Estudo da estrutura da superfície (001) de um monocristal de $Cu_{90}Au_{10}$ via difração de elétrons de baixa energia e difração de fotoelétrons

Alexandre Alberto Chaves Cotta

Agosto de 2010

ALEXANDRE ALBERTO CHAVES COTTA

Estudo da estrutura da superfície (001) de um monocristal de $Cu_{90}Au_{10}$ via difração de elétrons de baixa energia e difração de fotoelétrons

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
Orientadores:
Prof. Dr. Edmar Avellar Soares (UFMG)
Prof. Dr. Waldemar Augusto de Almeida Macedo (CDTN)

Departamento de Física - ICEx - UFMG

Agosto de 2010

Agradecimentos

A Deus, por toda à minha vida.

À minha mãe, por todos ensinamentos, incentivo, carinho incondicional, confiança, e por acreditar mais do que qualquer outra pessoa no meu sucesso.

Ao meu grande irmão (*in memorian*), o Brother, o Zezão, por tudo. Sem seu apoio, eu não haveria entrado para Traccio e nem mesmo feito o curso de física. Por isso, dedico todo o meu trabalho a ele.

Ao Waldemar, por ter me acolhido em seu laboratório quando eu mal sabia o que era física, pelos ensinamentos, incentivo, confiança e apoio, até nos momentos mais difíceis, e por todas as oportunidades e pessoas apresentadas, inclusive o Edmar.

Ao Edmar, por me aceitar como aluno, pelo apoio, paciência e total disposição para ensinar, pela ajuda e companhia durante as medidas no LNLS, pelas brincadeiras, comentários divertidos e pela amizade.

Ao Max, pelo convite e ajuda durante as medidas no LNLS.

Ao Abner, pela ajuda durante as medidas no LNLS, pelas discussões sobre as medidas PED, sugestões e códigos de programas enviados.

Ao Alysson e ao Pedro, pela ajuda durante as medidas realizadas no CDTN.

A todos os amigos do CDTN, os quais eu admiro muito, que me apóiam durante tanto tempo.

À minha família, pelo carinho e apoio.

Ao Adriano e família, por toda ajuda, amizade, e por me acolherem em sua casa como um membro da família.

Ao Longuinhos e ao Adriano, pelos dias regados a suco, tapioca e crepe!

Aos amigos da física, especialmente aos da turma de física de 2005, pela amizade, churrascos movidos a pizza e a cachorro quente, e por me manterem sempre animado.

Aos amigos do Laboratório de Física de Superfície, por toda ajuda e discussões.

Aos amigos da Traccio, especialmente à Lucinha e ao Renato, pela experiência que adquiri ao aprender a trabalhar de verdade.

À Beth, pelos dias que passamos juntos.

Aos amigos do EJC Santa Rita.

Aos amigos antigos, como o Esdras, Philipe e Marcus, que me acompanham a bastante tempo nessa caminhada.

À Carina e família e à Marlla, pela amizade.

Aos amigos do Kung Fu, especialmente ao Vânio e mestre Evandro, por me ensinarem que Kung Fu é muito mais que um estilo de luta.

A todos os professores do Departamento de Física.

Às agências de fomento CNPq, CAPES e FAPEMIG.

Sumário

1 Introdução **1**

2 Conceitos em Física de Superfície **4**
2.1 Introdução 4
2.2 Preparação de superfícies bem definidas 5
2.3 Estruturas de superfície 6
2.3.1 Redes bidimensionais 9
2.4 Técnicas experimentais para caracterização da superfície 11
2.4.1 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X 12
2.4.2 Espectroscopia de elétrons Auger 13

3 A Difração de Elétrons de Baixa Energia e a Difração de Fotoelétrons **16**
3.1 Difração de Elétrons de Baixa Energia 16
3.1.1 Introdução 16
3.1.2 O experimento LEED 17
3.1.3 Coleta e tratamento de dados 19
3.1.4 Formalismo teórico para a difração de elétrons de baixa energia 20
3.1.5 Método computacional para cálculo das curvas I(V) 26
3.2 Difração de fotoelétrons 29
3.2.1 Introdução 29
3.2.2 O experimento PED 30
3.2.3 Coleta e tratamento de dados 32
3.2.4 Formalismo teórico para a difração de fotoelétrons 33
3.2.5 O pacote computacional MSCD 38
3.3 Tratamento teórico para ligas aleatórias 39

4 Estudo da Superfície (001) do Cristal $Cu_{90}Au_{10}$ **41**
4.1 Medidas de difração de elétrons de baixa energia (LEED) 41
4.1.1 Detalhes Experimentais 41
4.1.2 Detalhes teóricos 42
4.1.3 Resultados e discussão 44
4.2 Medidas de difração de fotoelétrons (PED) 54
4.2.1 Detalhes Experimentais 54
4.2.2 Determinação dos padrões de difração teóricos 56

4.2.3 Resultados e discussão 58

5 Conclusões e Perspectivas **66**

Referências Bibliográficas **68**

Lista de Figuras

2.1 a) Representação do bombardeamento por íons, com a incidência de um feixe de íons sobre o cristal, removendo as impurezas e desorganizando a superfície e b) representação do recozimento que ordena a superfície do cristal. 6

2.2 Modificações estruturais normalmente presentes na superfície. a) relaxação: a distância entre planos é alterada em relação a distância de volume, b): reconstrução: a periodicidade paralela ao plano é quebrada e c) segregação: átomos de volume passam a ocupar sítios de superfície. 7

2.3 Representação do modelo de Finnis e Reine para explicação do efeito de relaxação em metais. 7

2.4 Alguns defeitos normalmente presentes em uma superfície real. 8

2.5 As redes de Bravais para o caso bidimensional. 9

2.6 Exemplos de algumas reconstruções com suas respectivas notações de Wood. Os vetores contínuos representam a estrutura de volume e os vetores pontilhados a estrutura de superfície. 10

2.7 Livre caminho médio λ dos elétrons em sólidos em função de sua energia cinética [19]. 12

2.8 a) Emissão de um fotoelétron da camada $2p_{3/2}$ excitado por fótons de energia $h\nu$, b) emissão de um elétron Auger KL_1L_2 excitado por elétrons e^-. Obs.: as notações comumente usadas para representar os níveis eletrônicos no XPS e AES são diferentes, porém são completamente equivalentes, de forma que, por exemplo, 1s e K denotam o mesmo nível. 14

2.9 a) Exemplo de um espectro XPS para o cristal de Pd(111) e de Pd(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ - Sb$ para fonte de raio X Al K_α [13] e b) exemplo de um espectro AES para um cristal de cobre. 15

3.1 a) Desenho esquemático da difração de elétrons na superfície de um cristal e b) padrão de difração LEED de um filme de FeO crescido sobre Ag(001) com 127 eV de energia do feixe incidente [38]. 18

3.2 Esquema de montagem do experimento LEED. 1) manipulador da amostra, 2) amostra, 3) detector de elétrons, 4) canhão de elétrons, 5) eletrônica controladora do canhão e 6) interface de comunicação entre computador, câmara de vídeo e canhão de elétrons. 19

3.3 *Retarding Field Analyser* (RFA), onde $G_i(i = 1 \cdots 4)$ representam as grades metálicas [19]. 20
3.4 Interpretação física do termo $f^n(\vec{k'}, \vec{k})$ da expansão de Born. Neste caso, o feixe incidente $\vec{k}$ é espalhado pelo centro espalhador $\vec{x}^n$, se propaga até o centro espalhador $\vec{x}^{n-1}$ e assim por diante até o último centro espalhador em $\vec{x'}$. 23
3.5 Representação do potencial *muffin-tin*, onde $r_m^{\rightarrow}$ representa o raio *muffin-tin*. 24
3.6 Representação do método *Renormalized Forward Scattering* (RFS), para cálculo das curvas I(V). 27
3.7 a) Representação esquemática de um experimento PED, b) exemplo de um resultado típico de um experimento PED no modo de varredura em energia e c) padrão de difração para Pd(111) emitido do nível $3d$ com energia dos fótons de 650 eV [13]. 31
3.8 Representação do analisador de elétrons usado no experimento PED. . 32
3.9 Modelo de espalhamento para expansão exata da função de Green, onde $\vec{R_0}$ representa o emissor e $\vec{R_n}$ o detector. 36

4.1 Espectroscopia de Elétrons Auger (AES) do cristal $Cu_{90}Au_{10}$ após limpeza da superfície. Em destaque é mostrado a região com ausência de contaminantes como carbono ($E_{KLL} = 267eV$) e oxigênio ($E_{KLL} = 502eV$). 42
4.2 Padrão LEED da superfície limpa do cristal de $Cu_{90}Au_{10}(001)$ nas energias de 73 eV, 128 eV e 198 eV. Obs.: os vetores indicam a periodicidade da estrutura de volume. 43
4.3 Diferenças de fase entre átomos de Ouro e Cobre calculados a partir da matriz de Cu_3Au para a) momento angular l = 0 e b) momento angular l = 6. 43
4.4 Modelos testados para cálculo das curvas I(V)'s teóricas: **Modelo 01** - 1^a cam. substitucional e 2^a cobre, **Modelo 02** - 1^a cobre e 2^a cam. substitucional, **Modelo 03** - 1^a ouro e 2^a cam. substitucional, **Modelo 04** - 1^a cam. *top* e 2^a cobre, **Modelo 05** - 1^a cam. *hollow* e 2^a cobre. . 45
4.5 a) parte real do potencial óptico e b) parte imaginária do potencial óptico. 46
4.6 Variação da temperatura de Debye para: a) ouro de superfície, b) cobre de superfície e c) cobre de volume. 46
4.7 Variação da concentração de ouro a partir da segunda camada. 47
4.8 Correlação entre as concentrações de ouro em diferentes camadas: a) 2^a e 3^a camada, b) 2^a e 4^a camada, c) 3^a e 4^a camada e d) 3^a e 5^a camada. 48
4.9 Variação de defeitos na primeira camada: a) substituição de sítios originalmente ocupados com cobre (ouro) por ouro(cobre) e b) substituição de sítios originalmente ocupados com cobre ou ouro por buracos. 49

4.10 Estrutura da superfície do cristal $Cu_{90}Au_{10}(001)$. (Os deslocamentos indicados são para o **Modelo 01 A**). 51
4.11 Curvas I(V)'s experimentais e teóricas para o **Modelo 01 A** e para o **Modelo 01 B** referente ao cristal $Cu_{90}Au_{10}(001)$. 52
4.12 Estruturas finais obtidas para o $Cu_{90}Au_{10}(001)$, resultantes das simulações utilizando o código BFS para diferentes temperaturas, junto com o respectivo perfil de segregação obtido. 53
4.13 a) Curva de XPS utlizando AlK_{α} para o cristal de $Cu_{90}Au_{10}(001)$ após a primeira etapa de limpeza e b) Curva PED com $h\nu = 700$ eV após a etapa final. 55
4.14 Espectro de fotoemissão para emissão de $\Theta = 12°$ - a) e $\Theta = 69°$ - b). Nos gráficos são mostrados os dados experimentais antes e após a remoção do *background* e também após o ajuste por curvas gaussianas. 55
4.15 Geometria utilizada nos experimentos de PED, com a indicação dos ângulos Θ e ϕ. 56
4.16 Padrões de difração de fotoelétrons para a superfície $Cu_{90}Au_{10}(001)$, obtidos com fótons de 400 eV e para os picos: a) Cobre $3p_{1/2}$ e b) Ouro $4f_{5/2}$. 57
4.17 Variação da temperatura de Debye para PED. 61
4.18 Variação do potencial interno para PED. 62
4.19 Variação dos parâmetros para o livre caminho médio inelástico m e k para PED. 63
4.20 Padrão de difração de fotoemissão experimental para emissão do Cobre $3p_{1/2}$ - a), para emissão do Ouro $4f_{5/2}$ - b), c) padrão de difração teórico para emissão do Cobre e d) para ouro. 64
4.21 Intensidade da difração em função de ϕ para alguns ângulos Θ sendo a) para emissão do cobre e b) para emissão do ouro. 65

Lista de Tabelas

4.1 fator R para os modelos testados para LEED. 44

4.2 Melhores parâmetros não-estruturais e estruturais para os **Modelos 01 A e 01 B** obtidos por LEED. (V_0 e V_{0i} - Parte real e imaginária do potencial óptico respectivamente, $\Theta_{i(s/b)}$ - Temperatura de Debye de superfície/volume para elemento i, $\delta_{i(Au-Cu)}$ - Distância entre átomos de ouro e cobre na camada i e d_{ij} - Distância entre camadas i e j). 50

4.3 fator R para os modelos testados para PED. $R_{(i)-(Cu/Au)}$ - fator R do tipo i para emissão do Cobre/Ouro. 59

4.4 Melhores parâmetros não-estruturais e estruturais para o modelos 01 obtido por PED. (V_0 - Potencial Interno, Θ_D - Temperatura de Debye, m e k dados pela equação 4.2, $\delta_{1(Au-Cu)}$ - Distância entre átomos de ouro e cobre na primeira camada e d_{12} - Distância entre primeira e segunda camada). 60

Resumo

Neste trabalho, estudamos a estrutura atômica de superfície da face $Cu_{90}Au_{10}(001)$ pelas técnicas de Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) e Difração de Fotoelétrons (PED).

Nos resultados obtidos por LEED, foram encontrados dois modelos igualmente prováveis para estrutura desse cristal, ambos formando uma reconstrução do tipo c(2×2) na superfície, com átomos de ouro ocupando sítios substitucionais na primeira camada e com a segunda camada rica em cobre. Os modelos propostos diferem quanto aos defeitos introduzidos, sendo um deles com a presença de 60 % de átomos de ouro na primeira camada e o outro com a presença de 20 % de buracos na primeira camada substituíndo átomos de cobre. Os resultados indicam ainda a formação de uma corrugação na primeira camada, com átomos de ouro posicionados pouco acima dos átomos de cobre e uma relaxação da segunda e terceira camada.

Os resultados obtidos por PED também mostram uma reconstrução c(2×2) na superfície com átomos de ouro em sítios substitucionais e uma corrugação na primeira camada, porém discordam com o LEED em relação aos defeitos, mostrando uma concentração maior de cobre na primeira camada.

Abstract

In this work, we have studied the atomic structure of $Cu_{90}Au_{10}(001)$ surface by Low Energy Electron Diffraction (LEED) and Photoelectron Diffraction (PED).

From the LEED analysis, we found two equally likely models for this surface, both forming a c(2×2) reconstruction, with gold atoms occupying substitutional sites in the first layer and with a second layer rich in copper. The proposed models differ by the types of defects introduced at first layer, one with 60 % of gold and the other with 20 % of holes at first layer replacing copper atoms. Our results also indicate a rumple in the first layer with gold atoms moving towards the vacuum and a relaxation of the second and third layer.

The results obtained from the PED study also show a c(2×2) reconstruction with gold atoms occupying substitutional sites and a rumple in the first layer, but disagree from the LEED results, showing a higher concentration of copper in the first layer.

Capítulo 1

Introdução

Superfícies e nanoestruturas são hoje materiais de grande interesse científico e também essenciais em muitas tecnologias avançadas. A possibilidade de se desenvolver materiais com propriedades físicas e químicas diferenciadas e bem controladas é de enorme interesse tanto do ponto de vista da pesquisa fundamental como para aplicações em diversas áreas, como nas engenharias, física, química, medicina, etc. No entanto, esse desenvolvimento só é possível a partir do profundo conhecimento das correlações entre as propriedades físicas dos materiais, as quais, em escala atômica, são fortemente dependentes de suas estruturas de superfície [1]. Defeitos normalmente presentes nessas superfícies, como reconstrução, relaxação, corrugação, entre outros, alteram o modo de interação de um material com o meio à sua volta.

Estudos na área de física de superfície estão fortemente relacionados com diversas áreas de pesquisa como desenvolvimento de dispositivos magnéticos, dispositivos semicondutores e spintrônicos, na proteção de materiais contra corrosão e oxidação, nos processos de catálise, nos processos de adesão de materiais em superfícies, dentre outros. Portanto, os desenvolvimentos na área de física de superfícies são de grande importância para indústrias como a de microeletrônica, magnética e química, dentre muitas outras [2].

A combinação de metais é um dos principais métodos de se preparar nanoestruturas artificiais de maneira controlada, para a preparação de materiais com diferentes funcionalidades e de dispositivos. Para se preparar materiais via heteroepitaxia de metais, é necessário se conhecer o modo de crescimento e a estabilidade de sistemas heteroepitaxiais. Na área de materiais magnéticos nanoestruturados, por exemplo, a epitaxia metal-metal é largamente utilizada para a modificação das propriedades estruturais e magnéticas de metais e ligas de elementos de transição 3d [3–11].

Em dispositivos magnéticos, a estrutura da interface entre um filme fino magnético e o substrato influencia significativamente suas propriedades magnéticas, como as anisotropias magnéticas e a eficiência dos sistemas de injeção de spin [7]. Nanoestruturas magnéticas formadas pela deposição de filmes ultrafinos e multicamadas de Fe, Co, Ni, Mn e de suas combinações, sobre substratos não magnéticos como Cu, Au, Ag, Pd,

Pt, etc., formam alguns dos sistemas epitaxiais modelos. Ligas fcc de Cu-Au representam um sistema particularmente importante para a investigação da influência do parâmetro de rede nas propriedades magnéticas de um sistema epitaxial, isto é, para a investigação de efeitos magneto-volumétricos e de anisotropias magnéticas em filmes epitaxiais ultrafinos [8–11].

Um exato entendimento da estrutura de superfícies de materiais usados como substratos para sistemas epitaxiais é de grande importância atual. A determinação da estrutura da superfície de um material pode ser a base para o entendimento de outras propriedades físicas do mesmo.

Várias técnicas foram desenvolvidas com esse objetivo como: *Low Energy Electron Diffraction* (LEED), *Photoelectron Diffraction* (PED), *Surface X-ray Diffraction* (SXRD), *Reflection High Energy Electron Diffraction* (RHEED), *Low Energy Ion Scattering* (LEIS), *Medium Energy Ion Scattering* (MEIS), *Scanning Tunneling Microscopy* (STM), *Surface Extended X-ray Absortion Fine Structure* (SEXAFS), dentre várias outras. Porém, dentre todas essas técnicas, aquelas baseadas na difração de elétrons de baixa energia, LEED e PED, são as mais utilizadas [1; 12].

Dentre os materiais utilizados pela ciência dos materiais, o cobre, por ser um material ductil, resistente à corrosão, fácil de se ligar a outros materiais formando ligas, condutor de calor e um dos melhores condutores de eletricidade, é sem dúvida um dos materiais mais estudados, sendo empregado praticamente em todas as áreas, como, física, química, medicina, engenharia elétrica, engenharia de telecomunicação, arquitetura. Para citar alguns exemplos, o cobre é utilizado em circuitos eletrônicos como condutor de corrente elétrica e como dissipador de calor; na biologia é conhecido por inibir o crescimento de bactérias; no estudo de energias renováveis é usado para construção de células fotovoltaicas [14]; na química é utilizado como catalisador [15–17]; etc. Em física de superfície, cristais de cobre são usados como matrizes para deposição de diversos materiais. Óxidos de cobre quando combinado a outros elementos, tornam-se um isolante antiferromagnético e são utilizados no estudo de supercondutividade em alta temperatura [18].

Outro material normalmente muito estudado é o ouro, também por apresentar características como ductilidade, resistência a corrosão e a oxidação e ainda por ser um material quimicamente inerte. Em física de superfície o ouro, possui grande interesse acadêmico por ser um dos únicos metais a possuir reconstruções naturais em todas as suas superfícies de baixo índice de Miller [19].

Portanto, dentro desse contexto, as ligas binárias compostas por cobre e ouro tem sido largamente estudadas. Essas ligas são normalmente sistemas modelo para o estudo de transições ordem-desordem, sendo a mais investigada a liga Cu_3Au [20; 21], que apresenta ordenamento de longo alcance até temperaturas da ordem de 663 K. Já ligas com baixa concentração de ouro são desordenadas quimicamente. $Cu_{90}Au_{10}$ apresenta ordenamento de curto alcance para temperaturas em torno de 540 K [22; 23].

Como já citado, as ligas de Cu-Au são também muito utilizadas como substratos mo-

nocristalinos em estudos envolvendo o crescimento epitaxial de materiais magnéticos, para a eventual manipulação do parâmetro de rede, pois permite se dispor de superfícies fcc com parâmetros de rede entre 3,61 Å (Cu) e 3,75 Å (Cu_3Au), por exemplo.

Entretanto, apesar da óbvia importância do conhecimento da estrutura de superfície desses monocristais, por esta afetar diretamente, por exemplo, as propriedades magnéticas de filmes epitaxiais ultrafinos crescidos sobre eles, a estrutura da superfície de um monocristal da liga $Cu_{90}Au_{10}$ não está claramente determinada até o presente momento. Na literatura, encontramos apenas por uma análise LEED semi-quantitava da sua superfície (100) [8], onde há indícios da formação de uma reconstrução do tipo c(2×2) e ainda uma expansão da distância entre o primeiro e segundo plano atômico de 0,02 Å, comparada com a distância de volume.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é a determinação da estrutura da superfície (001) de um monocristal de $Cu_{90}Au_{10}$ através das técnicas de difração de elétrons de baixa energia (LEED) e de Difração de fotoelétrons (PED).

No capítulo 2 desta dissertação são apresentados os conceitos básicos envolvidos em estudos em física de superfície, como a própria definição de superfície, nomenclatura utilizada, estruturas e defeitos normalmente encontrados. É também brevemente descrito o ambiente necessário para se estudar uma superfície, e técnicas de preparação de amostra e de caracterização da superfícies mais utilizadas.

O capítulo 3 é dedicado à descrição das técnicas utilizadas nesse trabalho para a caracterização estrutural da superfície estudada. Neste caso, são apresentadas as técnicas de difração LEED e PED. Descrevemos o método experimental e o formalismo teórico necessário para tratamento e entendimento dos dados obtidos por essas técnicas.

No capítulo 4 são apresentados os resultados de LEED e PED, e discutido todo o estudo realizado para caracterização estrutural da superfície (001) do cristal de $Cu_{90}Au_{10}$.

Finalmente, no capítulo 5, apresentamos as conclusões gerais desse estudo e indicamos as perspectivas para futuros trabalhos a fim de resolver problemas ainda em aberto com relação à estrutura estudada e também de trabalhos utilizando o cristal de $Cu_{90}Au_{10}$ como matriz para a deposição de filmes magnéticos epitaxiais ultrafinos.

Capítulo 2

Conceitos em Física de Superfície

2.1 Introdução

A importância científica e tecnológica do estudo da superfície dos materiais nos dias de hoje é inquestionável. Isso junto ao fato de os sistemas estudados possuírem alto grau de complexidade, fez com que se criassem teorias e diversas técnicas experimentais específicas para o desenvolvimento da área de pesquisa em física conhecida como Física de Superfície. Experimentalmente, ambientes altamente controlados e com baixa quantidade de impurezas, como os ambientes em ultra-alto vácuo, precisaram ser criados. Técnicas experimentais de microscopia, espectroscopia, de difração, de deposição de filmes, dentre outras, com resolução atômica também precisaram ser desenvolvidas, juntamente com suas respectivas teorias, para o correto entendimento de todas as propriedades investigadas. Portanto, diversos novos conceitos precisam ser introduzidos, sendo que, parte deles serão descritos no restante desse capítulo.

Antes que sejam apresentadas as propriedades e características físicas específicas de uma superfície, é necessário primeiro definir o que é a superfície de um sólido. A superfície pode ser definida de várias maneiras, dependendo da escala na qual será estudada, bem como de quais propriedades serão investigas. No entanto, nesse trabalho, estaremos interessados no estudo da superfície de um sólido em escala atômica. Neste caso, a superfície é geralmente definida como a região composta por uma pequena quantidade de camadas atômicas que delimita o sólido e que estará em contato direto com o ambiente a sua volta, no caso, a atmosfera ou idealmente o vácuo.

Partindo dessa definição, normalmente classifica-se a superfície com relação a seu ordenamento atômico. A superfície será dita amorfa quando sua estrutura for completamente desordenada, monocristalina quando possuir um único ordenamento bem definido e policristalina quando formada por vários monocristais. Portando, a mais ordenada delas é a monocristalina e será a superfície estudada nesse trabalho, dado o seu alto grau de periodicidade.

2.2 Preparação de superfícies bem definidas

Dada a definição de superfície, percebe-se que suas propriedades estarão fortemente relacionadas ao ambiente no qual ela está imersa. Sendo assim, a preparação e o estudo de uma superfície bem definida requerem um ambiente livre de contaminantes, que pode ser obtido ao se utilizar ambientes com pressão menor do que $10^{-9}mbar$ ($= 0,75 \times 10^{-9}Torr$), conhecido como ultra-alto vácuo (UHV). A taxa de contaminação (Z) de uma superfície por unidade de área é função da pressão e dada por [2]:

$$Z = \frac{p}{\sqrt{2\pi RMT}} \approx \frac{p}{\sqrt{MT}} 2,63 \times 10^{22} \left[\frac{1}{cm^2 \cdot s}\right] \quad , \tag{2.1}$$

com k a constante de Boltzmann, M a massa atômica do contaminante e T a temperatura do ambiente. Logo, considerando uma impureza de nitrogênio em um ambiente de alto vácuo, cuja pressão é da ordem de $10^{-6}mbar$, com temperatura de 300 K, a superfície seria recoberta com uma camada de nitrogênio após um segundo, o que inviabiliza a realização de qualquer experimento. No entanto, se for utilizada uma pressão de $10^{-10}mbar$ esse tempo aumenta para 10000 segundos (quase 3 horas), tornando possível a realização de uma medida antes que a superfície seja contaminada.

Com o ambiente adequado para o estudo de uma determinada superfície, essa precisa passar ainda por um processo de limpeza após ser imersa em UHV. Isso porque, a não ser que a superfície tenha sido criada dentro da câmara de UHV (por um processo de clivagem, por exemplo), ela carrega vários contaminantes. Para isso, normalmente é utilizado o método de limpeza por ciclos de bombardeamento por íons (*sputtering*) e recozimento (*annealing*), que remove impurezas das primeiras camadas atômicas da superfície e a ordena.

