

Estudo da Geometria Atômica dos Sistemas Au(110) e Au(110)-Sb

Diogo Duarte dos Reis

Março de 2010

DIOGO DUARTE DOS REIS

**Estudo da Geometria Atômica dos Sistemas
Au(110) e Au(110)-Sb**

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

Área de concentração: Física do estado sólido

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

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

Departamento de Física - ICEX - UFMG

12 de Março de 2010

Parte do trabalho apresentado nesta Dissertação foi publicado
na revista *Surface Science* 604, 567-572 (2010).
DOI: 10.1016/j.susc.2009.12.027

Agradecimentos

Ao Vagner, pela cuidadosa orientação, pela boa vontade em contribuir sempre e por mostrar que sempre devemos questionar, pela paciência em ensinar os métodos e meandros experimentais em superfícies, pelo apoio em todos os momentos e pela amizade.

Ao Edmar, pela paciência em ensinar a montar input do SATLEED, pela disponibilidade ilimitada em todas as ocasiões, pelas musiquinhas divertidas que não saem da cabeça (super-fofos, toque-toque meu bem, só capim canela, ...) e pelas festinhas sempre regadas a boa cerveja e comida de primeira.

Aos meu pais, Otávio e Isa, que sempre estiveram do meu lado me dando suporte para seguir em frente.

À tia Ruth, cuja presença sempre especial em minha vida, tornou este trabalho possível.

Às minhas avós, Oraida (*in memoriam*) e Luiza, pelo incentivo, apoio e carinho.

À Camila, minha linda, pelo carinho, amizade, amor e momentos de palavras sinceras! E também pela (inacreditável) paciência comigo no decorrer e especialmente no final deste trabalho.

Ao meus sogros Sérgio e Wanda e ao meu cunhado Guilherme, que desde o início me acolheram com todo apoio e carinho.

Aos amigos que o curso de física me trouxe: Edmilson, Bárbara, Marquinhos, Rabelo, Dudu, Romero, Kaká, Samuel, Hary, Priscila, para citar apenas alguns deles.

Aos demais amigos do departamento de física.

Aos amigos de velha data: Fred, Thiaguinho, Broa, Luciana, Geraldo, Juliana.

Aos amigos do laboratório de superfícies: Fábio, Wendell, Fernanda, Amanda, Guilherme, Artur e Bruno.

Ao Prof. Dr. Caio “Baby” pelo interesse no trabalho e importantes discussões, e também pelas visitas que sempre alegraram o laboratório.

Ao Prof. Roberto Paniago pelos vários esclarecimentos sobre detalhes experimentais.

Ao Fabito, que gentilmente contribuiu com este trabalho realizando os cálculos DFT e pela colaboração que estabelecemos.

Ao Mário, “Senhor dos Armários”, por gentilmente ceder a implementação do algoritmo genético e pela valiosa colaboração.

Aos professores e funcionários do DF.

Ao CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo auxílio financeiro.

Sumário

1	Introdução	1
2	A Superfície Sólida em Escala Atômica e o Sistema Au-Sb	4
2.1	Introdução	4
2.2	A Superfície em Escala Atômica	6
2.3	Cristalografia de Superfícies	9
2.4	Superfícies de Baixo Índice de Miller do Ouro	13
2.5	Deposição de Filmes Finos de Antimônio sobre Ouro	17
3	Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)	20
3.1	Breve Histórico da Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)	20
3.2	O Experimento LEED	21
3.3	Preparação de Amostras e Coleta de Dados	25
3.4	Determinação do Ângulo de Incidência	27
3.4.1	Exemplo de Determinação do Ângulo de Incidência	30
3.5	Interpretação do Padrão LEED	32
3.6	Apresentação Geral do Problema e a Aproximação por um Elétron	35
3.7	Teoria de Espalhamento: A Expansão de Born e Espalhamentos Múltiplos	38
3.8	Teorias para a Difração de Elétrons de Baixa Energia	41
3.8.1	Teoria Cinemática	42
3.8.2	Teoria Dinâmica	43
3.8.3	A Aproximação “ <i>Muffin-tin</i> ”	46
3.9	Cálculo das Intensidades LEED	50
3.9.1	Os Pacotes Computacionais	52
3.10	Comparação Teoria <i>versus</i> Experimento	54
3.11	Método de Busca Global: O Algoritmo Genético	55
4	Estudos dos Sistemas Au e Au-Sb via Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)	57
4.1	Introdução	57
4.2	Estudo do Sistema $Au(110) - (1 \times 2)$	58
4.2.1	Parte Experimental	59
4.2.2	Cálculo Teórico das Curvas $I(V)$'s	61
4.2.3	Resultados e Discussão	62

4.3	Estudo da Superfície Au(110) – c(2 × 2)Sb	69
4.3.1	Parte Experimental	69
4.3.2	Análise do Conjunto de Dados I	72
4.3.3	Resultados e Discussão para o Conjunto de Dados I	75
4.3.4	Análise do Conjunto de Dados II	79
4.3.5	Resultados e Discussão para o Conjunto de Dados II	80
4.4	Algoritmo Genético: Testes com a Superfície Au(110) Limpa	84
5	Conclusões e Perspectivas	87
A	Formalismo para o Cálculo das Intensidades LEED	89
A.1	Teoria Formal do Espalhamento: A Expansão de Born, Espalhamentos Múltiplos e Redes Cristalinas	89
A.2	Formalismo da Teoria Cinemática	94
A.3	Formalismo da Teoria Dinâmica	96
	Referências	99

Lista de Figuras

2.1	Principais defeitos que podem ocorrer em uma superfície real.	5
2.2	Modificações estruturais que podem ocorrer ao se criar uma superfície. Na relaxação a superfície mantém a mesma simetria planar do volume, ao passo que na reconstrução, na adsorção e na segregação esta simetria não é necessariamente mantida.	7
2.3	Vista superior das superfícies <i>fcc</i> de baixo índice de Miller, (100), (110) e (111), com as células unitárias marcadas em vermelho [17].	8
2.4	As cinco redes de Bravais para o caso bidimensional, onde as restrições para os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 estão também descritas.	10
2.5	Difração de elétrons em uma superfície formada por centros espalhadores dispostos de maneira ordenada.	11
2.6	Representação da construção de Ewald para o caso bidimensional.	11
2.7	O livre caminho médio do elétron em sólidos. Os pontos são correspondentes valores encontrados experimentalmente e a curva tracejada foi obtida através de cálculos teóricos [2].	12
2.8	Figura esquemática da reconstrução tipo <i>missing-row</i> presente na superfície (110) do ouro.	14
2.9	Imagem de STM da superfície (111) reconstruída do ouro apresentando a estrutura conhecida como espinha de peixe ou <i>herringbone</i> [41].	15
2.10	Imagem de STM de alta resolução da superfície {100} reconstruída do ouro [42].	16
2.11	Figura esquemática dos modelos das reconstruções $c(2 \times 2)$ (Parte (A)) [56] e $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R54.7^\circ$ (Parte (B)) [57] encontrados na literatura.	18
3.1	Padrão LEED de Ag(001) com 127eV de energia do feixe incidente [62].	22
3.2	Esquema de um canhão de elétrons. Os elétrons são emitidos termicamente do filamento, acelerados por uma diferença de potencial aplicada entre esse e o anodo e finalmente o feixe de elétrons gerado é colimado pelo cilindro de Wehnelt.	23
3.3	Esquema do "Retarding Field Analyser". Neste aparato experimental os elétrons incidentes que são retro-espalhados elasticamente pela amostra são selecionados pelas grades (G1 a G4) e formam um padrão de difração na tela fluorescente (F).	24
3.4	Esquema do aparato de coleta das curvas de intensidade LEED	26

3.5	Curva I(V) típica, onde os símbolos + correspondem aos dados experimentais [65].	27
3.6	Parte (a): sistema de eixos no referencial da amostra. Parte (b): Sistema de coordenadas no referencial do laboratório e de como o ângulo $\epsilon(hk)$ é medido. O eixo z_l passa pelo centro do canhão e aponta para fora da tela do RFA.	28
3.7	Esquema do padrão LEED para a face (111) do Ir a 245eV. Os pontos de difração estão indexados pelos índices (hk).	32
3.8	Exemplos de estruturas que apresentam <i>overlayers</i> com estruturas coincidentes e os padrões LEED que seriam gerados por elas.	33
3.9	Padrão LEED resultante da superposição dos padrões de difração gerados pelos diferentes domínios presentes.	34
3.10	(a) Representação esquemática do modelo <i>muffin-tin</i> . (b) Representação do potencial tipo <i>muffin tin</i>	47
3.11	Representação da aproximação <i>Renormalized Forward Scattering</i>	51
3.12	Representação do método <i>Double-Layer</i>	52
4.1	Figura esquemática da reconstrução <i>missing row</i>	59
4.2	Padrão LEED do Au(110)-(1x2) com energia do feixe incidente de 130eV.	60
4.3	Gráfico de contorno da dependência do R_P com o <i>buckling</i> da terceira camada (b_3).	64
4.4	Curvas I(V)'s teóricas e experimentais para o sistema Au(110)-1x2 correspondentes ao melhor modelo encontrado. Em cada curva I(V) está indicado o respectivo fator-R (R_P).	65
4.5	Figura esquemática da estrutura final. As distâncias interplanares d_{ij} são apresentadas em ambas as figuras. O emparelhamento p_j e o <i>buckling</i> b_k são mostrados na parte de baixo, onde uma vista lateral das seis primeiras camadas é apresentada.	68
4.6	Fotografia do padrão LEED referente à estrutura Au(110)-c(2x2)Sb (conjunto I), com 70eV de energia do feixe incidente (lado esquerdo). Espectro Auger mostrando o pico do Sb (curva preta) após a deposição e os picos do ouro da amostra limpa antes da deposição (curva azul).	70
4.7	Padrão LEED do Au(110)-c(2x2)Sb (conjunto II) com energia do feixe incidente de 85 eV.	72
4.8	Representação dos modelos testados na análise do conjunto de dados I. As esferas amarelas representam os átomos de ouro e as esferas cinzas representam os átomos de antimônio.	74

4.9	Estrutura final encontrada através da análise LEED para o conjunto de dados I. As setas indicam a direção dos deslocamentos de cada átomo numerado de 1 a 7, sendo que as magnitudes estão mostradas na tabela 4.10. Na figura, as esferas amarelas representam os átomos de ouro e as esferas cinzas representam os átomos de antimônio ocupando os sítios tipo <i>hollow</i>	77
4.10	Curvas $I(V)$'s correspondentes à análise do conjunto de dados I.	78
4.11	Estrutura final encontrada através da análise LEED para o conjunto de dados II. As setas indicam a direção da relaxação encontrada. Vide tabela 4.13 para consultar as magnitudes do deslocamento de cada átomo numerado de 1 a 11. As esferas amarelas representam os átomos de ouro e as esferas cinzas representam os átomos de antimônio.	82
4.12	Curvas $I(V)$'s correspondentes à análise do conjunto de dados II.	83
4.13	Evolução do fator-R em função das gerações analisadas.	86

Lista de Tabelas

3.1	Ângulo ϵ para cada feixe difratado (hk) mostrado na figura 3.7.	31
3.2	Exemplos da determinação dos ângulos de incidência θ e φ (em graus) através das combinações dos feixes (01) com $(\bar{1}0)$ e (23) com $(\bar{2}1)$, sendo os erros em θ ($\Delta\theta$) e φ ($\Delta\varphi$) calculados assumindo-se uma incerteza de $\pm 2^\circ$ em ϵ	31
4.1	Valores finais do R_P obtidos para os modelos propostos.	62
4.2	Temperatura de Debye otimizada para cada camada investigada.	64
4.3	Deslocamentos de cada átomo não equivalente. Vide figura 4.1 para melhor compreensão das direções (X e Z) dos deslocamentos (δX e δZ) de cada átomo. Para o parâmetro δZ , valores negativos indicam um deslocamento em direção ao volume do cristal (contração) e valores positivos indicam um deslocamento em direção oposta, ambos em relação à posição do átomo no modelo de <i>bulk</i> truncado.	66
4.4	Distâncias inter-camadas (d_{ij}) encontrados pelo cálculo LEED e pelo cálculo DFT. Todos os valores estão em angstroms.	66
4.5	A tabela mostra os parâmetros estruturais experimentais e teóricos para a superfície (110)-(1x2) (definidos na figura 4.5) obtidos neste trabalho e aqueles encontrados na literatura. Os valores das relaxações Δd_{ij} foram calculados subtraindo-se os valores d_{ij} do valor do espaçamento entre camadas do volume ($d=1.4425\text{\AA}$). Todos os valores estão em angstroms.	67
4.6	Valores medidos dos ângulos ϵ_{hk} para todos os pontos de difração visíveis na tela fluorescente em 130, 140 e 200 eV de energia do feixe de elétrons.	73
4.7	Ângulos de incidência do feixe eletrônico encontrados para cada energia medida.	74
4.8	Evolução dos valores dos R_P 's obtidos para os seis modelos propostos durante a busca pelo melhor modelo. R_P (Bulk Term.) corresponde aos modelos onde as coordenadas atômicas foram mantidas fixas, R_P (Opt. Estrutural) corresponde aos modelos cujas coordenadas foram otimizadas, e R_P (Final) corresponde aos modelos finais, onde todas as otimizações foram aplicadas.	75
4.9	Temperatura de Debye otimizada para os átomos de antimônio e para as camadas de ouro investigadas para o modelo D (<i>Hollow Site</i>).	76

4.10	Deslocamentos de cada átomo não equivalente. Vide figura 4.1 para melhor compreensão das direções (X and Z) dos deslocamentos (δX and δZ) de cada átomo. Para o parâmetro δZ , valores negativos indicam uma contração e valores positivos indicam uma expansão do plano atômico.	77
4.11	Valores finais do R_P obtidos para os modelos <i>Hollow Site</i> e <i>Substitucional</i> - 1 ^a <i>camada</i> propostos.	80
4.12	Temperatura de Debye otimizada para os átomos de antimônio e para as camadas de ouro investigadas.	81
4.13	Deslocamentos de cada átomo não equivalente. Vide figura 4.1 para melhor compreensão das direções (X and Z) dos deslocamentos (δX and δZ) de cada átomo. Para o parâmetro δZ , valores negativos indicam uma contração e valores positivos indicam uma expansão da camada atômica.	82

Resumo

Nesta dissertação são apresentados os resultados da determinação da geometria atômica da face Au(110)-(1x2) limpa e com a adsorção de antimônio através da técnica de difração de elétrons de baixa energia (LEED). A superfície limpa Au(110)-(1x2) apresenta uma reconstrução tipo “missing row” que consiste em uma sequência alternada de linhas de átomos removidas da superfície. Na nossa análise LEED, encontramos uma grande relaxação da primeira camada, assim como um “buckling” na terceira e na quinta camadas e também um emparelhamento das linhas atômicas na segunda e na quarta camadas, confirmando os resultados encontrados na literatura.

Já para o sistema Au(110)-c(2x2)Sb constatamos que a superfície se recompõe na estrutura (1x1) com os átomos de antimônio ocupando sítios de alta simetria tipo “hollow” formando assim uma sobrecamada sobre a superfície de Au(110)-(1x1). Estes resultados diferem de resultados da literatura nos quais os átomos de Sb ocupariam sítios substitucionais na primeira camada formando uma liga de superfície. Nossos resultados estão em ótimo acordo com cálculos de primeiros princípios (DFT) recentemente realizados.

Abstract

In this work, we present the results of the atomic geometry determination of the clean Au(110)-(1x2) surface and with the adsorption of antimony by Low Energy Electron Diffraction (LEED). The Au(110)-(1x2) clean surface presents a reconstruction called *missing row*, which consists of an alternated removed atomic rows of the surface. In our LEED analysis, we found a large relaxation of the first layer, and a buckling in the third and fifth layers and also a pairing of atomic rows in the second and fourth layers, confirming the results found in the literature.

For the system Au(110)-c(2x2)Sb we found that the surface rearranges in the structure (1x1) with antimony atoms occupying highly simetrical hollow sites, forming an overlayer over the Au(110)-(1x1) surface. These results differ from results of the literature, in which the Sb atoms occupy substitutionals sites in the first layer forming a surface alloy. Our results are in very good agreement with recently performed *ab initio* calculations (DFT).

Capítulo 1

Introdução

Inovações tecnológicas sempre afetaram o modo de vida da sociedade, desde a revolução industrial quando processos metalúrgicos da forja do aço revolucionaram a construção civil e militar, e da síntese da amônia para a produção de adubos, sendo este um grande avanço na produção de alimentos. Mais recentemente, a ciência alterou profundamente nosso modo de vida com a invenção do transistor, que possibilitou a introdução da microeletrônica no nosso cotidiano. Para que estes processos se tornassem viáveis, pesquisas físicas foram de fundamental importância, tendo a física de superfície um papel de destaque, pois não só possibilitou a melhoria da tecnologia como também o seu barateamento com a invenção de novos materiais [1]. Uma outra indústria que também se beneficiou das pesquisas científicas em superfícies foi a da química fina, em especial a petroquímica, pois teve seus custos de fabricação diminuídos com a síntese de novos catalisadores mais eficientes para a quebra do petróleo.

Como podemos ver, uma das maiores motivações para o estudo de superfícies é a compreensão dos processos de catálise heterogênea. O fato da presença de uma superfície sólida poder acelerar uma reação química, sem que o sólido sofra qualquer alteração, foi descoberto no início do século XIX e desde então o conhecimento sobre catálise cresceu rapidamente, sendo a base do desenvolvimento da indústria química moderna. No início, os mecanismos microscópicos envolvidos nos processos catalíticos não eram conhecidos, por isso a criação de catalisadores era feita com base em processos empíricos. Neste aspecto, a ciência de superfícies pode prover importantes informações sobre os processos fundamentais envolvidos na catálise, sendo o objetivo final o real entendimento dos processos catalíticos possibilitando assim a sua melhoria, ou seja, aumentando sua eficiência e diminuindo seus custos de produção. Por outro lado, ao invés da promoção de uma reação o objetivo pode ser a sua anulação, como ocorre com os processos de corrosão.

Outra razão para o crescente interesse em física de superfícies está relacionada com a indústria dos semicondutores. Há uma forte demanda em se construir estruturas cada vez menores para que a integração em chips de computadores seja cada vez maior. Uma consequência direta da miniaturização dos dispositivos é o crescimento dos efeitos de

superfície, pois, devido à miniaturização, a razão entre superfície e volume fica cada vez maior. Outra consequência prática relacionada com as propriedades de superfície é a necessidade da construção desses dispositivos com alta precisão, pois a questão do crescimento de filmes finos e ultra-finos para a utilização em semicondutores depende intimamente das propriedades de superfície [2].

Em todos estes exemplos e vários outros que poderiam ser citados, o estudo de superfícies foi de fundamental importância pois possibilitou o desenvolvimento de novos materiais com propriedades desejáveis, uma vez que as características físico-químicas dos materiais dependem das espécies químicas presentes, do arranjo geométrico dos átomos e do tipo de ligação que existe na superfície entre os seus componentes.

Do ponto de vista acadêmico, a criação de uma superfície em um sólido pode ser visto como um tipo especial de defeito, pois consiste em uma quebra da periodicidade em uma das três direções do volume do cristal. Devido a essa quebra da periodicidade, os átomos das primeiras camadas atômicas ficam sujeitos a interações próprias da superfície, o que pode lhes conferir propriedades diferentes daquelas observadas no interior do cristal. Dentre estas novas propriedades está o rearranjo estrutural, em que os átomos da superfície ocupam novas posições de equilíbrio através de mecanismos de relaxação e de reconstrução. Outras propriedades não estruturais também podem sofrer alterações, como as propriedades eletrônicas e vibracionais, como por exemplo, a temperatura de Debye [2].

Então, a descrição completa das propriedades de superfície requer a utilização de várias técnicas de investigação que sejam capazes de descrever as espécies atômicas presentes na superfície e, como estas estão geometricamente arranjadas, quais são os seus movimentos e como os elétrons estão distribuídos. As técnicas de Espectroscopia Auger e de Fotoemissão têm sido as mais utilizadas no estudo da composição química e da estrutura eletrônica das superfícies [3]. Já para o estudo das propriedades estruturais, a técnica da Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) tem constituído a ferramenta mais poderosa na investigação da geometria apresentada pelos átomos da superfície.

Nos aspectos práticos, o ouro tem recebido uma grande atenção, pois sua superfície apresenta uma alta resistência à oxidação e à corrosão, sendo um material quimicamente inerte, ideal para a construção de estruturas de proteção e para a utilização em junções eletrônicas delicadas. Por outro lado, as nanopartículas de ouro apresentam uma extraordinária atividade catalítica, especialmente para a oxidação de monóxido de carbono a baixas temperaturas. Já no aspecto acadêmico, as superfícies de baixo índice de Miller do ouro sempre detiveram um especial interesse, pois todas elas apresentam naturalmente reconstruções, fato este que não é comum nos metais de transição. No capítulo 2 apresentamos os principais aspectos da reconstrução (1×2) da face $\text{Au}(110)$ e também das outras faces de baixo índice de Miller, sendo também discutidos os efeitos destas reconstruções além dos efeitos da adição de adsorvatos sobre elas.

No capítulo 3 deste trabalho faremos uma descrição mais detalhada dos aspectos

experimentais e teóricos da técnica LEED. Veremos que a determinação estrutural de superfícies via LEED constitui um processo de tentativa e erro, o que requer uma simulação computacional e consequente comparação entre resultados teóricos e experimentais. No capítulo 4, são apresentados resultados dos estudos por difração de elétrons de baixa energia (LEED) da geometria atômica da superfície $\text{Au}(110) - (1 \times 2)$ limpa e com a adsorção de antimônio (Sb). No caso da superfície limpa, constatamos a presença de uma reconstrução tipo *missing row* após a realização de uma determinação muito precisa da estrutura atômica envolvendo até a sexta camada. Paralelamente foram realizados cálculos de DFT (Teoria do Funcional de Densidade) que mostraram grande concordância com os resultados experimentais. Com a adsorção de antimônio, verificamos que há uma mudança na estrutura atômica da superfície levando a uma nova estrutura $\text{Au}(110) - c(2 \times 2)\text{Sb}$. Para este sistema, dois conjuntos de dados independentes foram analisados e os resultados são concordantes entre si, mas não concordam com os resultados previamente descritos na literatura. Cálculos de DFT também foram realizados paralelamente e mostraram que a estrutura encontrada através das análises dos conjuntos de dados é energeticamente mais favorável do que a estrutura reportada na literatura. O modelo estrutural encontrado pelos cálculos DFT também está em ótima concordância com o modelo encontrada através da análise LEED. E finalmente no capítulo 5, mostramos as conclusões tiradas desse trabalho e as suas perspectivas.

Capítulo 2

A Superfície Sólida em Escala Atômica e o Sistema Au-Sb

2.1 Introdução

Do ponto de vista tecnológico, a definição de superfície não é única, pois depende de quais propriedades estão sendo investigadas bem como da precisão adotada em tal investigação. Uma das possíveis definições de superfícies é como sendo o limite entre dois meios: líquido-líquido, líquido-gás, líquido-sólido, sólido-gás, sólido-sólido, sólido-vácuo [4]. Para alguns autores mais “conservadores”, superfície é definida como a última camada atômica de um sólido no caso da interface sólido-vácuo. Por outro lado, estas definições de superfície ainda são um tanto quanto pobres, pois as propriedades de uma superfície não dependem somente da interface, mas também do número de átomos assim como do seu arranjo geométrico [5].

Uma definição mais aceitável de superfície é considerá-la como sendo a porção do sólido que o delimita, mais especificamente a região composta pelas camadas mais externas cuja espessura depende do caso estudado. Um exemplo bastante simples que ilustra as considerações feitas aqui está nas propriedades ópticas de um filme de ouro depositado sobre vidro, onde a coloração amarelada somente aparece após a deposição de 50 monocamadas. Em determinadas condições, superfícies sólidas podem parecer a olho nu extremamente suaves e limpas, mas quando examinadas microscopicamente com resolução adequada, observa-se a existência de várias imperfeições, tais como riscos e rugosidades, se observadas em um microscópio óptico e a presença de degraus, terraços, vacâncias e impurezas se observadas por um microscópio de tunelamento (STM), como representados na figura 2.1.

Por muito anos, o ouro foi considerado um material com baixa atividade catalítica ou até mesmo como “morto” para catálise, por ser um material quimicamente inerte. O fato do ouro não oxidar em contato com o ar e o baixo número de óxidos de ouro existentes mostram sua baixa afinidade com o oxigênio, sendo esta característica desejável para uma série de aplicações como por exemplo, para a formação de contatos

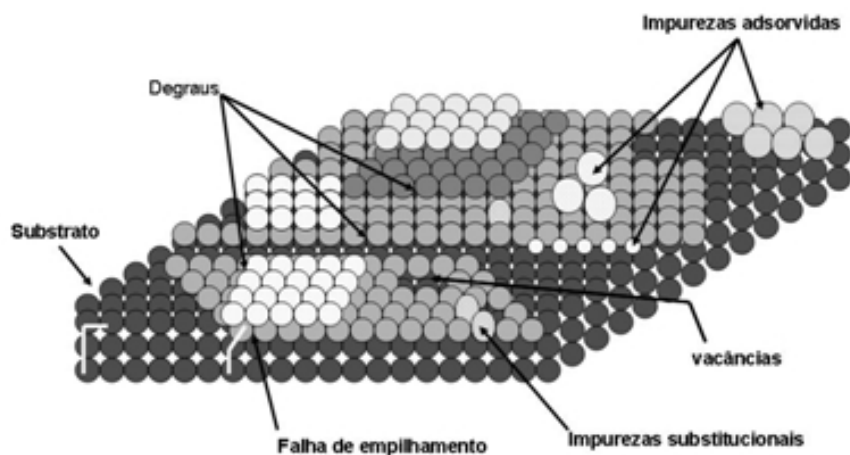


Figura 2.1: Principais defeitos que podem ocorrer em uma superfície real.

elétricos inoxidáveis em microeletrônica e para fins medicinais [6].

Uma das aplicações das superfícies monocristalinas do ouro é como suporte para a formação de monocamadas auto-organizadas de vários compostos orgânicos, particularmente tioles. Estas estruturas são de interesse por alterarem as propriedades físicas e químicas da superfície, tornando essas estruturas úteis em várias áreas do conhecimento tais como: química supra-molecular, reconhecimento molecular, sensores, nanopadronização, controle de adesão, inibição da corrosão e dispositivos moleculares [6].

Outra utilização do ouro que atualmente desperta grande interesse é na forma de nanopartículas. Apesar de ser uma ciência nova, a utilização das nanopartículas de ouro datam de mais de 300 anos atrás, em que certamente os colóides vermelho, roxo e rosa relatados por Andreas Cassius (“*Purple of Cassius*”) – que foram largamente utilizados para a decoração de cerâmicas, vidros e esmaltes – continham ouro coloidal [7]. Entretanto, nos últimos anos, com o crescente interesse por materiais nanométricos, as nanopartículas de ouro começaram a ganhar a atenção da comunidade científica mundial devido as suas propriedades catalíticas únicas. Dentre estas propriedades está a sua alta atividade na oxidação do monóxido de carbono (CO) em baixas temperaturas, assim como em outras reações catalíticas, como a hidrocloração do acetileno [8; 9]. A oxidação de CO a baixas temperaturas é de particular importância, utilizado como um catalisador preventivo contra a contaminação por CO da membrana de troca de prótons em células de combustível e com aplicações na melhoria das condições do ar em ambientes fechados [10].

Nos dias atuais, as nanopartículas de ouro são utilizadas também em várias áreas das ciências médicas. Recentemente, biólogos utilizaram estas nanopartículas decoradas com proteínas para determinar em que sítios da membrana celular os antígenos se ligam e assim estudar a ação de corpos estranhos ao organismo [7]. Na medicina, há

mais de 100 anos, a tuberculose era tratada com cianeto de ouro sendo este mais tarde substituído por complexos de tiolatos de ouro, que até os dias atuais são utilizados no tratamento de artrite reumatoide. E mais recentemente, devido as suas propriedades de fotoemissão e biocompatibilidade, nanopartículas de ouro têm se mostrado um excelente material para ser utilizado na área de diagnósticos por imagem, biosensitividade e técnicas terapêuticas para o tratamento de câncer [11].

A seguir apresentaremos mais detalhadamente como uma superfície sólida pode ser descrita, e também as propriedades conhecidas do sistema Au-Sb.

2.2 A Superfície em Escala Atômica

Uma vez conhecida a definição de superfície, podemos classificá-la em relação ao ordenamento dos átomos constituintes, de uma maneira geral, como: amorfa (sem ordenamento), policristalina (regiões com ordenamentos diferentes) ou monocristalina (apenas um tipo de ordenamento). Neste trabalho estudamos as superfícies classificadas como monocristalinas que, dentre as classificações apresentadas, é a que possui o maior grau de ordenamento. Este tipo de superfície apresenta a propriedade de ter uma periodicidade bem definida nas três direções do espaço.

A superfície de um sólido cristalino constitui uma quebra de periodicidade em pelo menos uma das três direções do cristal, fato este que lhe atribui grande interesse acadêmico. Essa quebra de periodicidade expõe as primeiras camadas atômicas a interações diferentes daquelas sofridas pelos átomos no interior do sólido, sendo essas interações próprias da superfície. Então, ao se produzir uma superfície em um sólido, ligações químicas entre átomos são rompidas provocando uma quebra do equilíbrio local de forças.

Para tentar retomar o equilíbrio devido à mudança no número de primeiros vizinhos e no potencial causada pela criação da superfície, os átomos que foram expostos passam por mudanças estruturais buscando assim suas novas posições de equilíbrio. Essa busca leva, na maioria dos casos, ao aparecimento de um fenômeno chamado de “*relaxação*”. A relaxação nada mais é do que uma mudança na distância entre os primeiros planos atômicos em relação aos valores destas para o volume do cristal (vide lado esquerdo da figura 2.2). Para a maioria das superfícies a distância entre os dois primeiros planos diminui em relação ao valor encontrado no volume, sendo este fenômeno explicado pelo modelo de Finnis e Heine [12]. Segundo este modelo, no volume os íons estão circundados por elétrons de condução (principalmente em metais). Então, dividindo-se o cristal em células unitárias de Wigner-Seitz [13], a distribuição original dos elétrons leva a uma distribuição superficial de cargas altamente corrugada. Por consequência, estes elétrons se redistribuem de tal maneira a suavizar a distribuição de cargas na superfície, sendo este efeito de suavização conhecida como efeito Smoluchowski [14]. Isto cria uma assimetria na distribuição de elétrons em torno dos íons do primeiro

plano, gerando assim uma força eletrostática resultante que os puxam em direção ao cristal, reduzindo-se, assim, a distância do primeiro plano em relação ao segundo.

Outro processo que pode ocorrer, sendo este um pouco mais agressivo do que o anterior, é chamado de “reconstrução”. Como podemos ver na figura 2.2, em uma reconstrução a periodicidade paralela à superfície é alterada se comparada com a periodicidade do volume. Este fenômeno de reconstrução é bastante comum em semicondutores devido à presença de ligações covalentes que são altamente direcionais. Já para metais, as reconstruções não são tão frequentes, ocorrendo geralmente naqueles em que os elétrons d e f participam das ligações. Entre os tipos de reconstrução mais famosas relatadas na literatura, está a chamada de *missing row*, em que uma linha completa de átomos desaparece periodicamente da superfície e, também, a estrutura da superfície Si(111)-(7x7) que levou mais de vinte anos para ser resolvida, sendo esta bem mais complexa do que a anterior [15]. Há também um outro tipo de reconstrução que não altera a periodicidade planar da superfície, mas gera mudanças cristalográficas profundas no cristal, como acontece para o caso da superfície (111) do óxido de cobalto (CoO) onde há um *stacking fault*, ou falha de empilhamento, na qual a periodicidade do empilhamento de planos atômicos é quebrada [16].

Em geral, a intensidade desses processos para atingir o novo ponto de equilíbrio depende de vários fatores. De uma maneira geral, quanto maior a densidade superficial de átomos e também uma maior quantidade de átomos com alto número de coordenação (ou primeiros vizinhos) menor será a possibilidade do aparecimento de reconstruções ou relaxações. Isso pode ser claramente observado para metais com empacotamento cúbico de face centrada (metais *fcc*), sendo que as faces de baixo índice de Miller, (111), (100) e (110) (vide figura 2.3), apresentam, nesta ordem, uma probabilidade crescente para o aparecimento de relaxações e reconstruções [5].

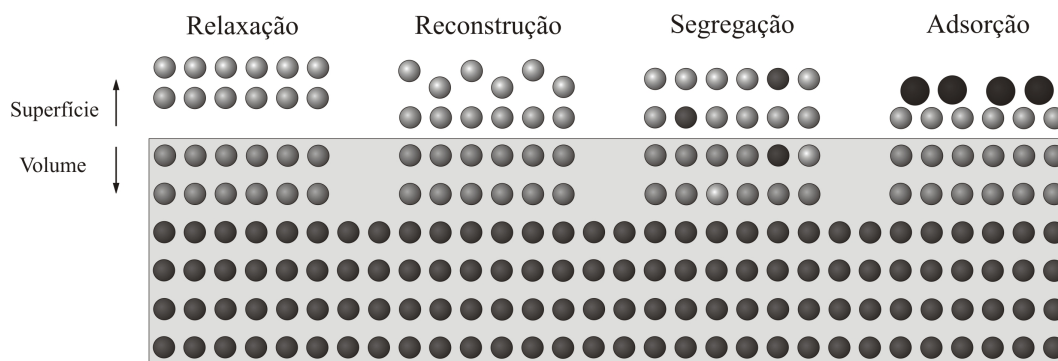


Figura 2.2: Modificações estruturais que podem ocorrer ao se criar uma superfície. Na relaxação a superfície mantém a mesma simetria planar do volume, ao passo que na reconstrução, na adsorção e na segregação esta simetria não é necessariamente mantida.

Reconstrução e relaxação podem ter origem na adsorção de átomos ou moléculas na superfície. Em alguns casos, esses adsorvatos podem formar estruturas ordenadas na

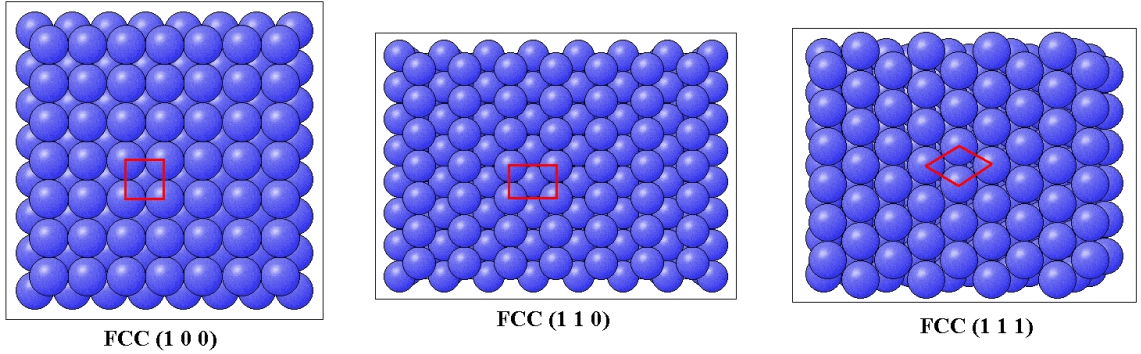


Figura 2.3: Vista superior das superfícies *fcc* de baixo índice de Miller, (100), (110) e (111), com as células unitárias marcadas em vermelho [17].

superfície modificando, assim, a periodicidade, como pode ser visto no lado direito da figura 2.2. A presença desse adsorvato geralmente muda a estrutura do substrato nas imediações dos sítios de adsorção, podendo induzir ou modificar a reconstrução de uma superfície limpa [2]. Estas modificações também podem ser causadas pela segregação de átomos estranhos, do volume para a superfície do cristal, sendo que através de processos de resfriamento ou aquecimento da amostra os átomos segregados podem formar “*overlayers*”, como é o caso do crescimento do grafeno na superfície (111) do rutênio [18].

Os fenômenos de reconstrução, de segregação e de adsorção ordenados levam à necessidade de uma nomenclatura que descreva a periodicidade e a simetria da superfície em relação às de volume (*bulk*). Suponha que os vetores da rede bidimensional que descrevem as camadas atômicas no volume sejam \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . Nomeando os vetores da superfície, onde podem haver a presença de planos de adsorvatos (*overlayers*), de \vec{b}_1 e \vec{b}_2 a nomenclatura desenvolvida por Wood [19] para a superfície fica:

$$N \left(\frac{b_1}{a_1} \times \frac{b_2}{a_2} \right) R \Theta \quad (2.1)$$

onde $N = p$ ou c para células primitivas ou centradas respectivamente, e Θ é o ângulo pelo qual os vetores da superfície estão rodados em relação aos de volume.

Todos esses fenômenos descritos nesta seção são fatores complicadores da estrutura em relação a uma superfície ideal e, conseqüentemente, adicionam complicações na análise de superfícies. Portanto, uma investigação quantitativa de superfícies deve ser cercada de vários aspectos, desde a condição da superfície até o conhecimento de sua composição química, o que torna a Física de Superfícies uma ciência rica em possibilidades mas também bastante complicada.

2.3 Cristalografia de Superfícies

Na seção anterior tratamos de superfícies reais, nas quais há imperfeições de vários tipos como terraços, degraus, falhas, etc., entretanto, para superfícies cuidadosamente preparadas, há regiões suficientemente grandes para que possamos tratá-las como superfícies ideais. De uma maneira geral para metais, a densidade de defeitos é da ordem de $10^6 / \text{cm}^{-2}$, de forma que para uma superfície típica com 10^{15} átomos/ cm^2 , haverá em média 10^9 átomos/ cm^2 pertencentes a planos monocristalinos perfeitos. Isto garante regiões de 10^4 \AA^2 compondo um único plano cristalino [5].

O motivo de se estudar superfícies ordenadas vem do fato de que estas apresentam propriedades distintas devido à própria periodicidade paralela à superfície. E também por serem mais facilmente estudadas do ponto de vista experimental por técnicas de difração, como a técnica de difração de elétrons de baixa energia (LEED), bem como do ponto de vista teórico por cálculos de primeiros princípios, *e.g.* DFT [20].

Então, para se estudar sistemas periódicos de superfícies podemos utilizar os mesmos conceitos empregados para descrever a estrutura volumétrica dos sólidos. As 14 redes de Bravais tridimensionais se reduzem a apenas 5 no caso bidimensional, sendo então a superfície descrita pela combinação de uma das redes de Bravais e uma base. A célula unitária de superfície pode ser representada pelos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , como podemos ver na figura 2.4 onde estão representadas as cinco redes de Bravais bidimensionais [13].

