3d_{5/2}$, veja figura 4.3, por ser a linha mais intensa. Como a energia de ligação nessa linha vale 335 eV os fotoelétrons ejetados terão energia de ≈ 1100 eV. A intensidade (área) de cada espectro foi ajustada e o padrão experimental de difração de fotoelétrons obtido na medida está mostrado em projeção estereográfica na figura 4.4a.

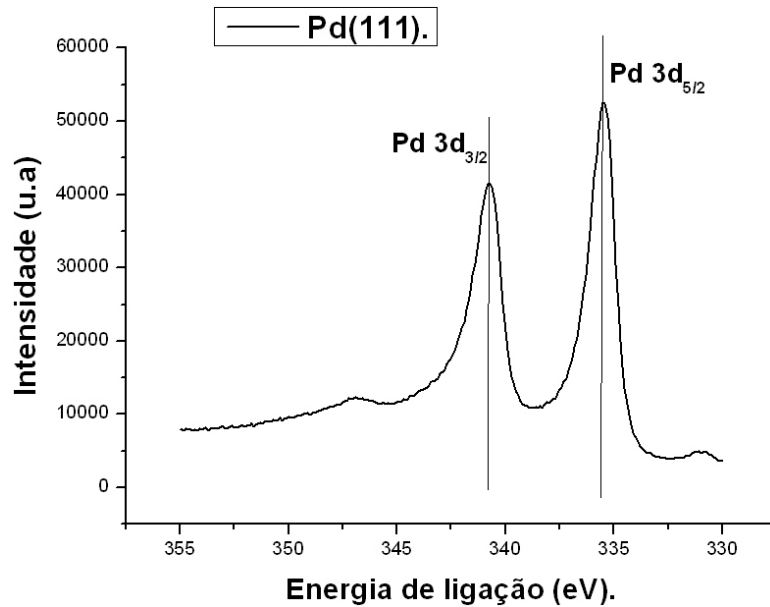


Figura 4.3: Espectro de fotoemissão de Pd(111), com destaque para as linhas Pd3d_{3/2} e Pd3d_{5/2}. No experimento PED foi utilizada a linha Pd3d_{5/2}.

Para a energia cinética da ordem de 1100 eV temos predominantemente o espalhamento frontal dos elétrons. Observe na figura 4.5 que para elétrons com energia cinética de 1000 eV o espalhamento frontal é bastante intenso comparado com as outras energias (60, 100, 300 eV). O padrão XPD exhibe pontos de máximo (pontos claros), correspondentes às direções de espalhamento direto dos elétrons pelos primeiros átomos vizinhos do emissor, ou seja nas direções em que existe alinhamento direcional entre as cadeias de átomos conforme mostrado na figura 4.6. Essas direções são ($\theta = 35^\circ$, $\phi = 30^\circ$, 150° e 270°) e ($\theta = 54^\circ$, $\phi = 90^\circ$, 210° e 33°), visualizados por pontos mais intensos na projeção estereográfica da figura 4.4 a. Essas direções podem ser vistas esquematicamente na figura 4.6. O padrão de difração exhibe máximos em outras direções devido ao espalhamento múltiplo pelos átomos vizinhos do emissor.

Para a simulação do padrão de difração de fotoelétrons (programa MSCD) utilizamos um cluster parabólico de raio lateral de 12 Å e profundidade de 16 Å. Como o parâmetro de rede do cristal de Pd é de 3,89 Å o cluster contém 250 átomos com um total de 7

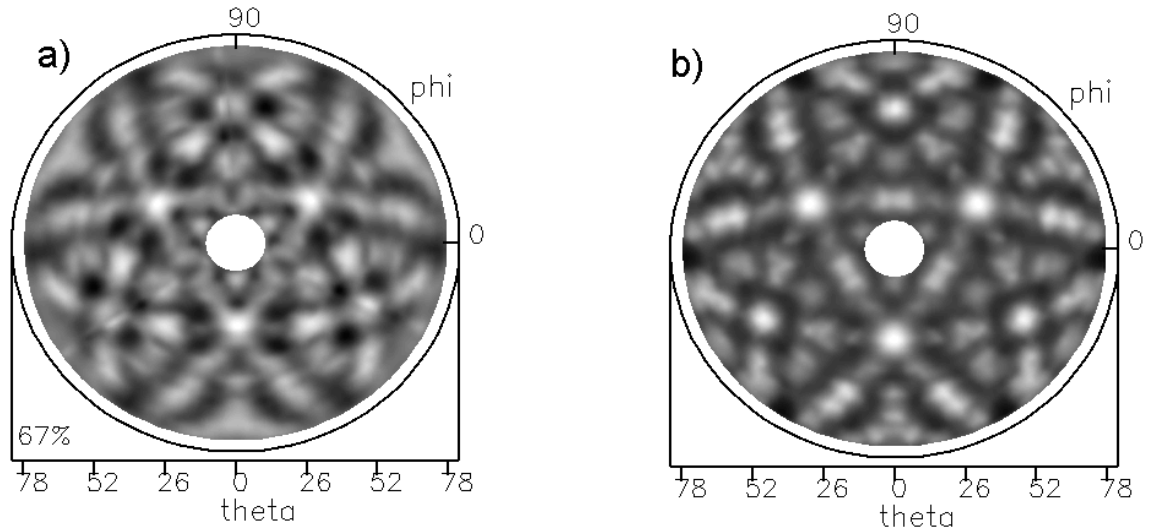


Figura 4.4: a) Padrão XPD experimental de Pd(111) limpo para a linha Pd3d ($E_c = 1100\text{eV}$); b) Padrão teórico modelado via programa MSCD.

camadas atômicas. Ao utilizarmos a fonte de raios X convencional $Al_{K\alpha}$ ($h\nu = 1486$ eV) e medindo a linha de fotoemissão mais intensa do paládio (3d - 335eV) os elétrons arrancados sairão com uma energia cinética da ordem de 1100 eV que tem um livre caminho médio da ordem de 12 \AA . Também foi escolhido um total de 10 espalhadores para o cálculo via MSCD e o fator de RA de ordem 4. Permitimos que as duas primeiras camadas pudessem sofrer mudanças em suas distâncias interplanares. Nesse resultado, utilizamos uma temperatura de Debye de 195 K e um potencial interno de 2 eV respectivamente. O resultado do modelamento via MSCD está mostrado no padrão teórico da figura 4.4b. Percebemos visualmente uma boa concordância entre o padrão de difração experimental e teórico. Para a verificação quantitativa da concordância experimento-teoria nos valem os do fator de qualidade (R_a), descrito na seção 2.2.4, e encontramos o valor de 0,23. A minimização de r_a em função do parâmetro de rede está mostrada na figura 4.7 onde se verifica a consistência de nosso modelamento já que o mínimo de r_a está bem próximo do valor de bulk ($a_{Pd} = 3,89 \text{ \AA}$).

Para as relaxações das distâncias interplanares obtivemos variações bem pequenas

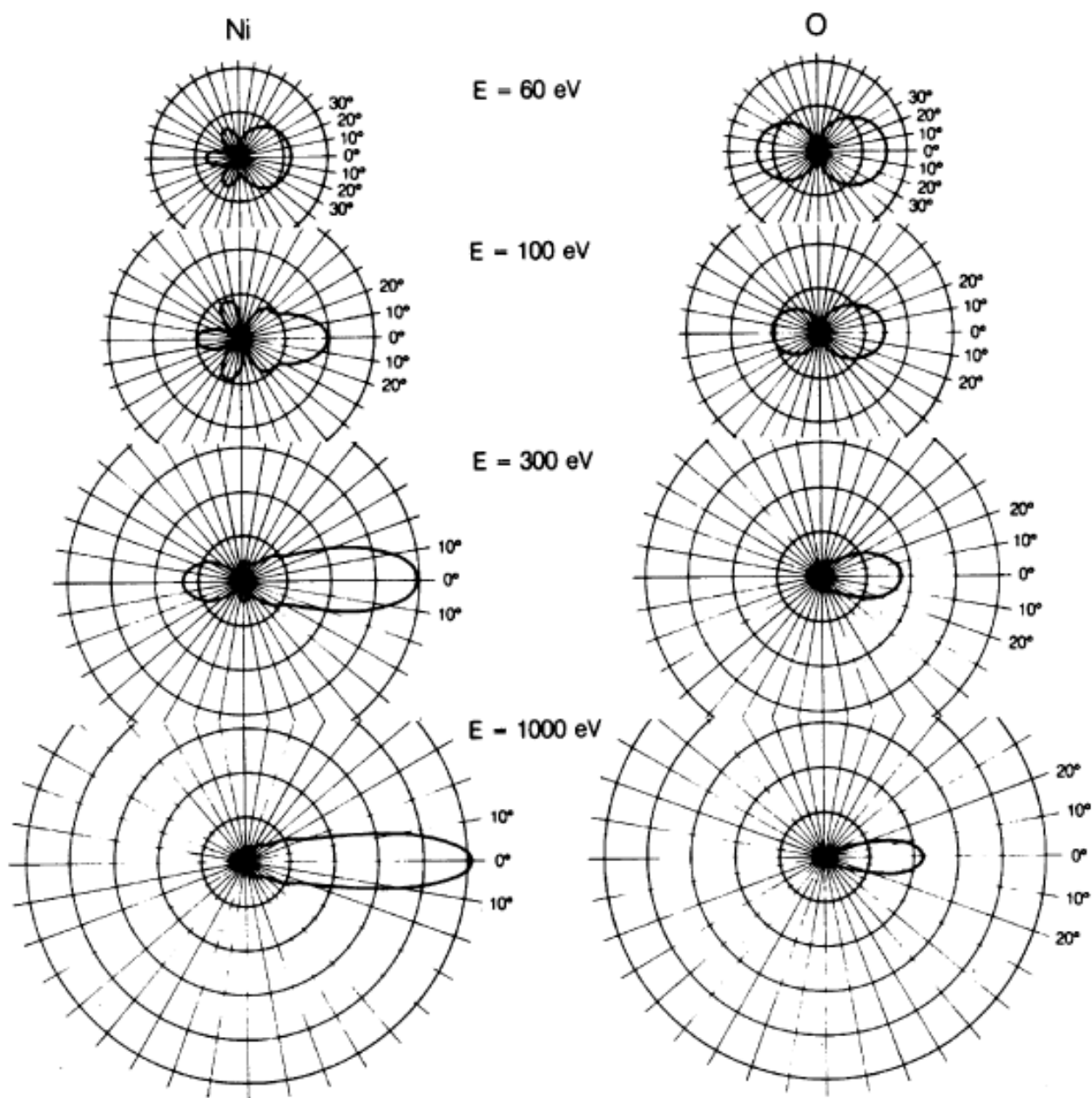


Figura 4.5: Fator de espalhamento atômico em função da energia cinética do elétrons para um átomo de níquel e outro de oxigênio. Percebe-se que para altas energias há predominância do espalhamento frontal ou direto. [43]