O bombardeamento por íons pode ser entendido pela figura 2.1 a). Nesse processo, preenche-se um canhão de íons (ou a câmara) com um gás nobre, normalmente, argônio. Esse gás é ionizado e acelerado contra a superfície arrancando os átomos de suas primeiras camadas, sendo que a quantidade de átomos removidos pode ser controlada pela duração (entre 30 minutos a 2 hora) na qual a superfície fica exposta ao feixe e também pela voltagem que acelera os íons (de 0,5 a 5 kV). Contudo, esse procedimento desordena a superfície, o que torna necessário a realização de um segundo procedimento, o recozimento (figura 2.1 b)). Nesse passo, a amostra é aquecida e mantida em certa temperatura a fim de que os átomos presentes na superfície ganhem mobilidade para se movimentarem e se organizem novamente. Porém, nesse passo, pode ocorrer a segregação de impurezas presentes no volume do cristal, contaminando a superfície. Logo, o ciclo de bombardeamento por íons e recozimento deve ser repetido várias vezes e verificado após cada passo, por técnicas experimentais capazes de analisar a composição química, como a Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS) ou Espectroscopia de Elétrons Auger (AES) e a qualidade cristalográfica, como a Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED).

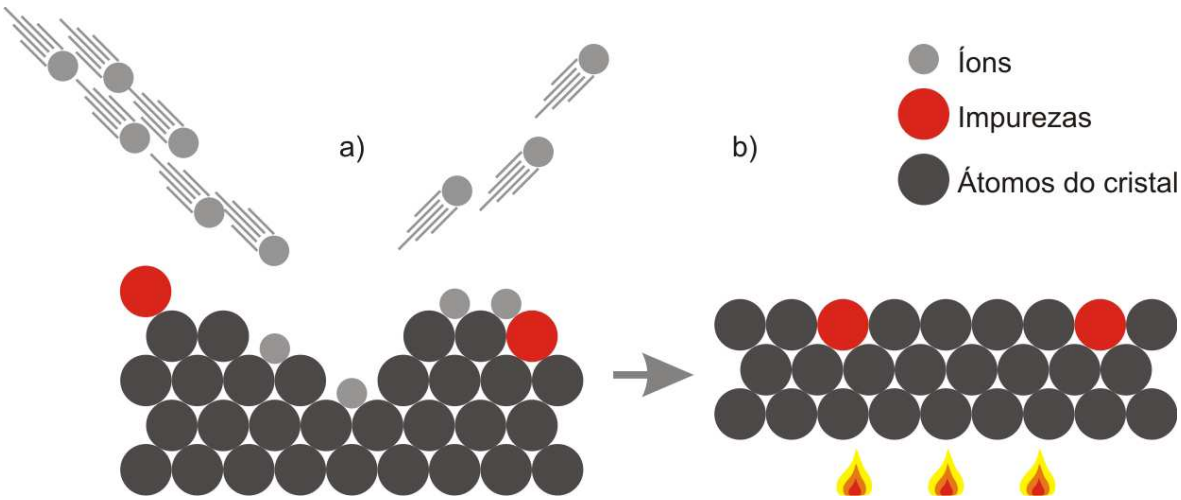

Figura 2.1: a) Representação do bombardeamento por íons, com a incidência de um feixe de íons sobre o cristal, removendo as impurezas e desorganizando a superfície e b) representação do recozimento que ordena a superfície do cristal.

2.3 Estruturas de superfície

O aparecimento de propriedades físicas e químicas inerentes à superfície podem ser entendidos do ponto de vista da termodinâmica. Seja (γ) a energia de superfície, que contribui para variação da energia livre de Helmoltz da seguinte forma [26]:

$$dF^s = -S^s dT - pdV^s + \gamma dA^s + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad , \tag{2.2}$$

onde S é a entropia, p a pressão, V o volume, A a área, μ o potencial químico, n o número de átomos, sendo todos os parâmetros referentes à superfície, indicados pelo índice s. Se for considerado, para simplificação, uma estrutura cristalina com sua superfície em contato com o vácuo, haverá um gasto de energia (que será a energia de superfície) para criação de um novo pedaço da superfície mantendo os outros parâmetros constantes. Isso ocorre porque, para se expor um átomo ao vácuo, ligações entre seus vizinhos devem ser quebradas. A formação de defeitos bem como a orientação da superfície, ou a face a ser exposta ao vácuo também contribuem para energia de superfície, sendo a última devido ao fato de que a quantidade de ligações a serem quebradas depende da face envolvida. Logo $\gamma = \gamma(\vec{n})$, onde $\vec{n} = (hkl)$ é o vetor normal a superfície e (hkl) os índices de Miller. Sendo assim, a forma da superfície para uma dada temperatura, o volume e o número de átomos será aquela que minimiza a energia livre, que nesse caso implica na condição:

$$\int_A \gamma(\vec{n}) dA = \text{mínimo} \quad . \tag{2.3}$$

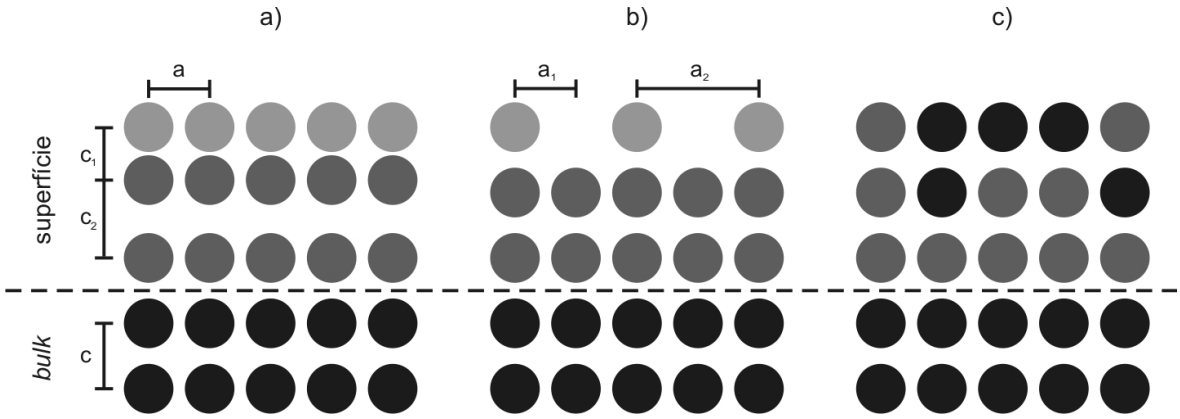

Figura 2.2: Modificações estruturais normalmente presentes na superfície. a) relaxação: a distância entre planos é alterada em relação a distância de volume, b): reconstrução: a periodicidade paralela ao plano é quebrada e c) segregação: átomos de volume passam a ocupar sítios de superfície.

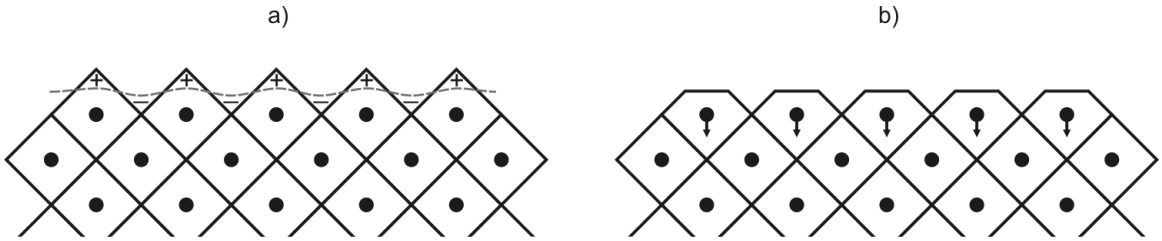

Figura 2.3: Representação do modelo de Finnis e Reine para explicação do efeito de relaxação em metais.

Para minimizar essa energia, vários processos podem ocorrer, como a exposição de planos de baixo índice de Miller, formação de defeitos, dentre outros [13]. Todos esses efeitos afetam fortemente a estrutura e as propriedades das primeiras camadas atômicas do cristal, fazendo com que a superfície não seja um mero truncamento da estrutura de volume. Algumas das modificações mais comuns presentes na estrutura da superfície são mostradas na figura 2.2 que são a relaxação, a reconstrução e a segregação.

O efeito de relaxação está relacionado com um deslocamento vertical sofrido pelas primeiras camadas atômicas quebrando a periodicidade perpendicular ao plano, como mostrado na figura 2.2 a), no qual é explicado qualitativamente a partir de um modelo desenvolvido por *Finnis* e *Heine* [27].

Nesse modelo, no caso de metais, os elétrons livres são delocalizados entre os íons, formando um objeto eletronicamente neutro, que pode ser formalmente descrito pelo conjunto de células unitárias de Wigner-Seitz [80] circundando cada caroço iônico, como mostrado na figura 2.3. Nessa situação original (figura 2.3 a)), a distribuição de cargas de superfície não é energeticamente favorável, de forma que os elétrons tendem a se redistribuir suavemente pela superfície, deformando a célula de Wigner-Seitz, a fim de

que se mantenha neutra. Logo, devido a redistribuição de carga, a força eletrostática sentida pelo íon da superfície será diferente, forçando-o a se deslocar, normalmente contraindo a distância entre as primeiras camadas.

Na reconstrução (figura 2.2 b)), a quebra da periodicidade ocorre paralelamente ao plano, ao contrário da relaxação, e normalmente é mais comum de ser encontrada em semicondutores, estando relacionada com o fato de as ligações covalentes serem fortemente direcionais. Nesse caso, no processo de formação da superfície haverá o aparecimento de várias ligações pendentes e de estados semi-ocupados, o que não é favorável. Para minimizar esse número de ligações a superfície se rearranja então de uma forma adequada.

Finalmente, a segregação (figura 2.2 c)) poderá ocorrer em cristais cujo o volume possui mais de um elemento, sendo que esse efeito é caracterizado pelo aparecimento de elementos na superfície que originalmente estavam na estrutura de volume. Nesse efeito, a periodicidade pode ser quebrada tanto paralelamente quanto perpendicularmente ao plano. A teoria para explicação do processo de segregação é um pouco mais complexa do que para os outros fenômenos [28; 29], mas basicamente, para diminuição da energia de superfície, o enriquecimento da superfície será feito por átomos que contribuam para essa redução na energia através de três fatores principais: *i*) os átomos que tendem a ocupar a superfície serão aqueles que se ligam mais fracamente, reduzindo a energia necessária para quebra de ligações, *ii*) por átomos que ocupem uma área maior na superfície, pois será necessário uma quantidade menor de átomos para populá-la e *iii*) por átomos que possuam maior raio atômico, devido a energia de tensão elástica.

Vários outros defeitos, além dos três citados, podem ainda aparecer numa superfície real, alguns deles mostrados na figura 2.4, como o aparecimento de falhas de empilhamento, degraus, vacâncias e impurezas adsorvidas, tornando a superfície muito mais rica em informação, porém ainda mais difícil de ser estudada.

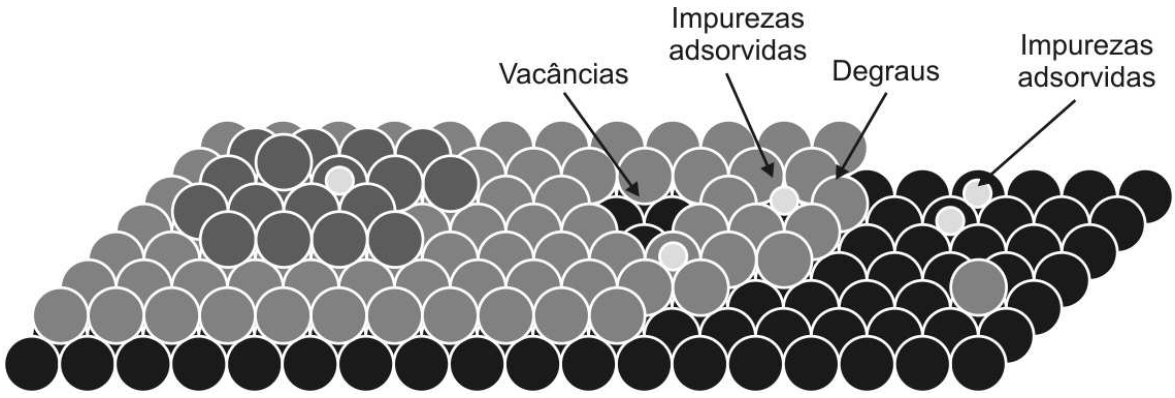

Figura 2.4: Alguns defeitos normalmente presentes em uma superfície real.

2.3.1 Redes bidimensionais

Mesmo com a grande complexidade da estrutura de superfície mostrada anteriormente, com seus vários defeitos, é útil descrever uma superfície perfeitamente periódica em duas dimensões, que pode ser empregada no estudo de superfícies muito bem preparadas e ordenadas, com baixa quantidade de defeitos. Porém, primeiramente deve-se notar que, devido aos defeitos presentes na superfície, esta será em princípio uma entidade tridimensional, com todas suas camadas inequivalentes entre si. Portanto, apesar de ser uma região 3D, todas as propriedades de simetria podem operar somente no plano paralelo à superfície, logo, a cristalografia de superfície é bidimensional e a superfície será descrita por uma das redes de Bravais 2D juntamente com uma base. Com a limitação de uma periodicidade 2D, haverá somente 5 redes de Bravais possíveis, indicadas na figura 2.5, devido ao máximo de 10 operações de simetria distintas:

1, 2, $1m$, $2mm$, 3, $3mm$, 4, $4mm$, 6, $6mm$,

onde o número $i = 1 \cdots 6$ representa rotações por $2\pi/i$, m refere-se a uma reflexão em relação a um plano normal a superfície, e o segundo m indica que as duas operações precedentes (rotação e reflexão) geram uma nova reflexão.

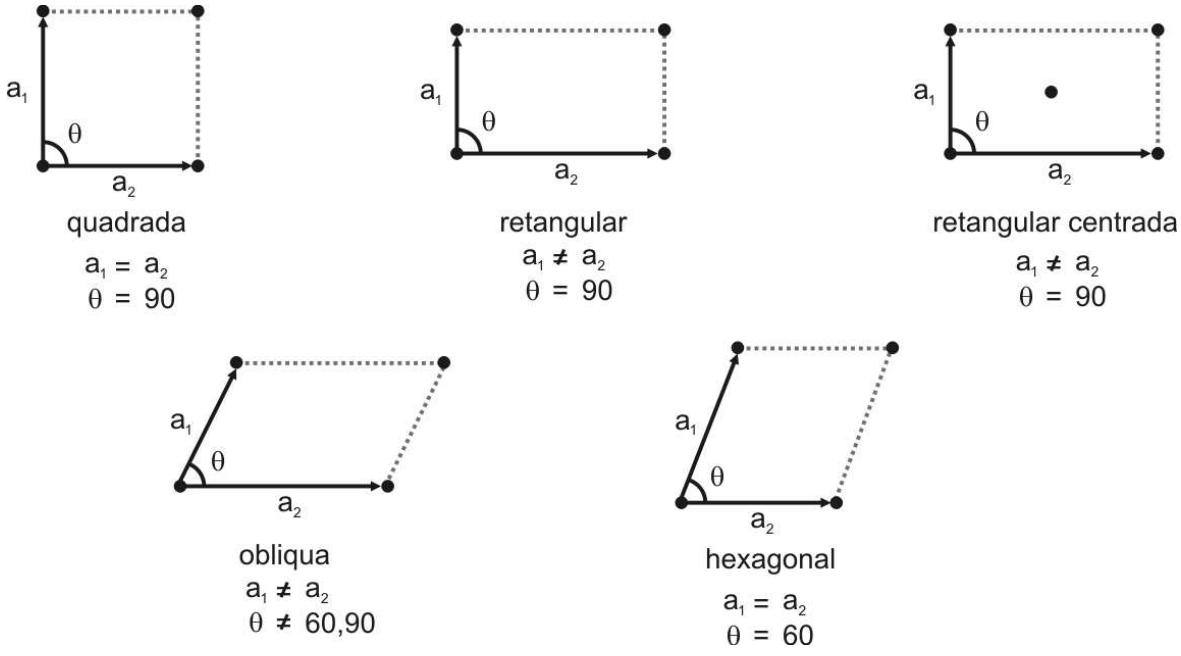

Figura 2.5: As redes de Bravais para o caso bidimensional.

Devido a formação de reconstruções, ou de estruturas bem ordenadas na primeira camada da superfície, é conveniente descrever a estrutura dessa camada em relação a estrutura de volume. Seja $\vec{r_m}$ o vetor 2D que descreva a periodicidade paralela a superfície de um plano de volume dado por:

$$\vec{r_m} = m\vec{a_1^b} + n\vec{a_2^b} \quad , \tag{2.4}$$

onde m,n são números inteiros e $\vec{a_i^b}$ são os vetores de célula unitária. Neste caso, a primeira camada pode ser descrita por:

$$\vec{b_1} = m_{11}\vec{a_1^b} + m_{12}\vec{a_2^b} \quad ,$$

$$\vec{b_2} = m_{21}\vec{a_1^b} + m_{22}\vec{a_2^b} \quad . \tag{2.5}$$

A partir disso, define-se a notação de Wood para as reconstruções [30], dada por:

$$X\,\{hkl\}\,N\left(\frac{|\vec{b_1}|}{|\vec{a_1^b}|} \times \frac{|\vec{b_2}|}{|\vec{a_2^b}|}\right) R^{\circ} \quad , \tag{2.6}$$

sendo X o elemento, hkl o plano dado pela notação de Miller, $N = p$ ou c para células primitivas ou centradas e R° o ângulo de rotação dos vetores $\vec{b_i}$ em relação aos vetores $\vec{a_i^b}$. Alguns tipos de reconstrução com sua respectiva notação são apresentados na figura 2.6.

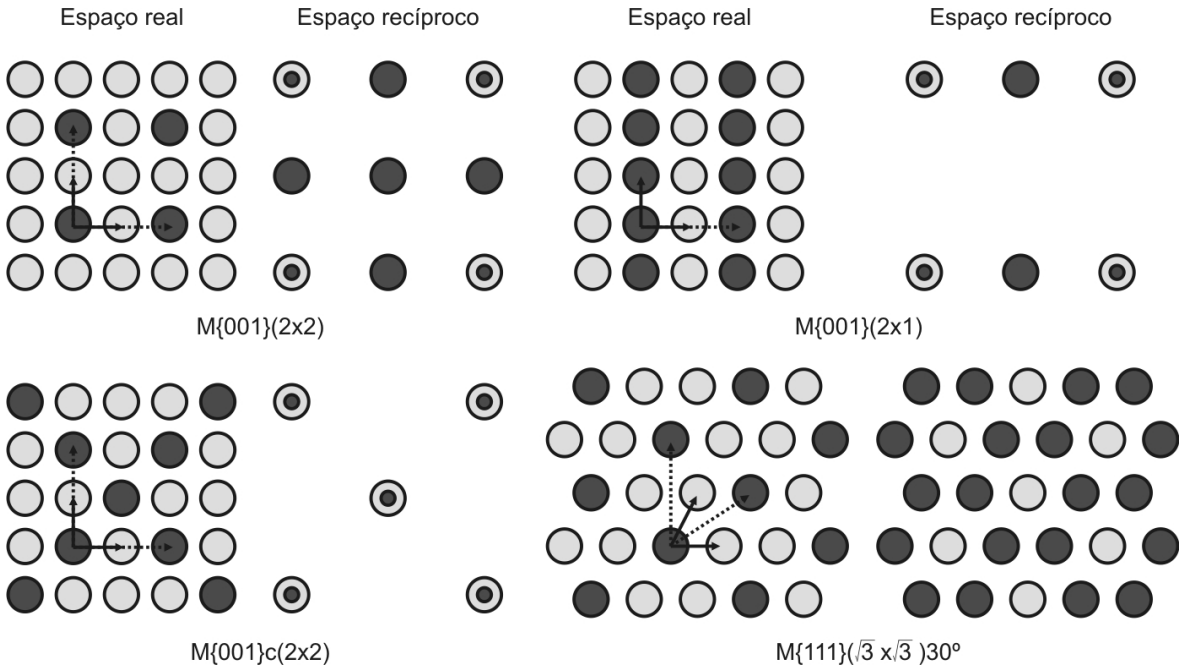

Figura 2.6: Exemplos de algumas reconstruções com suas respectivas notações de Wood. Os vetores contínuos representam a estrutura de volume e os vetores pontilhados a estrutura de superfície.

Finalmente, define-se ainda os vetores 2D da rede recíproca de superfície, da mesma forma que é feita no caso 3D, ou seja:

$$\vec{a_1}^* = 2\pi \frac{\vec{a_2} \times \hat{n}}{|\vec{a_1} \times \vec{a_2}|}, \quad \vec{a_2}^* = 2\pi \frac{\hat{n} \times \vec{a_1}}{|\vec{a_1} \times \vec{a_2}|} \quad , \tag{2.7}$$

com

$$\vec{a_i}^* \cdot \vec{a_j} = 2\pi\delta_{ij}, \quad e \quad |\vec{a_i}^*| = \frac{2\pi}{|\vec{a_i}| sen(a_i, a_j)} \quad . \tag{2.8}$$

onde $\hat{n}$ é o versor unitário normal a superfície, $\vec{a_i}$ o vetor da rede real de superfície e $sen(a_i, a_j)$ é o seno do ângulo formado por $\vec{a_i}$ e $\vec{a_j}$.

Dessa definição, pode-se mostrar que um padrão de difração obtido por técnicas experimentais, como o LEED que será explicado no próximo capítulo, será uma imagem do espaço recíproco da superfície. Isso porque, as condições para que ocorram uma interferência construtiva entre um feixe de onda incidente ($\vec{k_i}$) numa superfície, com o feixe de onda após ser espalhado ($\vec{k_f}$), são dadas pelas condições de Laue [26; 31]:

$$\left(\vec{k_i} - \vec{k_f}\right) \cdot \vec{a_1} = 2\pi h, \quad e \quad \left(\vec{k_i} - \vec{k_f}\right) \cdot \vec{a_2} = 2\pi k \quad , \tag{2.9}$$

onde h e k são números inteiros. Estas condições serão sempre satisfeitas quando:

$$\vec{k_i} - \vec{k_f} \equiv \Delta\vec{k} = h\vec{a_1}^* + k\vec{a_2}^* \quad , \tag{2.10}$$

ou

$$\Delta\vec{k}_{||} = h\vec{a_1}^* + k\vec{a_2}^* \quad , \tag{2.11}$$

sendo $\vec{k}_{||}$ a componente do vetor de onda paralelo a superfície. Esta condição por sua vez não é necessária para a componente perpendicular, devido ao momento não ser conservado nessa direção.

2.4 Técnicas experimentais para caracterização da superfície

As técnicas utilizadas em física de superfície devem possuir resolução atômica e ainda ser sensível somente às primeiras camadas atômicas do material, dado que as informações de volume não são desejadas. Neste caso, as técnicas que utilizam elétrons de baixa energia cinética (< 1000 eV) como sonda são as mais utilizadas, devido à pequena distância que os elétrons percorrem em um sólido antes de sofrerem uma colisão inelástica nesta faixa de energia. Essa distância está relacionada com o livre caminho médio inelástico (λ), que possui um comportamento "universal", como pode ser observado na figura 2.7. Portanto, elétrons com até 1 keV de energia cinética percorrem da ordem de 20 Å sendo sensíveis a superfície.

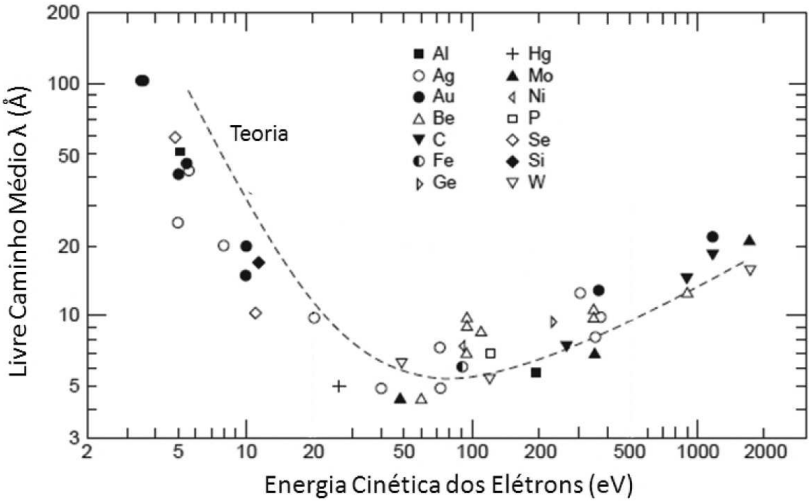

Figura 2.7: Livre caminho médio λ dos elétrons em sólidos em função de sua energia cinética [19].

Dentre as diversas técnicas próprias ao estudo de superfícies, foram utilizadas nesse trabalho as técnicas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia de elétrons Auger (AES) para análise da composição química, com o objetivo de verificar a obtenção de uma superfície limpa e a difração de fotoelétrons (PED) e difração de elétrons de baixa energia (LEED) para determinação estrutural. No restante desse capítulo serão discutidos as técnicas de espectroscopia XPS e AES, enquanto o PED e o LEED serão discutidos no próximo capítulo

2.4.1 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Como o próprio nome da técnica indica, essa espectroscopia baseia-se na análise de elétrons emitidos de um determinado nível eletrônico (os fotoelétrons) devido a uma excitação dos átomos pela incidência de raios X sobre a amostra. O processo de fotoemissão é dado portanto pela probabilidade de transição de um elétron no estado inicial (o nível eletrônico) para o estado final (fora da superfície) e pode ser calculado a partir da regra de ouro de Fermi, que será explicado em maiores detalhes no capítulo 3. Aqui a discussão será feita somente em termos de conservação da energia, cuja representação esquemática é mostrada na figura 2.8 a). Nesse caso, a energia cinética do fotoelétron é representada por:

$$E_K(nlj) = h\nu - E_B(nlj) - \phi \ , \tag{2.12}$$

onde $h\nu$ é a energia do feixe de raio-X, E_B a energia de ligação necessária para arrancar um elétron de certo nível com número quântico principal n, momento angular orbital l,

momento angular total j e ϕ a função trabalho do material, relacionada com a energia perdida pelo elétron ao escapar da superfície.