Neste trabalho é utilizada uma técnica de difração de elétrons para a determinação da estrutura de superfícies, portanto é necessário também definir o espaço recíproco, além do espaço real já definido acima. Para a superfície, a rede recíproca pode ser definida do mesmo modo que no caso tridimensional [2]:

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \hat{n}}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} \quad \text{e} \quad \vec{g}_2 = 2\pi \frac{\hat{n} \times \vec{a}_1}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} \quad (2.2)$$

com

$$\vec{a}_i \cdot \vec{g}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.3)$$

onde \vec{g}_1 e \vec{g}_2 são os vetores base do espaço recíproco e \hat{n} é o versor unitário normal à superfície. Podemos perceber que da maneira na qual o espaço recíproco é construído este também é uma rede de bravais, com os módulos dos vetores inversamente proporcionais aos módulos dos vetores da rede real.

Essa definição de espaço recíproco é importante para mostrarmos as condições de interferência construtiva que são, para uma rede bidimensional, dada pelas duas condições de Laue (figura 2.5) [2]:

$$\left(\vec{k}_i - \vec{k}_f \right) \cdot \vec{a}_1 = 2\pi h, \quad \text{e} \quad \left(\vec{k}_i - \vec{k}_f \right) \cdot \vec{a}_2 = 2\pi k \quad (2.4)$$

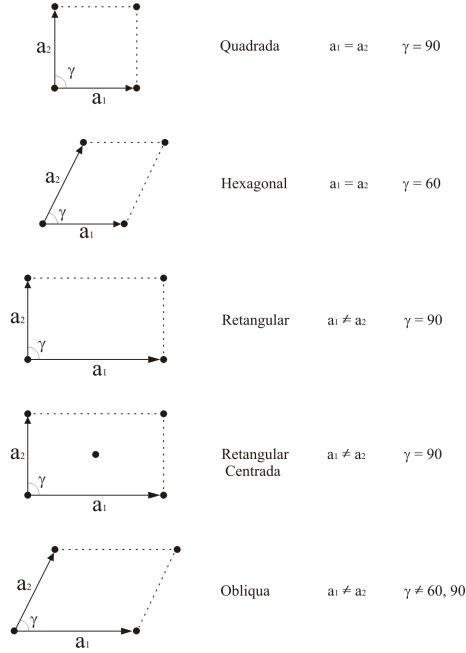


Figura 2.4: As cinco redes de Bravais para o caso bidimensional, onde as restrições para os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 estão também descritas.

onde h e k são dois números inteiros quaisquer e \vec{k}_i e \vec{k}_f são os vetores de onda incidente e espalhado, respectivamente. Estas condições são sempre satisfeitas quando:

$$\left(\vec{k}_i - \vec{k}_f\right) \equiv \Delta\vec{k} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 \quad (2.5)$$

e como a soma de componentes inteiros dos vetores da rede recíproca também são vetores da rede recíproca, a equação acima nos diz que a difração ocorrerá sempre que:

$$\Delta\vec{k}_{\parallel} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 \quad (2.6)$$

sendo que \vec{k}_{\parallel} representa a componente do vetor de onda paralelo à superfície.

A componente perpendicular do momento transferido não sofre esta restrição pois para o caso de uma rede bidimensional \vec{k}_{\perp} não é conservada. Isto também é verdade para o caso de um sólido semi-infinito quando os elétrons atravessam a interface vácuo-sólido. Entretanto, no caso do espalhamento elástico, a conservação da energia impõe uma restrição em \vec{k}_{\perp} , pois os módulos dos vetores de onda incidente e espalhada devem ser iguais:

$$|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i| \quad (2.7)$$

Assim podemos visualizar as duas restrições (equações 2.6 e 2.7) com a construção de Ewald, que originalmente foi criada para o caso tridimensional (difração de raios-X)

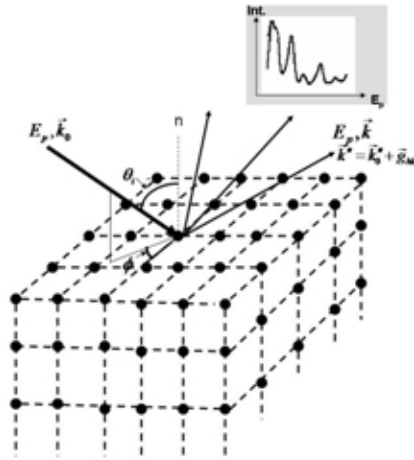


Figura 2.5: Difração de elétrons em uma superfície formada por centros espalhadores dispostos de maneira ordenada.

e que sofre algumas modificações para o caso bidimensional (LEED). Ao criarmos uma superfície, na direção perpendicular a ela, o período no espaço real seria infinito, o que significa que no espaço recíproco os pontos devem ser infinitamente próximos uns dos outros formando, portanto, linhas. Desenhando-se um vetor \vec{k}_i que termina na origem da rede recíproca, com o módulo e a direção correspondentes ao aparato experimental, desenhamos uma esfera de raio $|\vec{k}_i|$ centrada na origem do vetor \vec{k}_i . A interseção da esfera com as linhas da rede geram os vetores \vec{k}_f para os quais as condições de Laue são satisfeitas, ou seja, as condições nas quais há um máximo de intensidade espalhada. Essa construção de Ewald está mostrada na figura 2.6 para o caso bidimensional.

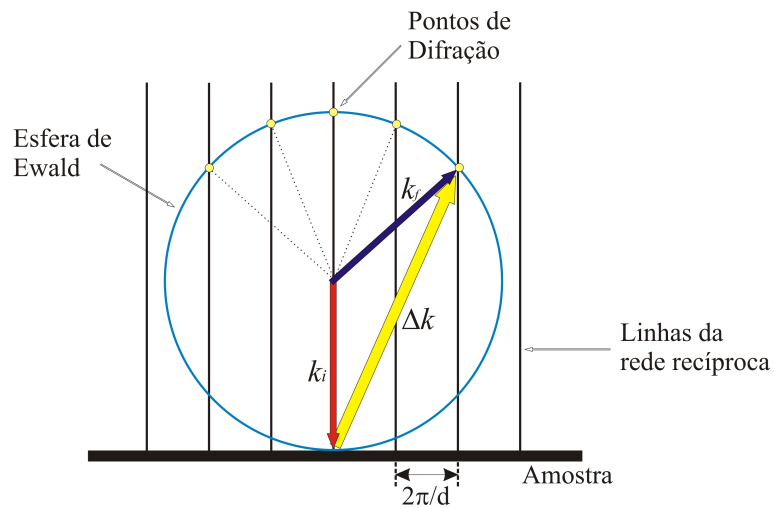


Figura 2.6: Representação da construção de Ewald para o caso bidimensional.

Entretanto, quando consideramos a difração devido a uma superfície real ao invés de uma rede bidimensional, devemos levar em consideração a natureza tridimensional do sólido. Se observarmos bem a construção de Ewald para uma rede bidimensional, veremos que ela sugere uma distribuição contínua para a condição de Laue ao longo das linhas, o que acarretaria em uma intensidade constante para qualquer ponto de difração independente da energia do feixe incidente. Este comportamento não é observado experimentalmente, isso porque os elétrons penetram, mesmo que em poucas camadas atômicas, e portanto são sensíveis a terceira condição de Laue na direção perpendicular à superfície. Devido a isso, há uma grande variação na intensidade dos pontos de difração em função da energia ao longo da direção das linhas na construção de Ewald.

Podemos então concluir que a curva da intensidade do feixe difratado em função da energia incidente dependem sensivelmente de como os átomos estão organizados nos primeiros planos atômicos e, portanto, através da análise dessas curvas, conhecidas como curvas $I(V)$'s, podemos obter informações sobre a estrutura da superfície. A teoria necessária para a realização dessa análise será abordada no próximo capítulo.

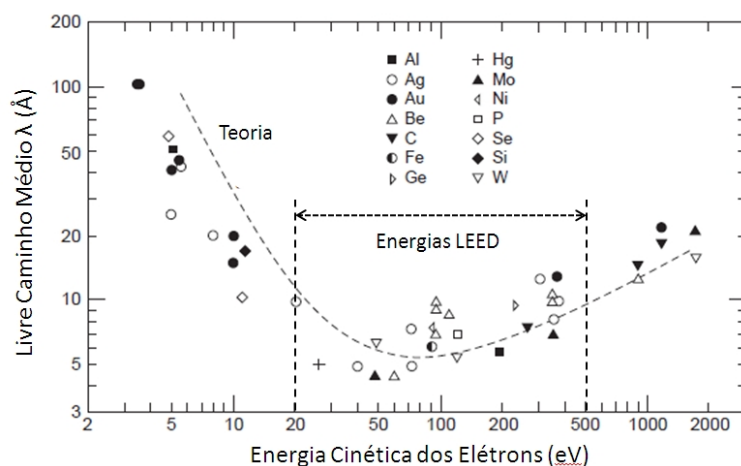


Figura 2.7: O livre caminho médio do elétron em sólidos. Os pontos são correspondentes valores encontrados experimentalmente e a curva tracejada foi obtida através de cálculos teóricos [2].

Mas então podemos perguntar, por que utilizar elétrons para o estudo de superfícies? Uma das razões principais é devido ao livre caminho médio destas partículas na matéria. Como estamos interessados em energias entre poucos eV e algumas centenas de eV, o livre caminho médio para diferentes sólidos varia de 4 a 10 Å [2], correspondendo em média de 1 a 4 camadas atômicas, o que garante a interação dos elétrons somente nas primeiras camadas atômicas, ou seja, é uma técnica sensível à superfície, como pode ser visto na figura 2.7, que mostra uma curva do livre caminho médio em função da energia cinética dos elétrons. Outra razão é que nessa ordem de energia o comprimento de onda de Broglie para o elétron é da mesma ordem das

distâncias típicas entre átomos em um cristal, sendo essa uma condição para que ocorra difração.

2.4 Superfícies de Baixo Índice de Miller do Ouro

As superfícies de metais de transição e de metais nobres têm sido extensivamente estudadas devido à sua importância em vários processos catalíticos, utilizados principalmente na indústria petroquímica [3]. Em particular, os metais nobres são bastante utilizados em estudos experimentais, pois em geral suas superfícies são relativamente fáceis de preparar (em comparação com óxidos, por exemplo) e de se manterem limpas por longos períodos em condições de ultra-alto vácuo, além de serem importantes eletrodos para estudos de eletroquímica [22].

Dentre estes metais nobres e de transição, poucos apresentam espontaneamente reconstruções na superfície. Ao invés de sofrerem o processo de reconstrução, eles reduzem a energia da superfície através da “relaxação”, *i.e.*, mudando a distância interplanar nas primeiras camadas atômicas mas mantendo a mesma periodicidade encontrada para o volume do sólido. O ouro representa uma exceção a esse comportamento apresentando reconstruções nas três faces de baixo índices de Miller.

Começaremos nossa discussão com a apresentação da reconstrução presente na face (110) do ouro, que é conhecida como reconstrução *missing row*. Nessa reconstrução, são removidas linhas alternadas de átomos formando uma reconstrução tipo (1×2) (vide figura 2.8), dobrando a periodicidade da superfície em uma das direções. Esta reconstrução não é exclusiva para o ouro, sendo também encontrada nas superfícies (110) da platina [23] e do irídio [24].

A estrutura resultante pode ser vista como a exposição de micro-facetas da superfície (111) , que a princípio é mais estável, ou menos energética, do que a superfície (110) . Cálculos de primeiros princípios realizados por Ho *et al.* [25] mostraram que a reconstrução (1×2) é mais estável do que a geometria não reconstruída (1×1) , uma vez que a geometria mais aberta da reconstrução (1×2) permite uma diminuição da energia cinética dos elétrons *s* e *p* sem que a ligação tipo *d* seja rompida. Para os metais de transição *fcc* com distribuição eletrônica 4d e 3d, a superfície (110) limpa não apresenta esta reconstrução tipo *missing row*. Entretanto, a reconstrução (1×2) pode ser induzida nestas superfícies a partir da deposição de pequenas quantidades de metais alcalinos [27]. Podemos pensar que a deposição de metais alcalinos na superfície reconstruída do ouro estabilizaria a *missing row*, entretanto para coberturas superiores à 0.5 monocamada esta reconstrução é desestabilizada e dá lugar a uma nova geometria do tipo $c(2 \times 2)$, como observado experimentalmente para o caso da deposição de potássio sobre o ouro [25; 28]. Já para a deposição de ametais, foi encontrado em um trabalho recentemente publicado por Lahti *et al.*, que a adsorção de 0.13 monocamada de enxofre sobre a superfície (110) forma uma estrutura auto-organizada tipo (4×2)

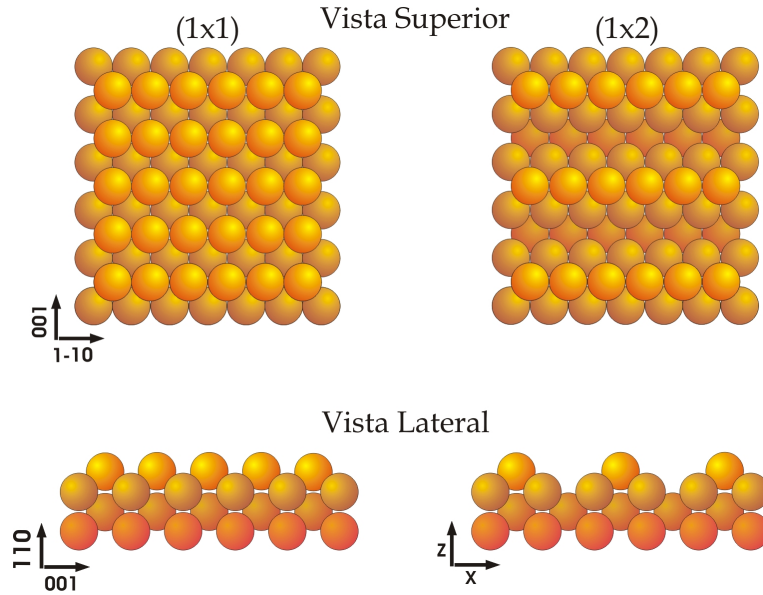


Figura 2.8: Figura esquemática da reconstrução tipo *missing-row* presente na superfície (110) do ouro.

com os átomos ocupando sítios tipo *hollow* mas com um pequeno desvio em direção às linhas atômicas, não destruindo a reconstrução tipo *missing row* [26].

Com base no que foi dito no parágrafo anterior podemos imaginar que, a princípio, facetas (111) maiores podem ser formadas removendo-se um número maior de linhas atômicas, levando desta maneira a uma reconstrução do tipo $(1 \times n)$ energeticamente mais favorável do que a reconstrução (1×2) . Resultados de cálculos teóricos de primeiros princípios [29] mostraram que a reconstrução (1×3) é energeticamente bastante próxima da reconstrução (1×2) , mas com valor um pouco mais baixo. Experimentalmente, a reconstrução (1×3) foi observada para a superfície (110) limpa do ouro quando submetida a processos especiais de limpeza e aquecimento [106].

Agora voltaremos a nossa atenção para a face (111) do ouro, que tem a interessante característica de ser a única superfície $fcc(111)$ metálica limpa que apresenta reconstrução [21]. Foi mencionado na seção anterior que camadas atômicas bidimensionais tendem a preferir o empacotamento hexagonal e, apesar da superfície (111) do ouro já ser hexagonal, ela ainda se rearranja de tal maneira a aumentar ainda mais a densidade atômica. Esta reconstrução pode ser descrita por um modelo tipo *stacking-fault* complexo com domínios *fcc* e *hcp* presentes na superfície com regiões de transição estreitas entre eles. Esta superfície reconstruída, que é referida como uma super-estrutura $(23 \times \sqrt{3})$ [30], foi estudada em grandes detalhes através da técnica LEED [30], espalhamento atômico de hélio [31] e microscopia de tunelamento (STM) [21]. Essa reconstrução pode ser explicada em termos dos estados de superfícies únicos

que surgem devido à interação de estados sp e d , como uma consequência de suas naturezas relativísticas [34]. Apesar dessa reconstrução ser estável à temperatura ambiente, ela pode ser modificada com a adsorção de gases na superfície, sendo que a exposição a uma atmosfera de monóxido de carbono com pressão parcial acima de 500 mbar à temperatura de 300 K resulta em uma geometria (1×1) original quase totalmente desconstruída [32].

Imagens de STM para essa superfície (111) do ouro, como a apresentada na figura 2.9, revelaram um padrão em zig-zag que é conhecido como padrão de “espinha de peixe” (*herringbone*), que é resultado da junção de domínios em que há o *stacking fault* tipo *hcp* e tipo *fcc* rodados de 120° entre eles. Esta reconstrução presente na superfície $\text{Au}(111)$, apesar de ser única para superfícies de metais limpos, é similar a reconstruções encontradas em deposições de metais sobre superfícies metálicas no qual o parâmetro de rede do substrato é ligeiramente maior do que o parâmetro de rede do filme [33].

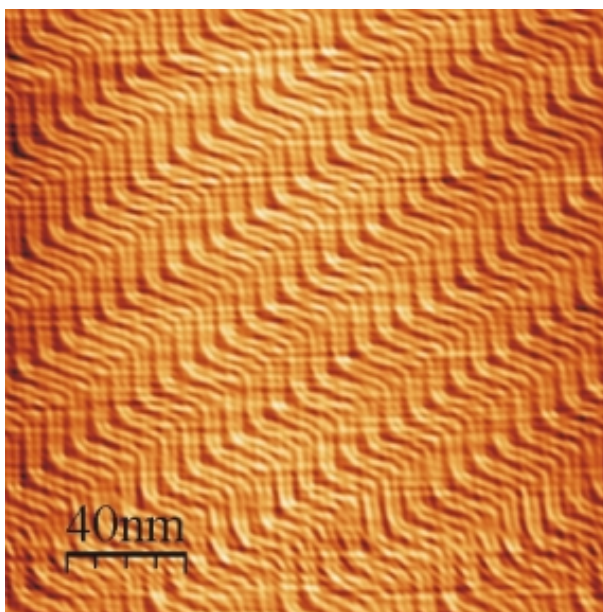


Figura 2.9: Imagem de STM da superfície (111) reconstruída do ouro apresentando a estrutura conhecida como espinha de peixe ou *herringbone* [41].

Possivelmente a mais complicada das três superfícies de baixos índices de Miller, a reconstrução presente na superfície (100) do ouro é assunto de significativa controvérsia. Na figura 2.10, uma imagem de STM de alta resolução revela uma significativa ondulação na superfície que aparentemente concorda bem com o modelo proposto inicialmente que sugere uma reconstrução (5×1) [35] onde há linhas atômicas ao longo da direção $\{100\}$. Desde então, uma grande variedade de modelos foi proposta: (5×20) [36], (5×20) com rotação [37], $c(26 \times 28)$ [30], (24×48) com rotação [38]

e um modelo hexagonal $(28 \times 5) R0.6^\circ$ [39; 40].

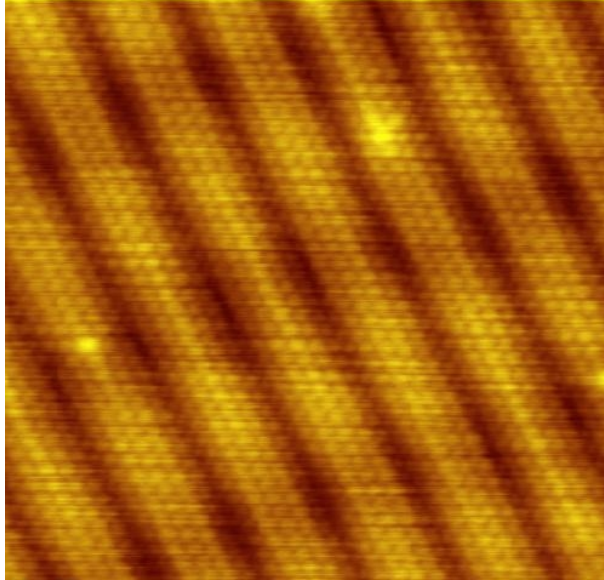


Figura 2.10: Imagem de STM de alta resolução da superfície $\{100\}$ reconstruída do ouro [42].

Uma outra proposição para a estrutura dessa superfície é a coexistência de diversos domínios na superfície, cada um apresentando alguma das estruturas citadas no parágrafo anterior, que aparentemente depende da quantidade de degraus presentes na superfície e também da temperatura da amostra [43]. Cálculos realizados por Takeuchi *et al.* explicaram a reconstrução presente na superfície devido, essencialmente, a um efeito relativístico manifestado devido ao alto grau de participação do orbital d nas ligações atômicas, assim como ocorre para a face (111) [44; 45].

Quanto à estabilidade da reconstrução, experimentos de espalhamento de raios-X indicam que acima de 1170 K a reconstrução é destruída e apenas a fase (1×1) é observada [46; 47]. Em outro estudo, mostrou-se que a adsorção de 0.1 monocamada de potássio na superfície $\{100\}$ do ouro também destrói a reconstrução assim como no caso anterior, e se a cobertura for aumentada para 0.25 monocamada, uma reconstrução com geometria (1×2) similar à encontrada para a face $\{110\}$ é formada.

Podemos notar ao final desta seção, que todas as superfícies de baixo índice de Miller do ouro apresentam reconstruções estáveis à temperatura ambiente, o que torna este material um forte candidato para aplicações em crescimentos auto organizados de estruturas nanométricas, sendo estas de grande interesse atual devido à suas propriedades distintas.

2.5 Deposição de Filmes Finos de Antimônio sobre Ouro

O crescimento heteroepitaxial de metais sobre metais e semi-metais sobre metais tem sido extensivamente estudado nos últimos anos devido à possibilidade de se obter filmes finos com novas propriedades eletrônicas, magnéticas ou catalíticas [48]. Foi observado que as propriedades físicas e químicas da região próxima à superfície desses filmes finos podem ser radicalmente diferentes daquelas observadas para o volume do sistema estudado. Muitos estudos realizados revelaram que uma vasta gama de estruturas e composições diferentes são originados através da relaxação da tensão entre o filme depositado e o substrato, e também da formação de ligas de superfície [49]. Estes efeitos podem alterar fortemente a estrutura eletrônica e por consequência as propriedades de quimiossorção do sistema se comparadas com as propriedades do substrato ou de filmes grossos.

Filmes finos de antimônio sobre o ouro têm sido estudados devido, em parte, à afinidade que estes elementos apresentam naturalmente, sendo que conjuntamente com o arsênio, a presença do antimônio em uma região geográfica é um forte indicativo da presença de grandes reservas de ouro. Uma característica interessante do sistema Au-Sb é que a solubilidade do antimônio no ouro é limitada a menos de 1.2% [50; 51], o que favorece uma segregação do antimônio do volume para a superfície do ouro. Logo, esta segregação induz um a confinamento do antimônio na superfície, o que poderia resultar em uma liga de superfície.

Há na literatura estudos da deposição de filmes finos de antimônio em todas as faces de baixos índices de Miller do ouro. O crescimento deste filme na superfície $\{111\}$ do ouro foi investigado por P. Ma *et al.* [52] e também por B. Stegemann *et al.* [53] utilizando metodologias bastante distintas. No primeiro estudo, foram utilizadas as seguintes técnicas: difração de elétrons de baixa energia (LEED), espectroscopia de perda de energia do elétron (EELS), e espectroscopia de elétrons Auger (AES), para o estudo do crescimento do filme fino. Pelo estudo, após a deposição de aproximadamente uma monocamada, há a formação de uma estrutura tipo $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) R30^\circ$ onde os átomos de Sb formam uma sobrecamada.

Aumentando-se a espessura do filme, foi verificado que não há um crescimento ordenado após a primeira camada e que a geometria da interface entre o substrato e o filme muda para uma estrutura tipo fluorita ou pirita [13]. Os resultados de AES mostraram que há um deslocamento no pico do ouro que foi interpretado como a presença de uma ligação forte entre o ouro e o antimônio. No segundo trabalho, foi utilizada a técnica de microscopia de tunelamento (STM) para a investigação da deposição de antimônio desde 0.1 monocamada até 200 monocamadas. Para a deposição de 1.0 ou mais monocamadas, os resultados encontrados confirmam as conclusões obtidas no primeiro trabalho. Já para coberturas inferiores a uma monocamada, foi observado que

o crescimento se deu na forma de ilhas e não em sobrecamadas como ocorrido para maiores coberturas.

Já para o estudo da interação entre antimônio e ouro na face $\{100\}$ o filme foi crescido de uma forma diferente. Ao contrário do método utilizado para o caso descrito na parágrafo anterior (e também para o próximo caso), Wertheim *et al.* [54] realizaram o crescimento do filme fino de Sb utilizando um cristal de ouro previamente dopado com antimônio e após um processo de aquecimento da amostra, o antimônio segregou para a superfície, como esperado, formando assim um filme de Sb com espessura dependente do tempo de aquecimento da amostra. O resultado estrutural encontrado utilizando a técnica LEED mostrou que, para o crescimento de 2 monocamadas, os átomos de Sb formam uma sobrecamada ordenada com geometria hexagonal sobre o substrato de ouro. Apesar da formação de uma sobrecamada, os estudos realizados por fotoemissão sugeriram que os átomos de antimônio ficam fortemente ligados ao ouro o que poderia caracterizar a formação de uma liga de superfície.

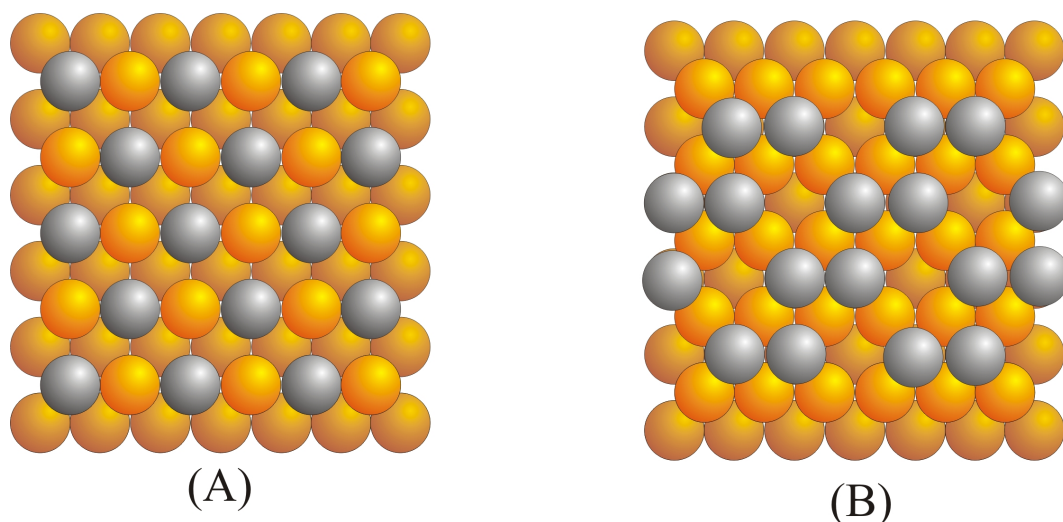


Figura 2.11: Figura esquemática dos modelos das reconstruções $c(2 \times 2)$ (Parte (A)) [56] e $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R54.7^\circ$ (Parte (B)) [57] encontrados na literatura.

Para a superfície $\{110\}$ do ouro foram reportadas na literatura a formação de uma grande quantidade de geometrias diferentes dependendo da quantidade de antimônio depositado [55]. Duas geometrias em especial foram estudas de maneira bem detalhada por difração de raios-X: a $c(2 \times 2)$ [56] que corresponde a uma cobertura de 0.5 monocamada e a geometria $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ [57] que é obtida com uma cobertura de 0.66 monocamada (vide figura 2.11). Para a geometria $c(2 \times 2)$ foi encontrado que o melhor modelo que ajusta os dados experimentais é composto por átomos de antimônio substituindo parcialmente os átomos de ouro na primeira camada, destruindo a reconstrução *missing row* (1×2) apresentada pela superfície limpa. Já para a geo-

metria ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$), o modelo encontrado é bem mais complexo do que o encontrado para a fase $c(2 \times 2)$, pois esta estrutura apresenta a possibilidade do aparecimento de domínios. Este difere do anterior por ser um modelo no qual os átomos de Sb formam uma sobrecamada ocupando sítios de alta simetria tipo *hollow*.

Com essa diversidade de modelos apresentados e as várias possibilidades de geometrias obtidas com a deposição de antimônio sobre o ouro, este é um problema que se apresenta bastante interessante e desafiador. Neste trabalho estudamos o sistema $\text{Au}(110) - c(2 \times 2)\text{Sb}$ e também a face (110) limpa do ouro utilizando a difração de elétrons de baixa energia (LEED), sendo os resultados apresentados no capítulo 4.

Capítulo 3

Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)

3.1 Breve Histórico da Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)

A possibilidade teórica da ocorrência da difração de elétrons é uma consequência da mecânica ondulatória proposta por de Broglie em 1924, em que a teoria de Einstein da dualidade onda-partícula para fótons foi estendida para todas as partículas com momento linear. Para o caso de elétrons, devemos destacar o experimento de J. J. Thomson que, em 1897, determinou a razão carga/massa (e/m) dessa partícula e mais tarde, em 1927, o primeiro experimento de difração realizado por Davisson e Germer demonstrando as propriedades ondulatórias dos elétrons. Há também o trabalho de J. P. Thomson que, na mesma época, observou anéis de difração quando elétrons de alta energia (energia maior que 1000eV) atravessavam filmes finos metálicos. O diâmetro dos anéis estava relacionado ao comprimento de onda de de Broglie, demonstrando assim a natureza ondulatória dos elétrons [58; 59].

Nos anos seguintes, a técnica de difração de elétrons de alta energia se desenvolveu rapidamente, sendo utilizada para a determinação de comprimentos de ligação de pequenas moléculas em fase gasosa e mais tarde tornando-se a base da microscopia eletrônica. Já a difração de elétrons de baixa energia, com energias inferiores a 1000eV, apropriada ao estudo de superfícies devido ao fato dos elétrons espalhados elasticamente interagirem apenas nas primeiras camadas atômicas do cristal, permaneceu estagnada por muitos anos. Isso se deveu a grandes dificuldades encontradas na aplicação da técnica pelos cientistas da época. Os dois principais problemas enfrentados pelos físicos que trabalhavam com LEED na época eram: a coleta de dados era extremamente demorada e tediosa e a tecnologia de vácuo disponível era inadequada para o preparo e conservação de superfícies limpas. Em consequência desses problemas, muitos pesquisadores abandonaram a técnica durante a década de 1930 [61].

Apesar de todas as adversidades, alguns físicos se aventuraram a trabalhar com LEED, dentre eles W. Ehrenburg, que em 1934 desenvolveu uma tela fluorescente que permitia a visualização do padrão de difração completo instantaneamente. O próprio Ehrenburg mostrou que um padrão LEED típico é formado por um conjunto bidimensional de pontos oriundos da difração de elétrons causados por centros espalhadores dispostos em uma rede bidimensional. Conclui-se então que esse conjunto de pontos retrata a simetria e a estrutura da rede recíproca da superfície do cristal. Apesar desse grande avanço introduzido por Ehrenburg, a técnica ainda enfrentava dificuldades experimentais que consistiam basicamente na reprodutibilidade do experimento, pois, a pressões não tão baixas, a superfície se contamina rapidamente por outros tipos atômicos presentes na câmara de difração formando camadas desordenadas destruindo assim o padrão de difração. Outra limitação consistia na complexidade do aparato de coleta dos dados.

No início da década de 1960 a tecnologia de ultra alto vácuo (pressões da ordem de 10^{-10} Torr) se desenvolveu e a técnica LEED sofreu grandes avanços, principalmente devido aos esforços de H. E. Farnsworth, que continuou a trabalhar com LEED desde o início e trouxe o aprimoramento da técnica, melhorando o aparato experimental e desenvolvendo novas metodologias para a coleta de dados. A partir de então, o LEED começou a ser largamente utilizado para o monitoramento das condições da superfície e também para a observação de transições de fase que ocorrem nas superfícies.

Apesar do grande avanço na parte experimental, ainda não havia uma teoria desenvolvida que permitisse uma análise quantitativa dos dados na determinação da estrutura da superfície. Mas com o crescente interesse pela técnica, ressurgiram esforços no aprimoramento da teoria por trás da difração de elétrons de baixa energia. No início da década de 70 a teoria foi melhorada de forma significativa com a inserção do espalhamento múltiplo (ou teoria dinâmica), da estrutura de bandas, do pseudo-potencial, entre outras [58]. Junto ao aperfeiçoamento das técnicas experimentais e da evolução computacional, em grande parte devido ao desenvolvimento dos semicondutores e da corrida espacial, tornou-se possível uma análise quantitativa, ou seja, possibilitou a utilização da técnica LEED para a determinação da posição atômica na superfície de um sólido cristalino. Em 1975 veio a sua consolidação, e desde então a técnica passou a ser amplamente utilizada no estudo da estrutura atômica de superfícies, principalmente de monocristais metálicos e semicondutores, e atualmente é considerada a técnica mais poderosa para tal finalidade [3].

3.2 O Experimento LEED

A princípio, o experimento LEED é bastante simples. Um feixe monocromático de elétrons com energia tipicamente entre 0 e 400eV é incidido sobre a superfície de uma amostra monocristalina. Os elétrons são então retro-espalhados pela superfície

dando origem a um conjunto de feixes difratados com a mesma energia do feixe incidente formando um padrão de difração na tela fluorescente (vide figura 3.1) que é utilizada como detector. A distribuição espacial desses feixes difratados e a variação de suas intensidades com a energia e o ângulo de incidência do feixe eletrônico fornecem informações sobre o arranjo estrutural dos átomos na superfície.

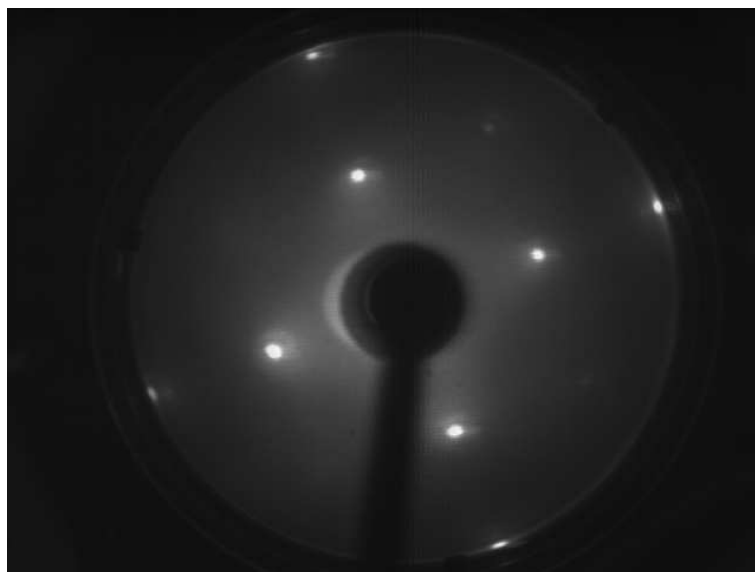


Figura 3.1: Padrão LEED de Ag(001) com 127eV de energia do feixe incidente [62].

Mas na prática, o experimento LEED, assim como vários outros que lidam com superfícies, é difícil de ser realizado e de ser analisado por várias razões, dentre elas: a superfície da amostra deve ser bem orientada, plana e limpa; o experimento precisa ser realizado em ultra-alto vácuo (UHV); a manipulação da amostra dentro da câmara de UHV requer mecanismos caros e sofisticados; a medida precisa do ângulo de incidência é bastante complicada; a coleta dos dados experimentais requer cuidados especiais.

O aparato experimental utilizado em um experimento LEED é composto basicamente de quatro componentes: um canhão de elétrons, um goniômetro, um detector de elétrons e uma câmara de ultra-alto vácuo (UHV, do inglês, ultra-high vacuum).

Os elétrons são produzidos e colimados em um feixe monoenergético (com energias entre 0 e 1000eV) pelo canhão de elétrons, sendo normalmente a intensidade do feixe incidente uma função monotonicamente crescente da tensão aplicada ao canhão. Dentro desse canhão, há um filamento de tungstênio que é aquecido a uma temperatura de 2500K que funciona como a fonte de elétrons. Atualmente é comum a utilização de filamentos recobertos com tório para que a temperatura de operação necessária para a obtenção do feixe eletrônico fique mais baixa, da ordem de 1000K, prolongando assim a vida útil do filamento. É essa temperatura de operação do filamento que basicamente determina a resolução em energia do canhão, já que não há filtros instalados. A largura,

em energia, do pico de emissão dos elétrons (ΔE) é da ordem de $(\frac{3}{2})kT$, ou ± 0.1 eV a 1000K e ± 0.3 eV a 2500K [59]. Como podemos ver na figura 3.2, o canhão possui ainda um anodo posicionado à frente do filamento, para acelerar os elétrons excitados termicamente, e um cilindro de Wehnelt para focalizar o feixe, que é colocado a um potencial negativo em relação ao filamento. O diâmetro efetivo do feixe de elétrons é da ordem de 1 a 3mm, com uma incerteza na energia de aproximadamente 0.5eV e divergência angular em torno de 0.5° . Estes valores resultam em um feixe com comprimento de coerência, ou seja, dimensão transversal da superfície onde as ondas (elétrons) chegam em fase, da ordem de 200 a 500Å [63], fazendo do LEED uma técnica sensível a ordens estruturais de longo alcance.

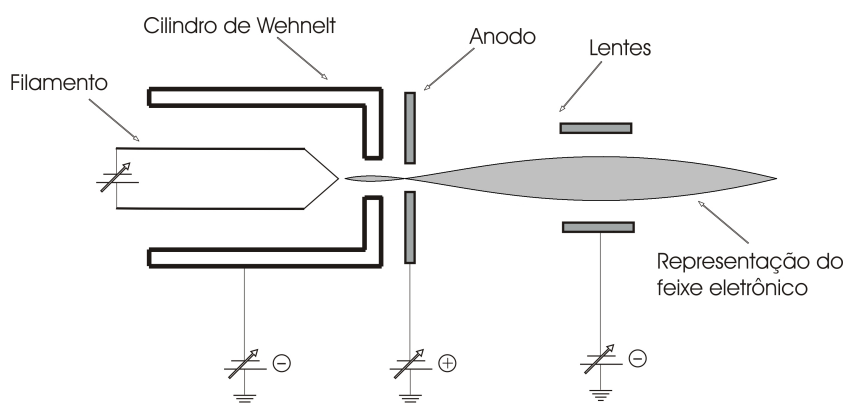


Figura 3.2: Esquema de um canhão de elétrons. Os elétrons são emitidos termicamente do filamento, acelerados por uma diferença de potencial aplicada entre esse e o anodo e finalmente o feixe de elétrons gerado é colimado pelo cilindro de Wehnelt.

O goniômetro é o componente do sistema responsável pela sustentação e manipulação da amostra dentro da câmara, sendo em geral um dos componentes mais caros. Alguns dos modelos disponíveis no mercado permitem a rotação da amostra em torno de dois eixos: um perpendicular e outro paralelo ao plano da superfície, além da translação. A parte de aquecimento e resfriamento da amostra, em geral, também é acoplada ao goniômetro.

