
**ESTUDO DO CRESCIMENTO DE NANOFIOS
DE FERRO EM SUPERFÍCIES VICINAIS
USANDO A TEORIA DO CRISTAL
EQUIVALENTE E O MÉTODO BFS**

Wendell Simões e Silva
Março de 2009

Wendell Simões e Silva

**ESTUDO DO CRESCIMENTO DE
NANOFIOS DE FERRO EM SUPERFÍCIES
VICINAIS USANDO A TEORIA DO
CRISTAL EQUIVALENTE E O MÉTODO
BFS**

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE
MINAS GERAIS, como requisito parcial à obtenção do grau
de MESTRE EM CIÊNCIAS - FÍSICA.

Orientador: Prof. Dr. Edmar Avellar Soares (UFMG)

Co-orientador: Prof. Dr. Vagner E. de Carvalho (UFMG)

Belo Horizonte

Março de 2009

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais, Valter e Zelma, pelo apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida.

À minha irmã Suyanne pelo carinho, amizade e por todas as preocupações que me causou neste ano de 2008.

À Suelen pelo amor, carinho, amizade e principalmente pela paciência nestes últimos meses.

Ao Edmar pela orientação, pela amizade e pelas piadas super originais do tipo: “Você conhece o variedades?”.

Ao Vagner pela co-orientação, pela amizade, pelos conselhos.

Aos colegas de laboratório Mário, Diogo, Fábio, Rosa, Amanda e Júlio pelas discussões e pelos risos das minhas piadas sem graça.

Ao Fábio pela paciência com minhas perguntas intermináveis sobre a ECT.

Aos amigos da física, em especial ao Fred Dias, Além, Caio, Camila, Ana Paula, Lucas, Leo Gabriel, Ive, Leo Guilen, Lucas, E(d)mílson, pela agradável convivência e pelas discussões no período de graduação e de mestrado.

Aos amiguinhos da “turma do salame”: Teté, Guerhardt, André, Fred “Boto” e à segunda mamãe de todos, Daniel Bretas, pelas divertidas “viagens mágicas” que fizemos juntos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Sumário

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	x
Resumo	xii
Abstract	xiii
1 Introdução	1
2 Estrutura cristalina de superfícies	5
2.1 Propriedades Cristalográficas em redes tridimensionais	5
2.1.1 Rede Cristalina	5
2.1.2 Rede Recíproca	7
2.2 Redes bidimensionais	10
2.2.1 Cristalografia em redes bidimensionais	10
2.2.2 Propriedades de superfícies	12
2.3 Superfícies Vicinais	14
2.3.1 Energia de formação de superfícies e degraus	18
2.3.2 Relaxação em superfícies vicinais	20
3 Teoria do Cristal Equivalente e o método <i>BFS</i>	22
3.1 Teoria do Cristal Equivalente	22
3.1.1 Cálculo de defeitos	23
3.1.2 O método	24
3.1.3 Relação Universal da Energia de Ligação (<i>UBER</i>)	31
3.1.4 Formalismo matemático original	35

3.2	O Método <i>BFS</i>	37
3.2.1	A energia de <i>strain</i>	39
3.2.2	A <i>energia química</i>	40
3.2.3	A função de acoplamento <i>g</i>	43
4	Resultados e Discussões	45
4.1	Energia de formação de degraus em superfícies vicinais da família $p(111) \times (100)$ da <i>Ag</i> e <i>Pt</i>	46
4.2	Relaxação em superfícies vicinais $p(111) \times (100)$ de <i>Ag</i> e <i>Pt</i>	47
4.2.1	Cálculo de relaxação usando busca aleatória (<i>BA</i>)	48
4.2.2	Cálculo de relaxação usando o Algoritmo Genético (<i>GA</i>)	53
4.3	Crescimento de nano-estruturas sobre superfícies vicinais	61
4.3.1	Deposição de <i>Fe</i> nas superfícies <i>Ag(100)</i> , <i>Pt(100)</i> , <i>Ag(111)</i> e <i>Pt(111)</i>	62
4.3.2	Crescimento de nanofios de <i>Fe</i> nas vicinais de <i>Ag</i> e <i>Pt</i>	74
5	Conclusão	84
A	Cálculos e análises das relaxações das superfícies vicinais de <i>Ag</i> e <i>Pt</i>	87
A.1	Relaxações desconsiderando variações no registro	87
A.2	Relaxações considerando variações no registro	90
A.3	Relaxações considerando variações no registro e usando o <i>GA</i>	95
	Referências Bibliográficas	102

Lista de Figuras

1.1	Superfícies vicinais de platina: a) $P(443)$ e b) $Pt(533)$	2
1.2	Arranjo periódicos de barreiras de potencial localizadas no degrau.	2
2.1	Rede de Bravais tridimensional de simetria quadrada, onde \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são os vetores primitivos. A combinação linear desses forma o vetor \vec{T} que varre todos os pontos da rede.	6
2.2	Célula de <i>Wigner-Seitz</i> de uma rede de Bravais tridimensional. Em uma rede cúbica simples, como é este caso, a célula primitiva continua sendo uma cúbica centrada em um dos pontos.	7
2.3	Reflexão de <i>Bragg</i> com raio incidente e refletido em dois planos vizinhos de uma família de superfícies.	9
2.4	Rede de Bravais bidimensional de simetria quadrada, onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores primitivos. A combinação linear desses vetores forma o vetor \vec{T} que varre todos os pontos da rede.	10
2.5	Célula de <i>Wigner-Seitz</i> de uma rede de Bravais bidimensional.	11
2.6	As cinco células unitárias possíveis para superfícies: a)quadrada b)retangular c)retangular centrada d)hexagonal e)oblíqua.	11
2.7	A origem do sistema de coordenadas é redefinida, em redes bidimensionais, de modo que os vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 sempre estejam no plano e o vetor \vec{c} seja sempre perpendicular ao plano.	13
2.8	Essa figura mostra a redistribuição eletrônica gerada pela produção de uma superfície. Esta é realizada de forma a suavizar a densidade de carga gerada pela quebra das ligações [10].	14

2.9	a) Superfície vicinal produzida com ângulo de <i>misct</i> , θ . W é o comprimento do terraço, W_0 a projeção deste no plano do terraço e h é a altura do degrau. Cada átomo, com a cor diferente, pertence a linhas de átomos diferentes, umas paralelas às outras, que dão origem ao terraço e ao degrau formando a superfície vicinal b) direção azimutal no plano de baixos índices de <i>Miller</i>	15
2.10	Geometria de uma superfície vicinal. A constante A representa a área da superfície, enquanto A_0 representa sua projeção no plano do terraço [12].	16
2.11	Vista de lado de uma superfície vicinal mostrando os átomos do degrau <i>SC</i> , do terraço <i>TC</i> , do canto <i>CC</i> e os <i>BNN</i> . A distância entre camadas e o registro podem ser identificados como d_{ij} , r_{ij}	18
2.12	Padrão geral de relaxação em superfícies vicinais. As setas indicam a direção de deslocamento de cada átomo. As setas em preto mostram que todos os átomos relaxam em direção ao <i>bulk</i> , menos o indicado pela seta vermelha. Este átomo do <i>CC</i> relaxa na direção do vácuo.	21
3.1	A dependência da energia de um cristal com o parâmetro de rede também é representado por um potencial <i>Lennard Jones</i>	23
3.2	a) Observamos a ausência de um dos vizinhos do átomo i que se localizava onde agora há um círculo azul b) Há um átomo, j , intersticial, vizinho do átomo i c) Mostrada a configuração onde esse átomo i é deslocado um pouco da sua posição de equilíbrio, representada pelo círculo azul.	24
3.3	O cristal com parâmetro de rede a_e possui um defeito causado pela ausência de um átomo, vizinho ao átomo i , na região do círculo azul. Portanto, na <i>ECT</i> , ele é substituído por outro cristal, com um parâmetro de rede maior, $a_e + \Delta a$, de forma que a energia e a densidade eletrônica na vizinhança desse átomo, no novo cristal, seja equivalente à do antigo.	26
3.4	As figuras representam a relação entre o parâmetro de rede e: a) energia entre moléculas diatômicas, b) energia de adesão, c) energia de quimissorção e d) energia de coesão [18–21].	32

3.5	No cálculo de energia de formação de ligas, usando o método <i>BFS</i> , um cristal contendo átomos de outras espécies químicas, e defeitos geométricos como: vacâncias, átomos entre sítios, distorções na rede e superfícies, é substituído pela soma de dois outros. O cristal que leva em conta os defeitos geométricos, representado pela figura do lado direito da seta, e por outro que leva em conta a diferença devido à diferença química entre os átomos, representada na figura pelos cristais dentro do colchete. O cristal mais à direita dentro do colchete garante qualquer dependência estrutural da parte química. A constante g , é a responsável pelo acoplamento entre esses dois termos. . . .	41
3.6	A figura nos mostra um sólido composto por dois elementos de cor azul e vermelho e com vacâncias representadas pelos círculos. Quando há vacâncias ou átomos intersticial no sólido, a parte química ainda possuirá uma contribuição de defeitos geométricos. Para obtermos a contribuição puramente química nesse caso, temos que subtrair a energia química desse termo relacionado às vacâncias e aos átomos intersticial. A energia relacionada a esses termos são representadas pelo cristal mais à direita dentro dos colchetes.	42
3.7	A figura acima nos mostra o comportamento da energia de <i>strain</i> , e_s , e da energia química, e_q , em função do parâmetros de rede do cristal equivalente da energia de <i>strain</i> , a_s . A forma como o acoplamento entre as duas energia vai acontecer depende de a_s . Como e_q é constante, a dependência da energia química é representada pela função acoplamento.	43
4.1	A figura 4.1 mostra onde os átomos da face do terraço, direção (111) , em amarelo e os do degrau, (100) , em vermelho, estão localizados na célula unitária de uma rede cúbica de face centrada.	45
4.2	Os valores, em <i>angstroms</i> , de quanto cada átomo se movimentou em relação a sua posição de <i>bulk</i> , para toda a família $p(111)x(100)$ da prata, podem ser observados nas tabelas. Nas figuras, podemos observar que o movimento dos átomos na direção do registro foram desconsiderados.	50
4.3	Os valores, em <i>angstroms</i> , de quanto cada átomo se movimentou em relação a sua posição de <i>bulk</i> , para toda a família $p(111)x(100)$ da platina, podem ser observados nas tabelas. Nas figuras, podemos observar que o movimento dos átomos na direção do registro foram desconsiderados.	51

-
- 4.4 Aqui podemos observar nas tabelas a magnitude, em *angstroms*, com que cada átomo se movimentou em relação à sua posição de *bulk*, para toda a família $p(111)x(100)$ da prata; as figuras mostram a direção de movimentação dos átomos. As setas verticais indicam a movimentação dos átomos na direção da distância entre camadas, e as horizontais a movimentação destes na direção do registro. 54
- 4.5 Aqui podemos observar nas tabelas a magnitude, em *angstroms*, com que cada átomo se movimentou em relação à sua posição de *bulk*, para toda a família $p(111)x(100)$ da platina; as figuras mostram a direção de movimentação dos átomos. As setas verticais indicam a movimentação dos átomos na direção da distância entre camadas, e as horizontais a movimentação destes na direção do registro. 55
- 4.6 A figura acima mostra a variação no comprimento de ligação entre os átomos nas proximidades do degrau das superfícies vicinais da família de *step A*, $(p+1, p-1, p-1)$, para a prata. A porcentagem negativa indica contração deste comprimento, enquanto que a positiva indica expansão. 58
- 4.7 A figura acima mostra a variação no comprimento de ligação entre os átomos nas proximidades do degrau das superfícies vicinais da família de *step A*, $(p+1, p-1, p-1)$, para a platina. A porcentagem negativa indica contração deste comprimento, enquanto que a positiva indica expansão. 59
- 4.8 Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 1 átomo de ferro (bolinhas escuras) sobre $Ag(100)$, a $300 K$ e $500 K$. As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, usando Monte Carlo (*MC*). A configuração original (*CO*) também foi mostrada para efeito de comparação. 63
- 4.9 Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 1 monocamada de ferro (bolinhas escuras) sobre $Ag(100)$, a $300 K$ e $500 K$. As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, usando Monte Carlo (*MC*). A configuração original (*CO*) também foi mostrada para efeito de comparação. 64
- 4.10 Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 3 monocamadas de ferro (bolinhas escuras) sobre $Ag(100)$, a $300 K$ e $500 K$. As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, usando Monte Carlo (*MC*). A configuração original (*CO*) também foi mostrada para efeito de comparação. 66
- 4.11 A figura mostra a configuração de uma liga $L1_2$. Os átomos das faces e das quinas são os átomos de maior e menor concentração no sólido, respectivamente. 67
-

-
- 4.12 Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 1 átomo de ferro (bolinhas escuras) sobre $Pt(100)$, a $300 K$ e $500 K$. As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, *MC*. A configuração original (*CO*), também foi mostrada para efeito de comparação. 68
- 4.13 Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 2 monocamadas de ferro (bolinhas escuras) sobre $Pt(100)$, a $300 K$ e $500 K$. As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, *MC*. A configuração original (*CO*), também foi mostrada para efeito de comparação. 69
- 4.14 Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 3 monocamadas de ferro (bolinhas escuras) sobre $Pt(100)$, a $300 K$ e $500 K$. As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, *MC*. A configuração original (*CO*), também foi mostrada para efeito de comparação. 70
- 4.15 Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 1 átomo de ferro (bolinhas escuras) sobre $Ag(111)$, a $300 K$ e $500 K$. As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, usando *MC*. A configuração original (*CO*), também foi mostrada para efeito de comparação. 71
- 4.16 Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 1 monocamada de ferro (bolinhas escuras) sobre $Ag(111)$, a $300 K$ e $500 K$. As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, usando *MC*. A configuração original (*CO*), também foi mostrada para efeito de comparação. 72
- 4.17 Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 3 monocamadas de ferro (bolinhas escuras) sobre $Ag(111)$, a $300 K$ e $500 K$. As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, usando *MC*. A configuração original (*CO*), também foi mostrada para efeito de comparação. 73
- 4.18 Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 1 átomo de ferro (bolinhas escuras) sobre $Pt(111)$, a $300 K$ e $500 K$. As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, usando *MC*. A configuração original (*CO*), também foi mostrada para efeito de comparação. 75
- 4.19 Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 1 monocamada de ferro (bolinhas escuras) sobre $Pt(111)$, a $300 K$ e $500 K$. As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, usando *MC*. A configuração original (*CO*), também foi mostrada para efeito de comparação. 76
-

- 4.20 Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 3 monocamadas de ferro (bolinhas escuras) sobre $Pt(111)$, a 300 K e 500 K . As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, usando *MC*. A configuração original (*CO*), também foi mostrada para efeito de comparação. 77
- 4.21 Na figura acima temos as configurações com 1,3 e 7 átomos na a superfície vicinal $Ag(311)$ na figura. As bolinhas em vermelho representa os átomos de ferro e as cinza, os de prata. As energias de cada configuração são apresentadas em ordem crescente da esquerda para a direita. O ΔE representa a diferença de energia da configuração correspondente em relação à energia da superfície vicinal limpa E_0 79
- 4.22 Na figura acima temos as configurações com 1,3 e 7 átomos na a superfície vicinal $Ag(977)$ na figura. As bolinhas em vermelho representa os átomos de ferro e as cinza, os de prata. As energias de cada configuração são apresentadas em ordem crescente da esquerda para a direita. O ΔE representa a diferença de energia da configuração correspondente em relação à energia da superfície vicinal limpa E_0 80
- 4.23 Na figura acima temos as configurações com 1,3 e 7 átomos na a superfície vicinal $Pt(311)$ na figura. As bolinhas em vermelho representa os átomos de ferro e as cinza, os de platina. As energias de cada configuração são apresentadas em ordem crescente da esquerda para a direita. O ΔE representa a diferença de energia da configuração correspondente em relação à energia da superfície vicinal limpa E_0 82
- 4.24 Na figura acima temos as configurações com 1,3 e 7 átomos na a superfície vicinal $Pt(977)$ na figura. As bolinhas em vermelho representa os átomos de ferro e as cinza, os de platina. As energias de cada configuração são apresentadas em ordem crescente da esquerda para a direita. O ΔE representa a diferença de energia da configuração correspondente em relação à energia da superfície vicinal limpa E_0 83
- A.1 A figura acima mostra as tabelas, em *angstroms*, com quanto cada átomo se movimentou em relação a sua posição de *bulk*, para toda a família $p(111)x(100)$ da prata, e as figuras com a direção em que os átomos se movimentaram movimento dos átomos, encontrados usando o Algoritmo Genético (*GA*). As setas verticais indicam a movimentação dos átomos na direção da distância entre camadas, e as horizontais a movimentação destes na direção do registro. 98
-

- A.2 A figura acima mostra as tabelas, em *angstroms*, com quanto cada átomo se movimentou em relação a sua posição de *bulk*, para toda a família $p(111)x(100)$ da platina, e as figuras com a direção em que os átomos se movimentaram movimento dos átomos. As setas verticais indicam a movimentação dos átomos na direção da distância entre camadas, e as horizontais a movimentação destes na direção do registro. 101
-

Lista de Tabelas

2.1	Características geométricas de quatro famílias de superfícies vicinais. Aqui <i>PR</i> e <i>CR</i> indicam se as células unitárias retangulares são primitivas ou centradas respectivamente. O valor do fator <i>f</i> de correção e os índices de <i>Miller</i> também podem ser observados abaixo. As superfícies do tipo <i>step A</i> possuem degraus na direção (100) , as do tipo <i>step B</i> possuem degraus na direção (-111) [12].	17
4.1	A tabela abaixo mostra a energia de formação de superfície (E^s) e de degrau (E^d) para <i>Ag</i> e <i>Pt</i>	48
4.2	Valores para d_{BT} e r_{BT} , em <i>angstroms</i> , para as superfícies de <i>Ag</i> e <i>Pt</i>	49
4.3	Parâmetros do <i>GA</i> usados na busca global. A primeira coluna mostra o número de gerações gastas no processo, na seguinte, o número de interações realizadas na busca aleatória (<i>BA</i>), a terceira mostra o número de indivíduos em cada geração, <i>TM</i> é a taxa de mutação, <i>bCB</i> é o número de bits contidos no cordão binário de cada indivíduo e na última coluna, <i>bM</i> corresponde ao número de bits do cordão binário que são mudados durante o processo de mutação.	56
4.4	Energias das superfícies vicinais de <i>Ag</i> , usando <i>BA</i> e o <i>GA</i>	60
4.5	Energias das superfícies vicinais de <i>Pt</i> , usando <i>BA</i> e o <i>GA</i>	60
A.1	Tabela de relaxações (em %), desconsiderando o registro, para toda a família $p(111)x(100)$ da prata	88
A.2	Tabela de relaxações (em %) da <i>Pt</i> , desconsiderando o registro	89
A.3	Tabela de relaxações (em %) da <i>Ag</i> com <i>p</i> 's pares, considerando o registro	91
A.4	Tabela de relaxações (em %) da <i>Ag</i> com <i>p</i> 's ímpares, considerando o registro	92
A.5	Tabela de relaxações (em %) da <i>Pt</i> com <i>p</i> 's pares, considerando o registro	93
A.6	Tabela de relaxações (em %) da <i>Pt</i> com <i>p</i> 's ímpares, considerando o registro	94
A.7	Tabela de relaxações (em %) da <i>Ag</i> com <i>p</i> 's pares, usando <i>GA</i>	96

A.8	Tabela de relaxações (em %) da Ag com p 's ímpares, usando GA	97
A.9	Tabela de relaxações (em %) da Pt com p 's pares, usando GA	99
A.10	Tabela de relaxações (em %) da Pt com p 's ímpares, usando GA	100

Resumo

Superfícies vicinais têm chamado a atenção da comunidade internacional nos últimos anos pela sua utilização em algumas atividades de alto interesse tecnológico, como: a) uso em processos catalíticos, por exemplo, na oxidação da amônia em superfícies vicinais de platina; b) uso em potencial na eletrônica devido ao confinamento de elétrons no terraço induzido pelas barreiras de potenciais nos degraus; c) também são usadas como *templates* no crescimento auto-organizado de sistemas nanoestruturados com propriedades magnéticas e de condução.

Alguns métodos teóricos têm sido usados para investigar as propriedades de superfícies vicinais como a *DFT* (*Density Functional Theory*) e *EAM* (*Embedded Atom Method*). Entretanto, as simulações baseadas nestes métodos demandam muito tempo computacional e os estudos são restritos a pequenos sistemas. Deste modo, a possibilidade de usar um método semiclássico é bem atrativa.

Neste trabalho serão usados dois métodos aproximadamente quânticos conhecidos como *ECT* (*Teoria do Cristal Equivalente*) e o método *BFS*, que leva os nomes dos seus criadores (Bozzolo, Ferrante, Smith), de forma a estudar as tendências de relaxação e formação de ligas em superfícies vicinais de platina e prata, respectivamente. As simulações de formação de nanofios de ferro sobre as superfícies vicinais de *Ag* e *Pt* da família $(p+1, p-1, p-1)$ foram feitas usando o código desenvolvido pelo professor Guillermo Bozzolo. Para comparação, também estudamos a deposição de ferro sobre as superfícies de baixos índices de *Miller*, (111) e (100) , que são os planos do degrau e do terraço, respectivamente, dessa família $(p+1, p-1, p-1)$ de vicinais.

Abstract

Vicinal surfaces have been drawing the attention of condensed matter community in the last few years because of their use in some activities of high technological interest, namely: a) they are used in catalytic processes, such as, the ammonia oxidation on vicinal Pt catalyst; b) they have potential use in electronics because of the electron confinement on terraces induced by the potential barriers over steps and c) they are also used as templates in the self-organized growth of nano-structured systems with magnetic and conduction properties.

Some theoretical methods have been used to investigate the properties of vicinal surfaces like *DFT* (*Density Functional Theory*) and *EAM* (*Embedded Atom Method*). However, the simulations based on these methods are computationally very demanding and the studies are often restricted to small systems. In this way, the possibility of using a fast and relatively accurate semiclassical method is very attractive.

In this work we have used two semiclassical methods known as *ECT* (*Equivalent Crystal Theory*) and *BFS* (Bozzolo-Ferrante-Smith) method in order to study the relaxation trends and the alloy formation in vicinal surfaces, respectively. The multi-layer relaxation of *Ag* and *Pt* vicinal surfaces with high *Miller-Index* $(p+1,p-1,p-1)$ were studied using the *ECT* methodology. The results obtained are in good agreement with ab initio calculations for all the terrace atoms except for the step atom. The simulations of *Fe* nanowire formation on *Ag* and *Pt* vicinal surfaces belonging to the $(p+1,p-1,p-1)$ family were performed with the code developed by Dr Guillermo Bozzolo, one of the *BFS* Method creators. For comparison, we have also investigated the *Fe* alloy formation on *Ag* and *Pt* surfaces with low *Miller-index* (111) and (100) . These surfaces are, respectively, the terraces and steps on

the $(p+1, p-1, p-1)$ vicinal surface family.

Capítulo 1

Introdução

As superfícies vicinais ultimamente têm chamado a atenção da comunidade internacional. Esse tipo de superfícies tem sido alvo de intenso estudo por possuírem algumas propriedades de grande aplicabilidade em algumas áreas de grande interesse tecnológico.

Uma dessas áreas de aplicação é a catálise, onde superfícies vicinais como $Pt(443)$ e $Pt(533)$ são usadas como catalisadores na produção de ácido nítrico via formação de NO por NH_3 e O_2 [1]. A superfície $Pt(443)$ possui 8 e a $Pt(533)$ possui 4 átomos no terraço (figura 1.1a e 1.1b). Os degraus de ambas são paralelos aos planos (-111) e (100) respectivamente, enquanto os terraços de ambas são paralelos ao plano (111) . À baixa temperatura e pressão de O_2 a formação de N_2 é favorecida. No entanto, aumentando a temperatura ou a pressão de O_2 , a formação de NO é favorecida, fazendo com que a superfície com menor número de átomos no terraço, $Pt(533)$, e conseqüentemente com uma maior quantidade de átomos com a menor coordenação, seja mais reativa que a $Pt(443)$. Nesse caso é claro a dependência da reatividade com a geometria da superfície.

Uma outra característica surge devido a mudanças na estrutura eletrônica dessas superfícies induzidas pela formação de degraus igualmente espaçados entre si separados por terraços [2]. Essa rede periódica de degraus também pode ser analisada de um outro ponto de vista como um arranjo periódico de barreiras de potencial (figura 1.2). A presença dessas barreiras de potencial pode confinar os elétrons que populam os estados de superfícies no plano do

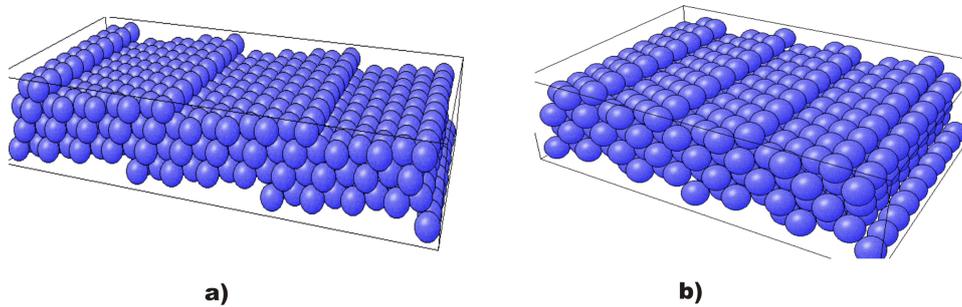


Figura 1.1: Superfícies vicinais de platina: a) $P(4 \times 3)$ e b) $Pt(5 \times 3)$.

terraço [3]. Esse tipo de confinamento pode ser bastante útil na eletrônica.

As superfícies vicinais também podem ser usadas como *template* na tentativa de crescimento auto-organizado de sistemas nano-estruturados, mais especificamente falando nanofios [4–6]. Espera-se que os átomos do material depositado, nesse caso um metal com características magnéticas, como o ferro por exemplo, se acomode no terraço formando fios ao longo de cada degrau da superfície. Esse sistema é ideal para o estudo de magnetismo em uma dimensão.

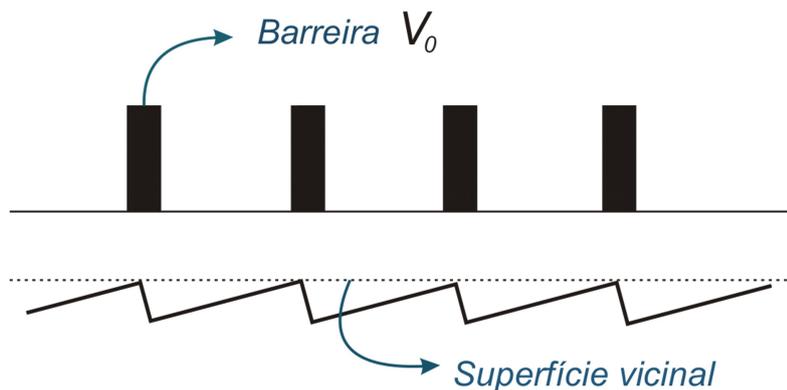


Figura 1.2: Arranjo periódico de barreiras de potencial localizadas no degrau.

A análise experimental dessas superfícies é feita principalmente pelas técnicas de *STM* (*Scanning Tunneling Microscope*) e *UPS* (*Ultraviolet Photo-*

emission Spectroscopy). Como ajuda a essas técnicas experimentais, também são usadas técnicas de simulação computacional que esclarecem e preveem novas propriedades dos sistemas estudados. Os métodos *ab-initio* são exemplos desses métodos e consistem em resolver a equação de *Schrödinger* calculando a função de onda de cada elétron do sistema. No entanto sabemos que soluções exatas existem apenas para sistemas mais simples e portanto é necessário simplificar o problema. A Teoria do Funcional da Densidade ou *DFT* [7], que consiste na troca da equação de *Schrödinger* do sistema por uma mais fácil de resolver, é um desses métodos utilizados nessas simplificações. Este é responsável por grande parte dos cálculos teóricos feitos para as superfícies vicinais presentes na literatura. Mesmo sendo formas mais simplificadas do problema, esses métodos ainda exigem grande esforço computacional. Eles são os mais exatos, mas na prática conseguem tratar sistemas de apenas alguns átomos.

Para tratarmos sistemas com uma grande quantidade de átomos, é preciso adotar outras simplificações. Os métodos semi-clássicos dão resultados menos precisos que os *ab-initio*, mas bastante satisfatórios e com um esforço computacional bem menor. Estes introduzem um novo conceito, o de parâmetros ajustáveis, inexistente nos métodos *ab-initio*. A simplificação desse método está em aproveitar informações já conhecidas e ganhar tempo computacional com isso, uma vez que eles usam resultados experimentais e de cálculos *ab-initio* para ajustar os parâmetros do modelo.

Os métodos *BFS* e a *ECT* são exemplos de métodos semi-clássicos (*quantum approximated methods ou simplesmente qam*), onde o primeiro método, que foi criado a partir do segundo, inclui sistemas com mais de uma espécie atômica.

Neste trabalho aplicamos a Teoria do Cristal Equivalente no estudo das relaxações das superfícies vicinais da família $(p + 1, p - 1, p - 1)$ de prata e platina. Também usamos o método *BFS* no estudo da deposição de ferro sobre essas superfícies com o intuito de investigar a possibilidade de formação de nanofios de ferro sobre as mesmas. No capítulo 2 discutiremos as propriedades e notação de redes em um espaço bidimensional. Nele serão introduzidas as superfícies vicinais e algumas de suas propriedades. No capítulo 3 descreveremos a *ECT*, que será usada nos cálculos das relaxações das

vicinais, e o método *BFS* usado no estudo da formação de nanofios de ferro sobre essas superfícies. No capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos nesta dissertação e finalmente, no capítulo 5, apresentamos as conclusões deste trabalho.

Capítulo 2

Estrutura cristalina de superfícies

2.1 Propriedades Cristalográficas em redes tridimensionais

2.1.1 Rede Cristalina

Um conceito de fundamental importância para descrever uma estrutura cristalina é o de *rede de Bravais* que agrupa repetidas unidades especificando o arranjo periódico dessa estrutura.

A *rede de Bravais* pode ser definida como um conjunto infinito de pontos com o mesmo arranjo e orientação visto de qualquer ponto da rede. Ela também pode ser definida por um conjunto de vetores \vec{T} que ligam cada ponto da rede de Bravais a todos os outros, onde

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

sendo que os \vec{a}_i , conhecidos como vetores primitivos, não estão todos contidos no mesmo plano. Os coeficientes n_i são números inteiros que ao serem combinados com os vetores primitivos varrem toda a rede. Ambas definições são equivalentes sendo a última matematicamente mais precisa. A figura 2.1 mostra uma *rede de Bravais* tridimensional.

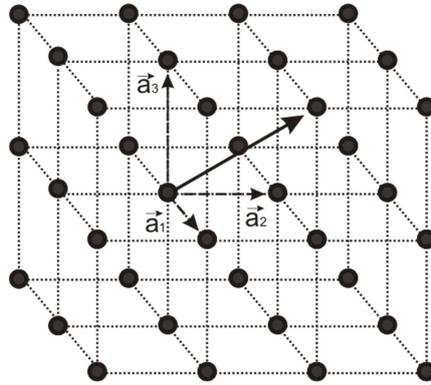


Figura 2.1: Rede de Bravais tridimensional de simetria quadrada, onde \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são os vetores primitivos. A combinação linear desses forma o vetor \vec{T} que varre todos os pontos da rede.

Existe um pequeno volume específico, contido no espaço entre os pontos da rede de *Bravais*, que quando transladado pelos vetores primitivos (equação 2.1) preenche todo o espaço sem sobrepor parte de seu volume nessas translações. Esse pequeno volume é chamado de célula unitária primitiva. Existem várias maneiras de se escolher uma célula primitiva para uma dada *rede de Bravais*, mas todas elas possuirão apenas um átomo por célula. Alguns tipos de célula unitária escolhidas podem não possuir a simetria da *rede de Bravais* que estão representando, portanto a escolha de uma outra célula que mostre a simetria da rede é bastante interessante. A célula primitiva conhecida por *Wigner-Seitz* possui essa característica. A célula de *Wigner-Seitz* [8] é a região mais próxima de um determinado ponto contido na rede (figura 2.2).