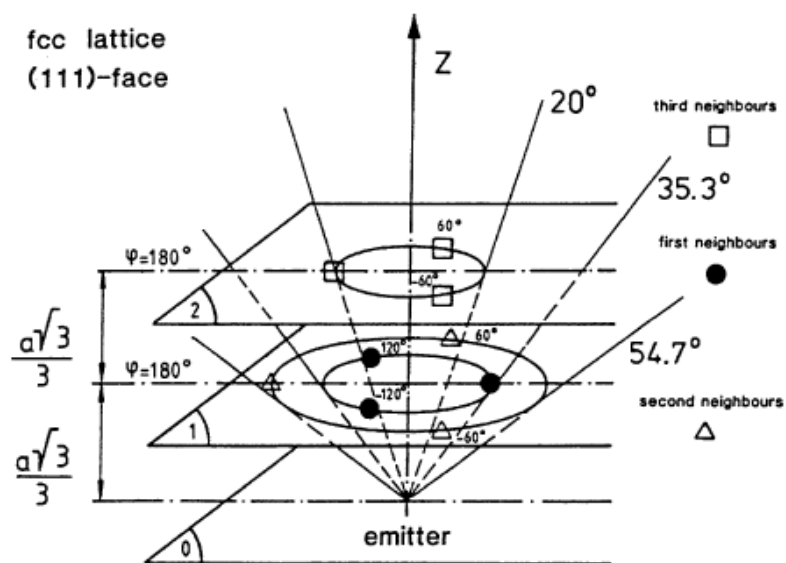


Figura 4.6: Primeiros vizinhos para um cristal fcc (111). Note que os dois primeiros vizinhos correspondem aos ângulos de $\theta = 35.3^\circ$ e 54.7° [44].

para duas primeiras camadas conforme mostrado na figura 4.8. Na literatura, encontramos os valores mostrados na tabela 4.1 para as relaxações. Nossos resultados estão em boa concordância com o previsto pela teoria DFT para um cristal de Pd(111) sem hidrogênio adsorvido em sua superfície.

	d_{1-2} %	d_{2-3} %
<i>XPD - neste trabalho</i>	+2,4	+0,8
<i>PED</i> [37]	+1,2	-1,5
<i>LEED</i> [45]	+1,3	-1,3
<i>DFT sem H₂ adsorvido</i> [46]	+3,1	+1,1
<i>DFT com H₂ adsorvido</i> [46]	+3,6	-0,1

Tabela 4.1: Comparação dos resultados obtidos pelo método MSCD neste trabalho e os encontrados na literatura para o cristal de Pd(111).

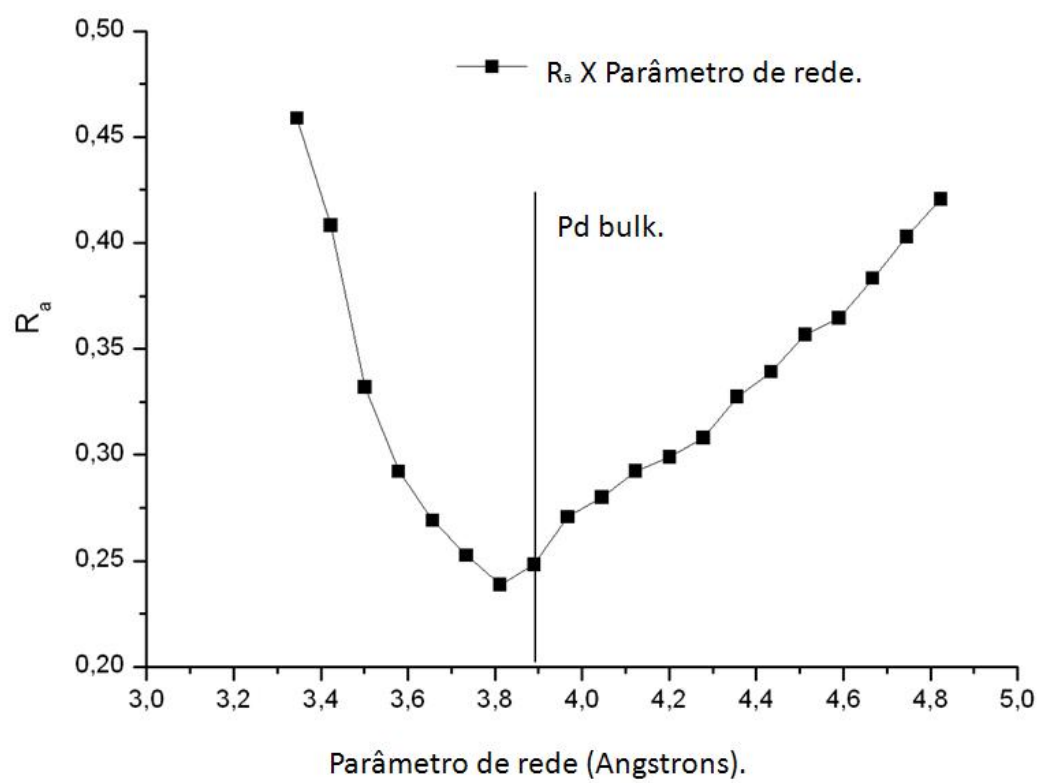


Figura 4.7: $R_a \times$ parâmetro de rede para Pd(111).

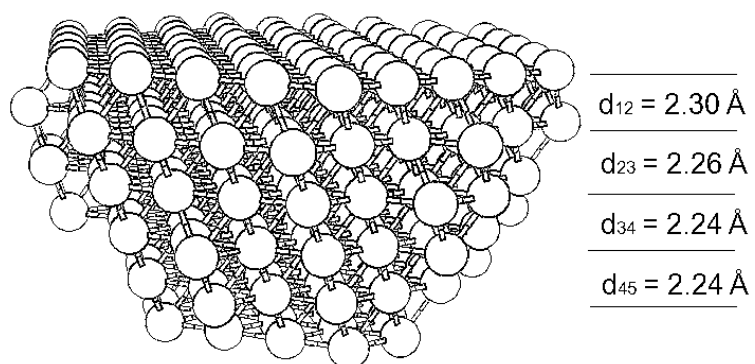


Figura 4.8: Cristal de Paládio (111) com as distâncias interplanares indicadas. O valor da distância interplanar de bulk é de 2,24 Å.

4.2 $Fe_3O_4/Pd(111)$

Após crescer o filme ultra-fino de $Fe_3O_4/Pd(111)$, verificamos a sua qualidade química, composição estequiométrica e espessura por meio de medidas XPS. Na figura 4.9 é mostrado o espectro de fotoemissão após o crescimento contendo os picos de Fe_{2p} , O_{1s} e Pd_{3p} e Auger característicos dos elementos citados.

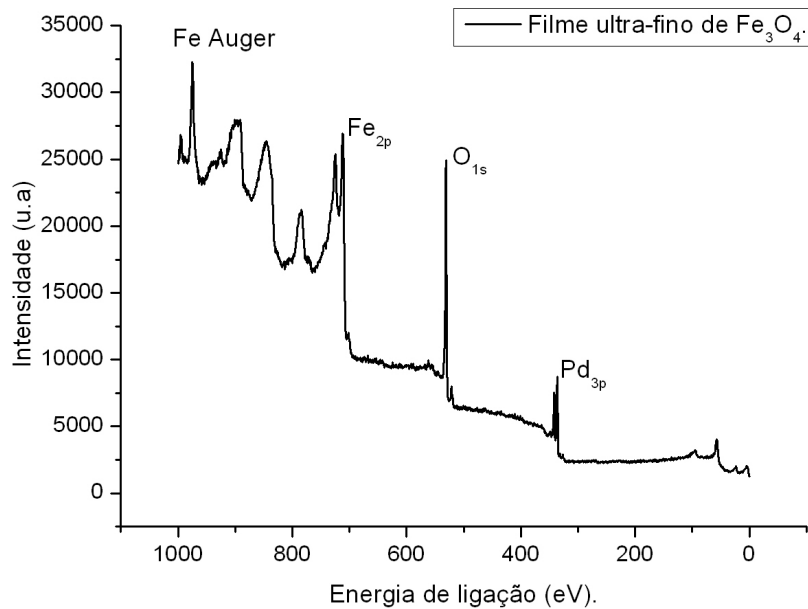


Figura 4.9: Espectro de fotoemissão da amostra de Fe_3O_4 sobre paládio.

O espectro com alta resolução da linha $Fe\ 2p$ é mostrado na figura 4.10. A forma do espectro entre as energias de ligação de 710 eV e 720 eV é característica de Fe_3O_4 com os picos $2p_{3/2}$ em 724 eV e $2p_{1/2}$ 712 eV respectivamente [16]. Nessa faixa de energia coexistem os picos satélites de Fe^{+3} e Fe^{+2} da linha $2p_{3/2}$ em 720 eV e 715 eV respectivamente.