O detector é o componente do aparato responsável pela coleta dos dados e pode ser encontrado em vários tipos diferentes. O mais comumente utilizado é o "Post-diffraction Accelerator" ou "Retarding Field Analyzer" (RFA). Este tipo de detector consiste, tipicamente, de quatro grades hemisféricas concêntricas G1, G2, G3 e G4 e uma tela fluorescente F, cada uma delas contendo um furo central pelo qual é inserido o canhão de elétrons como podemos ver na figura 3.3. A primeira grade (G1) é aterrada, assim como a amostra, para garantir que a região entre ela e a amostra esteja essencialmente livre de campo elétrico, o que poderia mudar a trajetória dos elétrons. Um potencial negativo, ligeiramente menor que a energia cinética dos elétrons incidentes, é aplicado à segunda (G2) e terceira (G3) grades, que são chamadas de grades supresso-

ras. Nessa região os elétrons são desacelerados e apenas aqueles que foram espalhados elasticamente, ou seja, que sofreram colisões elásticas ao interagir com a amostra, conseguem atravessar essa região e colidir com a tela fluorescente. A quarta (G4) e última grade também é aterrada, isso para reduzir a penetração do campo elétrico das grades supressoras na parte final do aparato. Após a grade G4 está a tela fluorescente (F), na qual é aplicado um potencial positivo da ordem de alguns de kilovolts (4-6 KV) para que os elétrons elasticamente espalhados sejam acelerados em sua direção tornando assim mais nítida a imagem dos feixes difratados. A esse conjunto de pontos brilhantes na tela dá-se o nome de padrão LEED, em que a intensidade do brilho é proporcional à intensidade dos feixes difratados [2].

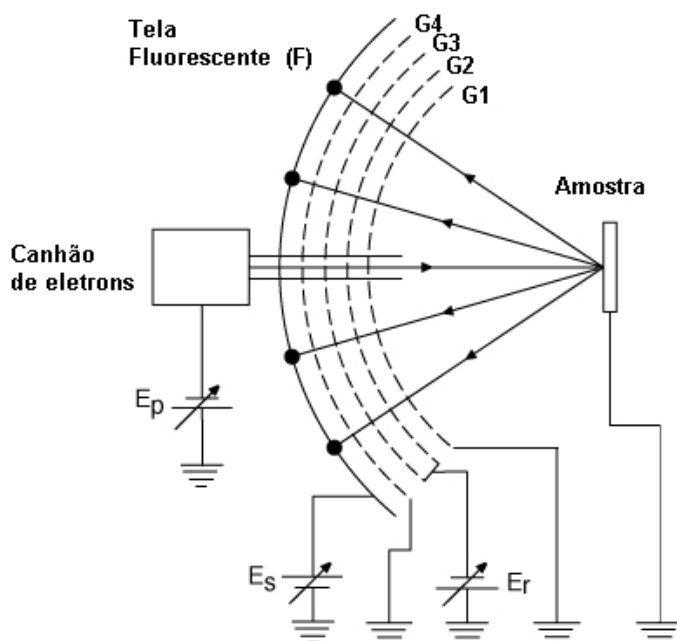


Figura 3.3: Esquema do "Retarding Field Analyser". Neste aparato experimental os elétrons incidentes que são retro-espalhados elasticamente pela amostra são selecionados pelas grades (G1 a G4) e formam um padrão de difração na tela fluorescente (F).

Finalmente, basta colocar todo esse aparato dentro de uma câmara de ultra-alto vácuo capaz de atingir e manter pressões da ordem de 10^{-10} Torr. Isso é necessário para que a amostra fique livre de contaminantes indesejados por um tempo suficientemente longo para a realização do experimento. Nesta faixa de pressão, o tempo necessário para formação de uma monocamada do gás residual é de aproximadamente 10 horas. Para se ter uma base de comparação, em uma pressão de 10^{-6} Torr, esse recobrimento acontece em 1 segundo, o que mostra a necessidade de um ambiente em ultra-alto vácuo.

Se o aparato experimental disponível é equipado com um porta amostra convenci-

onal, a determinação exata do ângulo de incidência do feixe eletrônico é uma tarefa bastante complicada em LEED, o que não é verdade para versões mais modernas mas que ainda são pouco difundidas devido aos altos custos de aquisição. Por estes motivos, na maioria dos trabalhos de determinação estrutural de superfícies, os dados experimentais consistem de conjuntos de curvas nas quais, variando-se a energia do feixe incidente, medem-se as respectivas intensidades dos feixes difratados mantendo-se o ângulo de incidência fixo, mais comumente à incidência normal. Tais curvas são denominadas curvas $I(V)$'s ou espectro LEED [60].

3.3 Preparação de Amostras e Coleta de Dados

As amostras utilizadas em experimentos LEED, em geral, são produzidas fora de uma câmara de ultra-alto vácuo seguindo algumas etapas. Primeiramente, deve-se escolher a amostra e a orientação cristalográfica desejada. A seguir, a amostra deve ser cortada e polida tomando-se o cuidado em não alterar o plano cristalográfico desejado, até que a superfície obtida seja plana e lisa de tal maneira a apresentar um polimento espelhado.

Um polimento espelhado garante a suavidade da superfície apenas na escala do comprimento de onda da luz, ou seja, maior do que 1000Å . Então, quando a amostra é inserida na câmara de difração, há muitos defeitos que estão na escala da largura de coerência do feixe eletrônico, além de provavelmente várias camadas de materiais estranhos (e indesejados) adsorvidas na superfície, como água, oxigênio e carbono.

Portanto é necessária uma limpeza *in situ* da superfície. Essa limpeza é feita por bombardeamento da superfície com íons de argônio com energia tipicamente entre 0.5 e 1.0 KeV, sendo este processo conhecido como *sputtering*. Infelizmente esse processo de limpeza introduz defeitos na superfície. Para contornar esse problema, a amostra é aquecida a uma temperatura determinada experimentalmente (*annealing*) durante um tempo suficientemente longo para que os átomos se reorganizem, deixando a superfície com um alto grau de ordenamento, e também para remover alguma impureza que ainda reste e alguns íons de argônio que tenham ficado incrustados na superfície. Em geral, apenas um ciclo desse processo de limpeza não é suficiente para a obtenção de uma superfície adequada para o experimento LEED, então esse processo é repetido até que o padrão LEED obtido esteja bem nítido e definido.

Se o objetivo do estudo é a superfície limpa do material escolhido, a superfície já está pronta para ser estudada. Entretanto, se o objetivo é o estudo do crescimento de filmes finos ou estruturas auto-organizadas, ainda será necessário desenvolver uma metodologia, uma receita para que o resultado do crescimento seja o desejado - em ilhas ou de forma epitaxial, por exemplo. Até que o crescimento ocorra da maneira desejada, os ciclos de limpeza e crescimento devem ser repetidos.

A observação do padrão LEED para monitorar a qualidade da superfície nos permite

detectar apenas imperfeições mecânicas como desordem e facetamento. Entretanto, impurezas adsorvidas na superfície que não mudam a simetria da superfície ou que se depositam desordenadamente não podem ser detectadas assim tão facilmente. Portanto, durante o processo de preparação da amostra é de fundamental importância monitorar a condição da superfície também quanto a sua composição química. Isso pode ser feito utilizando-se a Espectroscopia de Elétrons Auger (AES) e/ou a Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). Então, utilizando-se o padrão LEED e alguma técnica de espectroscopia que seja quimicamente sensível, é possível realizar experimentos na qual a superfície é sabidamente bem ordenada e quimicamente conhecida [59].

Uma vez que a superfície esteja em condição de ser estudada, há diferentes modos de se coletar as intensidades dos feixes difratados durante o experimento LEED. Entretanto, como já discutido na seção anterior, a intensidade é medida em função da energia do feixe de elétrons incidente na amostra por ser este o procedimento experimental mais fácil de ser realizado. O procedimento mais utilizado atualmente é uma variação do método criado por Heilmann *et al.* [64] no qual é utilizada uma câmera CCD, um monitor de TV e um computador, como mostrado na figura 3.4.

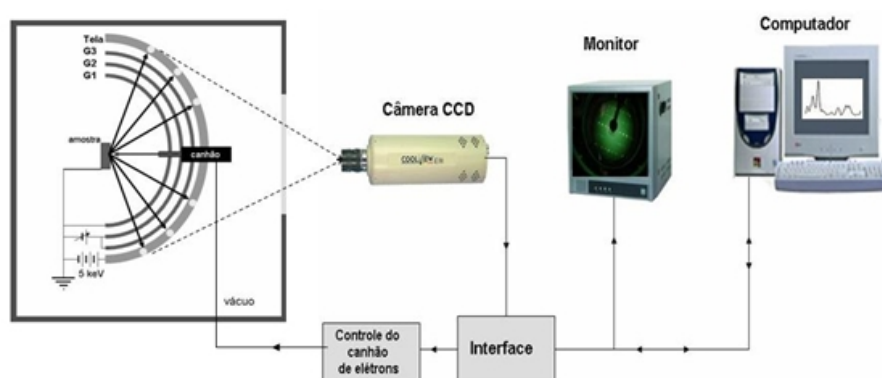


Figura 3.4: Esquema do aparato de coleta das curvas de intensidade LEED

O procedimento consiste em fotografar o padrão de difração em diferentes energias do feixe incidente em um certo intervalo de energia, tipicamente de 300eV. As fotografias são armazenadas no computador e posteriormente, com a utilização de um *software*, as intensidades dos pontos de difração são medidas e simultaneamente há uma subtração do *background*, havendo uma melhora na razão sinal/ruído da curva $I(V)$ [58]. Antes de serem utilizadas para a determinação estrutural há também outros tratamentos que são aplicados às curvas $I(V)$'s, tais como normalização pela corrente do canhão de elétrons e suavização utilizando algoritmos computacionais. Na figura 3.5 é mostrada uma curva $I(V)$ típica correspondente ao sistema $\text{Ge}(111)-(1 \times 1)\text{Dy}$.

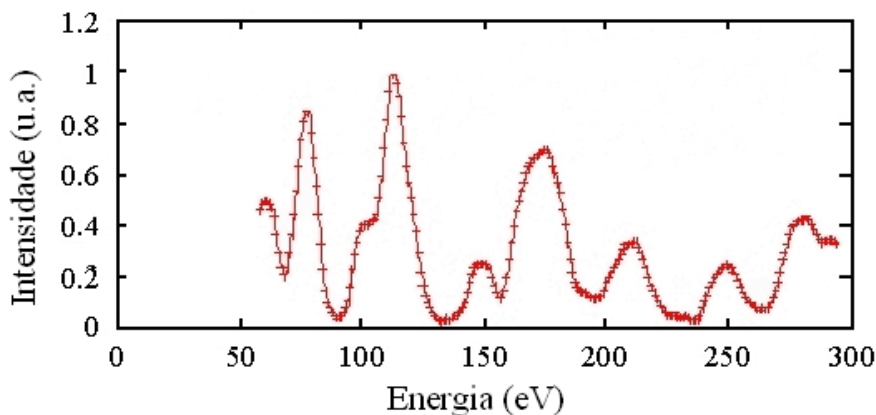


Figura 3.5: Curva $I(V)$ típica, onde os símbolos + correspondem aos dados experimentais [65].

3.4 Determinação do Ângulo de Incidência

A determinação do ângulo de incidência do feixe eletrônico no experimento LEED é um problema bastante extenuante, pois além da dificuldade em alinhar o canhão de elétrons e a posição da amostra, o feixe pode sofrer desvios na sua trajetória após deixar o canhão de elétrons devido à presença de campos residuais presentes na região entre a amostra e o canhão, tais como os gerados pela instrumentação no interior da câmara e também pelo sistema de bombeamento (bombas iônicas). Portanto, o ângulo de incidência é normalmente determinado a partir de medidas realizadas no padrão de difração.

Um dos métodos de mais fácil utilização foi criado por Cunningham e Weinberg [58] em 1978. Esse método requer que inicialmente seja tirada uma fotografia do padrão LEED assim como ele aparece na tela fluorescente. Então, mede-se o ângulo entre a linha que liga o feixe especular (00) ao centro da tela e a linha do centro da tela até um ponto de difração (hk). Após medir esse ângulo para todos os pontos disponíveis na fotografia, utiliza-se um programa que é capaz de determinar os ângulos de incidência polar e azimutal [58].

Além de ser de mais fácil utilização, esse método apresenta também outras vantagens, sendo elas: nenhum equipamento extra ao de coleta de dados é necessário, a análise da fotografia é relativamente simples de ser feita e não requer grande precisão na medida. O ângulo é determinado por uma grande quantidade de medidas (cada ponto de difração disponível) e conseqüentemente a estatística da medida torna possível a determinação do ângulo de incidência com um desvio bem determinado [58]. A seguir apresentaremos com alguns detalhes a fundamentação teórica desse método.

Primeiramente, a relação entre o vetor de onda do elétron incidente e espalhado será desenvolvida tanto no referencial do laboratório quanto no referencial do cristal

(amostra). Essa relação apresenta uma dependência com o ângulo de incidência do feixe eletrônico primário θ e o ângulo azimutal φ , que é o ângulo entre o eixo cristalográfico x_c e a projeção do feixe incidente na superfície do cristal (vide figura 3.6, parte (a)). Em segundo lugar, a relação entre os vetores de onda e os ângulos medidos na fotografia $[\epsilon(hk)]$ (vide figura 3.6 , parte (b)) será desenvolvida.

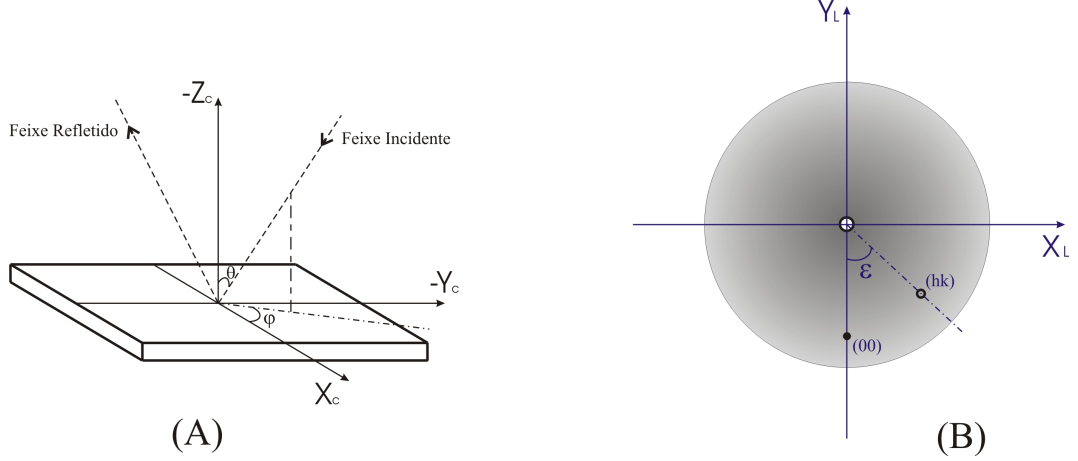


Figura 3.6: Parte (a): sistema de eixos no referencial da amostra. Parte (b): Sistema de coordenadas no referencial do laboratório e de como o ângulo $\epsilon(hk)$ é medido. O eixo z_l passa pelo centro do canhão e aponta para fora da tela do RFA.

O sistema de referência do laboratório é definido de tal maneira que o eixo z_l esteja ao longo do eixo do canhão de elétrons e que o eixo y_l esteja na direção do ponto especular (00) (vide figura 3.6). Como podemos ver na figura 3.6 o sistema de coordenadas de referência do cristal é definido de tal maneira que o eixo z_c aponte para dentro do cristal e o eixo x_c está ao longo de um vetor da célula unitária do cristal. A razão para essa escolha é que dessa maneira, podemos indexar os feixes do padrão LEED que estão no sistema de referência do laboratório e indexar os vetores do espaço recíproco que estão no sistema de coordenadas do cristal, utilizando em ambos os sistemas a coordenada de mão direita.

Então, uma vez definidos os sistemas de coordenadas, podemos encontrar a matriz que relaciona um vetor \vec{k}_c descrito no sistema de coordenadas do cristal com outro vetor \vec{k}_l descrito no sistema de coordenadas do laboratório. Essa relação é dada por:

$$\vec{k}_c = \begin{pmatrix} -\text{sen}\varphi & -\text{cos}\theta \text{cos}\varphi & \text{sen}\theta \text{cos}\varphi \\ \text{cos}\varphi & -\text{cos}\theta \text{sen}\varphi & \text{sen}\theta \text{sen}\varphi \\ 0 & \text{sen}\theta & \text{cos}\theta \end{pmatrix} \vec{k}_l \quad (3.1)$$

O vetor de onda incidente no sistema de coordenadas do laboratório \vec{k}_l^i tem somente uma componente, z_l , que é dada por:

$$k_{lz}^i = k = \frac{(2mE)^{\frac{1}{2}}}{\hbar} \quad (3.2)$$

onde E é a energia do elétron, m é a massa do elétron livre e \hbar é a constante de Plank. Já no sistema de coordenadas da amostra, o vetor de onda incidente é dado por:

$$\begin{aligned} k_{cx}^i &= k \operatorname{sen}\theta \cos\varphi , \\ k_{cy}^i &= k \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\varphi , \\ k_{cz}^i &= k \cos\theta . \end{aligned} \quad (3.3)$$

Após ser difratado pelo cristal, o feixe (hk) tem as seguintes componentes do vetor de onda, obtidas a partir das condições de Laue para a superfície:

$$\begin{aligned} k_{cx}^s &= k_{cx}^i + g_x(hk) , \\ k_{cy}^s &= k_{cy}^i + g_y(hk) , \\ k_{cz}^s &= -[k^2 - (k_{cx}^s)^2 - (k_{cy}^s)^2]^{\frac{1}{2}} . \end{aligned} \quad (3.4)$$

Aqui, $\vec{g}(hk)$ é o vetor da rede recíproca da superfície do cristal, e a componente z_c é determinada pela conservação da energia. Finalmente, utilizando a transposta da matriz 3.1, as componentes da onda espalhada no referencial do laboratório são:

$$\begin{aligned} k_{lx}^s &= -k_{cx}^s \operatorname{sen}\varphi + k_{cy}^s \cos\varphi , \\ k_{ly}^s &= -k_{cx}^s \cos\theta \cos\varphi - k_{cy}^s \cos\theta \operatorname{sen}\varphi + k_{cz}^s \operatorname{sen}\theta . \end{aligned} \quad (3.5)$$

A partir da medida do ângulo $\epsilon(hk)$ na fotografia do padrão de difração (vide figura 3.7), que é o ângulo entre o eixo $-y_l$ e o ponto de difração (hk) na tela fluorescente (vide figura 3.6), podemos associá-lo às componentes do vetor de onda pela seguinte relação:

$$\tan \epsilon(hk) = \frac{k_{lx}^s}{-k_{ly}^s} \quad (3.6)$$

Para um único ponto de difração, a relação 3.6 é uma equação com duas variáveis desconhecidas. Portanto, quaisquer dois pontos de difração presentes na fotografia do padrão LEED, ou seja, duas medidas do ângulo $\epsilon(hk)$, (outro que não o ponto especular (00) que define o eixo $-y_l$) podem ser utilizadas para determinar os ângulos θ e φ .

Então, para quaisquer dois pontos escolhidos $n = 1$ e $n = 2$, a equação 3.6 representa duas equações não-lineares com duas variáveis, podendo ser resolvidas numericamente utilizando o método de Newton [66]. As equações podem ser escritas na forma:

$$f_n(\theta, \varphi) = k_{lx}^s + k_{ly}^s \tan \epsilon(hk) = 0 ; \quad n = 1, 2 \quad (3.7)$$

Para a *i*-ésima iteração, a equação matricial abaixo é resolvida numericamente até que as incertezas para os ângulos θ e φ ($\Delta\theta$ e $\Delta\varphi$) sejam menores do que um certo valor, por exemplo, 10^{-3} radianos.

$$\begin{pmatrix} J_{1\theta} & J_{1\varphi} \\ J_{2\theta} & J_{2\varphi} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta\theta \\ \Delta\varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -f_1(\theta_i, \varphi_i) \\ -f_2(\theta_i, \varphi_i) \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

onde J é a matriz Jacobiana, por exemplo, dada por:

$$J_{1\theta} \equiv \left. \frac{\partial f_1(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right|_{\theta_i, \varphi_i} \quad (3.9)$$

Então, novos valores de θ e φ são determinados por:

$$\begin{aligned} \theta_{i+1} &= \theta_i + \Delta\theta \\ \varphi_{i+1} &= \varphi_i + \Delta\varphi \end{aligned} \quad (3.10)$$

Esse procedimento numérico é bastante rápido, em parte devido ao fato do Jacobiano ser uma função analítica. Um programa de computador capaz de realizar esses cálculos pode ser encontrado no apêndice B da referência [58].

Nessa técnica, o ângulo medido na fotografia do padrão LEED $\epsilon(\text{hk})$ não depende da localização do cristal, ele é invariante com os movimentos do cristal ao longo do eixo da tela hemisférica (desde que o feixe eletrônico seja colinear com esse eixo). Um detalhe que deve ser observado é que a câmera deve também ser colinear a esse eixo, portanto um cuidado especial deve ser tomado no alinhamento da câmera.

3.4.1 Exemplo de Determinação do Ângulo de Incidência

Tomemos, por exemplo, um padrão LEED esquemático da superfície (111) do Iridio mostrado na figura 3.7 [58]. A energia do feixe incidente é de 245eV. Podemos ver que há vários feixes além do especular (00), sendo muito deles largos, entretanto os ângulos das linhas que passam pelos centros dos feixes podem ser estimados em $\pm 2^\circ$, talvez em $\pm 1^\circ$. O ângulo ϵ obtido para alguns dos feixes (hk) através da medição na representação da fotografia do padrão (figura 3.7) é dado na tabela 3.1.

Como dito anteriormente, quaisquer dois pontos são suficientes para se determinar θ e φ , então, para n feixes há $n(n-1)/2$ combinações diferentes. Portanto, para os 13 feixes mostrados na tabela 3.1 há 78 determinações independentes dos ângulos θ e φ . Dois exemplos da determinação de θ e φ para as combinações (01) com $(\bar{1}0)$ e (23) com $(\bar{2}1)$ estão mostrados na tabela 3.2.

Esses dois exemplos mostram que o erro em θ e em φ é menor do que o erro em ϵ . Isto significa que essas combinações particulares são bem sensíveis em θ e φ . Pequenas mudanças em (θ, φ) levam a grandes mudanças em ϵ para esses feixes. Por outro lado,

Tabela 3.1: Ângulo ϵ para cada feixe difratado (hk) mostrado na figura 3.7.

h	k	$\epsilon(^{\circ})$
0	0	0 (definição)
1	0	24
1	1	46
0	1	0
$\bar{1}$	0	-46
$\bar{1}$	$\bar{1}$	-26
0	$\bar{1}$	-1
2	1	55
2	2	83
2	3	115
1	2	100
1	3	145
$\bar{2}$	1	-116
$\bar{2}$	$\bar{1}$	-56

Tabela 3.2: Exemplos da determinação dos ângulos de incidência θ e φ (em graus) através das combinações dos feixes (01) com ($\bar{1}0$) e (23) com ($\bar{2}1$), sendo os erros em θ ($\Delta\theta$) e φ ($\Delta\varphi$) calculados assumindo-se uma incerteza de $\pm 2^{\circ}$ em ϵ .

$\epsilon(01)$	$\Delta\epsilon$	$\epsilon(\bar{1}0)$	$\Delta\epsilon$	θ	$\Delta\theta$	φ	$\Delta\varphi$
0		-46		13.18		-90.00	
	+2		-2		-0.56		0.64
	-2		+2		0.60		-0.87
	-2		-2		-0.64		-0.62
	+2		+2		0.68		0.89
$\epsilon(23)$	$\Delta\epsilon$	$\epsilon(\bar{2}1)$	$\Delta\epsilon$	θ	$\Delta\theta$	φ	$\Delta\varphi$
115		-116		12.99		-89.58	
	+2		-2		-0.77		0.00
	-2		+2		0.75		0.00
	-2		-2		0.02		-1.73
	+2		+2		0.01		1.72

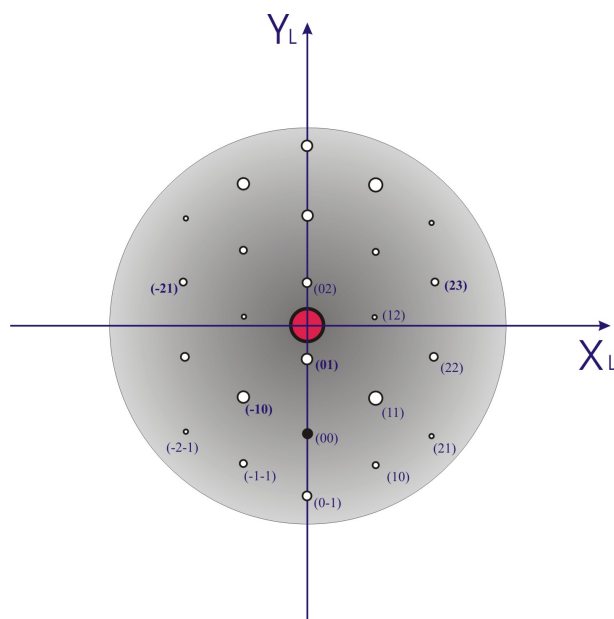


Figura 3.7: Esquema do padrão LEED para a face (111) do Ir a 245eV. Os pontos de difração estão indexados pelos índices (hk).

algumas das combinações levam a grandes erros em θ e φ (cerca de 10°) para a mesma incerteza de $\pm 2^\circ$ em ϵ . A razão do por quê alguns feixes serem mais sensíveis que outros é devido à maneira pela qual o ângulo ϵ é medido. Por exemplo, um pequeno incremento no ângulo θ move todos os pontos para baixo na tela, entretanto, o ângulo ϵ para o feixe (01) não muda, para o feixe (21) muda de uma quantidade intermediária, já para o feixe (12) o ângulo muda de uma quantidade considerável.

Portanto, a determinação dos ângulos de incidência θ e φ é feita calculando-se uma média dos valores encontrados para cada combinação dos feixes. Entretanto, aquelas combinações que geram incertezas muito grandes no ângulo de incidência são omitidas nessa média.

3.5 Interpretação do Padrão LEED

Muitas informações sobre a estrutura da superfície estudada podem ser obtidas pela simples análise do padrão LEED, sem a necessidade de uma análise rigorosa das intensidades dos pontos de difração. Basicamente, o que vemos no padrão de difração é uma projeção da rede recíproca da superfície, e a partir disso podemos construir modelos para a rede real [69]. Entretanto, há vários fatores complicadores para essa análise.

A primeira questão que surge ao observarmos o padrão LEED de uma superfície

limpa é se há alguma reconstrução ou não. Essa questão pode ser elucidada comparando-se a posição dos pontos de difração presentes na tela fluorescente em uma dada energia com pontos correspondentes à estrutura não-reconstruída (1x1) esperada. A maneira mais fácil de realizar essa comparação é estimar a energia na qual os pontos referentes à superfície (1x1) iriam aparecer na tela e compará-la com a energia medida quando tais pontos aparecem. Uma vez que os pontos da estrutura (1x1) tenham sido identificados, pode-se descrever qualquer superestrutura em relação a esses pontos da estrutura (1x1) [2].

Agora, considere a adição de uma *overlay* que tenha uma estrutura simples e coincidente com o substrato. Como sabemos quais pontos de difração são originários da estrutura (1x1), podemos deduzir a rede recíproca da superestrutura através do padrão LEED. Na figura 3.8 mostramos dois exemplos.

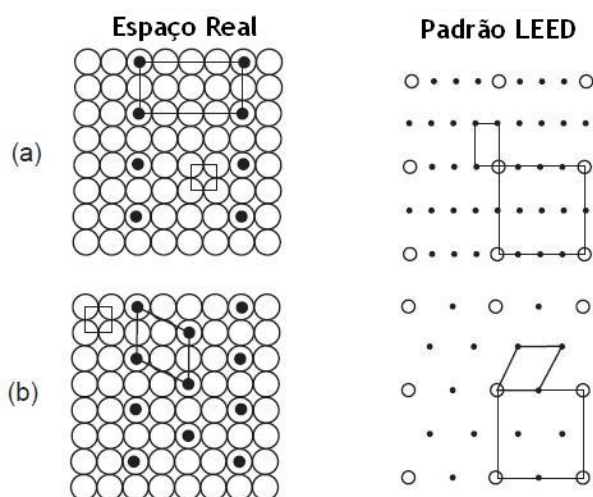


Figura 3.8: Exemplos de estruturas que apresentam *overlayers* com estruturas coincidentes e os padrões LEED que seriam gerados por elas.

Assim, a partir desses padrões LEED podemos deduzir a periodicidade da superfície e o grupo de ponto à qual a superfície se enquadra. Entretanto, tal dedução deve ser feita com muito cuidado e atenção. Os dois motivos principais para sermos cautelosos nessa análise é devido à possibilidade da existência de domínios na superfície e da extinção sistemática de pontos de difração causados por planos de deslizamento (“*glide planes*”).

Considere, por exemplo, as duas estruturas representadas na figura 3.8. Para ambas estruturas, há uma configuração totalmente equivalente mas rodada de 90° , sendo que tais configurações provavelmente existem em igual quantidade na área iluminada pelo feixe de elétrons. Se desconsiderarmos a interferência coerente entre os elétrons espalhados pelos diferentes domínios, então basta somar, ou superpor, os padrões LEED dos possíveis domínios. Na figura 3.9 estão representadas as somas dos padrões pro-

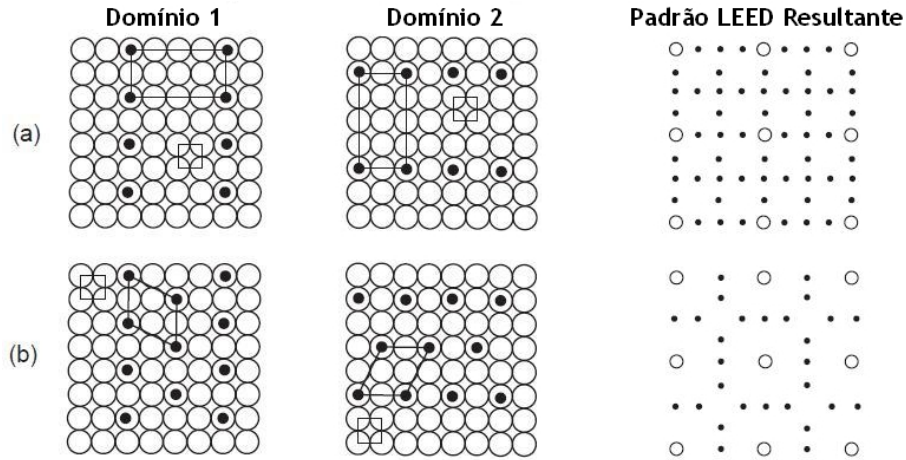


Figura 3.9: Padrão LEED resultante da superposição dos padrões de difração gerados pelos diferentes domínios presentes.

venientes dos diferentes domínios representados. Como podemos ver, a existência dos domínios dá ao padrão LEED uma simetria que não existe na estrutura, no caso, o padrão exibe um eixo de rotação de ordem 4, enquanto a estrutura tem somente um eixo de ordem 2 [2].

Quando a superfície apresenta a simetria de “*glide planes*”, ocorre o fenômeno da extinção sistemática de linhas de pontos de difração. Esse fenômeno ocorre para alguns ângulos de incidência especiais, sendo uma delas a incidência normal e outras direções que são paralelas aos planos de deslizamento. No caso em que há somente um domínio presente, a direção da linha, ou das linhas, de feixes extintos indica então a orientação dos planos de deslizamento. No caso da existência de múltiplos domínios, pode-se deduzir a qual domínio a linha de feixes extintos pertence.

Mais difícil de analisar, e especialmente de reconhecer, é a situação na qual um domínio produz a extinção de alguns feixes e o outro produz feixes com intensidade não-nula nas mesmas posições. O efeito conjunto é que aparentemente não há pontos extintos. Isso acontece no caso de estruturas com grupo de espaço pmg , *e.g.* a reconstrução $W(100)-c(2 \times 2)$ [67; 68]. Em incidência normal, uma orientação da superfície com essa simetria produz uma linha com pontos extintos alternados, enquanto o domínio girado de 90° produz a linha com pontos extintos perpendicularmente à da primeira orientação. Portanto, aparentemente nenhum feixe está extinto.[58]

Conseqüentemente, para que a análise do padrão LEED tenha um alto grau de confiabilidade, o padrão deve ser observado tanto em ângulo normal de incidência como em ângulos variados, além de ser analisado em um certo intervalo de energia passando por energias onde o maior número de feixes possível estejam presentes na tela fluorescente.

Até agora, consideramos superfícies ideais livres de defeitos. Mas, na realidade,

as superfícies apresentam várias imperfeições. Os elétrons não são espalhados de uma estrutura perfeitamente periódica e estática, mas de uma superfície real e a uma temperatura finita que apresenta degraus, defeitos pontuais e átomos estranhos e indesejados. Essas imperfeições causam uma perda na intensidade e também um alongamento dos pontos de difração, além de aumentar o *background* na região entre os pontos. Mas esse “problema” pode ser utilizado para o estudo das imperfeições presentes na superfície através da análise do perfil dos pontos de difração. Essa técnica é conhecida como *Spot Profile Analysis LEED* ou SPA-LEED [70].

3.6 Apresentação Geral do Problema e a Aproximação por um Elétron

Nesta seção e nas próximas duas, abordaremos de forma breve a teoria do espalhamento e como esta se apresenta para o caso da interação de elétrons com um conjunto de átomos distribuídos de maneira periódica. Maiores detalhes dos cálculos podem ser encontrados no Apêndice A. O desenvolvimento apresentado segue a formulação proposta por Fingerland [71] que apresenta os cálculos em termos de operadores, evitando ao máximo utilizar representações excessivamente detalhadas [69]. Nesta abordagem, o operador que descreve o sistema é dado através do seguinte hamiltoniano [60]:

$$H = H_e + H_c + H_{ee} + H_{ej} \quad (3.11)$$

onde H_e descreve o feixe de elétrons incidente, H_c descreve o cristal, H_{ee} descreve a interação elétron-elétron e, finalmente, H_{ej} é o operador que descreve a interação entre o elétron e o núcleo. Para simplificarmos a notação, denotaremos os dois primeiros termos do hamiltoniano ($H_e + H_c$) por H_0 , pois estes dois termos descrevem o sistema elétron-cristal sem interações mútuas. Os últimos dois termos que descrevem as interações ($H_{ee} + H_{ej}$) serão nomeados de H' . As soluções do problema são dadas pela seguinte relação:

$$H |\psi\rangle \equiv (H_0 + H') |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (3.12)$$

Antes da colisão dos elétrons do feixe incidente com o cristal, ou seja, na ausência de centros espalhadores, o sistema é descrito pela equação:

$$H_0 |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle \quad (3.13)$$

que tem os auto-estados ditos não perturbados $H |\Phi_a\rangle$ correspondentes às auto-energias E_a .

No experimento LEED, os elétrons analisados são aqueles que sofreram colisões elásticas, ou seja, a energia do sistema não foi modificada. Portanto, o nosso problema consiste em encontrar as soluções da equação:

$$(H_0 + H') |\psi_a\rangle = E_a |\psi_a\rangle \quad (3.14)$$

Infelizmente, a equação acima representa um problema muito complicado que envolve muitos corpos, portanto algumas simplificações devem ser introduzidas no intuito de tornar o problema mais fácil de se tratar.

Inicialmente podemos representar o sistema (elétron e cristal), sendo o elétron representado por uma onda plana de vetor de onda \vec{k}'_a e energia $(\vec{k}'_a)^2$ (considerando-se a constante de Planck (\hbar) e a massa do elétron unitárias) e pelo estado fundamental do cristal $|0\rangle$, com energia $E_{c,0}$. Temos então que:

$$\begin{aligned} |\Phi_a\rangle &= |k'_a\rangle |0\rangle \\ E_a &= (\vec{k}'_a)^2 + E_{c,0} \end{aligned} \quad (3.15)$$

e

$$\begin{aligned} H_e |k'\rangle &= (k')^2 |k'\rangle \\ H_c |n\rangle &= E_{c,n} |n\rangle \end{aligned} \quad (3.16)$$

onde os auto-estados dos cristal são representados pelo *ket* $|n\rangle$.