A energia de ligação referente a cada nível eletrônico para todos os elementos são únicas e conhecidas [32]. Sendo assim, se a energia do feixe incidente for bem determinada, ao se medir a energia cinética do elétron emitido, obtém-se o espectro característico do material que mostrará todos os elementos contidos na superfície e em quais estados químicos se encontram. Neste caso a função trabalho é estimada ao se medir o deslocamento na energia dos picos com base nos valores conhecidos, tendo sempre em mente que o deslocamento dos picos também pode ser causado devido à formação de uma ligação química entre elementos diferentes.

Outras informações podem ser obtidas pelo XPS, como por exemplo, a concentração relativa de cada elemento presente na superfície, que é obtida a partir de uma análise detalhada da intensidade dos picos. Um espectro típico obtido por esta técnica é mostrado na figura 2.9 a).

Nesse experimento, normalmente a geração do feixe de raios X é feita a partir de uma fonte convencional, no qual o raio X é obtido a partir da colisão de elétrons, produzidos por emissão termoiônica, em um alvo usualmente de alumínio ou magnésio. Essa colisão arranca elétrons de níveis internos dos átomos presentes no alvo, causando uma transição de elétrons de níveis superiores provocando a emissão de radiação. Portanto a energia do feixe dependerá do alvo utilizado, sendo $h\nu = 1486{,}6$ eV para emissão de Al K_α e $h\nu = 1253{,}6$ eV para emissão de Mg K_α, com as respectivas larguras de linha de 830 meV e 680 meV.

2.4.2 Espectroscopia de elétrons Auger

A espectroscopia por elétrons Auger também é uma espectroscopia de elétrons de níveis de caroço e sensível à superfície, como o XPS. No entanto, o processo físico envolvido é diferente. Nessa técnica, um processo Auger é gerado a partir da ionização de um elétron de determinado nível e então os elétrons Auger são detectados por um analisador de elétrons. A ionização do elétron pode ser estimulada tanto pela incidência de raios X quanto pela incidência de um feixe de elétrons. Porém, na técnica experimental AES, a ionização normalmente é induzida pela incidência do feixe de elétrons, chamados de elétrons primários. Tipicamente, esse feixe possui energia entre 2000 eV a 5000 eV, que apesar da energia ser relativamente alta, a técnica permanece sensível à superfície porque os elétrons ionizados escapam do material para o vácuo com energias cinéticas da ordem de 1000 eV.

O princípio básico envolvido no processo Auger é mostrado na figura 2.8 b). Um feixe de elétrons primários gera um buraco em certo nível eletrônico de caroço (de camada K ou L) devido a um processo de ionização. A estrutura eletrônica desse átomo ionizado se rearranja com o preenchimento desse buraco por um elétron que ocupava originalmente uma camada de maior energia. Devido à perda de energia do elétron,

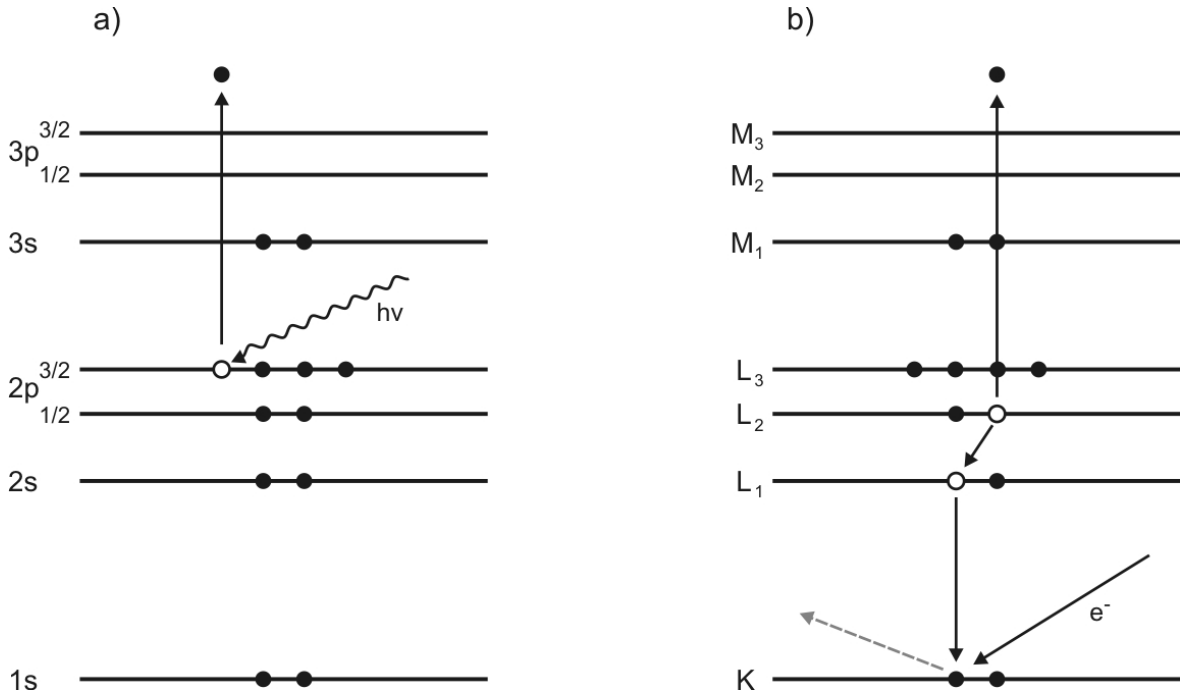

Figura 2.8: a) Emissão de um fotoelétron da camada $2p_{3/2}$ excitado por fótons de energia $h\nu$, b) emissão de um elétron Auger KL_1L_2 excitado por elétrons e^-. Obs.: as notações comumente usadas para representar os níveis eletrônicos no XPS e AES são diferentes, porém são completamente equivalentes, de forma que, por exemplo, 1s e K denotam o mesmo nível.

essa transição deve ser acompanhada ou pela emissão de um raio-X característico, ou por um processo de de-excitação, dado pela transição Auger. Nesta transição, outro elétron do mesmo nível ou de um nível eletrônico superior, absorve esse excesso de energia e é emitido com uma energia característica chamada de energia Auger. Assim, o estado final do processo Auger resulta em um átomo duplamente ionizado.

Como a energia de ligação entre cada nível é conhecida e o elétron Auger emitido sai com uma energia cinética bem definida, que pode ser medida por um analisador de elétrons, o átomo ionizado presente na superfície pode ser então determinado.

O elétron Auger emitido pode sair de diferentes níveis eletrônicos, dependendo da transição envolvida, e a notação usada para descrever tal processo refletirá exatamente essas transições. Por exemplo, em um processo KL_1L_2, o feixe primário gera um buraco na camada K provocando a transição de um elétron da camada L_1 para esse buraco e induzindo finalmente, a emissão de um elétron Auger da camada L_2. Um espectro típico obtido por esta técnica é mostrado na figura 2.9 b).

A energia do elétron Auger pode ser calculada, para o exemplo de um processo KL_1L_2, da seguinte forma [26]:

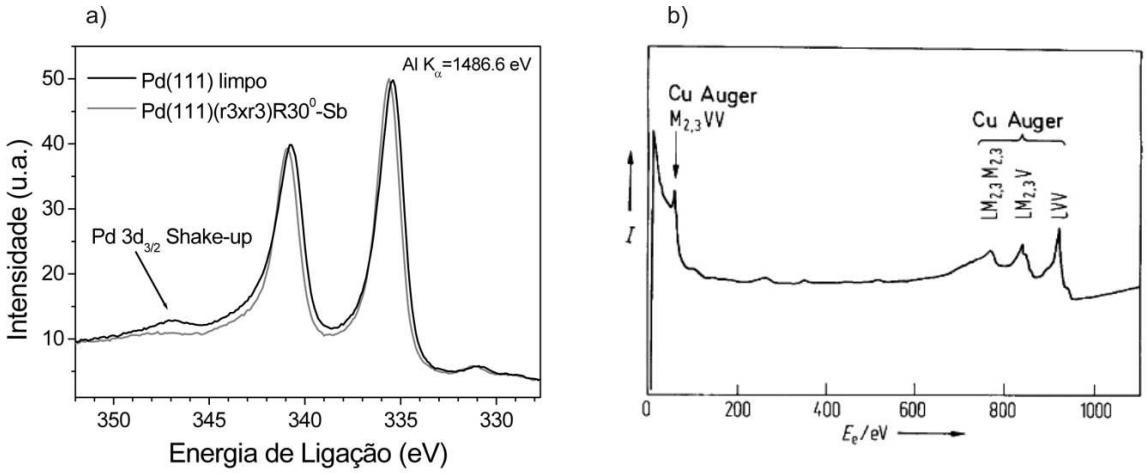

Figura 2.9: a) Exemplo de um espectro XPS para o cristal de Pd(111) e de Pd(111)$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30° - Sb$ para fonte de raio X Al K_α [13] e b) exemplo de um espectro AES para um cristal de cobre.

$$E^Z_{K,L_1,L_2} = E^Z_K - E^Z_{L_1} - E^Z_{L_2} - \Delta E(L_1, L_2) \quad , \tag{2.13}$$

onde Z é o número atômico do elemento envolvido, E^Z_i a energia de ligação da camada i e $\Delta E(L_1, L_2)$ um termo de correção. Essa correção é introduzida por se levar em conta o rearranjamento dos elétrons devido a formação do estado duplamente ionizado. Ela está relacionado com o aumento da energia de ligação do elétron em um nível, por exemplo, L_2 quando um elétron de L_1 é removido.

Finalmente, como os feixes de elétrons são mais facilmente colimados, o AES possui resolução lateral muito maior do que o XPS, com feixes de aproximadamente 2000 Å.

Capítulo 3

A Difração de Elétrons de Baixa Energia e a Difração de Fotoelétrons

3.1 Difração de Elétrons de Baixa Energia

3.1.1 Introdução

A difração de elétrons de baixa energia (LEED) é uma das técnicas mais antigas dentro da cristalografia de superfície e até hoje uma das mais utilizadas. Seu nascimento está ligado ao desenvolvimento da física atômica e da teoria quântica, e tem como ponto de partida um experimento realizado por *Davisson* e *Germer* em 1927, onde demonstraram o comportamento ondulatório dos elétrons ao observarem a difração de um feixe de elétrons após sua incidência em um cristal de níquel [34]. No entanto, o progresso da técnica LEED foi lento. Uma vez que nessa época a utilização de feixes de elétrons de baixa energia ainda não era vantajosa, por diversos motivos, como a ausência de uma tecnologia de vácuo adequada, de tecnologias que acelerassem o processo de coleta de dados e da incompreensão do processo de difração em baixa energia. Portanto, nesse período, a comunidade científica voltou sua atenção para trabalhos com feixes de elétrons de alta energia (com energia maior que 1000 eV), pois estes eram mais fáceis de serem gerados e controlados.

Para o crescimento de trabalhos experimentais utilizando-se o LEED era necessário o avanço das técnicas para ultra-Alto Vácuo (UHV), que ocorreu somente por volta da década de 1960 [35]. Mesmo com o desenvolvimento das técnicas de UHV, a maioria dos resultados obtidos com LEED ainda eram qualitativos, devido à ausência de modelos teóricos razoáveis que a descrevessem. Por volta de 1970, alguns modelos foram apresentados, com o desenvolvimento do formalismo de espalhamento múltiplo, do formalismo utilizando funções de Green para matriz-t [36], dentre outros. Junto a isso, desenvolveram-se ainda teorias a fim de se reduzir o esforço computacional necessário

para determinação estrutural dos sistemas estudados [37]. Desde então, o LEED se tornou uma das mais poderosas técnicas para caracterização estrutural da superfície de cristais, bem como de outros sistemas com superfícies altamente organizadas.

As informações qualitativas sobre a estrutura cristalina podem ser obtidas pelo LEED, em uma primeira análise, pela observação do padrão de difração, onde se obtém informações sobre a simetria e qualidade cristalográfica da superfície. Por uma análise quantitativa, onde se pode obter uma descrição completa da superfície com a determinação da distância entre os átomos, é necessária a coleta das curvas I(V)'s ou curvas da intensidade do feixe de elétrons espalhados em função da energia do feixe incidente. A determinação estrutural é feita ao se gerar uma curva I(V) teórica a partir de uma estrutura possível e compará-la com a curva experimental. Essa comparação que é feita através de uma quantidade chamada fator R, definida de forma que, se o fator R for zero, a estrutura proposta será idêntica a experimental. Então a estrutura inicialmente proposta é refinada até que se obtenha o menor fator R e uma estrutura fisicamente aceitável.

3.1.2 O experimento LEED

Como todo estudo em física de superfície, a medida LEED deve ser realizada dentro de um ambiente de ultra-alto vácuo (UHV), sendo que, o experimento deve ser precedido por um método adequado de preparação da superfície da amostra a ser analisada. Em geral, o cristal deve ser cortado na direção cristalográfica desejada, submetido a um processo de polimento e só então inserido na câmara de UHV. Mesmo após o polimento, a superfície ainda não estará pronta para se fazer as medidas. Isso porque ela pode conter defeitos em escala atômica e impurezas adsorvidas como carbono, moléculas de água, oxigênio, dentre outras, que influenciam fortemente o processo de difração dos elétrons. Com isso, a superfície deve ser submetida a vários ciclos de bombardeamento por íons e recozimento (vide seção 2.2), até que se obtenha uma superfície limpa e bem ordenada, que pode ser verificada ao se obter um padrão de difração LEED nítido, bem definido e com baixo *background*.

No experimento LEED, incide-se um feixe de elétrons monocromático de baixa energia ($< 1000\ eV$) sobre a superfície da amostra a ser estudada e que será espalhado pela superfície. Os feixes difratados são então coletados e formam um padrão de difração, como mostrado na figura 3.1, que carrega informações sobre a estrutura cristalina da superfície. Informações que podem ser extraídas em parte por uma observação da simetria do padrão, ou completamente, pela análise das intensidades de cada feixe difratado em função da energia. Devido ao fato dos elétrons espalhados partirem de uma fonte externa de grande intensidade, e devido também ao livre caminho médio percorrido pelos elétrons nessa faixa de energia (da ordem de 10 Å), a técnica LEED mapeia a estrutura em longo alcance, com comprimento de coerência tipicamente da ordem de 100 Å [26].

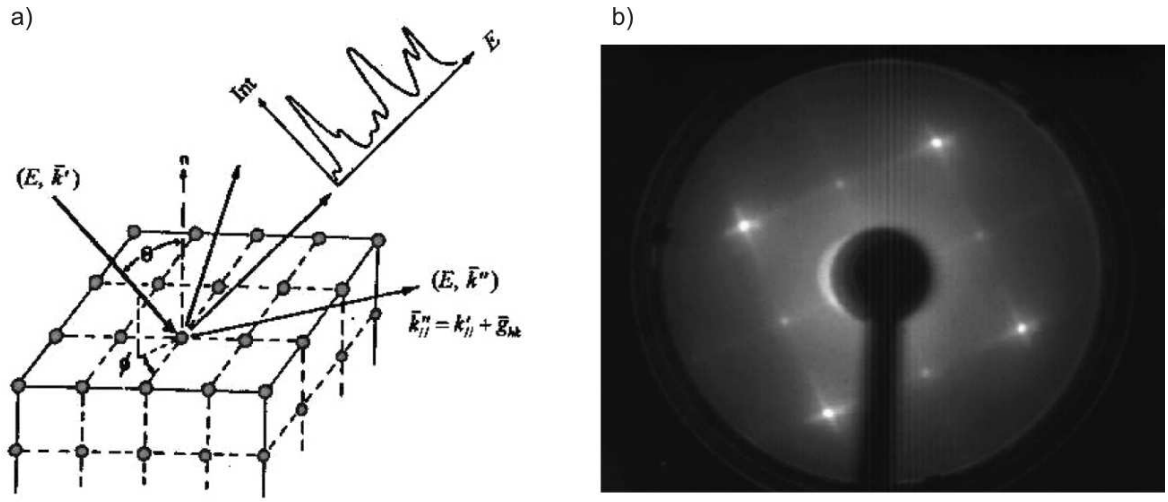

Figura 3.1: a) Desenho esquemático da difração de elétrons na superfície de um cristal e b) padrão de difração LEED de um filme de FeO crescido sobre Ag(001) com 127 eV de energia do feixe incidente [38].

O aparato experimental necessário para se realizar as medidas LEED é composto por um sistema de manipulação de amostra, um canhão e detector de elétrons e um sistema de aquisição de dados, representados de forma esquemática na figura 3.2.

O canhão de elétrons gera um feixe monocromático de elétrons, com alcance tipicamente de até 1000 eV, por um processo de emissão termoiônica, no qual um filamento, geralmente de tungstênio, é aquecido até temperaturas da ordem de 2500 K, temperatura que é responsável pela resolução do feixe em energia, que neste caso, gera um desvio de $\pm$ 0,3 eV. Antes de atingir a amostra, os elétrons produzidos precisam ainda ser acelerados e focalizados.

A detecção dos elétrons é normalmente feita por um aparato conhecido como *Retarding Field Analyser* (RFA), que é representado na figura 3.3. Esse sistema é composto por uma tela fluorescente e quatro grades metálicas, todas hemisféricas e concêntricas, sendo a tela posta de frente para a amostra e as grades ficando entre elas. As funções das quatro grades são basicamente de remover efeitos devido a influências externas sobre o feixe espalhado, como um campo elétrico, e de evitar que elétrons espalhados inelasticamente cheguem até a tela fluorescente. O campo elétrico indesejado é eliminado ao se aterrar a primeira e a última grade (e também a amostra) e os efeitos inelásticos são eliminados ao se aplicar um potencial negativo nas duas grades internas, conhecidas como grades supressoras. Finalmente, deve ser aplicado um potencial positivo na tela fluorescente, da ordem de 5 kV, para tornar o feixe de elétrons espalhado visível.

Para se obter o padrão LEED, o posicionamento da amostra em relação ao feixe de elétrons é de vital importância. Sendo assim, normalmente o sistema de manipulação

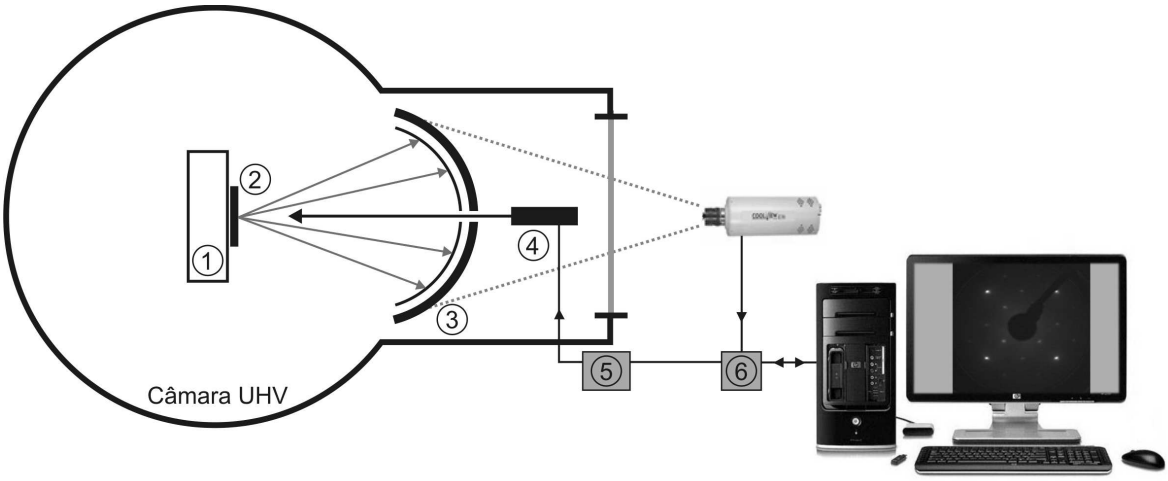

Figura 3.2: Esquema de montagem do experimento LEED. 1) manipulador da amostra, 2) amostra, 3) detector de elétrons, 4) canhão de elétrons, 5) eletrônica controladora do canhão e 6) interface de comunicação entre computador, câmara de vídeo e canhão de elétrons.

de amostra possui goniômetros, de forma a permitir a rotação da amostra em torno dos ângulos polar e azimutal, e um movimento de translação. Com a amostra posicionada, em geral, com a superfície orientada normal ao feixe de elétrons, o padrão de difração pode ser observado e melhorado com um ajuste fino em todos os parâmetros envolvidos, como a tensão nas grades, foco do feixe, corrente do filamento, dentre outros.

O método para se determinar a estrutura da superfície estudada é através da coleta das curvas I(V), no qual é coletado o padrão de difração para cada energia do feixe de elétrons. No entanto, pode-se ainda obter curvas I(θ), onde a energia do feixe é mantida constante e se varia o ângulo polar da superfície da amostra em relação ao feixe. Esse método é útil para se determinar a perfeição da superfície, porém, é menos usado devido a grande dificuldade em se determinar o ângulo de incidência do feixe [19]. Outro método de coleta de dados é a partir da obtenção de curvas I(T), onde se tem a intensidade do feixe espalhado em função da temperatura da amostra, útil para determinação da temperatura de Debye [31].

3.1.3 Coleta e tratamento de dados

Como já foi dito nas seções anteriores, o método mais comum para determinação estrutural por LEED é através da coleta das curvas I(V). O procedimento utilizado para essa coleta de dados é uma variação do método inicialmente proposto por *P. Heilmann et al.* [39], sendo necessário uma câmara CCD, um monitor e um computador, dispostos como indicado na figura 3.2.

Nesse procedimento, o padrão LEED obtido após cada passo dado em energia do

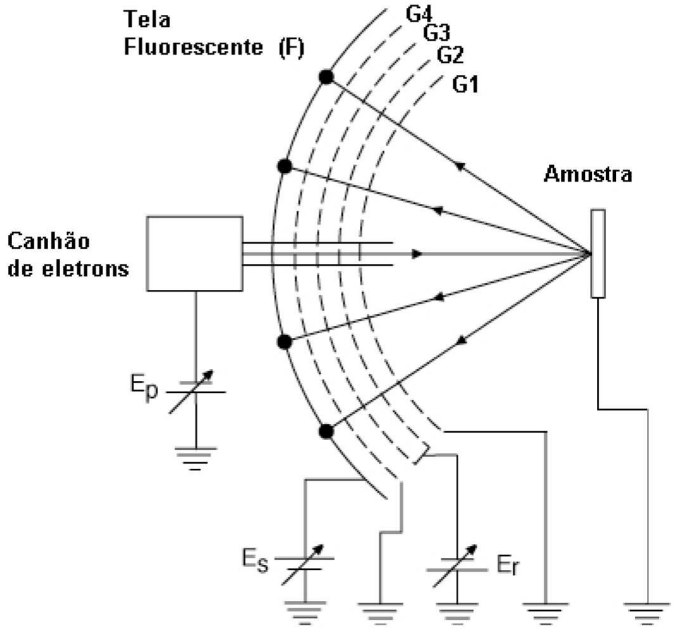

Figura 3.3: *Retarding Field Analyser* (RFA), onde $G_i (i = 1 \cdots 4)$ representam as grades metálicas [19].

feixe incidente é filmado pela câmara CCD e transferido para o computador, armazenando uma sequência de fotos. Normalmente, esse computador é ligado à eletrônica controladora do canhão de elétrons, de forma que a varredura em energia é feita automaticamente, o que otimiza o processo de coleta de dados.

Com as fotos coletadas, outro *software* é necessário para extrair a curva I(V) de cada ponto de difração. Para isso, delimita-se uma área ao redor do ponto desejado da qual a intensidade será calculada pelo *software*, sendo que é feito simultaneamente uma subtração do *background* [31], e então esse ponto é acompanhado por todo intervalo de energia ou então até sua total extinção. A curva I(V) obtida pode passar ainda por alguns processos de tratamento como uma suavização e uma normalização pela corrente na amostra.

3.1.4 Formalismo teórico para a difração de elétrons de baixa energia

A abordagem geral para se resolver o problema completo de espalhamento múltiplo de um feixe de elétrons por uma superfície cristalina é feita em vários passos. Primeiramente, trata-se o espalhamento somente de um elétron e por um único átomo e só então passam a ser considerados o espalhamento de uma nuvem de elétrons por vários átomos, até que finalmente o problema possa ser aplicado ao caso específico do

LEED. A teoria a ser desenvolvida de forma breve nesta seção pode ser encontrada nos trabalhos desenvolvidos por *Sakurai* e *Newton* [40; 41] e aplicada especificamente para o LEED no trabalho de *Van Hove* [31].

No formalismo independente do tempo, o problema do espalhamento de um feixe de elétrons será resolvido ao se obter um estado $|\psi\rangle$ que seja solução para equação:

$$H|\psi\rangle \equiv (H_0 + V)\,|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad , \tag{3.1}$$

onde H_0 é relativo a energia cinética do feixe de elétrons incidente e V o potencial relativo ao cristal [40; 42]. Para espalhamentos elásticos, no qual a energia é conservada, pode-se escrever ainda que:

$$H_0|\vec{k}\rangle = E|\vec{k}\rangle = (k)^2|\vec{k}\rangle \;\; com \;\; \hbar = m = 1 \quad . \tag{3.2}$$

A equação 3.1 pode ser resolvida ao se introduzir as funções de Green ou propagadores:

$$G^{\pm} = (E - H_0 \pm i\epsilon)^{-1} \quad , \tag{3.3}$$

onde $\epsilon > 0$ e fisicamente o termo $i\epsilon$ representa processos inelásticos que ocorrem dentro do cristal [19]. A solução procurada será dada pela equação de *Lippmann-Schwinger* [40]:

$$|\psi^{\pm}\rangle = |\vec{k}\rangle + G^{\pm}V|\psi^{\pm}\rangle \quad , \tag{3.4}$$

sendo as soluções $|\psi^{+}\rangle$ e $|\psi^{-}\rangle$ relacionadas às ondas difratadas para fora do cristal e para dentro do cristal, respectivamente.