Verificamos a concentração atômica por meio da equação 2.18. Os valores das intensidades (áreas) das linhas do Fe_{2p} e O_{1s} são ≈ 177500 u.a e ≈ 34300 u.a respectivamente, calculados com o auxílio do programa XPSPEAK 4.1 [47]. Os fatores

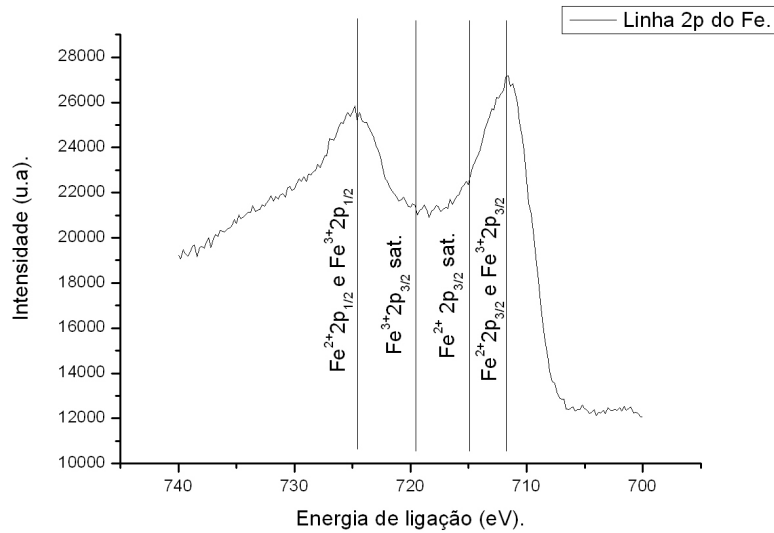


Figura 4.10: Espectro de alta resolução das linhas $Fe2p_{1/2}$, $Fe2p_{3/2}$. Nela temos os picos satélites Fe^{+2} e Fe^{+3} que caracterizam a existência do óxido Fe_3O_4 .

de sensibilidade são 16,4 para Fe_{2p} e 2,93 para o O_{1s} de forma que as concentrações atômicas calculadas valem $X_{Fe} = 0,49$ e $X_O = 0,51$. Pela estequiometria do óxido de ferro deveríamos ter 57 % de oxigênio e 43 % de ferro. Nossos resultados estão em boa concordância considerando uma tolerância de 10% - 20%, e principalmente considerando o fato de não termos aqui uma liga aleatória Fe - O, mas sim um filme cristalino.

A espessura do filme crescido foi calculada a partir do decréscimo da intensidade do pico de Pd_{3p} conforme a equação 2.16. Os valores para o pico 3d de Pd limpo e com filme de Fe_3O_4 depositado são, respectivamente, $I_0 = 86000$ u.a e $I = 12000$ u.a. Com esses valores, tomando o livre caminho médio dos elétrons como sendo 10 Å (fig 1.1) e com o auxílio da equação 2.16 temos que a espessura da amostra vale aproximadamente 20 Å, correspondente a aproximadamente 9 bicamadas Fe - O.

Os padrões LEED (figuras 4.11) indicam que o filme possui boa ordem cristalográfica, já que os *spots* estão muito bem definidos para uma ampla faixa de energia cinética. Percebemos pelos padrões LEED que o filme crescido possui simetria $C6$, pois os *spots* simétricos possuem intensidades equivalentes. Porém o $Fe_3O_4(111)$ tem simetria $C3$.

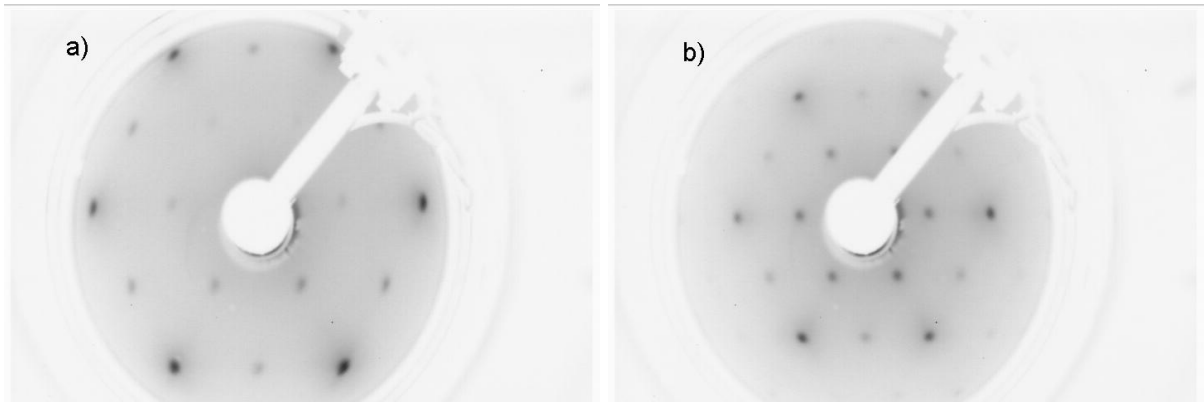


Figura 4.11: Padrão LEED de $Fe_3O_4/Pd(111)$ para $E_c=53$ eV (a) e $E_c=94$ eV (b).

A explicação para esse fato é que essa estrutura foi crescida sobre uma superfície de Pd(111), cuja primeira camada atômica é um arranjo hexagonal de simetria C_6 . Como o Fe_3O_4 (111) possui simetria C_3 , concluímos que ele pode crescer em duas direções rodadas de 60° uma da outra. Isso explica porque o padrão LEED possui a simetria C_6 , pois há dois domínios equivalentes rodados de 60° . Não há direção preferencial de crescimento do filme, visto que os *spots* simétricos têm intensidades equivalentes.

Tendo feito a análise química via XPS e de qualidade estrutural por LEED, falaremos agora dos resultados obtidos pela técnica de difração de elétrons.

Observando os espectros XPD para altos ângulos de fotoemissão (θ) notamos que nossa amostra possui um pouco de ferro metálico, veja figura 4.12a, apresentando um pico em 707 eV. A constatação da presença de Fe metálico a altos ângulos polares vai ao encontro do nosso cálculo da concentração dos elementos químicos, pois obtivemos mais ferro do que o esperado para um filme puro de Fe_3O_4 , e indica que o filme de óxido de ferro não cresceu formando uma camada uniforme sobre o substrato de Pd, mas que houve, provavelmente, um crescimento na forma de ilhas desse filme. Esse resultado já era previsto na literatura [8]. Na figura 4.12 b mostramos um desenho esquemático de como o filme de Fe_3O_4 mais o ferro metálico poderia estar crescido sobre o cristal de

Pd(111). Para a confirmação dessa suposição teríamos de fazer análise via técnica de STM.

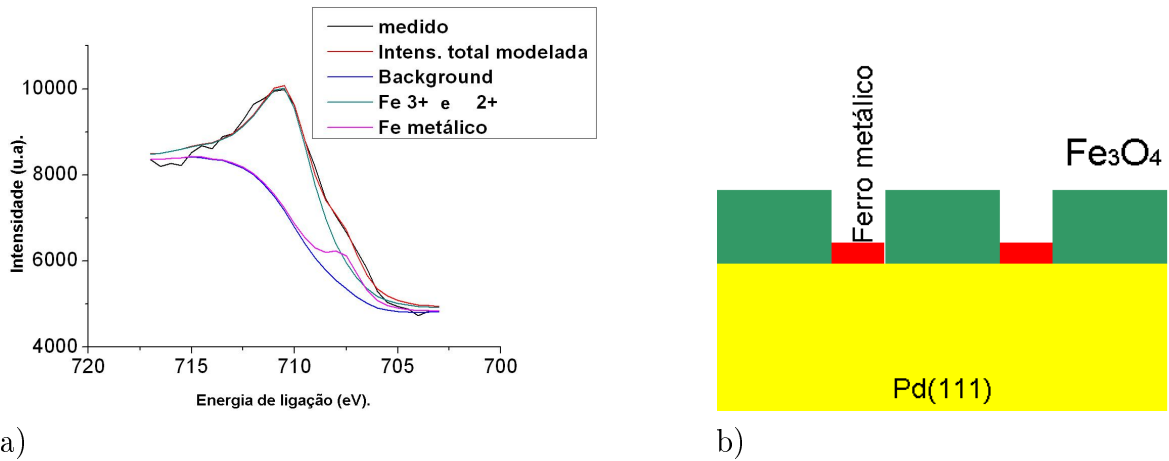


Figura 4.12: a) Espectro de fotoemissão para a linha $Fe2p_{3/2}$. Nele percebemos a existência do pico de Fe metálico ($E_B = 707$ eV); b) representação esquemática do filme de óxido de ferro mais ferro metálico sobre o cristal de Pd(111).

Foram montados *clusters* para as seis possíveis terminações de $Fe_3O_4(111)$ (veja figura 1.3). Os resultados para os fatores r_a para o ferro e oxigênio, tanto para amostra iluminada com fonte de raios X $Al_{k\alpha}$, quanto por radiação síncrotron de 300 eV, estão mostradas na tabela 4.2. Utilizamos para esses cálculos *clusters* de 250 átomos com 10 espalhadores, um fator de Rehr-Albers de ordem 4, temperatura de Debye de 230 K e o potencial internos de 8.0 eV. O *phase shifts* calculado foi o de Fe^{2+} e O^{2-} para a estrutura tipo cloreto de sódio FeO com terminação em oxigênio [6].

As terminações que produzem os melhores resultados para as três linhas medidas são T1 (ferro tetraédrico), T2 (oxigênio) e T3 (ferro octaédrico). A dependência do fator r_a com parâmetro de rede do filme para as linhas de Fe_{2p} , O_{1s} e Fe_{3p} foi estudada para essas três terminações e os resultados estão mostrados nas figuras 4.13, 4.14 e 4.15.

Analisando as três figuras concluímos que o modelo com terminação em ferro octaédrico (T3) é a menos provável. Já para o caso das terminações em ferro tetraédrico

Terminação	$Al_{k\alpha}$		$h\nu$ 300eV
	Fe_{2p}	O_{1s}	Fe_{3p}
T1	0,31	0,38	0,29
T2	0,28	0,43	0,28
T3	0,35	0,42	0,34
T4	0,39	0,47	0,34
T5	0,39	0,49	0,35
T6	0,37	0,49	0,37

Tabela 4.2: Tabela de valores de confiabilidade (r_a) para diferentes tipos de terminações do Fe_3O_4 .