Para uma partícula, consideraremos os estados como definidos pelas equações:

$$\begin{aligned} \langle n|\psi_a\rangle &= |\psi_n\rangle \\ \langle n|\Phi_a\rangle &= |k_a\rangle \langle n|0\rangle = \delta_{n,0} |k_a\rangle \end{aligned} \quad (3.17)$$

E vamos definir o operador de uma partícula como:

$$\langle n|A|m\rangle = A_{n,m} \quad (3.18)$$

Multiplicando a equação 3.14 pela esquerda por $\langle n|$ temos:

$$\langle n|H_0 + H'|\psi_a\rangle = \langle n|E_a|\psi_a\rangle \quad (3.19)$$

mas sabemos que $H_0 = H_e + H_c$, portanto:

$$\langle n|H_e|\psi_a\rangle + \langle n|H_c|\psi_a\rangle + \langle n|H'|\psi_a\rangle = E_a \langle n|\psi_a\rangle \quad (3.20)$$

Utilizando a relação de “completeza” [72] no espaço dos n 's temos que:

$$H_e \langle n|\psi_a\rangle + E_{c,n} \langle n|\psi_a\rangle + \langle n|H'| \sum_m |m\rangle \langle m|\psi_a\rangle = E_a \langle n|\psi_a\rangle \quad (3.21)$$

Lembrando que $\langle n|\psi_a\rangle = |\psi_n\rangle$ obtemos:

$$H_e |\psi_n\rangle + E_{c,n} |\psi_n\rangle + \sum_m \langle n|H'|m\rangle |\psi_m\rangle = E_a |\psi_n\rangle \quad (3.22)$$

mas temos que $\langle n|H'|m\rangle = H'_{nm}$, logo:

$$H_e |\psi_n\rangle + E_{c,n} |\psi_n\rangle + \sum_m H'_{nm} |\psi_m\rangle = E_a |\psi_n\rangle \quad (3.23)$$

Agora, considerando que o cristal esteja em seu estado fundamental ($|0\rangle$) temos que a equação 3.23 é escrita na seguinte forma:

$$H_e |\psi_0\rangle + E_{c,0} |\psi_0\rangle + \sum_m H'_{0m} |\psi_m\rangle = E_a |\psi_0\rangle \quad (3.24)$$

Mas $E_a = (k'_a)^2 + E_{c,0} \Rightarrow E_a - E_{c,0} = (k'_a)^2$, portanto:

$$H_e |\psi_0\rangle + \sum_m H'_{0m} |\psi_m\rangle = (k'_a)^2 |\psi_0\rangle \quad (3.25)$$

Podemos então definir a seguinte relação:

$$V |\psi_0\rangle \equiv \sum_m H'_{0m} |\psi_m\rangle = H'_{00} |\psi_0\rangle + \sum_{m \neq 0} H'_{0m} |\psi_m\rangle \quad (3.26)$$

o que nos leva a seguinte equação de Schrödinger para uma partícula:

$$(H_e + V) |\psi_0\rangle = k_a^2 |\psi_0\rangle \quad (3.27)$$

Podemos obter uma expressão explícita para o potencial V , mostrado na equação 3.27, da seguinte maneira: partindo da equação 3.23 e agrupando os termos que multiplicam $|\psi_n\rangle$ temos:

$$(H_e + E_{c,n} - E_a) |\psi_n\rangle = - \sum_m H'_{nm} |\psi_m\rangle \quad (3.28)$$

Definindo

$$(E_a - E_{c,n} - H_e)^{-1} \equiv G_n \quad (3.29)$$

temos que:

$$|\psi_n\rangle = G_n \sum_m H'_{nm} |\psi_m\rangle = G_n (H'_{n0} |\psi_0\rangle + \sum_{m \neq 0} H'_{nm} |\psi_m\rangle) \quad (3.30)$$

mas pela relação acima $|\psi_m\rangle = G_m (H'_{m0} |\psi_0\rangle + \sum_{p \neq 0} H'_{mp} |\psi_p\rangle)$, portanto substituindo na equação 3.30 temos:

$$|\psi_n\rangle = G_n[H'_{n0}|\psi_0\rangle + \sum_{m \neq 0} H'_{nm}G_m(H'_{m0}|\psi_0\rangle + \sum_{p \neq 0} H'_{mp}|\psi_p\rangle)] \quad (3.31)$$

Agrupando os termos que multiplicam $|\psi_0\rangle$ e $|\psi_p\rangle$ na equação acima temos que:

$$|\psi_n\rangle = (G_n H'_{n0} + G_n \sum_{m \neq 0} H'_{nm} G_m H'_{m0}) |\psi_0\rangle + G_n \sum_{m \neq 0} H'_{nm} G_m \sum_{p \neq 0} H'_{mp} |\psi_p\rangle \quad (3.32)$$

Substituindo $|\psi_p\rangle$ como fizemos com $|\psi_m\rangle$ acima e assim sucessivamente, temos que a expressão de $|\psi_n\rangle$ é dada pela seguinte série:

$$|\psi_n\rangle = [G_n H'_{n0} + G_n \sum_{m \neq 0} H'_{nm} G_m H'_{m0} + G_n \sum_{m \neq 0} H'_{nm} G_m \sum_{p \neq 0} H'_{mp} G_p H'_{p0} + \dots] \quad (3.33)$$

Então, substituindo a expressão para $|\psi_n\rangle$ (Equação 3.33) na equação (3.26) que define o potencial V , temos a seguinte expressão:

$$V = H'_{00} + \sum_{n \neq 0} H'_{0n} G_n H'_{n0} + \sum_{n \neq 0} H'_{0n} G_n \sum_{m \neq 0} H'_{nm} G_m H'_{m0} + \dots \quad (3.34)$$

Podemos notar que o primeiro termo desta série representa o potencial médio do cristal sentido pelo feixe de elétrons incidente.

Outro aspecto que podemos notar é que, devido a dependência do potencial V em função do operador G_n (Eq. 3.29), este depende da energia do feixe incidente. Uma vez que o potencial V também depende dos estados excitados do cristal, ele deve conter efeitos relacionados ao processo de absorção dos elétrons pelo cristal. É razoável então afirmar que esse potencial pode ser aproximado por um pseudo-potencial complexo dependente da energia [60].

Apesar de todas as simplificações que conseguimos implementar nessa seção para o tratamento do nosso problema, ele ainda se apresenta insolúvel e novas simplificações devem ser inseridas.

3.7 Teoria de Espalhamento: A Expansão de Born e Espalhamentos Múltiplos

Iniciaremos o desenvolvimento dessa seção com a formulação independente do tempo para os processos de espalhamento. A função:

$$(H_e + V) |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (3.35)$$

onde $H_e|\vec{k}'\rangle = E|\vec{k}'\rangle = (k')^2|\vec{k}'\rangle$ e $|\psi\rangle$ é a função de onda total do sistema, podendo ser reescrita na forma integral (equação de Lippmann-Schwinger [72]) como:

$$|\psi^\pm\rangle = |\vec{k}'\rangle + G^\pm V |\psi^\pm\rangle \quad (3.36)$$

onde

$$G^\pm \equiv [(k')^2 - H_e \pm i\epsilon]^{-1} \quad (3.37)$$

sendo o termo complexo $i\epsilon$ o responsável pelos processos inelásticos que ocorrem dentro do cristal [60]. As soluções para a função de onda $|\psi^+\rangle$ e $|\psi^-\rangle$ correspondem, respectivamente, às ondas difratadas para fora do cristal (*backward scattering*) e para dentro do cristal (*forward scattering*) [69]. Como no experimento LEED analisamos os elétrons retro-espalhados, estamos interessados nas soluções $|\psi^+\rangle$.

Então, substituindo $|\psi^+\rangle$ uma vez na equação (3.36) temos que:

$$|\psi^+\rangle = |\vec{k}'\rangle + G^+V \left(|\vec{k}'\rangle + G^+V |\psi^+\rangle \right) = |\vec{k}'\rangle + G^+V|\vec{k}'\rangle + G^+VG^+V |\psi^+\rangle \quad (3.38)$$

Se continuarmos a substituição recursiva de $|\psi^+\rangle$ do lado direito da equação 3.38 acima, obtemos a seguinte expressão para $|\psi^+\rangle$:

$$|\psi^+\rangle = |\vec{k}'\rangle + G^+V|\vec{k}'\rangle + G^+VG^+V|\vec{k}'\rangle + \dots \quad (3.39)$$

A expressão acima (Eq. 3.39) é conhecida como Série de Born, sendo seus termos chamados de primeira, segunda, terceira, ..., *n-ésima* aproximações de Born [60; 71]. Agora, definindo:

$$T \equiv V + VG^+V + VG^+VG^+V + \dots = V + VG^+T \quad (3.40)$$

podemos escrever a equação (3.39) em uma forma mais compacta:

$$|\psi^+\rangle = |\vec{k}'\rangle + G^+T|\vec{k}'\rangle \quad (3.41)$$

Utilizando agora a forma assintótica do operador $G^+(\vec{r}, \vec{r}')$

$$G^+(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{e^{ik'r}}{r} e^{ik'\vec{r}' \cdot \vec{r}} \quad (3.42)$$

na expressão para a função de onda total escrita no espaço das posições temos que:

$$\langle \vec{r} | \psi^+ \rangle = \psi^+(\vec{r}) \approx e^{ik'\vec{r}} + \frac{e^{ik'r}}{r} T_{\vec{k}', \vec{k}} \quad (3.43)$$

sendo \vec{k}'' o vetor de onda espalhado. Analisando a equação acima (Eq. 3.43) podemos ver que a função de onda total do sistema contém a onda plana incidente e a onda espalhada, cuja amplitude é dada pela relação:

$$T_{\vec{k}'', \vec{k}'} = \langle \vec{k}'' | T | \vec{k}' \rangle \quad (3.44)$$

Podemos notar que a amplitude na direção \vec{k}'' depende da direção do feixe incidente. As intensidades relativas são dadas por $|T_{\vec{k}'', \vec{k}'}|^2$, lembrando que no experimento LEED os dados coletados são justamente tais intensidades. A matriz T é também conhecida como matriz espalhamento, seus termos podem ser vistos como taxas de transmissão quando o espalhamento se dá na mesma direção do feixe incidente, e como taxas de reflexão, quando as partículas são espalhadas na direção contrária ao feixe incidente [69].

No próximo passo, vamos considerar que o potencial espalhador V pode ser construído somando-se as contribuições individuais de cada átomo, ou seja [71]:

$$V = \sum_i v_i \quad (3.45)$$

onde o somatório em i se estende sobre todos os átomos.

Com essa nova definição, podemos reescrever a equação 3.40 da seguinte maneira:

$$T_i = t_i + t_i G^+ \sum_{j \neq i} T_j = t_i + t_i G^+ \sum_{j \neq i} t_j + \dots \quad (3.46)$$

onde cada termo t_i representa a contribuição para o espalhamento de um átomo. As restrições nos somatórios têm a função de não incluir no cálculo espalhamentos sucessivos pelo mesmo átomo, o que seria inconsistente fisicamente.

Como dito anteriormente, os dados experimentais que obtemos do experimento LEED são as intensidades dos feixes difratados, logo, devemos ser capazes de calcular tais intensidades para realizarmos a comparação entre teoria e experimento. Então, com base no formalismo apresentado até aqui nesta seção, vemos que o problema consiste em resolver o seguinte conjunto de equações:

$$t_i = v_i + v_i G^+ t_i = v_i + v_i G^+ v_i + \dots \quad (3.47)$$

$$T_i = t_i + t_i G^+ \sum_{j \neq i} T_j = t_i + t_i G^+ \sum_{j \neq i} t_j + \dots \quad (3.48)$$

$$T = \sum_i T_i = \sum_i t_i + \sum_i t_i G^+ \sum_{j \neq i} t_j + \dots \quad (3.49)$$

$$I = \left| T_{\vec{k}'', \vec{k}'} \right|^2 \quad (3.50)$$

Analisando as equações acima, podemos interpretar os seus significados físicos. A equação 3.47 representa todos os espalhamentos múltiplos que ocorrem em um único centro espalhador, enquanto a equação 3.48 contém todos os espalhamentos múltiplos que têm seu fim no centro espalhador i e, naturalmente, a equação 3.49 representa a soma de todas essas contribuições.

3.8 Teorias para a Difração de Elétrons de Baixa Energia

Na seção 3.5, nós discutimos quais informações acerca da geometria da superfície podem ser extraídas do padrão LEED sem a necessidade de analisarmos as intensidades dos feixes difratados em detalhes. Então, para obtermos as informações cristalográficas adicionais, ou seja, as coordenadas atômicas, os sítios de adsorção, etc, é necessário o estudo de tais intensidades. Essa necessidade tornou-se clara ao desenvolvermos a teoria sobre o espalhamento na seção anterior e vemos que a intensidade é diretamente ligada a parâmetros estruturais e de simetria. Para deixarmos mais claras as conexões entre intensidade dos feixes difratados e as posições atômicas, desenvolveremos nas subseções seguintes a difração de elétrons com energias utilizadas em LEED.

Iniciaremos a análise classificando as teorias LEED. Uma das maneiras é baseada na análise da expansão de Born para a matriz de espalhamento total T (equação 3.40) e divide as teorias em dois grupos principais:

1. **Teoria Cinemática:** utiliza a primeira aproximação de Born.
2. **Teorias Dinâmicas:** utilizam aproximações de Born de ordem mais alta.

Lembrando que o potencial é dado pela relação $V = \sum v_i$, ao examinarmos a equação 3.40 podemos imediatamente perceber que a teoria cinemática não leva em conta o processo de espalhamento múltiplo.

Uma outra maneira mais atual de se classificar as teorias é utilizar como base a expansão dada pela equação 3.49. Nesta expansão, os termos representam, respectivamente, espalhamento simples, espalhamento duplo e assim sucessivamente. Portanto, embora a teoria cinemática despreze os espalhamentos múltiplos ela ainda se utiliza de ordens mais altas na expansão de Born. Assim sendo, podemos classificar as teorias como:

1. **Teoria Cinemática:** considera que o elétron seja espalhado apenas uma única vez.
2. **Teorias Dinâmicas:** leva em conta o processo de espalhamento múltiplo.

O fenômeno de espalhamento múltiplo e a pequena profundidade de penetração dos elétrons utilizados em LEED são ambos causados pela grande seção de choque para a colisão elétron-átomo à baixas energias. Portanto, levar em conta o espalhamento múltiplo é essencial ao se tratar problemas desse tipo que tenham sensibilidade à superfície [58]. Nas próximas duas subseções, discutiremos brevemente essas duas teorias, cinemática e dinâmica, utilizando a segunda maneira de classificá-las.

3.8.1 Teoria Cinemática

A situação teórica mais simples ocorre quando apenas um único espalhamento ocorre, ou seja, um elétron que já tenha sofrido um espalhamento por um átomo da superfície não será novamente espalhado. Esse é justamente o limite da teoria cinemática da difração [58] e leva a uma teoria que obteve grande sucesso na interpretação da difração de raios-X [73–75], nêutrons [76] e até para elétrons de alta energia (HEED) incididos em pequenos cristalitos [77; 78]. Já para o LEED, a teoria cinemática não obteve tanto sucesso, uma vez que espalhamentos múltiplos – que são importantes para a interpretação correta dos dados experimentais – não são levados em consideração.

Entretanto, esta teoria foi por muitos anos a única disponível para a análise das intensidades difratadas em um experimento LEED. A seguir será desenvolvido o formalismo da teoria cinemática. Fazendo-se as aproximações necessárias nas equações (3.47 - 3.50) [59; 60] temos:

$$t_i = v_i + v_i G^+ t_i \quad (3.51)$$

$$T_i = t_i \quad (3.52)$$

$$T = \sum_i T_i = \sum_i t_i \quad (3.53)$$

$$I = \left| T_{\vec{k}', \vec{k}'} \right|^2 \quad (3.54)$$

Vamos agora construir o cristal como sendo formado pelo empilhamento de subplanos atômicos arranjados em uma rede periódica onde cada célula unitária contém apenas um átomo. Definimos então, arbitrariamente, em cada um desses subplanos um átomo como origem, podendo agora definir a posição dos demais átomos desse subplano através do vetor da rede \vec{R} pertencente a esse subplano. Dando a informação adicional da ordem do plano n , ou seja, a posição da sua origem \vec{d}_n , temos a descrição completa do cristal:

$$\vec{R}_i = \vec{R} + \vec{d}_n \quad (3.55)$$

Conseqüentemente, podemos reescrever a equação 3.53 como:

$$T = \sum_{\vec{R}} e^{i(\vec{k}'' - \vec{k}') \cdot \vec{R}} \sum_n e^{i(\vec{k}'' - \vec{k}') \cdot \vec{d}_n} \langle \vec{k}' | t^{(i)} | \vec{k}'' \rangle \quad (3.56)$$

Na equação 3.56, o primeiro somatório se estende por toda a rede e é não nulo somente quando $\vec{k}'' - \vec{k}' = \vec{g}_{hk}$, onde \vec{g}_{hk} é um vetor da rede cristalina que liga quaisquer dois pontos da rede. Já o segundo somatório que será definido como:

$$F'_{hk} = \sum_n e^{i(\vec{k}'' - \vec{k}') \cdot \vec{d}_n} \langle \vec{k}' | t^{(i)} | \vec{k}'' \rangle \quad (3.57)$$

é chamado de fator de estrutura e representa o espalhamento total proveniente da célula unitária.

A geometria de um padrão LEED não é alterada pela presença do espalhamento múltiplo. De fato, essa geometria é determinada pelas condições cinemáticas de difração (picos de Bragg). Isso por que as direções dos feixes de difração são determinadas unicamente pela periodicidade bi-dimensional da superfície e do comprimento do onda dos elétrons. Portanto, o mecanismo de espalhamento, seja ele cinemático ou dinâmico, não afeta a direção dos feixes difratados. Isso pode ser explicado devido ao fato da direção dos feixes difratados serem determinadas somente pela fase relativa das onda refletidas que emanam dos átomos espalhadores equivalentes sob translação da superfície. Portanto, as posições dos feixes de difração podem sempre ser determinadas através da teoria cinemática [58].

Entretanto, a presença nas curvas $I(V)$'s de picos extras não previstos pelas condições cinemáticas, devido a efeitos dinâmicos, precisam ser levados em conta para uma precisa determinação estrutural. Se esses picos extras forem encontrados próximos à energia dos picos de Bragg, o material é relativamente *cinemático*, *e.g.* alumínio e xenônio. Caso não haja nenhuma proximidade dos picos com os picos de Bragg, o espalhamento múltiplo é bastante intenso como é o caso para a platina [58].

3.8.2 Teoria Dinâmica

A teoria dinâmica de espalhamento teve seu impacto mais profundo na área da determinação estrutural de superfícies, e conseqüentemente a técnica LEED tem sido utilizada com sucesso na determinação de uma vasta gama de estruturas de superfícies em uma grande variedade de materiais. Esta teoria também se tornou a base para o desenvolvimento de outras espectroscopias eletrônicas de superfície, notavelmente em emissão de foto-elétrons.

Quando dizemos que a difração de elétrons de baixa energia é um processo dito dinâmico há duas características principais implícitas. Primeiro, o espalhamento de elétrons por um único átomo isolado é relativamente complicado. O espalhamento

múltiplo do elétron por uma rede de átomos é descrito por muitos parâmetros (*e.g.* as diferenças de fase), que em geral apresentam uma forte dependência com energia. Portanto, um esforço relativamente grande deve ser feito no intuito de calcular as diferenças nas fases, uma vez que estas não podem ser obtidas experimentalmente.

Segundo, a maior parte do espalhamento múltiplo sofrido pelos elétrons incidentes ocorre entre os átomos da superfície do cristal. Com isto, grande parte da simplicidade que existe para os espalhamentos de raios-X, nêutrons e até para elétrons de alta energia é removida, sendo o espalhamento múltiplo, conjuntamente com o grande número de parâmetros necessários para a descrição do espalhamento atômico, responsável pelo grande esforço computacional necessário para o cálculo LEED teórico.

Como consequência das complicações oriundas do espalhamento múltiplo, não é normalmente possível em LEED “inverter” diretamente os dados experimentais a fim de obter as posições dos átomos presentes na superfície do cristal, até mesmo para os casos mais simples, pois a presença dos picos extras aos picos de Bragg, devido ao espalhamento múltiplo, podem levar à estrutura errada. Preferencialmente, o que se faz é postular uma série de estruturas plausíveis para a superfície, calcula-se então as intensidades LEED para tais modelos e então verifica-se qual estrutura melhor se adéqua ao experimento [58]. Esse procedimento será melhor discutido na seção 3.9 a seguir.

Na subseção anterior, mostramos a teoria cinemática e suas limitações para descrever o experimento LEED. Agora será descrito o formalismo da teoria dinâmica que obteve sucesso na modelagem das intensidades dos feixes difratados experimentais. Vimos então que a solução completa desse problema consiste em resolver o conjunto de equações 3.47 - 3.50.

Podemos então, inicialmente escrever a expressão para as intensidades no espaço das posições (\vec{r}) da seguinte maneira através da equação de Lippmann-Schwinger [72]:

$$\langle \vec{k}'' | t_i | \vec{k}' \rangle = \langle \vec{k}'' | v_i | \psi^+ \rangle = \int e^{-i\vec{k}'' \cdot \vec{r}} v_i(\vec{r}) \psi^+(\vec{r}) d^3r \quad (3.58)$$

Precisamos agora definir um potencial. Vamos supor que o potencial atômico ($v_i(\vec{r})$) é nulo fora de um certo volume Ω_i e que tais volumes não se superpõem. O índice i corresponde aos centros espalhadores, portanto podemos considerar que as regiões ocupadas por esses volumes correspondem, por exemplo, ao núcleo em conjunto com os elétrons fortemente ligados de cada átomo do cristal. Então, a função de onda ($\psi^+(\vec{r})$) também é solução da equação $(H_e + u_i)|\phi_{k'}\rangle = E_{k'}|\phi_{k'}\rangle$, onde $u_i = v_i$ dentro do volume Ω_i e $|\phi_{k'}\rangle$ é o autovetor dentro deste volume, ou seja, a parte de $|\psi\rangle$ presente na região ocupada por Ω_i . Vemos então que para encontrarmos $\langle \vec{k}'' | t_i | \vec{k}' \rangle$ devemos resolver esta última equação obedecendo às novas condições de contorno sobre a superfície de Ω_i . Com essas condições, para encontrarmos as intensidades, temos que resolver a seguinte equação:

$$\langle \vec{k}'' | t_i | \vec{k}' \rangle = \int_{\Omega_i} \left[\phi_{k'}(\vec{r}) H_e e^{-i\vec{k}'' \cdot \vec{r}} - e^{-i\vec{k}'' \cdot \vec{r}} H_e \phi_{k'}(\vec{r}) \right] d^3r + (E_{k'} - E_{k''}) \int_{\Omega_i} \phi_{k'}(\vec{r}) e^{-i\vec{k}'' \cdot \vec{r}} d^3r \quad (3.59)$$

Como dito anteriormente, estamos interessados nos espalhamentos elásticos, ou seja $E_{k'} = E_{k''}$, com isso o segundo termo da equação 3.59 se anula. Utilizando o teorema de Green que é representado pela expressão abaixo [79]:

$$\int_V (f \nabla^2 g - g \nabla^2 f) dV = \int_S \left(f \frac{\partial}{\partial n} g - g \frac{\partial}{\partial n} f \right) dA \quad (3.60)$$

podemos reescrever a parte não nula da equação 3.59 como:

$$\langle \vec{k}'' | t_i | \vec{k}' \rangle = \int_{S_i} \left[\phi_{k'}(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial n} e^{-i\vec{k}'' \cdot \vec{r}} - e^{-i\vec{k}'' \cdot \vec{r}} \frac{\partial}{\partial n} \phi_{k'}(\vec{r}) \right] dS \quad (3.61)$$

sendo a derivada $\partial/\partial n$ na direção normal à superfície S_i .

Podemos então perceber, a partir da equação 3.61, que a solução que procuramos depende do conhecimento de ϕ_k e de $\frac{\partial}{\partial n} \phi_k$ sobre a superfície S_i . Como as soluções da equação:

$$(H_e + v_i) |\psi^+\rangle = E |\psi^+\rangle \quad (3.62)$$

devem coincidir com as soluções para a equação $H_e |\Phi_{k'}\rangle = E |\Phi_{k'}\rangle$, onde $|\Phi_{k'}\rangle$ são os estados não perturbados do sistema, para a região externa ao volume Ω_i , e com as soluções da equação $(H_e + u_i) |\phi_{k'}\rangle = E |\phi_{k'}\rangle$ para a região interna do volume Ω_i . Temos então que na superfície S_i :

$$\Phi_{k'}(\vec{r}) = \phi_{k'}(\vec{r}) \quad (3.63)$$

e

$$\frac{\partial}{\partial n} \Phi_{k'}(\vec{r}) = \frac{\partial}{\partial n} \phi_{k'}(\vec{r}) \quad (3.64)$$

A partir destas condições de continuidade (equações 3.63 e 3.64) podemos determinar $\phi_{k'}(\vec{r})$ e $\frac{\partial}{\partial n} \phi_{k'}(\vec{r})$, e conseqüentemente calcular $\langle \vec{k}'' | t_i | \vec{k}' \rangle$.

As diversas teorias dinâmicas diferem entre si pela maneira na qual o potencial V é tratado. Se, por exemplo, ao contrário do que fizemos, o potencial não é dividido, então apenas duas das quatro equações do conjunto 3.47 - 3.50 são utilizadas e faz-se que $u_i = U$ é o potencial de um cristal infinito e a solução é obtida a partir da teoria de bandas. Esta aproximação é conhecida como “*band-structure approach*”, já que o problema principal consiste em determinar a estrutura de bandas do cristal. As demais

aproximações são denominadas de “*multiple-scattering approaches*”, ou aproximações de espalhamento múltiplo. [59; 60; 71]

Mas dentro das aproximações de espalhamento múltiplo existem também subdivisões dependendo da abordagem. Se, por exemplo, dividirmos o potencial V em colunas perpendiculares à superfície translacionalmente equivalentes, temos como Kambe, Kerre e Phariseau tratam o problema [71]. Neste caso a questão fundamental é determinar a função de Green para uma coluna. Se, por outro lado, o potencial for dividido em camadas paralelas à superfície, obtemos o tratamento proposto por McRae [80] e o principal objetivo é determinar os coeficientes de transmissão e reflexão para cada camada. Finalmente, se dividirmos o potencial cristalino em potenciais atômicos individuais, como fizemos neste trabalho, obtemos o método utilizado por Beeby [81] ou Duke [82] que também é conhecido como aproximação “*muffin-tin*”. Neste método a questão principal é calcular as diferenças de fase causadas pelo espalhamento por átomos individualmente. [60]

Na próxima subseção discutiremos com maiores detalhes a aproximação “*muffin-tin*” utilizada neste trabalho, assim como o efeito da temperatura nos resultados obtidos.

3.8.3 A Aproximação “*Muffin-tin*”

Como dito anteriormente, no processo de espalhamento LEED os elétrons são espalhados por um potencial que descreve o cristal. Entretanto tal potencial não pode ser resolvido exatamente, pois se trata de um problema de muitos corpos e portanto aproximações devem ser utilizadas. No presente trabalho a aproximação escolhida foi a aproximação “*muffin-tin*”.

Esta aproximação foi proposta por John C. Slater em 1937 [83] e é largamente utilizada até os dias de hoje no cálculo de estruturas eletrônicas em cristais [84]. Ela consiste basicamente em pegarmos as maiores esferas possíveis que não se sobrepõem centradas nos núcleos atômicos, tomando o potencial dentro das esferas esfericamente simétrico e constante na região entre elas. Esta aproximação já foi extensivamente testada em cálculos de estruturas de bandas e é sabidamente precisa para muitos materiais, especialmente metais com empilhamentos compactos (“*close-packed*”) [59]. A seguir será discutida, em maiores detalhes, a construção dessa aproximação.

Sabemos que, no caso de um sólido cristalino, os elétrons que são fracamente ligados – os elétrons de valência – têm uma probabilidade maior de serem encontrados longe dos núcleos atômicos correspondentes do que os elétrons fortemente ligados, que permanecem localizados na vizinhança de seus núcleos. Com isso, podemos modelar um cristal como sendo formado por um arranjo periódico de caroços iônicos, formados pelos núcleos e os elétrons fortemente ligados, imersos em um mar de elétrons não-localizados formado pelos elétrons de valência. Desta forma, podemos modelar este potencial considerando que na região dos caroços iônicos, que serão chamados de agora

em diante de esferas *muffin-tin*, o potencial possui simetria esférica e, entre as esferas, este assume um valor constante. Outra característica que normalmente é considerada é que essas esferas *muffin-tin* se tocam, sem haver superposição, e estão centradas em cada núcleo. [60; 69]

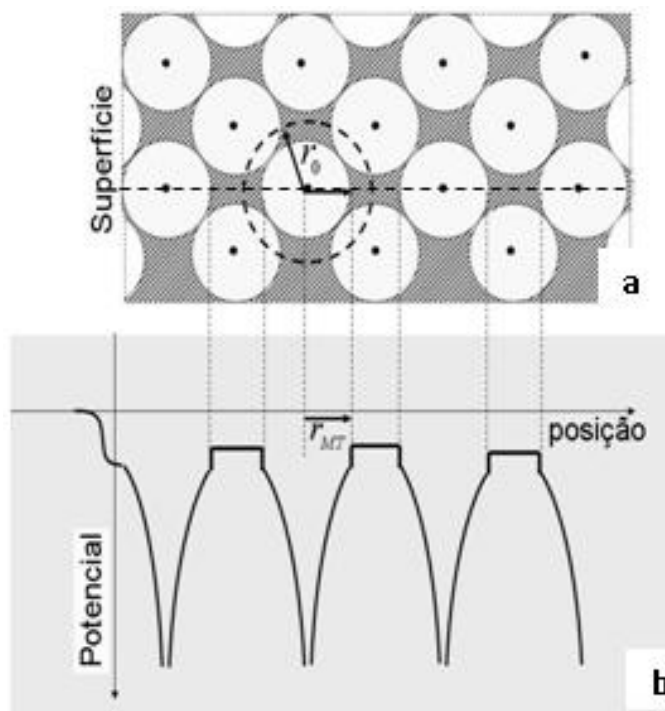


Figura 3.10: (a) Representação esquemática do modelo *muffin-tin*. (b) Representação do potencial tipo *muffin tin*.

Podemos calcular esse potencial *muffin-tin* em dois passos. Primeiramente, calcula-se o potencial no interior das esferas *muffin-tin*, sendo que esta parte inclui interações coulombianas entre os elétrons e os núcleos, efeitos de *exchange* (interação entre elétrons) e correlação. Tal cálculo pode ser realizado a partir das funções de onda atômicas ou iônicas, que são tabeladas [85]. Entretanto, atualmente é mais utilizada para esse cálculo o método auto-consistente de Hartree-Fock para um elétron cujos efeitos de *exchange* e contribuições eletrostáticas entre esferas vizinhas são levados em consideração. O termo de *exchange* surge devido ao princípio de exclusão de Pauli [86].

O segundo passo consiste em calcular o valor do potencial na região entre as esferas. Este potencial é denominado de zero *muffin-tin*, e é tomado constante como dito anteriormente, sendo necessário a adição de um pequeno degrau, como pode ser visto na figura 3.10, em relação ao valor do potencial na região limite do potencial esférico para assegurar a conservação da carga [58]. Uma boa aproximação é dada tomando-se a média do potencial esférico na região entre o raio *muffin-tin* e o raio atômico médio

no espaço livre do cristal.

Como consideramos que o potencial no interior das esferas *muffin-tin* possui simetria esférica, as amplitudes de espalhamento atômicas $\langle \vec{k}'' | t_i | \vec{k}' \rangle$ obtidas através da equação 3.58 podem ser expandidas em uma série de polinômios de Legendre P_l , obtendo então o seguinte resultado [59] :

$$\langle \vec{k}'' | t_i | \vec{k}' \rangle = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) t_l P_l(\cos\theta) \quad (3.65)$$

onde o elemento de matriz t_l é dado por:

$$t_l = \frac{e^{2i\delta_l} - 1}{2ik'} = \frac{e^{i\delta_l} \text{sen}\delta_l}{k'} \quad (3.66)$$

sendo k' o módulo do vetor de onda incidente dentro do cristal [58].

Na expressão que define os elementos de matriz t_l aparecem as diferenças de fase δ_l , que dependem do potencial espalhador e da energia dos elétrons espalhados. Essas diferenças de fase são obtidas quando o potencial atômico u_i , e por consequência a função de onda ($\phi_{k'}(\vec{r})$) dentro dessa região, é considerado esfericamente simétrico. Sendo assim, a componente radial é a única componente da função de onda com contribuição não trivial na equação 3.61. Resolvendo esta expressão utilizando a expansão dada pela equação 3.65, que normalmente pode ser truncada após 8 termos dependendo da energia do elétron e do poder espalhador do átomo em questão, obtemos que tais diferenças de fase δ_l obedecem à seguinte relação [58] :

$$e^{2i\delta_l} = \frac{L_l h_l^{(2)}(\kappa r_m) - h_l'^{(2)}(\kappa r_m)}{h_l'^{(1)}(\kappa r_m) - L_l h_l^{(1)}(\kappa r_m)}, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (3.67)$$

onde $L_l = \frac{R_l'(r_m)}{R_l(r_m)}$ é a derivada logaritma da função de onda radial $R_l(r_m)$ na superfície da esfera *muffin-tin* de raio r_m , $\kappa = \sqrt{2(E - V_0)}$ e $h_l^{(1)}$ e $h_l^{(2)}$ são as funções esféricas de Hankel de primeiro e segundo tipos respectivamente. E por último, V_0 é um pseudo-potencial complexo dependente da energia chamado de potencial óptico [59; 60].

Como tratamos espalhamentos elásticos que ocorrem na região das esferas *muffin-tin*, a amplitude da onda espalhada deve ser igual à da onda incidente, e o processo de espalhamento pode ser completamente descrito em termos das diferenças nas fases das componentes da função de onda. Portanto, as únicas quantidades que devem ser calculadas para a completa descrição do processo de espalhamento em um cálculo LEED são essas diferenças de fase, sendo os átomos substituídos por pontos espalhadores imersos em um potencial constante com suas propriedades espalhadoras dadas por δ_l [60].

Antes de serem espalhados pelas esferas *muffin-tin* os elétrons incidentes têm que atravessar uma barreira de potencial de maneira a passar do vácuo para o interior do

crystal, sofrendo uma refração análoga à sofrida pela luz ao atravessar a interface entre dois meios com índices de refração diferentes. O potencial responsável por representar este processo é conhecido como potencial interno V_{0r} . Em adição aos fenômenos elásticos que ocorrem no espalhamento, há também processos inelásticos ou de “absorção” [59], que estão associados à perda de energia para plásmos e fônons. No cálculo LEED estes processos inelásticos são introduzidos acrescentando-se uma componente imaginária V_{0i} ao potencial interno, construindo-se assim o potencial complexo presente na equação 3.67 que é denominado de potencial óptico [69].

Experimentalmente, é notado que a soma das intensidades dos feixes espalhados é apenas uma pequena fração – da ordem de 5% – do feixe incidente. Parte dessa atenuação da intensidade dos feixes difratados é causada pelo processo inelásticos citados acima, entretanto há também o fato de que as esferas *muffin-tin* vibram em torno de suas posições médias, afetando as diferenças de fase e aumentando o espalhamento descorrelacionado e por consequência aumentando a intensidade de fundo (*background*). Vemos então que esse efeito, devido à vibração térmica da rede, deve ser incluído nos cálculos LEED. Isto é feito multiplicando-se as amplitudes de espalhamento pelo fator de Debye-Waller ($-2M$) [58; 69]:

$$\langle \vec{k}'' | t_i^T | \vec{k}' \rangle = e^{-2M} \langle \vec{k}'' | t_i | \vec{k}' \rangle \quad (3.68)$$

Considerando as vibrações térmicas isotrópicas, podemos também expandir a amplitude de espalhamento atômica efetiva $\langle \vec{k}'' | t_i^T | \vec{k}' \rangle$ em termos dos polinômios de Legendre P_l :

$$\langle \vec{k}'' | t_i^T | \vec{k}' \rangle = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) t_l^T P_l(\cos\theta) \quad (3.69)$$

onde

$$t_l^T = \frac{e^{2i\delta_l(T)} - 1}{2ik'} = \frac{e^{i\delta_l(T)} \text{sen}\delta_l(T)}{k'}; \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (3.70)$$

Ao fazermos a expansão dada pela equação 3.69 acima, obtemos um novo conjunto de diferenças de fase que tem agora uma dependência com a temperatura. Este novo conjunto se relaciona com o anterior através da seguinte relação [58] :

$$e^{i\delta_l(T)} \text{sen}\delta_l(T) = \sum_{l' l''} i^{l'} e^{-4\eta(E-V_0)} j_{l'} \{ -4i\eta(E-V_0) e^{i\delta_{l''}} \text{sen}\delta_{l''} \times \\ \times \left[\frac{4\pi(2l'+1)(2l''+1)}{2l+1} \right]^{1/2} B^{l''}(l'0, l0) \} \quad (3.71)$$

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

$$B'''(l'm', lm) = \int Y_{l''m''}(\Omega) Y_{l'm'}(\Omega) Y_{l-m}(\Omega) d\Omega \quad (3.72)$$

Como supomos que a vibração do cristal é isotrópica, temos que o fator de Debye-Waller é dado pela relação [58] :

$$M = \frac{1}{2} \langle (\Delta \vec{k} \cdot \Delta \vec{r})^2 \rangle_T = \frac{1}{6} |\Delta \vec{k}|^2 \langle (\Delta \vec{r})^2 \rangle_T \quad (3.73)$$

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

Para o caso limite de altas temperaturas ($T \gg \Theta_D$) onde Θ é a temperatura de Debye da superfície, temos, em unidades atômicas que [60] :

$$\langle (\Delta \vec{r})^2 \rangle_{T \rightarrow \infty} \simeq \frac{9T}{m k_b \Theta_D^2} \quad (3.74)$$

sendo a massa atômica m expressa em unidades de massa do elétron, $k_b = 3.17 \times 10^{-6}$ hartrees/kelvin e as temperaturas de Debye (Θ_D) e da amostra (T) dadas em kelvin.

Já no caso de temperaturas baixas, menores ou iguais a temperatura de Debye ($T \leq \Theta_D$), a expressão correta é dada por [58] :

$$\langle (\Delta \vec{r})^2 \rangle_{T \rightarrow 0} \simeq \frac{9}{m k_b \Theta_D} \times \left(\frac{1}{4} + 1.642 \frac{T^2}{\Theta_D^2} \right) \quad (3.75)$$

A teoria do potencial *muffin-tin* apresentada até aqui, apesar de representar uma aproximação, tem se mostrado bastante eficiente, principalmente para metais. Mas mesmo para materiais que possuem ligações covalentes, onde a suposição que a distribuição eletrônica segue uma simetria esférica não é mais válida, os resultados apresentados na literatura se mostram bem satisfatórios. Na próxima seção mostraremos os métodos utilizados para o cálculo das intensidades LEED que são baseados na aproximação *muffin-tin* apresentada.

3.9 Cálculo das Intensidades LEED

Como podemos ver, o cálculo das intensidades dos feixes difratados é bastante complexo, entretanto há pacotes de programas que foram desenvolvidos para esse propósito e que se mostraram bastante eficientes. Contudo, como o processo de determinação estrutural se baseia numa técnica de tentativa e erro, para sistemas complexos essa abordagem se mostra frequentemente difícil devido, entre outros fatores, à grande quantidade de modelos plausíveis que devem ser testados.

Portanto, a utilização de aproximações em tais cálculos é de fundamental importância para a redução do tempo computacional, assim como o desenvolvimento de

métodos de busca mais sofisticados para uma investigação automatizada de soluções. Embora, em princípio, um método exato que envolvesse espalhamentos de ordem infinita devesse ser utilizado, as condições físicas impostas, como a presença de processos inelásticos, limitam tanto a profundidade quanto o número de espalhamentos possíveis, tornando o uso de aproximações válido para o cálculo das intensidades.

Vários métodos foram desenvolvidos com essa finalidade de diminuir o custo computacional para o cálculo das intensidades difratadas em LEED, entretanto somente os dois utilizados nesse trabalho serão apresentados nessa seção. O primeiro deles é o método proposto por Pendry denominado “*Renormalized Forward Scattering*” ou RFS, que se baseia na descrição do espalhamento entre camadas atômicas em termos dos coeficientes de reflexão e transmissão [58]. Este método introduzido por Pendry [59] segue o princípio de que a reflexão dos elétrons por cada camada é fraca, e portanto, um método perturbativo pode ser utilizado para o cálculo desses coeficientes de reflexão baseado na expansão da reflectividade total da superfície em termos do número de reflexões [69]. O termo de primeira ordem leva em conta todos os caminhos que sofrem apenas uma reflexão, para qualquer número de camadas. O termo de segunda ordem considera todos os caminhos que sofrem duas reflexões e assim por diante, como mostrado pela figura 3.11. A metodologia RFS utiliza, tipicamente, 12 a 15 camadas, e de 3 a 4 ordens de iteração para atingir a convergência.