Para se entender o significado físico da equação 3.4 e considerando somente o caso $|\psi^{+}\rangle$, é conveniente reescrevê-la na representação da posição no qual é aplicado em seu lado direito o *bra* $\langle\vec{x}|$

$$\langle\vec{x}|\psi^{+}\rangle = \langle\vec{x}|\vec{k}\rangle + \int d^3\vec{x'} \left\langle \vec{x} \left| \frac{1}{E - H_0 + i\epsilon} \right| \vec{x'} \right\rangle \langle\vec{x'}|V|\psi^{+}\rangle \quad , \tag{3.5}$$

e redefinir a função de Green como:

$$G^{+}(\vec{x}, \vec{x'}) = \left\langle \vec{x} \left| \frac{1}{E - H_0 + i\epsilon} \right| \vec{x'} \right\rangle \quad , \tag{3.6}$$

que pode ser simplificada ao se inserir a relação de "completeza" $\int d^3\vec{p'}|\vec{p'}\rangle\langle\vec{p'}|$, lembrando que $E = \hbar k^2/2m$ e fazendo $\epsilon \to 0$

$$G^{+}(\vec{x}, \vec{x'}) = -\frac{1}{4\pi}\frac{e^{ik|\vec{x} - \vec{x'}|}}{|\vec{x} - \vec{x'}|} \quad . \tag{3.7}$$

Portanto, a equação 3.5 assume a forma

$$\langle \vec{x}|\psi^+\rangle = \langle \vec{x}|\vec{k}\rangle - \frac{2m}{\hbar^2}\int d^3\vec{x'}\frac{e^{ik|\vec{x}-\vec{x'}|}}{4\pi|\vec{x}-\vec{x'}|}\langle \vec{x'}|V|\psi^+\rangle \quad . \tag{3.8}$$

Essa equação pode ser entendida ao se observar seu comportamento assintótico para pontos afastados do centro espalhador, tais que $r \gg r'$, com $r = |\vec{x}|$ e $r' = |\vec{x'}|$. Neste caso, tem-se que:

$$\langle \vec{x}|\psi^+\rangle_{r\gg r'} \to \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\left[e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} + \frac{e^{ikr}}{r}f(\vec{k'},\vec{k})\right] \quad , \tag{3.9}$$

onde

$$f(\vec{k'},\vec{k}) = -\frac{1}{4\pi}(2\pi)^3\frac{2m}{\hbar^2}\langle \vec{k'}|V|\psi^+\rangle \quad , \tag{3.10}$$

e $\vec{k}$ representa o vetor de onda da onda plana incidente, e $\vec{k'}$ o vetor de onda da onda que se propaga até o detector.

Pela equação 3.9 fica claro que a solução procurada para o problema de espalhamento de um feixe de elétrons será a soma de uma onda plana que chega até o detector sem sofrer nenhum espalhamento pelo cristal, com uma onda esférica de amplitude $f(\vec{k'},\vec{k})$, onda que interage com o cristal, sofrendo os espalhamentos múltiplos antes de chegar ao detector. Portanto o problema agora é obter essa amplitude, dado que no LEED se mede a intensidade do feixe de elétrons espalhados, dada por $|f(\vec{k'},\vec{k})|^2$. Para isso, é útil notar que a equação 3.4 pode ser resolvida por um processo iterativo:

$$|\psi^+\rangle = |\vec{k}\rangle + G^+V(|\vec{k}\rangle + G^+V|\psi^+\rangle) = |\vec{k}\rangle + G^+V|\vec{k}\rangle + G^+VG^+V|\vec{k}\rangle + \cdots \quad , \tag{3.11}$$

expansão que é conhecida como série de Born [40]. A partir dessa expressão (equação 3.11), colocando a função de Green G^+ em evidência, defini-se o operador da matriz-t:

$$\begin{aligned} T &\equiv V + VG^+V + VG^+VG^+V + \cdots \quad , \\ T &= V + VG^+T \quad , \end{aligned} \tag{3.12}$$

e a equação 3.11 pode ser reescrita como

$$|\psi^+\rangle = |\vec{k}\rangle + G^+T|\vec{k}\rangle \quad . \tag{3.13}$$

Sendo assim, a amplitude da onda espalhada pode ser reescrita em função do operador de transição T, de forma que ela também possa ser encontrada a partir de um processo iterativo:

$$f(\vec{k'},\vec{k}) = -\frac{1}{4\pi}(2\pi)^3\frac{2m}{\hbar^2}\langle\vec{k'}|T|\vec{k}\rangle \quad ,$$

$$f(\vec{k'},\vec{k}) = \sum_{n=1}^{\infty} f^n(k',k) \quad , \tag{3.14}$$

onde n representa o número de vezes que o operador V aparece. Ou seja:

$$f^1(\vec{k'},\vec{k}) = -\frac{1}{4\pi}(2\pi)^3\frac{2m}{\hbar^2}\langle\vec{k'}|V|\vec{k}\rangle \quad ,$$

$$f^2(\vec{k'},\vec{k}) = -\frac{1}{4\pi}(2\pi)^3\frac{2m}{\hbar^2}\langle\vec{k'}|V\frac{1}{E-H_0+i\epsilon}V|\vec{k}\rangle \quad ,$$

$$\vdots \quad , \tag{3.15}$$

que representam as expansões de Born, cujo significado físico de cada termo pode ser representado pela figura 3.4.

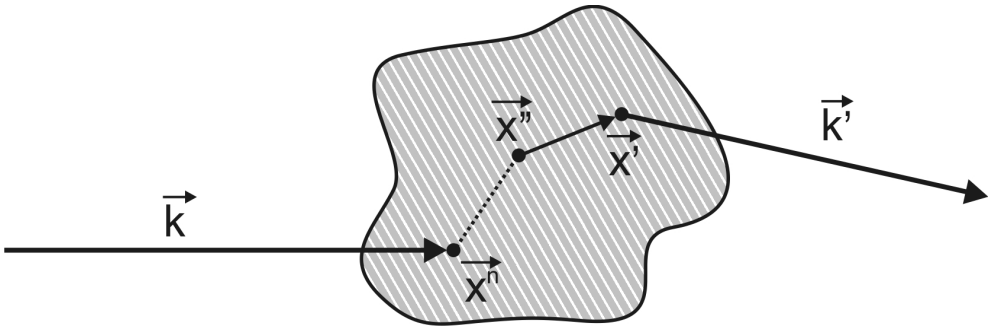

Figura 3.4: Interpretação física do termo $f^n(\vec{k'},\vec{k})$ da expansão de Born. Neste caso, o feixe incidente $\vec{k}$ é espalhado pelo centro espalhador $\vec{x}^n$, se propaga até o centro espalhador $\vec{x}^{n-1}$ e assim por diante até o último centro espalhador em $\vec{x'}$.

Para que o problema seja totalmente resolvido, falta ainda se levar em conta a natureza do potencial espalhador. Existem diversas formas de se tratar o potencial V [19], no entanto, nesse trabalho será considerado somente a aproximação *muffin-tin*. Nessa aproximação, o potencial cristalino é dividido pelos potenciais individuais de cada átomo, sendo cada um responsável por gerar um potencial esfericamente simétrico ao seu redor. Logo, os átomos são considerados como esferas, as esferas *muffin-tin*, que se tocam, mas que não se sobrepõem. Na região externa a essas esferas, o potencial assume um valor constante, devido aos elétrons de valência dos átomos. Já o potencial dentro das esferas *muffin-tin* será devido ao núcleo do átomo juntamente com os elétrons de nível de caroço que estão fortemente ligados a ele. Essa aproximação é ilustrada na figura 3.5.

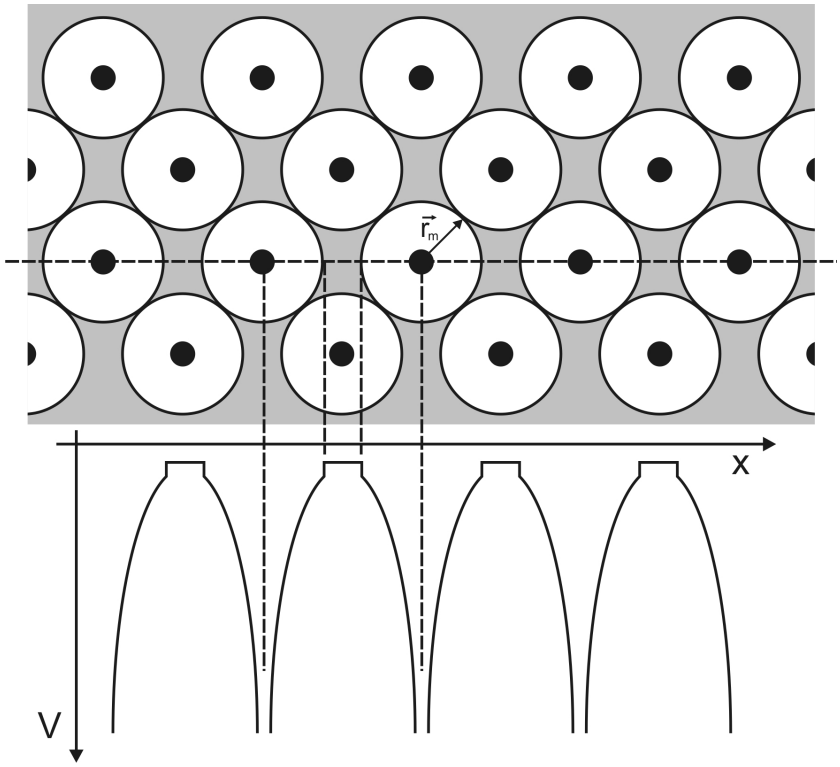

Figura 3.5: Representação do potencial *muffin-tin*, onde $\vec{r_m}$ representa o raio *muffin-tin*.

Portanto, considerando v_i a contribuição individual de cada átomo para o potencial, tem-se que:

$$V = \sum_i v_i \quad . \tag{3.16}$$

Logo,

$$T = \sum_i v_i + \sum_i v_i G^+ \left\{ \sum_i v_i + \sum_i v_i G^+ \sum_i v_i + \cdots \right\} = \sum_i \left(v_i + v_i G^+ T \right) \quad ,$$

$$T = \sum_i T_i \quad . \tag{3.17}$$

Definindo a matriz-t com elementos t_i dado por:

$$t_i \equiv (1 - v_i G^+)^{-1} v_i = v_i + v_i G^+ t_i \quad , \tag{3.18}$$

tem-se finalmente

$$T_i = t_i + t_i G^+ \sum_{j \neq i} T_j \quad . \tag{3.19}$$

Vê-se então que, a amplitude total do espalhamento pode ser calculada separadamente. Ou seja, calculam-se primeiramente os espalhamentos t_i, referentes a um único centro espalhador e então se calculam os espalhamentos T_i, referentes a todos os espalhamentos que terminam no centro espalhador i.

Considerando finalmente que o potencial é esfericamente simétrico dentro das esferas *muffin-tin*, tem-se que o operador T, dado pela equação 3.12, será um operador escalar (invariante sob uma operação de rotação) e de acordo com o teorema de *Wigner-Eckart* [40]:

$$\langle E', l'm'|T|E, lm\rangle = T_l(E)\delta_{mm'}\delta_{ll'} \quad , \tag{3.20}$$

Neste caso, pode se mostrar que a amplitude da onda espalhada devido a cada centro espalhador, após ser expandida em ondas esféricas, será dada por [31; 40]:

$$f(\vec{k'}, \vec{k}) = \frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{i\delta_l} sen\delta_l P_l(cos(\theta)) \quad , \tag{3.21}$$

ou

$$f(\vec{k'}, \vec{k}) = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)t_l P_l(cos(\theta)), \quad com \quad t_l = \frac{e^{i\delta_l} sen\delta_l}{k} \quad , \tag{3.22}$$

expansão que é conhecida como expansão em ondas parciais, sendo $P_l(cos(\theta))$ os Polinômios de Legendre. δ_l representa a diferença de fase gerada na amplitude da onda espalhamento por cada centro espalhador, que dependerá da energia dos elétrons espalhados e do potencial espalhador e dada por [31]:

$$exp(2i\delta_l) = \frac{L_l h_l^{(2)}(kr_m) - h_l'^{(2)}(kr_m)}{h_l'^{(1)}(kr_m) - L_l h_l^{(1)}(kr_m)}, \quad com \quad L_l = \frac{R_l'(r_m)}{R_l(r_m)} \quad , \tag{3.23}$$

onde $h_l^{(1)}$, $h_l^{(2)}$ são as funções esféricas de Hankel de primeiro e segundo tipo respectivamente, R_l a função de onda radial solução da equação de Schrödinger para um potencial esfericamente simétrico que pode ser obtido por uma integração numérica, $k = \sqrt{2(E - V_0)}$ sendo V_0 o pseudo-potencial complexo dependente da energia, conhecido como potencial óptico e r_m o raio da esfera *muffin-tin*.

Finalmente, no cálculo da amplitude da onda espalhada deve-se levar em conta efeitos de atenuação do espalhamento. No potencial óptico, parte desse efeito já é levado em conta, pois sua parte real se relaciona com o potencial interno (potencial que os elétrons devem vencer ao sair do vácuo e entrar na superfície) e a parte imaginária

com os efeitos inelásticos (causados pela geração de plásmons e fônons). Já os efeitos de vibração térmica, relacionados com a temperatura de Debye do sistema estudado, podem ser incluídos multiplicando-se a amplitude de espalhamento pelo fator e^{2W_c}, dado por:

$$W_c = \frac{1}{2}\left\langle (\Delta\vec{k}\cdot\Delta\vec{r})^2 \right\rangle_T = \frac{1}{6}|\Delta\vec{k}|^2 \left\langle (\Delta\vec{r})^2 \right\rangle_T \quad , \tag{3.24}$$

onde $\Delta\vec{k}$ é o momento transferido, e $\langle(\Delta\vec{r})^2\rangle_T$ é a amplitude quadrática média da vibração [78], com

$$\left\langle (\Delta\vec{r})^2 \right\rangle_{T\to\infty} \approx \frac{9T}{mk_b\Theta_D^2} \quad com \quad T \gg \Theta_D \quad ,$$

$$\left\langle (\Delta\vec{r})^2 \right\rangle_{T\to 0} \approx \frac{9T}{mk_b\Theta_D}\left(\frac{1}{4} + 1,642\frac{T}{\Theta_D^2}\right) \quad com \quad T \leq \Theta_D \quad , \tag{3.25}$$

sendo Θ_D a temperatura de Debye, T a temperatura da amostra e $k_b = 3,17 \times 10^{-6}$ hartrees/Kelvin.

O cálculo das intensidades do feixe de elétrons difratados no LEED a fim de simular as curvas I(V) se resume basicamente em se calcular as diferenças de fase de cada elemento em função da energia do feixe de elétrons e então fazer a soma sobre todos os espalhamentos. Entretanto, como descrito até o momento, o feixe de elétrons pode ser espalhado infinitas vezes antes de sair do cristal, inviabilizando cálculos computacionais. Logo são necessários métodos aproximativos que façam a soma de todos os espalhamentos necessários de uma forma adequada, a fim de se reduzir o tempo computacional. Na próxima seção, um pouco desses métodos será discutido, bem como será apresentado um dos pacotes computacionais que realiza o cálculo das curvas I(V) teóricas.

3.1.5 Método computacional para cálculo das curvas I(V)

Existem atualmente diversos métodos para se contabilizar a intensidade do feixe de elétrons após sofrerem os espalhamentos múltiplos, como os métodos: "*Reverse Scattering Perturbation*" - RSP desenvolvido inicialmente por *Zimmer* e *Holland*, "*Layer-Doubling*" desenvolvido por *Pendry*, "*Renormalized Forward Scattering*" - RFS também proposto por *Pendry*, dentre outros [31]. No entanto, junto a esses métodos, são necessários, métodos de busca locais ou globais para a estrutura, como o algoritmo de *Powell* [57] e o algoritmo genético [58]. Finalmente, um método complementar aos citados, conhecido como *Tensor-LEED* [43] vem sendo utilizado para se reduzir o custo computacional durante o processo de busca pela estrutura do sistema estudado. No pacote utilizado nesse trabalho, o "*Symmetrized Automated Tensor-LEED*" - SATLEED

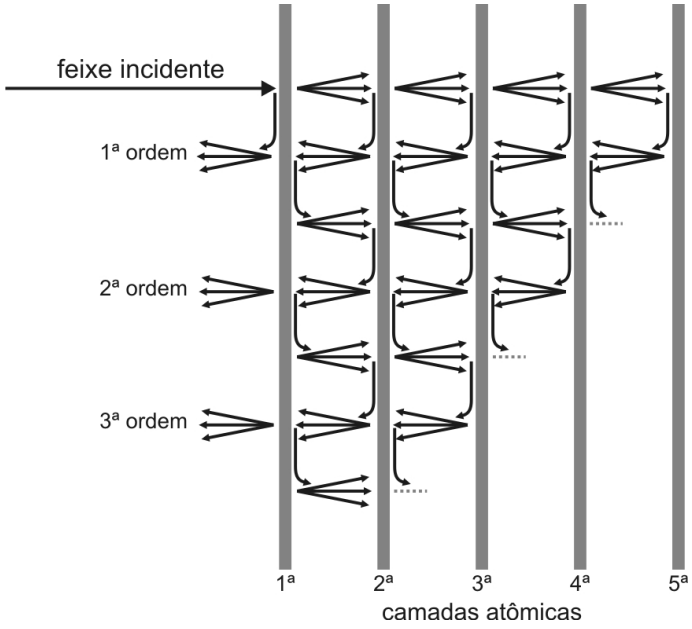

Figura 3.6: Representação do método *Renormalized Forward Scattering* (RFS), para cálculo das curvas I(V).

desenvolvido por *Barbieri* e *Van Hove* [44], são utilizados os métodos RFS e o Tensor-LEED que serão discutidos adiante.

O princípio do método RFS é calcular os coeficientes de reflexão e transmissão do feixe de elétrons, representado por uma onda plana, e então aplicar a teoria da perturbação expandindo a reflectividade total da superfície em termos do número de reflexões sofrido pelo feixe. Isso é feito porque o método baseia-se na aproximação de que as ondas refletidas são mais fracas se comparadas com as ondas transmitidas, que neste caso, são calculadas sem a aplicação de métodos perturbativos. Um diagrama indicando como é feito os cálculos é mostrado na figura 3.6. Como pode ser visto no diagrama, o termo de menor ordem da expansão conterá todos os caminhos nos quais o feixe de elétrons sofre somente uma reflexão, mas podendo ser transmitido indefinidas vezes. Já o termo de segunda ordem leva em conta todos os caminhos que sofrem três reflexões e assim por diante. Em princípio, esse processo deve ser levado em conta para qualquer número de camadas, no entanto efeitos inelásticos limitam a profundidade máxima atingida pelo feixe de elétrons, não sendo necessário que se leve em conta mais do que 15 camadas, usualmente. Sendo assim, a amplitude da onda refletida é calculada em primeira ordem e somada com os efeitos de ordem superior, até a convergência da amplitude total, que em geral é atingida ao se levar em conta efeitos de até quarta ordem.

O segundo método de aproximação, o *Tensor-LEED*, é utilizado para se fazer uma busca da melhor estrutura cristalina, compatível com as curvas I(V) experimentais.

Isso é feito com base numa estrutura de referência inicialmente proposta, da qual são geradas as primeiras curvas I(V) teóricas e faz-se uma primeira comparação entre as curvas experimentais e teóricas. Então a posição dos átomos são ligeiramente alteradas e através de uma perturbação em primeira ordem, calculam-se as alterações geradas nas curvas I(V). Após esse processo, uma nova comparação com as curvas I(V) experimentais é feita. Caso os dados experimentais e teóricos tornem-se mais próximos após esse segundo passo, a nova posição dos átomos é mantida, caso contrário, é mantida a estrutura original. No entanto, é importante ressaltar que o processo de busca é feito por um dos algoritmos citados, que no caso do SATLEED, é usado o algoritmo de *Powell*.

Como já dito anteriormente, o pacote computacional SATLEED utiliza as duas aproximações descritas, RFS e o *Tensor-LEED*, como base para obtenção das curvas I(V) teóricas, sendo constituído por dois programas, chamados TLEED1 e TLEED2. O primeiro programa é responsável pelo cálculo completo das amplitudes de espalhamento a partir de uma estrutura de referência, definida pelo usuário, e também responsável por gerar os tensores de espalhamento que serão usados pelo segundo programa. Junto com a estrutura de referência, outros parâmetros devem ser fornecidos nesse primeiro passo, como as diferenças de fase para cada elemento distinto utilizado para se montar a estrutura inicial, as temperaturas de Debye também de cada elemento, o potencial óptico, raio *muffin-tin*, tipo de simetria presente na estrutura, dentre outros.

Com as amplitudes de espalhamento obtidas pelo primeiro programa, o TLEED2 é usado para se calcular as intensidades difratadas e realizar um refinamento dos parâmetros estruturais em torno da estrutura de referência. Nesse passo, outras informações devem ser fornecidas, como quais parâmetros devem ser otimizados. No entanto, a busca por uma melhor estrutura através do TLEED2 é feita de forma local, ou seja, a estrutura que gera curvas I(V) mais próximas das experimentais pode não ser a estrutura real, sendo que a solução pode ter entrado em um mínimo local. Portanto, para que seja encontrada a estrutura real, é necessário que se faça a busca a partir de diferentes estruturas iniciais, com o objetivo de se encontrar um mínimo global.

Finalmente, para se comparar as curvas I(V) teóricas e experimentais define-se um fator de confiabilidade chamado de fator R, sendo que esse fator é definido de forma que quanto mais próxima a curva I(V) teórica for da curva experimental, menor será seu valor, e será nulo caso as duas curvas sejam idênticas. Atualmente existem diferentes tipos de fatores R, uns nos quais as intensidades dos picos presentes na curva I(V) são comparadas e outros que levam em conta a posição dos picos. Nesse trabalho será usado o fator R proposto por *Pendry* [31; 45], que compara a posição dos picos (baseado na derivada logarítmica L das curvas) dado por:

$$R_P = \frac{\int dE(Y_e - Y_t)^2}{\int dE(Y_e^2 + Y_t^2)} \quad , \tag{3.26}$$

onde

$$Y = \frac{L}{1 + V_{0i}^2 L_2}, \quad com \quad L = \frac{I'(V)}{I(V)} \quad , \tag{3.27}$$

sendo $2V_{0i}$ a média da largura entre o pico da curva experimental (e) e teórica (t).

O pacote computacional SATLEED descrito aqui, utilizando o fator R de *Pendry* para comparação entre teoria e experimento, tem se mostrado eficiente para determinação da estrutura de superfícies de vários cristais [43; 44], contudo ele apresenta algumas limitações. A primeira delas é que através desse código só é possível a determinação de curvas I(V) a partir de um feixe de elétrons com incidência normal a superfície, logo, essa condição deve ser garantida durante a coleta dos dados experimentais para que esse pacote possa ser usado. Outras limitações devem-se ao método de aproximação usado, no caso o RFS, que falha no processo de convergência quando a reflexão entre quaisquer duas camadas for muito forte, que normalmente ocorre para energias muito baixas, da ordem de 10 eV, e também quando a distância entre camadas for muito pequena, menor que 1,0 Å. Nesses casos, outros pacotes computacionais devem ser adotados.

3.2 Difração de fotoelétrons

3.2.1 Introdução

O princípio físico que possibilitou o surgimento da difração de fotoelétrons foi descoberto em 1887 por *Heinrich Hertz*, quando investigava a natureza eletromagnética da luz, dando origem ao efeito fotoelétrico. Fenômeno este explicado em 1905 por *Albert Einstein* e que lhe rendeu o prêmio Nobel de Física. No entanto, somente cerca de 50 anos mais tarde é que esse efeito foi aplicado, por *Kai Siegbahn*, ao estudo dos níveis atômicos de diferentes elementos, criando o início da espectroscopia de elétrons [46].

Com base na espectroscopia de elétrons, diferentes grupos, com contribuições de *Siegbahn* [47] e *Fadley* [48], desenvolvem a difração de fotoelétrons (PED) por volta da década de 1970, ao coletarem espectros de fotoelétrons emitidos em diferentes ângulos e observarem uma forte modulação de sua intensidade devido a efeitos de difração. A partir daí, como as técnicas de ultra-alto vácuo já eram mais desenvolvidas, bem como a radiação síncrotron já era usada, a difração de fotoelétrons foi aplicada com sucesso na determinação estrutural da superfície dos materiais.

Devido aos espalhamentos múltiplos sofridos por esses fotoelétrons, impossibilitando uma análise direta dos padrões de difração obtidos, tornou-se necessário, o desenvolvimento teórico para a difração de fotoelétrons. O primeiro tratamento teórico surgiu de contribuições de *Liebsch* [49] em 1974, para níveis de alta energia com base na teoria de bandas de *Kikuchi*. Em 1976, *Liebsch* junto com a colaboração outros au-

tores, introduziu os efeitos de espalhamento múltiplo, com base na teoria desenvolvida para LEED [54]. No entanto, o formalismo baseado no método de *cluster* ainda não havia sido utilizado, sendo aplicado pela primeira vez por *Kono* e outros em 1980 [50] para processos com espalhamento simples, baseado na aproximação por ondas planas. Em 1986, *Barton*, *Robey* e *Shirley* [51], introduziram na teoria efeitos de espalhamento múltiplo e correções para ondas esféricas. Uma vez que o PED é uma técnica sensível a estrutura local, com o elétron emitido a partir de uma fonte puntual, a formulação a partir de ondas esféricas propagantes e o modelo de *cluster* tornam-se mais adequado.

Como a técnica de difração de fotoelétrons é resultado da coleta de espectros de fotoelétrons emitidos de um determinado nível eletrônico do elemento estudado, ela possui algumas características que a diferenciam de outras técnicas de difração, como LEED. Isso fez com que o PED ganhasse grande importância dentro da área de física de superfícies. Dentre essas características, as mais importantes são a possibilidade de ser sensível ao elemento químico e de trazer informações sobre a estrutura ao redor do emissor, fazendo com que ela seja uma técnica para determinação da estrutura em curto alcance, possuindo comprimento de coerência entre 5 a 50 Å [13].