A célula unitária convencional também explicita a simetria da rede, no entanto ela possui um volume maior que o da célula primitiva. Isso pode ser melhor compreendido observando o fato que a quantidade de pontos por célula é maior na célula unitária do que na célula primitiva. Assim como as células primitivas ela também preenche todo o espaço quando transladada por um subconjunto de vetores primitivos da rede sem se sobrepor.

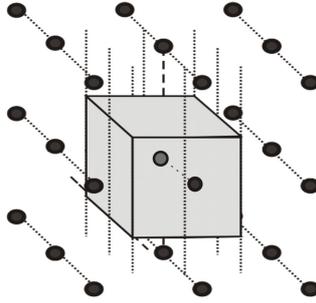


Figura 2.2: Célula de *Wigner-Seitz* de uma rede de Bravais tridimensional. Em uma rede cúbica simples, como é este caso, a célula primitiva continua sendo uma cúbica centrada em um dos pontos.

2.1.2 Rede Recíproca

Considere uma onda plana da forma $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$. Se essa onda possuir a periodicidade da rede de *Bravais*, então:

$$e^{i\vec{G}\cdot(\vec{r}+\vec{T})} = e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.2)$$

onde \vec{G} representa o conjunto arbitrário de vetores solução, pois para um \vec{k} geral a igualdade acima não é satisfeita. Portanto os vetores \vec{G} têm que satisfazer

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{T}} = 1 \quad (2.3)$$

Como \vec{T} é um vetor da rede de *Bravais* formado por i vetores bases, os vetores \vec{G} analogamente aos vetores \vec{T} também podem ser escritos como:

$$\vec{G} = \sum_{j=1}^3 k_j \vec{b}_j \quad (2.4)$$

Percebendo que

$$a_i b_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.5)$$

e com a ajuda da equação 2.3 concluímos que os índices dos vetores da rede recíproca também são inteiros.

Os vetores \vec{b}_j são perpendiculares aos \vec{a}_i quando $i \neq j$. Então temos que

$$\vec{b}_1 = C(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (2.6)$$

Levando em conta a equação 2.5 encontramos $C = \frac{2\pi}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$ e a relação para os vetores primitivos tri-dimensional da rede recíproca

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

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

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

O vetor da rede recíproca tridimensional é

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (2.8)$$

Os índices que acompanham os vetores primitivos são conhecidos como índices de Miller e são de extrema importância na determinação da direção de planos do cristal e conseqüentemente na orientação de superfícies.

Determinação dos índices de *Miller* de planos em sólidos

Para cada plano contido no cristal tem sempre um conjunto de vetores da rede recíproca normal a ele. O menor vetor normal possui módulo igual a $|G| = \frac{2\pi}{d}$. Isso pode ser notado observando um caso particular da condição de *Bragg*.

A lei de Bragg acontece quando a radiação é refletida por qualquer um dos planos do cristal e os raios vindo de planos sucessivos interferem construtivamente [8]. Para que haja essa interferência construtiva, a diferença de caminho, $2d \sin(\theta)$, tem que ser igual a múltiplos inteiros do comprimento de onda da radiação incidente (figura 2.3). Assim

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.9)$$

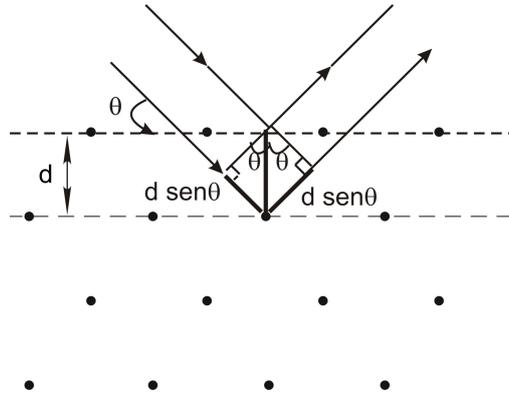


Figura 2.3: Reflexão de *Bragg* com raio incidente e refletido em dois planos vizinhos de uma família de superfícies.

Esse caso particular da lei de *Bragg* referido anteriormente, usado para encontrar o módulo do menor vetor normal ao plano, ocorre quando consideramos o ângulo de incidência normal $\theta = \frac{\pi}{2}$ e $n = 1$. Como a onda teria que ter o mesmo valor em toda a família de planos paralelos entre si separados pela distância d , ou seja, $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{G}\cdot(\vec{r}+\vec{d})}$, o comprimento de onda não poderia ser maior que essa distância entre planos. Se a igualdade acima não for respeitada, a onda plana não terá a periodicidade da rede, não havendo interferência construtiva. Consequentemente, nenhum padrão de difração será formado.

Através dessa correspondência entre a rede recíproca e a rede real, podemos convenientemente determinar a orientação de um plano. Isso é feito escolhendo um desses vetores perpendiculares a esse mesmo plano. Por definição e de modo a fazer essa escolha única, o menor vetor de onda \vec{G} é escolhido. Os índices da equação 2.8, (h,k,l) , são os índices de *Miller* desse plano, cujo, a direção queremos determinar.

Essa relação entre orientação espacial do plano da rede real e os índices de *Miller* depende do sistema utilizado e dos vetores primitivos que descrevem a rede real e a recíproca e pode ser interpretada geometricamente considerando que esse plano seja escrito matematicamente como

$$\vec{G}\cdot(\vec{r}_0 - \vec{r}) = 0 \quad (2.10)$$

Considerando que o plano intercepta os eixos da rede direta em $\vec{r}_1 = x_1\vec{a}_1$, $\vec{r}_2 = x_2\vec{a}_2$ e/ou $\vec{r}_3 = x_3\vec{a}_3$, temos:

$$\vec{G} \cdot (x_1\vec{a}_1) = \vec{G} \cdot \vec{r}_0 \quad \Longrightarrow \quad x_1 = \frac{\vec{G} \cdot \vec{r}_0}{2\pi h} \quad (2.11a)$$

$$\vec{G} \cdot (x_2\vec{a}_2) = \vec{G} \cdot \vec{r}_0 \quad \Longrightarrow \quad x_2 = \frac{\vec{G} \cdot \vec{r}_0}{2\pi k} \quad (2.11b)$$

$$\vec{G} \cdot (x_3\vec{a}_3) = \vec{G} \cdot \vec{r}_0 \quad \Longrightarrow \quad x_3 = \frac{\vec{G} \cdot \vec{r}_0}{2\pi l} \quad (2.11c)$$

2.2 Redes bidimensionais

2.2.1 Cristalografia em redes bidimensionais

A rede de *Bravais* bidimensional pode ser definida por analogia ao caso em 3 dimensões. Um ponto é ligado a todos os outros nessas redes pelo vetor translação (figura 2.4)

$$\vec{T}_{hk} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$$

assim como as células primitivas de *Wigner-Seitz* (figura 2.5).

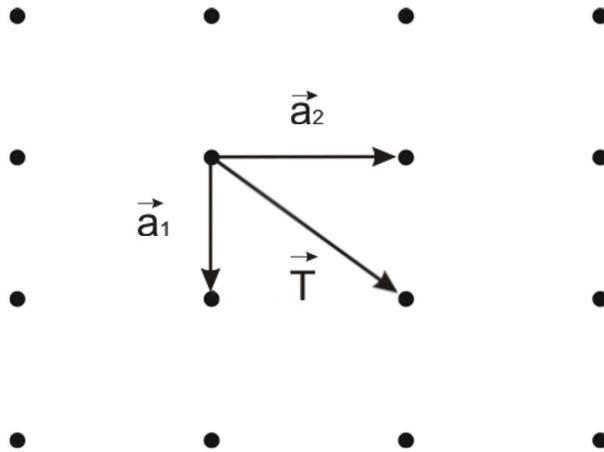


Figura 2.4: Rede de Bravais bidimensional de simetria quadrada, onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores primitivos. A combinação linear desses vetores forma o vetor \vec{T} que varre todos os pontos da rede.

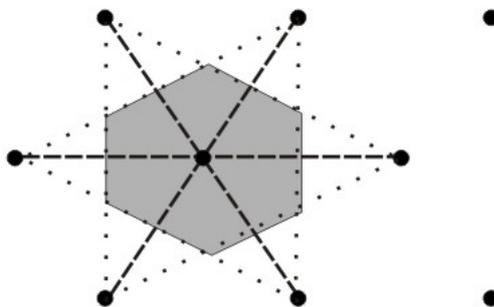


Figura 2.5: Célula de *Wigner-Seitz* de uma rede de Bravais bidimensional.

Em redes bi-dimensionais, existem apenas cinco tipos de células unitárias que varrem todo o plano, com a ajuda do vetor translação, sem se sobreporem. Somente uma dessas células não é primitiva. Elas são definidas de acordo com o módulo dos vetores primitivos e pelo ângulo entre eles. As células primitivas e não primitivas são respectivamente [9]: oblíqua, quadrada, hexagonal, retangular e a retangular centrada (figura 2.6).

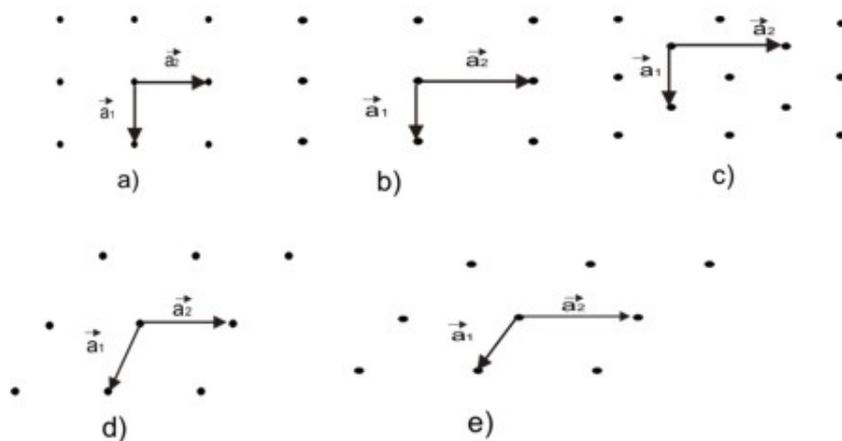


Figura 2.6: As cinco células unitárias possíveis para superfícies: a) quadrada b) retangular c) retangular centrada d) hexagonal e) oblíqua.

Em duas dimensões, os vetores primitivos da rede recíproca podem ser definidos, em analogia com as equações (2.7.a-c), por

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{n}}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} \quad (2.12a)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{n} \times \vec{a}_1}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} \quad (2.12b)$$

onde \vec{n} é o vetor unitário normal ao plano e $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$ é a área da célula unitária. Nesse caso são necessários somente dois vetores primitivos para descrever a rede como pode ser observado nas equações (2.11a e 2.11b)

Como já mencionado anteriormente, o conjunto de vetores formados a partir da combinação linear desses vetores primitivos varrem toda a rede recíproca e são definidos como

$$\vec{G}_{hk} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 \quad (2.13)$$

onde novamente em analogia ao caso tridimensional os índices h e k são números inteiros e definidos com índices de *Miller*

A definição dos índices de *Miller* de uma rede bidimensional não será igual a feita em redes tridimensionais, pois por questão de simplicidade redefinimos a origem do sistema de modo que os vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 sempre estejam no plano, e o vetor \vec{a}_3 , que será chamado de \vec{c} quando tratarmos de redes bidimensionais, seja sempre perpendicular ao plano (figura 2.7).

2.2.2 Propriedades de superfícies

Uma superfície é produzida cortando um sólido ao longo de um plano qualquer, com a orientação dada pelos índices de *Miller*. Algumas superfícies são definidas como superfícies de baixo índices de *Miller*. Elas possuem o vetor normal a seu plano nas direções [100], [110], [111] *. Os átomos das camadas inferiores à essa superfície, possuem pouca exposição ao vácuo quando comparadas com as superfícies vicinais. Esses possuirão um número menor

*O colchete indica as direções dos vetores perpendiculares aos planos (100), (110) e (111), respectivamente.

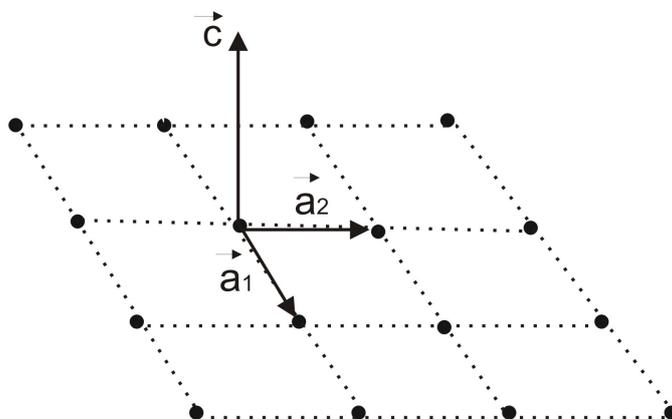


Figura 2.7: A origem do sistema de coordenadas é redefinida, em redes bidimensionais, de modo que os vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 sempre estejam no plano e o vetor \vec{c} seja sempre perpendicular ao plano.

de vizinhos que os átomos do *bulk*, que implicará no surgimento de alguns fenômenos também influenciados pela orientação da superfície.

O modo como um sólido interage com o meio externo, seja este último um outro sólido ou apenas átomos que vão ser adsorvidos, depende de como a superfície se rearranja de forma a compensar a quebra de ligações químicas e a reduzir a tensão superficial. Esse rearranjo dá origem a alguns fenômenos. Um exemplo de fenômeno que ocorre depois da criação de uma superfície é a relaxação.

Relaxação

Se os átomos da superfície continuarem localizados nas mesmas posições que possuíam antes da superfície ser produzida, ou seja, se ainda possuírem suas coordenadas de *bulk*, essa configuração é chamada de *bulk terminated* que não é uma configuração estável. Para minimizar a energia e alcançar uma configuração mais estável, alguns metais com superfícies de baixo índice de *Miller*, reduzem a energia e a tensão superficial primeiramente relaxando. Se não for suficiente para a estabilidade da superfície, outros fenômenos serão observados até que o equilíbrio seja alcançado.

A relaxação é a mudança da distância perpendicular entre as camadas mais próximas da superfície. Ela possui pequena magnitude para as superfícies mais empacotadas quando comparadas com as superfícies mais abertas.

Em redes *fcc*, as superfícies com face $\{111\}$ possuem relaxação da ordem de 1% da distância entre camadas. Para as superfícies mais abertas produzidas nas faces $\{100\}$, $\{110\}$, por exemplo, a relaxação pode ser da ordem de 10% para algumas estruturas [10].

Esse fenômeno se estende por várias camadas e apresenta um padrão oscilatório de contração e expansão que diminui em direção ao *bulk* [10,11]. Um outro aspecto interessante e aparentemente uma característica bem geral é a contração da distância entre a primeira e a segunda camada. Isso pode ser explicado junto com o padrão oscilatório pela redistribuição de carga na superfície com a intenção de suavizar a densidade de carga após a quebra das ligações químicas envolvendo os átomos da superfície (figura 2.8). No entanto o padrão oscilatório pode não ocorrer para algumas destas superfícies muito empacotadas devido aos pequenos efeitos da relaxação sobre elas.

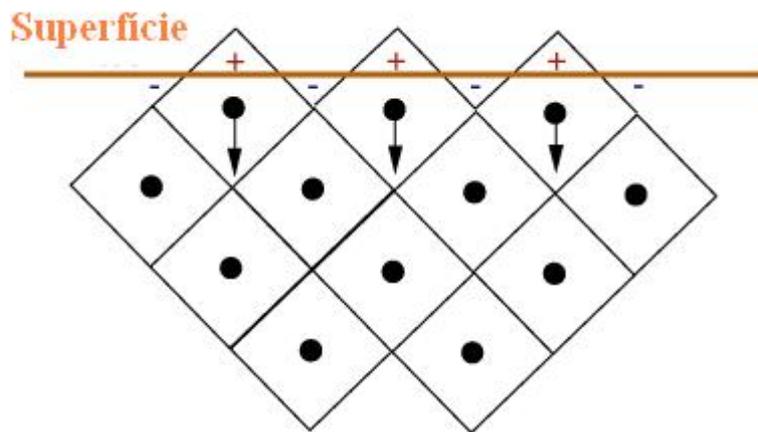


Figura 2.8: Essa figura mostra a redistribuição eletrônica gerada pela produção de uma superfície. Esta é realizada de forma a suavizar a densidade de carga gerada pela quebra das ligações [10].

2.3 Superfícies Vicinais

As superfícies vicinais são produzidas cortando o cristal ao longo de um plano que possui um ângulo θ , conhecido como ângulo de corte ou *miscut*, em relação a planos de baixos índices de *Miller*. No entanto, é necessária uma direção azimutal de alta simetria para que elas possam se formar. Essas

superfícies apresentam um padrão periódico de degraus monoatômicos, com um certo número de linhas atômicas p , paralelas umas às outras formando o terraço, determinado pelo ângulo de *miscut* [12]. Essa relação pode ser vista na equação 2.15. É importante lembrar que o comprimento do terraço, W , não é a distância entre dois degraus no plano de baixos índices de *Miller*. Essa distância entre os degraus, W_0 , é na verdade a projeção de W no plano do terraço. Ver figura 2.9.

Então, a relação entre W_0 e o ângulo de *miscut*, θ , é dada por:

$$W_0 = \frac{h}{\tan \theta} \tag{2.14}$$

Se considerarmos uma superfície como a da figura 2.9 e uma superfície de baixos índices de *Miller* com direção paralela ao terraço da superfície vicinal, ambas em coordenadas de volume, a distância h na vicinal vai coincidir com a distância entre planos na superfície de baixos índices.

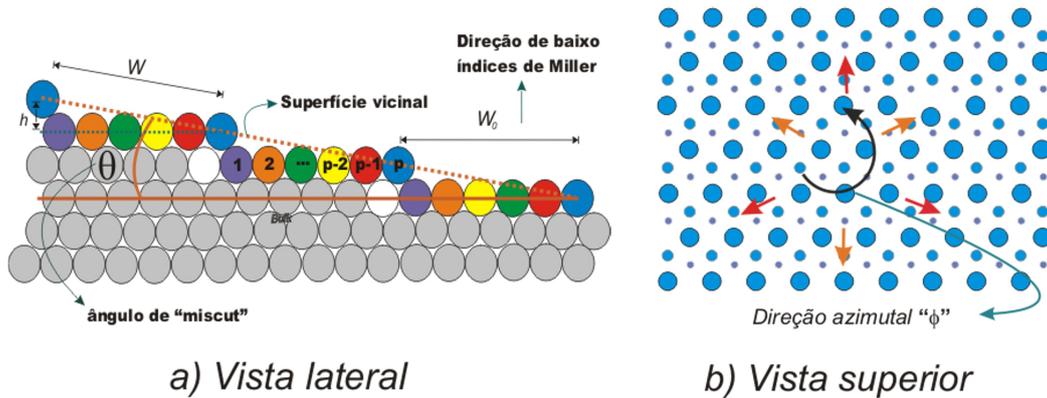


Figura 2.9: a) Superfície vicinal produzida com ângulo de *miscut*, θ . W é o comprimento do terraço, W_0 a projeção deste no plano do terraço e h é a altura do degrau. Cada átomo, com a cor diferente, pertence a linhas de átomos diferentes, umas paralelas às outras, que dão origem ao terraço e ao degrau formando a superfície vicinal b) direção azimutal no plano de baixos índices de *Miller*.

É sabido que a relação entre a quantidade de linhas de átomos p e a projeção de W no terraço possui uma relação do tipo $W_0 = (f + p - 1)\alpha$, onde α é a distância entre dois átomos consecutivos no plano terraço, em *angstrom* (Å), e f é um fator de correção em casos onde o terraço e o degrau não forem ortogonais (figura 2.10).

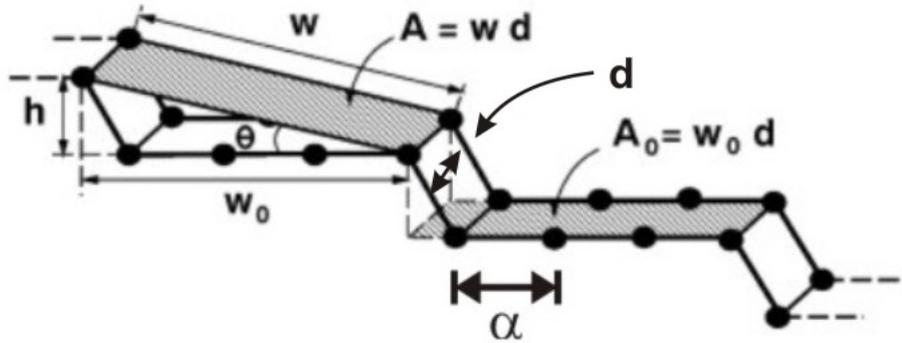


Figura 2.10: Geometria de uma superfície vicinal. A constante A representa a área da superfície, enquanto A_0 representa sua projeção no plano do terraço [12].

Dessa forma, também podemos mostrar a dependência do número de átomos do terraço com o ângulo de corte:

$$p = \frac{h}{\alpha \tan \theta} + 1 - f \quad (2.15)$$

As superfícies vicinais são descritas por altos índices de *Miller*, que torna sua visualização geométrica usando a notação de *Miller* um pouco complicada. Por questão de praticidade é comum encontrá-las escritas na notação de *Lang* que fornece os índices de *Miller* do terraço e do degrau juntamente com o número de linhas atômicas. Na notação de *Lang* uma superfície vicinal é representada por: $p(hkl) \times (h'k'l')$, sendo (hkl) e $(h'k'l')$ os índices de *Miller* dos planos paralelos ao terraço e ao degrau, respectivamente.

Para cada família de vicinais podemos frequentemente encontrar dois tipos de células unitárias: as primitivas e as retangulares. O que determinará o tipo de célula será o número de linhas de átomos no terraço (p), ou mais especificamente falando, se esse número p é par ou ímpar.

Algumas características como tipo de célula unitária e fator f , podem ser encontradas na tabela 2.1 para quatro tipos de superfícies vicinais.

Para as superfícies vicinais o sistema de coordenadas é definido com o

Tabela 2.1: Características geométricas de quatro famílias de superfícies vicinais. Aqui *PR* e *CR* indicam se as células unitárias retangulares são primitivas ou centradas respectivamente. O valor do fator *f* de correção e os índices de *Miller* também podem ser observados abaixo. As superfícies do tipo *step A* possuem degraus na direção (100) , as do tipo *step B* possuem degraus na direção (-111) [12].

Notação de Lang	Índices de <i>Miller</i>	<i>f</i>	Célula unitária 2D
$p(111) \times (100) \textit{step A}$	$(p+1, p-1, p-1)$	2/3	p ímpar:PR p par :CR
$p(111) \times (-111) \textit{step B}$	$(p-2, p, p)$	1/3	p ímpar:CR p par :Pr
$p(100) \times (111)$	$(1, 1, 2p-1)$	1/2	CR
$p(100) \times (010)$	$(0, 1, p-1)$	0	p ímpar:CR p par :PR

eixo z' perpendicular à superfície e o eixo x' paralelo à direção do degrau projetada na superfície. De forma a facilitar a identificação das linhas atômicas, distribuídas paralelamente ao longo do terraço na direção x' , usaremos a seguinte notação: os átomos que formam as linhas que interceptam a superfície são chamados de *step chain (SC)*; para os átomos contidos nas linhas entre os degraus, é usado *terrace chain 1 (TC1)*, *terrace chain 2 (TC2)*, ..., *terrace chain j (TC j)*, para j átomos no terraço; *corner chain (CC)* para os do canto e *bulk nearest neighbor (BNN)* para a primeira linha atômica que possui a coordenação de volume [14]. Como se pode observar, existem $p-2$ linhas atômicas entre os degraus, pois se tirarmos os átomos do *SC* e do *CC*, todos os átomos estão contidas em linhas do terraço do tipo *TC j* . A distância entre dois átomos consecutivos do terraço, projetada no eixo z' , é definida como distância entre camadas. A distância entre dois átomos em camadas consecutivas, projetada na direção paralela ao eixo x' , é definida como registro. A figura 2.11 dá uma ideia de como é caracterizada uma superfície vicinal levando em conta os detalhes descritos anteriormente.

A direção do terraço será sempre a mesma da superfície de baixos índices que originou a superfície vicinal. Porém a direção do degrau dependerá da direção azimutal de alta simetria escolhida. Uma família de superfícies vicinais é formada por superfícies com mesma orientação para o degrau e para

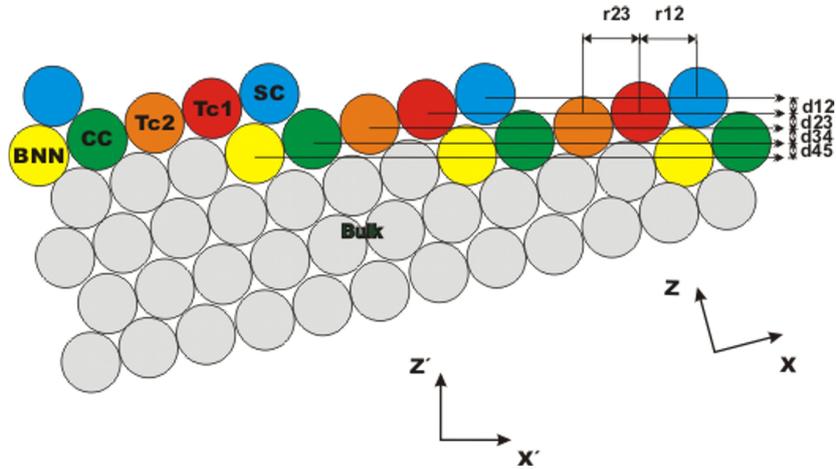


Figura 2.11: Vista de lado de uma superfície vicinal mostrando os átomos do degrau *SC*, do terraço *TC*, do canto *CC* e os *BNN*. A distância entre camadas e o registro podem ser identificados como d_{ij} , r_{ij} .

terraço. O que difere as superfícies de mesma família é p .

2.3.1 Energia de formação de superfícies e degraus

A energia de formação de uma superfície infinita, E^f , é a energia necessária pra produzi-la. E^f é calculada subtraindo a energia dos átomos das N camadas mais próximas à superfície da energia dos átomos de N camadas quaisquer de um cristal. Essas N camadas são escolhidas de forma que a partir da N -ésima os átomos não percebam a existência da superfície e possuam a mesma energia dos átomos que estão contidos no cristal infinito. Mas como a superfície é infinita, é impossível calcular energia de todos os átomos. Uma opção é calcular a energia por célula unitária primitiva de superfície, e^f . Essa energia é calculada da mesma maneira que E^s , porém levando em conta somente um átomo em cada uma das n camadas. A quantificação é feita na equação 2.15 [12,13].

$$e^f(n) = e^{sup}(n) - Ne^{bulk} \quad (2.16)$$

onde e^{sup} é a soma da energia de um átomo em cada uma das N camadas e e^{bulk} é a energia de um átomo do cristal. A quebra de simetria gerada

pela superfície faz com que a energia dos átomos em camadas distintas seja diferente. O que não acontece para os átomos do cristal.

A energia por unidade de área de célula unitária, $A(n)$, é dada por $\gamma(n) = e^f/A(n)$, e n dá a direção da face que estamos calculando a energia.

A energia do degrau por unidade de comprimento, β [12], é definida por:

$$\beta = \gamma W - \gamma_0 W_0 \quad (2.17)$$

onde W é o comprimento do terraço e W_0 é a projeção deste no plano do terraço. Isso pode ser melhor observado na figura 2.10.

Para terraços com poucos átomos, β depende do ângulo de *miscut* devido a interação entre os degraus. Através das figuras 2.9 e 2.10, podemos observar que $W_o = W \cos(\theta)$ e $\frac{1}{W} = \frac{\sin(\theta)}{h}$. Portanto a equação 2.16 pode ser reescrita como:

$$\gamma = \gamma_0 \cos(\theta) + \beta(\theta) \frac{\sin(\theta)}{h} \quad (2.18)$$

O valor da energia de formação por unidade de comprimento para um degrau isolado é calculado desconsiderando a interação degrau-degrau, ou seja, fazendo $p \rightarrow \infty$, onde a dependência angular de β com o ângulo de *miscut* é praticamente nula. Assim a equação 2.17 nesse limite se torna:

$$\gamma \approx \gamma_0 + \beta \frac{|\theta|}{h} \quad (2.19)$$

Por questão de praticidade, é mais conveniente descrevermos a energia do degrau por átomo, ou célula unitária primitiva. Tomando o limite quando o número de átomos no terraço é muito grande, desconsiderando a interação entre degraus como foi feito anteriormente, a energia de formação de um degrau por átomo contido neste, $e^d = \beta d$ [12], é:

$$e^d = \lim_{p \rightarrow +\infty} [e^{sup}(\theta, p) - p(\alpha \xi^s(0, \infty))] + \alpha(1-f)\xi^s(0, \infty) \quad (2.20)$$

sendo $e^{sup}(\theta, p)$ a energia por célula unitária de superfície, $\xi^s(0, \infty) = \gamma_0 d$, ou seja, é a energia por unidade de linhas de átomos perpendiculares ao terraço

e α a distância entre estas linhas . A equação 2.19 ainda pode ser reescrita em função da energia do terraço por célula unitária da superfície vicinal:

$$e^d = \lim_{p \rightarrow +\infty} [e^{sup}(\theta, p) - E^{sup}(0, \infty)] \quad (2.21)$$

A energia do terraço é representada aqui por $E^{sup}(0, \infty)$. A área da célula unitária é $A = \omega d$, então $e^{sup}(\theta, p) = \gamma \omega d$. A projeção dela na superfície de baixo índice de *Miller* calculada analogamente trocando ω_0 por $\alpha(p - 1 + f)$, é $A_0 = \alpha(p - 1 + f)d$. Portanto:

$$e^{sup}(0, \infty) = (p - 1 + f)e^{sup}(0, \infty) \quad (2.22)$$

sendo $e^{sup}(0, \infty)$ a energia por célula unitária da superfície de baixos índices de *Miller* correspondente ao plano do terraço, ou seja, $e^{sup}(0, \infty) = \gamma_0 \alpha d$.

2.3.2 Relaxação em superfícies vicinais

A relaxação entre camadas é definida pela razão da distância entre duas camadas adjacentes próximas à superfície e que sofreram relaxação, pela distância entre-camadas nas condições de *bulk*. Resultados de vários estudos têm indicado que essa relaxação possui um perfil comum à maioria das superfícies vicinais metálicas, sempre apresentando um padrão oscilatório com período p [15,16]. Como pode ser visto nas figuras 2.11 e 2.12 , todos os átomos do terraço, menos os átomos contidos no *CC*, relaxam na direção do *bulk*. Isso acontece para tentar suavizar a densidade de carga na região próxima ao terraço (Figura 2.13) [14].

Em geral, os átomos contidos na extremidade externa do degrau *SC* são os que possuem o maior deslocamento em direção ao *bulk* [17]. Em algumas superfícies, os átomos adjacentes aos átomos do *corner chain* no terraço, *TCp-2*, podem possuir uma relaxação cuja magnitude é maior devido ao movimento destes átomos ser na direção do cristal e o dos átomos que formam o *corner chain(CC)* ser na direção do vácuo.