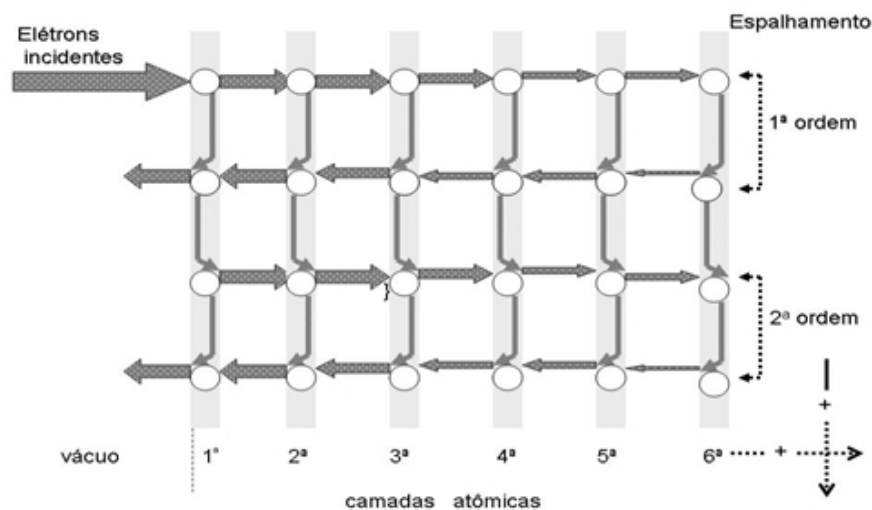


Figura 3.11: Representação da aproximação *Renormalized Forward Scattering*

O segundo método, chamado de “*Double-Layer Method*”, trata o problema empilhando camadas idênticas e, a cada nova iteração, a espessura do bloco de camadas empilhadas dobra. Assim sendo, o n -ésimo passo combinará dois blocos idênticos, com 2^{n-1} camadas cada um, em um bloco com 2^n camadas (vide figura 3.12). Camadas

diferentes correspondentes à superfície podem ser adicionadas, contudo é necessário calcular separadamente as matrizes de espalhamento para essas camadas [61]. Uma discussão detalhada de ambas as aproximações, brevemente discutidas aqui, pode ser encontrada nas referências [58; 59].

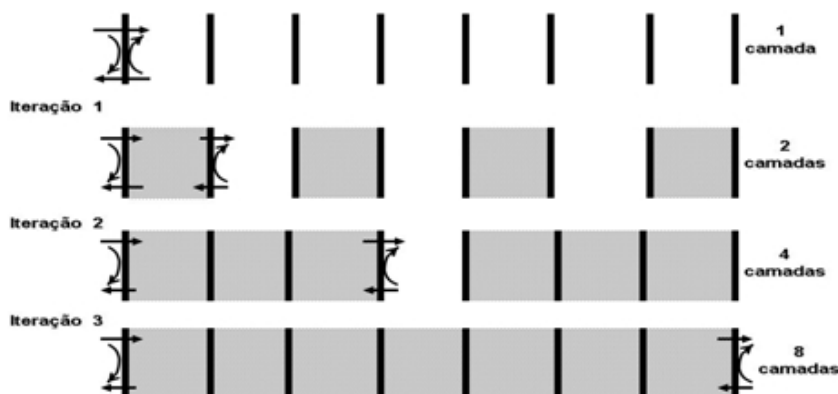


Figura 3.12: Representação do método *Double-Layer*

3.9.1 Os Pacotes Computacionais

Utilizamos neste trabalho dois pacotes de programas capazes de calcular tais intensidades difratadas. Sendo um deles o pacote desenvolvido por Barbieri & Van Hove, chamado de “*Symmetrized Automated Tensor LEED*” (SATLEED) [87]. Este pacote foi desenvolvido para a determinação estrutural automática de superfícies e utiliza a aproximação RFS descrita anteriormente para o cálculo das intensidades difratadas. Este pacote também utiliza uma outra aproximação denominada de *tensor-LEED* que, através da teoria de perturbação de primeira ordem, avalia alterações nas curvas $I(V)$'s de uma estrutura conhecida quando os átomos dessa estrutura são ligeiramente deslocados de suas posições originais. Assim sendo, não é necessário recalculer todo o processo de espalhamento múltiplo para cada modelo testado, diminuindo-se desta forma o tempo computacional necessário para a determinação de uma estrutura [88].

Este pacote é dividido basicamente em dois programas principais que são: TLEED1 e TLEED2. O primeiro, TLEED1, é responsável pelo cálculo das intensidades difratadas pela estrutura de referência e é alimentado com dois arquivos que contêm toda a informação necessária para o cálculo dinâmico das intensidades LEED para a estrutura de referência, tais como diferenças de fase atômica (calculadas previamente), dados estruturais da superfície, potencial óptico e temperatura de Debye, além das informações necessárias para o cálculo dos tensores de espalhamento e para o processo de otimização da estrutura [60].

Já o TLEED2 varre automaticamente o espaço de parâmetros, calcula as curvas $I(V)$'s para as várias estruturas-teste geradas a partir da estrutura de referência e realiza a comparação com as curvas experimentais de uma maneira quantitativa através do fator-R (que será discutido mais adiante neste trabalho) com o objetivo de determinar a estrutura atômica de uma dada superfície. Essa varredura do espaço de parâmetros tem por objetivo encontrar uma estrutura teste que apresente um fator-R mínimo. O método de minimização implementado neste pacote e utilizado neste trabalho foi o Algoritmo de Powell, ou Método de Conjuntos de Direções [66], que tem se mostrado bastante eficiente no processo de busca do mínimo local. Este método se baseia nos chamados “*métodos de direções conjugadas*” que utilizam uma aproximação quadrática para se chegar ao mínimo da função analisada. O algoritmo de Powell vem sendo utilizado com sucesso em várias determinações estruturais realizadas através dos conjuntos de programas SATLEED [87]. Mas infelizmente, este método de minimização do Fator-R não garante que a estrutura encontrada corresponde a um mínimo global, portanto outras estruturas de referência devem ser testadas e assim repetir todo cálculo [60].

Uma das limitações apresentadas pelo pacote SATLEED está na restrição do cálculo das intensidades difratadas para a incidência normal do feixe eletrônico. Devido a esse motivo, utilizamos neste trabalho um segundo pacote de programas denominado LEEDFIT. Este segundo pacote utilizado foi desenvolvido pelo grupo de Física de Superfície da Universidade de Munique (Alemanha) [89–91] e utiliza a segunda aproximação descrita nesta seção, o “*Double-Layer Method*”. Embora esse método exija um maior tempo computacional comparado com os demais existentes, ele tem se mostrado o que apresenta a maior robustez, podendo ser aplicado em um maior número de casos [61]. Sendo assim, o programa LEEDFIT possui a vantagem de, a princípio, ser utilizado no estudo de quase todos os tipos de estruturas. Este pacote também apresenta a vantagem de realizar cálculos para incidências fora da normal, pois pode aumentar significativamente a quantidade de dados experimentais disponível para a comparação com as intensidades calculadas, elevando assim a confiabilidade do estudo. Outros pontos positivos apresentados por esse pacote é a possibilidade do estudo de vibrações anisotrópicas para os átomos da primeira camada, bem como o estudo de ligas de superfície aleatórias, onde o programa varia automaticamente a concentração de diferentes tipos atômicos na superfície. Um ponto fraco deste pacote consiste no método de busca automático utilizado, que é o método de Hooke & Jeeves, que é bastante limitado nas possibilidades de busca, pois apenas mostra a direção do mínimo da função mais próximo, não explorando a vizinhança da região.

3.10 Comparação Teoria *versus* Experimento

A determinação de parâmetros estruturais e não estruturais via LEED é um processo que requer a comparação entre as curvas $I(V)$'s teóricas geradas pelo cálculo de espalhamento múltiplo e aquelas coletadas através do experimento. Como dito anteriormente, devido à complexidade do formalismo teórico do espalhamento múltiplo que impede a inversão direta do padrão de difração, a abordagem comumente utilizada na determinação estrutural de superfícies é a de tentativa e erro. Portanto, esse é um processo que requer a comparação entre as curvas $I(V)$'s teóricas geradas através do cálculo de espalhamento múltiplo para um determinado modelo e aquelas que foram coletadas experimentalmente.

Portanto, vários modelos teóricos são propostos sendo então necessário determinar aquele que gera as curvas $I(V)$'s que obtém a maior concordância possível entre as posições e alturas de seus picos com as curvas $I(V)$'s experimentais. Se faz então necessário o uso de um método de comparação eficiente, objetivo e quantitativo. Utiliza-se então um algoritmo de comparação chamado de fator-R, que foi trazido da técnica de difração de raios-X, que quantifica a concordância entre as curvas através de um número que será tão menor quanto melhor for tal concordância. Para curvas idênticas, por exemplo, o fator-R deve ser nulo.

Em vários fatores-R propostos, os picos são ponderados em relação a suas alturas, o que acarreta no fato de que picos com intensidade reduzida sejam menos enfatizados na comparação. É sabido que picos pequenos têm uma confiabilidade de medida menor, mas que também podem conter tanta informação acerca do arranjo estrutural da superfície quanto os de intensidade mais alta. Este fato é especialmente verdadeiro para as regiões de alta energia das curvas $I(V)$'s, nas quais, devido aos efeitos térmicos e de espalhamento, as intensidades tornam-se mais baixas do que nas regiões de energia mais baixas. Por essas razões, Pendry sugeriu um fator-R que visava tratar todos os picos igualmente [92].

O fator-R de Pendry (R_P) é baseado na derivada logaritma (L) das curvas $I(V)$'s [58]:

$$L = \frac{d}{dV} (\ln I) = \frac{1}{I} \frac{dI}{dV} = \frac{I'}{I} \quad (3.76)$$

feita de tal maneira a evitar singularidades quando $I = 0$. Definindo a função Y como

$$Y = \frac{L}{1 + V_{0i}^2 L^2} \quad (3.77)$$

onde $2V_{0i}$ pode ser tomado como a largura média dos picos únicos. O fator-R de Pendry é então dado por:

$$R_P = \frac{\int (Y_e - Y_t)^2 dE}{\int (Y_e^2 + Y_t^2) dE} \quad (3.78)$$

Cada fator-R proposto dá ênfase a uma determinada característica das curvas $I(V)$'s, e qual deles utilizar é uma escolha que deve ser feita levando-se em consideração as características particulares da superfície a ser estudada. Devido às características citadas do fator-R de Pendry, ele tem sido o mais utilizado pelos pacotes de programas de determinação estrutural de superfícies [61].

Para calcular o erro do fator-R, utilizou-se a abordagem proposta por Pendry, na qual estima-se o efeito de erros aleatórios introduzidos tanto na parte experimental quanto na parte teórica. Inicialmente calcula-se a variância devido a essas flutuações aleatórias que é dada pela relação:

$$RR = \text{var } R/\bar{R} \approx \left(\frac{8V_{0i}}{\Delta E} \right)^{1/2} \quad (3.79)$$

que é válida para qualquer curva $I(V)$, sendo \bar{R} a média do fator-R para dados não correlacionados, $2V_{0i}$ é a média das larguras dos picos de intensidade, e ΔE é o intervalo total de energia analisado, ou seja, é a soma dos intervalos de energia de todas as curvas $I(V)$'s consideradas. O significado da expressão para RR – fator de dupla confiabilidade – é explicado pela afirmação que para dados não correlacionados, erros aleatórios fazem com que o fator-R médio esteja entre $\bar{R}(1 \pm RR) = \bar{R} \pm \text{var } R$ com uma probabilidade de 68%.

3.11 Método de Busca Global: O Algoritmo Genético

Como visto até agora, a determinação estrutural via LEED se dá através da comparação entre as curvas $I(V)$'s experimentais e aquelas geradas teoricamente, sendo a concordância entre estas quantificada pelo fator-R discutido na subseção anterior. Como estes fatores-R são definidos tal que para curvas idênticas é nulo, pode-se considerar que o problema em LEED se resume em encontrar a estrutura fisicamente aceitável cujo fator-R seja o menor possível, ou seja, buscamos pelo modelo constituído de variáveis múltiplas (estruturais (posições atômicas) e não estruturais [*e.g.* temperatura de Debye]) que minimiza o fator-R [93].

Com o surgimento das aproximações que aceleraram o cálculo das curvas $I(V)$'s, viabilizou-se a implementação de métodos automáticos de minimização de variáveis múltiplas como o Método de Conjuntos de Direções [66] nos pacotes de cálculo das intensidades LEED. Embora a otimização automática dos parâmetros estruturais tenha representado um grande avanço para a cristalografia de superfícies via LEED, há ainda uma séria limitação. O mínimo encontrado pelos algoritmos de minimização como o

citado acima não necessariamente é o mínimo global da função, podendo ser simplesmente um mínimo local. Por este motivo, vários grupos de Física de Superfícies vêm dedicando um grande esforço com o intuito de desenvolver métodos de minimização globais, tais como o “*Simulated Annealing*” [94], Redes Neurais [93] e o Algoritmo Genético (GA) [61], na determinação estrutural de superfícies via LEED.

Dentre vários métodos de busca global utilizados na determinação estrutural de superfícies via LEED, um dos mais promissores é o algoritmo genético. O GA é um método de busca global que tem seu embasamento na teoria de evolução das espécies, desenvolvida pelo naturalista inglês Charles Darwin [95]. A analogia com a natureza se baseia no fato de que os seres vivos sofrem mudanças em suas características, e os mais bem adaptados ao meio têm maiores chances de sobrevivência do que os menos adaptados, portanto, podemos pensar que os parâmetros de um determinado problema podem evoluir de tal modo a levarem a uma solução cada vez mais adequada.

A ideia na implementação desse algoritmo é de codificar os parâmetros, sejam eles estruturais ou não, da superfície como se fossem os cromossomos de um indivíduo. Assim, a partir de uma população inicial aleatória, os melhores indivíduos, ou seja, aquelas estruturas que mais se aproximam da solução (com menor fator-R) são escolhidas para participar de mecanismos de evolução que darão origem à uma nova geração. Estes mecanismos são:

1. **Elitismo:** *clonagem do melhor indivíduo para a próxima geração.*
2. **Recombinação:** *mistura dos fragmentos de pares de cromossomos.*
3. **Mutação:** *mudança aleatória de uma parte de um cromossomo.*

A vantagem deste método é que ele é capaz de investigar o espaço de parâmetros em vários pontos simultaneamente devido ao fato de trabalhar com populações. Outra característica importante é que ele possui memória em relação as estruturas estudadas anteriormente. O GA tem sido utilizado com sucesso em várias áreas do conhecimento, se mostrando bastante versátil na solução dos mais variados problemas. Podemos citar, por exemplo, na engenharia de telecomunicações no projeto de redes, otimização do plantão médico hospitalar, no aprimoramento de projetos militares como o jato F-14, entre outros. Uma descrição mais detalhada do método pode ser encontrada na referência [61].

Capítulo 4

Estudos dos Sistemas Au e Au-Sb via Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)

4.1 Introdução

A formação de ligas bimetálicas assim como a adsorção de metais e semi-metais em superfícies tem sido estudadas atualmente devido à sua aplicação em importantes processos catalíticos utilizados na indústria, com ênfase na indústria petroquímica [96]. A deposição de átomos de espécie químicas diferentes daquelas presentes no substrato pode alterar fortemente as propriedades químicas e catalíticas dos substratos limpos. A cuidadosa caracterização das propriedades de superfície é de fundamental importância no entendimento da dependência da reatividade e da seletividade químicas com a estrutura atômica da superfície. O conhecimento das relações entre estrutura e seletividade/reatividade é crucial para a criação de novos materiais com propriedades desejáveis.

O arranjo atômico das superfícies limpas também deve ser estudado, pois a geometria apresentada por elas está relacionada com muitas das propriedades exibidas por um sólido como adsorção, corrosão, oxidação, catálise, crescimento epitaxial, dentre outras, e de especial interesse estão as superfícies que naturalmente apresentam reconstruções, como a superfície (110) do ouro, devido ao grande potencial que tais superfícies possuem como “templates” para o crescimento autoorganizado de nanoestruturas, como por exemplo, o crescimento de nanofios de cobalto sobre a superfície (110) da platina que apresenta a mesma reconstrução tipo *missing row* do ouro (110) [97].

Nas seções seguintes apresentaremos os resultados do estudo estrutural dos sistemas Au(110) – (1 × 2) e Au(110) – c(2 × 2)Sb via difração de elétrons de baixa energia (LEED).

4.2 Estudo do Sistema $Au(110) - (1 \times 2)$

As superfícies de baixo índice de Miller do ouro têm sido extensivamente estudadas em relação as suas geometrias atômicas, adsorção de gás, reações químicas e a formação de ligas [98]. A superfície $Au(110)$, que espontaneamente se reconstrói em uma estrutura tipo (1×2) , é de particular interesse. Esta superfície consiste de “linhas atômicas ausentes” (*missing rows*) na direção $\{1\bar{1}0\}$ dobrando assim a célula unitária na direção $\{001\}$ (vide figura 4.1). Embora esta estrutura já tenha sido intensivamente estudada por uma vasta gama de técnicas experimentais e teóricas, como por exemplo: *Medium Energy Ion Scattering* (MEIS) [99; 100], *Scanning Tunneling Microscopy* (STM) [101; 102], *Glance Incidence X-Ray* [103; 104], *Low Energy Electron Diffraction* (LEED) [105; 106], *Scattering and Recoiling Imaging Spectrometry* (SARIS) [107], *Modified Embedded Atom Method* [108; 109] e cálculos de primeiros princípios [29; 110; 111], detalhes como, por exemplo, as amplitudes de deslocamentos de cada átomo inequivalente, ainda não são completamente conhecidos.

Os resultados obtidos até agora na literatura mostram uma reconstrução tipo *missing row* (1×2) onde o espaçamento da primeira camada sofre uma contração da ordem de 22% da distância interplanar de volume, entretanto não há uma concordância quanto à magnitude dessa contração. A melhor estrutura encontrada através da técnica LEED da superfície $Au(110)$ [106] apresentou um fator-R de Pendry (R_P) de 0.35. Costumadamente, o valor do R_P para superfícies *fcc* limpas é bem mais baixo do que 0.35, o que pode ser um indicativo de que a estrutura não foi completamente determinada.

Como a reestruturação da primeira camada em geral causa distorções em camadas mais profundas da superfície, uma boa análise da estrutura da superfície deve analisar todos os deslocamentos atômicos que possam ocorrer além dessa primeira camada. A técnica que apresenta boa sensibilidade aos deslocamentos verticais dos átomos, e assim permite uma consideração cuidadosa de distorções mais profundas na estrutura para uma determinação mais confiável desta, é a difração de elétrons de baixa energia (LEED). Nas análises LEED anteriormente realizadas das superfícies $Au(110)$ [106], $Ir(110)$ [24] e $Pt(110)$ [23] - todas elas apresentando a reconstrução *missing row* espontaneamente - a melhor estrutura encontrada incluía um emparelhamento das linhas atômicas da segunda camada e uma corrugação (*buckling*) na terceira camada, sendo que a inclusão desse *buckling* é de fundamental importância para a obtenção de um fator-R melhor.

Cálculos DFT (*Density Functional Theory*) [29] e análises de difração de raios-X [104] também mostraram estas distorções na segunda e terceira camadas, sugerindo que essas distorções se propagam da superfície para camadas mais profundas diminuindo em magnitude. Não foi encontrado na literatura nenhum trabalho sobre a superfície $Au(110)$ em que distorções em camadas mais profundas do que a terceira tenham sido consideradas, a exceção para o trabalho utilizando a técnica SARIS [107] que levou em

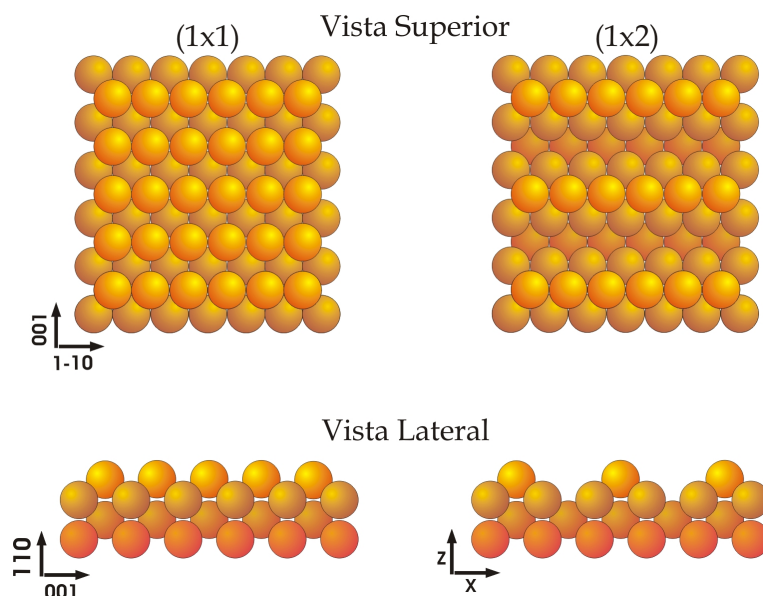


Figura 4.1: Figura esquemática da reconstrução *missing row*.

consideração distorções até a quarta camada.

Nesta seção, mostraremos os resultados obtidos de uma nova determinação estrutural da superfície (110) do ouro baseada na análise LEED, nos quais os deslocamentos atômicos em camadas mais profundas foram cuidadosamente examinados. Os resultados mostrados nesta seção foram recentemente publicados no periódico *Surface Science* [112].

4.2.1 Parte Experimental

O experimento foi realizado no Laboratório de Física de Superfícies do departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) utilizando uma câmara de ultra-alto-vácuo padrão, equipada com técnicas adequadas para a preparação de amostras (limpeza, aquecimento e resfriamento) e caracterização química da superfície através da Espectroscopia de Elétrons Auger (AES), assim como um difratômetro LEED controlado por computador. A pressão base da câmara durante o experimento era da ordem de 2×10^{-10} Torr.

O cristal de ouro foi adquirido da empresa norte-americana *Monocrystals Company* com uma pureza de $99.99+\%$, apresentando uma superfície orientada na direção $[110]$ polida com um desvio na orientação de $\pm 0.5^\circ$. O cristal foi limpo com vários ciclos de bombardeamento por íons de Ar^+ (*sputtering*) e posterior aquecimento (*annealing*). Os melhores resultados foram alcançados alternando-se ciclos de *sputtering* com energia de 0.5 KeV à temperatura ambiente e um *annealing* subsequente a 693 K durante trinta

minutos seguido por outro *sputtering* com energia de 0.5 KeV com a amostra a 673K e em seguida outro *annealing* novamente a 693 K por quinze minutos. Após cada *annealing*, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente com uma taxa máxima de resfriamento de -8 K/min. A temperatura foi monitorada utilizando-se um termopar de cromel-alumel em contato com a superfície da amostra. Os ciclos de *sputtering* e *annealing* foram repetidos até que um padrão LEED (1×2) do ouro bem definido (vide figura 4.2) fosse observado e nenhuma contaminação de carbono e oxigênio pudesse ser detectada por AES.

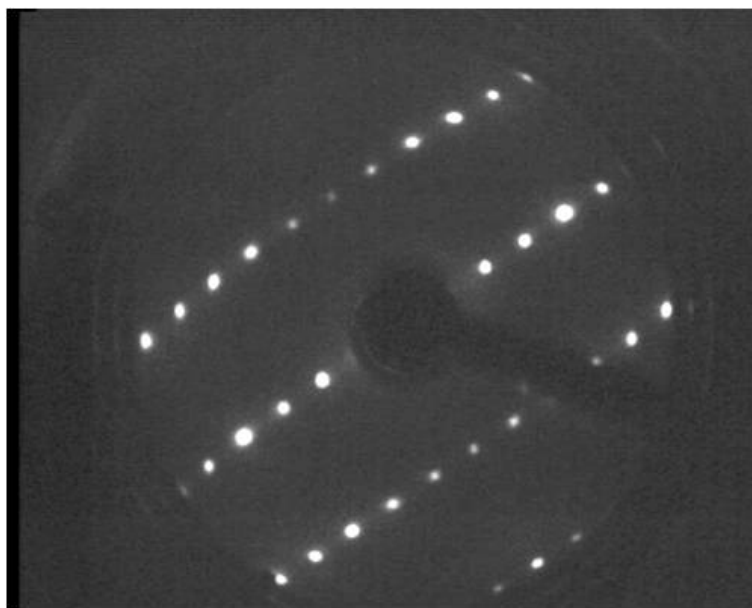


Figura 4.2: Padrão LEED do Au(110)-(1x2) com energia do feixe incidente de 130eV.

Os padrões de difração LEED foram coletados com a amostra a 178 K e incidência normal utilizando o sistema de vídeo-LEED Omicron controlado por computador, no intervalo de energia de 50 a 400 eV. Como o ouro apresenta uma temperatura de Debye relativamente baixa (225 K [113]), a amostra foi resfriada com o objetivo de reduzir as amplitudes de vibração atômicas e assim aumentar o intervalo de energia na qual o padrão LEED poderia ser filmado. As curvas de intensidade dos pontos de difração em função da energia (curvas $I(V)$'s) foram coletadas para quinze feixes com índices (hk) fracionários: $[(1, \frac{1}{2}), (\bar{1}, \frac{1}{2}), (\bar{1}, \frac{1}{2}), (1, \frac{1}{2}); (0, \frac{3}{2}), (0, \frac{3}{2}), (\bar{1}, \frac{3}{2}), (\bar{1}, \frac{3}{2}), (1, \frac{3}{2}); (0, \frac{5}{2}), (0, \frac{5}{2}); (1, \frac{5}{2}), (\bar{1}, \frac{5}{2}), (\bar{1}, \frac{5}{2}), (1, \frac{5}{2})]$ e dezesseis com índices inteiros: $[(1, 0), (\bar{1}, 0); (\bar{1}, 1), (\bar{1}, 1), (1, 1); (2, 0), (\bar{2}, 0); (0, 2), (0, \bar{2}); (\bar{1}, 2), (\bar{1}, \bar{2}), (1, \bar{2}); (2, 1), (\bar{2}, 1), (\bar{2}, \bar{1}), (2, \bar{1})]$. Após fazer as médias dos feixes simetricamente equivalentes, o conjunto de dados foi reduzido de um total de 31 feixes para 11 feixes simetricamente independentes, compreendendo um total de 6 feixes de índices inteiros: $[(1, 0); (1, 1); (2, 0); (0, 2); (1, 2); (2, 1)]$ e 5

de índices fracionários: $[(1, \frac{1}{2}); (0, \frac{3}{2}); (1, \frac{3}{2}); (0, \frac{5}{2}); (1, \frac{5}{2})]$, totalizando um intervalo de energia de 3118 eV. Após a realização das médias das curvas $I(V)$'s, as curvas resultantes foram normalizadas em relação à corrente do canhão de elétrons, e também foram suavizadas utilizando-se o algoritmo de *Savitzky-Golay* [66] com três pontos para minimizar os efeitos de ruído na análise.

4.2.2 Cálculo Teórico das Curvas $I(V)$'s

Uma abordagem padrão para a determinação estrutural via LEED através do cálculo das curvas de intensidade difratadas foi adotada. O potencial espalhador e a matriz das diferenças de fase para os átomos de ouro foram calculados através do código computacional desenvolvido por *Barbieri e Van Hove* [87] que utiliza a aproximação *muffin-tin* apresentada na seção 3.8.3. Os orbitais atômicos para o ouro foram obtidos através de um cálculo auto-consistente com a abordagem de Dirac-Fock. Foram utilizados neste trabalho os treze primeiros termos da expansão das diferenças de fase na base dos momentos angulares ($L_{max} = 12$), que foram avaliados pela integração numérica da equação de Dirac utilizando o método de Mattheiss para calcular o potencial *muffin-tin* [114]. Buscando um melhor ajuste entre teoria e experimento, diferentes conjuntos de diferenças de fase relativísticos foram calculados para cada átomo da estrutura do cristal dependendo da sua localização: primeira camada, segunda camada, terceira camada e para os átomos do volume (*bulk*).

Os parâmetros não estruturais utilizados neste cálculo foram: temperatura de Debye para os átomos do volume de 225 K [113], temperatura da amostra de 178 K, incidência normal do feixe eletrônico. Para a parte real e imaginária do potencial óptico, os valores de $V_0 = 10$ eV e $V_{0i} = -5$ eV foram adotados respectivamente, sendo que a componente real foi otimizada posteriormente com os parâmetros estruturais durante os cálculos. O cálculo das intensidade dos feixes difratados foram realizados utilizando-se o pacote SATLEED [87] descrito na seção 3.9.1. Três modelos estruturais diferentes e simetricamente compatíveis com o padrão LEED observado (figura 4.2) foram investigados primeiramente para a superfície limpa (110) do ouro: uma estrutura cúbica de face centrada (*fcc*) sem reconstruções apresentando uma célula unitária (1×1) (**Modelo A**), uma estrutura cúbica de face centrada mas com a primeira camada da superfície apresentado uma corrugação (*buckling*) (**Modelo B**), e o modelo *missing row* (**Modelo C**). Esses modelos possuem as simetrias do grupo de espaço $p2mm$ assim como o padrão LEED observado, e para o Modelo A, os feixes foram indexados de acordo com a geometria de uma superfície (1×1).

Para cada um dos modelos descritos acima, as curvas $I(V)$'s teóricas foram calculadas e comparadas com as curvas experimentais. A concordância entre as curvas teóricas e experimentais foi quantificada pelo fator-R de Pendry (R_P) descrito na seção 3.10. Após o cálculo do fator-R para cada um dos três modelos, sem que permitíssemos qualquer tipo de deslocamento dos átomos, uma série de otimizações foi realizada para

cada modelo com o objetivo de alcançarmos um melhor fator-R.

Na primeira parte da otimização, foi permitido que as primeiras seis camadas atômicas *relaxassem* suas coordenadas verticais assim como o *registro* (deslocamentos na horizontal) na direção $[001]$ da segunda, quarta e sexta camadas, sendo essas restrições nas relaxações impostas pela simetria observada $p2mm$ no padrão LEED e aplicada aos modelos estruturais estudados. Mudanças, ou relaxações, em outras coordenadas que não as citadas anteriormente, mudariam a simetria do cristal, tornando-o incompatível com o padrão LEED observado e, portanto, seria um modelo fisicamente incompatível.

Depois, as temperaturas de Debye do volume e das três primeiras camadas atômicas foram otimizadas para os dois melhores modelos (com menor R_P) obtidos no passo de otimização anterior (Modelos B e C) utilizando uma busca por varredura ou grade, em que um *script* computacional foi utilizado para verificar o fator-R para uma série de valores dados. Como um refinamento final, um novo conjunto de diferenças de fase foi calculado utilizando as posições atômicas otimizadas no último passo e então uma última otimização dos parâmetros estruturais foi realizada.

4.2.3 Resultados e Discussão

A fim de iniciar a análise LEED da superfície $\text{Au}(110)$ e para termos uma ideia sobre os valores dos fatores-R (R_P), inicialmente foram examinados os modelos A, B e C descritos na subseção anterior, com os átomos em suas posições de volume (*bulk terminated*). Apesar do modelo C apresentar o menor R_P , todos os valores estavam bastante altos (0.86, 0.96 e 0.78 respectivamente), indicando que a estrutura sentida pelo feixe eletrônico deveria estar longe dos três modelos testados. Portanto, uma nova busca foi realizada mas agora todas as coordenadas atômicas passíveis de otimização (descritas na subseção anterior) foram variadas. O resultado dessa otimização mostrou que o modelo C se revelou o melhor modelo com um $R_P = 0.36$, bem abaixo dos valores encontrados para os outros modelos, como podemos ver na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores finais do R_P obtidos para os modelos propostos.

Modelo	R_P (Bulk Term.)	R_P (após otimização)
A	terminação FCC	0.86
	FCC inicialmente contraída	0.82
B	<i>buckling</i> na primeira camada	0.96
C	<i>missing row</i>	0.78
	<i>missing row</i> inicialmente expandida	0.87
	<i>missing row</i> inicialmente contraída:	
	a)Otimização dos parâmetros estruturais	-
	b)Refinamento final	-

Entretanto, se a busca é iniciada distante da solução, a otimização realizada pelo SATLEED pode ficar presa em um mínimo local, uma vez que o raio de convergência do método Tensor-LEED para o sistema aqui estudado é da ordem de 0.2 Å [58; 60]. Estudos anteriores da superfície Au(110) mostraram que a primeira camada sofre uma relaxação que varia desde uma expansão de 0.56 Å até uma contração de 0.32 Å [100; 103–107]. Então, devido à limitação da convergência do Tensor-LEED, o modelo *missing row* foi otimizado partindo de duas relaxações distintas: uma expansão da primeira camada de 0.5 Å e uma contração da primeira camada de 0.3 Å. Novamente, todas as coordenadas atômicas passíveis de serem deslocadas nas seis primeiras camadas atômicas foram otimizadas. A estrutura com a expansão inicial de 0.5 Å aumentou o R_P para 0.70, enquanto que a inicialmente contraída melhorou significativamente o R_P , baixando de 0.36 para 0.22 (vide tabela 4.1). Para todas as otimizações dos parâmetros estruturais realizadas até agora, a temperatura de Debye foi mantida fixa e constante para todas as camadas atômicas em 225 K. A parte real do potencial óptico foi também otimizada juntamente com os parâmetros estruturais e o melhor valor encontrado foi $V_0 = (5.46 \pm 0.05)$ eV.

Os resultados da última busca mostraram uma grande contração da primeira camada de $\Delta Z_{12} = 0.27$ Å, que corresponde a 19% do espaçamento entre camadas, um emparelhamento das linhas de átomos na segunda, quarta e sexta camadas, e a presença de *buckling* na terceira e quinta camadas. A distância encontrada entre os átomos que compõem o *buckling* na terceira camada foi de $b_3 = 0.30$ Å. Este valor de *buckling* tão alto (cerca de 21% do espaçamento entre camadas) não é esperado para camadas profundas e, apesar de outros trabalhos também terem encontrado valores similares, decidimos investigar como as alterações nesse valor de *buckling* afetam os valores do R_P . Então, as posições dos átomos 4 e 5 (vide painel direito da figura 4.5) foram mantidas fixas em posições diferentes e uma nova otimização era aplicada ao restante do modelo estrutural. O resultado dessa investigação está apresentado na figura 4.3, na qual podemos ver um único mínimo bem definido ($R_P = 0.22$) correspondente a uma expansão do átomo 4 de cerca de 0.18 Å e uma contração do átomo 5 de aproximadamente 0.12 Å em relação às suas posições de volume, resultando em um *buckling* de 0.30 Å.

Por outro lado, o *buckling* presente na quinta camada é bem menor ($b_5 = 0.01$ Å) do que o encontrado na terceira camada. A mudança nos registros *i.e.*, deslocamentos laterais dos átomos, na segunda e na quarta camadas encontrados são bem próximos: $p_2 = 0.06$ Å para a segunda camada e $p_4 = 0.07$ Å para a quarta camada. Já para a sexta camada o valor encontrado pode ser desprezado.

Além da determinação dos parâmetros estruturais, foi também investigado os valores das temperaturas de Debye da superfície utilizando um processo padrão de varredura. A estratégia utilizada nesta busca consistiu em discriminar o valor para a temperatura de Debye para a primeira camada, para a segunda camada, para o conjunto da terceira à quinta camada, e para o volume incluindo a sexta camada. Para

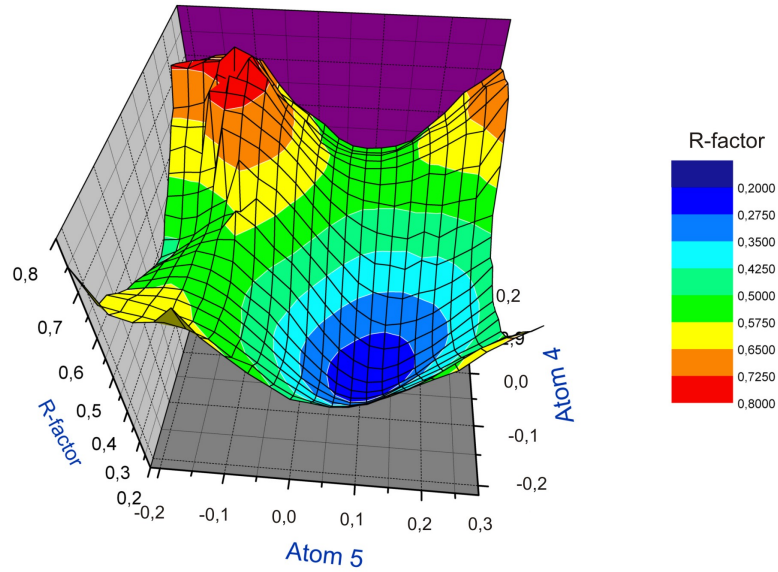


Figura 4.3: Gráfico de contorno da dependência do R_P com o *buckling* da terceira camada (b_3).

cada valor da temperatura de Debye testado uma otimização completa dos parâmetros estruturais (via tensor-LEED) foi realizada e os valores encontrados para as temperaturas são apresentados na tabela 4.2. Utilizando os parâmetros estruturais obtidos nesta investigação da temperatura de Debye, um novo conjunto de diferenças de fase foi calculado e uma nova otimização mostrou um fator-R final $R_P = 0.20 \pm 0.02$.

Tabela 4.2: Temperatura de Debye otimizada para cada camada investigada.

Camadas	Temperatura de Debye (K)
1	149
2	149
3 à 5	200
6 e volume	211

Os deslocamentos dos átomos em relação às suas posições de volume e as distâncias interplanares obtidas da análise LEED estão apresentadas nas tabelas 4.3 e 4.4, sendo este o melhor modelo obtido. As distâncias inter-camadas foram calculadas em relação aos seus centros de massa, como pode ser visto na figura 4.5. Na figura 4.4, estão dispostas as curvas $I(V)$'s experimentais e as curvas teóricas relacionadas a esse melhor modelo encontrado, e, como indicado pelo baixo valor do R_P , a concordância entre as curvas experimentais e teóricas é muito boa.