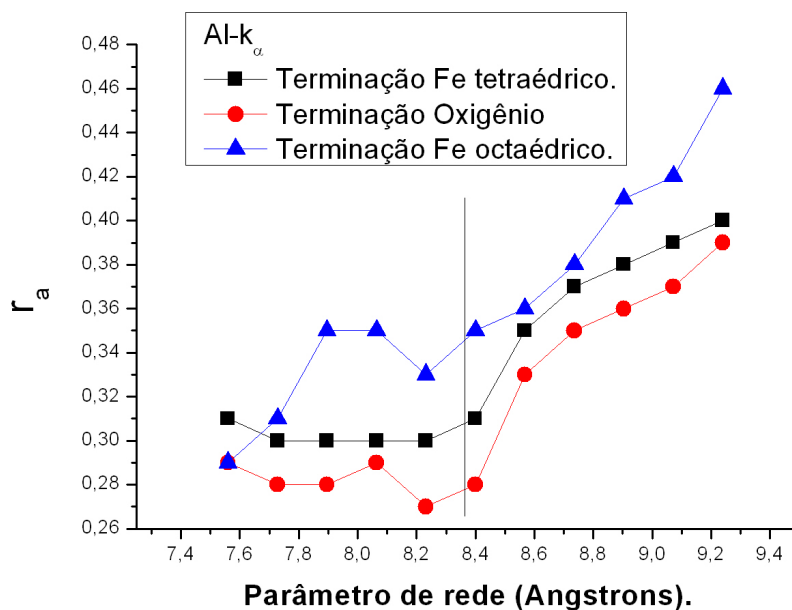


Figura 4.13: $r_a \times$ parâmetro de rede para o padrão de difração da linha Fe 2p (fonte de radiação $Al_{K\alpha}$).

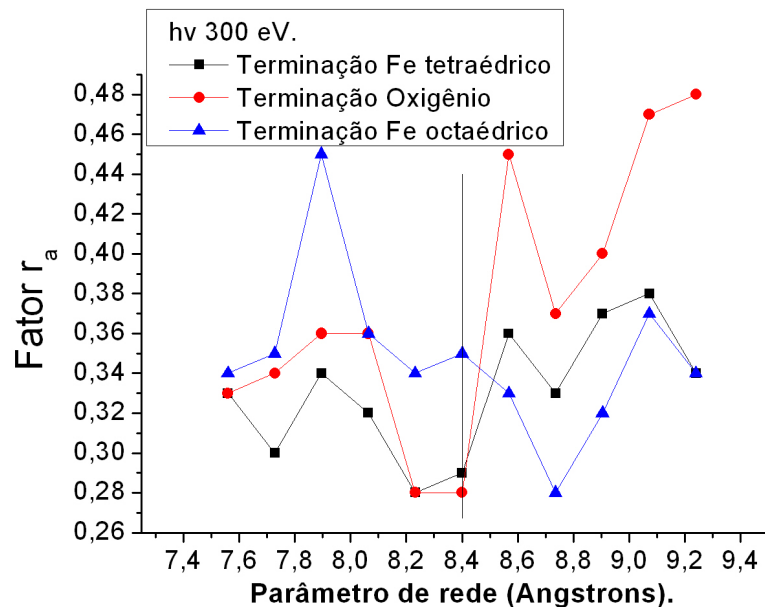


Figura 4.14: $r_a \times$ parâmetro de rede para o padrão de difração da linha Fe 3p (fonte de luz síncrotron de $h\nu = 300$ eV).

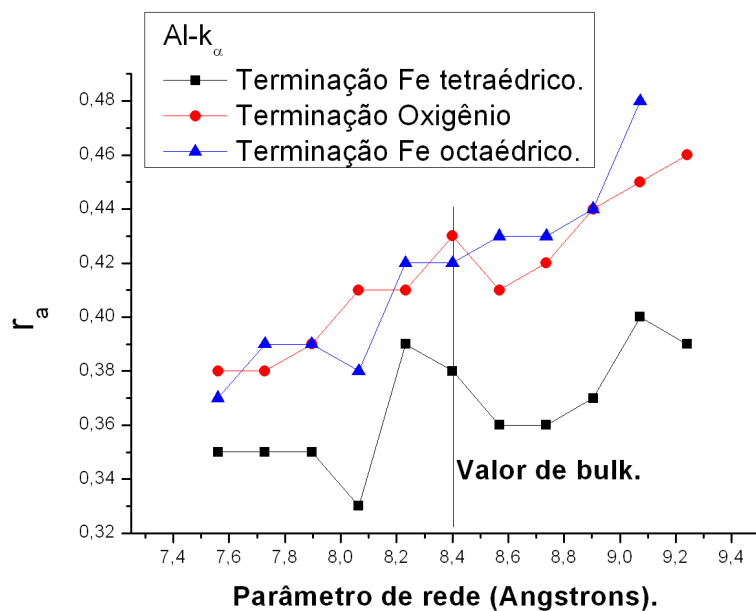


Figura 4.15: $r_a \times$ parâmetro de rede para o padrão de difração da linha O 1s para a amostra iluminada com fonte de $Al_{K\alpha}$.

(T1) e oxigênio (T2) notamos uma pequena diferença favorável para a terminação de T2 nos gráficos de fotoemissão de ferro, seja utilizando $Al_{K\alpha}$, seja com luz síncrotron (300 eV). Porém, ao analisarmos a variação de r_a em função do parâmetro de rede para o caso do pico de oxigênio (figura 4.15) percebemos que a estrutura com terminação tetraédrica (T1) é a mais provável. Também observamos nos três gráficos que o parâmetro de rede de bulk ($a_{Fe_3O_4bulk} = 8.39 \text{ \AA}$) não produz os menores r_a 's e que nos três gráficos temos um indicativo que a nossa estrutura correta tende a um menor parâmetro de rede. Isso é um indício de que as primeiras camadas atômicas do Fe_3O_4 possuem contrações fortes e tal conclusão concorda com cálculos LEED para Fe_3O_4 na literatura [8, 48].

As projeções estereográficas para as três terminações, tanto para o Fe 2p quanto para o O1s estão mostradas nas figuras 4.16 e 4.17. Observando a figura 4.16 percebemos que o padrão teórico gerado por T1 se aproxima mais do experimental e observando a figura 4.17 percebemos pouca diferença entre os padrões em virtude da alta energia cinética dos elétrons e da pequena diferença entre as terminações. Diante de tudo exposto acima, concluímos que a nossa estrutura apresenta terminação em ferro tetraédrico (T1) em concordância com [8, 48].

Concluímos que até este ponto que a terminação em ferro em sítio tetraédrico (T1) é a mais provável para nosso sistema. O refinamento dessa estrutura mediante os mecanismos de busca internos do MSCD não é possível pois a nossa estrutura é formada por 2 *clusters* de Fe_3O_4 rodados de 60° .

Desta forma iniciamos uma busca simultânea das duas estruturas rodadas de 60° utilizando o modelo de estrutura encontrado por G.P. Abreu [48] via medidas LEED para $Fe_3O_4/Pd(111)$, que indicam que o filme ultra-fino de magnetita possui a última camada terminada em ferro tetraédrico (T1) com fortes relaxações nas primeiras camadas. A tabela 4.3 mostra as posições atômicas de alguns átomos e suas distâncias na vertical em relação à superfície.

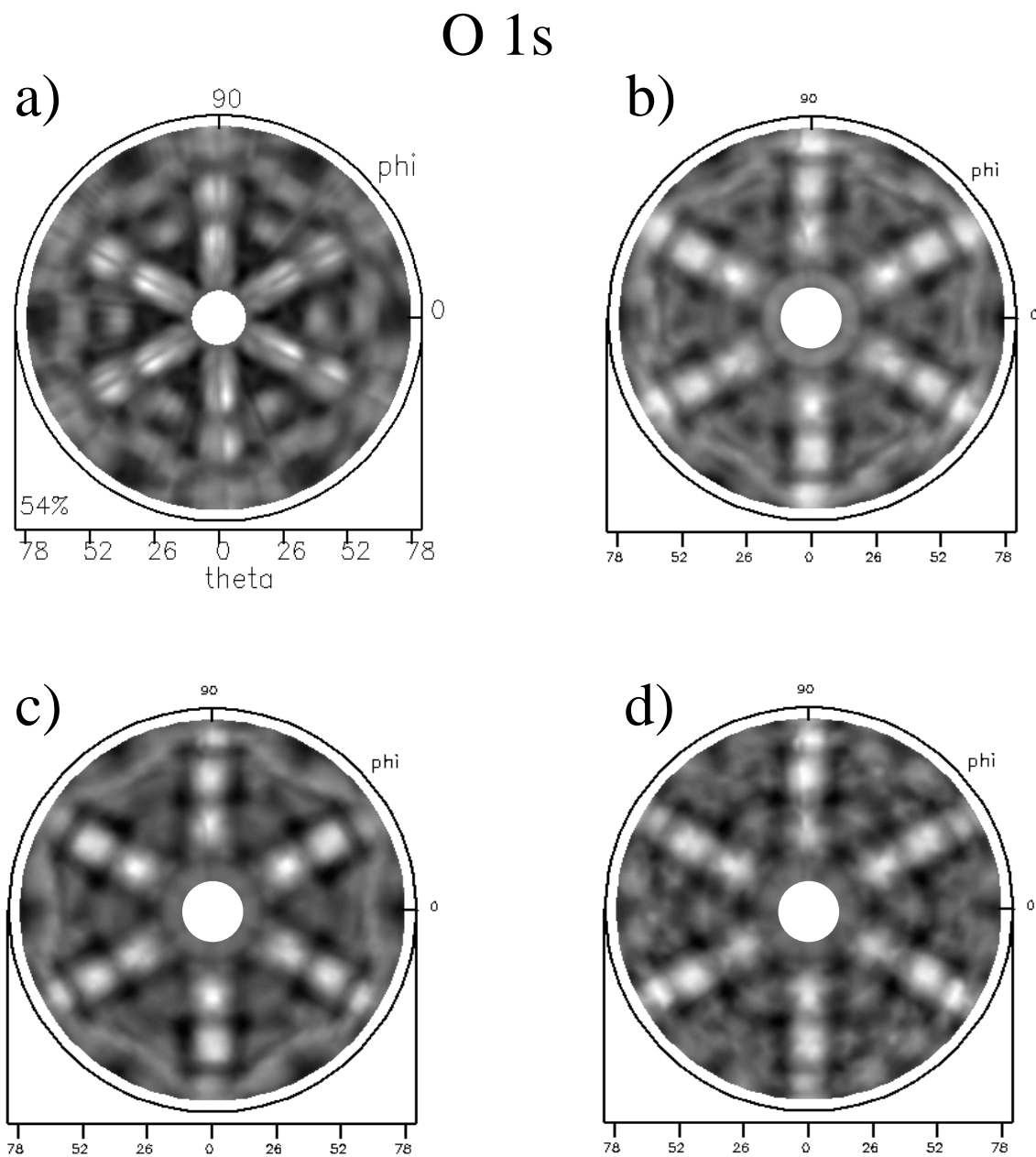


Figura 4.16: Padrões de difração para as terminações tipo bulk para linha de emissão O_{1s} : a) Resultado experimental com fonte $Al_{k\alpha}$; b) Terminação T1; c) Terminação T2; d) Terminação T3.