Diferentemente das superfícies de baixos índices de *Miller*, as superfícies vicinais não possuem simetria na direção x e portanto, além da relaxação, os átomos também terão novos registros. Apesar da mudança nos registros

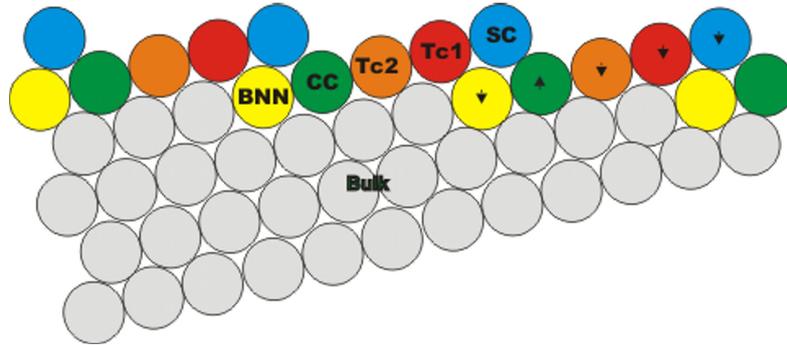


Figura 2.12: Padrão geral de relaxação em superfícies vicinais. As setas indicam a direção de deslocamento de cada átomo. As setas em preto mostram que todos os átomos relaxam em direção ao *bulk*, menos o indicado pela seta vermelha. Este átomo do *CC* relaxa na direção do vácuo.

dos átomos ser pequena, esta também deve ser levada em consideração, juntamente com a relaxação, no cálculo do comprimento de ligação entre os átomos vizinhos *SC-TC1*, *SC-BNN*, *SC-CC*, *TC1-BNN*- e *CCBNN*.

A maior mudança no comprimento de ligação ocorre para *SC-BNN*. Há um pequeno aumento, da ordem de 1 %, desse comprimento para *CC-BNN*, enquanto o resto das ligações apresentam um encurtamento [14].

De fato as maiores mudanças na densidade eletrônica ocorrem na vizinhança do degrau, perto dos átomos contidos no *SC*, *CC* e *BNN*, de forma que os átomos no meio do terraço não as percebem. Portanto essas mudanças são independentes do tamanho do terraço. O efeito da presença do degrau é muito bem localizado em suas vizinhanças, de modo que os átomos contidos nos *TC* se comportam como se estivessem na superfície correspondente ao plano de baixo índice de *Miller* do terraço.

Capítulo 3

Teoria do Cristal Equivalente e o método *BFS*

3.1 Teoria do Cristal Equivalente

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de novos métodos que auxiliam o estudo de defeitos e superfícies tem sido bastante promissor. Alguns desses métodos são métodos semi-clássicos. Em geral, a precisão dos métodos *ab-initio* é muito maior, mas em alguns sistemas é inviável o uso destes, devido ao enorme tempo computacional gasto nos cálculos. Os métodos semiclássicos desempenham um papel importante nesses casos, devido ao tempo computacional relativamente baixo necessário para os cálculos desses sistemas quando comparado com o tempo gasto pelos métodos *ab-initio*. Em alguns casos, eles também podem ser usados para selecionar estruturas, que depois serão testadas nos métodos *ab-initio*, economizando tempo.

À seguir descreveremos detalhadamente a Teoria do Cristal Equivalente (ECT), que é um método semiclássico e tem sido de grande utilidade em alguns cálculos, inclusive os cálculos de relaxação e formação de ligas, que serão mostrados no próximo capítulo, realizados no laboratório de física de superfícies da UFMG.

3.1.1 Cálculo de defeitos

A relação da energia de formação de um cristal com a distância entre os átomos que o compõem é dada por um potencial do tipo *Lennard Jones* [8]. Esse potencial reproduz uma interação atrativa entre os átomos a longas distâncias e repulsiva em curtas distâncias. Como pode ser observado na figura 3.1, esse potencial tende a zero no limite em que a distância entre os átomos tende a infinito; entretanto em curtas distâncias possui energia positiva.

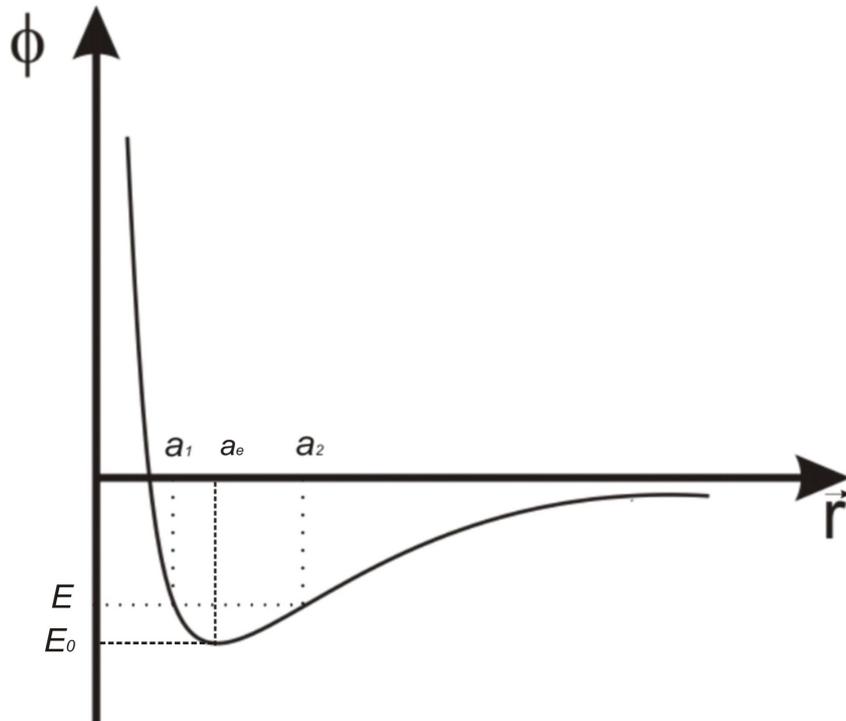


Figura 3.1: A dependência da energia de um cristal com o parâmetro de rede também é representado por um potencial *Lennard Jones*.

A configuração mais estável de um cristal é a de potencial mínimo, ou seja, quando o parâmetro de rede for a_e , como pode ser notado na figura 3.1. A energia correspondente é conhecida como energia de coesão e também pode ser definida como a energia necessária para trazer os átomos em repouso do infinito até a posição em que cada um ocuparia em um cristal no estado fundamental.

Se um defeito for criado em um cristal sua energia sempre aumentará, como é o caso dos sólidos em geral que sempre possuem defeitos. No entanto nada impede que defeitos diferentes provoquem a mesma variação na energia de coesão. O fato é que um cristal com uma certa energia específica pode estar em várias configurações diferentes. Defeitos esses que podem ser: vacâncias, átomos entre sítios, compressão ou expansão isotrópica, distorção de átomos das suas posições de equilíbrio, defeitos planares como superfícies, entre outros. Alguns desses defeitos podem ser observados na figura 3.2.

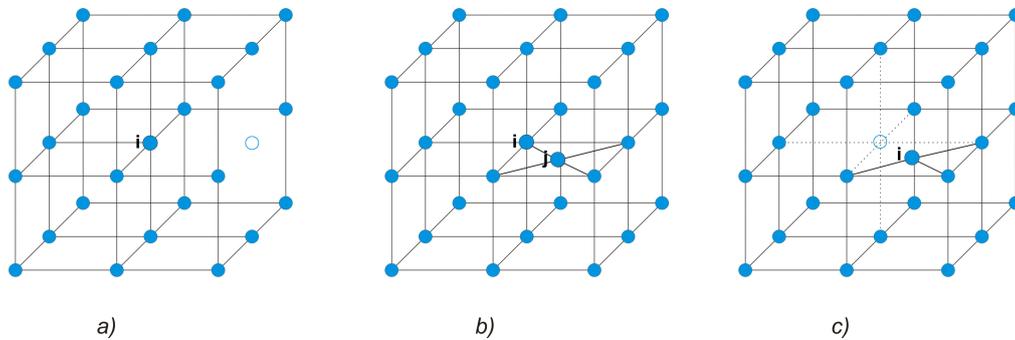


Figura 3.2: a) Observamos a ausência de um dos vizinhos do átomo i que se localizava onde agora há um círculo azul b) Há um átomo, j , intersticial, vizinho do átomo i c)Mostrada a configuração onde esse átomo i é deslocado um pouco da sua posição de equilíbrio, representada pelo círculo azul.

3.1.2 O método

O principal problema quando usamos os métodos *ab initio* e *gam* em simulação computacional é como lidar com cálculos de defeitos de maneira simples e com a maior exatidão possível, uma vez que o sistema se torna mais complexo devido a quebra da periodicidade do cristal.

Na aproximação da densidade local (*LDA*) da teoria do funcional da densidade (*DFT*), assume-se que a correlação de troca em um ponto particular do espaço é igual à de um gás de elétrons livres com densidade constante, $\rho(\vec{r})$. Assim, é associado a cada um desses pontos específicos do espaço, \vec{r} , uma densidade eletrônica uniforme, $\rho\vec{r}$.

Na *ECT*, a periodicidade cristalina é mantida tanto em cálculos de defeitos como também no caso de superfícies. Para isso introduzimos um cristal

simples efetivo com parâmetro de rede que corresponde a uma configuração diferente da configuração de menor energia.

No cálculo de energia de formação de um defeito, a energia de M átomos, na região do sólido próxima ao defeito, é subtraída da energia de outros M átomos de um cristal efetivo, que se diferencia do cristal no estado fundamental pelo seu parâmetro de rede a . Essa região é escolhida de forma que as mudanças causadas pelo defeito fora desta não sejam percebidas.

Essa energia de formação do defeito ou da superfície de um sólido, ε , pode ser calculada pela teoria de perturbação da seguinte maneira [18]:

$$\varepsilon = M\{ [E_c(a) + E_p(a)] - E_c(a_m) \} \quad (3.1)$$

sendo, E_c , a energia por átomo de um cristal com parâmetro de rede a e a_m , o parâmetro de rede de equilíbrio; a soma dos dois termos entre colchetes nos dá a energia do sólido por átomo. O termo $E_p(a)$ corresponde à diferença de energia de um átomo quando este está no sólido e quando este é colocado em um cristal equivalente com o parâmetro de rede a . A intenção é minimizar a perturbação pois os termos de ordens mais altas são difíceis de calcular. Se $a = a_i$, teremos:

$$E_p(a) = 0 \quad (3.2)$$

Como pode ser observado, a perturbação não foi simplesmente minimizada, foi igualada a zero.

Como a estrutura cristalina do sólido possui o parâmetro de rede correspondente à configuração de mínimo, percebe-se que a energia devido a defeitos e superfícies é maior que a energia de coesão e é determinada por:

$$\varepsilon = M\{ E_c(a_i) - E_c(a_m) \} \quad (3.3)$$

Sem o termo de perturbação a energia de um átomo no cristal real é igual à energia do mesmo no cristal equivalente. Então, a configuração inicial do átomo de um sólido pode ser substituída por outra em um cristal com um parâmetro de rede diferente do de equilíbrio (figura 3.3), mas equivalente em energia. Portanto, se for possível resolver as equações 3.2 e 3.3, os cálculos de defeitos e de formação de superfícies podem ser realizados.

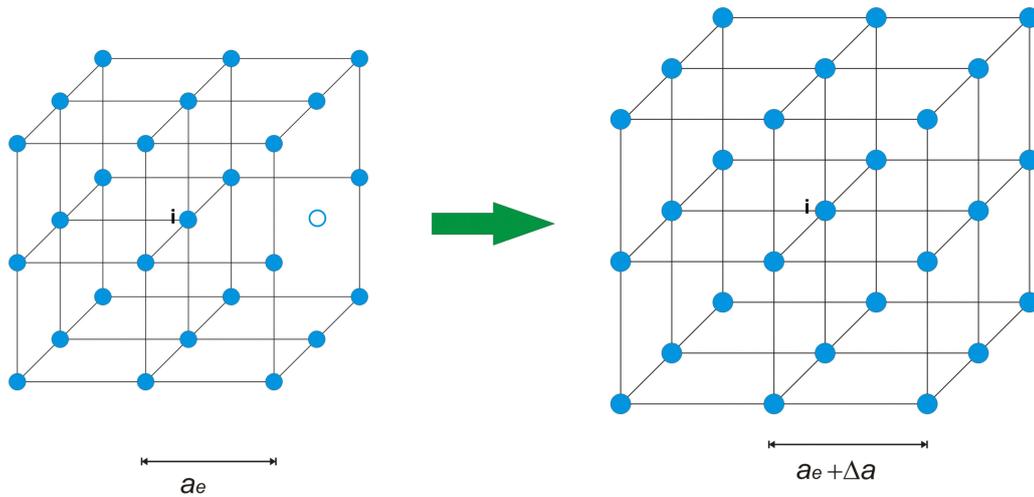


Figura 3.3: O cristal com parâmetro de rede a_e possui um defeito causado pela ausência de um átomo, vizinho ao átomo i , na região do círculo azul. Portanto, na *ECT*, ele é substituído por outro cristal, com um parâmetro de rede maior, $a_e + \Delta a$, de forma que a energia e a densidade eletrônica na vizinhança desse átomo, no novo cristal, seja equivalente à do antigo.

O problema, de fato, se resume à solução da equação 3.1, no entanto, ao tentarmos resolvê-la outros problemas surgem. Um desses problemas surge porque, em geral, M é muito grande. Isso requer uma precisão muito grande no cálculo de $ME_c(a_i)$ e $ME_c(a_m)$ para obtermos uma precisão razoável no cálculo de ε . Isso pode ser resolvido calculando a energia de cada átomo próximo ao defeito individualmente:

$$\varepsilon_i = E_c(a_i) - E_c(a_m) \quad (3.4)$$

A energia de cada um desses átomos constitui uma importante fração da energia de formação de uma superfície, ou um defeito, fornecendo uma boa

precisão para esse cálculo. A energia de formação de um defeito/superfície é calculada somando em todos os i :

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (3.5)$$

sendo i referente a cada átomo localizado nas vizinhanças do defeito/superfície.

Dessa forma, o tempo computacional dependerá somente do número de átomos N . Para metais e semicondutores, é necessário levar em conta apenas alguns poucos vizinhos.

Um outro problema importante surge devido aos dois parâmetros de rede associados a um único potencial em um cristal com configuração diferente da configuração de equilíbrio (figura 3.1). Para tentarmos resolver esse problema e encontrarmos o valor correto de a_i recorreremos ao teorema da Teoria do Funcional da Densidade [22]. De acordo com este teorema, a densidade eletrônica de um átomo deve conter as mesmas informações da função de onda quando este estiver no estado fundamental. Portanto, para cada uma das configurações com parâmetros de rede do cristal equivalente diferente, correspondentes à energia E , é associada uma densidade eletrônica, ou seja, o valor do parâmetro de rede que será escolhido dependerá da densidade que envolve o átomo cujo a energia está sendo calculada.

A interação entre dois átomos ocorre na região de superposição de densidade eletrônica. É bastante razoável se considerarmos a densidade nessa região como tendo a forma da densidade dos elétrons da última camada de valência, pois é sabido que estes dominam o comportamento do átomo em regiões mais afastadas do núcleo. A distância de interação dos elétrons de valência entre dois átomos também pode ser aproximada pela distância entre átomos se considerarmos a distância átomo-átomo muito maior que a distância elétron-núcleo.

Podemos encontrar uma relação para a densidade considerando que [23]

$$\rho \propto \langle \psi | \psi \rangle \quad (3.6)$$

A aproximação para a função de onde é feita considerando apenas a con-

tribuição dos elétrons de valência para a densidade e desprezando toda dependência angular:

$$\psi \propto r^{n_i-1} e^{-\frac{\alpha_i r}{2}} \quad (3.7)$$

n_i é o número quântico principal. O parâmetro α_i é uma constante ajustada usando métodos experimentais ou *ab initio*. Quando esse termo é ajustado, toda a informação da interação entre os elétrons da camada mais externa dos átomos estará contido nele [22]; por isso, ele é considerado o termo mais importante da *ECT*.

Na *ECT*, consideraremos a interação de um átomo, somente, com seus primeiros e segundos vizinhos. Considerando somente os primeiros vizinhos, a densidade nos arredores do átomo i , pode ser escrita como:

$$\varrho_i^{1^{os}}(r_{ij}) = A \sum_j^{1^{os} viz.} r_{ij}^{p_i} e^{-\alpha_i r_{ij}} \quad (3.8)$$

sendo $p_i = 2n_i - 2$. A constante A está relacionada com a distribuição de *Fermi* dos elétrons de valência.

Considerando agora somente os segundo vizinhos, a blindagem feita pelos átomos mais próximos, primeiros vizinhos, tem que ser levada em conta. Portanto, um novo termo, λ , correspondente à blindagem, tem que ser adicionado à equação na equação 3.8:

$$\varrho_i^{2^{os}}(r_{ij}) = A \sum_j^{2^{os} viz.} r_{ij}^{p_i} e^{-(\alpha_i + \frac{1}{\lambda_i}) r_{ij}} \quad (3.9)$$

A distância compreendida entre o átomo i e os seus j 's vizinhos é representada por r_{ij} . A densidade gerada por esses j 's átomos, pelos N_i primeiros vizinhos e pelos M_i segundos vizinhos, cujo átomo i está imerso, é então:

$$\varrho_i(r_{ij}) = A \sum_j^{N_i+M_i} r_{ij}^{p_i} e^{-(\alpha_i + S(r_{ij})) r_{ij}} \quad (3.10)$$

sendo $S(r_{ij})$ a função blindagem.

A função blindagem é dada por:

$$S(r_{ij}) = 0, \quad \text{para primeiros vizinhos} \quad (3.11)$$

$$S(r_{ij}) = \frac{1}{\lambda}, \quad \text{para segundos vizinhos}$$

Uma outra expressão pode ser associada à blindagem na procura por melhores resultados. Nesse caso, uma variação na função de blindagem na região entre os primeiros e segundos vizinhos, é introduzida arbitrariamente, de tal forma que se o átomo se aproximar dos primeiros vizinhos ou se estiver a uma distância de segundos vizinhos, essa blindagem diminuirá ou será igual a λ^{-1} respectivamente, como é de se esperar. Então, um novo termo foi inserido *ad hoc* na equação 3.11, com o objetivo de suavizar a função blindagem que em princípio era descontínua. Esse termo pode ser observado nas equações abaixo:

$$\begin{aligned} S(r_{ij}) &= 0, \quad \text{se } r_{ij} \leq R \\ S(r_{ij}) &= \frac{1}{2\lambda} \left\{ 1 - \cos\left[\frac{\pi(r_{ij} - D)}{cR - R}\right] \right\}, \quad \text{se } R < r_{ij} < cR \\ S(r_{ij}) &= \frac{1}{\lambda}, \quad \text{se } r_{ij} \geq cR \end{aligned} \quad (3.12)$$

Na equação 2.12, R é a distância entre primeiros vizinhos e c é um fator geométrico que nos dá a relação entre distância entre primeiros e segundos vizinhos.

A diferença nos resultados usando as equações 3.11 e 3.12 é irrelevante para sistemas como os que vamos abordar [18]. Por questão de simplicidade, é mais viável utilizar a relação para a função de blindagem mostrada na equação 3.11.

Cálculos teóricos são feitos de modo a determinar a constante λ . No entanto estes cálculos são bastante complicados e resultados confiáveis existem somente para alguns metais mais simples. Mas sabemos que podemos universalizar a relação da energia de coesão com a distância entre átomos

usando tanto o parâmetro λ quanto o parâmetro ι , relacionado com a compressibilidade do sólido, introduzido anteriormente. Isso sugere uma relação linear [18] entre os dois:

$$\lambda_i \propto \iota_i \quad (3.13)$$

Depois de definirmos uma relação para a blindagem, podemos voltar ao problema do cálculo do parâmetro de rede do cristal equivalente. Como já foi dito anteriormente, para que um átomo no sólido tenha a mesma energia de um átomo no cristal equivalente, eles têm que estar imersos em uma densidade eletrônica semelhante:

$$\varrho^{\text{sólido}}(r_{ij}) = \varrho_i^{\text{equivalente}}(r_{ij}) \quad (3.14)$$

Se voltarmos à equação 3.10, podemos rescrever 3.14. Lembrando que o único parâmetro em 3.10 que muda é r_{ij} , pois os outros só dependem das características do material. No cristal equivalente, r_{ij} é substituído por R_i , que é a distância entre primeiros vizinhos e cR_i , que é a distância entre os segundos vizinhos. cR_i também é o parâmetro de rede do Cristal Equivalente e o parâmetro .No sólido, r_{ij} é a distância entre o átomo de referência dos átomos na vizinhança, que podem ou não ter a distância entre primeiros ou segundos vizinhos. Isso acontece porque em um sólido, átomos podem ser arrancados ou inseridos na vizinhança do átomo i ; ou ainda podem estar ligeiramente deslocado das suas posições de equilíbrio. Portanto, 3.14 se torna:

$$\sum_{j=1}^{N_i+M_i} r_{ij}^{p_i} e^{-(\alpha_i+S(r_{ij}))r_{ij}} = N_i R_i^{p_i} e^{-\alpha_i R_i} + M_i (cR_i)^{p_i} e^{-(\alpha_i+\frac{1}{\lambda_i})cR_i} \quad (3.15)$$

O somatório do termo que corresponde ao sólido tem que englobar uma região com um raio grande o suficiente para conter o mesmo número de primeiros e segundos vizinhos do átomo i .

Portanto, o valor de R_i que resolve a da equação 3.15, também resolve nosso problema de encontrar o parâmetro de rede, a_i , correto do cristal equivalente, pois R_i é igual ao parâmetro de rede a menos de um constante. Essa relação poderá ser observada na próxima sessão.

3.1.3 Relação Universal da Energia de Ligação (*UBER*)

Para calcular a energia é necessário sabermos a relação entre a energia de ligação e o espaçamento entre os átomos em uma rede cristalina. Essa possui uma forma simples e universal, que além de se aplica a energia de ligação entre metais, também se aplica a energias como: quimissorção, adesão de cristais bimetálicos, coesão e ligação entre moléculas diatômicas [19,20] (figura 3.4). No entanto, para que esse comportamento seja melhor visualizado, as curvas que relacionam a energia e o espaçamento entre os átomos precisam ser postas em uma mesma escala. Isso é possível fazendo as seguintes parametrizações:

$$E^*(a^*) = E_c(a^*)/\xi \quad (3.16)$$

$$\left(\frac{d^2 E^*}{da^{*2}}\right)_{a^*=0} = 1 \quad (3.17)$$

$$a^* = \frac{a - a_m}{\iota} \quad (3.18)$$

Aqui, $\xi = |E_c(a_m)|$ e correspondente à configuração mais estável. O termo a^* representa o parâmetro de rede reparametrizado em relação à configuração de equilíbrio. Ainda temos a como o parâmetro de rede do cristal equivalente, a_m como parâmetro de rede do cristal na configuração de menor energia e ι [21] como o comprimento de escala. Este último está relacionado com a equação 3.17 da seguinte forma:

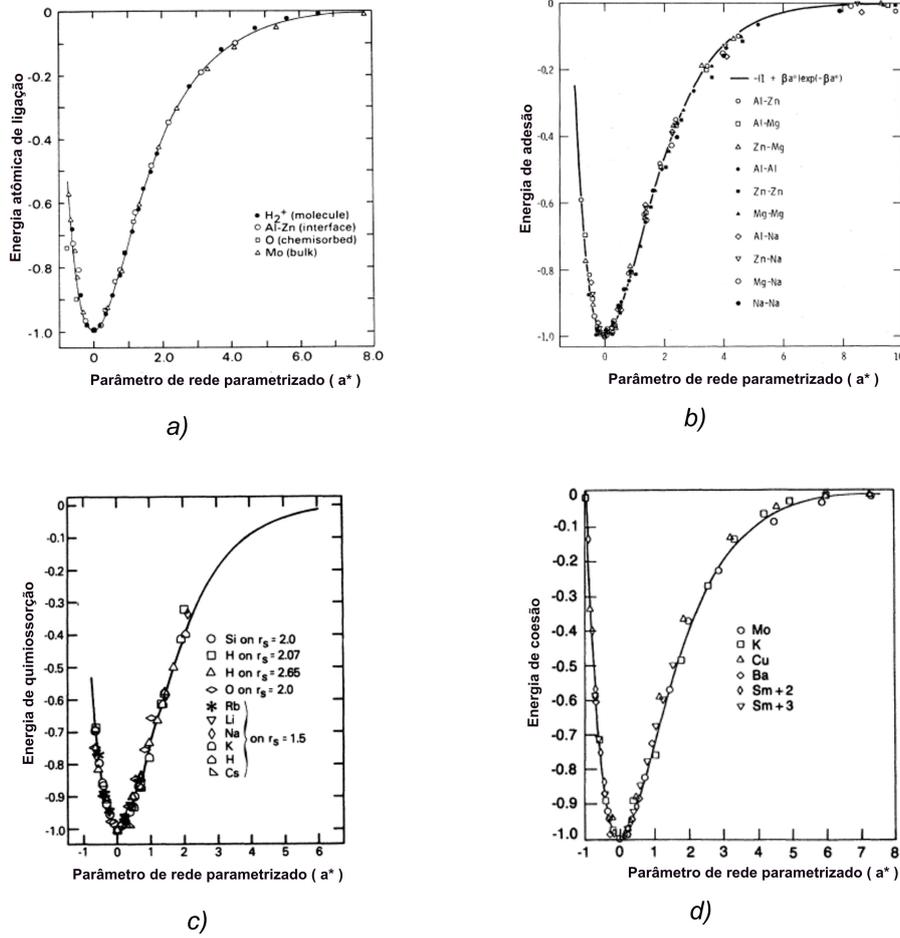


Figura 3.4: As figuras representam a relação entre o parâmetro de rede e: a) energia entre moléculas diatômicas, b) energia de adesão, c) energia de quimissorção e d) energia de coesão [18–21].

$$\left(\frac{d^2 E^*}{da^{*2}}\right)_{a^*=0} = \frac{1}{\xi} \left[\frac{d}{da^*} \left(\frac{\partial E_c}{\partial a} \frac{da}{da^*} \right) \right]_{a^*=0} = 1 \quad (3.19)$$

Temos que $\frac{da}{da^*} = \iota$. Dessa forma:

$$\frac{\iota}{\xi} \left[\frac{d}{da^*} \left(\frac{\partial E_c}{\partial a} \right) \right]_{a^*=0} = \frac{\iota^2}{\xi} \left(\frac{\partial^2 E_c}{\partial a^2} \right)_{a=a_m} = 1 \quad (3.20)$$

O valor de ι é dado por:

$$\iota = \sqrt{\frac{\xi}{\left(\frac{d^2 E_c}{da^2}\right)_{a=a_m}}} \quad (3.21)$$

É conveniente usarmos o raio de *Wigner-Seitz* (r_{wz}) [8] no lugar da variável do parâmetro de rede a . Este é definido como sendo o raio de uma esfera com o mesmo volume da célula primitiva. O raio de *Wigner-Seitz* se relaciona com o parâmetro de rede através de uma constante q , onde

$$r_{wzm} = qa_m \quad (3.22)$$

Para um cristal *fcc*, o volume da célula primitiva é $V_{cp} = a^3/4$, de forma que temos:

$$a^3/4 = \frac{4}{3}\pi r_{wz}^3 \quad e \quad r_{wz} = \sqrt[3]{\frac{3}{16\pi}}a \quad (3.23)$$

A equação 3.23 nos dá:

$$q = \sqrt[3]{\frac{3}{16\pi}} \quad (3.24)$$

Também podemos usar a distância entre primeiros vizinhos, R_i no lugar do parâmetro de rede. Em cristais *fcc* e *bcc*, o parâmetro de rede, a é a distância entre segundos vizinhos. A distância R_i , da mesma forma que o raio de *Wigner-Seitz*, se relaciona com a através de uma constante.

$$a = cR_i \quad (3.25)$$

Para uma *fcc*:

$$c = \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (3.26)$$

O parâmetro ι pode ser escrito em função do módulo de elasticidade volumar B [8]. Ele é definido como:

$$B = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (3.27)$$

Para a pressão em $T = 0$, a pressão é escrita como $P = -\frac{\partial U}{\partial V}$, e portanto:

$$B = v \left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s \right]_T \quad (3.28)$$

sendo U a energia, V o volume, S a entropia, P a pressão, T a temperatura e v e u o volume e a energia por átomo, respectivamente.

Das equações 3.22 e 3.28 obtemos:

$$\left(\frac{d^2 E_c}{da^2} \right)_{a=a_m} = 12\pi B r_{wze} \quad (3.29)$$

Então, substituindo 3.29 em 3.21 obtemos:

$$\iota = \sqrt{\frac{\xi}{12\pi B r_{wze}}} \quad (3.30)$$

Como pode ser observado, a relação universal para a energia em função da distância tem que estar relacionada com os dois parâmetros descritos acima, $E^*(a^*)$ e ι , sendo este último encontrado pela condição $\left(\frac{d^2 E^*}{da^{*2}} \right)_{a^*=0} = 1$. $E^*(a^*)$ pode ser representado analiticamente por:

$$E^*(a^*) = -(1 + a^*)e^{-a^*} \quad (3.31)$$

A contribuição pra energia de formação do defeito de um átomo i pode ser escrita como:

$$\varepsilon_i = E_c(a^*) - (-\xi) = \xi F^*[a^*(i)] \quad (3.32)$$

sendo $F^*[a^*(i)] = 1 - (1 + a^*)e^{-a^*}$. Dessa forma, reescrevemos a contribuição do átomo i para a energia de formação:

$$\varepsilon_i = \xi [1 - (1 + a^*)e^{-a^*}] \quad (3.33)$$

Nota-se que a equação acima satisfaz os vínculos impostos pelos parâmetros $E^*(a^*)$ e ι . Esse termo, além de descrever o comportamento da energia de coesão de metais sob expansão (compressão) isotrópica, também descreve o comportamento da energia em função da distância interatômica [21] para os outros casos citados anteriormente no corpo deste texto.

3.1.4 Formalismo matemático original

O formalismo original usa a teoria perturbativa para descrever a relação da energia com a distância entre os átomos. Para encontrarmos a relação universal da energia de ligação, todos os termos da série perturbativa, E_p , tem que ser calculados. O primeiro termo da série é chamado de *termo de volume*, e é igual ao termo encontrado pela *UBER* para o cálculo da energia. Os termos de ordem mais alta levam em conta interações entre vários átomos. Por exemplos, o segundo termo, considera a interação entre dois átomos, o terceiro entre três, e assim por diante [18]. Sem perda de precisão nos cálculos e por questão de praticidade, todas os termos superiores ao de primeira são substituídos por um único termo mais simples que chamaremos de *termo de relaxação*. Os resultados obtidos usando os dois procedimentos citados são semelhantes, de forma que faz-se desnecessário expor o formalismo dos termos perturbativos; assim, não estenderemos demasiadamente essa seção. Então, nos preocuparemos em mostrar somente a relação para os termos de volume e relaxação.

Termo de volume

A contribuição de um átomo i para a energia de formação de um defeito, ε_i , descrita somente pelo termo encontrado na *UBER*, equação 3.32, é somente uma aproximação [18], pois leva em conta somente o *termo de volume*. Esse termo é apropriado para descrever defeitos que não quebrem a isotropia do cristal, como: vacâncias, presença de átomos entre sítios, expansão e contração isotrópica do cristal. No entanto, ele não leva em conta a interação entre dois, três ou mais átomos ou defeitos, responsáveis pela quebra de isotropia do cristal: c deslocações e distorção da posição de um ou mais átomos da rede (Figura 3.2c). Portanto, se algum desses defeitos aparecerem no cristal, é necessário incluir mais termos na relação da energia, que correspondem a essas interações.

A energia de um defeito em um sólido, calculada pelo termo de volume, pode ser calculada por:

$$\Delta H_v = \sum_{i=1}^N \xi_i [1 - (1 + a_i^*) e^{-a_i^*}] \quad (3.34)$$

O limite superior do somatório, N , é igual ao número de átomos que contribuem para a energia de formação do defeito no sólido. Esses átomos são escolhidos porque são os mais próximos do defeito, portanto, são os que mais sofrem influência das mudanças causadas por ele. Como nos cálculos usando *ECT*, somente os primeiros e os segundos vizinhos são considerados, o valor de N é igual a N_i e M_i .