3.2.2 O experimento PED

No experimento de difração de fotoelétrons, incide-se um feixe de fótons sobre a superfície a ser estudada que passa a emitir elétrons de um determinado nível eletrônico, devido ao efeito fotoelétrico. Esses elétrons são então espalhados pelos átomos da superfície, escapam para o vácuo, interferindo com uma onda eletrônica que não sofreu espalhamento e atingem o detector, formando um espectro PED. Devido ao espalhamento dos elétrons, esses carregam informações sobre a estrutura da amostra, que podem ser obtidas através de simulações que comparem as curvas de intensidades calculadas a partir de uma estrutura modelo com as curvas de intensidades dos fotoelétrons espalhados obtidas experimentalmente.

Existem dois modos de aquisição de dados em um experimento PED: o modo de varredura angular e o modo de varredura em energia. No modo de varredura angular, a energia do feixe de fótons é mantida constante e a coleta das intensidades dos fotoelétrons difratados é obtida para diferentes ângulos polar e azimutal. Já no modo de varredura em energia, a amostra e o detector são fixos e a energia do feixe de fótons que é variada.

Como o PED é uma técnica para se estudar superfícies, estas devem estar livre de impurezas e bem ordenadas. Como já descrito para o LEED (vide seção 3.1.2), para se obter superfícies com alto grau de qualidade, o ambiente de ultra-alto vácuo é necessário e métodos de limpeza adequados devem ser empregados.

O aparato experimental necessário para se realizar um experimento PED é constituído por uma fonte de radiação no regime de raios X, normalmente obtida a partir

de um laboratório de luz síncrotron, um analisador de elétrons, um sistema de manipulação da amostra e um sistema de aquisição de dados.

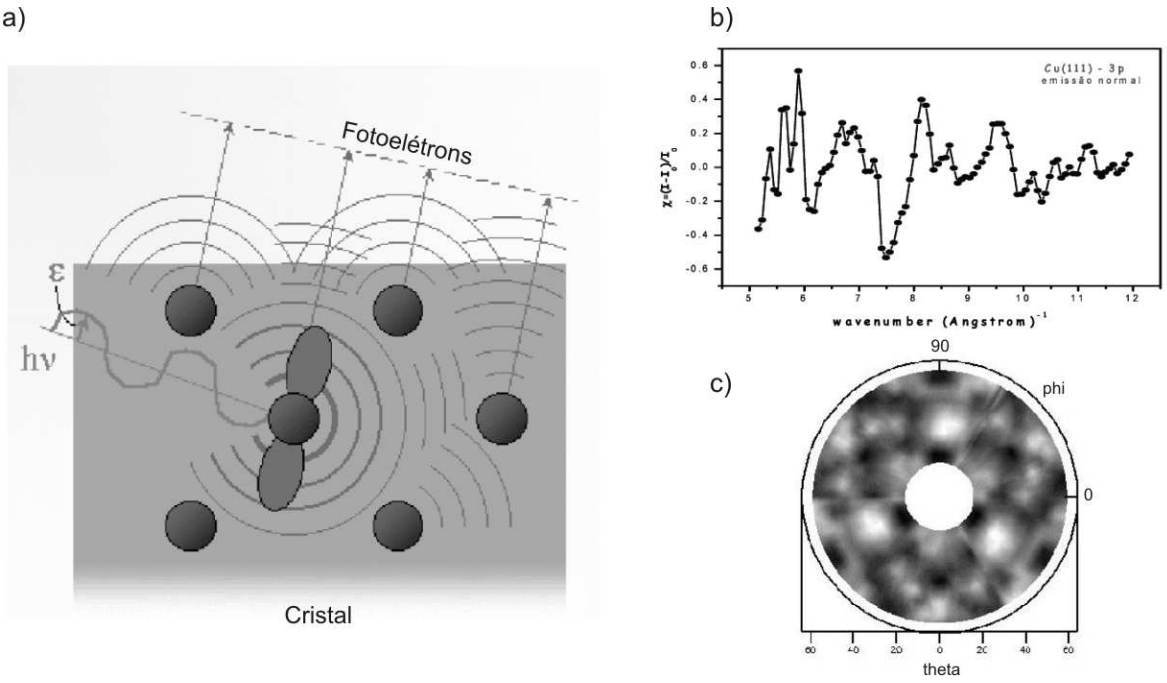

Figura 3.7: a) Representação esquemática de um experimento PED, b) exemplo de um resultado típico de um experimento PED no modo de varredura em energia e c) padrão de difração para Pd(111) emitido do nível $3d$ com energia dos fótons de 650 eV [13].

A fonte de radiação necessária, pode ser uma fonte de raios X convencional, como a usada em experimentos de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. No entanto, com esse tipo de fonte, a energia dos fótons é fixa, o que impossibilita a escolha de uma energia mais adequada para se extrair as informações desejadas do sistema em questão. Logo, em um experimento PED a fonte de radiação normalmente é provida de um laboratório de luz síncrotron, obtida devido a mudança da trajetória de elétrons viajando em altas velocidades. Neste caso, a radiação obtida possui um espectro contínuo e que, portanto pode ser selecionada, através de monocromadores, em níveis adequados para cada experimento e também variada, que é necessário caso se adote o modo de varredura em energia.

Uma visão geral de um analisador de elétrons usado nesse tipo de experimento é mostrada na figura 3.8. Nesse analisador, o feixe de elétrons incidentes passa primeiramente por um conjunto de lentes eletrostáticas, com o objetivo de focalizar o feixe. Então a energia dos elétrons é selecionada através de monocromadores como o analisador de hemisférios concêntricos (CHA), no qual é aplicada uma diferença de potencial entre os hemisférios do analisador a fim de que somente os elétrons com a energia

desejada possam passar pela região entre os hemisférios. Finalmente, os fotoelétrons selecionados são direcionados para um multiplicador de elétrons, chamado *channeltron*. Basicamente, o *channeltron* é constituído por um cone espiralado revestido com uma película resistiva, de forma que os elétrons ao entrarem nesse dispositivo, são acelerados contra sua parede arrancando novos elétrons, provocando um efeito de cascata, ampliando o sinal final.

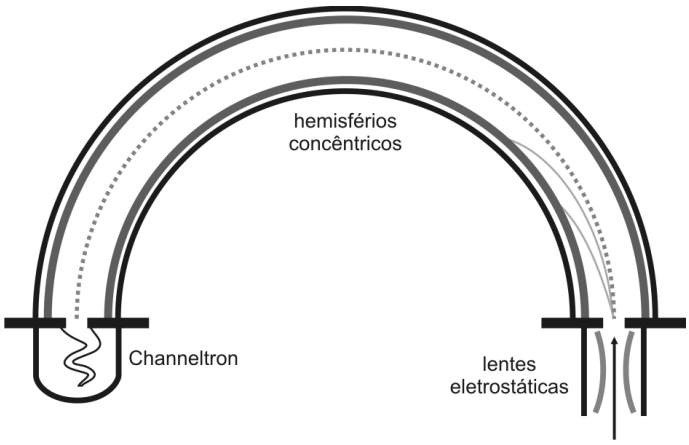

Figura 3.8: Representação do analisador de elétrons usado no experimento PED.

Com o objetivo de determinar a estrutura da superfície estudada, os espectros PED devem ser coletados, para cada energia dos fótons ou para cada ângulo de incidência do feixe. Um espectro típico obtido em um experimento PED no modo de varredura em energia é mostrado na figura 3.7 b), que é formado a partir de uma curva da intensidade dos fotoelétrons emitidos em função da energia do feixe dos fótons incidente. Já no modo de varredura angular, é possível construir o padrão de difração, cujo exemplo é mostrado na figura 3.7 c), no qual a área, a altura ou a largura de um determinado pico do espectro é plotado em função do ângulo de incidência.

3.2.3 Coleta e tratamento de dados

Neste trabalho, a aquisição de dados foi feita no modo angular mantendo o detector fixo e girando a amostra. Nesse modo, o valor da energia do feixe de fótons é de grande importância. Ela deve ser escolhida com o compromisso de manter o experimento sensível a superfície, deve também possuir um valor no qual a seção de choque para o elétron saindo do nível escolhido seja alta [59] e ainda deve-se evitar que picos de elétrons Auger se superponham aos picos de fotoemissão a serem medidos. Com a energia determinada, a coleta dos dados é feita de forma automatizada, sendo que um computador, ligado ao analisador de elétrons e ao manipulador de amostra, obtém os

espectros PED para cada ângulo, que é variado de acordo com um passo definido pelo usuário.

Com os espectros coletados, para se determinar a posição, altura e largura dos picos presentes, essas curvas experimentais devem ser cuidadosamente ajustadas por curvas gaussianas ou lorenzianas. Nesse processo, o primeiro passo a ser feito é definir a quantidade de picos presentes no espectro, bem como suas posições esperadas, informações que já são tabeladas [32]. Feito isso, restringe-se os parâmetros a serem ajustados para variarem dentro de um intervalo, evitando que, durante a busca pelo melhor ajuste, alguns picos sejam perdidos, ou ainda gerem um resultado que seja fisicamente incompatível. Durante o processo de ajuste para cada curva, o *background* é removido pelo método desenvolvido por *Shirley* [60; 61], bem como pode ser aplicado ainda métodos de suavização para se reduzir ruídos.

3.2.4 Formalismo teórico para a difração de fotoelétrons

Como descrito na seção 3.2.2, o resultado obtido por uma medida de difração de fotoelétrons são as intensidades dos feixes de elétrons espalhados pelo cristal. No entanto, ao contrário do LEED descrito na seção 3.1, na difração de fotoelétrons, os elétrons são gerados por um processo de fotoemissão a partir de níveis de caroço de átomos (chamados de emissores) presentes no cristal, sendo esse processo de fotoemissão devido à incidência de fótons na superfície. Após o processo de fotoemissão, essa onda eletrônica se propaga até o detector passando antes pela superfície e podendo sofrer os espalhamentos múltiplos. Como na discussão feita para o LEED, o formalismo das funções de Green também pode ser adotado para o caso do PED, porém, algumas diferenças entre as teorias devem ser levadas em conta. A principal delas é que a função de onda dos fotoelétrons emitidos será uma onda esférica, o que gera uma diferença fundamental entre as duas teorias, pois como uma onda esférica cai com $1/r$, isso faz com que o PED seja uma técnica que investiga a estrutura local ao redor do emissor.

A probabilidade para ocorrência de um processo de fotoemissão para excitação de um elétron em um estado inicial $|i\rangle$ até um estado final $|f\rangle$ pode ser obtida pela regra de ouro de Fermi, deduzida a partir da teoria de perturbação dependente do tempo em primeira ordem, dada por [40; 52]:

$$w_{i\to f} = \frac{d}{dt}P^1_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle f|V|i\rangle|^2\delta(E_f - E_i) \quad . \tag{3.28}$$

A partir da definição para o operador de transição dada pela equação 3.12 tem-se:

$$w_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle f|T|i\rangle|^2\delta(E_f - E_i) \quad . \tag{3.29}$$

Seja agora um hamiltoniano que descreva a interação entre o campo de radiação e o elétron dado por:

$$H = \frac{1}{2m}\left[\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r},t)\right]^2 + e\Phi(\vec{r},t) + V(\vec{r}), \quad com \quad \vec{B} = \vec{\nabla}\times\vec{A} \quad , \tag{3.30}$$

onde $\vec{A}$ e Φ são os potenciais vetorial e escalar para o campo de radiação e V o potencial devido ao cristal que também interage com o elétron. Sabendo que,

$$i(\vec{p}\cdot\vec{A} - \vec{A}\cdot\vec{p}) = \hbar\vec{\nabla}\cdot\vec{A} \tag{3.31}$$

e considerando o calibre de Coulomb ($\vec{\nabla}\cdot\vec{A} = 0$) na ausência de fontes, temos que $\Phi = 0$. Desprezando o termo $|\vec{A}|^2$ o hamiltoniano pode ser reescrito como:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) - \frac{e}{mc}\vec{A}\cdot\vec{p} \quad . \tag{3.32}$$

Neste caso, a taxa de transição entre os estados iniciais e finais será

$$w_{i\to f} = \frac{2\pi e^2}{\hbar m^2 c^2}|\langle f|\vec{A}\cdot\vec{p}|i\rangle|^2\delta(E_f - E_i) \quad . \tag{3.33}$$

Portanto, se o estado inicial e final fosse conhecido, bem como o campo de radiação, o problema do processo de fotoemissão estaria resolvido. No entanto, esses estados não são conhecidos *a priori*. O estado inicial, referente a uma onda eletrônica após ser emitida por um átomo de um determinado orbital ψ_i com momento angular $L_i = (l_i, m_i)$, como foi dito, deverá ser uma onda esférica. Para uma distância $\vec{R}$ afastada do átomo emissor, esse estado poderá ser descrito por uma superposição de ondas parciais [53] (como na equação 3.21):

$$\psi_0(\vec{R}) = \frac{e^{ikR}}{R}\sum_{l,m} Y^*_{l,m}(\hat{R})M_{l,m;l_i,m_i}(E_f, E_i) \quad , \tag{3.34}$$

onde a amplitude de cada onda parcial esférica, conhecida como o elemento de matriz radial, é dada por:

$$M_{l,m;l_i,m_i}(E_f, E_i) = -(-i)^l e^{i\delta_l}\langle R_{l,m}, Y_{l,m}|\vec{p}\cdot\vec{A}|\psi_i\rangle \quad , \tag{3.35}$$

sendo δ_l a diferença de fase e $|R_{l,m}, Y_{l,m}\rangle$ a onda parcial [52].

Já o estado final será a onda que chega até o detector e deverá ser a soma da onda inicial, passando por um caminho sem sofrer nenhum espalhamento, com uma onda que sofre todo o processo de espalhamento múltiplo. Sendo assim, como no caso do LEED, é necessário obter a intensidade da onda referente ao estado final, que pode ser escrita como [12; 13; 54]:

$$I(\vec{k},\theta,\phi) \propto \left|\Phi_0 + \sum_j \Phi_j\right|^2 \quad , \tag{3.36}$$

sendo que Φ_0 denota a onda que atinge o detector diretamente e Φ_j a onda que sofre um único espalhamento pelo átomo j (logo a ordem do espalhamento múltiplo é dada pelo somatório em j).

Devemos então descrever os espalhamentos múltiplos sofridos pelos fotoelétrons no cristal. Esse procedimento pode ser feito de forma análoga a apresentada na seção 3.1.4 para o caso do LEED, no qual foi utilizado o método das funções de Green e as matrizes-t, mas fazendo a distinção de que na difração de fotoelétrons a onda inicial possui caráter esférico. Para maiores detalhes do formalismo que será parcialmente discutido adiante deve-se consultar os trabalhos desenvolvidos por *Y. Chen et al* [55] e também outros trabalhos [12; 13; 54].

Devido ao fato da difração de fotoelétrons ser sensível à estrutura em curto alcance, normalmente o formalismo mais adequado para descrevê-la é baseado em um método de *cluster*, ou seja, a quantidade de centros espalhadores é finita. Neste caso, a expansão exata para função de Green devido aos espalhamentos múltiplos pode ser escrita na forma:

$$G^{n-1}_{L_n,L_0} = \sum_{caminhos} \sum_{L_i} G_{L_n,L_{n-1}}(\vec{\rho}_n) t_{l_{n-1}}(\vec{R}_{n-1}) G_{L_{n-1},L_{n-2}}(\vec{\rho}_{n-1}) \times \cdots \times t_{l_1}(\vec{R}_1) G_{L_1,L_0}(\vec{\rho}_1) \ , \tag{3.37}$$

onde L_n e L_0 representam os momentos angulares final e inicial, respectivamente, $\vec{R}_i$ a posição do centro espalhador i, t_l a matriz-t dada por $t_l = (exp(i\delta_l)sen(\delta_l))/k$, $\vec{\rho} = k(\vec{R} - \vec{R}')$ e o elemento de matriz da função de Green $G_{L,L'}$ é deduzido lembrando da definição dada pela equação 3.6, que escrita numa forma adimensional é dada por (substituindo $\vec{x}$ por $\vec{r}$):

$$G_{\vec{r},\vec{r'}} = -\frac{1}{2\sqrt{2E}} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{xr'})}}{E - k^2/2 + i\epsilon} \ . \tag{3.38}$$

Escrevendo

$$e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r'})} = e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{R})} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}-\vec{R}')} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r'}-\vec{R}')} \ , \tag{3.39}$$

e usando

$$e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{R})} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} i^l j_l(kr) Y_l^{m^*}(\theta,\phi) Y_l^m(\theta,\phi) \ , \tag{3.40}$$

sendo $j_l(kr)$ a função esférica de Bessel, tem-se que:

$$G_{L,L'} = -\frac{(4\pi)^2}{2k} \int d^3\vec{k} \frac{Y_L^*(\hat{k}) Y_{L'}(\hat{k}) exp(i\vec{k}\cdot(\vec{R}-\vec{R}'))}{(2\pi)^3(E - k^2/2 + i\epsilon)} \frac{j_l(kr) j_{l'}(kr')}{j_l(\sqrt{2E}r) j_{l'}(\sqrt{2E}r')} \ , \tag{3.41}$$

onde foi usado a expansão

$$G_{\vec{r},\vec{r'}} = \sum_{L,L'} j_L(\vec{r} - \vec{R}) j^*_{L'}(\vec{r'} - \vec{R'}) G_{L,L'}(\vec{\rho}) \quad . \tag{3.42}$$

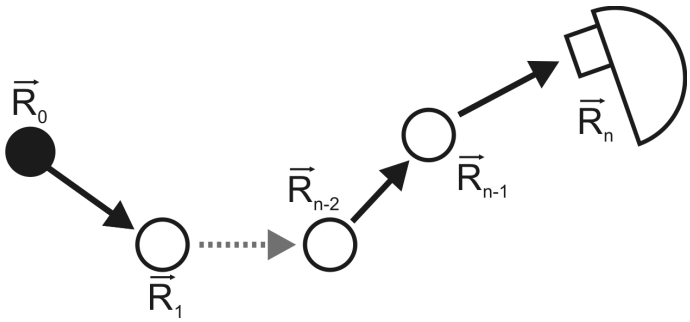

Figura 3.9: Modelo de espalhamento para expansão exata da função de Green, onde $\vec{R_0}$ representa o emissor e $\vec{R_n}$ o detector.

O significado físico da equação 3.37 pode ser representado pela figura 3.9. Nela percebe-se que o fotoelétron emitido em $\vec{R}_0$ é espalhado por todos os centros espalhadores $\vec{R}_i$ até chegar ao detector posicionado em $\vec{R}_n$. O cálculo para o espalhamento total dos fotoelétrons, baseado nessa expansão, deve somar sobre todos os momentos angulares L_i em todos os centros espalhadores $\vec{R}_i$. Isso custará um esforço computacional muito alto, principalmente se o *cluster* usado for grande. Portanto, é interessante se for possível realizar a soma sobre os momentos angulares para cada centro espalhador separadamente e só então realizar a soma sobre os centros espalhadores. Isso porque a contribuição para o espalhamento de um fotoelétron devido a um R_n grande não será tão significante se comparada com os espalhamentos devido aos primeiros centros espalhadores, logo, o número total de espalhamento poderá ser truncado num valor adequado a fim de se reduzir o tempo computacional. Baseado nessa idéia, *Rehr* e *Albers* desenvolveram um método, conhecido como a representação separável de *Rehr* e *Albers*, no qual a função de Green exata $G_{L,L'}$ pode ser reescrita na forma [56]:

$$G_{L,L'}(\vec{\rho}) = \frac{e^{i|\rho|}}{|\rho|} \sum_{\Lambda} \tilde{\Gamma}^{L}_{\Lambda}(\vec{\rho}) \Gamma^{L'}_{\Lambda}(\vec{\rho}) \quad , \tag{3.43}$$

ou

$$G^{(n-1)}_{L_n,L_0}(\vec{R}_1, \cdots, \vec{R}_n) = \frac{e^{\rho_1 + \cdots + \rho_n}}{\rho_1 \cdots \rho_n} \sum_{\Lambda_i} \Gamma^{L_0}_{\Lambda_0}(\vec{\rho_1}) \tilde{\Gamma}^{L_n}_{\Lambda_n}(\vec{\rho_n}) F_{\Lambda_n,\Lambda_{n-1}}(\vec{\rho_n}, \vec{\rho_{n-1}}) \times \cdots \times F_{\Lambda_2,\Lambda_1}(\vec{\rho_2}, \vec{\rho_1}) \tag{3.44}$$

com

$$\vec{\rho_i} = k(\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i) \quad ,$$

$$F_{\Lambda,\Lambda'}(\vec{\rho},\vec{\rho'}) = \sum_L t_l \Gamma^L_\Lambda(\vec{\rho})\tilde{\Gamma}^L_{\Lambda'}(\vec{\rho'})$$
$$\Lambda = (\mu,\nu)$$
$$-l \leq \mu \geq l \;\; e \;\; 0 \leq \nu \geq min(l, l'-\mu) \;\; , \tag{3.45}$$

sendo que,

$$\Gamma^L_\Lambda(\vec{\rho}) = R^l_{\mu m}(\Omega_{\hat{\rho}})(-1)^\mu N_{l\mu}\frac{C_l^{\mu+\nu}(z)}{(\mu+\nu)!}z^{\mu+\nu} \;\; ,$$
$$\tilde{\Gamma}^L_{\Lambda'}(\vec{\rho'}) = R^l_{\mu m}(\Omega^{-1}_{\hat{\rho}})\frac{(2l+1)}{N_{l\mu}}\frac{C_l^{\nu}(z)}{\nu!}z^{\nu} \;\; , \tag{3.46}$$

onde $z = 1/i\rho$, $N_{l\mu}$ são fatores de normalização dos harmônicos esféricos, $C_l^\nu(z) = (d^\nu/dz^\nu)C_l(z)$, $C_l(z)$ fatores que multiplicam as funções esféricas de Hankel e $R^l_{\mu m}(\Omega_{\hat{\rho}})$ as matrizes de rotação que giram $\vec{\rho}$ para o eixo $\hat{z}$.

Os detalhes completos sobre a dedução da equação 3.43, bem como uma explicação detalhada da função $\Gamma^L_\Lambda(\vec{\rho})$ podem ser encontrados no artigo de origem dessa expansão [56]. Porém, na prática basta saber como será o comportamento assintótico da função $F_{\Lambda,\Lambda'}(\vec{\rho},\vec{\rho'})$ que é dado por:

$$F_{\Lambda,\Lambda'}(\vec{\rho},\vec{\rho'})_{\rho,\rho'\to\infty} \approx \rho^{-(2\nu+\mu)}\rho'^{-(2\nu'+\mu')} \;\; . \tag{3.47}$$

Como no caso do LEED (vide equação 3.21), cada átomo será representado pelas matrizes de amplitude de espalhamento dada pela equação 3.45 e a soma em Λ que representa a ordem da representação de *Rehr* e *Albers* pode ser truncada, dado seu comportamento assintótico, no qual normalmente são considerados termos de até quarta ordem.

Finalmente, com os resultados mostrados, pode-se obter a expressão para a intensidade da onda de fotoelétrons que chega ao detector. Como no LEED, deve-se levar em conta os efeitos de atenuação da amplitude da onda, devido a efeitos de vibração térmica, efeitos inelásticos e a correção devido ao potencial interno. Uma vez incluído esses efeitos, a intensidade difratada é dada por:

$$I^{(n_{max})}_{L_f}(k,\theta,\phi) \propto \sum_{m_i} |\sum_{l_f}^{l_i\pm1} M_{l,m;l_i,m_i}(E_f,E_i) exp\left(-\frac{a}{2\lambda(E)}\right) \times$$
$$\left[G^{(0)}_{00,l_f m_i}(\vec{R_0}) + W_c^{(1)}G^{(1)}_{00,l_f m_i}(\vec{R_1},\vec{R_n}) + \sum_{N=2}^{N_{max}} W_c^{(N)}G^{(N)}_{00,l_f m_i}(\vec{R_1},\cdots,\vec{R_n})\right]|^2 \tag{3.48}$$

onde o termo $exp(-a/2\lambda(E))$ descreve a atenuação devido a efeitos inelásticos, com a a distância percorrida pelo fotoelétrons no cristal e $\lambda(E) = kE^m$, com k e m parâmetros

dependentes do material [54] e W_c o fator de Debye-Waller como mostrado na equação 3.24.

3.2.5 O pacote computacional MSCD

Neste trabalho foi usado o pacote computacional "*Multiple Scattering Calculation of Diffraction*", desenvolvido por *Chen* e *Van Hove*, baseado no método de *cluster*, para se calcular as intensidades dos feixes de fotoelétrons difratados a partir de uma estrutura de base e compará-las com as curvas experimentais. Nele é utilizado a representação separável de *Rehr* e *Albers* descrita na seção 3.2.4 e só é permitido o cálculo para emissão de fotoelétrons a partir de níveis de caroço.

No pacote MSCD é permitido a obtenção do padrão de difração teórico a partir dos dois modos de operação do PED, com a varredura em energia ou dos ângulos polar e azimutal. Em ambos os casos, a diferença de fase para cada elemento químico com sua respectiva matriz radial (vide equação 3.35), bem como um conjunto de parâmetros estruturais e não-estruturais devem ser fornecidos como ponto de partida dos cálculos.

Como parâmetro estrutural, o *cluster* indicando a posição dos átomos deve ser fornecido contendo no máximo 300 átomos. Deve-se também indicar quais são os átomos emissores. Já para os parâmetros não-estruturais, deve ser informado de qual nível de caroço o fotoelétron é emitido, a ordem de espalhamento múltiplo, onde são permitidos no máximo 10 espalhamentos, a ordem da representação de *Rehr* e *Albers*, a temperatura de Debye (referente a todo o sistema), o potencial interno, os coeficientes referentes aos efeitos inelásticos (vide equação 3.48), o ângulo de polarização do fóton incidente (na qual só é permitida polarização linear), ângulo de abertura do detector (parâmetro conhecido como aceptância), e as informações sobre os tipos de átomo, como a densidade e massa atômica.