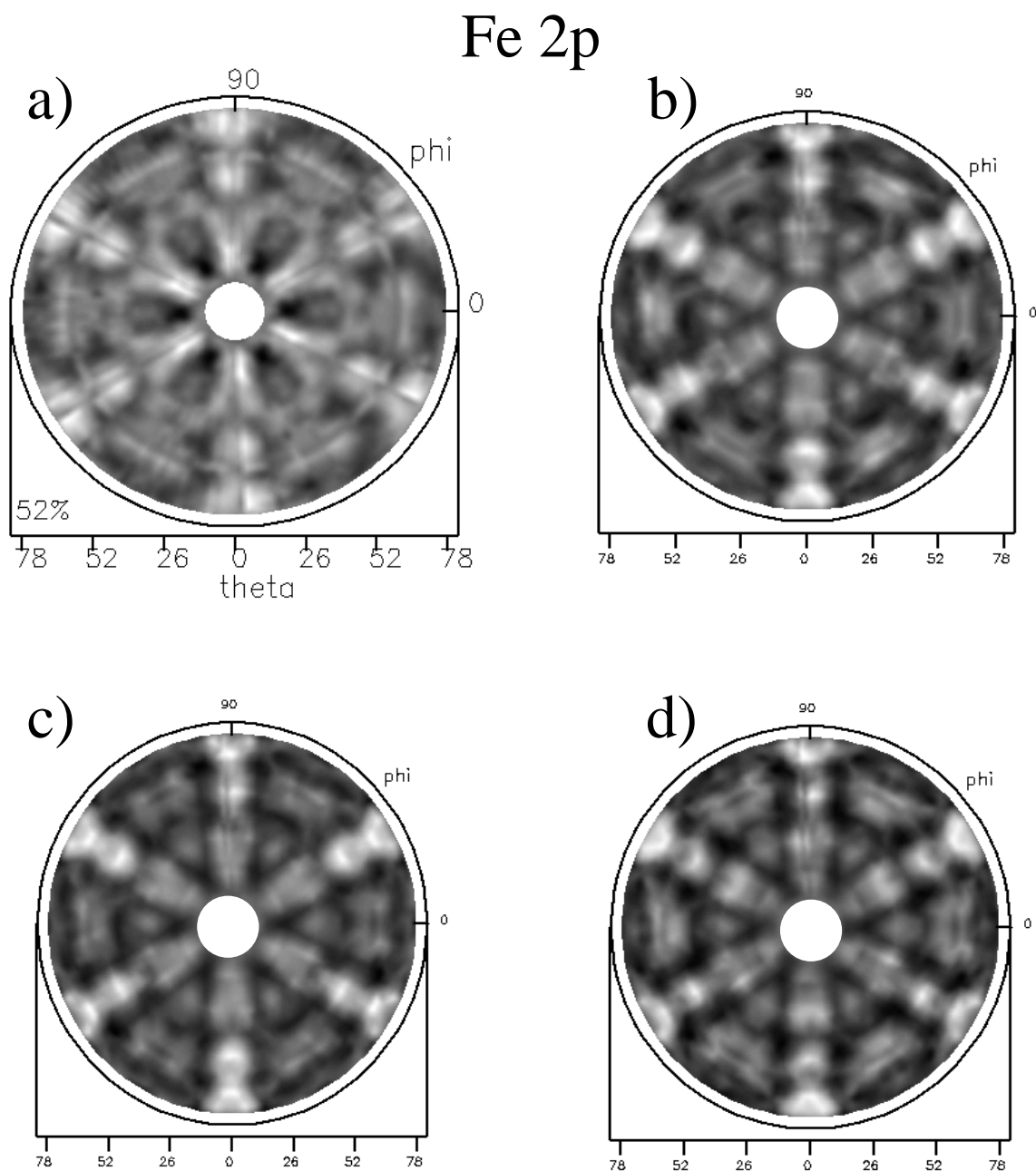


Figura 4.17: Padrões de difração para as terminações tipo bulk para linha de emissão Fe_{2p} medidas com fonte $Al_{k\alpha}$: a) Resultado experimental; b) Terminação T1; c) Terminação T2; d) Terminação T3.

Átomo	x(Å)	y(Å)	z(Å)
superfície			
$Fe_{tetra}(1)$	-2.98	-1.72	0
O(1)	0.00	1.66	0.33
O(1)	-1.44	-0.83	0.33
O(1)	1.44	-0.83	0.33
O(1)	-2.98	1.72	0.42
$Fe_{octa}(2)$	0.00	-1.72	1.20
$Fe_{octa}(3)$	-1.49	0.86	1.20
$Fe_{octa}(4)$	1.49	0.86	1.20
O(2)	0.00	0.00	2.47
O(2)	0.00	5.21	2.57
O(2)	-1.54	2.55	2.57
O(2)	1.54	2.55	2.57
$Fe_{tetra}(5)$	0.00	3.44	3.10
$Fe_{octa}(6)$	2.98	1.72	3.70
$Fe_{tetra}(7)$	0.00	0.00	4.31
O(3)	0.00	-1.77	4.99
O(3)	-1.54	0.89	4.99
O(3)	1.54	0.89	4.99
O(3)	0.00	3.44	5.02
bulk			
$Fe_{octa}(8)$	2.98	0.00	6.13
$Fe_{octa}(9)$	-1.49	-2.58	6.13
$Fe_{octa}(10)$	1.49	-2.58	6.13
O(4)	0.00	-3.44	7.29
O(4)	2.98	-3.38	7.33
O(4)	-1.54	-0.89	7.33
O(4)	1.54	-0.89	7.33
$Fe_{tetra}(11)$	0.00	0.00	7.95
$Fe_{octa}(12)$	2.98	-1.72	8.56
$Fe_{tetra}(13)$	0.00	-3.44	9.17
O(5)	1.54	-2.55	9.80
O(5)	-1.54	-2.55	9.80
O(5)	2.98	-0.06	9.80
O(5)	0.00	0.00	9.83
$Fe_{octa}(14)$	2.98	0.00	10.95
$Fe_{octa}(15)$	-1.49	-2.58	10.95
$Fe_{octa}(16)$	1.49	-2.58	10.95

Tabela 4.3: Coordenadas (em Angstrom) dos átomos de Fe_3O_4 , encontradas via cálculos LEED [48].

De posse dessa tabela montamos nosso cluster com 250 átomos, 10 espalhadores, RA de ordem 4 para os cálculos de fator de confiabilidade para as linhas Fe_{3p} ($h\nu$ 300 eV), O_{1s} e Fe_{2p} ($Al_{k\alpha}$). A temperatura de Debye e o potencial internos utilizados foram de 230 K e 8 eV, respectivamente, e encontramos os valores de r'_a s dispostos na tabela 4.4.

$Al_{k\alpha}$		$h\nu$ 300eV
O_{1s}	Fe_{3p}	Fe_{2p}
0,36	0,29	0,30

Tabela 4.4: Tabela de valores de confiabilidade para estrutura $Fe_3O_4/Pd(111)$.

Nas figuras 4.18, 4.19 e 4.20 apresentamos os padrões de difração experimental e teóricos. A partir da comparação das projeções estereográficas notamos a boa concordância entre os resultados experimentais e aqueles gerados pelo modelo teórico.

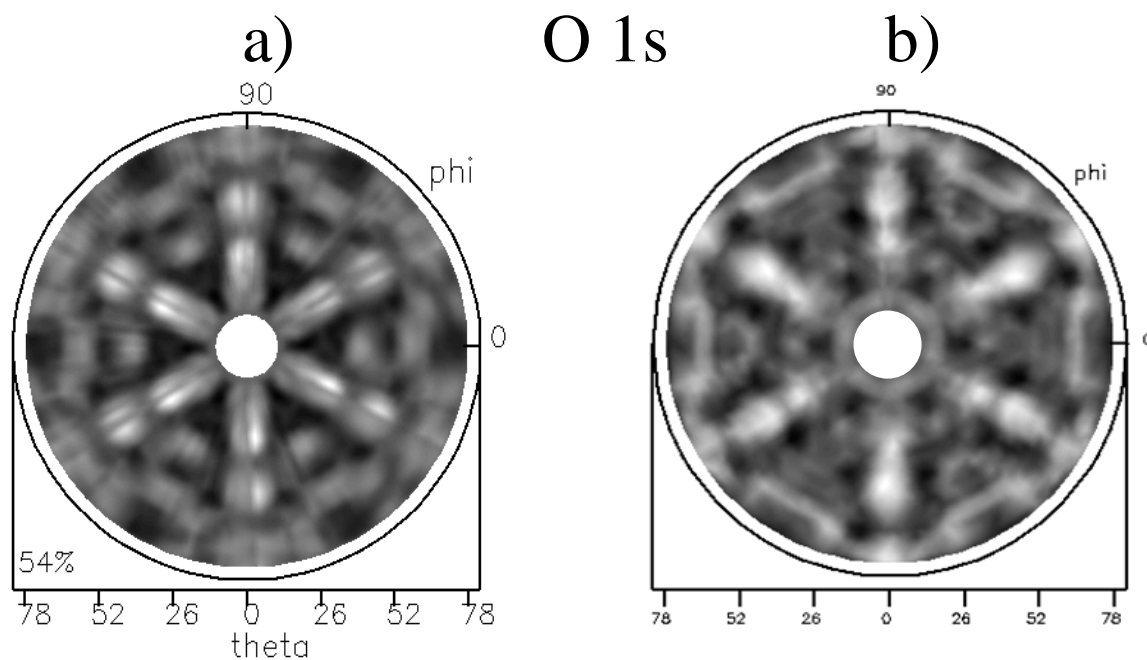


Figura 4.18: a) Padrão XPD experimental medido com fonte $Al_{k\alpha}$; b) Padrão XPD teórico utilizando o modelo de G.P Abreu para a linha de emissão O_{1s} .