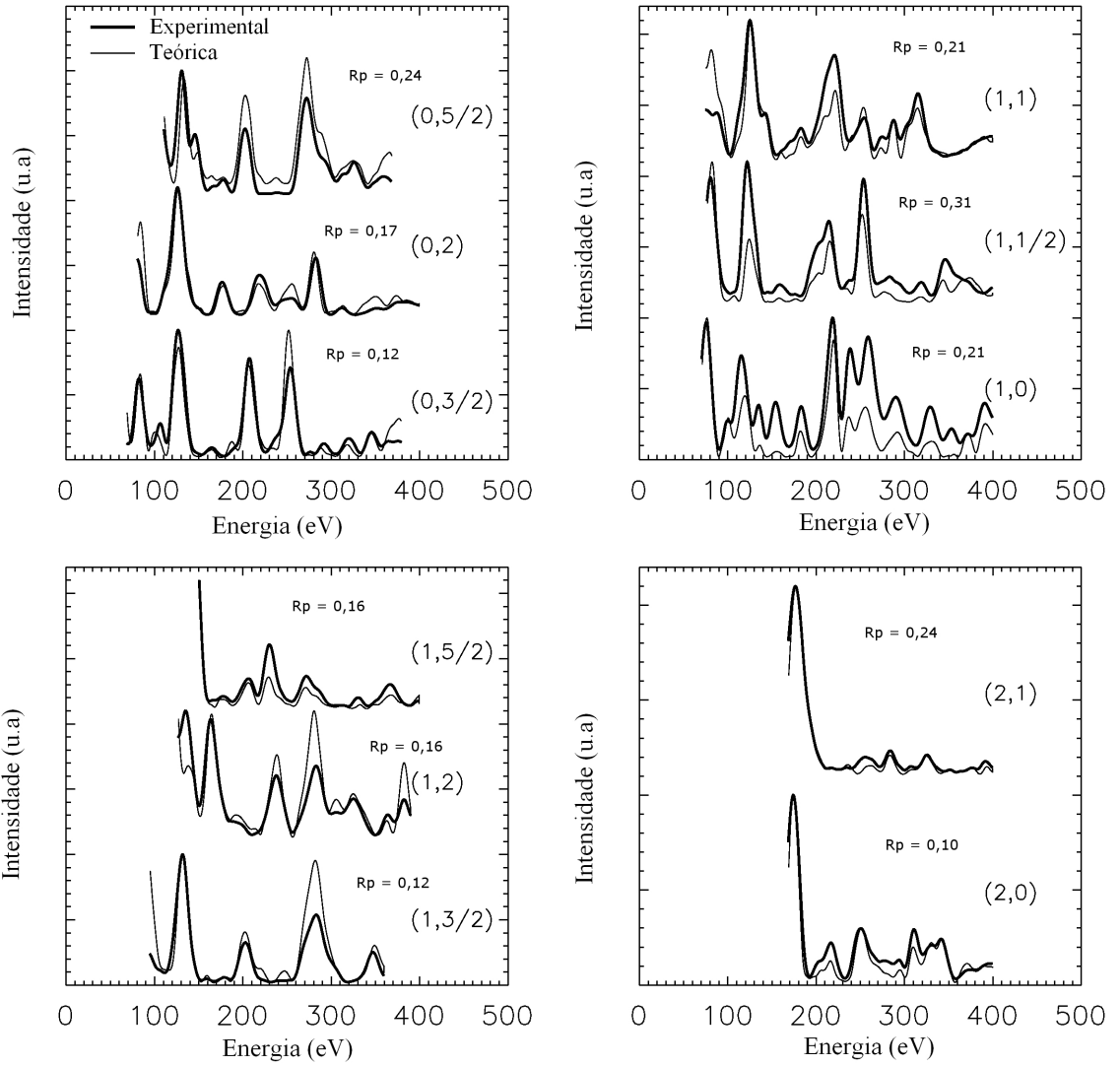


Figura 4.4: Curvas $I(V)$'s teóricas e experimentais para o sistema Au(110)-1x2 correspondentes ao melhor modelo encontrado. Em cada curva $I(V)$ está indicado o respectivo fator-R (R_P).

Tabela 4.3: Deslocamentos de cada átomo não equivalente. Vide figura 4.1 para melhor compreensão das direções (X e Z) dos deslocamentos (δX e δZ) de cada átomo. Para o parâmetro δZ , valores negativos indicam um deslocamento em direção ao volume do cristal (contração) e valores positivos indicam um deslocamento em direção oposta, ambos em relação à posição do átomo no modelo de *bulk* truncado.

Átomo	δZ (Å)	δX (Å)	δX (Å) (DFT)	Camada
1	-0.27 ± 0.02	-	-	1
2	$+0.02 \pm 0.02$	$+0.06 \pm 0.05$	$+0.02 \pm 0.01$	2
3	$+0.02 \pm 0.02$	-0.06 ± 0.05	-0.02 ± 0.01	2
4	$+0.18 \pm 0.02$	-	-	3
5	-0.12 ± 0.03	-	-	3
6	-0.02 ± 0.02	$+0.07 \pm 0.04$	$+0.07 \pm 0.01$	4
7	-0.02 ± 0.02	-0.07 ± 0.04	-0.07 ± 0.01	4
8	-0.02 ± 0.03	-	-	5
9	-0.004 ± 0.05	-	-	5
10	-0.005 ± 0.03	$+0.004 \pm 0.08$	$+0.006 \pm 0.001$	6
11	-0.005 ± 0.03	-0.004 ± 0.08	-0.006 ± 0.001	6

Tabela 4.4: Distâncias inter-camadas (d_{ij}) encontrados pelo cálculo LEED e pelo cálculo DFT. Todos os valores estão em angstroms.

	Distâncias inter-camadas (LEED)	Distâncias inter-camadas (DFT)
d_{12}	1.15 ± 0.02	1.17 ± 0.04
d_{23}	1.45 ± 0.02	1.44 ± 0.02
d_{34}	1.49 ± 0.03	1.46 ± 0.02
d_{45}	1.45 ± 0.02	1.46 ± 0.01
d_{56}	1.45 ± 0.05	1.44 ± 0.01
d_{6bulk}	1.44 ± 0.03	1.44 ± 0.01
$d_{bulkbulk}$	1.44 ± 0.00	1.44 ± 0.00

Nas tabelas 4.3 e 4.4, os resultados dos cálculos DFT realizados por F.R. Negreiros também são apresentados. Comparados com os resultados da análise LEED feita neste trabalho, uma excelente concordância, tanto quantitativa quanto qualitativa, foi encontrada, sendo esta um forte indicativo de que o modelo encontrado na análise LEED é bastante preciso.

Na tabela 4.5 e na figura 4.5 os resultados para as relaxações das camadas atômicas (ΔZ_{ij}), os deslocamentos atômicos intra-camadas (*pairing* - p_k) e o *buckling* da terceira e quinta camadas obtidos neste trabalho são resumidos. Podemos notar que as características principais da reconstrução tipo *missing row* presente na superfície Au(110) foram confirmadas, ou seja, a superfície apresenta uma grande contração na primeira camada de 0.29 Å e um grande *buckling* de 0.30 Å. O valor encontrado para a relaxação da primeira camada concorda com valores previamente encontrados por análises LEED [106], SARIS [107], XRD [104], DFT [29; 110] e MEAM [108] que também encontram um grande contração da primeira camada (entre -0.22 e -0.32 Å), mas discorda com resultados XRD [103] que indicam uma grande expansão da primeira camada (+0.56 Å).

Tabela 4.5: A tabela mostra os parâmetros estruturais experimentais e teóricos para a superfície (110)-(1x2) (definidos na figura 4.5) obtidos neste trabalho e aqueles encontrados na literatura. Os valores das relaxações Δd_{ij} foram calculados subtraindo-se os valores d_{ij} do valor do espaçamento entre camadas do volume ($d=1.4425\text{\AA}$). Todos os valores estão em angstroms.

Relaxação	Resultados Experimentais						Resultados Teóricos				
	LEED [105]	LEED [106]	MEIS [100]	SARIS [107]	XRD [103]	XRD [104]	LEED	DFT [29]	DFT [110]	MEAM [108]	DFT
Δd_{12}	-0.22	-0.29	-0.26	-0.25	+0.56	-0.32	-0.29	-0.32	-0.25	-0.24	-0.27
Δd_{23}		+0.03	+0.06	0.10			+0.01	+0.03	+0.02	+0.45	0.00
Δd_{34}				~ -0.01			+0.05	0	+0.03	-0.14	+0.02
Δd_{45}				~ 0.01			+0.01	+0.03			+0.02
Δd_{56}							+0.01				0.00
Δd_{6-Bulk}							-0.005				0.00
p_2		0.07	< 0.1	~ 0.01	0.12	0.05	0.06	0.04	0.02	0.02	0.02
p_4				0.02		0.05	0.07	0.07	0.03		0.07
p_6							0.004				0.006
b_3		0.24	0.2	0.12			0.30	0.35	0.04	1.04	0.32
b_5							0.01				0.02

Ao final desta análise, pode-se concluir que uma determinação precisa da geometria atômica da superfície reconstruída *missing row* Au(110) - (1x2) via análise LEED foi realizada.

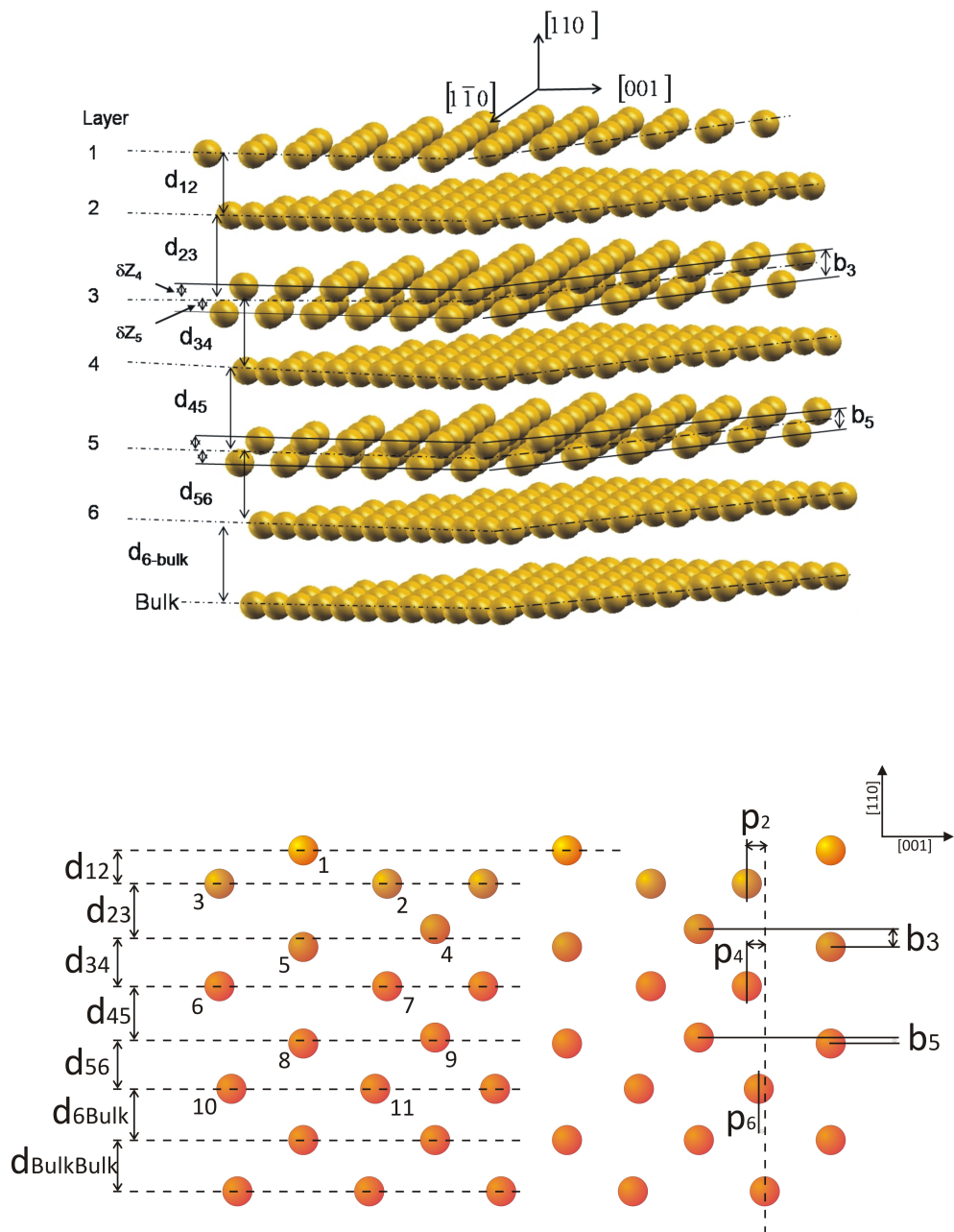


Figura 4.5: Figura esquemática da estrutura final. As distâncias interplanares d_{ij} são apresentadas em ambas as figuras. O emparelhamento p_j e o *buckling* b_k são mostrados na parte de baixo, onde uma vista lateral das seis primeiras camadas é apresentada.

4.3 Estudo da Superfície $\text{Au}(110) - c(2 \times 2)\text{Sb}$

Antimônio (Sb) e ouro (Au) estão historicamente ligados por sua frequente aparição conjunta em veios auríferos. Conjuntamente com arsênio (As), o antimônio é uma das maiores evidências para a existência de depósitos comerciais de ouro [115]. No início do desenvolvimento dos dispositivos semicondutores, os sistemas Au-Sb foram de grande interesse por formar contatos com materiais do tipo n , devido ao fato do Sb segregar para a interface dos dois materiais auxiliando na formação da junção Ôhmica com o semicondutor [116]. Recentemente, interesses nesse sistema tem surgido devido a possível utilização em soldas livres de chumbo para a indústria de microeletrônica como consequência das novas normas europeias proibindo o uso do chumbo para este fim [117].

4.3.1 Parte Experimental

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Física de Superfícies do departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), utilizando a mesma instrumentação utilizada no estudo do sistema $\text{Au}(110) - (1 \times 2)$ descrita na subseção 4.2.1.

O monocristal de ouro utilizado como substrato nestes experimentos foi o mesmo utilizado no experimento descrito na subseção anterior (seção 4.2.1). Para todo o processo de preparação da superfície para o crescimento dos filmes ultra-finos de antimônio (Sb) (ciclos de *sputtering* e *annealing*) foi utilizada a mesma receita descrita na subseção 4.2.1, pois já sabíamos do experimento anterior que, com esse processo, obteríamos uma superfície muito bem preparada, o que é fundamental para garantir que os filmes crescidos também tivessem alta qualidade. Após a obtenção de um padrão típico (1×2) da superfície limpa do ouro bem definido, o filme de antimônio foi crescido na face (110) do ouro por evaporação de Sb de alta pureza (99.999%) adquirido da empresa Aldrich (USA), a partir de uma evaporadora tipo *e-beam* (Omicron). Durante as tentativas de deposição de antimônio para a obtenção da reconstrução $c(2 \times 2)$ para que pudessemos estudá-la, várias fases diferentes foram observadas dependendo do tempo de deposição de antimônio, ou seja, dependendo da estequiometria da superfície. Entre as reconstruções observadas, além da $c(2 \times 2)$, podem ser citadas: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R54.7$, $(3 \times \sqrt{6}) R54.7$ e uma geometria do tipo $p(5 \times 6)$, sendo que elas foram observadas a medida que aumentávamos a quantidade de Sb depositado. Uma análise do diagrama de fase do sistema Au-Sb pode ser encontrado na referência [55], que corroboram as observações aqui relatadas.

Para o estudo da estrutura $\text{Au}(110) - c(2 \times 2)\text{Sb}$ foram coletados dois conjuntos de dados, sendo que a principal diferença entre eles é que um foi coletado com o feixe eletrônico incidindo normalmente na superfície (conjunto I) e o outro foi coletado com um certo desvio no ângulo de incidência (conjunto II).

A seguir, serão dados maiores detalhes acerca dos conjuntos de dados I e II analisados neste trabalho.

• Conjunto de Dados Experimentais I

O filme ultra-fino de antimônio foi crescido sobre o substrato de ouro sob as seguintes condições: evaporação por 30 s a uma taxa de 100 nA de emissão da evaporadora com a amostra a temperatura ambiente e posterior *annealing* a 673 K por 5 minutos. O resfriamento foi feito de forma lenta, com uma taxa máxima de -5 K/min, até que amostra chegasse a temperatura ambiente. Após esse processo obtivemos a mudança esperada do padrão LEED de uma geometria (1×2) pertencente a reconstrução tipo *missing row* da face (110) do ouro para a geometria $c(2 \times 2)$ desejada, como podemos ver na figura 4.6, correspondente a uma cobertura de 0.5 MonoCamada (MC).

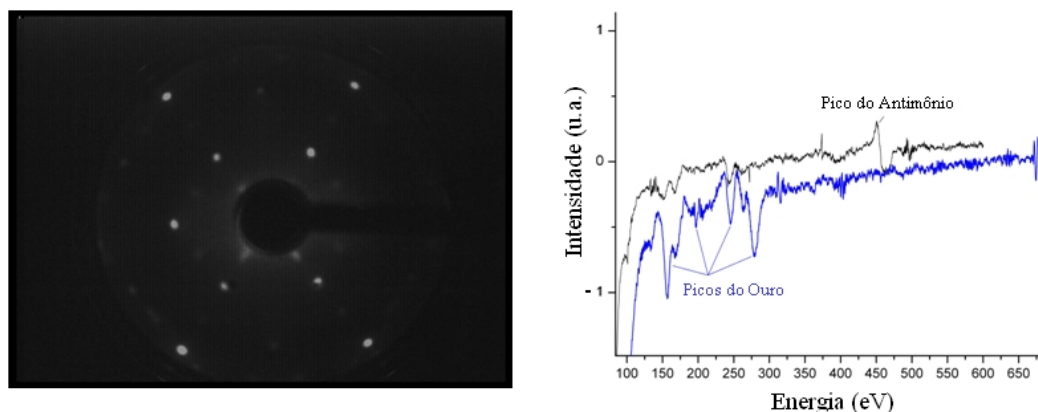


Figura 4.6: Fotografia do padrão LEED referente à estrutura $\text{Au}(110)\text{-}c(2 \times 2)\text{Sb}$ (conjunto I), com 70eV de energia do feixe incidente (lado esquerdo). Espectro Auger mostrando o pico do Sb (curva preta) após a deposição e os picos do ouro da amostra limpa antes da deposição (curva azul).

Padrões de difração LEED foram coletados com a amostra a 173 K e incidência normal utilizando o sistema de vídeo-LEED Omicron controlado por computador, no intervalo de energia de 30 a 200 eV. Mais uma vez, a amostra foi resfriada com o objetivo de reduzirmos as amplitudes de vibração atômicas e assim aumentarmos o intervalo de energia na qual o padrão LEED poderia ser filmado. As curvas de intensidade dos pontos de difração em função da energia (curvas $I(V)$'s) foram coletadas para doze feixes: $[(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \bar{\frac{1}{2}}), (\bar{\frac{1}{2}}, \frac{1}{2}), (\bar{\frac{1}{2}}, \bar{\frac{1}{2}}), (1, 0), (\bar{1}, 0), (0, 1), (0, \bar{1}), (1, 1), (\bar{1}, 1); (1, \bar{1}), (\bar{1}, \bar{1})]$. Após fazer as médias dos feixes simetricamente equivalentes, o conjunto de dados foi reduzido de um total de 12 feixes para 5 feixes simetricamente independentes: $[(0, 1); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (1, 0); (1, 1); (2, 0)]$, com um intervalo total de energia de 546 eV. Após a realização das médias das curvas $I(V)$'s, as curvas resultantes foram normalizadas em relação à corrente do canhão de elétrons para eliminar a modulação de intensidade

causada pela variação da corrente de elétrons emitida pelo canhão quando altera-se a energia, e também foram suavizadas utilizando-se o algoritmo de *Savitzky-Golay* [66] com três pontos para minimizarmos os efeitos de ruído na análise.

Quando este experimento foi realizado, o filamento do canhão de elétrons da óptica LEED estava no final de sua vida útil, sendo este o principal motivo responsável pelo pequeno intervalo total de energia ($\Delta E = 546 \text{ eV}$) deste conjunto de dados. Como o ΔE é um dos principais fatores no cálculo da confiabilidade da determinação estrutural, foi decidido realizar uma nova aquisição de dados para tornar a análise mais confiável. Para isto, o filamento do canhão de elétrons foi substituído possibilitando assim a aquisição de um novo conjunto de dados com um ΔE maior.

• Conjunto de Dados Experimentais II

As condições de crescimento do filme ultra-fino de antimônio para a obtenção do segundo conjunto de dados foram ligeiramente diferentes das condições utilizadas para o primeiro conjunto: evaporação por 125 s a uma taxa de 50 nA de emissão da evaporadora com a amostra a temperatura ambiente e posterior *annealing* à 670 K por 15 minutos. O resfriamento foi feito de forma lenta, com uma taxa máxima de -8 K/min, até que amostra chegasse à temperatura ambiente. As mudanças nas condições de evaporação do filme fino foram necessárias em decorrência de um novo posicionamento da amostra no interior da câmara de preparação, mais distante da evaporadora, o que exigiu uma nova calibração de tempo de evaporação. Esse processo mostrou-se eficiente e novamente obtivemos a mudança esperada do padrão LEED de uma geometria (1×2) pertencente a reconstrução tipo *missing row* da face (110) do ouro para a geometria $c(2 \times 2)$ desejada, como podemos ver na figura 4.7, correspondente a uma cobertura de 0.5 MonoCamada (MC) de antimônio.

Novamente os padrões de difração LEED foram coletados com a amostra a 215 K no intervalo de energia de 40 a 600 eV com o feixe eletrônico incidindo na superfície com um pequeno desvio da normal. Mais uma vez, a amostra foi resfriada com o objetivo de reduzirmos as amplitudes de vibração atômicas e assim aumentarmos o intervalo de energia na qual o padrão LEED poderia ser filmado. As curvas de intensidade dos pontos de difração em função da energia (curvas $I(V)$'s) foram coletadas para 24 feixes: $\left[\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), (1, 0), (\bar{1}, 0), (0, 1), (0, \bar{1}), (\bar{1}, 1); (1, \bar{1}), (\bar{1}, \bar{1}), (2, 0), (\bar{2}, 0), (0, 2), (0, \bar{2}), (0, 3), (0, \bar{3}), \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right), (1, 2), (1, \bar{2}), (\bar{1}, \bar{2}), (\bar{1}, 2) \right]$. Como a aquisição das curvas não foi feita à incidência normal, não foram realizadas as médias das curvas pois, a princípio, não há feixes simetricamente equivalentes. Todas as curvas obtidas foram normalizadas em relação à corrente do canhão de elétrons, e também suavizadas utilizando-se o algoritmo de *Savitzky-Golay* [66] com três pontos. O intervalo total de energia foi de $\Delta E = 5428 \text{ eV}$.

Para determinarmos então o ângulo de incidência do feixe de elétrons, utilizamos a metodologia discutida na seção 3.4 do capítulo anterior. Tiramos três fotografias do

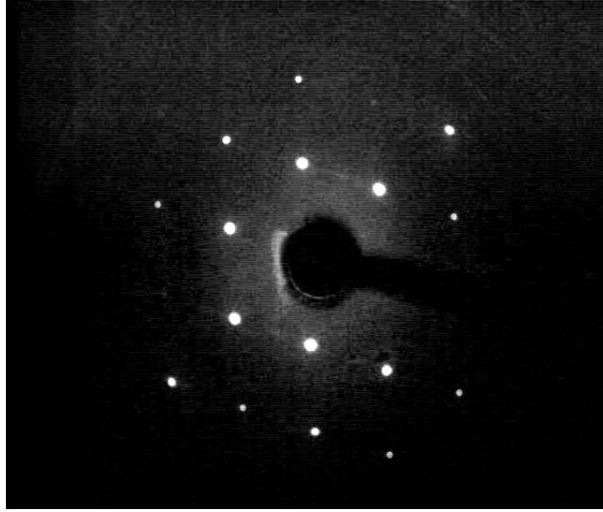


Figura 4.7: Padrão LEED do Au(110)-c(2x2)Sb (conjunto II) com energia do feixe incidente de 85 eV.

padrão LEED em três energias diferentes 130, 140 e 200 eV e medimos os ângulos ϵ_{hk} para todos os pontos de difração que estavam visíveis no padrão. Os valores medidos estão mostrados na tabela 4.6.

Utilizando o programa de computador desenvolvido por Michel van Hove (Apêndice B da referência [58]) determinamos o ângulo de incidência para o feixe de elétrons nas três energias para termos um valor mais confiável. Os valores encontrados estão na tabela 4.7.

Uma vez determinado o ângulo de incidência, foi possível então utilizar esse segundo conjunto de dados para a comparação teórico-experimental utilizando o pacote computacional LEEDFIT. Na subseção 4.3.4 serão discutidos os cálculos teóricos e a comparação com o dados experimentais do conjunto II descrito nesta seção.

4.3.2 Análise do Conjunto de Dados I

Para a análise teórica quantitativa desse conjunto de dados utilizamos o pacote SATLEED apresentado na seção 3.9.1, bem como a abordagem descrita na seção 4.2.2 para o cálculo da matriz de diferenças de fase do espalhamento. Nesta parte do trabalho, utilizamos os onze primeiros termos da expansão das diferenças de fase na base dos momentos angulares ($L_{max} = 10$).

Os parâmetros não estruturais utilizados neste cálculo incluem: temperatura de Debye para os átomos do volume de 211 K [112], temperatura da amostra de 173 K, incidência normal do feixe eletrônico. Para a parte real e imaginária do potencial óptico, os valores de $V_0 = 10$ eV e $V_{0i} = -5$ eV foram adotados respectivamente, sendo que a componente real foi otimizada posteriormente com os parâmetros estruturais

Tabela 4.6: Valores medidos dos ângulos ϵ_{hk} para todos os pontos de difração visíveis na tela fluorescente em 130, 140 e 200 eV de energia do feixe de elétrons.

Feixe (hk)	ϵ_{hk} (130eV)	ϵ_{hk} (140eV)	ϵ_{hk} (200eV)
0 1	192	183	191
0 -1	7	0	7
0 2	190	182	189
0 -2	9	2	8
0 3	-	181	186
0 -3	-	-	9
1/2 -1/2	55	47	-
-1/2 -1/2	321	316	323
-1/2 1/2	254	248	259
1/2 3/2	162	154	-
1/2 -3/2	32	25	-
-1/2 -3/2	346	338	-
-1/2 3/2	219	211	-
1/2 -5/2	25	-	-
1 0	94	85	-
-1 0	286	280	-
1 1	-	242	-
1 -1	60	52	-
-1 -1	318	312	-
-1 1	250	-	-
1 2	153	144	-
1 -2	43	35	-
-1 -2	335	328	335
-1 2	228	220	-
2 0	98	89	95
-2 0	-	276	284
2 1	-	-	115
2 -1	-	-	76
-2 -1	-	-	302

Tabela 4.7: Ângulos de incidência do feixe eletrônico encontrados para cada energia medida.

Energia (eV)	$\theta(^{\circ})$	$\varphi(^{\circ})$
130	2.30 ± 0.01	83.59 ± 0.1
140	3.72 ± 0.01	55.43 ± 0.1
200	1.43 ± 0.01	81.29 ± 0.1
Média	2.01 ± 0.01	73.44 ± 0.1

durante os cálculos. Seis modelos estruturais diferentes e simetricamente compatíveis com o padrão LEED foram testados, sendo que em quatro deles o antimônio é tratado como uma sobrecamada (*overlayer*) de átomos de antimônio adsorvidos na superfície do ouro, ocupando os quatro sítios de alta simetria: *Top Site* (*Modelo A*), *Long Bridge* (*Modelo B*), *Short Bridge* (*Modelo C*), e *Hollow Site* (*Modelo D*). Os outros dois modelos testados são modelos que consideram a formação de ligas, sendo que o *Modelo E* considera a formação da liga na primeira camada e o *Modelo F* considera a formação da liga na segunda camada. Estes modelos estão representados na figura 4.8.

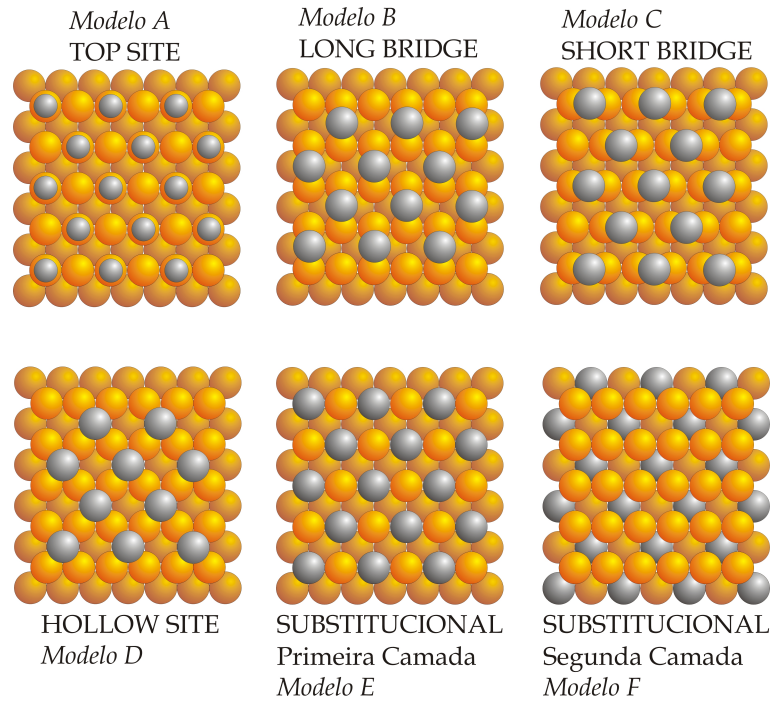


Figura 4.8: Representação dos modelos testados na análise do conjunto de dados I. As esferas amarelas representam os átomos de ouro e as esferas cinzas representam os átomos de antimônio.

Para cada um dos modelos descritos acima, as curvas $I(V)$'s teóricas foram calculadas e comparadas com as curvas experimentais. A concordância entre as curvas

teóricas e experimentais foi quantificada pelo fator-R de Pendry (R_P). Após o cálculo do fator-R para cada um dos seis modelos, com os átomos fixos em suas posições, uma série de otimizações foi realizada para cada modelo com o objetivo de alcançarmos o melhor fator-R.

Na primeira parte da otimização, foi permitido que as primeiras quatro camadas atômicas *relaxassem* suas coordenadas verticais, sendo as restrições nas relaxações impostas pela simetria observada do padrão LEED e aplicada aos modelos estruturais estudados.

Depois, as temperaturas de Debye do volume e das três primeiras camadas atômicas foram otimizadas para os dois melhores modelos (com menor R_P) obtidos no passo de otimização anterior (Modelos D e E) utilizando uma busca por varredura. E para um refinamento final, um novo conjunto de diferenças de fase foi calculado utilizando as posições atômicas otimizadas no último passo e então uma última otimização dos parâmetros estruturais foi realizada.

4.3.3 Resultados e Discussão para o Conjunto de Dados I

Foi tomada inicialmente nesta análise a mesma abordagem da análise discutida na seção 4.2.3 anterior, examinando-se os fatores-R de Pendry (R_P) para todos os seis modelos propostos inicialmente com os átomos fixos em suas posições de volume.

Apesar do modelo D (*Hollow Site*) apresentar o menor R_P , todos os valores estavam bastante altos, indicando que a estrutura sentida pelo feixe eletrônico deveria estar longe dos seis modelos testados. Portanto, uma nova busca foi realizada mas agora todas as coordenadas verticais (sendo essas as únicas passíveis de otimização) foram variadas. O resultado dessa otimização mostrou que o modelo D se revelou o melhor modelo com um $R_P = 0.34$, razoavelmente abaixo dos valores encontrados para os outros modelos, como podemos ver na segunda coluna da tabela 4.8.

Tabela 4.8: Evolução dos valores dos R_P 's obtidos para os seis modelos propostos durante a busca pelo melhor modelo. R_P (Bulk Term.) corresponde aos modelos onde as coordenadas atômicas foram mantidas fixas, R_P (Opt. Estrutural) corresponde aos modelos cujas coordenadas foram otimizadas, e R_P (Final) corresponde aos modelos finais, onde todas as otimizações foram aplicadas.

Modelo		R_P (Bulk Term.)	R_P (Opt. Estrutural)	R_P (Final)
A	<i>Top Site</i>	0.81	0.52	-
B	<i>Long Bridge</i>	0.79	0.54	-
C	<i>Short Bridge</i>	0.81	0.66	-
D	<i>Hollow Site</i>	0.48	0.34	0.28
E	<i>Substitucional - 1ª camada</i>	0.66	0.42	0.39
F	<i>Substitucional - 2ª camada</i>	0.91	0.84	-

Um resultado interessante, que podemos observar a partir da tabela 4.8, é que o modelo que contém os átomos de antimônio ocupando sítios substitucionais na segunda

camada (Modelo F) apresenta a pior concordância com os dados experimentais, um resultado que pode ser esperado, uma vez que nos trabalhos realizados por Hansen [50] e Chevalier [51] a solubilidade do antimônio em ouro é limitada em menos de 1.2%, o que favorece uma grande segregação dos átomos de antimônio para a superfície do ouro.

Assim como feito anteriormente, a temperatura de Debye foi mantida fixa tanto para os átomos de antimônio ($\Theta_{Sb} = 200$ K) [13] quanto para os átomos de ouro ($\Theta_{Au} = 211$ K) [112] durante as otimizações dos parâmetros estruturais nessa otimização. Com a evolução do fator-R apresentada na tabela 4.8, podemos claramente ver que dos modelos testados, as estruturas *Hollow Site* e *Substitucional 1ª camada*, mostraram-se os melhores modelos, o que sugere uma investigação com maiores detalhes para estes. A primeira investigação feita foi para o valor da temperatura de Debye para os átomos de ouro das primeiras três camadas e para os átomos de antimônio. Os valores foram variados de forma independente, no intervalo de 50 a 500 K em passos de 20 K inicialmente e em passos de 1 K, em um raio de 20 K em torno do mínimo encontrado, para um refinamento do valor final. Os valores finais encontrados estão apresentados na tabela 4.9.

Tabela 4.9: Temperatura de Debye otimizada para os átomos de antimônio e para as camadas de ouro investigadas para o modelo D (*Hollow Site*).

Tipo Atômico	Camadas	Temperatura de Debye (K)
Sb	1	180
Au	2ª à 4ª	120
Au	Volume	211

Para o valor final encontrado nesta etapa de otimização foi feita novamente a otimização dos parâmetros estruturais, chegando-se finalmente aos fatores-R mostrados na terceira coluna da tabela 4.8, onde podemos ver que o melhor modelo encontrado foi o modelo D (*Hollow Site*). Os deslocamentos em relação às suas posições de volume dos átomos e as distâncias interplanares obtidas da análise LEED estão apresentadas na tabela 4.10, sendo este o melhor modelo obtido. As distâncias inter-camadas foram calculadas em relação aos seus centros de massa e na figura 4.9 podem ser vistas as direções dos deslocamentos dos átomos encontradas neste trabalho. Na figura 4.10, estão dispostas as curvas $I(V)$'s experimentais e as curvas teóricas relacionadas a esse melhor modelo encontrado e, como indicado pelo valor do R_p , a concordância entre as curvas experimentais e teóricas é boa.

Como podemos ver pela tabela 4.10, o átomo de antimônio sofre uma contração de (0.10 ± 0.05) Å enquanto a primeira camada de ouro expande de (0.05 ± 0.09) Å, alterando-se assim a distância interplanar de volume $d_{bulk} = (1.44 \pm 0.00)$ Å para $d_{12} = (1.29 \pm 0.07)$ Å. As distâncias entre as camadas 2 e 3 (d_{23}) e 3 e 4 (d_{34}) foram

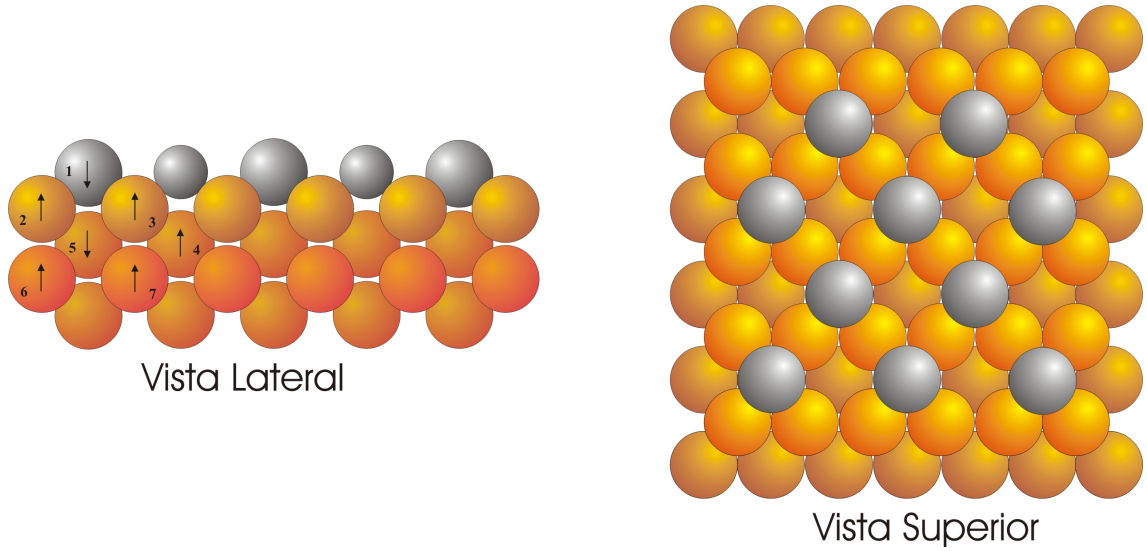


Figura 4.9: Estrutura final encontrada através da análise LEED para o conjunto de dados I. As setas indicam a direção dos deslocamentos de cada átomo numerado de 1 a 7, sendo que as magnitudes estão mostradas na tabela 4.10. Na figura, as esferas amarelas representam os átomos de ouro e as esferas cinzas representam os átomos de antimônio ocupando os sítios tipo *hollow*.

Tabela 4.10: Deslocamentos de cada átomo não equivalente. Vide figura 4.1 para melhor compreensão das direções (X and Z) dos deslocamentos (δX and δZ) de cada átomo. Para o parâmetro δZ , valores negativos indicam uma contração e valores positivos indicam uma expansão do plano atômico.