Alguns parâmetros podem ser otimizados a partir de uma rotina interna ao pacote, no qual se deve fornecer o passo para variação, sendo eles: a distância entre camadas, o tamanho da célula unitária, o potencial interno e a temperatura de Debye. Em um primeiro processo de otimização os parâmetros a serem ajustados são variados com um passo fixo e os resultados teóricos e experimentais são comparados. Esse primeiro procedimento normalmente é feito para tentar se encontrar um mínimo global. Com os melhores parâmetros obtidos nessa etapa, é feito um segundo passo, no qual a otimização se base no algoritmo desenvolvido por *Nelder* e *Mead* conhecido como "*downhill simplex method*" e finalmente é feito um terceiro passo no qual se utiliza o método "*Marquardt fitting method*" desenvolvido por *Marquardt*. Detalhes sobre os métodos de otimização podem ser encontrados no livro "*Numerical Recipes*" [57].

Como no LEED, a comparação entre os dados experimentais e os teóricos obtidos é feita a partir do fator R. No entanto, o pacote MSCD utiliza dois tipos de fatores R, definidos por:

$$R_a = \frac{\sum_j (\chi_t - \chi_e)^2}{\sum_j (\chi_t + \chi_e)^2} \quad , \tag{3.49}$$

$$R_b = \frac{\sum_j (\chi_t^2 - \chi_e^2)}{\sum_j (\chi_t^2 + \chi_e^2)} \quad , \tag{3.50}$$

.

Ambos os fatores R são sensíveis somente às intensidades dos picos difratados, porém, como no fator R_b é primeiramente tomado o quadrado da função χ experimental e teórica, isso faz com que esse fator seja ainda mais sensível a pequenas mudanças nas intensidades dos picos. Portanto, o fator R_b é mais útil para se investigar os efeitos de atenuação das intensidades dos feixes difratados. Porém, neste caso, a grandeza $\chi_t^2 - \chi_e^2$ não será necessariamente positiva, de forma que, ao se fazer a soma sobre todos os ângulos (j), a condição de que o fator R será nulo somente quando as curvas forem idênticas não será sempre satisfeita. Já a partir da definição do fator R_a, este será nulo somente quando as curvas experimentais e teóricas forem idênticas, tornando-o mais adequado para se investigar a estrutura da superfície estudada. Sendo assim, toda otimização no pacote MSCD é feita utilizando-se o fator R_a.

A função $\chi(k, \theta, \phi)$ é dada por:

$$\chi(k, \theta, \phi) = \frac{I(k, \theta, \phi) - I_0(k, \theta, \phi)}{I_0(k, \theta, \phi)} \quad , \tag{3.51}$$

onde t e e representam as intensidades teórica e experimental respectivamente, I_0 a intensidade de *background* que é proporcional a seção de choque da fotoemissão e para um determinado θ é uma função constante dada pela média das intensidades da curva azimutal [13].

3.3 Tratamento teórico para ligas aleatórias

Processos importantes como a catalise, corrosão, adesão de materiais sobre a superfície de materiais, dentre outras, são de grande interesse tecnológico. Neste contexto, devido à possibilidade da combinação de propriedades químicas e estruturais presentes em cristais formados por um único elemento, as ligas cristalinas assumem um papel fundamental no desenvolvimento científico e, portanto tem sido largamente estudadas.

Basicamente, as ligas cristalinas podem ser separadas em dois grupos: as ligas ordenadas e as ligas desordenadas quimicamente, também conhecidas como ligas aleatórias. As ligas ordenadas, por possuírem átomos de diferentes elementos organizados na rede cristalina com uma periodicidade bem definida, são largamente estudadas, principalmente do ponto de vista estrutural, dado que essa propriedade é mais fácil de ser

obtida para sistemas com alto grau de simetria. Nesse caso, técnicas baseadas na difração, como o LEED e o PED, mostrados nas seções anteriores, tem sido aplicadas com sucesso na determinação estrutural de superfície por mais de trinta anos.

Já as ligas aleatórias são caracterizadas pelo desordenamento substitucional entre os diferentes elementos que a compõem. Portanto, a periodicidade nessas superfícies é quebrada, dificultando o estudo de sua estrutura a partir de técnicas como o LEED e o PED. Neste caso, para que essas técnicas sejam capazes de simular os efeitos de desordem substitucional, *Gauthier*, *Baudoing* e outros colaboradores, empregaram pela primeira vez o método conhecido como *Average t-matrix Aproximation* (ATA), durante o estudo por LEED da segregação da liga aleatória composta por níquel e platina [62–64]. Método que foi validado alguns anos depois por *Crampin* e *Rous* [65].

No método ATA, a desordem química é incorporada indiretamente em cada camada modelando a liga com camadas ordenadas, mas com o espalhamento atômico descrito por uma matriz-t (definida pela equação 3.22) efetiva, calculada a partir de uma média das matrizes-t de cada elemento presente na liga. Para o caso de uma liga binária, composta por elementos genéricos A e B, essa matriz-t efetiva pode ser escrita como:

$$t^{i}_{ATA} = c_i t_A + (1 - c_i) t_B \quad , \tag{3.52}$$

onde c_i representa a concentração do elemento A na camada i e t_A é a matriz-t para o elemento A.

A aproximação ATA pode ser aplicada tanto em LEED, quanto em PED, para determinação da concentração dos elementos em uma determinada camada. Porém, a convergência para a aproximação é fortemente dependente da diferença entre as propriedades de espalhamento de cada elemento, principalmente no caso do LEED, onde as curvas I(V) são relativamente pouco sensíveis a mudanças nas diferenças de fase [31]. Portanto, se as matrizes de espalhamento para cada átomo forem semelhantes, a determinação da concentração possuirá um erro relativamente maior do que quando as matrizes forem diferentes [66].

Capítulo 4

Estudo da Superfície (001) do Cristal $Cu_{90}Au_{10}$

4.1 Medidas de difração de elétrons de baixa energia (LEED)

4.1.1 Detalhes Experimentais

A caracterização estrutural da superfície (001) do cristal de $Cu_{90}Au_{10}$ através de medidas LEED foi realizada no Laboratório de Física Aplicada no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, em câmara de ultra-alto vácuo (UHV) com pressão base de $1,7 \times 10^{-10} mbar$ e equipada com técnicas convencionais para a limpeza e caracterização química e estrutural da superfície [25].

O processo de limpeza do cristal de $Cu_{90}Au_{10}(001)$ foi feito *in situ*, em UHV. Para se obter uma superfície livre de impurezas como carbono (C) e oxigênio (O_2) e reconstruída, foi realizado um ciclo de bombardeamento por íons com 2,0 keV de energia cinética por uma hora e recozimento a $650°C$ por 2 horas, seguido de vários ciclos de bombardeamento por íons com 1,0 keV de energia cinética por 30 minutos e recozimento a $600°C$ por 20 minutos. Após este procedimento medidas por Espectrocospia de Elétrons Auger (AES) confirmaram a ausência de impurezas, como mostrado na figura 4.1. Para se obter uma superfície bem ordenada, esse procedimento foi finalizado com ciclos de bombardeamento por íons com 0,7 keV de energia por trinta minutos e recozimento a $550°C$ por 10 minutos. Tal procedimento resulta em uma superfície com alta qualidade cristalográfica, como verificado por LEED em temperatura ambiente. Como mostrado na figura 4.2, a superfície (001) do cristal de $Cu_{90}Au_{10}$ apresenta pontos de difração muito bem definidos e baixa intensidade de fundo. Nota-se que o padrão é de uma estrutura c(2×2) similar ao observado para $Cu_3Au(001)$ [69], e que só é possível de ser formado com o enriquecimento da superfície por ouro, ao contrário de um padrão (1×1) comum para ligas desordenadas.

Com a superfície do cristal preparada, os padrões de difração LEED foram coletadas

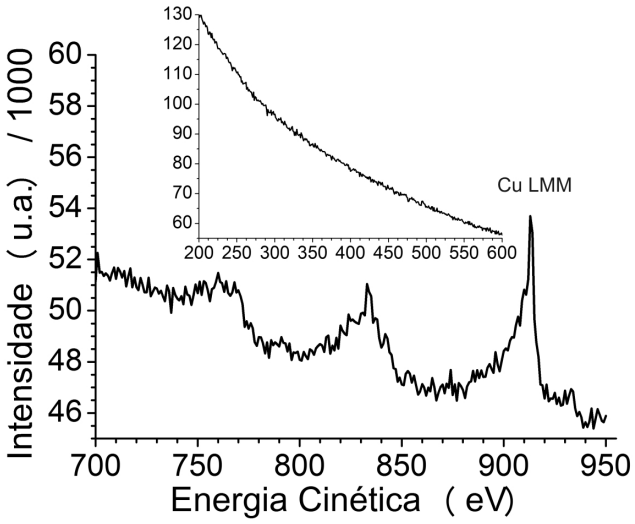

Figura 4.1: Espectroscopia de Elétrons Auger (AES) do cristal $Cu_{90}Au_{10}$ após limpeza da superfície. Em destaque é mostrado a região com ausência de contaminantes como carbono ($E_{KLL} = 267eV$) e oxigênio ($E_{KLL} = 502eV$).

com incidência normal e para temperatura de 143 K, medida feita através de um termopar preso próximo a amostra. Utilizando o aparato experimental descrito na seção 3.1.2 foram obtidos os padrões de difração entre o intervalo de 60 a 550 eV com passos de 1 eV. Mediu-se também a corrente na amostra através da própria eletrônica LEED com passos de 5 eV, dado esse relevante para normalização das curvas de intensidade dos pontos de difração em função da energia.

Através dos padrões de difração foram extraídas as curvas I(V)'s para 21 feixes com índices (hk): [$(\bar{\frac{1}{2}}, \frac{1}{2})$; $(\bar{\frac{1}{2}}, \bar{\frac{1}{2}})$; $(\frac{1}{2}, \bar{\frac{1}{2}})$; (1,0); (0,1); $(\bar{1},0)$; $(0,\bar{1})$; $(\bar{1},1)$; $(\bar{1},\bar{1})$; $(1,\bar{1})$; (2,0); (0,2); $(\bar{2},0)$; $(0,\bar{2})$; (2,2); $(\bar{2},2)$; $(\bar{2},\bar{2})$; $(2,\bar{2})$; (2,1); (1,2); $(\bar{1},2)$]. Tomadas as médias para os feixes simetricamente equivalentes, resultando em um total de 6 feixes inequivalentes com índices: [$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; (1,0); (1,1); (2,0,); (2,1); 2,2)], e o intervalo total de energia ΔE definido por esses 6 feixes é de 1770 eV.

4.1.2 Detalhes teóricos

Para se calcular as curvas I(V)'s teóricas foi utilizado o pacote SATLEED com a implementação ATA discutidos na seção 3.3. As diferenças de fase necessárias para o cálculo foram obtidas utilizando o pacote computacional desenvolvido por *Barbieri* e *Van Hove* [44]. Foram calculados quatro conjuntos diferentes de diferenças de fase: as diferenças de fase para o cobre e ouro de superfície e também para o cobre e ouro de *bulk*. Todos os cálculos foram feitos pressupondo uma estrutura $L1_2$ semelhante à estrutura de *bulk* da liga de Cu_3Au. Este procedimento foi adotado por não possuírmos

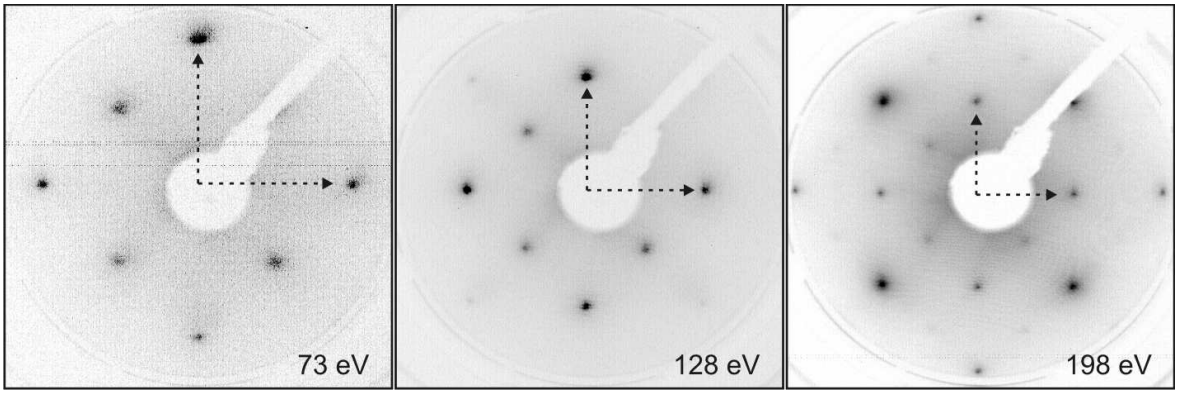

Figura 4.2: Padrão LEED da superfície limpa do cristal de $Cu_{90}Au_{10}(001)$ nas energias de 73 eV, 128 eV e 198 eV. Obs.: os vetores indicam a periodicidade da estrutura de volume.

um código capaz de calcular as de diferenças de fases para ligas aleatórias.

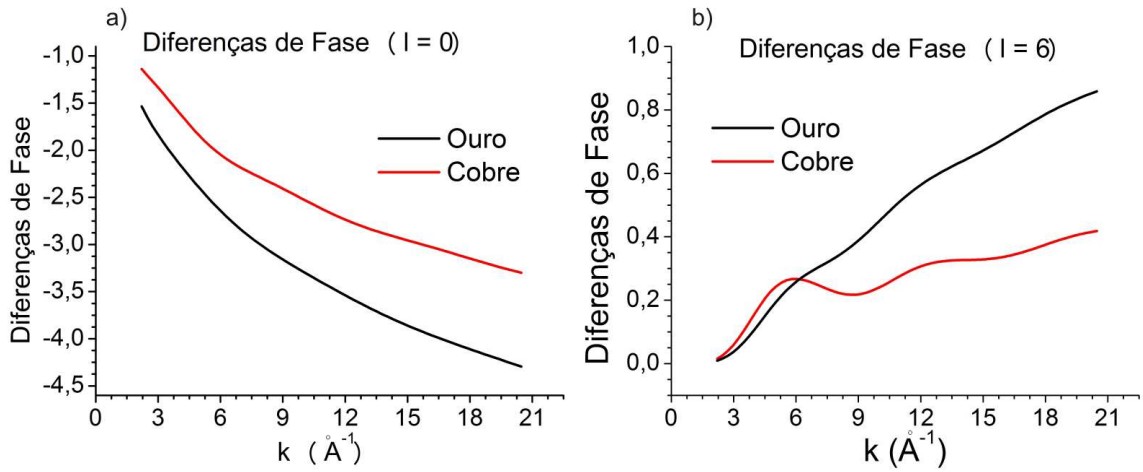

Figura 4.3: Diferenças de fase entre átomos de Ouro e Cobre calculados a partir da matriz de Cu_3Au para a) momento angular l = 0 e b) momento angular l = 6.

Inicialmente, foram utilizados os seguintes valores para os parâmetros não estruturais necessários para o cálculo das curvas I(V)'s teóricas: temperatura de Debye para ouro de superfície - $\Theta_{Au(s)}$ = 135 K, cobre de superfície - $\Theta_{Cu(s)}$ = 360 K, ouro de volume - $\Theta_{Au(b)}$ = 200 K e cobre de volume - $\Theta_{Cu(s)}$ = 232 K; parte real e imaginária do potencial óptico V_0 = 10 eV e V_{0i} = -5 eV, respectivamente; parâmetro de rede em volume - 3,66 Å e raio *muffin-tin* = 0,8 Å.

Com base na simetria exibida pelos padrões de difração obtidos (figura 4.2), foram testados diversos modelos, todos compatíveis com uma reconstrução do tipo c(2 × 2). Nestes modelos investigamos o aparecimento desta reconstrução tanto na primeira

camada, como também na segunda e terceira camada atômica. Dentre todos esses modelos, cinco deles se destacaram (figura 4.4), sendo eles: **Modelo 01** - ouro em sítios substitucionais na primeira camada com segunda camada de cobre; **Modelo 02** - primeira camada de cobre e ouro em sítios substitucionais na segunda camada; **Modelo 03** - primeira camada de ouro e ouro em sítios substitucionais na segunda camada; **Modelo 04** - primeira camada de ouro em sítios tipo *top* com segunda camada de cobre; e **Modelo 05** primeira camada de ouro em sítios tipo *hollow* com segunda camada de cobre. Do modelo com melhor fator R foram otimizadas as distâncias entre planos para as sete primeiras camadas (camadas consideradas de superfície), bem como de todos os parâmetros não estruturais (temperatura de Debye, raio *muffin-tin* e parte real e imaginária do potencial ótico) e da concentração de ouro a partir da segunda camada utilizando-se a aproximação ATA. Finalmente, com os parâmetros não estruturais determinados, uma otimização dos parâmetros estruturais foi realizada.

Partindo do melhor modelo estrutural e ainda utilizando a aproximação ATA, foram introduzidos defeitos na primeira camada atômica, de forma a tentar simular uma superfície mais realística. Os defeitos testados foram a substituição de alguns átomos de cobre ou ouro por buracos, e a substituição de sítios originalmente ocupados com cobre por ouro e vice-versa. A escolha dos átomos a serem substituídos foi feita de forma aleatória. Deve-se ressaltar que os defeitos introduzidos não são defeitos geométricos reais, onde há, por exemplo, a ausência de certos átomos. Em nosso caso, o que é feito é somente reduzir o efeito do espalhamento do feixe de elétrons devido aos átomos de cobre/ouro.

4.1.3 Resultados e discussão

Dos diferentes modelos estruturais testados, o que gerou curvas I(V)'s teóricas mais próximas das experimentais, ou seja, com menor fator R, foi o **Modelo 01**, com primeira camada substitucional, apresentando fator R igual a 0,21, como mostrado na tabela 4.1. Os modelos com cinco camadas de superfície apresentaram fator R ligeiramente melhores do que os modelos com sete camadas. Assim, com o objetivo de reduzir o tempo de cálculo para cada otimização, foram utilizados somente os modelos com cinco camadas. Portanto, a partir do **Modelo 01** com cinco camadas, foram feitas todas as otimizações descritas na seção anterior.

Tabela 4.1: fator R para os modelos testados para LEED.

	Modelo 01	**Modelo 02**	**Modelo 03**	**Modelo 04**	**Modelo 05**
fator R	0,21 ± 0,04	0,61 ± 0,10	0,63 ± 0,10	0,51 ± 0,09	0,38 ± 0,07

Nossos cálculos resultaram em um parâmetro de rede de 3,66 Å para o $Cu_{90}Au_{10}$, em acordo com o valor do parâmetro de rede esperado para tal liga em volume [68].

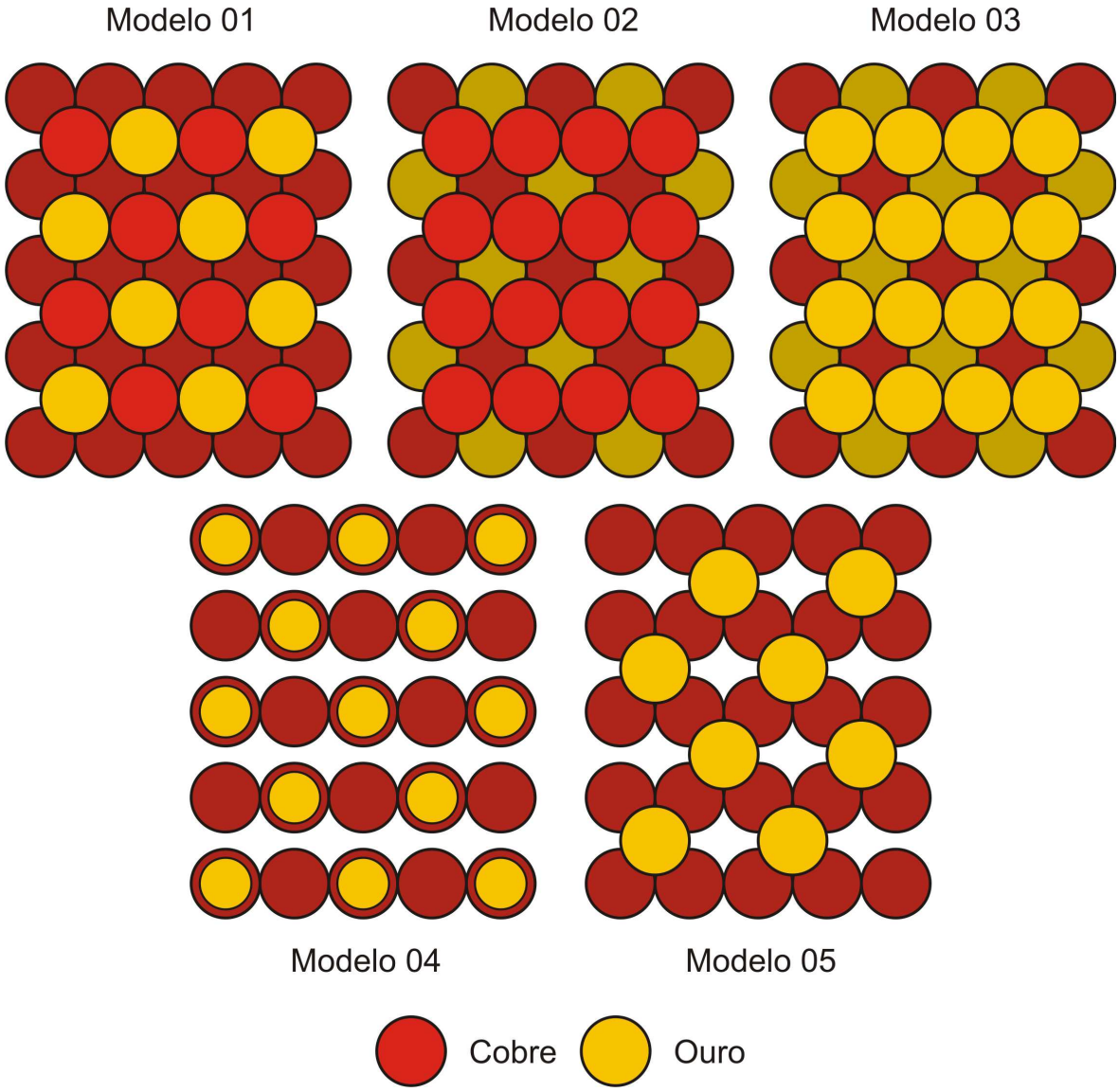

Figura 4.4: Modelos testados para cálculo das curvas I(V)'s teóricas: **Modelo 01** - 1^a cam. substitucional e 2^a cobre, **Modelo 02** - 1^a cobre e 2^a cam. substitucional, **Modelo 03** - 1^a ouro e 2^a cam. substitucional, **Modelo 04** - 1^a cam. *top* e 2^a cobre, **Modelo 05** - 1^a cam. *hollow* e 2^a cobre.

Em seguida, realizamos uma variação do raio *muffin-tin*, que deve ser no máximo de 1,29 Å (metade da menor distância entre vizinhos), entre 0,7 Å a 1,2 Å e que não demonstrou nenhuma influência significativa no valor do fator R (por isso o gráfico de sua variação foi omitido).

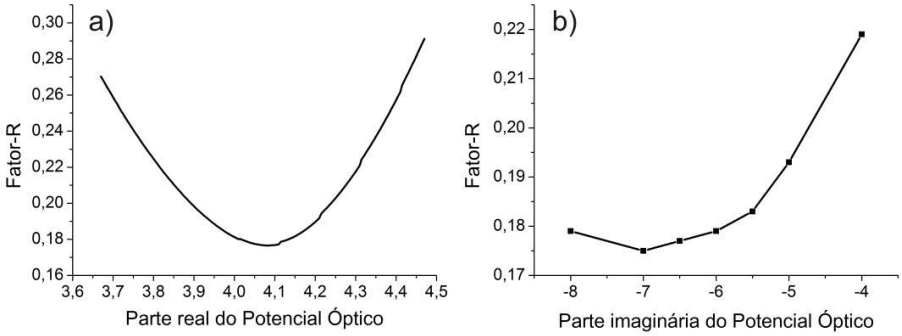

Figura 4.5: a) parte real do potencial óptico e b) parte imaginária do potencial óptico.

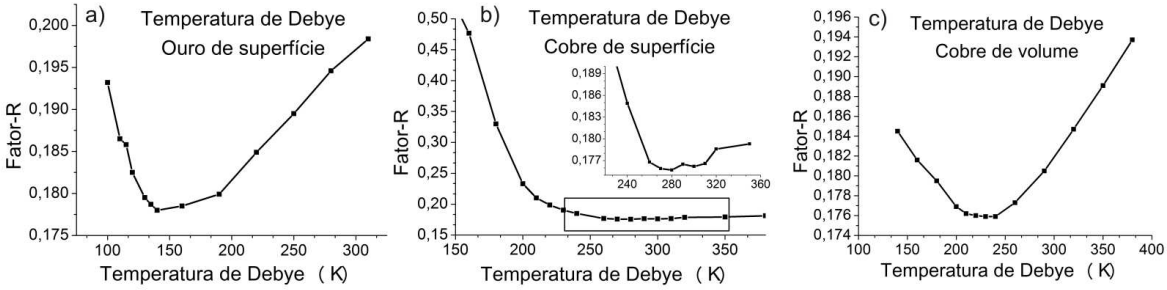

Figura 4.6: Variação da temperatura de Debye para: a) ouro de superfície, b) cobre de superfície e c) cobre de volume.

A otimização da parte real do potencial óptico é feita por uma rotina interna ao código SATLEED, onde o melhor valor encontrado foi de 4,1 eV. Já a variação da parte imaginária é feita por uma rotina externa, onde o mínimo obtido foi de -7 eV, o qual também não altera de forma significativa o fator R (vide figura 4.5).