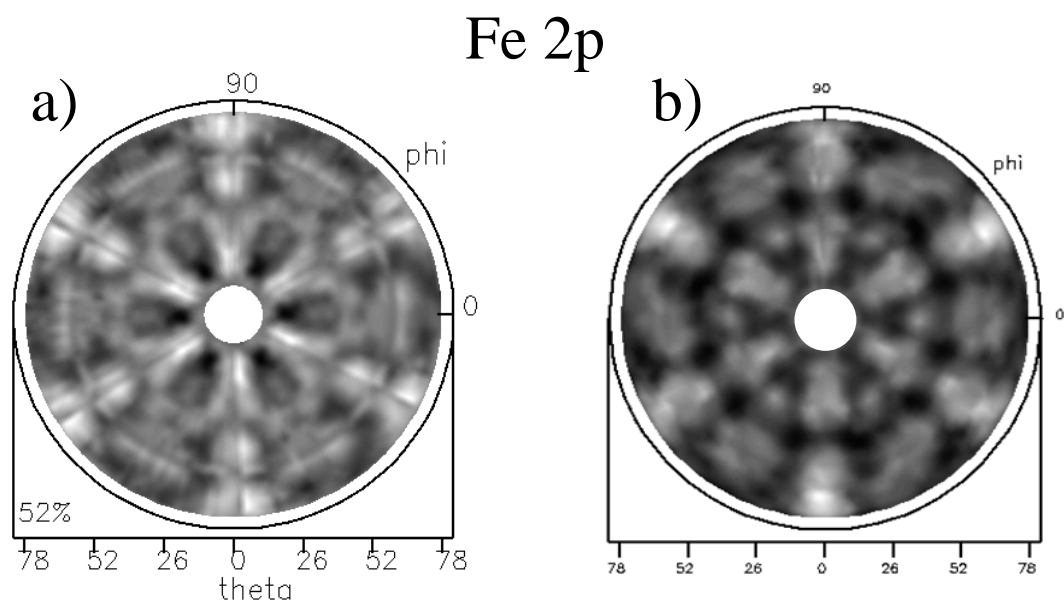


Figura 4.19: a) Padrão XPD experimental medido com fonte $Al_{K\alpha}$; b) Padrão XPD teórico utilizando o modelo de G.P Abreu para a linha de emissão Fe_{2p} .

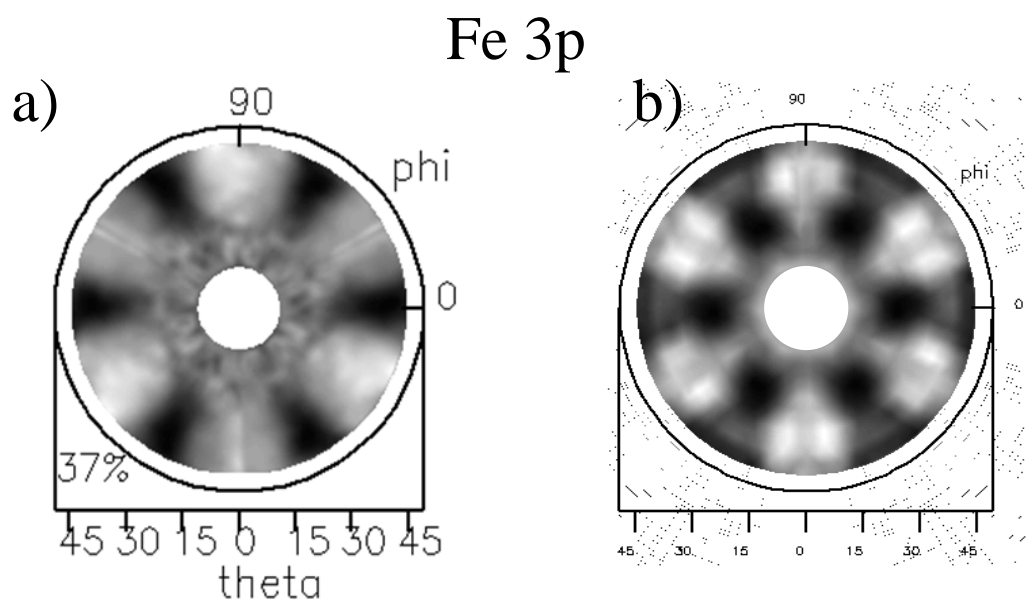


Figura 4.20: Padrão PED experimental Medido com fonte $h\nu = 300eV$; b) Padrão XPD teórico utilizando o modelo de G.J Abreu para a linha de emissão Fe_{3p} .

Observamos também boa concordância teórico-experimental quando comparamos gráficos de $\chi_{experimental}$ e χ_{terico} em função de ϕ para alguns ângulos polares θ conforme mostrado na figura 4.21.

Avaliamos também como o fator de confiabilidade responde ao mudarmos as concentrações dos domínios rodados de 60° . Pelo gráfico da figura 4.22 temos um indicativo de que nossa estrutura possui domínios que contribuem com pesos aproximadamente iguais (50%) para os padrões de difração.

Também fizemos uma busca local das relaxações das duas primeiras camadas da estrutura de $Fe_3O_4/Pd(111)$, uma vez que as mesmas são as que possuem as maiores contrações. Para a busca da relaxação da primeira camada utilizamos como átomo emissor o oxigênio, pois ele é o primeiro vizinho do ferro tetraédrico da primeira camada. Para a busca da relaxação da segunda camada utilizamos o ferro como emissor, pois esta segunda camada (contendo oxigênio) tem acima e abaixo dela apenas átomos de ferro (veja figura 1.3). Os resultados estão mostrados na figura 4.23. Nela temos que a primeira camada possui relaxação de -18% e que a segunda camada possui relaxação de -20% , ou seja, ambas apresentam contração. Na tabela 4.5 mostramos nossos valores de confiabilidade finais e na tabela 4.6 fazemos uma comparação das relaxações obtidas neste trabalho e com outros valores encontrados na literatura para filmes de Fe_3O_4 com terminação em ferro tetraédrico (T1). Finalmente, mostramos a figura 4.24 da estrutura do Fe_3O_4 com suas relaxações.

$Al_{k\alpha}$	
O_{1s}	Fe_{3p}
0,28	0,275

Tabela 4.5: Tabela de valores de confiabilidade (r_a) após o refinamento da estrutura.

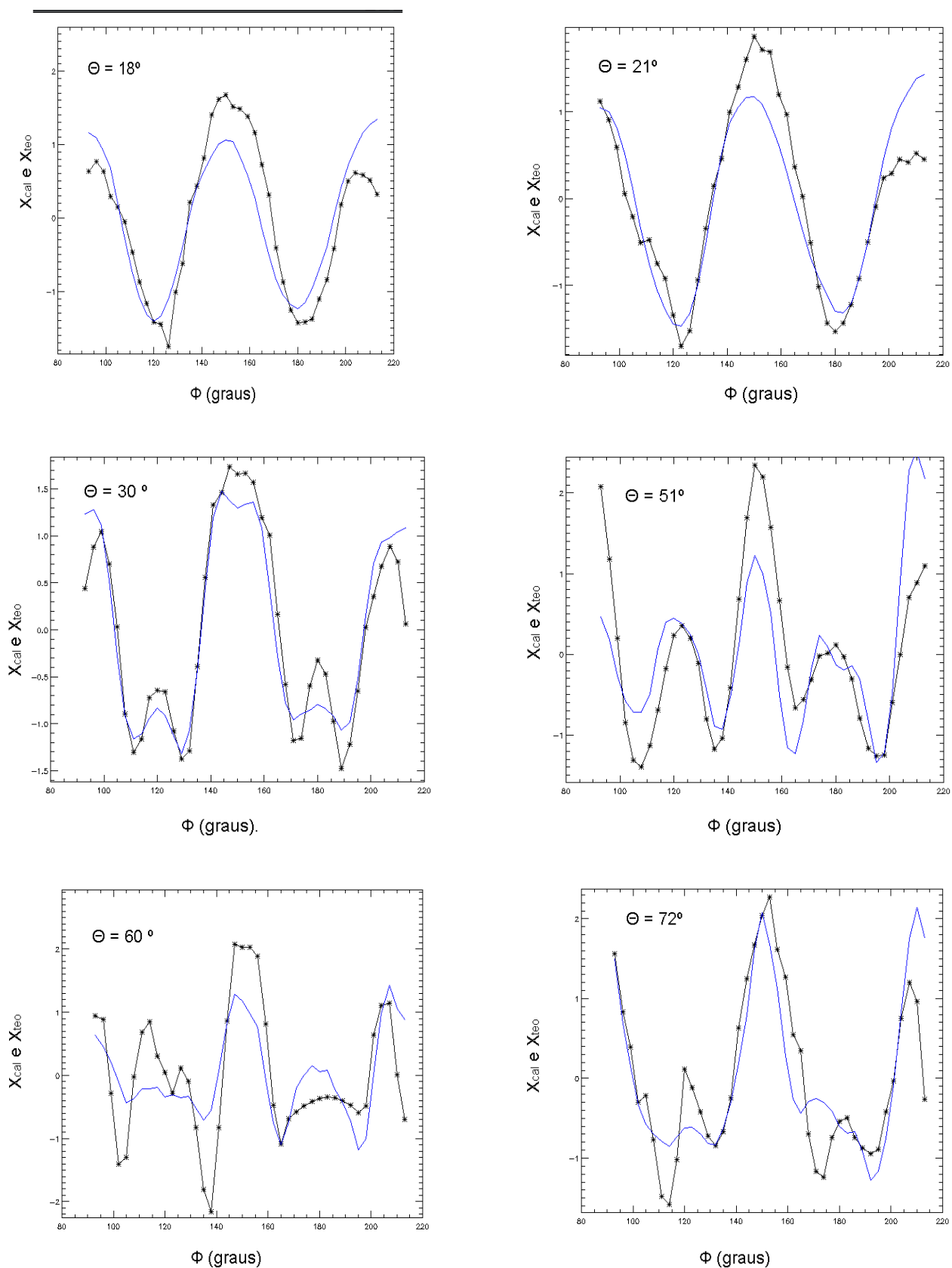


Figura 4.21: Gráficos de χ_{exp} (curva preta) e χ_{teo} (curva azul) para alguns ângulos polares em função do ângulo azimutal ϕ .