Termo de relaxação

O termo de relaxação é um método alternativo introduzido sempre a *ad hoc* [22], e sempre será considerado quando houver quebra de isotropia do cristal. Esse termo vai considerar separadamente o grande aumento da energia, devido à repulsão atômica, quando um átomo se aproxima muito dos seus vizinhos, diferentemente do termo de volume que faz uma média dessas distâncias.

Sempre que houver a quebra da isotropia e compressão da distância entre o átomo i e um de seus primeiros vizinhos, será construído um cristal equivalente com parâmetro de rede associado similar ao do termo de volume:

$$a_{ij}^* = q \frac{c(r_{ij} - R_i)}{\nu_i} \quad (3.35)$$

sendo R_i a distância entre primeiros vizinhos e cR_i , o parâmetro de rede, a , que é igual à distância entre segundos vizinhos para os cristais *fcc*, que são os cristais usados nos nossos cálculos. O parâmetro de rede associado a^* , diferentemente do definido para o termo de volume, possui dois índices. O índice i indica o átomo, cujo a energia está sendo calculada. O índice j indica o primeiro vizinho considerado.

Para isso é preciso definir uma função da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \Theta_{ij} &= 1 \quad , se \ a_{ij}^* \leq 0 \\ &= 0 \quad , se \ a_{ij}^* > 0 \end{aligned} \quad (3.36)$$

A energia correspondente ao termo de relaxação é dada por:

$$\Delta H_{rel} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_i} \xi_i \left\{ \frac{\Theta_{ij}}{L_{ij}} [1 - (1 + a_{ij}^*) e^{-a_{ij}^*}] \right\} \quad (3.37)$$

sendo o fator L_{ij} o número de vizinhos do átomo i . A única diferença da relação da energia de volume para a energia de relaxação é a presença do termo $\frac{\Theta_{ij}}{L_{ij}}$. O fator L_{ij} evita que cada átomo contribua mais de uma vez para a energia de relaxação, e a presença da função Θ_{ij} , que é uma função degrau, nos indica que a contribuição desse termo só acontecerá para compressões.

Assim, se somarmos esses dois termos, de volume e relaxação, chegamos na relação que será usada em cálculos de energia de formação de defeitos e/ou superfícies:

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^N \xi_i [1 - (1 + a_i^*) e^{-a_i^*}] + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_i} \xi_i \left\{ \frac{\Theta_{ij}}{L_{ij}} [1 - (1 + a_{ij}^*) e^{-a_{ij}^*}] \right\} \quad (3.38)$$

No nosso caso, nós as usaremos também nos cálculos de relaxação para superfícies vicinais.

3.2 O Método *BFS*

Como foi visto na seção anterior, a *ECT* calcula a energia devido à interação entre átomos de mesma espécie. Em casos onde há mais de uma espécie atômica formando a estrutura cristalina, como as ligas metálicas, a *ECT* não pode mais ser usada, sendo necessário uma extensão desse método.

Um novo método, capaz de calcular a energia de formação de ligas metálicas, foi apresentado [24]. Esse novo método, conhecido como *BFS*, leva as

iniciais de seu criadores: Bozzolo, Ferrante e Smith, e foi criado no mesmo molde da *ECT*, levando em conta os mesmos conceitos e utilizando-se de todos os parâmetros desta.

A energia de formação de uma liga metálica é a diferença entre a energia de uma liga e de seus componentes individuais [25]. Ela é escrita como a soma da contribuição de cada átomo separadamente, assim como é feito na *ECT*:

$$\Delta H^{BFS} = \sum_{i=1}^N (E_i - E'_i) = \sum_{i=1}^N e_i \quad (3.39)$$

onde, E_i é a energia do átomo i na liga metálica e E'_i é a energia do mesmo átomo i em um cristal puro na condição de equilíbrio.

No entanto, a contribuição individual para a energia de formação de cada átomo i , e_i , pode ser dividida em duas partes, pois descrevem efeitos diferentes. Cada parte é calculada separadamente: uma de origem estrutural, que chamaremos de energia de *strain*, ε^S , e outro de composição, chamada de energia química, ε^Q . Dessa forma $e_i = \varepsilon_i^S + g_i(\varepsilon_i^Q - \varepsilon_i^{Q_0})$ e a equação 3.39 pode ser reescrita como:

$$\Delta H^{BFS} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^S + g_i(\varepsilon_i^Q - \varepsilon_i^{Q_0}) \quad (3.40)$$

sendo, g_i [26] a função de acoplamento que relaciona a energia de *strain* com a energia química e ε^{Q_0} a energia química de repouso responsável pelo completo desacoplamento das características químicas das estruturas. Voltaremos a falar com mais detalhes desses dois termos ao longo dessa seção.

O Método *BFS* se resume a essa divisão da energia em energia química e de *strain*. Com essa divisão, a configuração atômica original da liga metálica tem que ser substituída por duas outras correspondentes aos defeitos geométricos e químicos. A teoria usada para o cálculo de cada uma dessas energias pode ser escolhida *a priori*. A seguir serão mostradas as características e o formalismo matemático dessas duas contribuições.

3.2.1 A energia de *strain*

Um átomo em uma liga metálica pode estar cercado de outros de espécie diferente, ou mesmo, a rede dessa liga pode ser diferente em tamanho ou em estrutura da rede cristalina no estado fundamental desse mesmo átomo.

A mudança na energia devido aos defeitos geométricos em uma liga, como deslocamento dos átomos da posição de equilíbrio, vacâncias e átomos intersticial, são calculadas no Método BFS e é chamada de energia de *strain*. Como estamos calculando defeitos geométricos, precisamos de uma nova configuração para esta liga, onde as posições dos átomos têm que ser igual às do sólido e a espécie atômica dos átomos do cristal tem que ser a mesma do átomo referência, cuja energia será calculada, de forma a eliminar os efeitos químicos; estes últimos serão observados no termo da energia química [27]. Portanto, o cálculo da energia de *strain* é realizado aplicando a *ECT* diretamente, nessa nova configuração, como foi feita na seção 3.1. Como a *ECT* leva em conta somente a interação até seus segundos vizinhos, os átomos só terão a espécie atômica mudada, se esta for diferente da do átomo referência e estiverem a uma distância menor ou igual à de segundos vizinhos.

Como já foi comentado na seção anterior, a energia de formação é calculada na *ECT* como a soma dos termos de volume e de relaxação:

$$\epsilon^S = \Delta H_\nu^S + \Delta H_{rel}^S = \sum_{i=1}^N \epsilon_i^S + \Delta H_{rel}^S \quad (3.41)$$

Para calcularmos o termo de volume, primeiramente teremos que encontrar o parâmetro de rede do cristal equivalente, analogamente como foi feito na seção 3.1.2 utilizando a equação 3.15. Portanto:

$$N_i R_{s,i}^{p_i} e^{-\alpha_i R_{s,i}} + M_i (c R_{s,i})^{p_i} e^{-(\alpha_i + \frac{1}{\lambda_i}) c R_{s,i}} = \sum_{j=1}^{N_i + M_i} r_{ij}^{p_i} e^{-(\alpha_i + S(r_{ij})) r_{ij}} \quad (3.42)$$

Encontrando o valor da distância entre primeiros vizinhos, $R_{s,i}$, também encontramos $a_{s,i}^*$, como foi feito usando a equação 3.18. Assim, o termo de

volume da energia de *strain* pode ser calculado. A contribuição do termo de relaxação pode ser encontrado analogamente. Então, somando os termos de volume e de relaxação, temos:

$$\epsilon^S = \sum_{i=1}^N \xi_i [1 - (1 + a_{s,i}^*) e^{-a_{s,i}^*}] + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_i} \xi_i \left\{ \frac{\Theta_{ij}}{L_{ij}} [1 - (1 + a_{s,ij}^*) e^{-a_{s,ij}^*}] \right\} \quad (3.43)$$

Assim, podemos observar que a contribuição geométrica da energia de uma liga, pode ser obtida usando o formalismo da Teoria do Cristal Equivalente (*ECT*).

3.2.2 A energia química

Para o cálculo da energia química, todos os defeitos geométricos de uma liga metálica têm que ser desconsiderados. Uma nova configuração que despreza os efeitos da mudança da geometria, levando em conta somente os efeitos químicos, além de possuir todos os átomos da liga posicionados como se estivessem em um cristal no estado de equilíbrio, com todos os átomos iguais ao átomo referência [27]; também mantém inalterada a espécie atômica dos átomos da liga original.

Quantitativamente, a energia química de um átomo i é calculada fazendo a diferença entre a energia deste na configuração citada no parágrafo anterior, da energia do mesmo calculada em um cristal na configuração de equilíbrio, com todos os átomos iguais ao átomo referência. Para esses cálculos voltaremos a usar a *ECT*, porém temos que fazer uma mudança no parâmetro α : $\alpha_{ij} = \alpha_i + \Delta_{ji}$. O parâmetro Δ_{ji} [24,28] leva em conta a mudança na superposição das funções de onda dos átomos i e j devido à possibilidade desses serem de espécies atômicas diferentes. Esse parâmetro é nulo quando i é igual a j . Portanto, o parâmetro de rede do cristal equivalente pode ser encontrado, com base na equação 3.15, resolvendo a equação abaixo:

$$N_i R_{Q,i}^{p_i} e^{-\alpha_i R_{Q,i}} + M_i (cR_{Q,i})^{p_i} e^{-(\alpha_i + \frac{1}{\lambda_i}) cR_{Q,i}} = \sum_{k=1}^{N_i + M_i} N_{ik} R_{e,i}^{p_{ik}} e^{-(\alpha_i + \Delta_{ki} + \frac{1}{\lambda_i}) R_{e,i}} + M_{ik} (cR_{e,i})^{p_{ik}} e^{-(\alpha_i + \Delta_{ki} + \frac{1}{\lambda_i}) cR_{e,i}} \quad (3.44)$$

sendo $R_{Q,i}$ o parâmetro de rede do cristal equivalente. A distância r_{ij} é substituída pelo parâmetro de rede, $R_{e,i}$, do cristal na nova configuração, considerada especificamente para o cálculo da energia química. Os termos N_{ik} e M_{ik} representam respectivamente o número de primeiros e segundo vizinhos do átomo i , onde o índice k representa a espécie atômica.

Contando com a ajuda da *UBER* e usando o valor de $R_{Q,i}$ encontrado na equação 3.44, a contribuição do átomo i para a energia química é:

$$\varepsilon_i^Q = \xi_i [1 - (1 + a_{Q,i}^*) e^{a_{Q,i}^*}] \quad (3.45)$$

Podemos observar na figura 3.5, a configuração inicial da liga decompostas nas duas outras configurações, que correspondem à energia de *strain* e à energia química, usadas pelo *BFS*, no cálculo da energia.

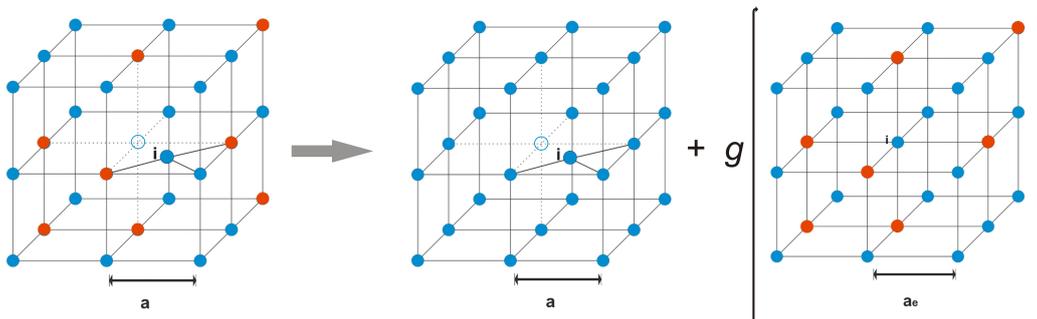


Figura 3.5: No cálculo de energia de formação de ligas, usando o método *BFS*, um cristal contendo átomos de outras espécies químicas, e defeitos geométricos como: vacâncias, átomos entre sítios, distorções na rede e superfícies, é substituído pela soma de dois outros. O cristal que leva em conta os defeitos geométricos, representado pela figura do lado direito da seta, e por outro que leva em conta a diferença devido à diferença química entre os átomos, representada na figura pelos cristais dentro do colchete. O cristal mais à direita dentro do colchete garante qualquer dependência estrutural da parte química. A constante g , é a responsável pelo acoplamento entre esses dois termos.

No entanto, a energia química não está totalmente desacoplada da energia de *strain* da forma como é apresentada na equação 3.45. A energia química de repouso, $\varepsilon_i^{Q_0}$, apresentada no início dessa seção, é o termo responsável por esse completo desacoplamento. Este termo leva em conta a possibilidade do átomo, cujo a energia vai ser calculada, não possuir todos os seus vizinhos.

Ele é relevante em casos de átomos entre sítios, átomos próximos à superfície e vacâncias.

A relação para a energia química de repouso é encontrada seguindo exatamente o mesmo procedimento utilizado para a energia química, porém consideramos o parâmetro de interação Δ_{ij} nulo, pois é considerado um termo de *strain*. Dessa forma:

$$\varepsilon_i^{Q_0} = \xi_i [1 - (1 + a_{Q_0,i}^*) e^{a_{Q_0,i}^*}] \quad (3.46)$$

Com $a_{Q_0,i}^*$ dado por:

$$a_{Q_0,i}^* = q \frac{c(R_{Q_0,i}) - R_e}{\iota} \quad (3.47)$$

Assim, a divisão da energia de um sólido real, do ponto de vista do Método *BFS*, levando em consideração a correção do termo da energia química de repouso, pode ser melhor compreendida observando a figura 3.6.

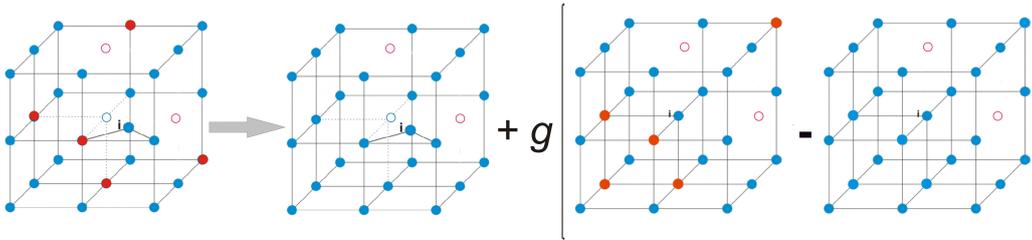


Figura 3.6: A figura nos mostra um sólido composto por dois elementos de cor azul e vermelho e com vacâncias representadas pelos círculos. Quando há vacâncias ou átomos intersticial no sólido, a parte química ainda possuirá uma contribuição de defeitos geométricos. Para obtermos a contribuição puramente química nesse caso, temos que subtrair a energia química desse termo relacionado às vacâncias e aos átomos intersticial. A energia relacionada a esses termos são representadas pelo cristal mais à direita dentro dos colchetes.

Agora, com a energia química e de *strain* calculadas, precisamos somente acoplá-las. Isso será possível após definirmos a função de acoplamento g_i .

3.2.3 A função de acoplamento g

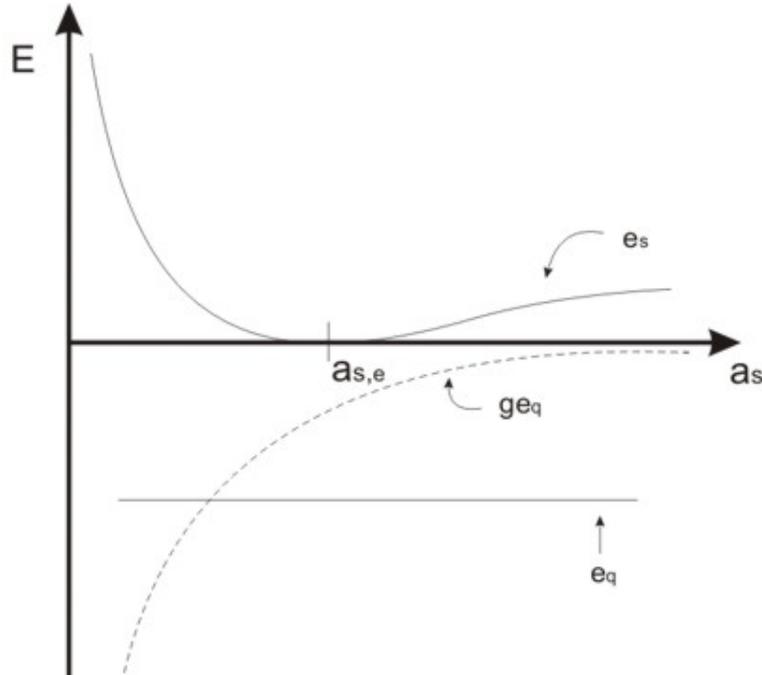


Figura 3.7: A figura acima nos mostra o comportamento da energia de *strain*, e_s , e da energia química, e_q , em função do parâmetro de rede do cristal equivalente da energia de *strain*, a_s . A forma como o acoplamento entre as duas energia vai acontecer depende de a_s . Como e_q é constante, a dependência da energia química é representada pela função acoplamento.

Como já foi discutido anteriormente, as energias química e de *strain* levam em conta efeitos diferentes. Portanto é necessária acoplá-las para que possamos calcular o valor da energia de formação de liga. Esse acoplamento será feito através de uma função chamada de função de acoplamento, identificada por g_i . Este termo é definido de forma a considerar o comportamento assintótico da energia química, pois os efeitos químicos são desprezíveis a grandes distâncias entre os átomos considerados. Dessa forma, esse comportamento pode ser representado pela equação:

$$g_i(a_{S,i}^*) = e^{-a_{S,i}^*} \quad (3.48)$$

Com $a_{S,i}^*$ encontrado por uma equação análoga à 3.18.

É importante enfatizarmos que cada átomo da liga possuirá uma função de acoplamento em particular. Na equação 3.48, observamos que essa função varia de acordo com o valor do parâmetro de rede do cristal equivalente $a_{S,i}^*$ referente à energia de *strain*. O modo como essa função depende do parâmetro de rede parametrizado indica como a energia química tem um papel essencial quando o cristal equivalente é comprimido, diminuindo sua influência à medida que o parâmetro de rede desse aumenta. O comportamento da energia de *strain* e da energia química já levando em conta o termo de acoplamento podem ser observado na (figura 3.7).

Agora a energia de formação de uma liga pode ser calculada, pois com a ajuda da *ECT*, encontramos uma relação para todos os termos da equação 3.40.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos ao estudarmos 14 superfícies viciniais da família $(p+1, p-1, p-1)$, sendo 7 dessas de prata e as outras 7 de platina. Cada uma dessas 7 superfícies apresenta um número p de átomos no terraço diferente, sendo a menor com apenas 2 linhas atômicas e a maior com 8 linhas de átomos. Também podemos descrevê-las em relação às faces do terraço e do degrau através da notação de *Lang*, como $p(111) \times (100)$.

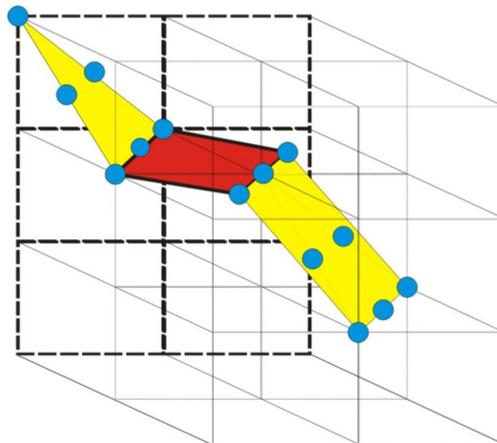


Figura 4.1: A figura 4.1 mostra onde os átomos da face do terraço, direção (111) , em amarelo e os do degrau, (100) , em vermelho, estão localizados na célula unitária de uma rede cúbica de face centrada.

Na figura 4.1, podemos visualizar o terraço, formado pelos átomos da face (111) , em amarelo, e o degrau na face (100) , em vermelho. Essa família de

superfícies vicinais foi escolhida pelo fato da face (111) , que é a direção do terraço, ser mais compactada, e possuir átomos com uma maior coordenação. Como os átomos no degrau possuem uma coordenação bem mais baixa do que as do terraço, estes podem funcionar como centros de nucleação no processo de formação de nanoestruturas.

Em primeiro lugar estudamos a energia de formação dessas superfícies, depois a relaxação, e por último a possibilidade de crescimento nanoestruturado sobre elas. Para isso fizemos uso dos métodos *BFS* e Teoria do Cristal Equivalente (*ECT*) apresentados no capítulo anterior. Nas seções seguintes será exposto, com maiores detalhes, o que foi feito em cada etapa deste trabalho.

4.1 Energia de formação de degraus em superfícies vicinais da família $p(111) \times (100)$ da *Ag* e *Pt*

A energia de formação de um degrau será calculada após encontrarmos a energia de formação das superfícies vicinais e da superfície com face (111) . Com a colaboração do Professor Guillermo Bozzolo, que nos cedeu gentilmente seu código, calculamos essas energias usando a Teoria do Cristal Equivalente*. A *ECT*, como já foi citada anteriormente, é um método *qam*. A vantagem desse tipo de método é a economia no tempo computacional. Cálculos de energia de formação de superfícies [18] e de relaxação foram realizados usando a *ECT*, obtendo resultados bastante satisfatórios se levarmos em conta que estes métodos são bem menos precisos que os métodos *ab-initio*.

Com código, citado no parágrafo anterior, criamos vários *slabs*, cada um com aproximadamente 100 átomos, distribuídos em 20 camadas. Esse programa aplica condições periódicas de contorno nas faces laterais e inferior do *slab*, que faz com que os átomos próximos à essas bordas se comportem como se estivessem em um cristal infinito. Como essas condições periódicas de contorno não se aplicam à superfície superior, os átomos próximos a

*Esse código foi utilizado no cálculo da energia de formação e no estudo de crescimento de nanoestruturas sobre essas mesmas superfícies. Este último será abordado na seção 4.3.

ela se comportam com se estivessem em uma superfície de um cristal semi-finito. Dessa forma, não há efeitos de borda e podemos encontrar energia de formação da superfície, necessária para o cálculo da energia do degrau.

Metade desses *slabs* construídos são de *Ag* e a outra metade de *Pt*. As superfícies desses *slabs* possuem a direção (111) e $(p+1\ p-1\ p-1)$, com p entre 2 e 8. Essas superfícies, com suas respectivas energias de formação, são mostradas na tabela 4.1. Para calcular a energia dos degraus, usaremos as energias, das superfícies vicinais e de baixos índices de *Miller*, da tabela 4.1 e a equação 2.19.

Ao considerarmos a interação entre degraus das superfícies vicinais, observamos que esta é inversamente proporcional ao quadrado da distância entre dois degraus consecutivos [14]. Esta interação se torna cada vez menor à medida que a separação entre os degraus, e conseqüentemente o tamanho do terraço, aumenta, tornando-se nula quando essa quantidade for infinitamente grande. Como podemos observar na seção 2.3.1, esse limite de átomos no terraço define a energia do degrau.

É sabido que a *ECT*, método usado nos cálculos, só leva em conta distância até segundos vizinhos. Essa limitação do método é bastante significativa nesse caso específico, pois a superfície vicinal (311) , que é a superfície que com o menor degrau, possui distância entre os átomos de dois degraus consecutivos maior que a distância de segundos. Assim, a *ECT* não possui precisão suficiente para calcular a energia devido à interação entre degraus e o número de átomos no terraço tende a infinito na equação 2.20, quando p é igual a dois. Sem essa interação, a energia do degrau vai ser igual para todas as superfícies da família $(p+1\ p-1\ p-1)$ formadas por um único elemento químico. Isso pode ser confirmado observando a tabela 4.1

4.2 Relaxação em superfícies vicinais $p(111) \times (100)$ de *Ag* e *Pt*

Nessa seção apresentaremos o estudo da relaxação para as superfícies $p(111) \times (100)$ de prata e platina com dois até oito átomos no terraço.

Apesar da *ECT* ter sido usado, até o momento, somente para cálculos

Tabela 4.1: A tabela abaixo mostra a energia de formação de superfície (E^s) e de degrau (E^d) para *Ag* e *Pt*

Superfície	<i>Ag</i>		<i>Pt</i>	
	E^s (eV)	E^d (eV)	E^s (eV)	E^d (eV)
(111)	0.62	-	0.92	-
(311)	1.53	0.49	2.39	0.86
(211)	2.15	0.49	3.3	0.86
(533)	2.77	0.49	4.22	0.86
(322)	3.4	0.49	5.14	0.86
(755)	4.02	0.49	6.06	0.86
(433)	4.64	0.49	6.98	0.86
(977)	5.26	0.49	7.89	0.86

de relaxação em superfícies de baixos índices de *Miller* [18,20], parece ser bastante razoável tentar utilizá-la para se obter de forma qualitativa as relaxações em superfícies vicinais. Para isto, utilizaremos um código baseado na *ECT* desenvolvido no laboratório de Física de Superfícies da Universidade Federal de Minas Gerais, pelo estudante Fábio Negreiros Ribeiro durante seu mestrado. Este código foi originalmente desenvolvido a partir do método *BFS* para o estudo de formação de ligas superficiais e nanopartículas formadas por mais de um elemento químico.

No cálculo da relaxação, partimos de um valor para d_{BT} e r_{BT} , que são, respectivamente, os valores para a distância entre camadas e para registro, em condição de *bulk terminated*, para todas as superfícies em estudo. Esses valores são mostrados, em *angstroms*, na tabela 4.2.

4.2.1 Cálculo de relaxação usando busca aleatória (*BA*)

Inicialmente, os cálculos de relaxação foram feitos usando uma busca aleatória. Em cada interação, uma das coordenadas z ou x (figura 2.10), que,

Tabela 4.2: Valores para d_{BT} e r_{BT} , em *angstroms*, para as superfícies de *Ag* e *Pt*

<i>Superfícies</i>	<i>Ag</i>		<i>Pt</i>	
	d_{BT} (Å)	r_{BT} (Å)	d_{BT} (Å)	r_{BT} (Å)
(311)	1.23	2.18	1.18	2.09
(211)	0.83	2.36	0.8	2.26
(533)	0.62	2.42	0.6	2.33
(322)	0.5	2.45	0.48	2.35
(755)	0.41	2.47	0.39	2.37
(433)	0.35	2.48	0.34	2.38
(977)	0.31	2.48	0.29	2.38

respectivamente, correspondem ao valor da distância entre duas camadas e ao registro entre dois átomos, é sorteada e mudada. A camada composta pelos átomos que terão uma das duas coordenadas alterada é escolhida aleatoriamente. A mudança na coordenada escolhida é feita somando ou subtraindo um valor correspondente a 1 % do valor de d_{BT} , se a coordenada escolhida for z , ou 1 % do valor de r_{BT} , se a coordenada escolhida for x . Se esse valor for positivo, haverá uma expansão de d_{ij} ou de r_{ij} . Se esse valor for negativo, haverá um contração.

Primeiramente a relaxação foi calculada desconsiderando mudanças no registro, como é feito na relaxação de multicamadas em superfícies de baixo índices de *Miller*. Esses cálculos nos ajudarão a observar a importância da movimentação dos átomos quando há a quebra de simetria na superfície, como acontece nas superfícies vicinais. Mantendo-se o registro fixo, a única coordenada que pode ter seu valor mudado é a coordenada z , perpendicular à superfície.

Os valores encontrados para essas relaxações estão em concordância com os encontrados na literatura [14], que preveem uma contração entre todas as camadas expostas ao vácuo, com a maior ocorrendo entre os átomos *CC* localizados na última camada da superfície exposta ao vácuo e os *BNN* localizados na primeira camada com coordenação de volume.

Ainda observamos o padrão oscilatório de período p entre as camadas do cristal, com magnitude decrescente em direção ao vácuo. As figuras 4.2 e 4.3

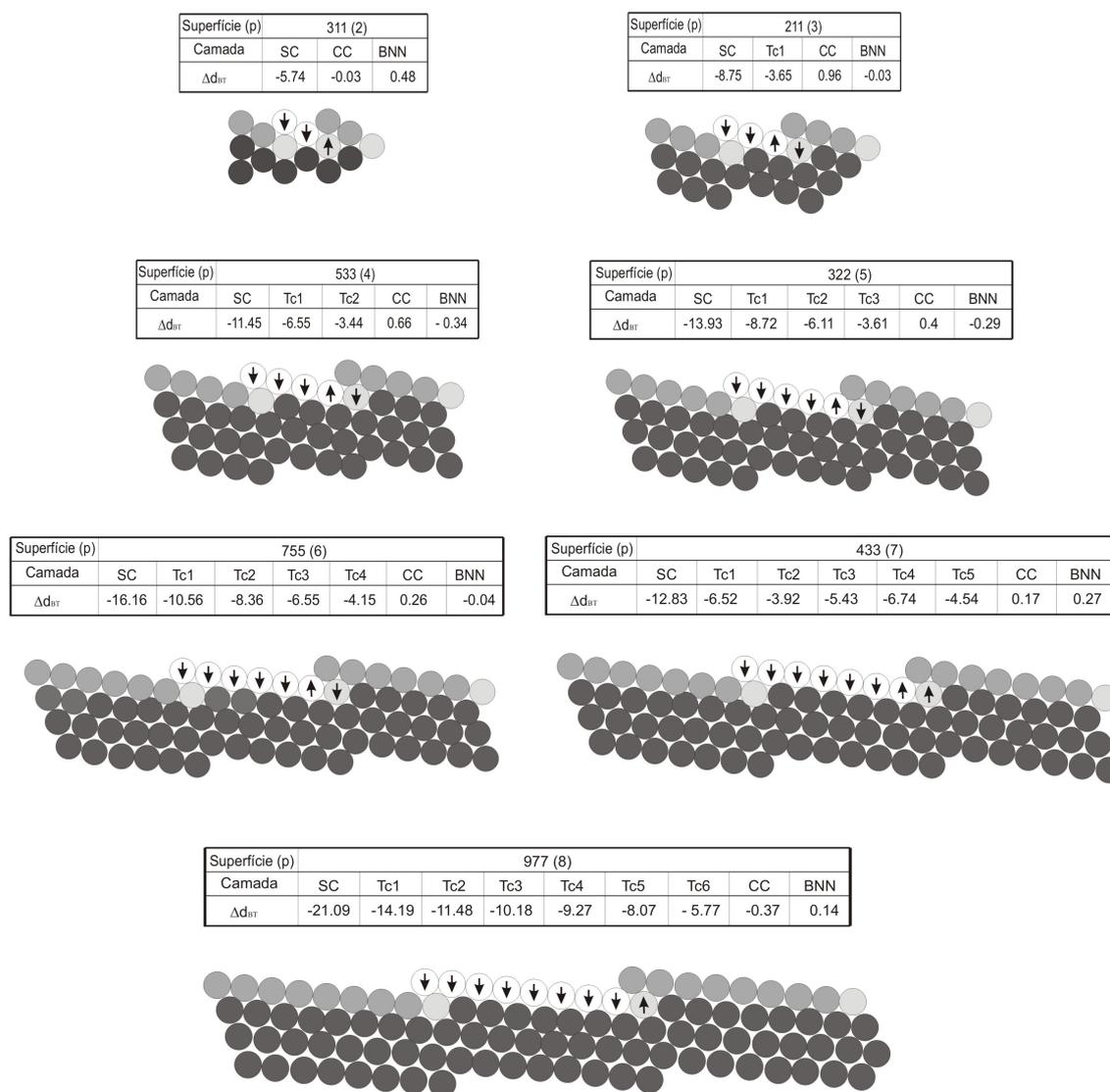


Figura 4.2: Os valores, em *angstroms*, de quanto cada átomo se movimentou em relação a sua posição de *bulk*, para toda a família $p(111)x(100)$ da prata, podem ser observados nas tabelas. Nas figuras, podemos observar que o movimento dos átomos na direção do registro foram desconsiderados.