Átomo	δZ (Å)	Camada	Distâncias inter-camadas (Å)
1	-0.10 ± 0.05	1	$d_{12} = 1.29 \pm 0.07$
2	$+0.05 \pm 0.09$	2	$d_{23} = 1.38 \pm 0.10$
3	$+0.05 \pm 0.09$	2	$d_{34} = 1.35 \pm 0.10$
4	$+0.16 \pm 0.10$	3	
5	-0.06 ± 0.10	3	$d_{4bulk} = 1.42 \pm 0.08$
6	-0.02 ± 0.08	4	
7	-0.02 ± 0.08	4	$d_{bulkbulk} = 1.44 \pm 0.00$

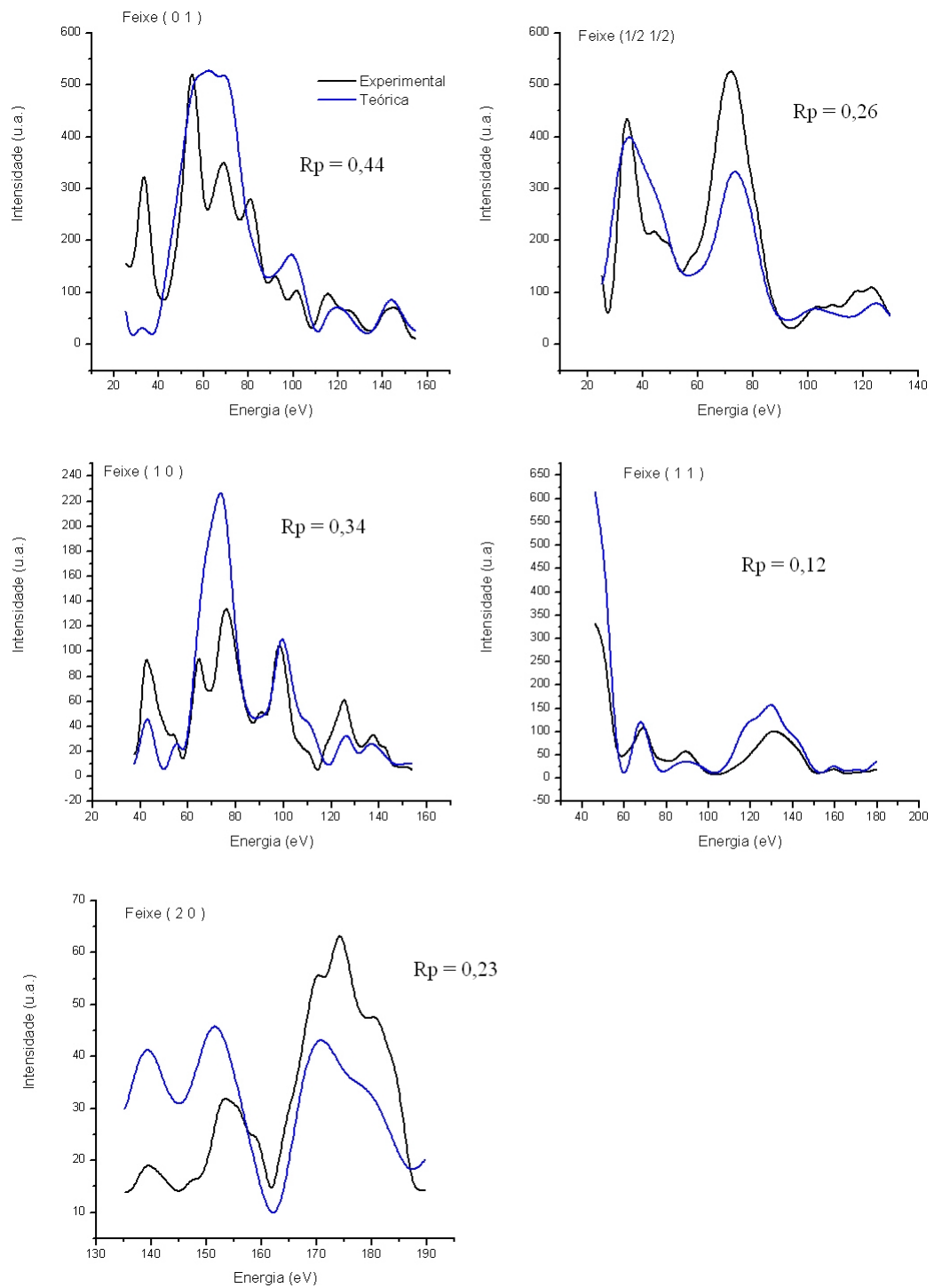


Figura 4.10: Curvas $I(V)$'s correspondentes à análise do conjunto de dados I.

calculadas em relação ao centro de massa da camada 3 que apresenta um *buckling* de $b_3 = 0.22\text{\AA}$. As tendências das relaxações encontradas para o substrato de ouro são compatíveis com as encontradas na análise do ouro limpo, sendo a principal mudança a destruição da reconstrução naturalmente presente na superfície limpa do ouro, onde as linhas de átomos de ouro ausentes reaparecem. Como o ΔE utilizado é bastante reduzido, o número de parâmetros que podem ser investigados fica também reduzido, por este motivo não investigamos aqui mais camadas atômicas como feito para a análise da superfície limpa do ouro descrita na seção anterior.

O único trabalho encontrado na literatura sobre deposição de Sb sobre a face (110) do ouro foi o trabalho realizado por *Lyman et al.* [56] utilizando a técnica de difração de raios-X, no qual o modelo proposto foi o modelo substitucional de 1ª camada, o que discorda dos resultados encontrados pela análise LEED aqui apresentada. Como dito anteriormente, devido à baixa emissão do canhão de elétrons durante a realização dos experimentos para esse conjunto de dados, obtivemos um baixo intervalo de energia dos dados experimentais, e como consequência o erro obtido no fator-R foi grande o suficiente para não conseguirmos separar os dois modelos mais prováveis, *Hollow Site* ($R_P = 0.28 \pm 0.08$) do modelo *Substitucional* ($R_P = 0.39 \pm 0.12$). Portanto, foi necessário repetir o experimento para que um maior ΔE de energia fosse obtido e assim sendo possível resolver qual modelo é o correto, já que nossos resultados discordam dos encontrados na literatura. Com esse objetivo, repetimos o experimento LEED para esse sistema com um novo filamento do canhão de elétrons sendo sua análise discutida nas próximas duas subseções.

4.3.4 Análise do Conjunto de Dados II

Como esse novo conjunto de dados foi coletado em um ângulo de incidência fora da normal, para a análise teórica desses dados utilizamos o pacote computacional LEEDFIT descrito na seção 3.9.1, pois este pacote realiza os cálculos das intensidades difratadas para qualquer ângulo de incidência do feixe eletrônico. As diferenças de fase utilizadas nesta análise foram recalculadas a partir da matriz calculada para a análise do primeiro conjunto de dados, mas acrescentando mais um termo da expansão na base dos momentos angulares sendo agora $L_{max} = 11$ e também aumentando o intervalo de energia que esta abrange.

Como esse segundo conjunto de dados foi adquirido em condições diferentes quando da aquisição do primeiro, alguns parâmetros não estruturais utilizados foram modificados, sendo os parâmetros utilizados neste cálculo: temperatura de Debye para os átomos de ouro do volume de 211 K [112] e para os átomos de superfície 140 K, temperatura da amostra de 215 K, ângulo de incidência do feixe eletrônico $\theta = 2.01^\circ$ e $\varphi = 73.44^\circ$. Para a parte real e imaginária do potencial óptico, os valores de $V_0 = 5.46$ eV e $V_{0i} = -5$ eV foram adotados respectivamente, sendo que o valor utilizado para componente real foi o mesmo encontrado durante a otimização dos parâmetros para o

melhor modelo na análise do conjunto I.

Pela análise anterior do conjunto de dados I, os modelos que obtiveram os menores fatores-R foram os modelos *Hollow site* e *Substitucional - 1ª camada* (vide figura 4.8). Portanto, foi decidido, que para esta análise, somente estes dois modelos seriam testados, entretanto permitido-se que as seis primeiras camadas variassem a suas coordenadas verticais.

Para os dois modelos descritos acima, as curvas $I(V)$'s teóricas foram calculadas e comparadas com as curvas experimentais. A concordância entre as curvas teóricas e experimentais foi quantificada pelo fator-R de Pendry (R_P) descrito na seção 3.10. Após o cálculo do fator-R para cada um dos modelos, sem que permitíssemos qualquer tipo de deslocamento dos átomos, uma série de otimizações foi realizada para cada modelo com o objetivo de alcançarmos o melhor fator-R. Como o cálculo das intensidade realizado pelo pacote LEEDFIT não é perturbativo, para cada mudança em qualquer parâmetro, todo o cálculo do espalhamento é refeito, o que consome um grande tempo durante o estudo.

4.3.5 Resultados e Discussão para o Conjunto de Dados II

Como visto pela análise do conjunto de dados I, os modelos *Hollow Site* e *Substitucional* apresentaram as melhores concordâncias com os dados experimentais. Por este motivo, foi decidido testar apenas estes dois modelos, pois o tempo computacional necessário para otimizar os parâmetros utilizando o LEEDFIT é muito grande se comparado com o pacote SATLEED. A busca foi novamente realizada permitindo-se agora a otimização das coordenadas verticais das seis primeiras camadas. O resultado dessa otimização confirmou os resultados obtidos na análise do conjunto de dados I, com o modelo *Hollow Site* mostrando-se o melhor modelo apresentando um $R_P = (0.30 \pm 0.03)$ e o modelo *Substitucional* apresentando um $R_P = (0.46 \pm 0.04)$ após a otimização dos parâmetros não estruturais.

Tabela 4.11: Valores finais do R_P obtidos para os modelos *Hollow Site* e *Substitucional - 1ª camada* propostos.

Modelo	R_P (Bulk Term.)	R_P (Otimizado)
<i>Hollow Site</i>	0.62	0.30 ± 0.03
<i>Substitucional - 1ª camada</i>	0.70	0.46 ± 0.04

A temperatura de Debye foi investigada de maneira independente para diferentes camadas atômicas do modelo utilizando uma busca padrão por “*grid*”. Assim como feito anteriormente, discriminou-se o valor da temperatura de Debye para o Antimônio, para a segunda camada e para o conjunto da terceira à quinta camada. Os valores encontrados estão mostrados na tabela 4.12. Utilizando o mesmo procedimento de busca,

determinamos o valor da componente real do potencial óptico que foi determinado $V_0 = 4.06 \pm 0.05$. Após a determinação das temperaturas de Debye e da componente real do potencial, uma nova otimização dos parâmetros estruturais foi realizada levando à estrutura final mostrada na tabela 4.13 e na figura 4.11.

Tabela 4.12: Temperatura de Debye otimizada para os átomos de antimônio e para as camadas de ouro investigadas.

Tipo Atômico	Camada(s)	Temperatura de Debye (K)
Sb	1	180
Au	2	120
Au	3 - 5	190
Au	6 - Volume	211

Pode-se notar através dos R_P 's mostrados nas tabelas 4.8 e 4.11, houve um aumento no valor deste para a estrutura final, indo de $R_P = 0.28$ para $R_P = 0.30$. Isso se deve ao aumento no intervalo de energia, pois o ajuste entre as curvas agora é analisado em uma maior extensão total de energia ou seja, há uma maior quantidade de picos presentes. Mas também podemos notar que o erro associado a determinação estrutural diminuiu de cerca de 30% para 9%, sendo esta determinação mais confiável do que a anterior apesar do aumento do fator-R. Foram também calculadas as energias de formação, através de um cálculo DFT, que mostraram que a estrutura *Hollow Site* é mais estável (provável) do que a estrutura *Substitucional*.

Para o modelo final os deslocamentos em relação às suas posições de volume dos átomos e as distâncias interplanares obtidas da análise LEED estão apresentadas na tabela 4.13. As distâncias inter-camadas foram calculadas em relação aos seus centros de massa, e as direções dos deslocamentos dos átomos encontradas neste trabalho podem ser vistas na figura 4.11. Na figura 4.12, estão dispostas algumas curvas $I(V)$'s experimentais e teóricas relacionadas ao melhor modelo encontrado e, como indicado pelo valor do R_P , a concordância entre as curvas experimentais e teóricas é boa.

Como podemos ver pela tabela 4.13, o átomo de antimônio sofre uma contração de (0.09 ± 0.00) Å enquanto a primeira camada de ouro expande de (0.07 ± 0.00) Å, alterando-se assim a distância interplanar de volume $d_{bulk} = (1.44 \pm 0.00)$ Å para $d_{12} = (1.29 \pm 0.07)$ Å na superfície. As distâncias entre as camadas 2 e 3 (d_{23}) e 3 e 4 (d_{34}) foram calculadas em relação ao centro de massa da camada 3 que apresenta um *buckling* de $b_3 = 0.19$ Å. As tendências das relaxações encontradas para o substrato de ouro são compatíveis com as encontradas na análise do ouro limpo, sendo a principal mudança a remoção da reconstrução naturalmente presente na superfície limpa.

Ao final das análises de ambos os conjuntos de dados experimentais, confirmamos que o modelo *Hollow Site* é o modelo que melhor corresponde aos resultados experimentais para as duas análises, discordando do modelo proposto por Lyman *et al.* [56].

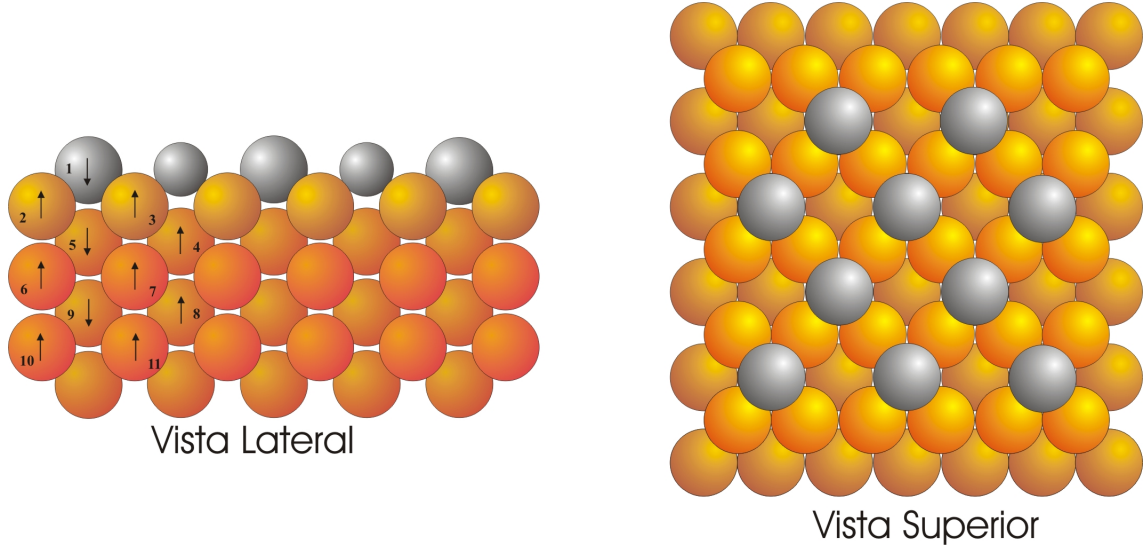


Figura 4.11: Estrutura final encontrada através da análise LEED para o conjunto de dados II. As setas indicam a direção da relaxação encontrada. Vide tabela 4.13 para consultar as magnitudes do deslocamento de cada átomo numerado de 1 a 11. As esferas amarelas representam os átomos de ouro e as esferas cinzas representam os átomos de antimônio.

Tabela 4.13: Deslocamentos de cada átomo não equivalente. Vide figura 4.1 para melhor compreensão das direções (X and Z) dos deslocamentos (δX and δZ) de cada átomo. Para o parâmetro δZ , valores negativos indicam uma contração e valores positivos indicam uma expansão da camada atômica.

Átomo	δZ (Å) (LEED)	δZ (Å) (DFT)	Camada	Distâncias (Å) Inter-Camadas (LEED)	Distâncias (Å) Inter-Camadas (DFT)
1	-0.09 ± 0.03	-0.10	1	$d_{12} = 1.28 \pm 0.03$	$d_{12} = 1.31$
2	$+0.07 \pm 0.03$	+0.03	2	$d_{23} = 1.45 \pm 0.03$	$d_{23} = 1.49$
3	$+0.07 \pm 0.03$	+0.03	2	$d_{34} = 1.48 \pm 0.03$	$d_{34} = 1.44$
4	$+0.12 \pm 0.03$	+0.04	3	$d_{45} = 1.50 \pm 0.04$	$d_{45} = 1.44$
5	-0.07 ± 0.04	-0.06	3	$d_{56} = 1.39 \pm 0.05$	$d_{56} = 1.40$
6	$+0.02 \pm 0.03$	-0.02	4	$d_{6-bulk} = 1.45 \pm 0.06$	$d_{6-bulk} = 1.46$
7	$+0.02 \pm 0.03$	-0.02	4		
8	$+0.02 \pm 0.05$	+0.01	5	$d_{bulk} = 1.44 \pm 0.00$	$d_{bulk} = 1.44$
9	-0.06 ± 0.07	-0.03	5		
10	$+0.01 \pm 0.06$	+0.02	6		
11	$+0.01 \pm 0.06$	+0.02	6		

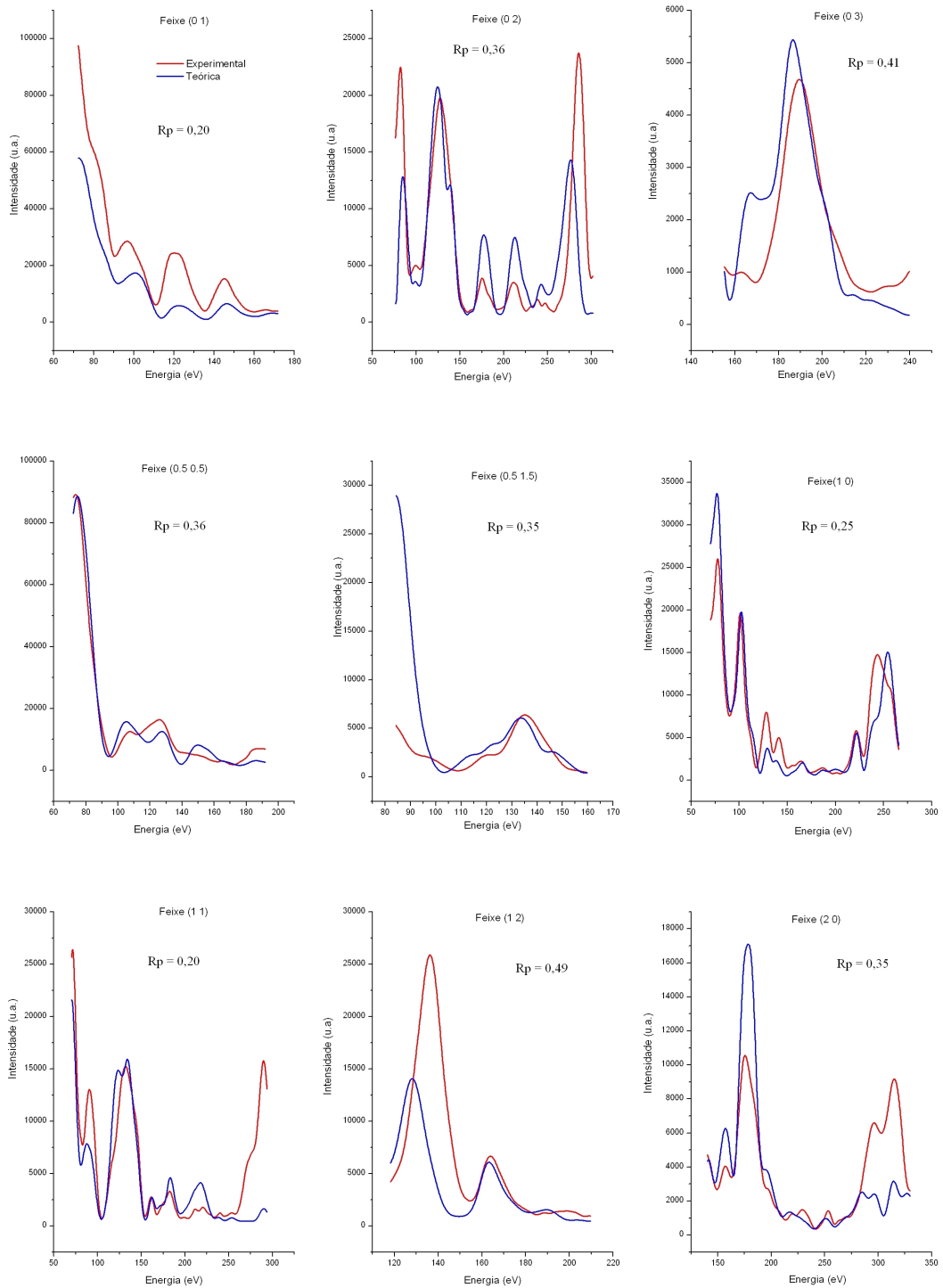


Figura 4.12: Curvas I(V)'s correspondentes à análise do conjunto de dados II.

Apesar das magnitudes dos deslocamentos não serem exatamente as mesmas (vide tabelas 4.10 e 4.13), as direções delas são, sendo esta a concordância mais importante, visto que para o primeiro caso apenas as quatro primeiras camadas são modeladas e no segundo caso foram modeladas até a sexta camada.

4.4 Algoritmo Genético: Testes com a Superfície Au(110) Limpa

Como visto nas duas seções anteriores, uma vez coletadas as curvas $I(V)$'s experimentais, a determinação estrutural via LEED se resume a um problema de minimização do fator-R. Entretanto, esse é um problema de múltiplos mínimos locais, sendo de grande valia a utilização de algoritmos de busca que percorram todo o espaço de estruturas possíveis. O Algoritmo Genético (GA) possui essa característica pois executa a busca a partir de vários pontos do espaço de parâmetros simultaneamente.

Com essa motivação, foi implementado por M.L. Viana - ex-aluno de pós-graduação do laboratório de Física de Superfícies da UFMG e atualmente Prof. do IFMG - Campus Bambuí - um algoritmo genético em *Fortran 90* que busca o mínimo global do fator-R, sendo este acoplado ao pacote LEEDFIT [118]. Para cada estrutura modelo (indivíduo) criado pelo GA, as curvas $I(V)$'s teóricas são calculadas e comparadas com as curvas experimentais, sendo a concordância mais uma vez avaliada pelo fator-R de Pendry (R_P). Dentro desta implementação, é possível escolher entre duas metodologias para a criação dos indivíduos: sítios previamente escolhidos ou "Grid" de coordenadas.

Na primeira metodologia (Sítios Previamente Escolhidos), o programa requer uma lista com as coordenadas dos sítios previamente escolhidos, já na segunda metodologia ("Grid de Coordenadas") o programa sorteia, dentro dos limites da célula unitária definida em passos também previamente definidos, as três coordenadas atômicas. Qual metodologia utilizar depende de vários fatores, inclusive conhecimentos prévios acerca do sistema estudado, mas esse assunto não será discutido aqui por fugir do escopo deste trabalho.

O trabalho aqui apresentado trata-se de testes iniciais da utilização do GA implementado por M.L. Viana acoplado ao LEEDFIT. Para iniciar tais testes, começamos por fazer uma comparação *teoria x teoria*, ou seja, geramos as curvas $I(V)$'s teóricas para o sistema Au(110) - (1 × 2) "missing row" e com essas curvas montamos um conjunto de feixes pseudo-experimentais para ser comparado com as estruturas geradas pelo GA. Este procedimento foi escolhido com o intuito de termos um controle melhor sobre o desempenho do GA, pois nestas condições sabemos a resposta e, à princípio, poderíamos encontrar o modelo que teria uma concordância perfeita, ou seja, uma estrutura com fator-R nulo. Como parâmetro arbitrário, foi definido que cada geração teria dez indivíduos para operar os mecanismos de busca.

Para esta análise *teoria x teoria*, montamos um modelo no qual fixamos todas as camadas, à exceção da primeira. Foi definida uma célula unitária tipo $p(2 \times 2)$, onde poderiam ser alocados até doze átomos de ouro. Desse modo, o GA deveria encontrar o número de átomos e suas posições corretas. Utilizando sítios pré definidos, o GA encontrou um fator-R de Pendry igual a 2.7×10^{-18} depois de 7 gerações ou 70 tentativas, o que o levou à estrutura proposta. Utilizando o “grid” de coordenadas, com passos de 0.0385 \AA , que corresponde a $1/106$ do parâmetro de rede ($4,08 \text{ \AA}$), o GA foi capaz de obter um $R_P = 5.3 \times 10^{-3}$ depois de 138 gerações ou 1380 tentativas.

Em um segundo estágio, partimos para a análise *teoria x experimento*, no qual utilizou-se o mesmo modelo para o caso *teoria x teoria* descrito no parágrafo anterior e o mesmo conjunto de curvas $I(V)$'s experimentais utilizado na determinação através do SATLEED descrito na seção 4.2. O fator-R encontrado para o modelo que é a resposta esperada foi de $R_P = 0.26$. Este valor difere do encontrado na análise via SATLEED $R_P = 0.20$ porque, para este estudo não modelamos o cristal até a sexta camada, mas somente até a quarta por uma questão de tempo computacional. Um indivíduo modelado até a sexta camada com uma célula 2×2 como a utilizada na primeira parte deste teste levava de 100 a 120 minutos para ser calculado pelo LEEDFIT, então, se o GA precisasse das 1380 tentativas para convergir para a solução, seriam necessárias aproximadamente 2530 horas ou 105 dias para o cálculo terminar. Entretanto, mesmo com a simplificação do modelo, o GA se mostrou capaz de encontrar a solução correta após 6 gerações ou 60 tentativas utilizando a metodologia dos sítios pré-definidos e após 143 gerações ou 1430 tentativas utilizando o “grid” de coordenadas.

Como podemos ver através do gráfico de evolução do fator-R (figura 4.13) para o caso *teoria versus teoria* utilizando a metodologia dos sítios pré-definidos, o GA foi capaz de encontrar, de maneira bastante rápida e eficiente, a estrutura correta partindo de estruturas aleatórias. O que este teste também nos mostrou foi que, para uma busca real de estruturas mais complexas, a paralelização do código para utilizar mais de um processador simultaneamente é de fundamental importância e, apesar da maior robustez do programa LEEDFIT, o tempo computacional gasto por ele é muito superior ao gasto pelo SATLEED (chega a ser 30x mais rápido), portanto uma versão acoplada ao SATLEED deve ser desenvolvida.

De fato o GA ainda necessita de muitos ajustes para se tornar um método de busca completamente automatizado e generalizado para qualquer tipo de sistema. No entanto, o fato dele ter conseguido resolver o sistema proposto partindo de estruturas aleatórias mostra que o método é bastante promissor, podendo se tornar uma ferramenta extremamente útil na análise estrutural de superfícies. Temos estabelecido uma colaboração com o Prof. Mário Viana para dar continuidade ao desenvolvimento do código por ele implementado e também para a realização de novos testes, incluindo o sistema Au-Sb estudado na seção anterior, em um futuro breve.

Teoria x Teoria
Método dos Sítios Pré-Definidos

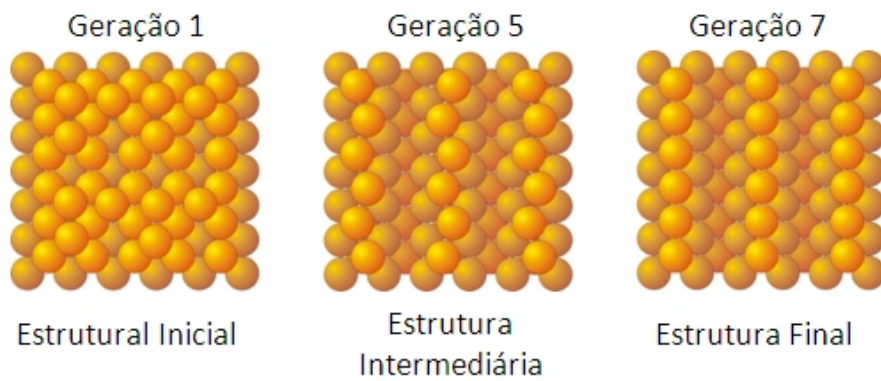
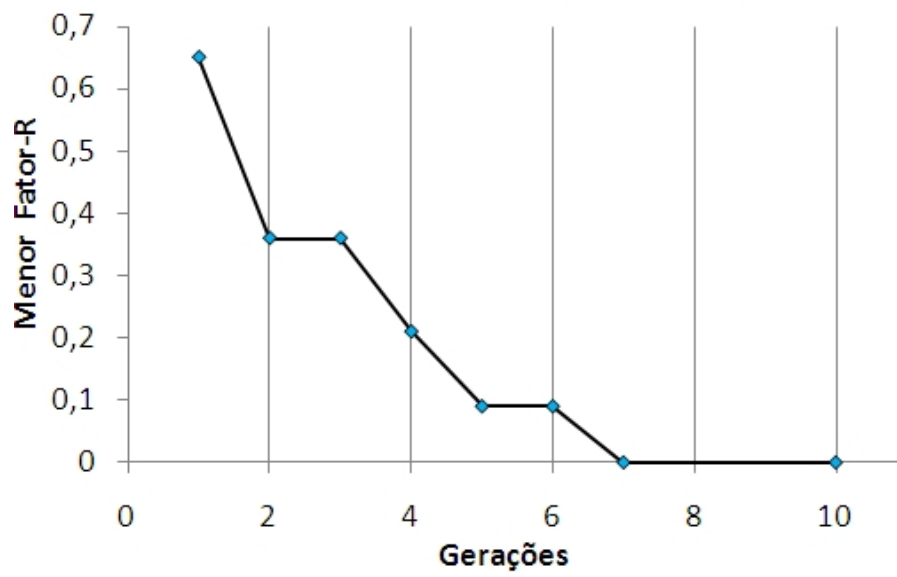


Figura 4.13: Evolução do fator-R em função das gerações analisadas.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho realizamos a determinação estrutural das superfícies $\text{Au}(110) - (1 \times 2)$ *missing row* e $\text{Au}(110) - c(2 \times 2)\text{Sb}$ via difração de elétrons de baixa energia (LEED). Ambos os estudos foram realizados no Laboratório de Física de Superfícies da UFMG.

A primeira etapa do trabalho consistiu no estudo detalhado da face $\text{Au}(110) - (1 \times 2)$ através da técnica de difração de elétrons de baixa energia (LEED). Uma determinação com grande precisão foi realizada, onde levamos em consideração mudanças nas coordenadas atômicas até a sexta camada. O fator de concordância teórico-experimental (fator-R) obtido foi de $R_P = 0.20$, bem abaixo do fator previamente obtido por Moritz *et al.* [106] que foi de $R_P = 0.35$ cujo modelo levou em consideração distorções até a quarta camada apenas. Obtivemos como resultado final um modelo *missing row* apresentando uma grande contração da primeira camada, uma corrução (*buckling*) na terceira e na quinta camada, assim como um emparelhamento (*pairing*) na segunda e quarta camadas, sendo os cálculos LEED realizados através do pacote SATLEED. Os resultados encontrados experimentalmente estão em excelente concordância com os cálculos DFT realizados por R.F. Negreiros paralelamente à análise LEED, como pode ser visto na tabela 4.5.

Na segunda etapa, estudamos o sistema $\text{Au}(110) - c(2 \times 2)\text{Sb}$ utilizando dois conjuntos de dados distintos, sendo o primeiro coletado com o feixe eletrônico em incidência normal e o segundo com um pequeno desvio na incidência em relação à normal. Na análise do primeiro conjunto de dados, o modelo encontrado que apresentou a melhor concordância com os dados experimentais mostrou os átomos de Sb ocupando os sítios *hollow* formando uma sobrecamada sobre a superfície (1×1) do ouro. Foram consideradas mudanças nas componentes verticais dos átomos até a quarta camada, onde encontramos uma contração da sobrecamada de antimônio além de um *buckling* na terceira camada. A análise do segundo conjunto foi realizada com uma precisão maior do que na análise anterior, pois levamos em consideração distorções até a sexta camada. Esta segunda análise confirmou os resultados encontrados na análise do primeiro conjunto, mostrando que o melhor modelo apresenta os átomos

de Sb ocupando sítios *hollow*. Os parâmetros estruturais também foram confirmados, com uma contração da camada de antimônio e a presença de um *buckling* na terceira e também na quinta camada. A estrutura encontrada neste trabalho para a geometria $\text{Au}(110) - c(2 \times 2)\text{Sb}$ discorda do modelo encontrado por Lyman *et al.* através da técnica de difração de raios-X, cujo modelo proposto mostrou os átomos de Sb ocupando sítios substitucionais na primeira camada, formando uma liga de superfície. Novamente, cálculos DFT foram realizados por F.R. Negreiros e mostraram que o modelo *overlayer hollow site* encontrado através da análise LEED neste trabalho possui uma energia de formação menor do que o modelo substitucional, mostrando que o modelo encontrado neste estudo é mais provável do que o reportado na literatura. As relaxações encontradas no cálculo DFT também estão em boa concordância com os valores encontrados experimentalmente.

Como dito anteriormente, durante os experimentos de crescimento dos filmes finos de Sb sobre o ouro, várias fases foram observadas, entre elas a $\text{Au}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R54.7^\circ\text{Sb}$. Realizamos a coleta dos padrões LEED para esta estrutura e a análise deste conjunto de dados será realizada em breve. As outras fases observadas não poderão ser analisadas atualmente, pois os pontos de difração são muito próximos uns dos outros, e com a instrumentação disponível não temos resolução suficiente para separá-los. Mas recentemente, o laboratório de Física de Superfícies adquiriu uma óptica LEED mais moderna que, provavelmente, torna os estudos quantitativos destas outras fases possíveis.

Apêndice A

Formalismo para o Cálculo das Intensidades LEED

A.1 Teoria Formal do Espalhamento: A Expansão de Born, Espalhamentos Múltiplos e Redes Cristalinas

Neste apêndice, os cálculos da teoria de espalhamento de elétrons voltada para a técnica LEED estão apresentados de maneira mais completa, com passos mais detalhados do que os apresentados no capítulo 3.

Iniciaremos o desenvolvimento dessa seção com a formulação independente do tempo para os processos de espalhamento. A função:

$$(H_e + V) |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (\text{A.1})$$

onde $H_e |k'\rangle = E |k'\rangle = (k')^2 |k'\rangle$ e $|\psi\rangle$ é a função de onda total do sistema pode ser reescrita na forma integral (equação de Lippmann-Schwinger [72]) como:

$$|\psi^\pm\rangle = |k'\rangle + G^\pm V |\psi^\pm\rangle \quad (\text{A.2})$$

onde

$$G^\pm \equiv [(k')^2 - H_e \pm i\epsilon]^{-1} \quad (\text{A.3})$$

sendo o termo complexo $i\epsilon$ o responsável pelos processos inelásticos que ocorrem dentro do cristal [60]. As soluções para a função de onda $|\psi^+\rangle$ e $|\psi^-\rangle$ correspondem, respectivamente, às ondas difratadas para fora do cristal (*backward scattering*) e para dentro do cristal (*forward scattering*) [69]. Como no experimento LEED analisamos os elétrons retro-espalhados, estamos interessados nas soluções $|\psi^+\rangle$.

Então, substituindo $|\psi^+\rangle$ uma vez na equação (A.2) temos que:

$$|\psi^+\rangle = |\vec{k}'\rangle + G^+V \left(|\vec{k}'\rangle + G^+V |\psi^+\rangle \right) = |\vec{k}'\rangle + G^+V|\vec{k}'\rangle + G^+VG^+V |\psi^+\rangle \quad (\text{A.4})$$

Se continuarmos a substituição recursiva de $|\psi^+\rangle$ do lado direito da equação A.4 acima, obtemos a seguinte expressão para $|\psi^+\rangle$:

$$|\psi^+\rangle = |\vec{k}'\rangle + G^+V|\vec{k}'\rangle + G^+VG^+V |\vec{k}'\rangle + \dots \quad (\text{A.5})$$

A expressão acima (Eq. A.5) é conhecida como Série de Born, sendo seus termos chamados de primeira, segunda, terceira, ... aproximações de Born [60; 71]. Agora, definindo:

$$T \equiv V + VG^+V + VG^+VG^+V + \dots = V + VG^+T \quad (\text{A.6})$$

podemos escrever a equação (A.5) em uma forma mais compacta:

$$|\psi^+\rangle = |\vec{k}'\rangle + G^+T|\vec{k}'\rangle \quad (\text{A.7})$$

Para obtermos a expressão para a função de onda total no espaço das posições, basta multiplicar a equação (A.7) por $\langle \vec{r} |$ pela esquerda:

$$\langle \vec{r} | \psi^+ \rangle = \langle \vec{r} | \vec{k}' \rangle + \langle \vec{r} | G^+ V | \psi^+ \rangle \quad (\text{A.8})$$

Pela relação de completeza temos que:

$$\langle \vec{r} | \psi^+ \rangle = \langle \vec{r} | \vec{k}' \rangle + \int \langle \vec{r} | G^+ | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | V | \psi^+ \rangle d^3 r' \quad (\text{A.9})$$

Portanto

$$\langle \vec{r} | \psi^+ \rangle = \psi^+(\vec{r}) = e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} + \int G^+(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi^+(\vec{r}') d^3 r' \quad (\text{A.10})$$

Repetindo os mesmos passos com a equação (A.7) temos:

$$\langle \vec{r} | \psi^+ \rangle = \psi^+(\vec{r}) = e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} + \int \int G^+(\vec{r}, \vec{r}') e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} T_{\vec{k}, \vec{k}'} d^3 r' d^3 k \quad (\text{A.11})$$

Podemos então observar que obtemos agora duas expressões diferentes para $|\psi^+\rangle$, uma em função do potencial espalhador V (Equação A.10) e outra em função da matriz $T_{\vec{k}, \vec{k}'}$ (Equação A.11).

Utilizando agora a forma assintótica do operador $G^+(\vec{r}, \vec{r}')$

$$G^+(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{e^{ik'r}}{r} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} \quad (\text{A.12})$$

na equação (A.11) acima temos:

$$\langle \vec{r} | \psi^+ \rangle = \psi^+ (\vec{r}) \approx e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} + \frac{e^{ik'r}}{r} T_{\vec{k}', \vec{k}} \quad (\text{A.13})$$

sendo \vec{k}' o vetor de onda espalhado. Analisando a equação acima (Eq. A.13) podemos ver que a função de onda total do sistema contém a onda plana incidente e a onda espalhada, cuja amplitude é dada pela relação:

$$T_{\vec{k}', \vec{k}} = \langle \vec{k}' | T | \vec{k} \rangle \quad (\text{A.14})$$

Podemos notar que a amplitude na direção \vec{k}' depende da direção do feixe incidente. As intensidades relativas são dadas por $|T_{\vec{k}', \vec{k}}|^2$, lembrando que no experimento LEED os dados coletados são justamente tais intensidades. A matriz T é também conhecida como matriz espalhamento, sendo seus termos podendo ser vistos como taxas de transmissão dada pelo espalhamento na direção do feixe incidente, e reflexão, dada pelas partículas que são espalhadas na direção contrária ao feixe incidente [69].

No próximo passo, vamos considerar que o potencial espalhador V pode ser construído somando-se as contribuições individuais de cada átomo, ou seja [71]:

$$V = \sum_i v_i \quad (\text{A.15})$$

onde o somatório em i se estende sobre todos os átomos.

Substituindo a equação acima (Eq. A.15) na equação A.6 temos:

$$T = \sum_i v_i + \sum_i v_i G^+ \sum_i v_i + \sum_i v_i G^+ \sum_i v_i G^+ \sum_i v_i + \dots \quad (\text{A.16})$$

que mudando-se o modo de agrupar os termos pode ser reescrita como:

$$T = \sum_i v_i + \sum_i v_i G^+ \left[\sum_i v_i + \sum_i v_i G^+ \sum_i v_i + \dots \right] = \sum_i (v_i + v_i G^+ T) \quad (\text{A.17})$$

Temos então que a matriz espalhamento T pode ser escrita na forma:

$$T = \sum_i T_i \quad (\text{A.18})$$

onde $T_i = v_i G^+ T$. Então, substituindo a expressão para T na equação de T_i temos:

$$T_i = v_i + v_i G^+ \sum_j T_j = v_i + v_i G^+ \left[T_i + \sum_{j \neq i} T_j \right] \quad (\text{A.19})$$

Agrupando os termos em T_i temos que:

$$(1 - v_i G^+) T_i = v_i + v_i G^+ \sum_{j \neq i} T_j \quad (\text{A.20})$$

Fazendo a seguinte mudança de variável

$$t_i \equiv (1 - v_i G^+)^{-1} v_i \Rightarrow t_i = v_i + v_i G^+ t_i \quad (\text{A.21})$$

onde cada termo t_i representa a contribuição para o espalhamento de um determinado átomo, a equação A.19 pode ser escrita como:

$$T_i = t_i + t_i G^+ \sum_{j \neq i} T_j = t_i + t_i G^+ \sum_{j \neq i} t_j + \dots \quad (\text{A.22})$$

sendo que as restrições nos somatórios têm a função de não incluir no cálculo espalhamentos sucessivos pelo mesmo átomo, o que seria inconsistente fisicamente.