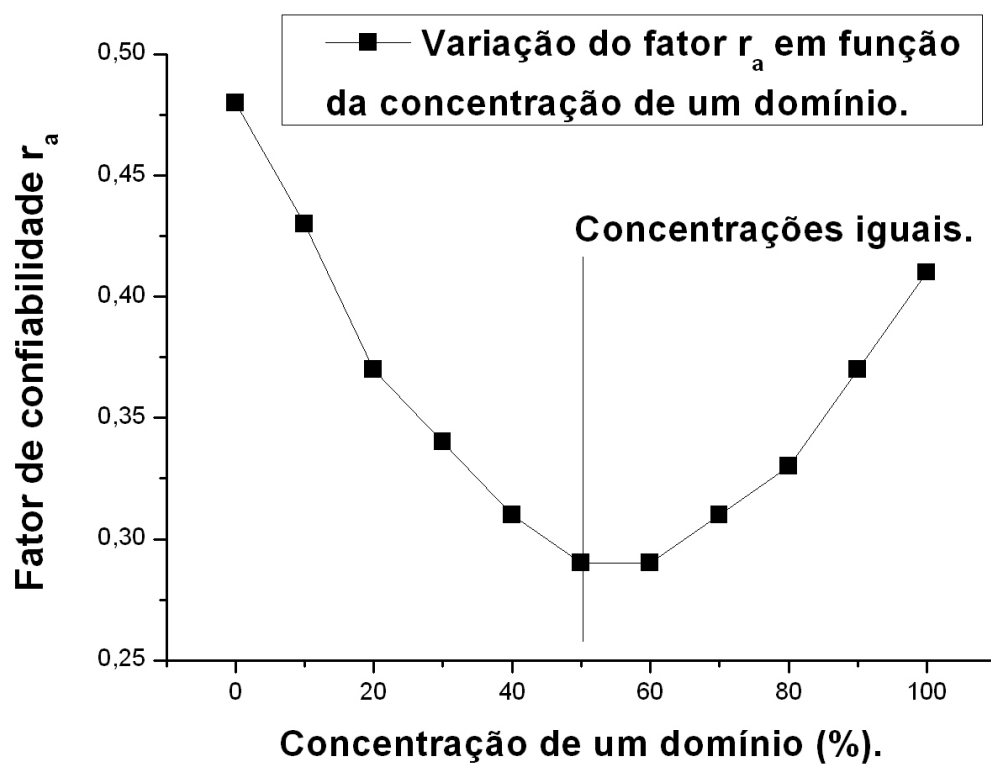


Figura 4.22: Fator de confiabilidade (r_a) em função da concentração dos domínios para a estrutura epinélio-invertido encontrada para o filme de $Fe_3O_4/Pd(111)$.

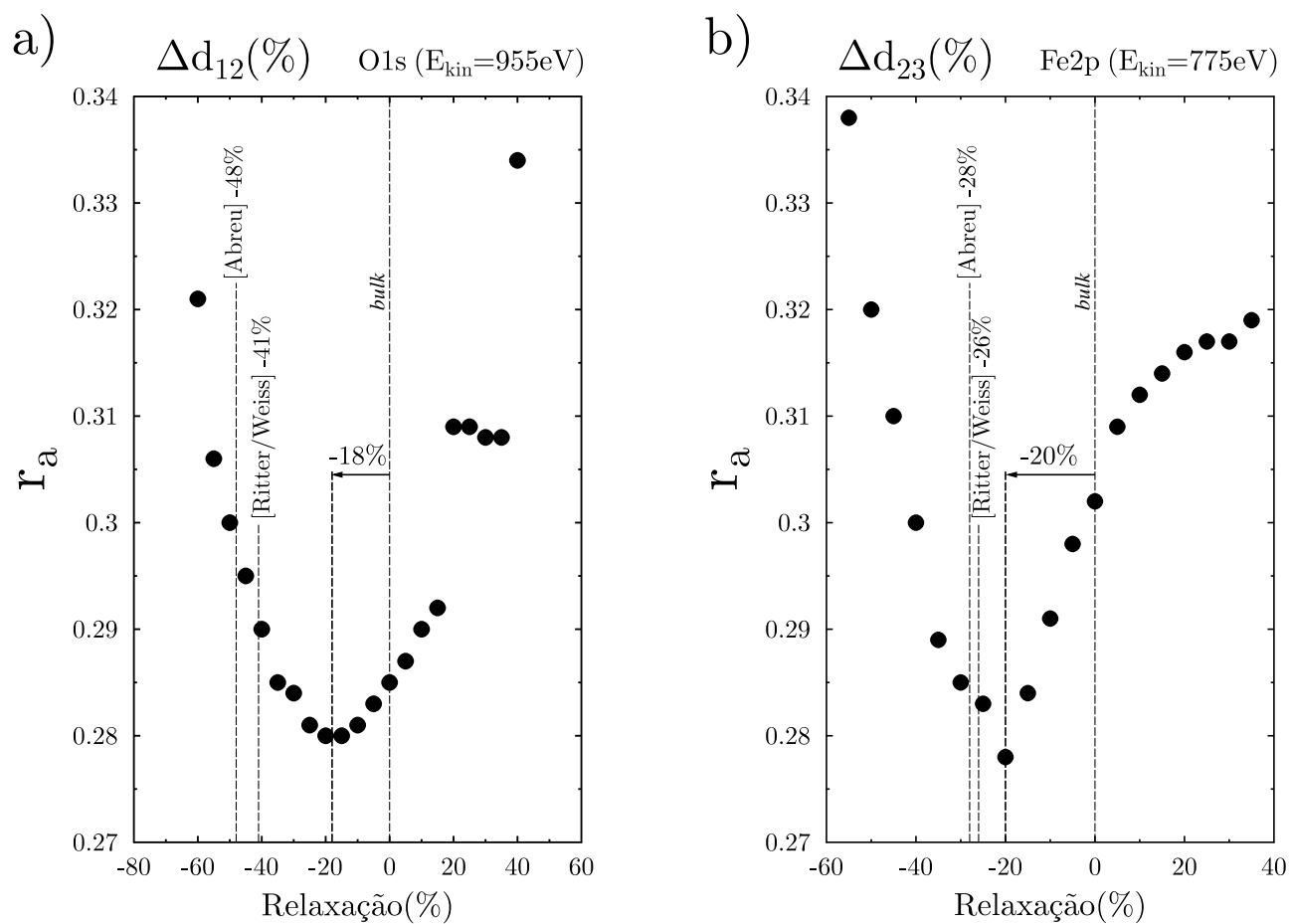


Figura 4.23: Fator de confiabilidade (r_a) em função das relaxações das: a) primeira camada; b) segunda camada para o filme ultra-fino de $Fe_3O_4/Pd(111)$.

Número da camada	<i>Ritter</i> [8]	<i>G.P.Abreu</i> [48]	<i>Este trabalho</i>
Δ_{12}	-41%	-48%	-18%
Δ_{23}	-26%	-30%	-20%
Δ_{34}	+15%	+12%	+12%
Δ_{45}	-11%	-14%	-14%

Tabela 4.6: Tabela comparativa dos valores de relaxações para as primeiras camadas de $Fe_3O_4/Pd(111)$.

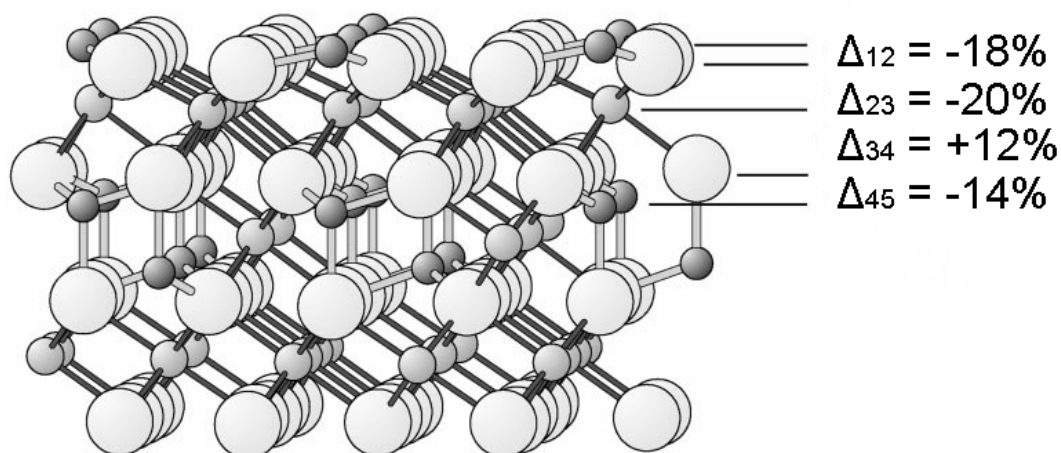


Figura 4.24: Estrutura epinélio-invertida encontrada para o filme de $Fe_3O_4/Pd(111)$ com as respectivas relaxações (em relação ao *bulk*) entre as primeiras camadas.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Neste trabalho, fizemos a determinação estrutural de superfície de Pd(111) e Fe_3O_4 (111) sobre Pd(111) através da técnica de difração de fotoelétrons. Foram produzidos filmes de magnetita sobre paládio (111) por evaporação de ferro ultra puro em ambiente de oxigênio. Nos valem dos padrões LEED para a análise qualitativa da qualidade cristalográfica de nossas amostras. Utilizamos o programa MSCD para gerar os padrões de difração teóricos e compará-los com os resultados experimentais.