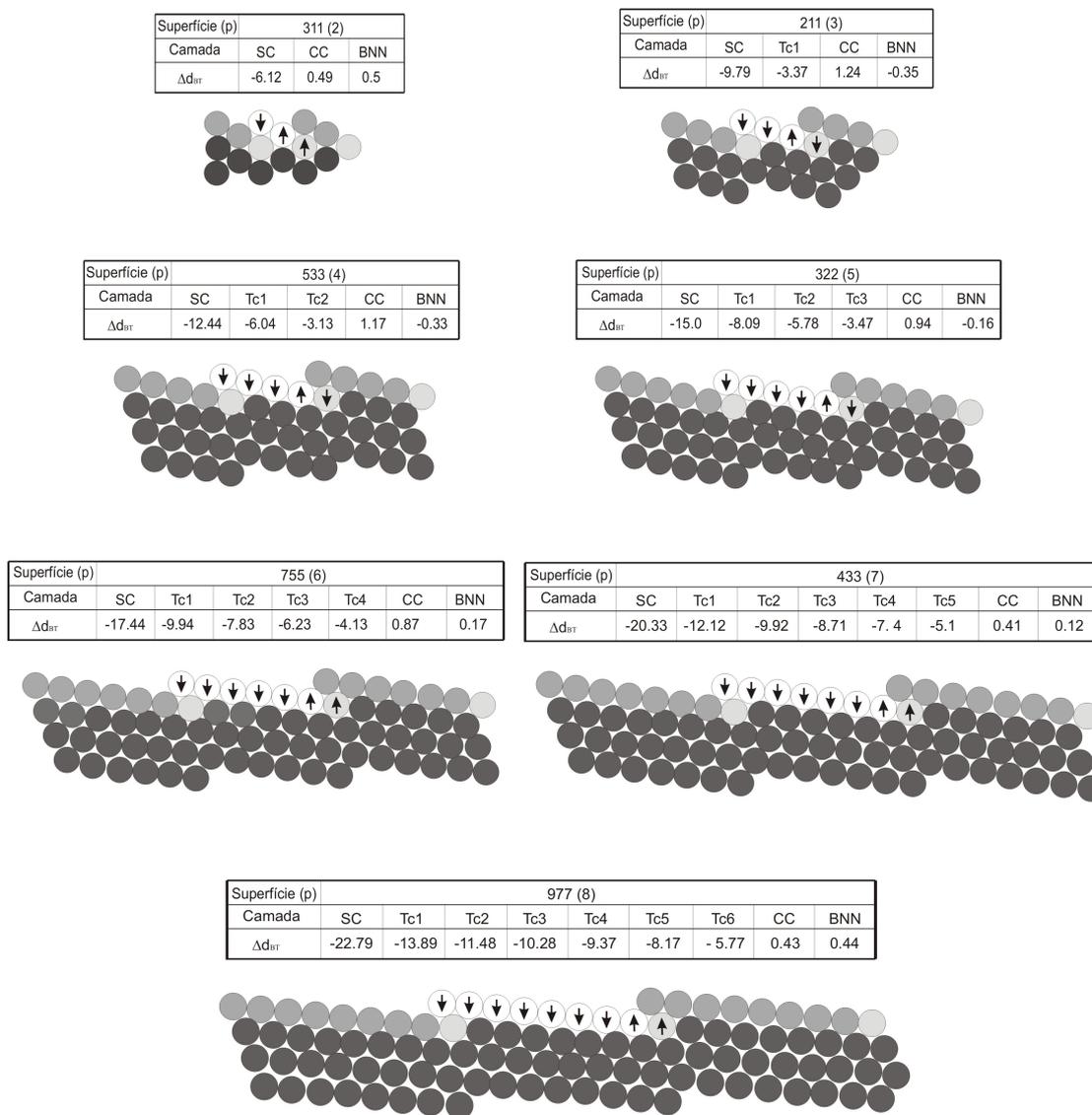


Figura 4.3: Os valores, em *angstroms*, de quanto cada átomo se movimentou em relação a sua posição de *bulk*, para toda a família $p(111)x(100)$ da platina, podem ser observados nas tabelas. Nas figuras, podemos observar que o movimento dos átomos na direção do registro foram desconsiderados.

mostram a magnitude e a direção do movimento dos átomos do terraço em relação às coordenadas de *bulk* para superfícies da família $p(111) \times (100)$ da prata e da platina, respectivamente. Os valores dessas relaxações em relação às coordenadas de *bulk*, para superfícies da família $p(111) \times (100)$ da platina e da prata, podem ser encontrados no apêndice *A.1*.

Apesar dessa boa concordância com os cálculos realizados na literatura, não é possível desconsiderar a quebra de simetria existente na vizinhança dos átomos contidos na superfície vicinal. O movimento dos átomos na direção x , perpendicular ao degrau, é de extrema importância, e tem que ser levado em conta durante a relaxação. O movimento nessa direção implica na mudança do registro dos átomos da superfície. Refizemos, então, todos os cálculos da relaxação permitindo a mudança no registro dos átomos. Nesse caso, obtivemos uma boa concordância com os resultados descritos na literatura em relação à direção de movimentação dos átomos e em relação à relaxação, quando comparamos com as tendências sugeridas na literatura [15]. Ainda observamos uma grande contração da distância $TC1-CC$, e uma grande expansão entre a distância $CC-BNN$, como era previsto. No entanto, o cálculo da relaxação da primeira camada fugiu completamente dos resultados obtidos experimentalmente pelos professores Edmar, UFMG, e Moritz, da Universidade de Munique, usando *LEED* (*Low Energy Electron Diffraction*). Ao invés de contração, foi observado uma expansão dessa camada para as superfícies com um número de linhas atômicas no terraço superior a três. Observando as figuras 4.4 e 4.5, podemos ter uma ideia da movimentação dos átomos de prata e da platina, respectivamente, em relação à configuração de *bulk terminated*.

Uma das razões dessa discordância pode estar ligada a uma limitação da *ECT*. Uma possível causa seria a exclusão dos termos responsáveis pela dependência angular, feita no capítulo 3, uma vez que as superfícies vicinais são possuem uma dependência azimutal significativa devido à quebra de simetria na direção perpendicular aos degraus.

Uma outra explicação vem do fato que o cálculo da relaxação, em particular, envolve uma grande quantidade de parâmetros. Também pode ser visto que a incerteza na relaxação das duas primeiras camadas aumenta à medida que o número de parâmetros cresce. Desta forma, poderíamos estar

lidando com uma estrutura geométrica correspondente a um mínimo local de energia dentro do espaço de parâmetros; no nosso caso os parâmetros seriam os três graus de liberdade espaciais de todos os átomos que contribuem para a energia da superfície. A chance da busca usada nesses cálculos não ter alcançado o mínimo global, e estar preso em um mínimo local, é considerável se levarmos em conta que esse código não realiza buscas globais.

À seguir apresentaremos um método que realiza esse tipo de busca, para tentar refinar os cálculos e resolver essa inconsistência.

4.2.2 Cálculo de relaxação usando o Algoritmo Genético (GA)

Um método de busca global bastante interessante é o Algoritmo Genético, ou simplesmente *GA* [29,30]. Esse método já é bastante conhecido e vem sendo usado pelo grupo de Física de Superfícies da UFMG.

O Algoritmo Genético simula a evolução natural dos seres vivos, como o próprio nome já sugere. Tudo começa com a formação de uma população inicial, composta por vários indivíduos. Esses indivíduos são formados por um conjunto de parâmetros. No nosso caso, um indivíduo é formado pelo conjunto de incrementos, que serão somados às coordenadas x e z de todos os átomos que contribuem para a energia de formação da superfície. Esses conjuntos de parâmetros, que formam o indivíduo, são codificados em números binários e colocados em um mesmo cordão binário, ou cromossomo, e vai corresponder ao material genético de cada indivíduo. Esses indivíduos serão sorteados aos pares para trocarem seus respectivos materiais genéticos entre si. Esta escolha é feita associando uma probabilidade de escolha a cada indivíduo, que está relacionada à sua função avaliação. Assim a chance dos indivíduos mais adaptados serem escolhidos é bem maior. Em nosso problema, a função avaliação é a energia de formação calculada através da *ECT*, e os indivíduos mais adaptados são aqueles que possuem menor energia. Esse processo é repetido inúmeras vezes de forma que as novas gerações são formadas pelos filhos dos indivíduos da geração anterior. Cada indivíduo corresponde a uma interação em cada geração; de forma que o número de interações total é igual ao número de indivíduos multiplicado pelo número

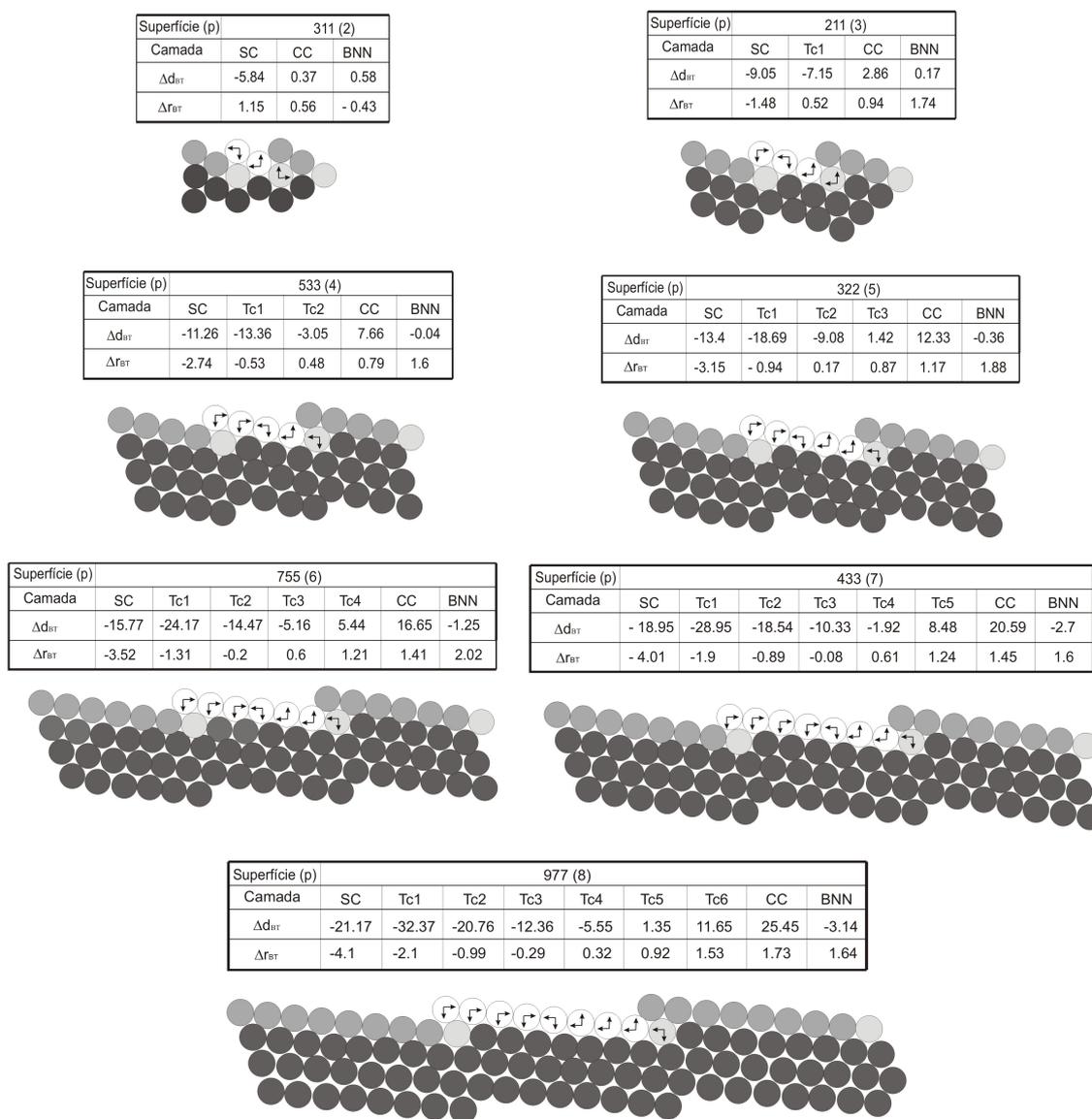


Figura 4.4: Aqui podemos observar nas tabelas a magnitude, em *angstroms*, com que cada átomo se movimentou em relação à sua posição de *bulk*, para toda a família $p(111)x(100)$ da prata; as figuras mostram a direção de movimentação dos átomos. As setas verticais indicam a movimentação dos átomos na direção da distância entre camadas, e as horizontais a movimentação destes na direção do registro.

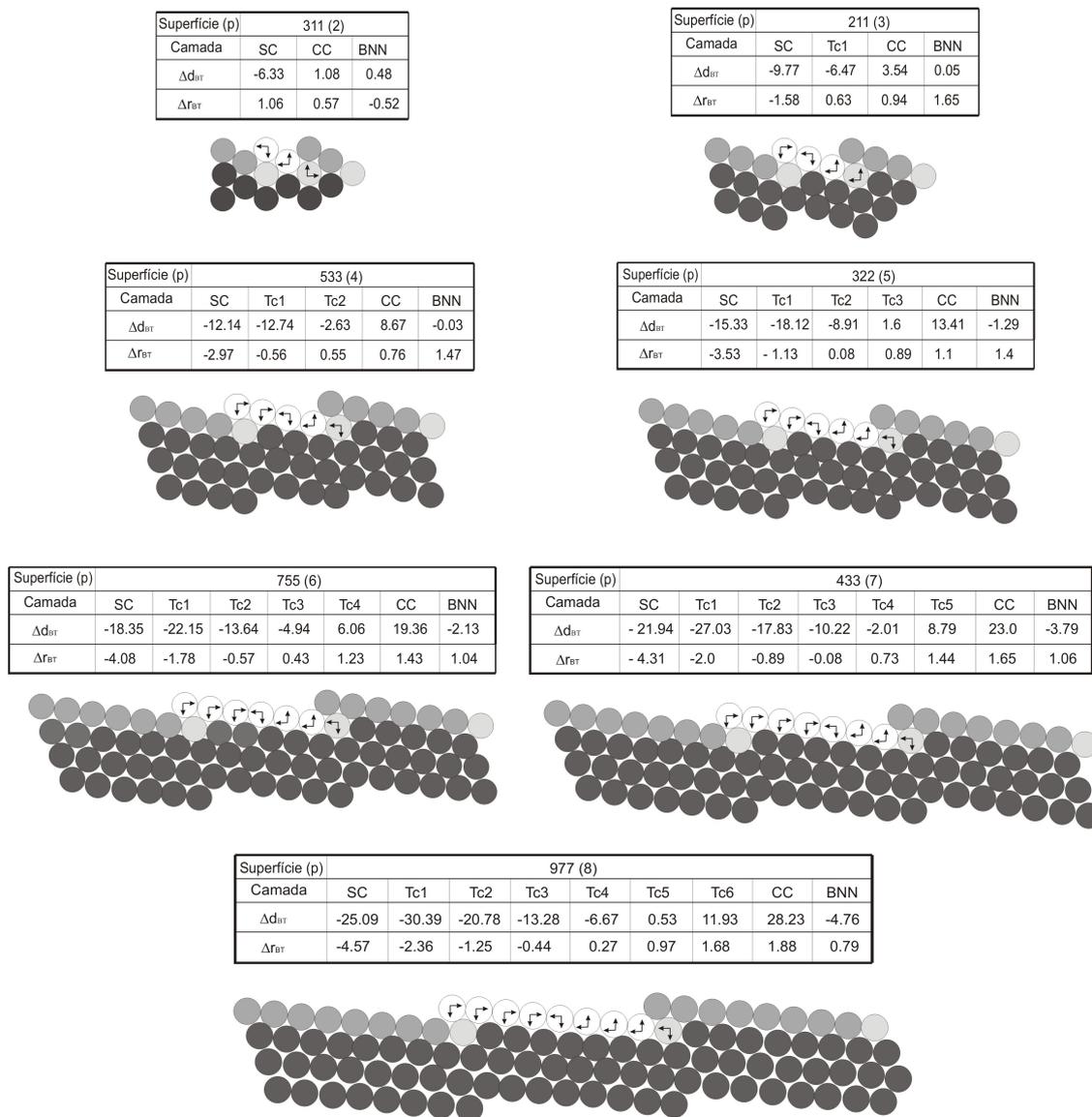


Figura 4.5: Aqui podemos observar nas tabelas a magnitude, em *angstroms*, com que cada átomo se movimentou em relação à sua posição de *bulk*, para toda a família $p(111)x(100)$ da platina; as figuras mostram a direção de movimentação dos átomos. As setas verticais indicam a movimentação dos átomos na direção da distância entre camadas, e as horizontais a movimentação destes na direção do registro.

de gerações.

Para o nosso problema, escolhemos um critério de convergência que consiste em parar o código quando não houver mais mudanças na energia em 20 gerações consecutivas. Isso significa que, se em 20 gerações não houver nenhum indivíduo, com seu conjunto de parâmetros, que consiga uma energia menor que a correspondente a um outro indivíduo, calculada anteriormente, o processo é terminado.

Uma das características mais importantes do *GA*, e a principal responsável por manter a diversidade da população, é a mutação. No processo de mutação, um dos indivíduos é escolhido aleatoriamente, e tem um ou mais de seus bits mudados. Esse método pode gerar um indivíduo muito diferente dos já existentes na população, aumentando as chances de escapar de um mínimo local. Um outro processo de grande importância é a clonagem. Nela o indivíduo mais bem adaptado, definido pela função avaliação, é mantido, ou clonado, para a próxima geração. Assim, os melhores candidatos à solução não serão perdidos ao longo das gerações.

Os principais parâmetros do *GA*, usados na busca global da configuração de menor energia para cada superfície vicinal em particular, podem ser vistos na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Parâmetros do *GA* usados na busca global. A primeira coluna mostra o número de gerações gastas no processo, na seguinte, o número de interações realizadas na busca aleatória (*BA*), a terceira mostra o número de indivíduos em cada geração, *TM* é a taxa de mutação, *bCB* é o número de bits contidos no cordão binário de cada indivíduo e na última coluna, *bM* corresponde ao número de bits do cordão binário que são mudados durante o processo de mutação.

	gerações	inter. (BA)	indivíd.	TM (%)	bCB	bM
(311)	8000	18000	30	50	132	24
(211)	10000	20000	30	50	198	36
(533)	18000	28000	30	50	264	48
(322)	20000	30000	30	50	330	60
(755)	25000	35000	30	50	396	72
(433)	28000	45000	30	50	462	84
(977)	35000	45000	30	50	528	96

Como nos cálculos feitos usando a busca aleatória considerando variações

nos registros, o resultados da relaxação da primeira camada para as superfícies de *Ag* e *Pt*, com mais de 3 linhas de átomos no terraço, obtidos pelo *GA*, também se desviaram dos cálculos, usando pseudo-potenciais, previsto na literatura. Apesar dos átomos nessas camadas se moverem na direção esperada durante a relaxação, o deslocamento que os átomos da segunda camada *TC1* sofre em direção ao volume é muito maior que a percorrida pelos átomos da *SC*, para as superfícies com mais de 3 linhas de átomos no terraço. Isso acarreta em uma expansão da distância entre essas duas camadas. Os valores das relaxações, obtidas via *GA*, e as figuras mostrando a direção de movimentação de cada átomo da superfície relaxada e a distância em *angstrom* que cada átomo se deslocou da condição de *bulk terminated* também podem ser vistas no apêndice *A.3*.

De acordo com esses resultados obtidos pelo *GA*, a discordância entre os valores da distância entre os dois primeiros planos obtidos nos nossos cálculos e os existentes na literatura não é um problema de mínimo local. Portanto, acreditamos que a discordância dos resultados realmente esteja ligada a uma limitação da *ECT*, devido a exclusão dos termos responsáveis pela dependência angular, como foi dito nos parágrafos anteriores.

Para observar se não há nenhuma incoerência nos resultados das relaxações, foi feita uma análise do comprimento de ligação entre os átomos presentes na região do degrau, ou seja, os átomos *SC*, os átomos *TC1*, os *CC*, e o primeiros vizinhos de *bulk BNN*. Os valores obtidos via *ECT* estão em boa concordância com as tendências encontradas na literatura [14], para a variação no comprimento das ligações *SC-BNN*, *SC-CC* e *SC-TC1*. As porcentagens da mudança no comprimento de ligação dos átomos na região do degrau, para as superfícies de prata e platina, podem ser observados na figura 4.8 e 4.9. Apesar da discordância para os resultados obtidos para as relaxações, há uma boa concordância para a variação no comprimento de ligação dos átomos próximos ao degrau, usando *ECT*, com os resultados experimentais obtidos na literatura.

As tabelas 4.4 e 4.5 mostram respectivamente as energias das configurações iniciais e das configurações alcançadas pelo *GA* e pelo método de busca aleatória. É interessante observarmos os resultados obtidos usando os dois métodos para compará-los quanto ao tempo computacional gasto e a

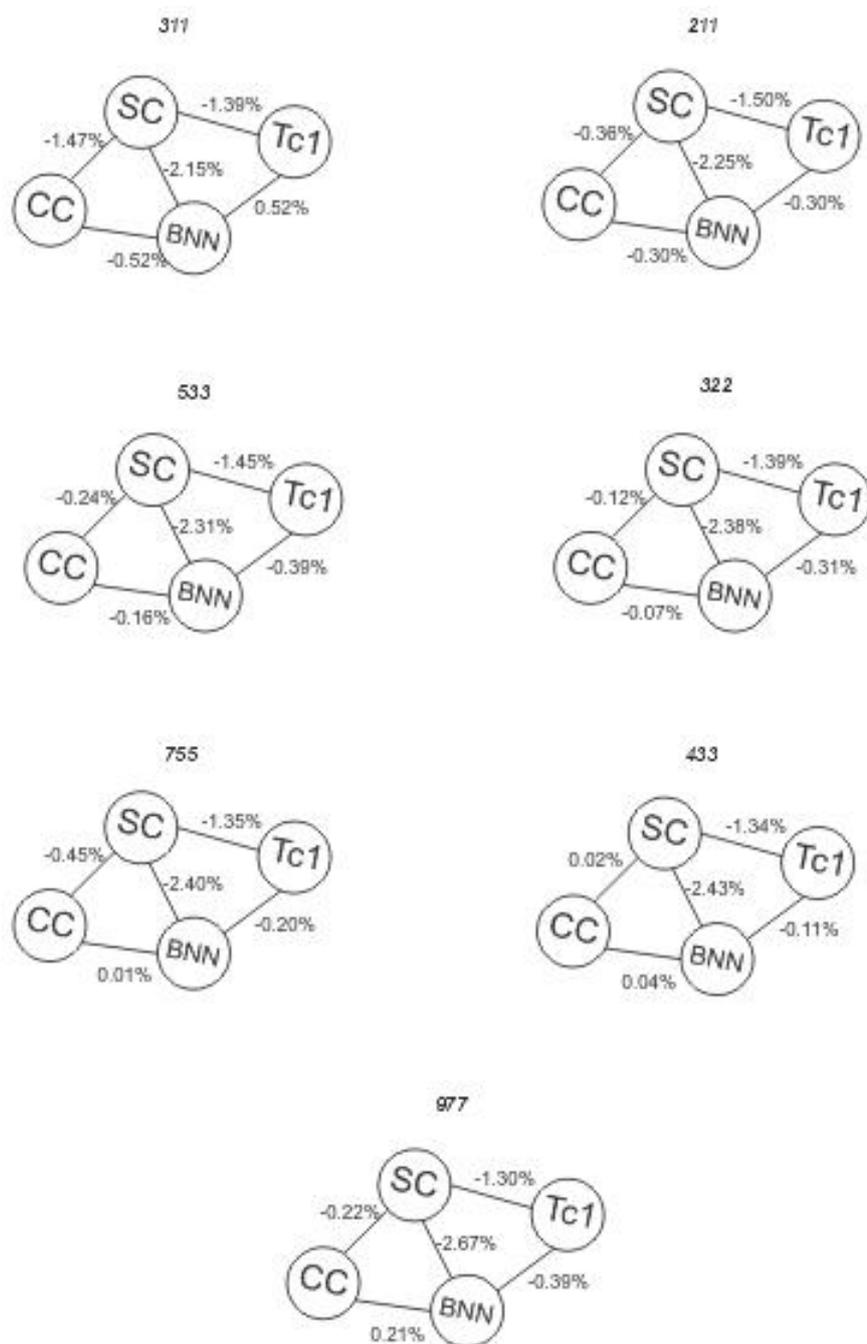


Figura 4.6: A figura acima mostra a variação no comprimento de ligação entre os átomos nas proximidades do degrau das superfícies vicinais da família de *step A*, $(p+1, p-1, p-1)$, para a prata. A porcentagem negativa indica contração deste comprimento, enquanto que a positiva indica expansão.

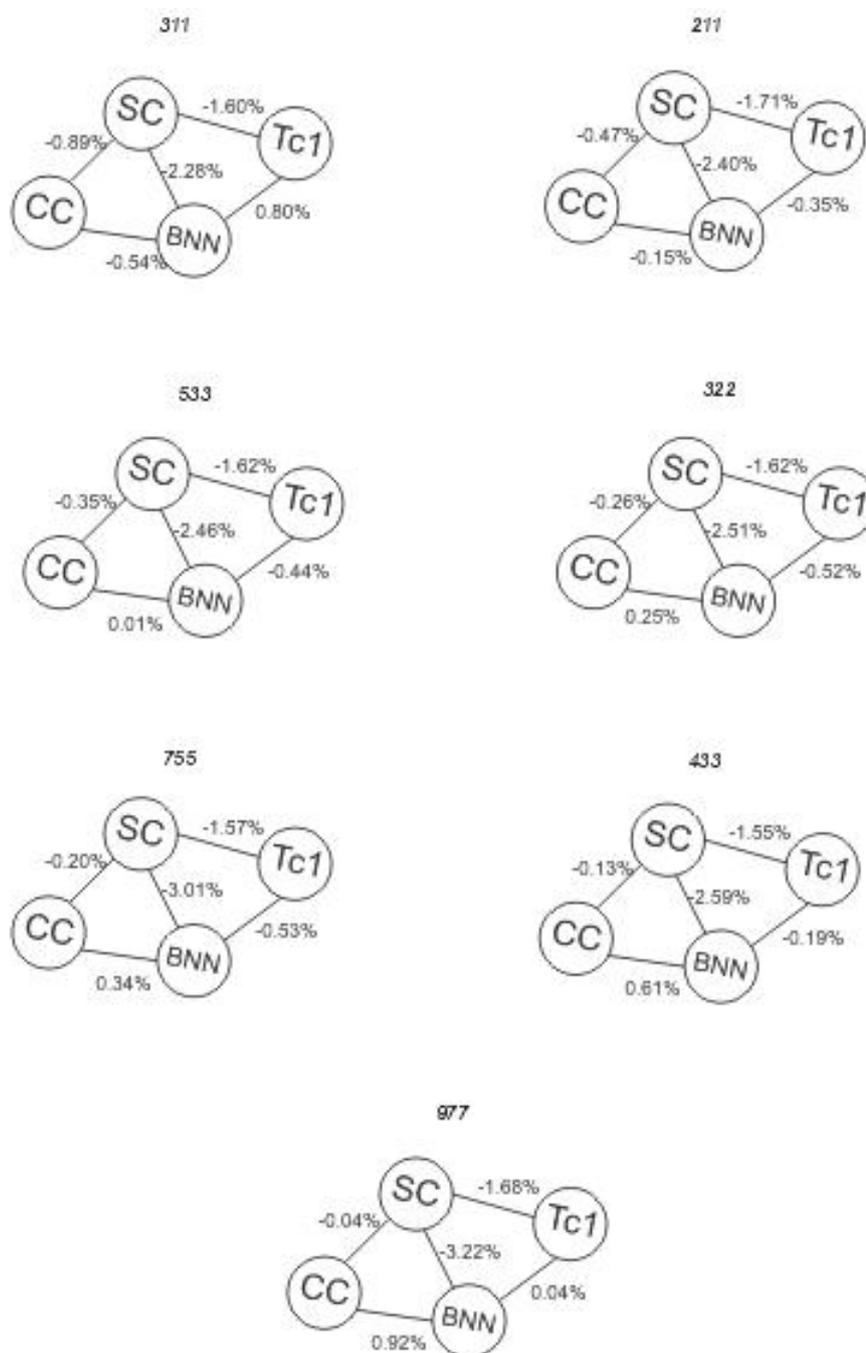


Figura 4.7: A figura acima mostra a variação no comprimento de ligação entre os átomos nas proximidades do degrau das superfícies vicinais da família de *step A*, $(p+1, p-1, p-1)$, para a platina. A porcentagem negativa indica contração deste comprimento, enquanto que a positiva indica expansão.

Tabela 4.4: Energias das superfícies vicinais de *Ag*, usando BA e o GA

<i>Ag</i>	Bulk terminated	Usando BA	Usando GA
Superfície	E (eV)	E_f^g (eV)	E_f^{GA} (eV)
(311)	1.43	1.4	1.4
(211)	2.0	1.95	1.95
(533)	2.56	2.49	2.49
(322)	3.13	3.04	3.04
(755)	3.69	3.6	3.59
(433)	4.26	4.15	4.15
(977)	4.82	4.7	4.7

configuração de menor energia encontrada neste tempo.

O tempo computacional gasto é um fator muito importante, pois ele decide a viabilidade de realização dos cálculos. Para alguns sistemas, incluindo esses que estamos estudando, este é um fator decisivo na escolha dos métodos usados devido a limitação e disponibilidade de máquinas de alta performance, além do curto prazo para realização dos cálculos.

Tabela 4.5: Energias das superfícies vicinais de *Pt*, usando BA e o GA

<i>Pt</i>	Bulk terminated	Usando BA	Usando GA
Superfície	E (eV)	E_f^g (eV)	E_f^{GA} (eV)
(311)	2.04	1.95	1.95
(211)	2.78	2.65	2.65
(533)	3.52	3.35	3.35
(322)	4.27	4.06	4.06
(755)	5.01	4.77	4.77
(433)	5.76	5.48	5.48
(977)	6.5	6.2	6.19

Para termos uma noção do esforço computacional usando a *ECT*, foi feita uma análise desse nos cálculos realizados durante as relaxações. Analisamos o tempo médio gasto em cada interação nos cálculos de *ECT* para as superfícies vicinais de 2 a 6 átomos no terraço usando a busca aleatória e o *GA*, e

observamos que o tempo gasto para testar cada estrutura é o mesmo nos dois casos. No entanto, apesar dos resultados obtidos para as relaxações serem praticamente os mesmos, o tempo gasto para alcançar a configuração de menor energia é menor quando usamos o *GA*. Isso ocorre porque há uma chance maior de se encontrar a configuração de menor energia no início do processo. Como na busca aleatória, partimos da condição de *bulk terminated*, fazendo várias interações antes da solução ser encontrada.

4.3 Crescimento de nano-estruturas sobre superfícies vicinais

O crescimento de nanofios de elementos magnéticos, como o ferro, ao longo dos degraus das superfícies vicinais, é de grande interesse tecnológico. A viabilidade desse tipo de crescimento já foi demonstrada experimentalmente em superfícies vicinais de platina da família *step B*, que possuem terraço na direção (111) e o degrau na (-111) [31–33], em condições específicas. Nosso objetivo é verificar se também há possibilidade de se formar nanofios de ferro ao longo dos degraus das superfícies de platina e prata da família *step A*; essas superfícies também possuem o terraço na direção (111) , mas o degrau está direcionado na (100) . O ferro foi escolhido devido às suas propriedades magnéticas, pois a intenção é, se houver a formação desses nanofios, estudar magnetismo em sistemas unidimensionais.

No entanto, primeiramente estudaremos como o ferro se comporta com relação à difusão nas faces de baixo índice de *Miller*, (111) e (100) , que são as faces do terraço e do degrau respectivamente. Só depois investigaremos as características do crescimento do *Fe* sobre essas superfícies vicinais.