As temperaturas de Debye obtidas após otimização foram: 140 K para ouro de superfície e 200 K para ouro de volume, 290 K para cobre de superfície e 230 K para cobre de volume. Os gráficos com a variação dessas temperaturas de Debye são mostrados na figura 4.6. A variação da temperatura para o ouro de volume foi omitida por não alterar de forma significativa o fator R, resultado esse provavelmente devido a baixa concentração de ouro em volume. As temperaturas de Debye em volume para cristais de cobre e de ouro são conhecidas na literatura, com valores de 343 K e 165

K, respectivamente [80] e, portanto, acima dos valores encontrados neste trabalho para a liga de $Cu_{90}Au_{10}(001)$. Porém, dos gráficos mostrados na figura 4.6, percebe-se mínimos largos e com uma pequena variação do fator R, o que indica uma grande imprecisão na determinação desse parâmetro. Por exemplo, a temperatura de Debye para o cobre de superfície varia entre 230 K até 350 K sem alterar significativamente o fator R. Mesmo assim, se compararmos a temperatura de Debye efetiva de superfície para um cristal de Cu_3Au [79], cujo valor é de 220 ± 5 K, podemos perceber que esse valor é próximo ao obtido em nosso trabalho para o cobre de volume, indicando possivelmente que a temperatura de Debye para o cobre de volume pode ser tomada como a temperatura efetiva para o sistema.

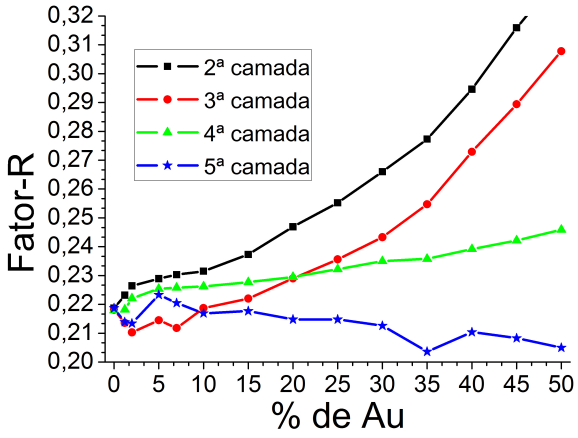

Figura 4.7: Variação da concentração de ouro a partir da segunda camada.

Neste trabalho, foi investigado também o perfil de segregação de ouro entre a segunda e a quinta camada atômica da superfície do cristal de $Cu_{90}Au_{10}(001)$. Apesar da técnica LEED não ser tão sensível ao elemento químico como o PED, descrito na seção 3.2, essa investigação é possível devido às diferentes contribuições para o espalhamento do feixe de elétrons (vide figura 4.3). Como pode ser observado na figura 4.7, foi encontrado uma segunda camada atômica rica em cobre e uma terceira camada com cerca de 5% de ouro. Esses valores também podem ser observados na figura 4.8 a), onde se vê que o menor fator R encontrado, de 0,21 está relacionado com uma segunda camada com 100% de cobre e uma terceira camada com 5% de ouro. Contudo, o erro associado a determinação da concentração de ouro nas camadas de superfície é alto, dado a pequena variação do fator R, como por exemplo, a variação da concentração de ouro na segunda camada entre 0% a 20% gera uma variação no fator R de 0,03. Mínimos ainda mais largos são observados na quarta e quinta camadas atômicas, como mostrados nas figuras 4.7 e 4.8. Provavelmente, nesse sistema estudado, as diferenças entre as contribuições do cobre e ouro para o espalhamento do feixe de elétrons não

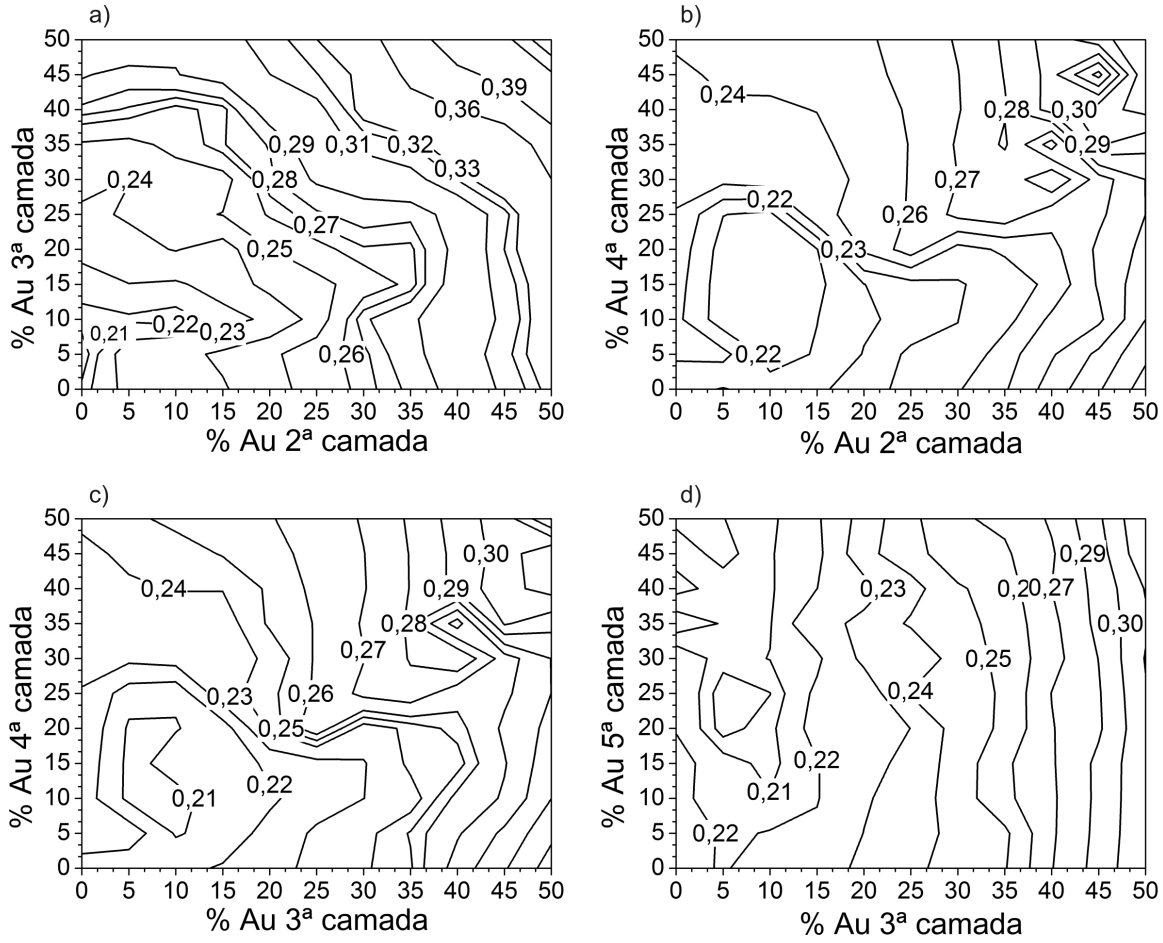

Figura 4.8: Correlação entre as concentrações de ouro em diferentes camadas: a) 2^a e 3^a camada, b) 2^a e 4^a camada, c) 3^a e 4^a camada e d) 3^a e 5^a camada.

são suficientes para distinguí-los completamente, tornando então, a mudança no fator R pouco significativa com a variação da concentração de ouro.

O enriquecimento da superfície com 50% de ouro formando uma reconstrução do tipo c(2×2) e uma segunda camada rica em cobre, não é particular desse sistema estudado, e possui uma estrutura de superfície muito semelhante a da liga de $Cu_3Au(001)$. Esta liga, que é ordenada quimicamente em temperatura ambiente [69; 70], possui uma estrutura de superfície no qual tem-se na primeira camada a formação de uma reconstrução c(2×2) com 50% de ouro e uma segunda camada composta por cobre [71; 72]. Nesses trabalhos, a segregação de ouro para a superfície é explicada pela ocorrência de um ajuste da energia de superfície devido ao fato de o átomo de ouro possuir volume atômico maior que o cobre. Como indicado por S. M. Foiles e outros [73], o enriquecimento de ouro na primeira camada e seu empobrecimento na segunda camada são

comportamentos comuns nas ligas de Cu-Au, reduzindo sua energia de ligação.

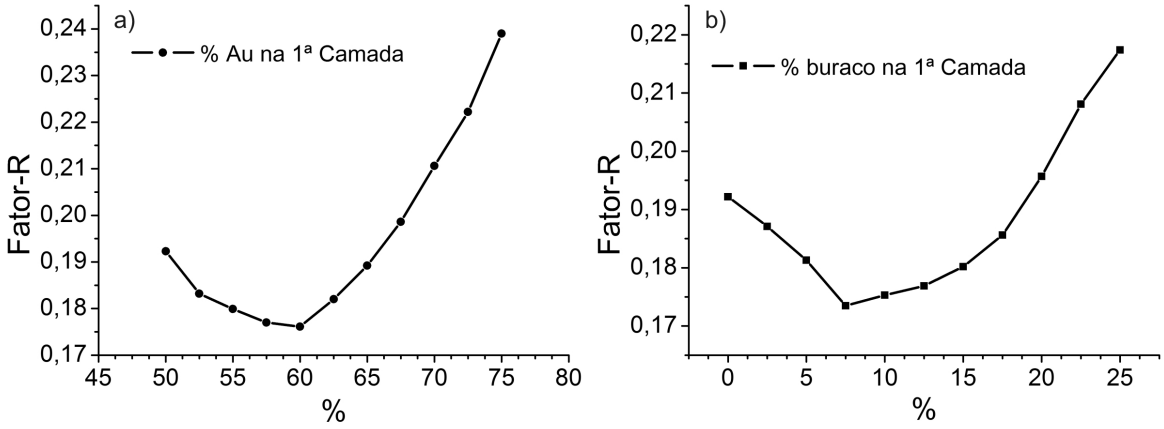

Figura 4.9: Variação de defeitos na primeira camada: a) substituição de sítios originalmente ocupados com cobre (ouro) por ouro(cobre) e b) substituição de sítios originalmente ocupados com cobre ou ouro por buracos.

A introdução de defeitos resultou numa redução de aproximadamente 0,04 no fator R, dado que esse valor é maior do que o erro no próprio fator R ($\Delta R_P = 0,03$, que será discutido adiante). Dos defeitos estudados, cujas influências no fator R são mostradas na figura 4.9 notou-se que, aqueles com uma maior concentração total de ouro na primeira camada eram favorecidos, como a substituição de átomos de cobre por buracos ou por átomos de ouro. No entanto, dois modelos se mostraram equivalentes, o primeiro, denotado por **Modelo 01 A**, onde 20% dos átomos de cobre foram substituídos por ouro, dando um total de 60% de ouro na primeira camada, e o segundo, denotado por **Modelo 01 B**, onde 20% dos átomos de cobre foram substituídos por buracos.

Portanto, nossos resultados finais obtidos neste trabalho para caracterização estrutural da superfície (001) do cristal $Cu_{90}Au_{10}$ são referentes aos dois (**Modelos 01 A** e **01 B**). Ambos indicam um enriquecimento em ouro na superfície com a formação de uma superestrutura c(2×2). Deve-se ressaltar somente que, após a introdução de defeitos, uma nova otimização dos parâmetros não-estruturais foi feita, porém nenhum desses parâmetros alterou de forma significativa o fator R.

Os resultados finais obtidos de todos os parâmetros investigados para esses dois modelos, inclusive os parâmetros estruturais (que serão detalhados a seguir), são apresentados na tabela 4.2 e um desenho esquemático da estrutura final encontrada é mostrada na figura 4.10. As curvas I(V)'s experimentais para os seis feixes inequivalentes e as teóricas correspondentes para o **Modelo 01 A** e para o **Modelo 01 B** são mostrados na figura 4.11. Delas percebe-se um bom acordo entre teoria e experimento, onde obteve-se um fator R, para ambos os modelos de $R_P = 0,17 \pm 0,03$, que de acordo

com a literatura [78], é considerado um bom fator R de Pendry para determinação estrutural de metais. O erro desse fator é obtido pela seguinte relação [19]:

$$\Delta R_P = \sqrt{\frac{8 \times V_{0i}}{\Delta E}} \times R_{P(m)} \quad . \tag{4.1}$$

Sendo $V_{0i} = 7$ (Parte imaginária do potencial óptico), $\Delta E = 1770$ (Intervalo total de energia coletado) e $R_{P(m)} = 0{,}17$ (fator R do melhor modelo), tem-se que $\Delta R_P = 0,03$.

Com os parâmetros não estruturais investigados, a distância entre planos das cinco primeiras camadas foram determinadas para os **Modelos 01 A** e **01 B**. Para se obter o erro associado a esse parâmetro, a distância entre planos de cada camada foi variada em ambos os sentidos em torno do valor mínimo obtido. Então para cada nova distância, o fator R é novamente calculado e o maior deslocamento permitido será aquele que gerar um fator R ainda dentro do intervalo de $\Delta R_P = 0,03$.

Tabela 4.2: Melhores parâmetros não-estruturais e estruturais para os **Modelos 01 A e 01 B** obtidos por LEED. (V_0 e V_{0i} - Parte real e imaginária do potencial óptico respectivamente, $\Theta_{i(s/b)}$ - Temperatura de Debye de superfície/volume para elemento i, $\delta_{i(Au-Cu)}$ - Distância entre átomos de ouro e cobre na camada i e d_{ij} - Distância entre camadas i e j).

	Modelo 01 A	**Modelo 01 B**
V_0 (eV)	$4,1 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,2$
V_{0i} (eV)	-7 ± 3	-6 ± 3
$\Theta_{Au(s)}$ (K)	140 ± 100	130 ± 100
$\Theta_{Cu(s)}$ (K)	280 ± 100	290 ± 100
$\Theta_{Cu(b)}$ (K)	230 ± 100	230 ± 100
% Au 1^a camada	60 ± 10	50 ± 20
% Au 2^a camada	0 ± 20	0 ± 20
% Au 3^a camada	5 ± 30	0 ± 30
% Au 4^a camada	0 ± 30	0 ± 30
% Au 5^a camada	5 ± 30	5 ± 30
$\delta_{1(Au-Cu)}$ (Å)	$0,07 \pm 0,04$	$0,06 \pm 0,04$
d_{12} (Å)	$1,84 \pm 0,02$	$1,84 \pm 0,02$
$\delta_{3(Au-Cu)}$ (Å)	$0,02 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,02$
d_{23} (Å)	$1,80 \pm 0,01$	$1,81 \pm 0,01$
d_{34} (Å)	$1,85 \pm 0,02$	$1,84 \pm 0,02$
$\delta_{5(Au-Cu)}$ (Å)	$0,06 \pm 0,07$	$0,01 \pm 0,04$
d_{45} (Å)	$1,79 \pm 0,03$	$1,84 \pm 0,02$

Os deslocamentos entre planos obtidos para os **Modelos 01 A** e **01 B** são praticamente idênticos, com as diferenças estando dentro do mesmo intervalo de erro. Nota-se na primeira camada uma corrugação entre os átomos de ouro e cobre ($\delta_{1(Au-Cu)}$), no

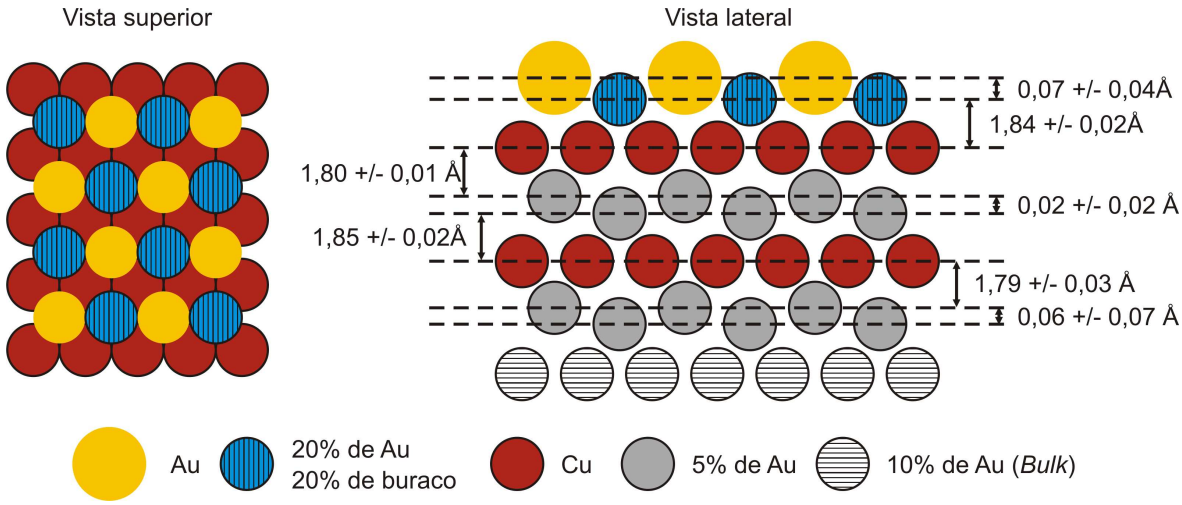

Figura 4.10: Estrutura da superfície do cristal $Cu_{90}Au_{10}(001)$. (Os deslocamentos indicados são para o **Modelo 01 A**).

qual o plano dos átomos de ouro ficam 0,07 Å acima do plano de átomos de cobre. Este resultado também pode ser comparado ao obtido para liga de $Cu_3Au(001)$, que também apresenta uma corrugação na superfície com átomos de ouro posicionados acima dos átomos de cobre [72; 74–76]. O aparecimento deste efeito de corrugação deve-se a diferença de volume atômico entre o ouro e o cobre e ainda a uma redistribuição dos elétrons de valência na liga [77].

Essa corrugação se repete em todas as camadas ímpares de superfície sendo que, na terceira camada, o deslocamento entre átomos de ouro e cobre é pequeno, de 0,02 Å ($\delta_{3(Au-Cu)}$), e na quinta camada de 0,06 Å ($\delta_{5(Au-Cu)}$). Porém, o erro referente a corrugação na quinta camada é alto, de 0,07 Å, o que é de se esperar, uma vez que o espalhamento do feixe primário de elétrons é menos sensível a camadas mais profundas.

O efeito de relaxação também é observado em nossos resultados. Em relação a distância de 1,83 Å entre planos no volume, percebe-se uma ligeira expansão da distância relativa entre o primeiro e segundo plano (d_{12}) de 0,01 Å, e entre o terceiro e o quarto plano (d_{34}) de 0,02 Å. Já entre o segundo e o terceiro plano (d_{23}) é observada uma contração de 0,03 Å e entre o quarto e o quinto plano (d_{45}) de 0,04 Å. Em um trabalho desenvolvido por *Kang* e outros [8] foi obtido uma expansão da distância entre o primeiro e o segundo plano atômico de 0,02 Å, a partir de uma análise semi-quantitativa (no qual não são levados em conta efeitos de espalhamento múltiplo). Portanto, ao se considerar a margem de erro determinada para este parâmetro em nosso trabalho, nosso valor encontrado para d_{12} está em acordo com o obtido na literatura.

Finalmente, com o objetivo de selecionar o melhor modelo entre os **Modelos 01 A** e **01 B**, deu-se início a um estudo desta superfície através de simulações utilizando o método conhecido como BFS (Bozzolo-Ferrante-Smith). O BFS é um método semi-

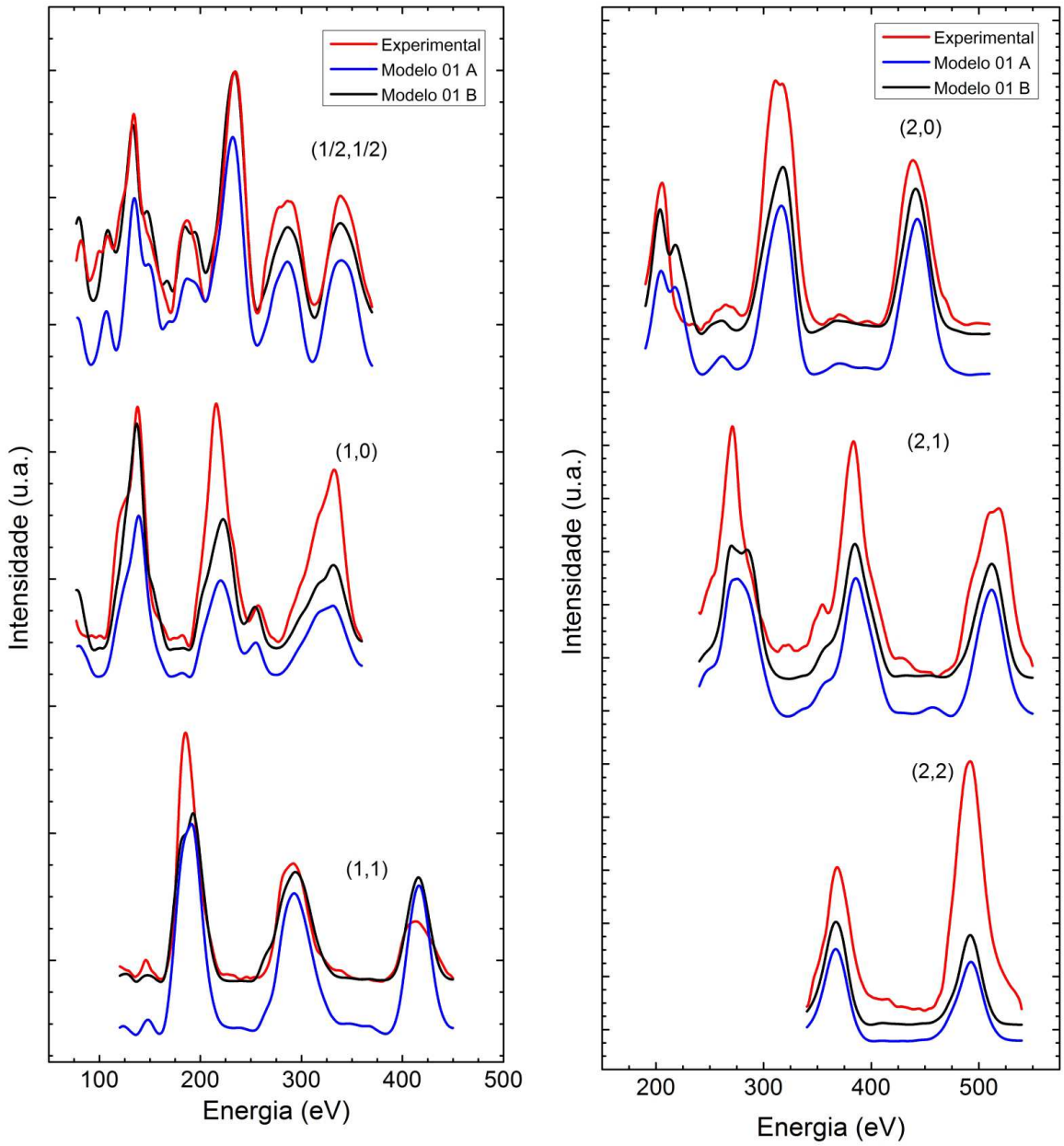

Figura 4.11: Curvas I(V)'s experimentais e teóricas para o **Modelo 01 A** e para o **Modelo 01 B** referente ao cristal $Cu_{90}Au_{10}(001)$.

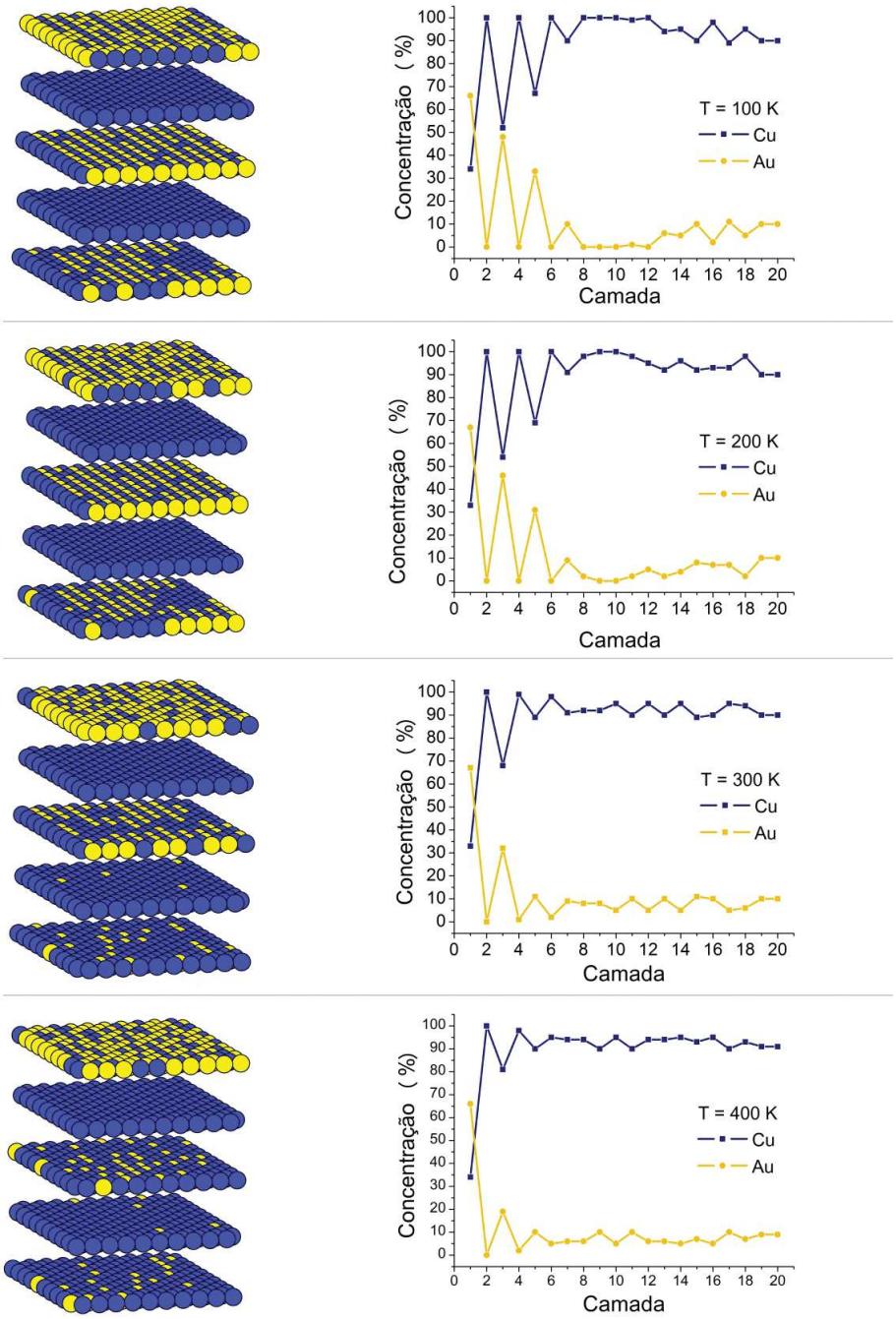

Figura 4.12: Estruturas finais obtidas para o $Cu_{90}Au_{10}(001)$, resultantes das simulações utilizando o código BFS para diferentes temperaturas, junto com o respectivo perfil de segregação obtido.

empírico capaz de calcular a energia de formação de ligas arbitrárias e é normalmente empregado no estudo do perfil de segregação de ligas metálicas de superfícies [82; 83].