Como dito anteriormente, os dados experimentais que obtemos do experimento LEED são as intensidades dos feixes difratados, logo, devemos ser capazes de calcular tais intensidades para realizarmos a comparação entre teoria e experimento. Então, com base no desenvolvimento apresentado até aqui nesta seção, vemos que o problema consiste em resolver o seguinte conjunto de equações:

$$t_i = v_i + v_i G^+ t_i = v_i + v_i G^+ v_i + \dots \quad (\text{A.23})$$

$$T_i = t_i + t_i G^+ \sum_{j \neq i} T_j = t_i + t_i G^+ \sum_{j \neq i} t_j + \dots \quad (\text{A.24})$$

$$T = \sum_i T_i = \sum_i t_i + \sum_i t_i G^+ \sum_{j \neq i} t_j + \dots \quad (\text{A.25})$$

$$I = \left| T_{\vec{k}', \vec{k}} \right|^2 \quad (\text{A.26})$$

Analisando as equações acima, podemos interpretar os seu significados físicos. A equação A.23 representa todos os espalhamentos múltiplos que ocorrem em um único centro espalhador, enquanto que a equação A.24 contem todos os espalhamentos múltiplos que têm seu fim no centro espalhador i e, naturalmente, a equação A.25 representa a soma de todas essas contribuições.

O próximo passo será incluir nos cálculos o fato de que os centros espalhadores são translacionalmente equivalentes, sendo isso possível por que em LEED os objetos de estudo são sólidos cristalinos. Portanto:

$$v_i(\vec{r}) = v(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (\text{A.27})$$

sendo \vec{R}_i o vetor posição do átomo i . Podemos então escrever:

$$\langle \vec{k}' | v_i | \vec{k}'' \rangle = \langle \vec{R}_i | \vec{k}'' - \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | v | \vec{k}'' \rangle = e^{(\vec{k}' - \vec{k}') \cdot \vec{R}_i} \langle \vec{k}' | v | \vec{k}'' \rangle \quad (\text{A.28})$$

onde \vec{k}' e \vec{k}'' são os vetores de onda incidente e espalhado respectivamente. A partir da equação A.23 podemos obter a representação matricial do operador t_i no espaço dos momentos:

$$\langle \vec{k}' | t_i | \vec{k}'' \rangle = \langle \vec{k}' | v_i | \vec{k}'' \rangle + \langle \vec{k}' | v_i G^+ t_i | \vec{k}'' \rangle \quad (\text{A.29})$$

Como consideramos que os centros espalhadores são translacionalmente equivalentes, o operador t_i também apresenta tal propriedade por ser definido em termos do potencial V . Então:

$$\langle \vec{k}' | t_i | \vec{k}'' \rangle = \langle \vec{R}_i | \vec{k}'' - \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | t | \vec{k}'' \rangle \quad (\text{A.30})$$

E assim temos:

$$\langle \vec{R}_i | \vec{k}'' - \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | t | \vec{k}'' \rangle = \langle \vec{R}_i | \vec{k}'' - \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | v | \vec{k}'' \rangle + \langle \vec{k}' | v_i G^+ t_i | \vec{k}'' \rangle \quad (\text{A.31})$$

Utilizando a relação de "completeza" no espaço dos momentos e as propriedades de simetria dos operadores v_i e t_i , podemos reescrever o último termo da equação A.31 acima como:

$$\langle \vec{k}' | v_i G^+ t_i | \vec{k}'' \rangle = \langle \vec{R}_i | \vec{k}'' - \vec{k}' \rangle \int \langle \vec{k}' | v | \vec{k} \rangle G^+(\vec{k}) \langle \vec{k} | t | \vec{k}'' \rangle d^3 k \quad (\text{A.32})$$

Portanto

$$\langle \vec{k}' | t | \vec{k}'' \rangle = \langle \vec{k}' | v | \vec{k}'' \rangle + \int \langle \vec{k}' | v | \vec{k} \rangle G^+(\vec{k}) \langle \vec{k} | t | \vec{k}'' \rangle d^3 k \quad (\text{A.33})$$

Temos então que a matriz de espalhamento de um átomo é dada por:

$$\langle \vec{k}' | t_i | \vec{k}'' \rangle = \langle \vec{R}_i | \vec{k}'' - \vec{k}' \rangle \left[\langle \vec{k}' | v | \vec{k}'' \rangle + \int \langle \vec{k}' | v | \vec{k} \rangle G^+(\vec{k}) \langle \vec{k} | t | \vec{k}'' \rangle d^3 k \right] \quad (\text{A.34})$$

Desenvolvemos até aqui o cálculo da matriz espalhamento de um átomo, então, partindo agora da equação A.24 e desenvolvendo um raciocínio análogo ao apresentado, chegaremos à expressão para a matriz que representa todos os espalhamentos múltiplos que terminam em um certo centro espalhador i :

$$\langle \vec{k}' | T_i | \vec{k}'' \rangle = \langle \vec{R}_i | \vec{k}'' - \vec{k}' \rangle \left[\langle \vec{k}' | t | \vec{k}'' \rangle + \int \langle \vec{R}_i | \vec{k} - \vec{k}'' \rangle \langle \vec{k}' | t | \vec{k} \rangle G^+(\vec{k}) \sum_{j \neq i} \langle \vec{k} | T_j | \vec{k}'' \rangle d^3 k \right] \quad (\text{A.35})$$

Para reduzirmos um pouco a notação da expressão acima (Eq. A.35), podemos chamar o termo entre colchetes de $\langle \vec{k}' | T^{(i)} | \vec{k}'' \rangle$. Reescrevendo a equação A.35 temos:

$$\langle \vec{k}' | T_i | \vec{k}'' \rangle = \langle \vec{R}_i | \vec{k}'' - \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | T^{(i)} | \vec{k}'' \rangle \quad (\text{A.36})$$

Definindo

$$G^{i,j}(\vec{k}, \vec{k}') \equiv G^+(\vec{k}) \langle \vec{R}_i - \vec{R}_j | \vec{k} - \vec{k}' \rangle \quad (\text{A.37})$$

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

$$\langle \vec{k}' | T^{(i)} | \vec{k}'' \rangle = \langle \vec{k}' | t | \vec{k}'' \rangle + \int \langle \vec{k}' | t | \vec{k} \rangle \sum_{j \neq i} G^{i,j}(\vec{k}, \vec{k}'') \langle \vec{k} | T^{(j)} | \vec{k}'' \rangle d^3k \quad (\text{A.38})$$

Utilizando o resultado obtido acima (Eq. A.38) na equação A.25, obtemos então a expressão para a matriz de espalhamento total:

$$\langle \vec{k}' | T | \vec{k}'' \rangle = \sum_i \langle \vec{k}' | T_i | \vec{k}'' \rangle = \sum_i \langle \vec{R}_i | \vec{k}'' - \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | T^{(i)} | \vec{k}'' \rangle \quad (\text{A.39})$$

Podemos observar do resultado acima que a equivalência translacional dos centros espalhadores se manifesta como uma diferença de fase entre espalhamentos por átomos individuais. Também podemos notar que há uma dependência da vizinhança do centro espalhador, que pode ser vista pelo somatório envolvendo $G^{i,j}(\vec{k}, \vec{k}'')$ na equação A.38, e conseqüentemente da simetria exibida na maneira na qual os átomos foram dispostos.

A.2 Formalismo da Teoria Cinemática

A situação teórica mais simples ocorre quando apenas um único espalhamento ocorre, ou seja, um elétron que já tenha sofrido um espalhamento por um átomo da superfície não será novamente espalhado. Esse é justamente o limite da teoria cinemática da difração [58] e leva a uma teoria que obteve grande sucesso na interpretação da difração de raios-X [73–75], nêutrons [76] e até para elétrons de alta energia (HEED) incididos em pequenos cristalitos [77; 78]. Já para o LEED, a teoria cinemática não obteve tanto sucesso, uma vez que espalhamentos múltiplos que são importantes para a interpretação correta dos dados experimentais não são levados em consideração.

Entretanto, esta teoria foi por muitos anos a única disponível para a análise das intensidades difratadas em um experimento LEED. A seguir será desenvolvido o formalismo da teoria cinemática. Fazendo-se as aproximações necessárias nas equações (A.23 - A.26) [59; 60] temos:

$$t_i = v_i + v_i G^+ t_i \quad (\text{A.40})$$

$$T_i = t_i \quad (\text{A.41})$$

$$T = \sum_i T_i = \sum_i t_i \quad (\text{A.42})$$

$$I = \left| T_{\vec{k}'', \vec{k}'} \right|^2 \quad (\text{A.43})$$

Vamos agora construir o cristal como sendo formado pelo empilhamento de subplanos atômicos arranjados em uma rede periódica onde cada célula unitária contem apenas um átomo. Definimos então arbitrariamente em cada um desses subplanos um átomo como origem, podendo agora definir a posição dos demais átomos desse subplano através do vetor da rede \vec{R} pertencente à esse subplano. Dando a informação adicional da ordem do plano n , ou seja, a posição da sua origem \vec{d}_n temos a descrição completa do cristal:

$$\vec{R}_i = \vec{R} + \vec{d}_n \quad (\text{A.44})$$

Pela definição de subplano que foi dada acima há somente um tipo atômico por subplano, então podemos reescrever a equação A.36 como:

$$\langle \vec{k}' | t_i | \vec{k}'' \rangle = \langle \vec{R}_i | \vec{k}'' - \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | t^{(i)} | \vec{k}'' \rangle = \langle \vec{R} + \vec{d}_n | \vec{k}'' - \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | t^{(i)} | \vec{k}'' \rangle \quad (\text{A.45})$$

portanto

$$\langle \vec{k}' | t_i | \vec{k}'' \rangle = e^{i(\vec{k}'' - \vec{k}') \cdot (\vec{R} + \vec{d}_n)} \langle \vec{k}' | t^{(i)} | \vec{k}'' \rangle \quad (\text{A.46})$$

Então, substituindo o resultado anterior na equação A.42 e lembrando que $T_i = t_i$ temos:

$$T = \sum_i T_i = \sum_i t_i = \sum_{n, \vec{R}} e^{i(\vec{k}'' - \vec{k}') \cdot (\vec{R} + \vec{d}_n)} \langle \vec{k}' | t^{(i)} | \vec{k}'' \rangle \quad (\text{A.47})$$

separando o somatório temos:

$$T = \sum_{\vec{R}} e^{i(\vec{k}'' - \vec{k}') \cdot \vec{R}} \sum_n e^{i(\vec{k}'' - \vec{k}') \cdot \vec{d}_n} \langle \vec{k}' | t^{(i)} | \vec{k}'' \rangle \quad (\text{A.48})$$

Na equação A.48 acima, o primeiro somatório se estende por toda a rede e é não nula somente quando $\vec{k}'' - \vec{k}' = \vec{g}_{hk}$, onde \vec{g}_{hk} é um vetor da rede cristalina que liga quaisquer dois pontos da rede. Já o segundo somatório que será definido como:

$$F'_{hk} = \sum_n e^{i(\vec{k}'' - \vec{k}') \cdot \vec{d}_n} \langle \vec{k}' | t^{(i)} | \vec{k}'' \rangle \quad (\text{A.49})$$

é chamado de fator de estrutura e representa o espalhamento total proveniente da célula unitária.

O espalhamento múltiplo tem pouco efeito qualitativo sobre o padrão LEED, sendo portanto a teoria cinemática de grande valor para analisarmos tal padrão. Isso por que as direções dos feixes de difração são determinadas unicamente pela periodicidade bi-dimensional da superfície e do comprimento do onda dos elétrons. Portanto, o mecanismo de espalhamento, seja ele cinemático ou dinâmico, não afeta a direção dos feixes difratados. Isso pode ser explicado devido ao fato da direção dos feixes difratados serem determinadas somente pela fase relativa das onda refletidas que emanam dos átomos espalhadores equivalentes sob translação da superfície. Portanto, a posição dos feixes de difração pode sempre ser determinada através da teoria cinemática [58].

Os picos de Bragg podem ser deslocados de muitos elétron-volts de energia devido aos efeitos dinâmicos, além do deslocamento devido ao potencial interno. Esse fenômeno vem reforçar mais uma vez a importância de se levar em conta o espalhamento múltiplo. Se os picos de intensidade forem encontrados próximos à energia dos picos de Bragg, o material é relativamente *cinemático*, *e.g.* alumínio e xenônio. Caso não haja nenhuma proximidade dos picos com os picos de Bragg, o espalhamento múltiplo é bastante intenso como é o caso para a platina [58].

A.3 Formalismo da Teoria Dinâmica

A teoria dinâmica de espalhamento teve seu impacto mais profundo na área da determinação estrutural de superfícies, e conseqüentemente a técnica LEED tem sido utilizada com sucesso na determinação de uma vasta gama de estruturas de superfícies em uma grande variedade de materiais. Esta teoria também se tornou a base para o desenvolvimento de outras espectroscopias eletrônicas de superfície, notavelmente em emissão de foto-elétrons.

Quando dizemos que a difração de elétrons de baixa energia é um processo dito dinâmico há duas características principais implícitas. Primeiro, o espalhamento de elétrons por um único átomo isolado é relativamente complicado. O espalhamento múltiplo do elétron difratante ocorre dentro do átomo individual, e o espalhamento deve ser descrito por muitos parâmetros (*e.g.* as diferenças de fase), os quais são geralmente fortemente dependentes da energia. Portanto, um esforço relativamente grande deve ser feito no intuito de calcular as diferenças nas fases, uma vez que estas não podem ser obtidas experimentalmente.

Segundo, a maior parte do espalhamento múltiplo sofrido pelos elétrons incidentes ocorre entre os átomos da superfície do cristal. Com isto, grande parte da simplicidade que existe para os espalhamentos de raios-X, nêutrons e até para elétrons de alta energia é removida, sendo o espalhamento múltiplo também responsável conjuntamente com o problema de muitos parâmetros que envolve o espalhamento atômico pelo grande

esforço computacional necessário para o cálculo LEED teórico.

Como consequência das complicações oriundas do espalhamento múltiplo, não é normalmente possível em LEED “inverter” diretamente os dados experimentais a fim de obter as posições dos átomos presentes na superfície do cristal, até mesmo para os casos mais simples, pois a presença dos picos, além dos picos de Bragg, devido ao espalhamento múltiplo podem levar à estrutura errada. Preferencialmente, o que se faz é postular uma série de estruturas plausíveis para a superfície, calcula-se então as intensidades LEED para tais modelos e então verifica-se qual estrutura melhor se adéqua ao experimento [58].

Na última subseção, mostramos a teoria cinemática e suas limitações para descrever o experimento LEED. Agora será descrita o formalismo da teoria dinâmica que obteve sucesso na modelagem das intensidades dos feixes difratados experimentais. Vimos então que a solução completa desse problema consiste em resolver o conjunto de equações A.23 - A.26. Iniciaremos nosso desenvolvimento analisando a primeira destas equações:

$$t_i = v_i + v_i G^+ t_i = v_i + v_i G^+ v_i + \dots \quad (\text{A.50})$$

Partindo desta equação, podemos mostrar que a representação matricial do operador t_i no espaço dos k' s é dada pela seguinte expressão:

$$\langle \vec{k}' | t_i | \vec{k}'' \rangle = \langle \vec{k}' | v_i | \vec{k}'' \rangle + \langle \vec{k}' | v_i G^+ t_i | \vec{k}'' \rangle \quad (\text{A.51})$$

sendo esta a expressão que descreve o espalhamento devido a um único centro. A equação de Lippmann-Schwinger [72] correspondente é:

$$|\psi^+\rangle = |\vec{k}'\rangle + G^+ v_i |\psi^+\rangle = |\vec{k}'\rangle + G^+ t_i |\vec{k}'\rangle \quad (\text{A.52})$$

Multiplicando a equação acima (Eq. A.52) pela esquerda por $\langle \vec{k}'' |$ temos que:

$$\langle \vec{k}'' | t_i | \vec{k}' \rangle = \langle \vec{k}'' | v_i | \psi^+ \rangle \quad (\text{A.53})$$

Utilizando então a relação de completeza [72] no espaço das posições (\vec{r} s) obtemos:

$$\langle \vec{k}'' | v_i | \psi^+ \rangle = \int \langle \vec{k}'' | v_i | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi^+ \rangle d^3 r \quad (\text{A.54})$$

E conseqüentemente:

$$\langle \vec{k}'' | t_i | \vec{k}' \rangle = \langle \vec{k}'' | v_i | \psi^+ \rangle = \int e^{-i\vec{k}'' \cdot \vec{r}} v_i(\vec{r}) \psi^+(\vec{r}) d^3 r \quad (\text{A.55})$$

Precisamos agora então definir um potencial. Vamos supor que o potencial atômico ($v_i(\vec{r})$) é nulo fora de um certo volume Ω_i e que tais volumes não se superpõem. O índice i corresponde aos centros espalhadores, portanto podemos considerar que as

regiões ocupadas por esses volumes correspondem, por exemplo, ao núcleo mais os elétrons fortemente ligados de cada átomo do cristal. Então, a função de onda ($\psi^+(\vec{r})$) da expressão anterior também é solução da equação $(H_e + u_i)|\phi_{k'}\rangle = E_{k'}|\phi_{k'}\rangle$, onde $u_i = v_i$ dentro do volume Ω_i e $|\phi_{k'}\rangle$ é o autovetor dentro deste volume, ou seja, a parte de $|\psi\rangle$ presente na região ocupada por Ω_i . Vemos então que para encontrarmos $\langle k''|t_i|k'\rangle$ devemos resolver esta última equação obedecendo às novas condições de contorno sobre a superfície de Ω_i . Então, reescrevendo a expressão A.55 temos:

$$\langle k''|t_i|k'\rangle = \int_{\Omega_i} e^{-ik''\cdot\vec{r}} u_i(\vec{r}) \phi_{k'}(\vec{r}) d^3r \quad (\text{A.56})$$

Mas como $u_i(\vec{r}) \phi_{k'}(\vec{r}) = (E_{k'} - H_e)\phi_{k'}(\vec{r})$, temos que:

$$\langle k''|t_i|k'\rangle = \int_{\Omega_i} e^{-ik''\cdot\vec{r}} (E_{k'} - H_e)\phi_{k'}(\vec{r}) d^3r \quad (\text{A.57})$$

que pode ser reescrita como:

$$\langle k''|t_i|k'\rangle = \int_{\Omega_i} \left[\phi_{k'}(\vec{r}) E_{k'} e^{-ik''\cdot\vec{r}} - e^{-ik''\cdot\vec{r}} H_e \phi_{k'}(\vec{r}) \right] d^3r \quad (\text{A.58})$$

Uma vez que $E_{k'} e^{-ik''\cdot\vec{r}} = H_e e^{-ik''\cdot\vec{r}}$, podemos somar e subtrair o termo $\phi_{k'} E_{k''} e^{-ik''\cdot\vec{r}}$ na integral acima obtendo o seguinte resultado:

$$\langle k''|t_i|k'\rangle = \int_{\Omega_i} \left[\phi_{k'}(\vec{r}) E_{k'} e^{-ik''\cdot\vec{r}} - e^{-ik''\cdot\vec{r}} H_e \phi_{k'}(\vec{r}) + \phi_{k'}(\vec{r}) H_e e^{-ik''\cdot\vec{r}} - \phi_{k'}(\vec{r}) E_{k''} e^{-ik''\cdot\vec{r}} \right] d^3r \quad (\text{A.59})$$

Separando os termos e abrindo a expressão em duas integrais temos:

$$\langle k''|t_i|k'\rangle = \int_{\Omega_i} \left[\phi_{k'}(\vec{r}) H_e e^{-ik''\cdot\vec{r}} - e^{-ik''\cdot\vec{r}} H_e \phi_{k'}(\vec{r}) \right] d^3r + (E_{k'} - E_{k''}) \int_{\Omega_i} \phi_{k'}(\vec{r}) e^{-ik''\cdot\vec{r}} d^3r \quad (\text{A.60})$$

Como já dissemos anteriormente, estamos interessados nos espalhamentos elásticos, portanto $E_{k'} = E_{k''}$ fazendo com que o segundo termo da equação A.60 acima se anule. Utilizando o teorema de Green que é representado pela expressão abaixo [79]:

$$\int_V (f \nabla^2 g - g \nabla^2 f) dV = \int_S \left(f \frac{\partial}{\partial n} g - g \frac{\partial}{\partial n} f \right) dA \quad (\text{A.61})$$

podemos reescrever a parte não nula da equação A.60 como:

$$\langle k''|t_i|k'\rangle = \int_{S_i} \left[\phi_{k'}(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial n} e^{-ik''\cdot\vec{r}} - e^{-ik''\cdot\vec{r}} \frac{\partial}{\partial n} \phi_{k'}(\vec{r}) \right] dS \quad (\text{A.62})$$

sendo a derivada $\partial/\partial n$ na direção normal à superfície S_i .

Podemos então perceber a partir da equação A.62 acima que a solução que procuramos depende do conhecimento de ϕ_k e de $\frac{\partial}{\partial n}\phi_k$ sobre a superfície S_i . Como as soluções da equação:

$$(H_e + v_i)|\psi^+\rangle = E|\psi^+\rangle \quad (\text{A.63})$$

devem coincidir com as soluções para a equação $H_e|\Phi_{k'}\rangle = E|\Phi_{k'}\rangle$, onde $|\Phi_{k'}\rangle$ são os estados não perturbados do sistema, para a região externa ao volume Ω_i e com as soluções da equação $(H_e + u_i)|\phi_{k'}\rangle = E|\phi_{k'}\rangle$ para a região interna do volume Ω_i , temos então que na superfície S_i :

$$\Phi_{k'}(\vec{r}) = \phi_{k'}(\vec{r}) \quad (\text{A.64})$$

e

$$\frac{\partial}{\partial n}\Phi_{k'}(\vec{r}) = \frac{\partial}{\partial n}\phi_{k'}(\vec{r}) \quad (\text{A.65})$$

A partir então destas condições de continuidade (equações A.64 e A.65) podemos determinar $\phi_{k'}(\vec{r})$ e $\frac{\partial}{\partial n}\phi_{k'}(\vec{r})$ e, conseqüentemente, calcular $\langle k''|t_i|k'\rangle$.

As diversas teorias dinâmicas diferem entre si pela maneira na qual o potencial V é tratado. Se, por exemplo, ao contrário do que fizemos o potencial não é dividido, então apenas duas das quatro equações do conjunto A.23 - A.26 são utilizadas e faz-se que $u_i = U$ é o potencial de um cristal infinito e a solução é obtida a partir da teoria de bandas. Esta aproximação é conhecida como “*band-structure approach*”, já que o problema principal consiste em determinar a estrutura de bandas do cristal. As demais aproximações são denominadas de “*multiple-scattering approaches*”, ou aproximações de espalhamento múltiplo. [59; 60; 71]

Mas dentro das aproximações de espalhamento múltiplo existem também subdivisões dependendo da abordagem. Se, por exemplo, dividirmos o potencial V em colunas perpendiculares à superfície translacionalmente equivalentes, temos como Kambe, Kerre e Phariseau tratam o problema [71]. Neste caso a questão fundamental é determinar a função de Green para uma coluna. Se, por outro lado, o potencial for dividido em camadas paralelas à superfície, obtemos o tratamento proposto por McRae [80] e o principal objetivo é determinar os coeficientes de transmissão e reflexão para cada camada. Finalmente, se dividirmos o potencial cristalino em potenciais atômicos individuais, como fizemos neste trabalho, obtemos o método utilizado por Beeby [81] ou Duke [82] que também é conhecido como aproximação “*muffin-tin*”. Neste método a questão principal é calcular as diferenças de fase causadas pelo espalhamento por átomos individualmente. [60]

Referências Bibliográficas

- [1] E. McNall Burns, História da Civilização Ocidental- I, 32^a Edição (1990), Editora Globo, SP.
- [2] P. Hofmann, Online course on surface science, <http://www.philiphofmann.net/surflec/surflec.html>
- [3] D.P. Woodruff, T.A. Delchar; Modern Techniques of Surface Science, Cambridge University Press, NY (1986).
- [4] G.A. Samorjai; Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, 1994, John Wiley & Sons (New York).
- [5] A. de Siervo; Determinação Estrutural de Ligas Metálicas de Superfícies via Difração de Fotoelétrons; Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - S.P., 2002.
- [6] S. Sek; Langmuir **25** (23), 13488 (2009).
- [7] F. Mohr (editor); Gold Chemistry: Applications and Future Directions in the Life Sciences, 2009, John Wiley & Sons (New York).
- [8] G.J. Hutchings; Gold Bull. **29** (4), 123 (1996).
- [9] G.J. Hutchings; Catal. Today **72**, 11 (2002).
- [10] G. Srinivas, J. Wright, C.S. Bai, R. Cook; Studies in Surface Science and Catalysis **101**, 427 (1996).
- [11] P.C. Chen, S.C. Mwakwari, A.K. Oyelere; Nanotechnology, Science and Applications **1**, 45 (2008).
- [12] M.W. Finnis, V. Heine; J. Phys. F **4**, L37 (1974).
- [13] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin; Solid State Physics, 1975, Saunders College Publ. (Philadelphia).
- [14] R. Smoluchowski; Phys. Rev. **60**, 661 (1941).
- [15] K. Takayanagi, Y. Tanishino, M. Takahashi, S. Takahashi; Vac. Sci. Tech. **A3**, 1502 (1985).

- [16] C. Giovanardi, L. Hammer, K. Heinz; Phys. Rev. B **74**, 125429 (2006).
- [17] Figuras geradas pelo programa BALSAC na página da web Surface Explorer.
- [18] J. Wintterlin, M.L. Bocquet; Surf. Sci. **603**, 1841 (2009).
- [19] E.A. Wood; J. Appl. Phys. **35**, 1306 (1963).
- [20] K. Ohno, K. Esfarjani, Y. Kawazoe; Computational Materials Science - From *ab initio* to Monte Carlo Methods, Spring Series in Solid-State Sciences, 1999, Springer-Verlag (Berlin).
- [21] J.V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R.J. Behm; Phys. Rev. B **42**, 9307 (1990).
- [22] W.N. Unertl (volume editor); Handbook of Surface Science, Physical Structure volume 1, 1996, Elsevier Science (Netherlands).
- [23] E.C. Sowa, M.A. Van Hove, D.L. Adams; Surf. Sci. **199**, 174 (1988).
- [24] C.-M. Chan, M.A. Van Hove; Surf. Sci. **171**, 226 (1986).
- [25] K.M. Ho, K.P. Bohnen; Europhys. Lett. **4**, 345 (1987).
- [26] M. Lahti, K. Pussi, M. Alatalo, S.A. Krasnikov, A.A. Caffola; Surf. Sci. *in press*, doi:10.1016/j.susc.2010.02.002 (2010).
- [27] B.J. Behm; Physics, Chemistry of Alkali Metal Adsorption, editors P. Bonzel and G. Ertl, Elsevier, 1989, Amsterdam.
- [28] P. Harbele, T. Gustafsson; Phys. Rev. B **40**, 8218 (1989).
- [29] M. Landmann, E. Rauls and W.G. Schmidt; Phys. Rev. B **79**, 045412 (2009).
- [30] M.A. van Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J. P. Bibérian, L.L. Kesmodel, I. Bartos, G. Somorjai; Surf. Sci. **103**, 189 (1981).
- [31] U. Harten, A.M. Lahee, J.P. Toennies, C. Wöll; Phys. Rev. Lett. **54**, 2619 (1985).
- [32] K.F. Peters, P. Steadman, H. Isern, J. Alvarez, S. Ferrer, Surf. Sci. **467**, 1007 (2000).
- [33] G.O. Pötschke, R.J. Behm; Phys. Rev. B **44**, 1442 (1991).
- [34] V. Heine, L.D. Marks; Surf. Sci. **165**, (1986).
- [35] D.G. Fedak, N.A. Gjostein; Acta Metallurgica **15**, 827 (1967).

- [36] D.G. Fedak, N.A. Gjostein; Surf. Sci. **8**, 77 (1967).
- [37] H. Melle, E. Menzel; Zeitschrift für Naturforschung **33a**, 282 (1978).
- [38] G.K. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Stoll; Surf. Sci. **144**, 321 (1984).
- [39] K. Yamazaki, K. Takayanagi, Y. Tanishiro, K. Yagi; Surf. Sci. **199**, 595 (1988).
- [40] B.M. Ocko, D. Gibbs, K.G. Huang; Phys. Rev. B **44**, 12 (1991).
- [41] Esta imagem foi retirada do site: www.icryst.com/images/heringbone.png
- [42] This image is made with an Omikron Low Temperature STM by Erwin Rossen, Technical University Eindhoven, 2006.
- [43] N. Wang, Y. Uchida, G. Zehmpfuhl; Surf. Sci. **284**, L419 (1993).
- [44] N. Takeuchi, C.T. Chan, K.M. Ho; Phys. Rev. Lett. **63**, 1273 (1989).
- [45] N. Takeuchi, C.T. Chan, K.M. Ho, Phys. Rev. B **43**, 14363 (1991).
- [46] S.G.J. Mochrie, D.M. Zehner, B.M. Ocko, D. Gibbs; Phys. Rev. Lett. **64**, 2925 (1990).
- [47] D. Gibbs, B.M. Ocko, D.M. Zehner and S.G.J. Mochrie; Phys. Rev. B **42**, 7330 (1990).
- [48] J.A. Rodriguez; Surf. Sci. Rep. **24**, 223 (1996).
- [49] Y. Robach, M. Abel, L. Porte; Surf. Sci. **526**, 248 (2003).
- [50] M. Hansen; Constitution of Binary Alloys, 1958, McGraw-Hill (New York).
- [51] P.-Y. Chevalier; Thermochem. Acta **155**, 211 (1989).
- [52] P. Ma, A.J. Slavin; J. Vac. Sci. Technol. A **11**(4), 2003 (1993).
- [53] B. Stegemann, T.M. Bernhardt, B. Kaiser, K. Rademann; Surf. Sci. **511**, 153 (2002).
- [54] G.K. Wertheim, J.E. Rowe, D.N.E. Buchanan, H.L. Polite; Phys. Rev. B **38**, 9606 (1988).
- [55] S.S. Parihar, P.F. Lyman; J. Vac. Sci. Technol. A **26**(3), 485 (2008).
- [56] P.F. Lyman, V.L. Shneerson, R. Fung, S.S. Parihar, H.T. Johnson-Steigelamn, E.D. Lu, D.K. Saldin; Surface Science **600**, 424-435 (2006).

- [57] R. Fung, V.L. Shneerson, P.F. Lyman, S.S. Parihar, H.T. J.-Steigelman, D.K. Saldin; *Acta Cryst. A* **63**, 239 (2007).
- [58] M.A. van Hove, W. H. Weinberg e C. M. Chan; *Low Energy Electron Diffraction - Experiment, Theory and Surface Structure Determination*, 1986, Springer Berlin.
- [59] J.B. Pendry; *Low Energy Electron Diffraction - The Theory and its Application to Determination of Surface Structure*, 1974, Academic Press.
- [60] E.A. Soares; *Estudo da Estrutura Atômica da Superfície (110) do InSb através do "Automated Tensor LEED Program"*; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - M.G., 1994.
- [61] M.L.V. Alvarenga; *Busca Global em LEED Usando Algoritmo Genético*; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - M.G., 2004.
- [62] E.L. Lopes, G.J.P. Abreu, R. Paniago, E.A. Soares, V.E. de Carvalho, H.-D. Pfannes; *Surface Science* **601**, 1239 - 1245 (2007).
- [63] C.M.C. de Castilho, V.B. Nascimento, E.A. Soares, A.S.C. Esperidião, F.B. Mota, V.E. de Carvalho; *Rev. Bras. Ens. Fís.* **27**, 527 (2005).
- [64] P. Heilmann, E. Lang, K. Heinz, K. Müller; *Appl. Phys.* **9**, 247 (1976).
- [65] Figura retirada da página da Universidade de York; <http://www-users.york.ac.uk/phys24/Pages/Techniques/LEED/>
- [66] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling; *Numerical Recipes in Fortran*, 1989, Cambridge University Press.
- [67] M.K. Debe, D.A. King; *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 708 (1977).
- [68] M.K. Debe, D.A. King; *J. Phys. C*, **10**, L303 (1977).
- [69] E.L. Lopes; *Determinação da Estrutura Atômica da Superfície (001) de FeO e InSb via Difração de Elétrons*; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - M.G., 2007.
- [70] U. Scheithauer, G. Meyer, M. Henzler; *Surf. Sci.* **178**, 441 (1986).
- [71] D. Fingerland, M. Tomasek; *Surf. Sci.*, **1** (International Atomic Energy Agency, Viena), 145 (1975).
- [72] J.J. Sakurai; *Modern Quantum Mechanics*, 1985, Addison-Wesley.

- [73] R.W. James; *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, 1965, Cornell University Press.
- [74] H. Lipson, W. Cochran; *The Determination of Crystal Structures*, 1953, Bell (London).
- [75] M.J. Buerger; *X-Ray Crystallography*, 1942, Wiley (New York).
- [76] G.E. Bacon; *Neutron Diffraction*, 1955, Claredon (Oxford).
- [77] B.K. Vainshtein; *Structure Analysis by Electron Diffraction*, 1964, Macmillan (New York).
- [78] P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan; *Electron Microscopy of Thin Crystals*, 1965, Butterworths (London).
- [79] J.D. Jackson; *Classical Electrodynamics*, third edition, 1999, John Wiley & Sons (New York).
- [80] E.G. McRae; *Surface Science* **11**, 479 (1986)
- [81] J.L. Beeby; *J. Phys. C* **1**, 82 (1968).
- [82] C.B. Duke and C.W. Tucker; *Surface Science* **15**, 231 (1969).
- [83] J.C. Slater; *Physical Review* **51**, 846 - 851 (1937).
- [84] L. Vitos; *Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers: The EMT0 Method and Applications*, 2007, Springer-Verlag (London).
- [85] E. Clementi, C. Roetti; *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **14**, 177 (1974).
- [86] D.J. Griffiths; *Introduction to Quantum Mechanics*, second edition, Prentice Hall.
- [87] A. Barbieri, M.A. Van Hove; Symmetrized Automated Tensor LEED package, available at http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/leed/leedpack.html
- [88] M.A. Van Hove, W. Moritz, H. Over, P.J. Rous, A. Wander, A. Barbieri, N. Materer, U. Starke, G.A. Somorjai; Automated Determination of Complex Surface Structures by LEED, in Proc. ISSS-10 (Milwaukee, July 1992), *Surf. Sci. Rep.* **19**, 191 (1993).
- [89] G. Kleinle, W. Moritz, D.L. Adams, G. Ertl; *Surf. Sci. Lett.* **219**, L637 (1989).
- [90] G. Kleinle, W. Moritz, G. Ertl; *Surf. Sci.* **238**, 119 (1990).

- [91] H. Over, W. Moritz, G. Ertl; Phys. Rev. Lett. **70**, 315 (1993).
- [92] J.B. Pendry; J. Phys. C **13**, 937 (1980).
- [93] E.A. Soares; Estudo dos Sistemas Ag(111), Ag(111)-Sb, CdTe(110) e InSb(110) via Difração de Elétrons Lentos (LEED); Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - M.G., 1998.
- [94] V.B. Nascimento, V.E. de Carvalho, C.M.C. de Castilho, E.A. Soares, C. Bittencourt, D.P. Woodruff; Surf. Sci. Lett. **5(6)**, 641 (1999).
- [95] D.E. Goldberg; Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning, 1989, Addison-Wesley Professional.
- [96] F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B.S. Clausen, B. Hammer, A.M. Molenbroek, J.K. Norskov, I. Stensgaard; Science **279**, 1913 (1998).
- [97] C. Klein, R. Koller, E. Lundgren, F. Máca, J. Redinger, M. Schmid, P. Varga; Physical Review B **70**, 153403 (2004).
- [98] R. Meyer, C. Lemire, Sh. K. Shaikhutdinov, H-J. Freund; Gold Bulletin **37(1-2)**, 72-124 (2004).
- [99] M. Copel, , P. Fenter, and T. Gustafsson; J. Vac. Sci. Technol. **A5(4)**, 742-746 (1987).
- [100] M. Copel and T. Gustafsson; Phys. Rev. Lett. **57**, 723-726 (1986).
- [101] T. Gritsch, D. Coulman, R.J. Behm and G. Ertl; Surf. Sci. **257**, 297-306 (1991).
- [102] M.J. Rost, S.B. van Albada, J.W.M. Frenken; Surf. Sci. **518**, 21 (2002).
- [103] I.K. Robinson; Phys. Rev. Lett. **50**, 1145 (1983).
- [104] E. Vlieg, I. K. Robinson, K. Kern; Surf. Sci. **233**, 248 - 254 (1990).
- [105] W. Moritz and D. Wolf; Surf. Sci. **88**, L29 (1979).
- [106] W. Moritz and D. Wolf; Surf. Sci. **163**, L655 (1985).
- [107] C. Höfner and J.W. Rabalais; Surf. Sci. **400**, 189 (1998).
- [108] T. Yamagishi, K. Takahashi, T. Onzawa; Surf. Sci. **445**, 18 (2000).
- [109] J.-M. Zhang, H.-Y. Li, K.-W. Xu; J. Phys. Chem. Solids **67**, 1623 (2006).
- [110] A. Nduwimana, X.G. Gong, X.Q. Wang; Appl. Surf. Sci. **219**, 129 (2003).

- [111] S. Olivier, G. Trégliá, A. Saúl, F. Willaime; Surf. Sci. **600**, 5131 (2006).
- [112] D.D. dos Reis, F.R. Negreiros, V.E. de Carvalho, E.A. Soares; Surface Science **604**, 567 (2010).
- [113] The Medium Energy Ion Scattering (MEIS) Facility at Daresbury Laboratory, United Kingdom; Reference Gold Debye Temperature; www.dl.ac.uk/MEIS/periodictable/text/gold.htm
- [114] T.L. Loucks; Augmented Plane Wave Method: A Guide to Performing Electronic Structure Calculations, 1967, W. A. Benjamin Inc. (New York).
- [115] Y.M. Swe, I. Lee, T. Htay, M. Aung; Resource Geol. **54**, 197 (2004).
- [116] A.G. Chynoweth, W.L. Feldmann, C.A. Lee, R.A. Logan, G.L. Pearson, P. Aigrain; Phys. Rev. **118**, 425 (1960).
- [117] J.H. Kim, S.W. Jeong, H.M. Lee; J. Electron. Mater. **31**, 557 (2002).
- [118] M.L.V. Alvarenga; Estudo e Aplicações de Algoritmos Genéticos em Análise Estrutural de Superfícies Sólidas via Difração de Elétrons; Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - M.G., 2009.