O método *BFS* será usado para calcular a energia das configuração; nas simulações usaremos o *Buenos Aires Nearest Neighbors (BANN)* [34] e o Monte Carlo (*MC*) [7]. Nessas simulações, as posições dos átomos são trocadas de lugar umas com as outras, buscando as configurações mais energeticamente favoráveis.

O *BANN* faz somente interações entre primeiros vizinhos, de forma que um átomo somente troca de lugar com seus primeiros vizinhos. Enquanto

isso, no *MC*, um átomo troca de sítio com qualquer outro átomo do *slab*. Em ambos os métodos, a probabilidade dessa troca acontecer depende da energia da nova configuração. Se a configuração atual possuir uma energia menor que a que a antiga, a troca acontece em ambos os métodos; se isso não ocorrer, no *MC* não haverá mudanças, mas no *BANN* a probabilidade de troca será função da temperatura.

A seguir apresentaremos os resultados pra a deposição do ferro nas faces (111) e (100) da *Ag* e *Pt*.

4.3.1 Deposição de *Fe* nas superfícies *Ag(100)*, *Pt(100)*, *Ag(111)* e *Pt(111)*

Nesta subseção, vamos analisar como é o processo de deposição de ferro sobre as superfícies *Ag(100)*, *Pt(100)*, *Ag(111)* e *Pt(111)* usando o método *BFS*. Para tentarmos entender o processo de deposição, começaremos a simular à baixa cobertura com 1 átomo, aumentando gradativamente até coberturas de 3 mono-camadas. Nesse processo, as interações entre os átomos a uma determinada temperatura serão realizadas pelos métodos Monte Carlo e *BANN*. O ideal seria estudarmos essa deposição nas superfícies relaxadas, mas devido à discordância encontrada nos cálculos de relaxação, feitas usando a *ECT*, a análise da formação de nanofios de ferro ao longo dos degraus será realizada sobre as superfícies vicinais de prata e platina não relaxadas (*bulk terminated*).

Fe sobre *Ag(100)* e *Pt(100)*

Começaremos analisando as configurações da prata. Ao depositarmos uma quantidade de *Fe* inferior a 3 mono-camadas, observamos que as configurações de menor energia, obtidas usando *BANN* e *MC* correspondem às configurações do ferro completamente difundida logo abaixo da superfície da *Ag(100)*, formando um precipitado de ferro. Isso pode ser observado nas figuras 4.8 e 4.9.

Como no *BFS* a energia total é dividida em um termo puramente geométrico e um puramente químico, podemos fazer uma análise qualitativa do processo de difusão dos átomos de *Fe* com base nestas duas contribuições.

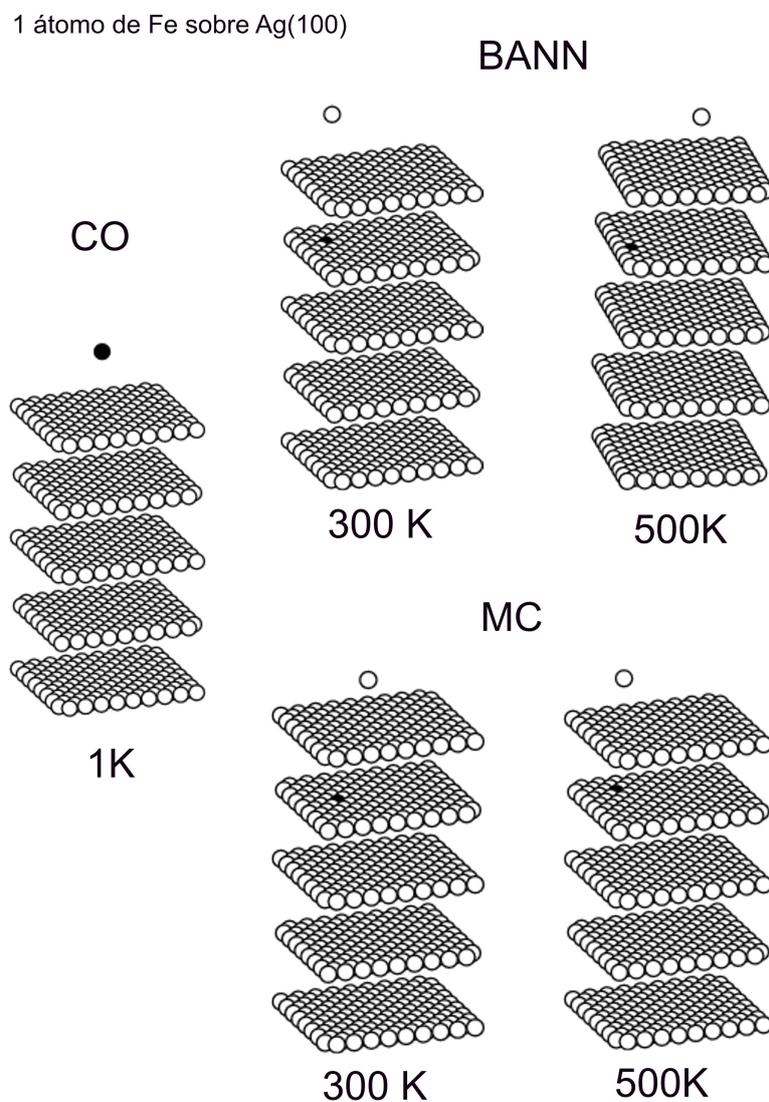


Figura 4.8: Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 1 átomo de ferro (bolinhas escuras) sobre $Ag(100)$, a $300 K$ e $500 K$. As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, usando Monte Carlo (*MC*). A configuração original (*CO*) também foi mostrada para efeito de comparação.

1 mono-camada de Fe sobre Ag(100)

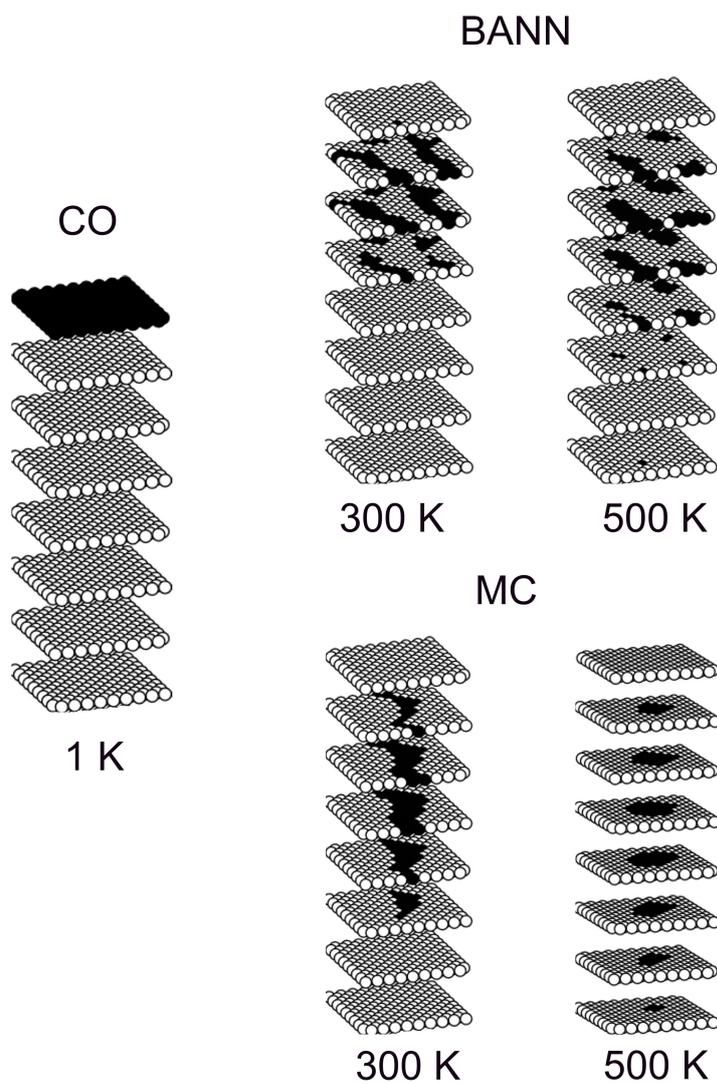


Figura 4.9: Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 1 mono-camada de ferro (bolinhas escuras) sobre $Ag(100)$, a 300 K e 500 K . As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, usando Monte Carlo (*MC*). A configuração original (*CO*) também foi mostrada para efeito de comparação.

Com base na energia química, que está relacionado com a diferença de espécie atômica entre os átomos, pode-se observar que a difusão de Fe é desfavorecida. Porém, a energia de *strain*, ligada à estrutura geométrica desse sistema, diminui de forma a compensar esse aumento da energia química, e assim diminuindo a energia total. Experimentalmente, é observado a difusão de átomos de ferro no interior da amostra de $Ag(100)$. Esses resultados foram obtidos crescendo Fe nessa amostra. Após realizar a limpeza dessa, observou-se por efeito *Mössbauer* a existência de ferro metálico no interior dessa amostra [35].

Com cobertura igual ou maior a 3 mono-camadas, a configuração mais estável possui as três camadas de ferro juntas entre a superfície, formada por uma camada de prata, e o volume. Na configuração encontrada via *BANN*, todos os átomos de ferro possuem uma configuração praticamente igual à original, apresentando uma pequena difusão de Fe . Essa configuração, mostrada pela figura 4.10, é prevista experimentalmente através do crescimento epitaxial de ferro na $Ag(100)$ [36].

As configurações encontradas pelo *BANN* e pelo *MC* são diferentes, como podemos observar, mas isso não quer dizer que a física é diferente. Essas diferenças aconteceram porque o *BANN* talvez simule condições que estejam mais próximas da realidade, uma vez que a troca de sítios entre os átomos se restringe a primeiros vizinhos. O fato de o *MC* escolher dois átomos quaisquer do sólido para trocarem de posições não é nada realista, pois esses átomos podem estar muito distantes um do outro.

Na $Pt(100)$, as configurações encontradas pelo *BANN* e pelo *MC*, com as mesmas coberturas usadas na $Pt(100)$, indicam a difusão do ferro. Essas configurações podem ser observadas nas figuras 4.12, 4.13 e 4.14. O processo de análise foi o mesmo usado na $Ag(100)$. Nos resultados obtidos por esses dois métodos, houve difusão do ferro para todas as coberturas de ferro usadas para a $Pt(100)$.

Com coberturas maiores ou iguais 2 mono-camadas, começamos a perceber a formação de uma liga metálica do tipo $L1_2$, logo abaixo da superfície em direção ao volume. Em cristais *fcc*, essa liga possui os átomos do sólido, em maior concentração, nas faces do cubo da célula unitária, enquanto os átomos depositados ficam nas quinas. Essa liga pode ser melhor compreen-

3 mono-camadas de Fe sobre Ag(100)

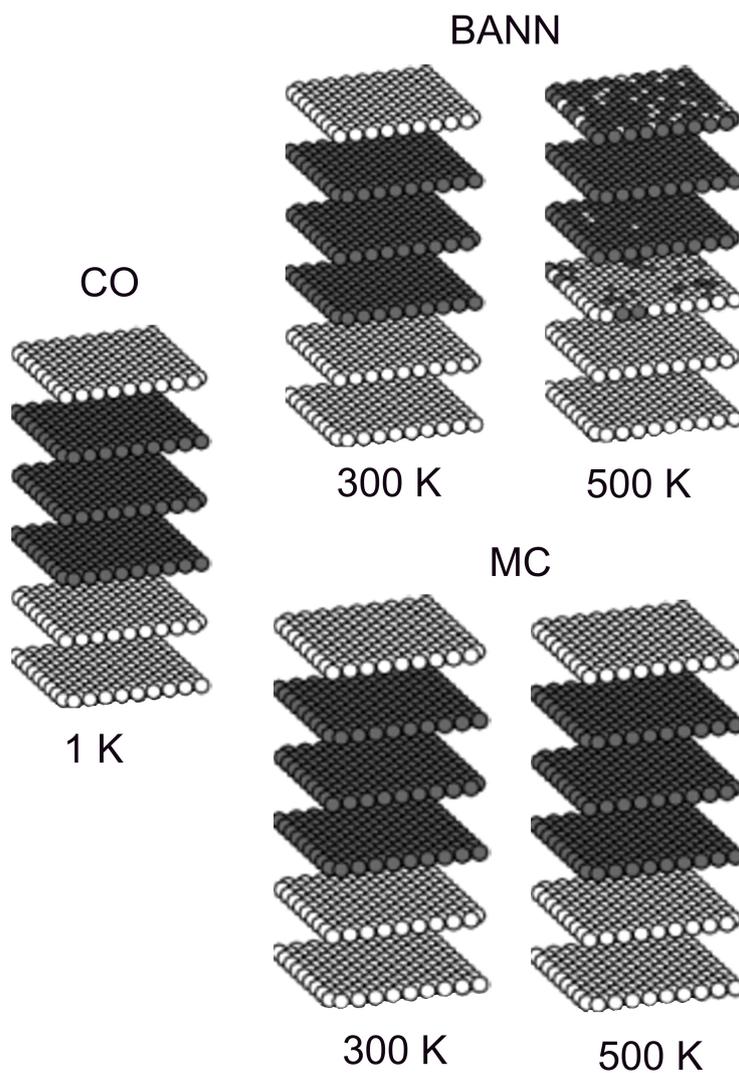


Figura 4.10: Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 3 mono-camadas de ferro (bolinhas escuras) sobre $Ag(100)$, a 300 K e 500 K. As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, usando Monte Carlo (*MC*). A configuração original (*CO*) também foi mostrada para efeito de comparação.

dida observando a figura 4.11. Nas figuras 4.13 e 4.14 podemos visualizar as configurações das ligas L_{12} encontradas pelo *BANN* e pelo *MC*.

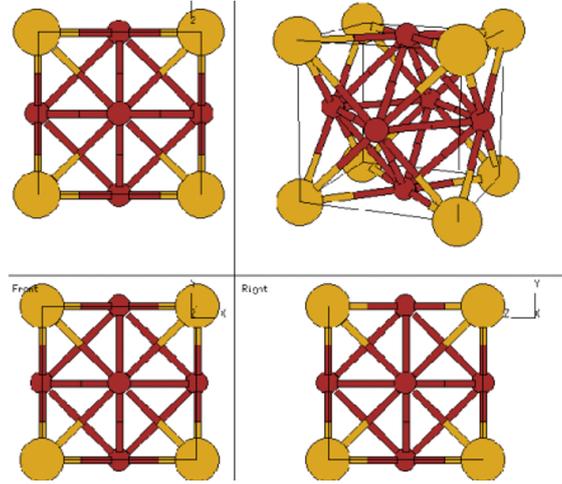


Figura 4.11: A figura mostra a configuração de uma liga L_{12} . Os átomos das faces e das quinas são os átomos de maior e menor concentração no sólido, respectivamente.

Ao contrário do que ocorre na prata, a difusão de ferro e a formação da liga L_{12} na $Pt(100)$, diminui a energia química do sistema. Também pode ser observado que a energia de *strain* diminui; e com ela a energia total em relação à configuração inicial. Portanto, do ponto de vista do método *BFS*, essa liga é uma configuração muito estável para o sistema.

Esse tipo de liga metálica, L_{12} [37], também é encontrada experimentalmente em cristais de $Pt(100)$, com cobertura de Fe superior a 2 monocamadas; o mesmo tipo de liga encontrada nos nossos cálculos usando o *BANN* e *MC* acoplados ao método *BFS*.

Fe na Ag(111) e na Pt(111)

As simulações usando o *BANN* e o *MC* acoplados ao *BFS* indicam a difusão do ferro depositado na $Ag(111)$ para coberturas menores que 3 monocamadas (figuras 4.15 e 4.16). Esses resultados são equivalentes aos obtidos depositando Fe na $Ag(100)$.

Para coberturas iguais ou maiores que 3 mono-camadas (figura 4.17), não há difusão e as três camadas de ferro aparecem juntas acima da superfície de prata. Usando *MC* em altas temperaturas, as camadas de ferro se juntam

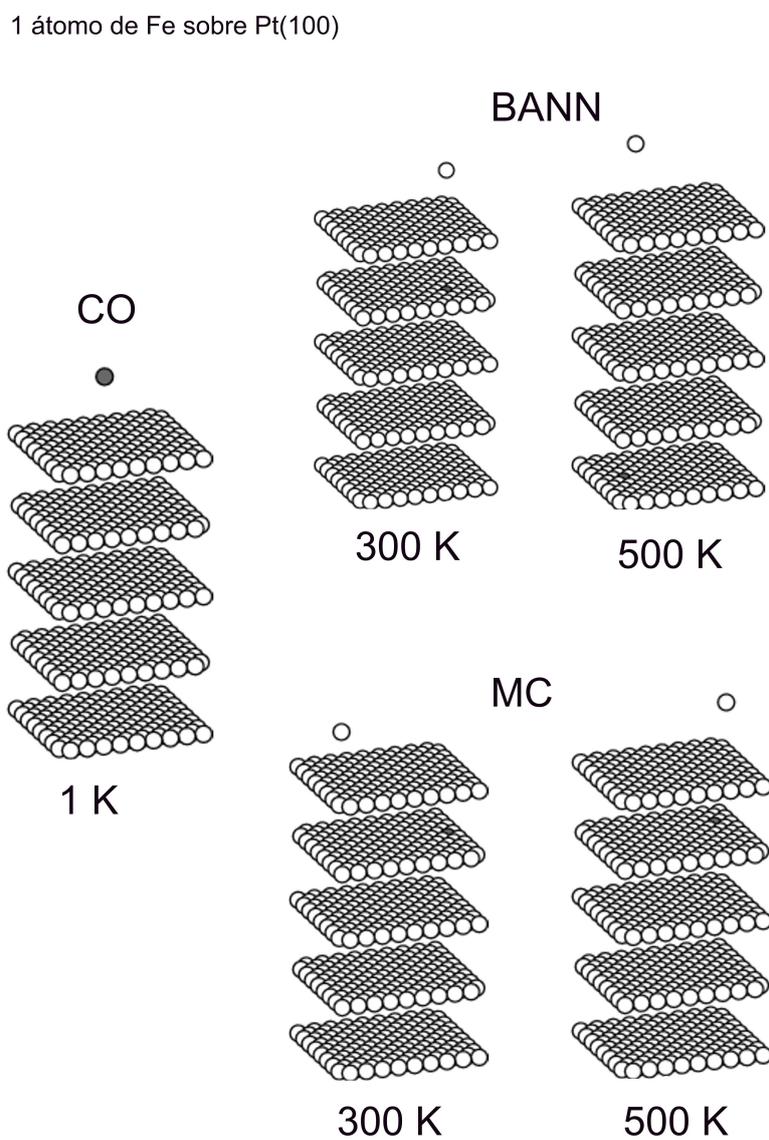


Figura 4.12: Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 1 átomo de ferro (bolinhas escuras) sobre $Pt(100)$, a $300 K$ e $500 K$. As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, *MC*. A configuração original (*CO*), também foi mostrada para efeito de comparação.

2 mono-camadas de Fe sobre Pt(100)

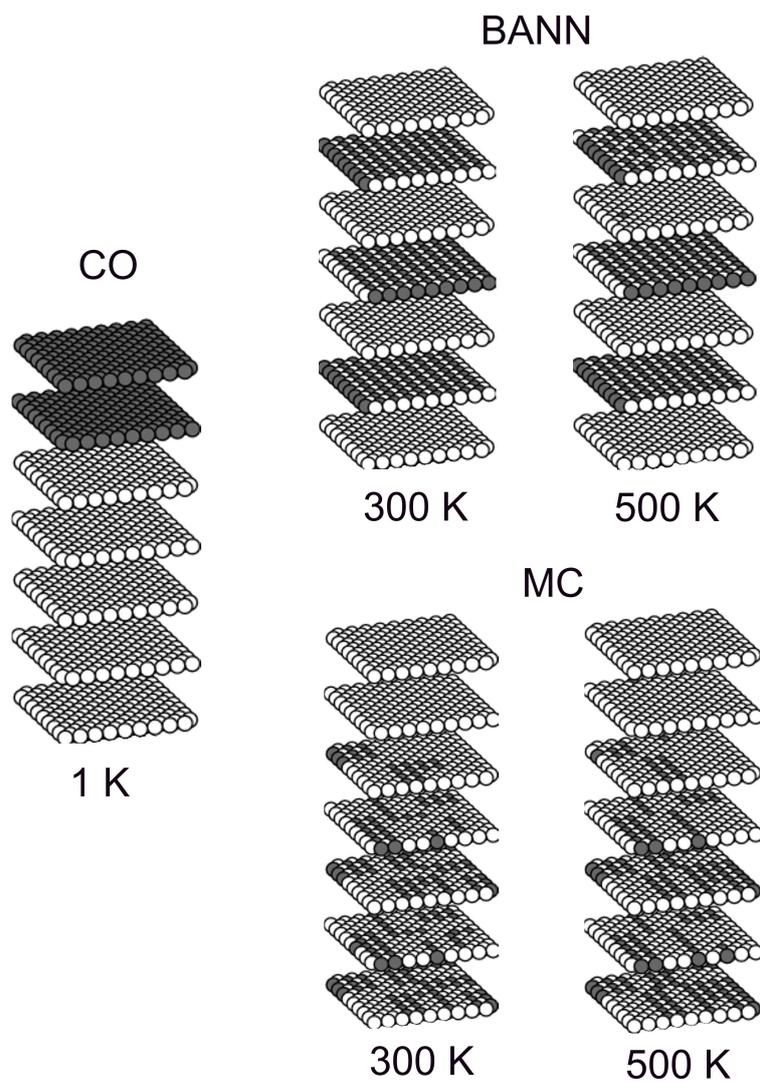


Figura 4.13: Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 2 mono-camadas de ferro (bolinhas escuras) sobre $Pt(100)$, a 300 K e 500 K. As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, *MC*. A configuração original (*CO*), também foi mostrada para efeito de comparação.

3 mono-camadas de Fe sobre Pt(100)

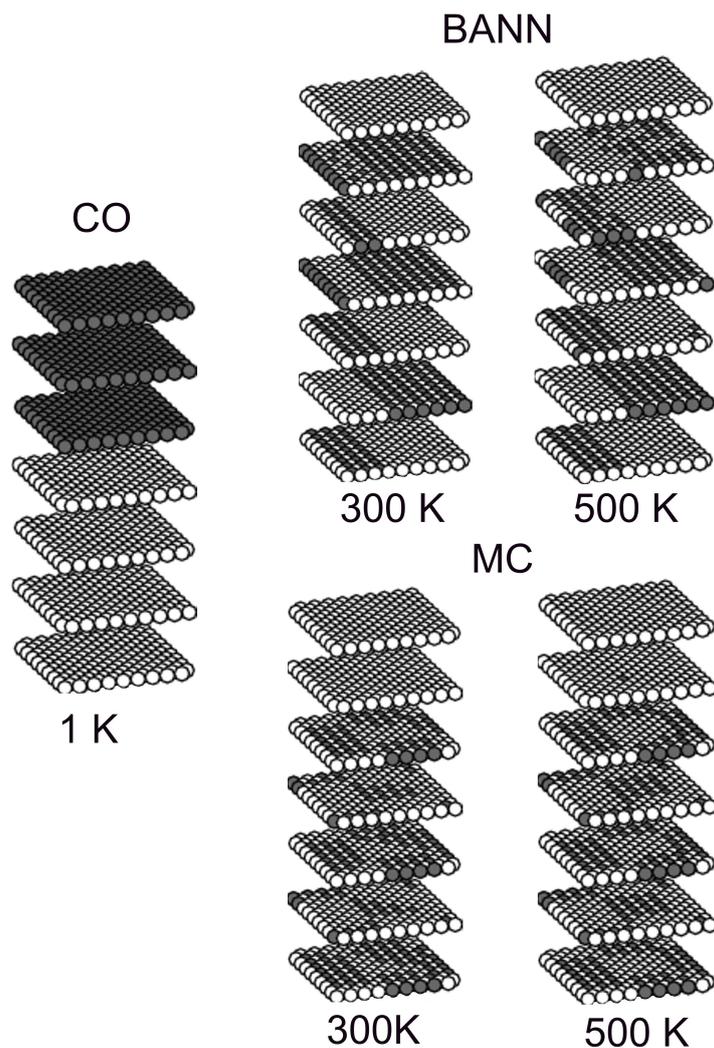


Figura 4.14: Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 3 mono-camadas de ferro (bolinhas escuras) sobre $Pt(100)$, a $300 K$ e $500 K$. As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, *MC*. A configuração original (*CO*), também foi mostrada para efeito de comparação.

1 átomo de Fe sobre Ag(111)

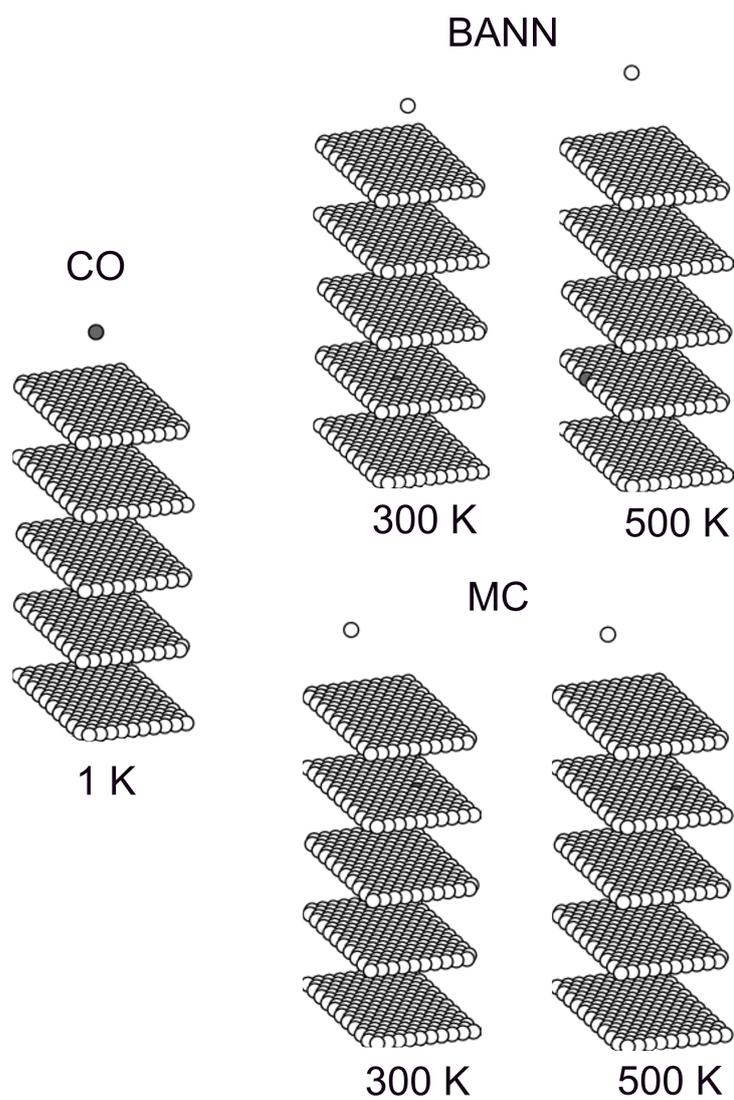


Figura 4.15: Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 1 átomo de ferro (bolinhas escuras) sobre $Ag(111)$, a $300 K$ e $500 K$. As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, usando *MC*. A configuração original (*CO*), também foi mostrada para efeito de comparação.

1 mono-camada de Fe sobre Ag(111)

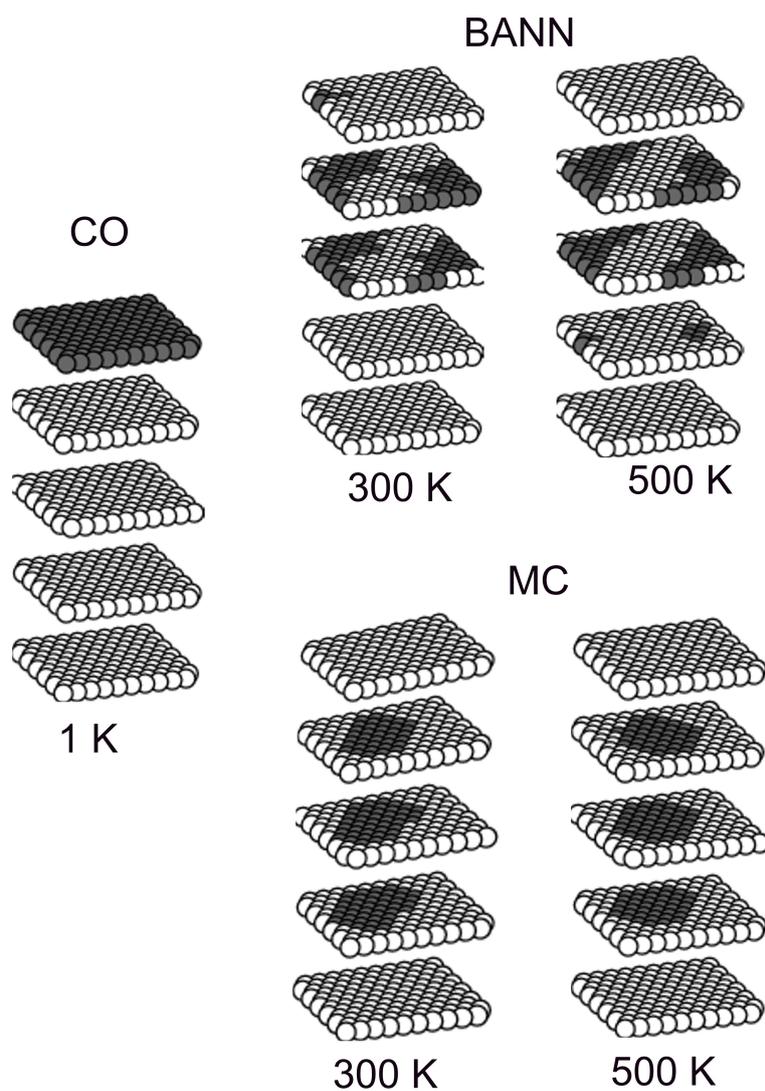


Figura 4.16: Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 1 mono-camada de ferro (bolinhas escuras) sobre $Ag(111)$, a 300 K e 500 K . As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, usando *MC*. A configuração original (*CO*), também foi mostrada para efeito de comparação.

3 mono-camadas de Fe sobre Ag(111)

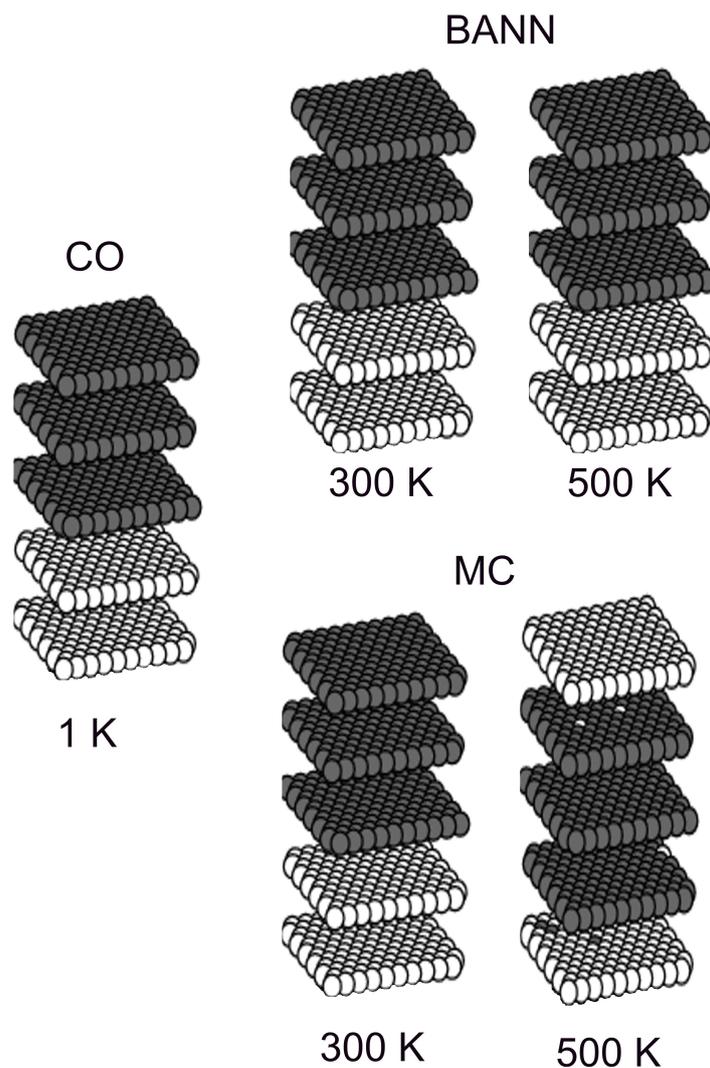


Figura 4.17: Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 3 mono-camadas de ferro (bolinhas escuras) sobre $Ag(111)$, a $300 K$ e $500 K$. As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, usando *MC*. A configuração original (*CO*), também foi mostrada para efeito de comparação.

nas camadas logo abaixo da superfície da $Ag(111)$. As energias, química e de *strain* dessas configurações, possuem a mesma tendência das encontradas na $Ag(100)$. A energia química aumenta com a difusão dos átomos de ferro, mas a diminuição da energia de *strain* compensa esse aumento de forma que a energia total diminui.