Para o cristal de Paládio (111), encontramos um fator de confiabilidade ($r_a = 0,23$). Nossos cálculos de relaxações indicam que nosso cristal possui expansões pequenas nas duas primeiras camadas atômicas. Esse resultado está em concordância com estudos de cristal limpo de Pd(111) via DFT [46] e em discordância com resultados LEED [45] e com um outro trabalho também utilizando a técnica PED [37].

O filme de magnetita produzido continha a correta composição estequiométrica e cerca de 20 Å de espessura segundo medidas XPS. Foi mostrado que o filme não cresceu formando uma camada perfeitamente homogênia sobre o substrato, mas muito provavelmente formando ilhas. Com o auxílio da técnica LEED foi demonstrado que o óxido de ferro cresceu sobre Pd(111) em duas orientações rodadas de 60° uma em relação

a outra. Com os cálculos PED chegou-se a uma estrutura que apresenta fortes relaxações nas primeiras camadas e com terminação de $\frac{1}{4}$ de ferro em sítio tetraédrico (T1). Os nossos fatores de confiabilidade ($r'_a s$) foram de 0,275 para o padrão de difração gerado pela linha do Fe_{2p} quando a amostra foi irradiada com fonte de raios X ($Al_{K\alpha}$), 0,30 para o caso de Fe_{3p} medido com fonte de luz síncrotron de $h\nu$ 300eV e 0,28 para a linha de fotoemissão do O_{1s} iluminada com $Al_{K\alpha}$. Essa estrutura está de acordo com resultados prévios encontrados por nosso grupo via técnica LEED. Salientamos que apesar de a terminação com ferro em sítio tetraédrico ser a mais provável a terminação em oxigênio (T2) apresenta fatores $r'_a s$ bastantes próximos aos de T1. Acreditamos que isso ocorre pelo fato de termos somente $\frac{1}{4}$ de camada atômica de ferro em sítio tetraédrico na primeira camada atômica na terminação T1 e a terminação T2 é formada com a retirada dessa primeira camada.

Um ponto que merece ser comentado é o fato de que em cálculos via MSCD não se pode escolher a temperatura de Debye para as primeiras camadas atômicas independente do valor da temperatura de Debye para o bulk, como o que ocorre para o caso de programas de cálculo de estruturas via LEED. A temperatura de Debye de todo o *cluster* será a mesma. o que é um limitante no programa MSCD.

Como perspectivas, poderíamos verificar essa diferença entre as duas terminações em detalhes fazendo o estudo PED de filmes ultra-finos de Fe_3O_4 utilizando fótons de baixa energia. Assim os elétrons ejetados também teriam uma baixa energia cinética e nos revelariam mais informações sobre a superfície.

Como perspectiva desse trabalho seria bastante interessante o emprego do método de busca baseado em algoritmo genético (GA) [35]. Com esse método poderíamos pesquisar um maior número de variações das distâncias entre as primeiras camadas atômicas simultaneamente para os dois domínios existentes no filme de Fe_3O_4 .

Outra possibilidade seria a utilização do código EDAC (*Electron Diffraction Atomic*

Cluster) [51], em substituição ao MSCD, para a determinação estrutural dos filmes estudados.

Referências Bibliográficas

- [1] <http://www.fisica.ufmg.br/surf/pesquisa/superficies.html>
- [2] R. Paniago. Apostila física de superfícies (UFMG).
- [3] W. Eerenstein, L. Kaley, L. Niesen, T. T. M. Palstra, T. Hibma, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **258-259**, 73 (2003).
- [4] J. M.-Zuluaga, J. Restrepo, J. Mejia-López, *Journal of Applied Physics*, **103**, 113906 (2008).
- [5] G.D. Waddill, O. Ozturk, *Surface Science*, **575**, 35 (2005).
- [6] A. Barbieri, W. Weiss, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, *Surface Science*, **302**, 259 (1994).
- [7] T. Yang, X.Wen, J. Ren, J.Y. Li, J. Wang, Huo C, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **38(1)**, 121 (2010).
- [8] M. Ritter, W. Weiss, *Surface Science*, **432**, 81 (1999).
- [9] A. R. Lennie, N.G. Condon, F.M. Leibsle, P.W. Murray, G. Thornton, D.J. Vaughan, *Physical Review B*, **53**, 10244 (1996).
- [10] Sergio Gama, *Introdução à tecnologia do vácuo*, (Instituto de física Gleg Wattari, 2002).

- [11] Niels Marquardt, *Introduction to the principles of vacuum physics*.
- [12] Stefan Hufner, *Photoelectron Spectroscopy Principles and applications*, (Third edition, Springer).
- [13] Eisberg *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*.
- [14] M. Dardo, Nobel Laureates and Twentieth-Century Physics, 2004, Cambridge University Press (Cambridge).
- [15] D. Briggs and M. P. Seah: *Practical Surface Analysis*, (John Willey e Sons Ltda, 1994).
- [16] G. J. P. de Abreu. Estudo *in situ* de filmes ultra finos de óxidos de ferro sobre Ag(100)por técnicas de superfície. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, M.G, (2006).
- [17] John F. Watts, John Wolstenholme *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, (Wiley, 2003).
- [18] M. Prutton, *Introduction to Surface Physics*, (Oxford Science Publications, 1995).
- [19] Tien-Chih Lin, Gayatry Seshadri, Jeffrey A. Keber, *Applied Surface Science*, **119**, 83 (1995).
- [20] D. P. Woodruff, T. A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science*, (Cambridge University Press 1994).
- [21] K. Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn e E. Olson, *Phys. Lett. A*, **32**, 221 (1970).
- [22] C. S. Fadley e S. A. L. Bergström, *Phys. Lett. A*, **35**, 375 (1971).
- [23] D. P. Woodruff. *Journal of electron spectroscopy and related phenomenae*, **126**, 55 (2002).

- [24] E. V. Shalaeva, M. V. Kuznetsov. Journal of structural Chemistry, **3**, 465 (2003).
- [25] C. Westphal. Surface science reports, **50**, 1 (2003).
- [26] A. Liebsch, Phys. Rev. Lett., **32**, 1203 (1974).
- [27] Y. Chen, M. Van Hove. MSCD Package, disponível em www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove-files/mscd/mscdpack.html.
- [28] S. Kono, S. M. Goldberg, N. F. T. Hall e C. S. Fadley, Phys. Rev. B, **22**, 6085 (1980).
- [29] J. J. Barton, S. W. Robey, e D. A. Shirley, Phys. Rev. B, **34**, 778 (1986).
- [30] J.J. Rehr, R.C Albers. Phys. Rev. B., **41**, 8139 (1990).
- [31] Y. Chen, *et.* Phys. Rev. B., **58**, 13121 (1998).
- [32] David Jackson. Classical Electrodynamics Third Edition.
- [33] J .J. Sakurai. Modern Quantum Mechanics Third Edition.
- [34] C .C. Cohen, B.Diu, F. Laloe. Quantum Mechanics.
- [35] A. A. C. Chaves. Determinação Estrutural da superfície (001) de um nonocristal de $Cu_{30}Au_{10}$ via difração de elétrons de baixas energia e difração de fotoelétrons, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, M.G, (2010).
- [36] Barbieri/Van Hove phase shift calculation package, disponível em [http : //www.ap.cityu.edu.hk/personal - website/Van - Hove - files/leed/leedpack.html](http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove-files/leed/leedpack.html).
- [37] A. de Siervo. Determinação Estrutural de Ligas Metálicas via Difração de Fotoelétrons, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, S.P, (2002).

- [38] P.R Watson, M.A Van Hove, K. Hermann, NIST Surface Structure Database Ver. 4.0 NIST Standart Reference Data Program, Gaithersburg (2002).
- [39] C.M.C. de Castilho, V.B. Nascimento, Revista Brasileira de Ensino de Física, **4**, 527 (2005).
- [40] C. Kittel, *Solid State Physics*, (John Wiley e Sons, 1978).
- [41] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, *Introduction to Solid State Physics*, (Saunders College Publishing 1976).
- [42] René Koper, <http://www.surface-prep-lab.com>
- [43] M. L. Xu, J.J. Barton, M.A. Van Hove, Physical Review B, **39**, R8275 (1989).
- [44] Y. Jugnet, G.Grenet, N.S. Prakash, T.M. Due, H.C. Poon, Physical Review B, **38**, R5281 (1988).
- [45] H. Ohtani, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, Surface Science, **187**, 372 (1987).
- [46] V. Pallassana, M. Neurock, L. B. Hansen, B. Hammer, J. K. Nørskov, Physical Review B, **60**, R6146 (1999).
- [47] <http://www.uksaf.org/software.html>.
- [48] G. J. P. de Abreu. Caracterização *in situ* e determinação estrutural de filmes ultra-finos de $FeO/Ag(111)$, $Fe_3O_4/Pd(111)$, $Grafeno/Ni(111)$ e $Au/Pd(100)$. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, M.G, (2011).
- [49] Sh. K.. Shaikhutdinov, M. Ritter, X. G. Wang, H. Over. W. Weiss, Physical Review B. **60**, 11062 (1999).
- [50] Sh. K. Shaikhutdinov, R. Meyer, D. Lahav, M. Bäumer, T. Klüner, H. -J. Freund, Physical Review Letters, **91**, 076102 (2003).

- [51] Código EDAC. Disponível em: <http://nanophotonics.csic.es/static/widgets/edac/index.html>