Também temos o indício de formação de uma liga metálica do tipo $L1_2$ na $Pt(111)$. Ambos os métodos, *BANN* e *MC*, preveem uma difusão dos átomos de ferro na platina. Para coberturas mais significativas, ou seja, acima de uma mono-camada de ferro, há tendências de formação dessa liga uma camada abaixo da superfície. Isso pode ser observado se juntarmos todas as camadas dos *slabs*, que formam o sólido, nas figuras 4.18, 4.19 e 4.20. Na $Pt(111)$, a análise das energias química e de *strain* é a mesma da $Pt(100)$. Temos uma diminuição das energias químicas e de *strain*, quando os átomos de ferro difundem na platina. Quanto mais o padrão da liga metálica se aproxima do padrão das ligas $L1_2$, menor se torna o valor da energia química. Essas configurações encontradas para coberturas superiores e inferiores à 3 mono-camadas de *Fe* podem ser vistas nas figuras 4.18, 4.19 e 4.20.

4.3.2 Crescimento de nanofios de *Fe* nas vicinais de *Ag* e *Pt*

Nessa subseção apresentaremos os resultados do estudo da formação de nanofios de *Fe* nas superfícies vicinais de *Ag* e *Pt* feitos a partir do método *BFS*. Para entendermos o crescimento de ferro nessas superfícies, foram criados catálogos, uma vez que não há a possibilidade de realizar simulações devido à simetria usada pelo código que realizou os cálculos *BFS*. Para cada superfície vicinal, com p variando de 2 a 8, de prata e platina, foram criados aproximadamente 60 catálogos. Em cada catálogo havia uma configuração diferente e a energia correspondente a ela. Aproximadamente 20 catálogos foram usados na análise de 1 átomo de ferro, 20 na análise de 3 átomos e mais 20 no estudo de 7 átomos. Ao todo foram criados aproximadamente 800 catálogos para estudar a possibilidade de formação de nanofios ao longo dos degraus das superfícies vicinais da família tipo *step A*.

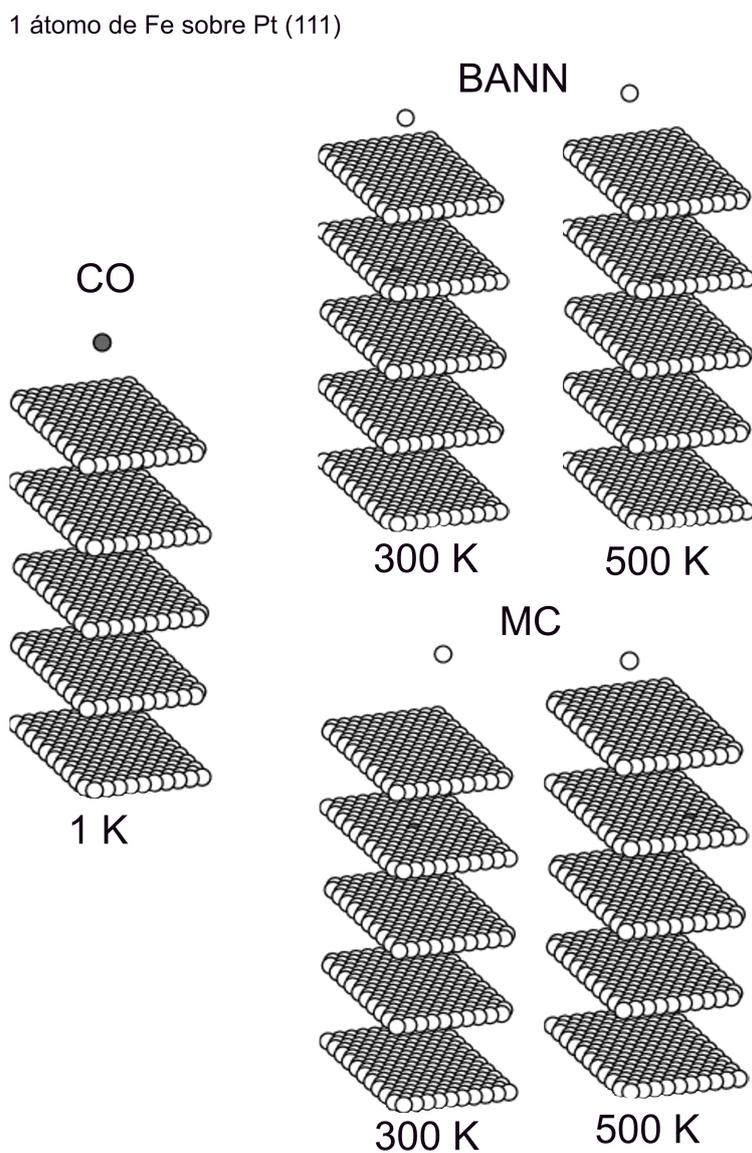


Figura 4.18: Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 1 átomo de ferro (bolinhas escuras) sobre $Pt(111)$, a 300 K e 500 K . As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, usando *MC*. A configuração original (*CO*), também foi mostrada para efeito de comparação.

1 mono-camada de Fe sobre Pt(111)

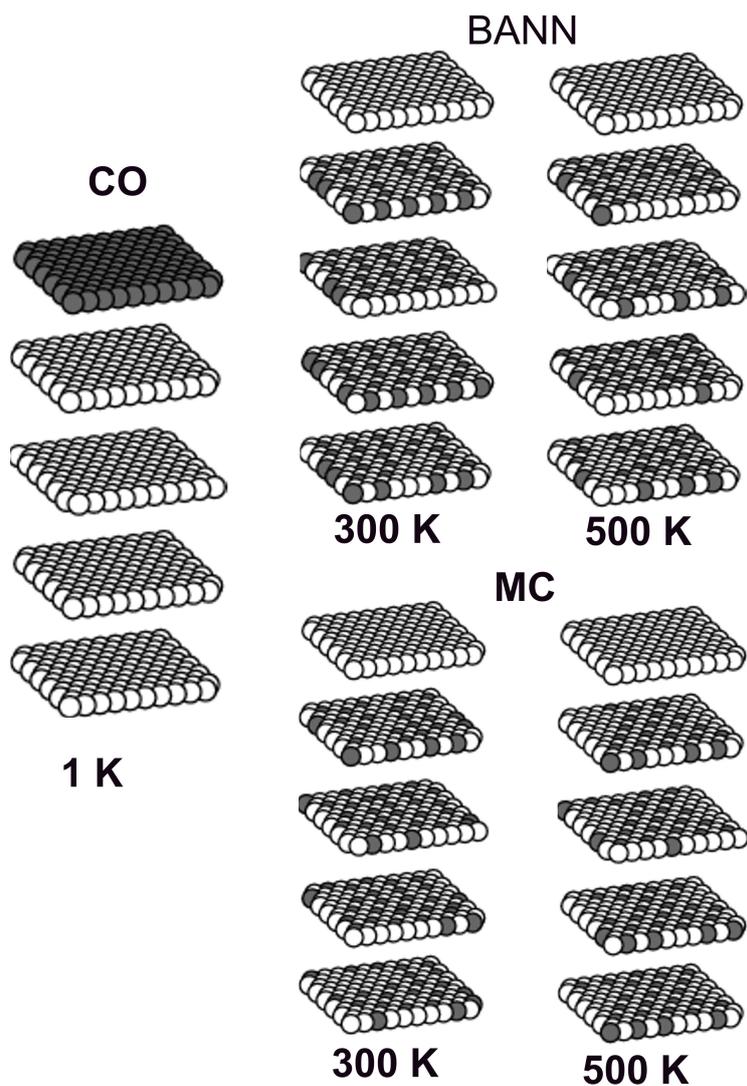


Figura 4.19: Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 1 mono-camada de ferro (bolinhas escuras) sobre $Pt(111)$, a 300 K e 500 K. As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, usando *MC*. A configuração original (*CO*), também foi mostrada para efeito de comparação.

3 mono-camadas de Fe sobre Pt(111)

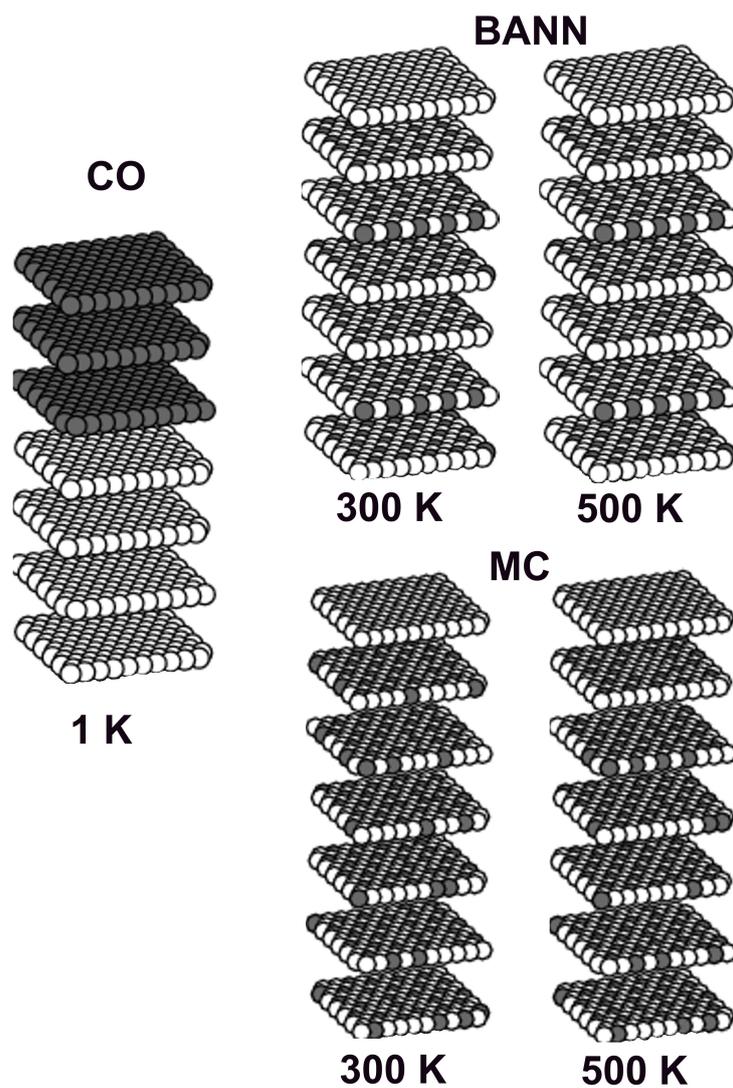


Figura 4.20: Na figura acima, podemos observar as configurações de menor energia para 3 mono-camadas de ferro (bolinhas escuras) sobre $Pt(111)$, a 300 K e 500 K. As configurações mais acima foram encontradas usando o método *BANN*, e as de baixo, usando *MC*. A configuração original (*CO*), também foi mostrada para efeito de comparação.

Serão mostrados somente os resultados da (311) e da (977), por questão de praticidade, pois não há diferença nas demais configurações em relação às da (977), a não ser o tamanho do terraço. Há algumas pequenas diferenças entre algumas configurações da (311) e das demais vicinais devido ao pequeno terraço e à proximidade dos átomos de *Fe* dos dois degraus que o cercam.

Primeiramente, analisamos configurações com 1 átomo e depois aumentamos essa quantidade para 3 e 7 átomos de forma a obtermos uma melhor compreensão do processo de formação dos nanofios.

Nas figuras 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24 são apresentadas as configurações em ordem crescente de energia, da esquerda pra direita, e de número de átomos de *Fe*, de cima pra baixo. Aqui serão expostos somente as configurações de 1, 3 e 7, que já são suficientes pra entendermos o processo de deposição de *Fe* e a possibilidade de formação de nanofios sobre as vicinais de *Ag* e *Pt*.

A vista superior dessas figuras mostram os planos (111) das superfícies. As bolinhas com tons de cinza representam os átomos de prata e de platina, enquanto os vermelhos representam o ferro. Os planos atômicos são representados pelo tamanho das bolinha e pelo tom cor. Quanto mais escuro o tom de cinza e menor a bolinha, menor o valor da sua coordenada z . Isso pode ser observado analisando a vista lateral, que está exposto nas figuras.

Para cada configuração com um número de átomos de ferro em na superfície, as duas primeiras configurações correspondem às configurações de menor energia, em ordem crescente da esquerda para a direita, em relação à vicinal limpa, enquanto as duas últimas estão entre as configurações de maior energia. A fração de energia, ΔE , nesse caso, é a diferença entre a energia da configuração correspondente, mostrada na figura, e a energia da vicinal limpa, (E_o).

As figuras ainda nos mostram que as configurações de menor energia das superfícies (311) e (977) da prata e platina são equivalentes. Porém, nas configurações mais energéticas nota-se uma pequena diferença que ocorre por causa da diferença do tamanho do terraço. A coordenação mais baixa dos átomos de *Fe* no meio do terraço, implicam em configurações mais energéticas. Esse tipo de situação não ocorre nas superfícies (311), pois, o pequeno tamanho do terraço, faz com que os átomos de ferro interajam com os átomos dos dois degraus que os cercam. Essas figuras foram montadas de

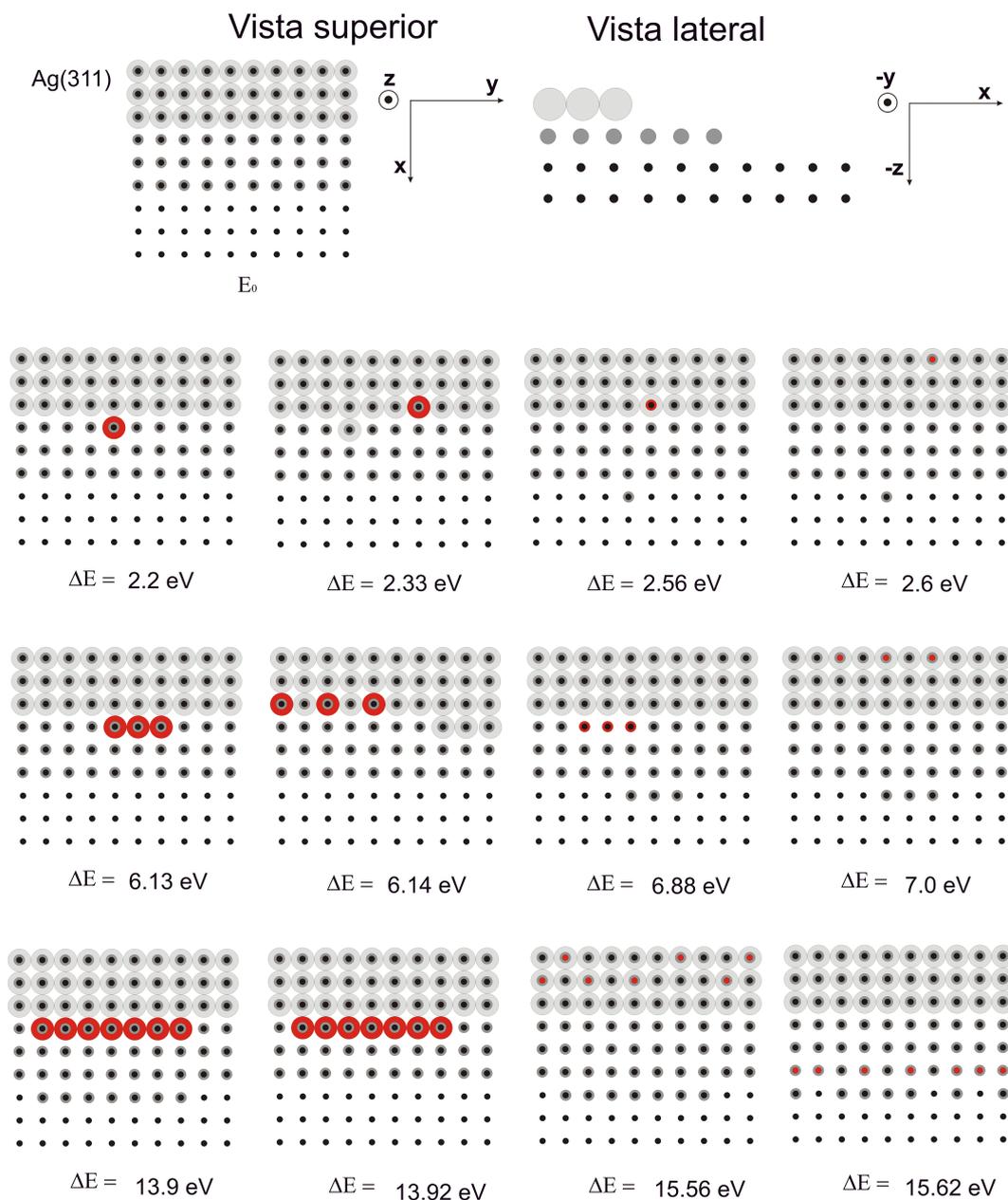


Figura 4.21: Na figura acima temos as configurações com 1,3 e 7 átomos na a superfície vicinal *Ag(311)* na figura. As bolinhas em vermelho representa os átomos de ferro e as cinza, os de prata. As energias de cada configuração são apresentadas em ordem crescente da esquerda para a direita. O ΔE representa a diferença de energia da configuração correspondente em relação à energia da superfície vicinal limpa E_0 .

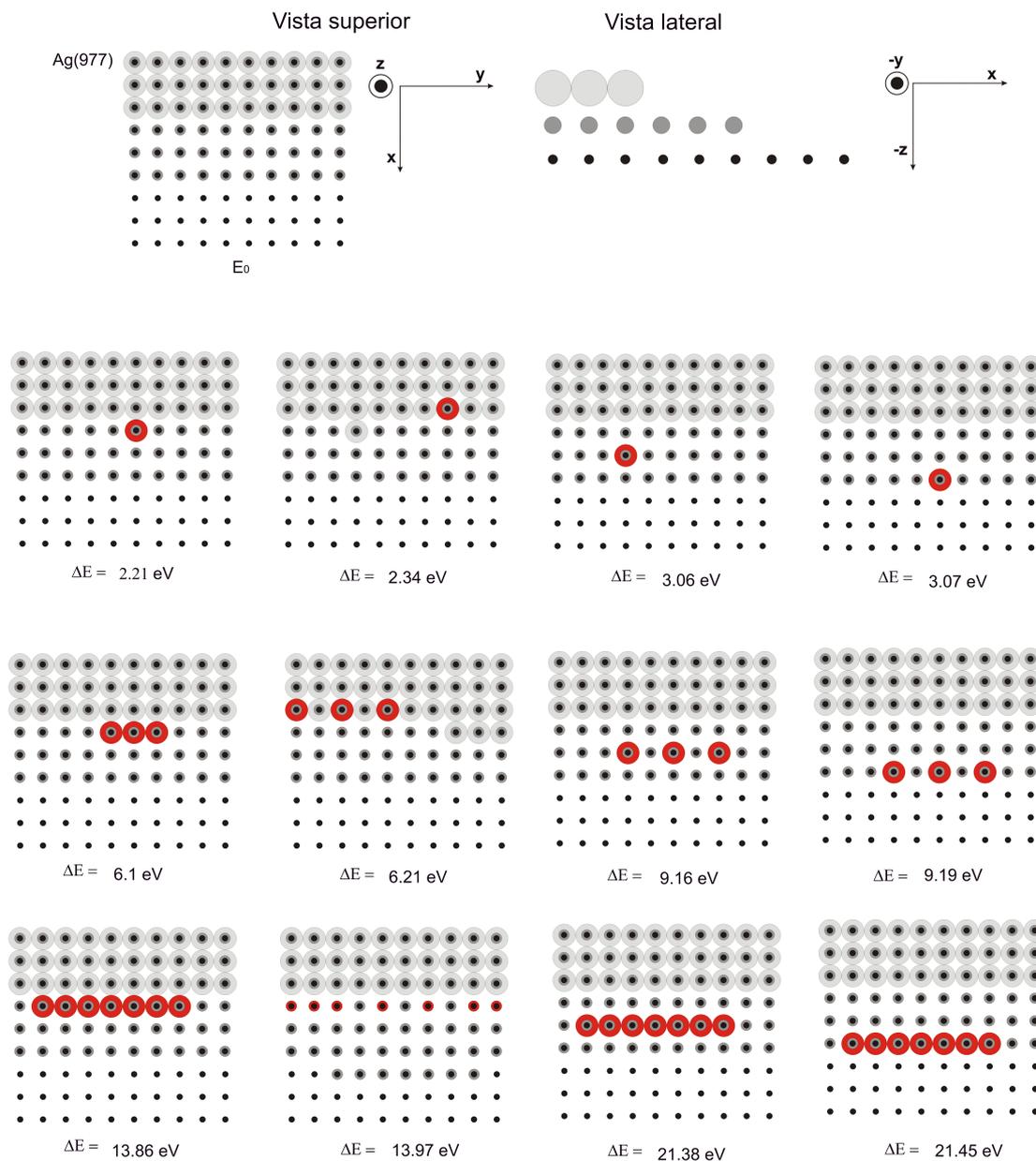


Figura 4.22: Na figura acima temos as configurações com 1,3 e 7 átomos na a superfície vicinal *Ag(977)* na figura. As bolinhas em vermelho representa os átomos de ferro e as cinza, os de prata. As energias de cada configuração são apresentadas em ordem crescente da esquerda para a direita. O ΔE representa a diferença de energia da configuração correspondente em relação à energia da superfície vicinal limpa E_0 .

forma a tentar possibilitar uma melhor visualização das configurações, sem ocupar um espaço excessivo no corpo deste texto.

A formação de nanofios de ferro nas superfícies vicinais *step A* parece ser mais provável ser mais provável na prata, pois como pode ser visto nas figuras apresentadas no início da seção, a configuração com nano-fios de *fe* ao longo dos degraus são as mais estáveis energeticamente; diferentemente da platina, cuja configuração mais estável ocorre quando todos os átomos de ferro estão dispersos no interior do sólido, um longe do outro.

As mesmas configurações são previstas pelo método *BFS* para as superfícies da família *step B* de *Pt*. As configurações de menor energia são as com os átomos de ferro no interior da platina e com os átomos de ferro formando nanofios ao longo dos degraus [38], como acontece nas superfícies de *Pt* da família *step A*.

Apesar das configurações de menor energia acontecerem quando os átomos de ferro difundem na platina, experimentalmente, é possível observar a formação de nanofios de ferro nas superfícies $Pt(p-2, p, p)$, ou *step B* [39]. Como os métodos *BANN* e *MC*, acoplados ao *BFS*, não levam em conta a dinâmica do problema, eles somente trocam os átomos de lugar, comparam as configurações e escolhem a de menor energia, a física do problema pode ser crucialmente afetada, não sendo possível a previsão de processos, como acontece nesse caso.

Portanto, também pode ser possível a observação experimental da formação de nanofios de *Fe* nas superfícies vicinais de platina *step A*, assim como foi observado nas de *step B*.

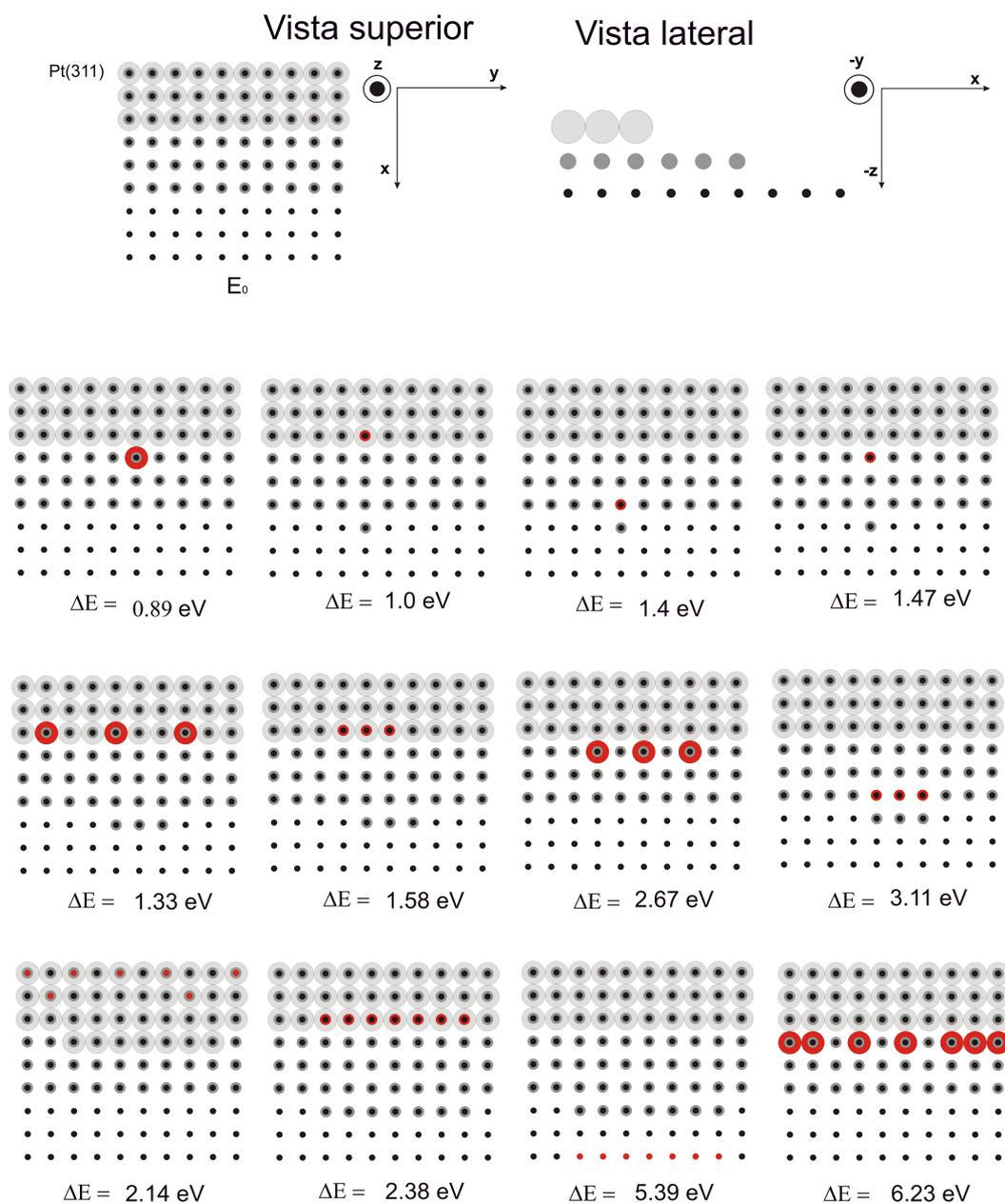


Figura 4.23: Na figura acima temos as configurações com 1,3 e 7 átomos na a superfície vicinal $Pt(311)$ na figura. As bolinhas em vermelho representa os átomos de ferro e as cinza, os de platina. As energias de cada configuração são apresentadas em ordem crescente da esquerda para a direita. O ΔE representa a diferença de energia da configuração correspondente em relação à energia da superfície vicinal limpa E_0 .

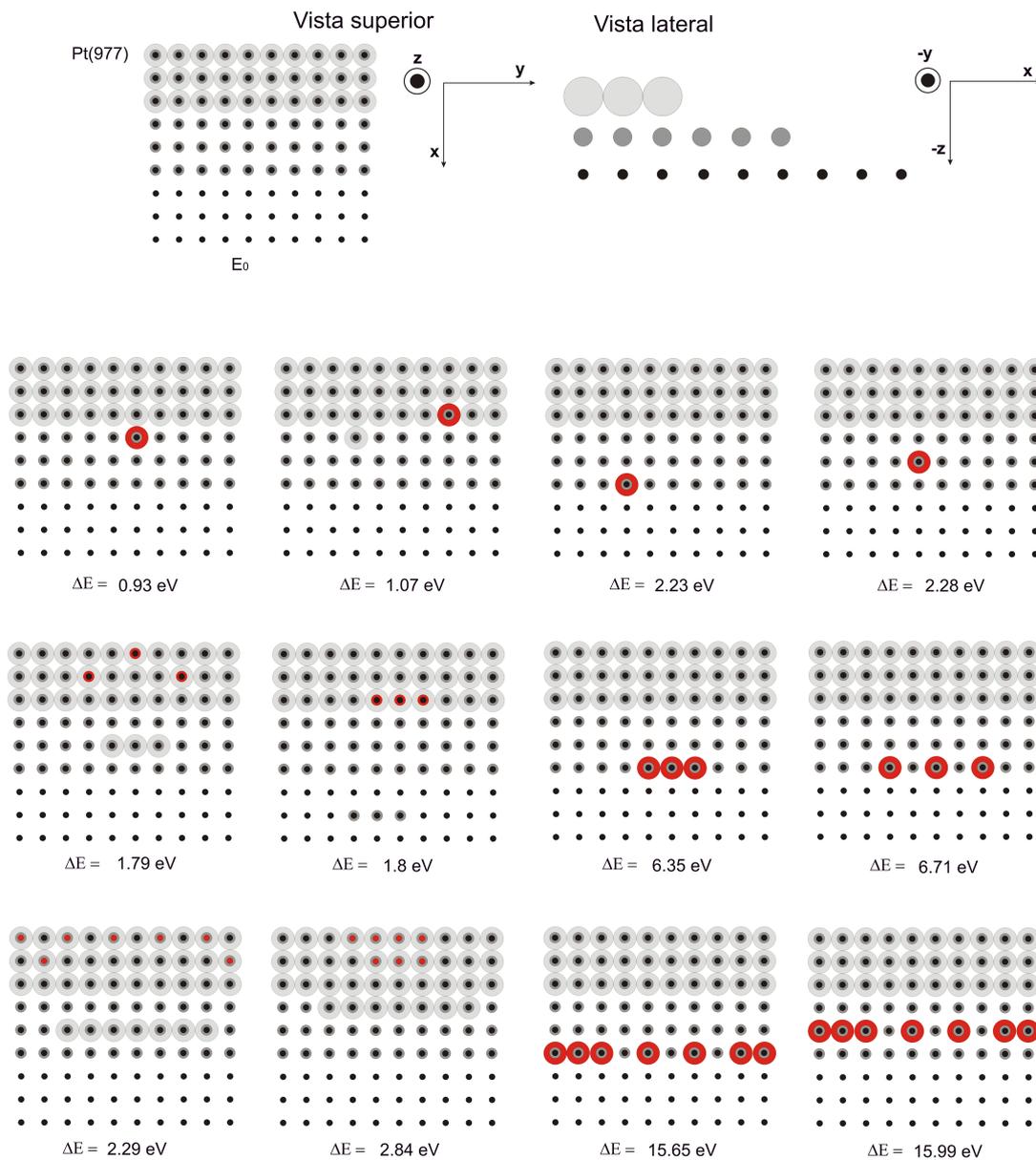


Figura 4.24: Na figura acima temos as configurações com 1,3 e 7 átomos na a superfície vicinal *Pt(977)* na figura. As bolinhas em vermelho representa os átomos de ferro e as cinza, os de platina. As energias de cada configuração são apresentadas em ordem crescente da esquerda para a direita. O ΔE representa a diferença de energia da configuração correspondente em relação à energia da superfície vicinal limpa E_0 .

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho utilizamos a Teoria do Cristal Equivalente no cálculo da energia de formação dos degraus e das relaxações das superfícies vicinais da família $p(111) \times (100)$, e o método *BFS* no estudo do crescimento de nanofios de *Fe* ao longo dos degraus das mesmas.

A energia de formação do degrau para as superfícies vicinais de *Ag* e *Pt* foi calculada usando o método *BFS*. Já era esperado que essa energia fosse a mesma para todas as superfícies da família para cada elemento, devido à limitação do método que leva em conta somente interação entre primeiros e segundos vizinhos. A menor distância entre os degraus ocorre para a superfície (311) e mesmo assim é superior à distância de segundos vizinhos.

As relaxações calculadas pela *ECT* reproduzem a tendência de relaxação dos átomos do terraço, onde todos os átomos se movem na direção do sólido, menos os átomos *CC*, que se movem na direção do vácuo. Os valores das relaxações, quando não levamos em conta o registro nos cálculos, possuem uma boa concordância com a literatura. Entretanto quando consideramos o registro nos cálculos, os átomos da primeira e da segunda camada não relaxam de acordo com o esperado.

Para certificarmos de que as relaxações não possuísem valores absurdos, ainda analisamos o comportamento do comprimento de ligação entre vários átomos perto do degrau, e esses estão em boa concordância com as tendências também encontradas na literatura, como o maior encurtamento entre os comprimentos de ligação *SC-TC1*. Ainda não foi encontrado o motivo dessa

discordância, mas acreditamos que isso pode ter ocorrido devido a limitações do método, como por exemplo, algumas aproximações que desconsideram dependência angular. Como essas superfícies vicinais possuem uma simetria angular, isso pode levar a efeitos como esses nos cálculos de relaxação. Essas discordâncias e a dificuldade de montagem dos sistemas, nos levaram a estudar a formação de nanoestruturas nas superfícies em *bulk terminated*.

Na superfície $Ag(100)$ com cobertura inferior a 3 *mono-camadas*, houve difusão de Fe . Acima de 3 *mono-camadas*, ocorreu crescimento epitaxial de ferro nessa superfície. Na face (111), o ferro forma um precipitado na superfície crescendo camada por camada acima de 2 *mono-camadas*. No caso da platina, há indícios da formação de uma liga metálica L_{12} nas faces (100) e (111).

Observando os resultados obtidos para as superfícies compostas pelos dois elementos químicos, percebe-se que há uma maior tendência de difusão do ferro na platina que na prata nas superfícies de baixos índices de *Miller*, (100) e (111). O mesmo acontece quando partimos para a análise de formação de nanofios nas vicinais.

É interessante notarmos a influência do tamanho do terraço na estabilidade dos nano-fios Fe . Na $Ag(977)$, que é a superfície com maior comprimento de terraço, a configuração mais estável é a com os nano-fios crescidos ao longo do degrau, diferentemente da $Ag(311)$. Isso está relacionado com a interação entre os átomos de Fe e os dois degraus consecutivos que o cercam. Apesar do método *BFS* não ser capaz de calcular a energia devido a interação entre degraus consecutivos, ele calcula a energia correspondente à interação, isoladamente, de cada degrau com os átomos de ferro. É essa interação, que por acaso é bem mais fraca em superfícies com terraço do tamanho da $Ag(977)$, que acarreta no aumento da energia.

Pelos métodos de *Monte Carlo*, *BANN* e *BFS*, aparentemente, parece ser mais provável a formação de nanofios de ferro sobre as superfícies de Ag que de Pt . As configurações mais estáveis na prata são formando fios ao longo dos degraus. Enquanto para a platina, são com todos os átomos de ferro dispersos um longe do outro dentro do sólido. No entanto, experimentalmente há evidências de formação de nano-fios sobre essas superfícies de platina.

Uma das explicações possíveis está ligada ao fato de não considerarmos a

dinâmica do processo nos nossos cálculos. Basicamente, não levamos em consideração o processo que os átomos passam para mudar de uma configuração para outra; apenas comparamos a energia das configurações. Se a energia da configuração atual diminuir em relação à antiga, essa será a configuração escolhida. No entanto, pode haver barreiras de potenciais que impeçam os átomos de mudar de um sítio para o outro dentro do sólido. Dessa forma, a dinâmica do processo não aceita as mudanças e a configuração escolhida não será, necessariamente, a de menor energia.

É provável que essa difusão na *Pt* ocorra pelo canto do degrau (*CC*), pois é a única configuração energeticamente favorável, que leva em conta somente a interação entre primeiros vizinhos. Ou seja, após a formação dos nanofios ao longo do degrau, é bastante provável que os átomos de ferro difundam na platina pelo *corner chain*, (*CC*).

Apêndice A

Cálculos e análises das relaxações das superfícies vicinais de *Ag* e *Pt*

A.1 Relaxações desconsiderando variações no registro

Nas tabelas *A.1* e *A.2* desta seção apresentamos os valores das relaxações em porcentagem da distância entre planos de volume, para a prata e para a platina obtidos desconsiderando variações no registro dos átomos.

Tabela A.1: Tabela de relaxações (em %), desconsiderando o registro, para toda a família $p(111)x(100)$ da prata

Superfície (p)	311 (2)	211 (3)	533 (4)	322 (5)	755 (6)	433 (7)	977 (8)
d_{12}	-5.71	-5.1	-4.9	-5.21	-5.6	-6.31	-6.9
d_{23}	-0.51	-4.61	-3.11	-2.61	-2.2	-2.6	-2.71
d_{34}	-2.61	1.0	-4.1	-2.5	-1.81	-1.51	-1.3
d_{45}	3.5	-3.7	1	-4.01	-2.4	-1.31	-0.91
d_{56}	-0.61	-1.91	-3.61	0.69	-4.41	-2.2	-1.2
d_{67}	0.2	6.39	-2.91	-3.71	0.3	-4.71	-2.3
d_{78}	-	-0.6	-0.7	-2.5	-4	-0.1	-5.4
d_{89}	-	-0.81	8.09	-2.41	-2.01	-4.61	-0.51
d_{910}	-	0.6	-0.6	0.09	-1.8	-2.2	-5.2
d_{1011}	-	-	-0.5	9.79	-2.41	-1.41	-2.21
d_{1112}		-	-0.51	-0.71	0.5	-1.4	-1.1
d_{1213}		-	0.4	-0.31	11.49	-2.31	-0.91
d_{1314}		-	-	-0.51	-0.8	0.1	-1.3
d_{1415}			-	-0.21	-0.2	12.79	-2.61
d_{1516}			-	0.19	-0.31	-1	1.1
d_{1617}			-	-	-0.5	-0.3	14.69
d_{1718}				-	-	-0.11	-1.1
d_{1819}				-	-	-0.2	-0.21
d_{1920}				-	-	-0.51	-0.2
d_{2021}					-	-	-0.1
d_{2122}						-	-0.21
d_{2223}						-	-0.5
d_{2324}						-	-

Tabela A.2: Tabela de relaxações (em %) da *Pt*, desconsiderando o registro

Superfície (p)	311 (2)	211 (3)	533 (4)	322 (5)	755 (6)	433 (7)	977 (8)
d_{12}	-6.61	-6.4	-6.4	-6.91	-7.5	-8.21	-8.9
d_{23}	-0.01	-4.61	-2.91	-2.31	-2.11	-2.2	-2.41
d_{34}	-2.71	1.59	-4.3	-2.31	-1.6	-1.21	-1.2
d_{45}	3.7	-4.1	1.5	-4.41	-2.1	-1.31	-0.91
d_{56}	-0.71	-1.51	-4.01	1.1	-5.0	-2.3	-1.2
d_{67}	0.3	6.29	-2.6	-4.21	0.7	-5.51	-2.4
d_{78}	-	-0.71	-0.3	-2.21	-4.4	-0.29	-6.2
d_{89}	-	-0.81	7.79	-2.01	-1.91	-4.81	-0.01
d_{910}	-	0.59	-0.6	0.5	-1.6	-1.8	-5.2
d_{1011}	-	-	-0.5	9.4	-2.0	-1.21	-1.91
d_{1112}		-	-0.51	-0.8	0.9	-1.4	-1.1
d_{1213}		-	0.4	-0.31	11.09	-2.21	-0.9
d_{1314}		-	-	-0.51	-1.0	1.29	-1.4
d_{1415}			-	-0.2	-0.2	12.49	-2.41
d_{1516}			-	0.19	-0.21	-1.1	1.7
d_{1617}			-	-	-0.5	-0.2	14.19
d_{1718}				-	-	-0.11	-1.2
d_{1819}				-	-	-0.2	-0.21
d_{1920}				-	-	-0.51	-0.1
d_{2021}					-	0	-0.1
d_{2122}						-0.11	-0.31
d_{2223}						-	-0.5
d_{2324}						-	-0.01
d_{2425}						-	-0.1
d_{2526}						-	-

A.2 Relaxações considerando variações no registro

Nas tabelas *A.3* e *A.4* desta seção apresentamos os valores das relaxações em porcentagem da distância entre planos de volume, para a prata, considerando variações no registro. Esses valores para a platina podem ser vistos nas tabelas *A.5* e *A.6*.

Tabela A.4: Tabela de relaxações (em %) da *Ag* com *p*'s ímpares, considerando o registro

Superfície (p)		211 (3)		322 (5)		433 (7)	
d_{12}	r_{12}	-1.9	-2.0	5.3	-2.2	10.0	-2.1
d_{23}	r_{23}	-10.0	-0.4	-9.6	-1.1	-10.4	-1.0
d_{34}	r_{34}	2.7	-0.8	-10.5	-0.7	-8.2	-0.8
d_{45}	r_{45}	-0.9	2.0	-10.9	-0.3	-8.4	-0.7
d_{56}	r_{56}	-4.9	-0.7	12.7	-0.7	-10.4	-0.6
d_{67}	r_{67}	6.7	0.4	4.3	2.6	-12.1	-0.2
d_{78}	r_{78}	-0.5	0.1	-8.3	-0.1	23.3	-0.2
d_{89}	r_{89}	-0.4	-0.1	-10.5	-0.4	5.9	2.9
d_{910}	r_{910}	0.2	0.1	-1.4	-1.5	-7.4	-0.2
d_{1011}	r_{1011}	-	-	16.3	0.6	-7.6	-0.3
d_{1112}	r_{1112}	-	-	1.8	0.7	-8.5	-0.5
d_{1213}	r_{1213}	-	-	-1.6	0.1	-11.2	-0.7
d_{1314}	r_{1314}	-	-	-1.1	-0.2	1.6	-1.5
d_{1415}	r_{1415}			-1.0	-0.3	25.6	1.1
d_{1516}	r_{1516}			1.2	0.4	3.7	0.9
d_{1617}	r_{1617}			-	-	-2.7	0.3
d_{1718}	r_{1718}			-	-	-0.5	0
d_{1819}	r_{1819}			-	-	-0.8	-0.1
d_{1920}	r_{1920}			-	-	-5.5	-0.2
d_{2021}	r_{2021}					2.6	-0.5
d_{2122}	r_{2122}					2.2	0.6
d_{2223}	r_{2223}					-	-
d_{2324}	r_{2324}					-	-
d_{2425}	r_{2425}						-
d_{2526}	r_{2526}						-

Tabela A.6: Tabela de relaxações (em %) da *Pt* com *p*'s ímpares, considerando o registro

Superfície (p)		211 (3)		322 (5)		433 (7)	
d_{12}	r_{12}	-3.3	-2.2	2.8	-2.4	5.1	-2.3
d_{23}	r_{23}	-10.0	-0.3	-9.2	-1.2	-9.2	-1.1
d_{34}	r_{34}	3.49	-0.7	-10.5	-0.8	-7.6	-0.8
d_{45}	r_{45}	-1.5	1.8	-11.8	-0.2	-8.2	-0.8
d_{56}	r_{56}	-4.5	-0.7	14.7	-0.3	-10.8	-0.7
d_{67}	r_{67}	6.9	0.4	3.2	2.2	-14.2	-0.2
d_{78}	r_{78}	-0.7	0.1	-8.1	-0.1	26.8	0.6
d_{89}	r_{89}	-0.5	-0.1	-10.7	-0.4	3.7	2.2
d_{910}	r_{910}	0.4	0.2	-1.5	-1.5	-6.8	-0.2
d_{1011}	r_{1011}	-	-	16.8	0.6	-7.0	-0.3
d_{1112}	r_{1112}	-	-	1.6	0.8	-8.4	-0.5
d_{1213}	r_{1213}	-	-	-1.5	0.1	-11.8	-0.6
d_{1314}	r_{1314}	-	-	-1.0	-0.2	0.4	-1.5
d_{1415}	r_{1415}			-0.8	-0.3	28.4	1.1
d_{1516}	r_{1516}			0.8	0.3	2.1	0.9
d_{1617}	r_{1617}			-		-2.3	0.3
d_{1718}	r_{1718}			-		-0.5	0
d_{1819}	r_{1819}			-		-0.7	-0.1
d_{1920}	r_{1920}			-		-6.0	-0.2
d_{2021}	r_{2021}					3.4	-0.5
d_{2122}	r_{2122}					1.8	0.6
d_{2223}	r_{2223}					-	-
d_{2324}	r_{2324}					-	-
d_{2425}	r_{2425}						-
d_{2526}	r_{2526}						-

A.3 Relaxações considerando variações no registro e usando o *GA*

Nas tabelas *A.7* e *A.8* desta seção apresentamos os valores das relaxações em porcentagem da distância entre planos de volume, para a prata, considerando variações no registro e usando o *GA*. Esses valores para a platina podem ser vistos nas tabelas *A.9* e *A.10*. Os deslocamentos em relação a sua posição de *bulk*, podem ser observados nas nas figuras A.1 e A.2, respectivamente.

Tabela A.8: Tabela de relaxações (em %) da *Ag* com *p*'s ímpares, usando *GA*

Superfície (p)		211 (3)		322 (5)		433 (7)	
d_{12}	r_{12}	-2.3	-2.0	5.0	-2.2	10.8	-2.1
d_{23}	r_{23}	-9.7	-0.4	-9.0	-1.1	-10.3	-1.0
d_{34}	r_{34}	2.9	-0.8	-10.0	-0.8	-8.0	-0.7
d_{45}	r_{45}	-1.4	2.0	-11.5	-0.3	-7.8	-0.7
d_{56}	r_{56}	-4.6	-0.9	12.2	-0.6	-9.7	-0.6
d_{67}	r_{67}	6.5	-0.4	4.1	2.6	-12.8	-0.2
d_{78}	r_{78}	-0.6	0	-7.3	-0.2	21.5	-0.4
d_{89}	r_{89}	-0.4	-0.1	-10.3	-0.5	6.7	3.1
d_{910}	r_{910}	0.1	0	-2.1	-1.5	-7.4	-0.2
d_{1011}	r_{1011}	-	-	16.2	-0.7	-7.1	-0.3
d_{1112}	r_{1112}	-	-	2.1	0.4	-7.6	-0.5
d_{1213}	r_{1213}	-	-	-2.0	0.1	-10.8	-0.7
d_{1314}	r_{1314}	-	-	-0.8	-0.2	0.6	-1.6
d_{1415}	r_{1415}			-0.8	-0.3	25.5	-0.5
d_{1516}	r_{1516}			0.8	0.1	4.4	0.6
d_{1617}	r_{1617}			-	-	-2.9	0.3
d_{1718}	r_{1718}			-	-	-1.7	0
d_{1819}	r_{1819}			-	-	-0.7	-0.2
d_{1920}	r_{1920}			-	-	-1.7	-0.3
d_{2021}	r_{2021}					-1.0	-0.4
d_{2122}	r_{2122}					2.6	0.4
d_{2223}	r_{2223}					-	-
d_{2324}	r_{2324}					-	-
d_{2425}	r_{2425}						-
d_{2526}	r_{2526}						-

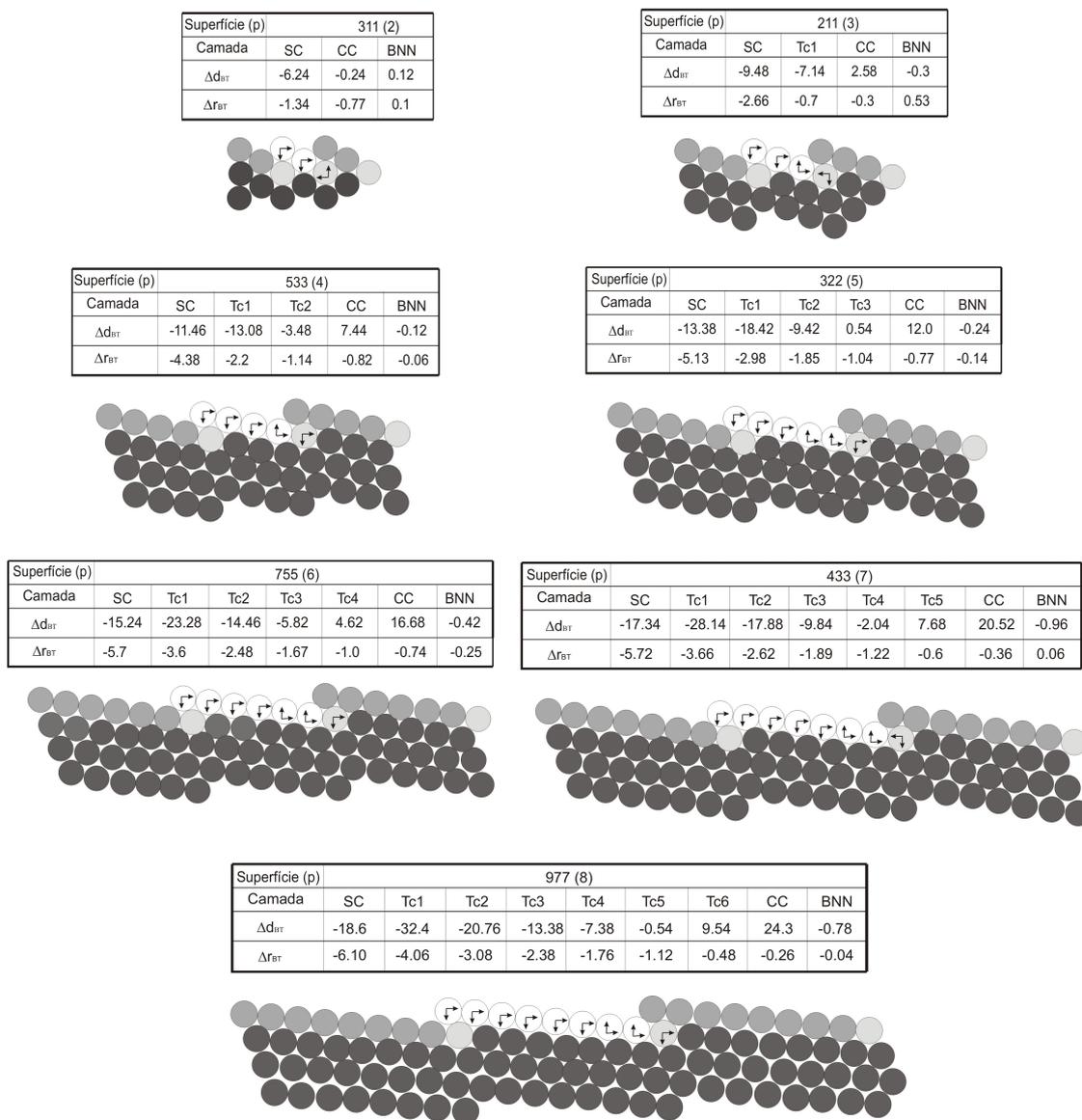


Figura A.1: A figura acima mostra as tabelas, em *angstroms*, com quanto cada átomo se movimentou em relação a sua posição de *bulk*, para toda a família $p(111)x(100)$ da prata, e as figuras com a direção em que os átomos se movimentaram movimento dos átomos, encontrados usando o Algoritmo Genético (*GA*). As setas verticais indicam a movimentação dos átomos na direção da distância entre camadas, e as horizontais a movimentação destes na direção do registro.

Tabela A.10: Tabela de relaxações (em %) da *Pt* com *p*'s ímpares, usando *GA*

Superfície (p)		211 (3)		322 (5)		433 (7)	
d_{12}	r_{12}	-3.6	-2.1	2.5	-2.4	6.8	-2.3
d_{23}	r_{23}	-9.5	-0.3	-8.5	-1.2	-9.3	-1.1
d_{34}	r_{34}	3.4	-0.7	-9.8	-0.9	-7.7	-0.8
d_{45}	r_{45}	-1.9	1.6	-12.4	-0.2	-8.3	-0.7
d_{56}	r_{56}	-4.2	-0.8	14.0	-0.3	-10.7	-0.7
d_{67}	r_{67}	6.7	-0.4	2.9	2.2	-14.0	-0.2
d_{78}	r_{78}	-0.6	0	-6.8	-0.2	25.0	0.3
d_{89}	r_{89}	-0.4	-0.1	-10.4	-0.4	5.2	2.6
d_{910}	r_{910}	0.1	0	-2.3	-1.5	-6.6	-0.2
d_{1011}	r_{1011}	-	-	17.0	-0.8	-7.1	-0.3
d_{1112}	r_{1112}	-	-	1.6	0.4	-8.4	-0.5
d_{1213}	r_{1213}	-	-	-1.8	0.1	-11.6	-0.7
d_{1314}	r_{1314}	-	-	-1.0	-0.2	0.6	-1.6
d_{1415}	r_{1415}			-1.0	-0.3	28.2	-0.2
d_{1516}	r_{1516}			1.1	0.2	3.2	0.7
d_{1617}	r_{1617}			-		-2.8	0.2
d_{1718}	r_{1718}			-		-1.4	0
d_{1819}	r_{1819}			-		-0.7	-0.2
d_{1920}	r_{1920}			-		-2.3	-0.3
d_{2021}	r_{2021}					-0.6	-0.4
d_{2122}	r_{2122}					2.8	-0.5
d_{2223}	r_{2223}					-	-
d_{2324}	r_{2324}					-	-

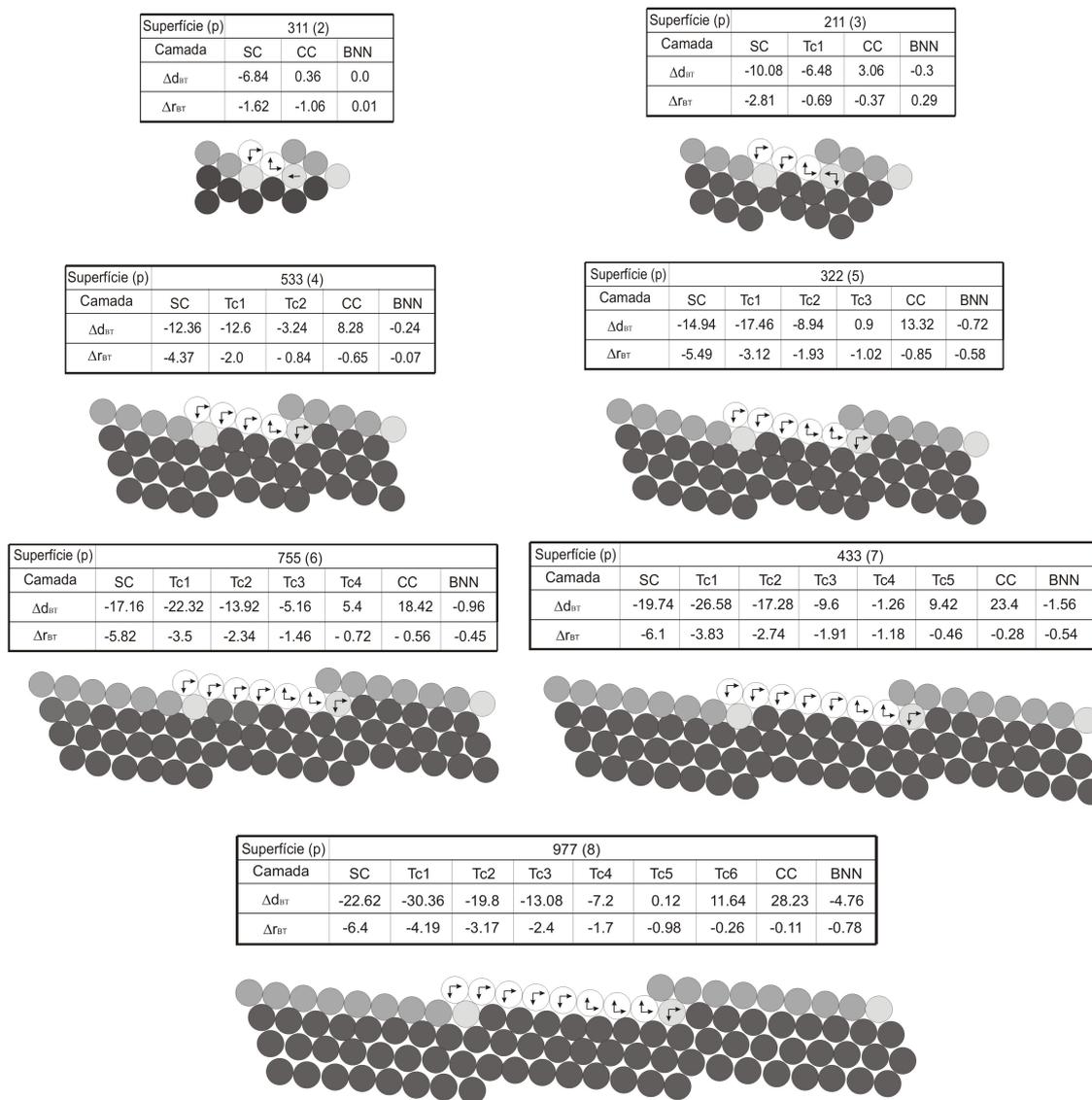


Figura A.2: A figura acima mostra as tabelas, em *angstroms*, com quanto cada átomo se movimentou em relação a sua posição de *bulk*, para toda a família $p(111)x(100)$ da platina, e as figuras com a direção em que os átomos se movimentaram movimento dos átomos. As setas verticais indicam a movimentação dos átomos na direção da distância entre camadas, e as horizontais a movimentação destes na direção do registro.

Referências Bibliográficas

- [1] A. Sheibe, U.Lins, R. Imbihl, Surf. Sci. 577 (2005).
 - [2] A. Mugarza and J. E. Ortega, J. Phys.: Condens. Matter 15, S3281S3310 (2003).
 - [3] Susumu Shiraki, Hideki Fujisawa, Masashi Nantoh, Maki Kawai, Phys. Rev. Lett. 92, (2004).
 - [4] K. Kuhnke and K. Kern, J. Phys.: Condens. Matter 15, S3311S3335 (2003).
 - [5] D. Li, B.R. Cuenya, J. Pearson, S.D. Bader, W. Kuene, Phys. Rev. B 64, 144410 (2001).
 - [6] B. Roldan Cuenya, J. Pearson, C. Yu, D. Li, S.D. Bader, J. Vac. Sci. Technol. A 19, 1182 (2001).
 - [7] K. Ohno, K. Esfarjani, Y. Kawazoe, Computational Materials Science, Springer Series in Solid-State Sciences, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1999).
 - [8] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, BROOKS/COLE (1976).
 - [9] D. P. Woodruff, T. A. Delchar, Modern Techniques of Surface Science, second edition, Cambridge University Press (1999).
 - [10] W. N. Unertl, Physical Structure, vol. 1, Cambridge University Press (1999).
-

-
- [11] E. Holub-Krappe, K. Horna, J.W.M. Frenkenb, R.L. Kransb, J.F. Van Der Veenb, Surf. Sci. 188, 335 (1987).
- [12] C. Barreteau, F. Raouafi1, M. C. Desjonquères, D. Spanjaard, J. Phys.: Condens. Matter 15, S3171S3196 (2003).
- [13] S. Rousset, V. Repain, G. Baudot, Y. Garreau, J. Lecoœur, J. Phys.: Condens. Matter 15, S3363S3392 (2003).
- [14] T. S. Rahman, Abdelkader Kara and Sondan Durukanoglu, J. Phys.: Condens. Matter 15, S3197S3226 (2003).
- [15] J. L.F. Da Silva, K. Schroeder, S. Blügel, Surf. Sci. 600, 3008 (2006).
- [16] J. L. F. Da Silva, Kurt Schroeder, Stefan Blügel, Phys. Rev. B 70, (2004).
- [17] X. G. Zhang *et al*, Phys. Rev. Lett. 67, 1298 (1991).
- [18] J. R. Smith, Tom Perry, A. Banerjea, J. Ferrante, G. Bozzolo, Phys. Rev. B 44, 12 (1991).
- [19] J. H. Rose, J. Ferrante, J. R. Smith, Phys. Rev. Lett. 47, 675 (1981).
- [20] J. R. Smith, A. Banerjea, Phys. Rev. B 37, 6632 (1988).
- [21] J. H. Rose, J. R. Smith, J. Ferrante, Phys. Rev. B 28, 1835 (1983).
- [22] Fábio Negreiros Ribeiro, Cálculo da energia de formação de ligas superficiais e nanopartículas através do método BFS., dissertação de mestrado, UFMG, Belo Horizonte (2006).
- [23] Vianna J.D.M., Fazzio A., Canuto S., TEORIA QUÂNTICA DE MOLÉCULAS E SÓLIDOS, 2004, Livraria da Física, São Paulo
- [24] G. Bozzolo., J Ferrante, J. R.Smith Phys. Rev. B 45, 493 (1992).
- [25] J. E. Garcés, H. O. Mosca, G. Bozzolo, Surf. Sci. 459, 365 (2000).
- [26] G. Bozzolo, R. D. Noebe, J. Ferrante, C. Amador, An Introduction to the BFS method and its use to model binary NiAl alloys, 1998, NASA/TM
-

-
- [27] J. E. Garcés and G. Bozzolo, Phys. Rev. B 71 (2005).
- [28] G. Bozzolo., J Ferrante, Phys. Rev. B, 45, 12 191 (1992).
- [29] David E. Goldberg, Genetic Algorithms in Search Optimization on Machine Learning, Addison-Wesley Publishing Company (1989).
- [30] M.L. Viana, W. Simões e Silva, E.A. Soares, V.E. de Carvalho, C.M.C. de Castilho, M.A. Van Hove, Surf. Sci. 602, 3395 (2008).
- [31] X. Tan, G. Ouyang, G. W. Yanga, Appl. Phys. Lett. 88 (2006).
- [32] Ruihua Cheng, K. Yu. Guslienko, F. Y. Fradin, J. E. Pearson, H. F. Ding, Dongqi Li, S. D. Bader, Phys. Rev. B 72 (2005).
- [33] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M.C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, C. Carbone, Nature (London) 416, 301 (2002).
- [34] Guillermo H. Bozzolo, Joseph Khalil, Ronald D. Noebe, Comput. Mater. Sci. 24, 457 (2002).
- [35] Guilherme Jean Pereira de Abreu, Estudo *in-situ* de filmes ultrafinos de óxidos de ferro sobre Ag(100) por técnicas de superfície, dissertação de mestrado, UFMG, Belo Horizonte (2006).
- [36] M. Canepa, S. Terreni, P. Cantini, Andrea Campora, and L. Mattera, Phys. Rev. B 56, 4233 (1997).
- [37] K. He, L. J. Zhang, X. C. Ma, J. F. Jia, Q. K. Xue, Z. Q. Qiu, Phys. Rev. B 72 (2005).
- [38] C. Pint, G. Bozzolo, J. E. Garcés, Surf. Sci. 602, 559 (2008).
- [39] Tae-Yon Lee, S. Sarbach, K. Kuhnke, Surf. Sci. 600, 3266 (2006).
-