Nesta simulação, submetemos a vários processos de aquecimento, uma estrutura típica de volume para o cristal $Cu_{90}Au_{10}$ com 24 planos atômicos (com átomos de ouro dispostos de forma aleatória). Em cada aquecimento, o sistema foi levado de uma temperatura de 1 K até 600 K com passos de 50 K. Nossos resultados preliminares, nos quais não foi permitida uma relaxação da estrutura, indicam fortemente o favorecimento do **Modelo 01 A** (com a presença de cerca de 70% de átomos de ouro na primeira camada). Tais simulações indicam ainda uma segunda camada composta somente por cobre. Porém, principalmente em baixas temperaturas, percebe-se a tendência do enriquecimento com ouro também na terceira camada, formando uma estrutura similar a do Cu_3Au. A estrutura final encontrada para diferentes temperaturas é mostrada na figura 4.12 junto a seu perfil de segregação.

Em resumo, a estrutura final obtida através da determinação estrutural via LEED para a superfície da liga de $Cu_{90}Au_{10}(001)$, indica a formação de uma reconstrução c(2×2) com átomos de ouro e cobre ocupando sítios substitucionais na primeira camada e uma segunda camada rica em cobre. Esta estrutura é semelhante a estrutura de superfície da liga de $Cu_3Au(001)$, como já foi dito, e também semelhante a estrutura da liga de superfície que é formada após a deposição de ouro sobre a superfície do cristal de Cu(001) [20; 86].

4.2 Medidas de difração de fotoelétrons (PED)

4.2.1 Detalhes Experimentais

As medidas de PED foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, utilizando a linha de luz SGM, na qual estava acoplada uma câmara de ultra-alto vácuo com pressão base de $2,9 \times 10^{-10} mbar$ e também equipada com técnicas convencionais para preparação e caracterização química e estrutural de superfícies (bombardeamento por íons, XPS, PES, LEED, etc).

Como no experimento LEED, todo o processo de preparação da superfície do monocristal de $Cu_{90}Au_{10}$ foi feito *in situ*, através de vários ciclos de bombardeamento por íons e recozimento. Porém, neste caso percebeu-se que com um recozimento de 20 minutos, a amostra permanecia contaminada com oxigênio. Sendo assim, a fim de se obter uma superfície livre de impurezas, realizamos vários ciclos de bombardeamento por íons com energia de 2 keV por uma hora e recozimento com temperatura de $620°C$ por 5 minutos. Ao final desse processo, medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio-X (XPS) indicaram uma pequena contaminação com oxigênio (figura 4.13 a)). Com o objetivo de organizar a superfície, foram feitos ciclos de bombardeamento por íons com energia de 1,5 keV por 30 minutos e sequências de recozimento a $600°C$ por 5 minutos

mais três aquecimentos rápidos a temperaturas de $650°C$ por 40 segundos. A qualidade da superfície do cristal após cada ciclo foi monitorada por LEED. No entanto, devido a impossibilidade de se coletar os padrões de difração, eles não serão apresentados neste trabalho. Contudo, notou-se que os padrões LEED observados eram semelhantes aos obtidos anteriormente e mostrados na figura 4.2. Foi feito também uma medida PED com energia dos fótons de 700 eV, faixa de energia que é mais sensível para observação de oxigênio, mostrada na figura 4.13 b), na qual percebe-se uma superfície livre de contaminantes.

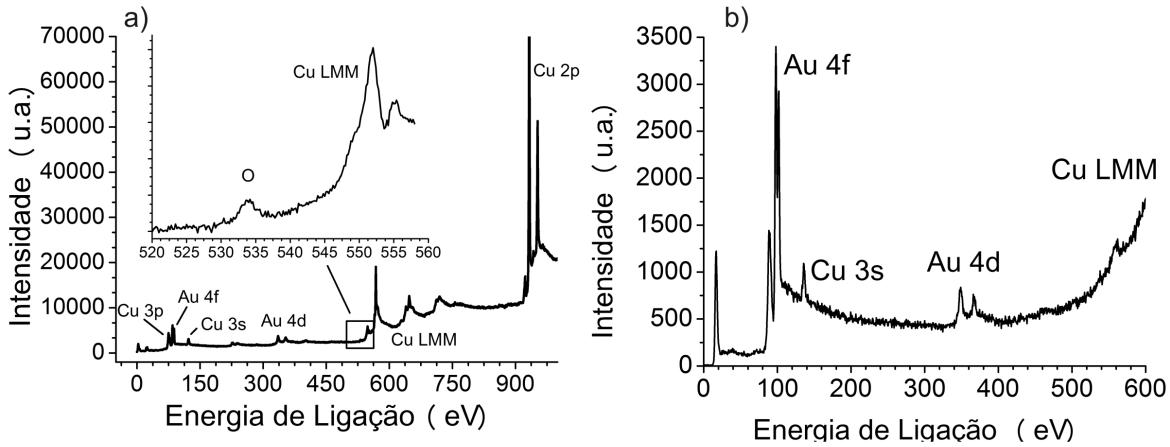

Figura 4.13: a) Curva de XPS utlizando AlK_α para o cristal de $Cu_{90}Au_{10}(001)$ após a primeira etapa de limpeza e b) Curva PED com $h\nu = 700$ eV após a etapa final.

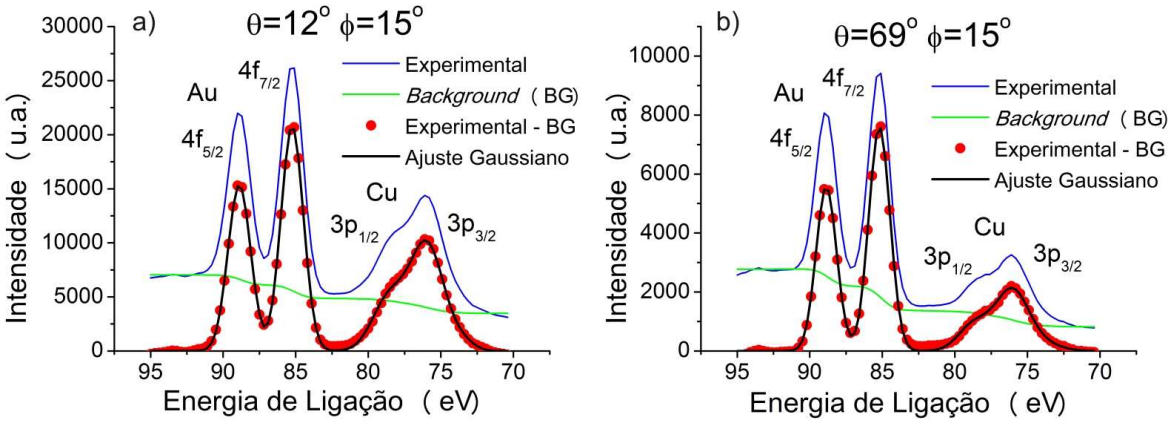

Figura 4.14: Espectro de fotoemissão para emissão de $\Theta = 12°$ - a) e $\Theta = 69°$ - b). Nos gráficos são mostrados os dados experimentais antes e após a remoção do *background* e também após o ajuste por curvas gaussianas.

Com a superfície devidamente preparada, as medidas PED foram coletadas no modo de varredura angular para amostra em temperatura ambiente, utilizando-se um feixe de luz linearmente polarizada com energia de 400 eV. Essa energia foi escolhida para que conseguíssemos obter uma boa relação entre a contagem de fótons e a sensibilidade para o espalhamento do ouro e cobre, os quais queríamos evidenciar.

Nesse modo de varredura, variamos o ângulo polar Θ de $\Theta_i = 12°$ até $\Theta_f = 72°$ com passos $\Delta\Theta = 3°$ e o ângulo azimutal ϕ de $\phi_i = 0°$ até $\phi_f = 99°$ com passos $\Delta\phi = 3°$ (esses ângulos estão indicados na figura 4.15), de forma que, foram coletados no total 660 espectros. Todos os espectros obtidos neste trabalho abrangem um intervalo de energia de ligação entre 70 eV até 95 eV com passos de 0,3 eV, faixa de energia que contem os picos referentes a emissão do cobre e ouro a serem estudados, sendo eles: Au $4f_{5/2}$, Au $4f_{7/2}$, Cu $3p_{1/2}$ e Cu $3p_{3/2}$. Outros parâmetros também utilizados para coleta desses espectros foram o tempo de contagem de cada ponto, igual a 0,4 s e a constante CAE (*Constant Analyser Energy*), igual a 30 eV. Dois dos espectros obtidos são mostrados na figura 4.14.

Finalmente, para que os dados experimentais possam ser comparados aos teóricos, foi necessário ainda ajustar cada um dos espectros obtidos por curvas gaussianas. Procedimento este que foi feito utilizando-se uma rotina cedida pelo *Prof. Dr. A. de Siervo*, da Universidade de Campinas. Após esse ajuste é possível então construir os padrões de difração experimentais para as emissões do ouro $4f_{5/2}$ e do cobre $3p_{1/2}$, mostrados na figura 4.16.

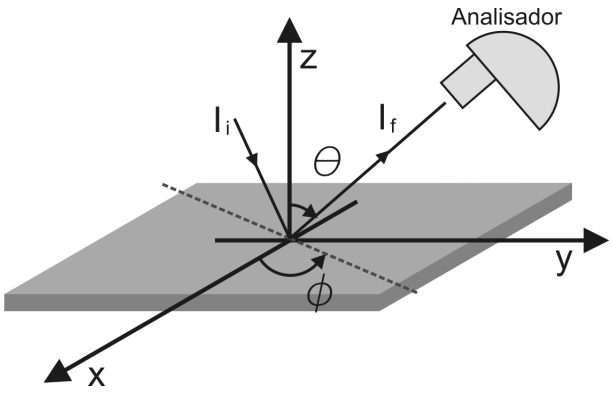

Figura 4.15: Geometria utilizada nos experimentos de PED, com a indicação dos ângulos Θ e ϕ.

4.2.2 Determinação dos padrões de difração teóricos

Os padrões de difração teóricos foram obtidos a partir do pacote MSCD, discutido na seção 3.2.5, no qual também foi necessário a implementação da aproximação ATA. As diferenças de fase calculadas para o estudo via LEED não puderam ser aproveitas para serem utilizadas no pacote MSCD, isso devido a uma limitação desse pacote, que

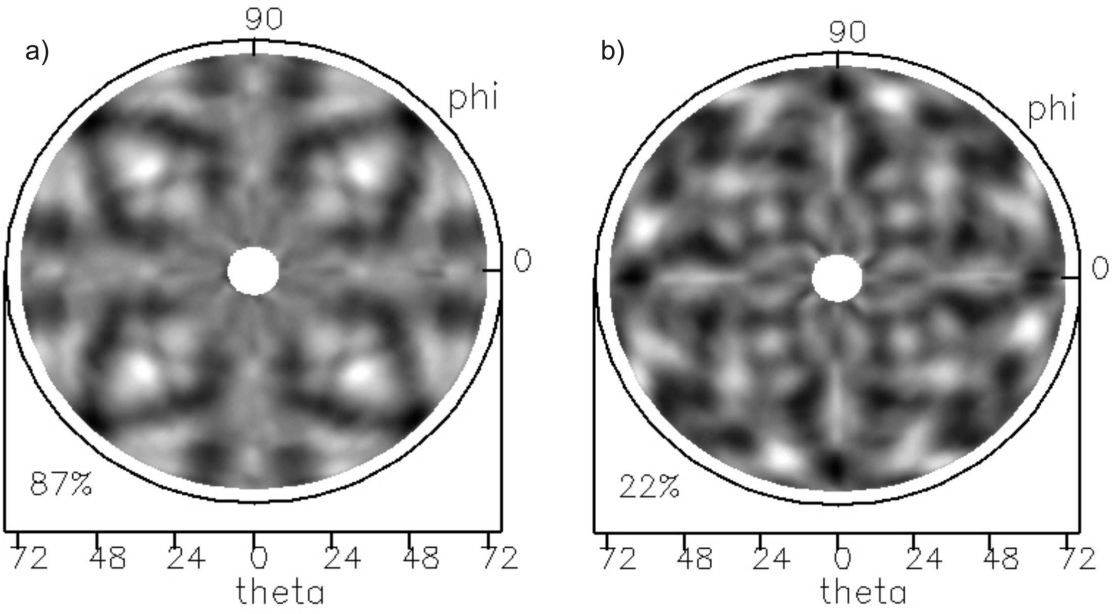

Figura 4.16: Padrões de difração de fotoelétrons para a superfície $Cu_{90}Au_{10}(001)$, obtidos com fótons de 400 eV e para os picos: a) Cobre $3p_{1/2}$ e b) Ouro $4f_{5/2}$.

admite no máximo dois elementos distintos (mais dois a serem usados pelo ATA) e ainda devido a um requerimento de um arquivo com formatação diferente. Portanto, foram calculadas novas diferenças de fase, uma para o cobre e outra para o ouro com suas respectivas matrizes radiais utilizando-se o pacote computacional desenvolvido por *Chen* e *Shirley* [54]. Porém, neste caso foram testados dois diferentes conjuntos de dados, um calculado a partir da estrutura de volume do Cu_3Au, como no LEED, e o outro calculado a partir de estruturas separadas para um cristal puro de cobre e outro puro de ouro.

Inicialmente, foram utilizados os seguintes parâmetros para o cálculo dos padrões de difração teóricos: ângulo de aceitação $\varphi_a = 1,0°$, potencial interno $V_0 = 10$ eV, temperatura de Debye $\Theta_D = 140$ K, ordem do espalhamento múltiplo $mso = 5$ e ordem da aproximação de Rehr-Albert $rao = 4$. Na difração de fotoelétrons, como dito na seção 3.2.4, os efeitos de espalhamento inelástico são levados em conta utilizando-se uma expressão para o livre caminho médio inelástico proposto por *Wagner, Davis* e *Riggs* dada por [54]:

$$\lambda = kE^m \quad , \tag{4.2}$$

onde foram utilizados inicialmente os valores de k = 0,107 e m = 0,6.

Como feito para o LEED, foram testados cinco modelos compatíveis com uma reconstrução do tipo c(2×2) na superfíce e denotados da mesma forma: **Modelo 01**

- átomos em sítio substitucionais na primeira camada com segunda camada de cobre; **Modelo 02** - primeira camada de cobre e segunda camada com átomos em sítios substitucionais; **Modelo 03** - primeira camada de ouro e segunda camada com átomos em sítios substitucionais; **Modelo 04** - primeira camada de ouro em sítios tipo *top* com segunda camada de cobre; e **Modelo 05** - primeira camada de ouro em sítios tipo *hollow* com segunda camada de cobre. Todos os modelos foram criados com base em um *cluster* com 8 Å de raio, 13 Å de profundidade com no máximo 156 átomos e oito camadas. Posteriormente, o raio foi aumentado, de forma que houvesse no total 300 átomos no *cluster*. Nesses modelos iniciais, tanto para emissão de cobre quanto para emissão de ouro, todas as camadas possuiam um emissor sendo que, a partir da segunda camada foi colocado 5 % de ouro. Após a determinação do modelo mais plausível ao ser comparado com os dados experimentais, buscou-se uma otimização de todos os parâmetros não-estruturais citados, bem como da distância entre planos e da porcentagem de ouro nas camadas de superfície.

Como o pacote MSCD não permite a utilização de mais de dois conjuntos de átomos, não é possível testar todos os defeitos da mesma forma feita no LEED. Utilizando-se o método ATA, foram testados defeitos nos quais uma porcentagem dos sítios ocupados com átomos de cobre eram substituídos por átomos de ouro e vice-versa, caso semelhante ao feito no LEED. Porém, os defeitos formando buracos na primeira camada não puderam ser feitos através do ATA, nesse caso, foram construídos novos *clusters*, átomo por átomo, no qual foi retirado da primeira camada uma porcentagem dos átomos de cobre ou ouro de forma aleatória. Portanto, para o PED, os defeitos formando buracos são defeitos geométricos reais.

4.2.3 Resultados e discussão

Dos dois diferentes conjuntos de matrizes de espalhamento e matrizes radiais testados, aquele criado a partir de uma estrutura de volume do Cu_3Au gerou fatores R com valores da ordem de 0,01 superiores àqueles criados a partir de estruturas puras de cobre e ouro. Portanto, esse segundo conjunto foi o utilizado em todos os nossos resultados aqui apresentados.

Os fatores R para os modelos testados são apresentados na tabela 4.3. Todos os fatores R obtidos, independente do modelo, são superiores aos considerados bons no caso de ligas metálicas, que é da ordem de 0,2 [84]. No entanto, da tabela, percebe-se que para emissão de cobre, dois modelos são equivalentes, o **Modelo 01** com $R_{a-Cu} = 0{,}40$ e $R_{b-Cu} = 0{,}25$ e o **Modelo 02** com $R_{a-Cu} = 0{,}40$ e $R_{b-Cu} = 0{,}28$. Para emissão de ouro são os modelos **01** e **03** que se adaptam melhor aos dados experimentais, apresentando $R_{a-Au} = 0{,}59$ e $R_{b-Au} = 0{,}63$, $R_{a-Au} = 0{,}55$ e $R_{b-Au} = 0{,}49$, respectivamente, sendo que a emissão de ouro do **Modelo 02** apresenta fator R bem mais elevado de $R_{a-Au} = 0{,}76$ e $R_{b-Au} = 0{,}87$.

Devemos então distinguir entre os modelos **01**, **02** e **03** qual é aquele que mais se

Tabela 4.3: fator R para os modelos testados para PED. $R_{(i)-(Cu/Au)}$ - fator R do tipo i para emissão do Cobre/Ouro.

	Modelo 01	**Modelo 02**	**Modelo 03**	**Modelo 04**	**Modelo 05**
R_{a-Cu}	0,40	0,40	0,57	0,79	0,56
R_{b-Cu}	0,25	0,28	0,72	0,42	0,59
R_{a-Au}	0,59	0,76	0,55	0,76	0,71
R_{b-Au}	0,63	0,87	0,49	0,28	0,57

aproxima dos dados experimentais. Para isso é bom notar primeiramente que, o padrão de difração experimental obtido para emissão de ouro apresenta baixa anisotropia, de 22 % (vide figura 4.16). O valor da anisotropia nos dados experimentais indicam a diferença de contraste entre os pontos difratados claros e escuros. Logo, esse valor mostra que o espalhamento devido aos átomos de ouro é mais fraco do que o espalhamento devido aos átomos de cobre. Portanto, espera-se que o fator R obtido para emissão do cobre seja mais confiável do que o obtido para emissão do ouro. Com essa conclusão, se observarmos o fator R para emissão do cobre dos modelos **01** e **03**, o **Modelo 01** é mais favorável. Falta então distinguir entre os modelos **01** e **02**, qual é o mais próximo dos dados experimentais. Como vimos, o fator R para emissão de cobre desses dois modelos são equivalentes. Porém, para emissão do ouro, o fator R do **Modelo 02** é significativamente maior do que para o **Modelo 01**. Então, concluimos finalmente que, o **Modelo 01** é aquele que mais se aproxima dos resultados experimentais obtidos para PED. Vemos portanto que, igualmente ao resultado do LEED, observamos aqui um enriquecimento da superfície do cristal de $Cu_{90}Au_{10}(001)$ formando uma superestrutura c(2×2) com átomos de ouro dispostos em sítios substitucionais.

A partir do **Modelo 01** tentou-se otimizar os parâmetros não-estruturais como a temperatura de Debye (Θ_D), potencial interno (V_0), concentração da segunda e terceira camada e o tamanho do *cluster* e os parâmetros estruturais como a distância entre o primeiro e o segundo plano (d_{12}) e a distância entre os átomos de cobre e ouro na primeira camada ($\delta_1(Cu-Au)$). Todas as otimizações testadas, algumas das quais são mostradas nas figuras 4.17, 4.18 e 4.19, não foram suficientes para reduzir de forma significativa o fator R. Portanto, como o fator R obtido é alto, os valores encontrados para esses parâmetros no estudo via PED não são muito conclusivos.

O melhor resultado obtido para todos os parâmetros estudados são mostrados na tabela 4.4, bem como o padrão de difração para esse modelo e algumas curvas de intensidade *versus* ângulos azimutais para quatro valores do ângulo polar são mostrados nas figuras 4.20 e 4.21, respectivamente.

Para temperatura de Debye, percebemos que, quanto menor é seu valor, menor é o fator R, de forma que não foi observado um mínimo claro neste parâmetro (vide figura 4.17). Assim, a temperatura de Debye para o sistema $Cu_{90}Au_{10}(001)$ investigado

Tabela 4.4: Melhores parâmetros não-estruturais e estruturais para o modelos 01 obtido por PED. (V_0 - Potencial Interno, Θ_D - Temperatura de Debye, m e k dados pela equação 4.2, $\delta_{1(Au-Cu)}$ - Distância entre átomos de ouro e cobre na primeira camada e d_{12} - Distância entre primeira e segunda camada).

Modelo 01	
R_{a-Cu}	0,38
R_{b-Cu}	0,16
R_{a-Au}	0,59
R_{b-Au}	0,55
V_0 (eV)	14
m	0,098
k	0,6
Θ_D (K)	120
% Au 2^a camada	-
% Au 3^a camada	-
$\delta_{1(Au-Cu)}$ (Å)	0,13
d_{12} (Å)	1,84

por PED foi estimada em $\Theta_D = 120$ K. Essa temperatura não pode ser comparada diretamente com a obtida pelo LEED, já que no PED só é possível o cálculo de uma temperatura de Debye média de todo o sistema. Mesmo assim, a temperatura de Debye obtida aqui está muito abaixo da esperada, se comparada com a temperatura de Debye média para a liga de Cu_3Au que é da ordem de 220 K [79].

A variação do fator R com a mudança do valor para o potencial interno não é muito significativa, como mostrado na figura 4.18, e teve seu valor estimado em $V_0 = 14$ eV. Esse valor também se diferente ao encontrado pelo estudo do cristal via LEED, cujo valor obtido é da ordem de 4 eV.

Dos parâmetros m e k para o livre caminho médio inelástico foram obtidos os valores, $m = 0{,}098$ e $k = 0{,}6$. O valor de k é próximo ao obtido para ouro puro, de 0,095 (para cobre puro $k = 0{,}107$), enquanto o valor obtido para m esta abaixo dos obtidos para ouro puro (0,71) ou para cobre puro (0,72), porém ainda dentro do intervalo esperado, de 0,54 até 0,81 [54].

Os outros parâmetros como, o tamanho do *cluster* e o fator de ordem do espalhamento múltiplo m pouco influenciaram na mudança do fator R, portanto eles foram mantidos em seus valores originais a fim de que os cálculos se tornassem mais ágeis.

A variação da concentração de ouro na segunda e terceira camada não alteraram os fatores R. No entanto, para emissão do ouro, foi observado a necessidade da presença de ao menos um emissor em cada camada atômica, fato que reduz o fator R da ordem de 0,20. Por esse motivo, a concentração de ouro foi fixada em 1 % na segunda camada

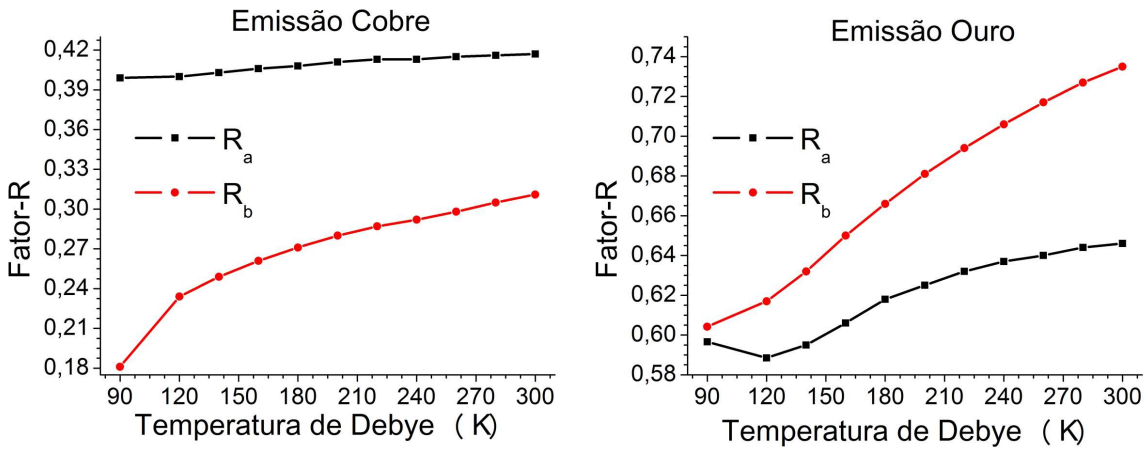

Figura 4.17: Variação da temperatura de Debye para PED.

e em 5 % nas outras camadas. Concluimos então que, ao contrário do que se esperava, através da difração de fotoelétrons, não foi possível determinar o perfil de segregação da liga de $Cu_{90}Au_{10}(001)$. Provavelmente, a invariância do fator R com a variação da concentração de um determinado elemento químico (nesse caso, de ouro na segunda e terceira camada) é devido ao fato de a energia dos fótons utilizada não favorecer o espalhamento desse elemento. Porém, de acordo com curvas de seção de choque referente ao cobre e ouro para diferentes energias, a energia usada, de 400 eV, favorece o espalhamento pelo ouro [59]. Portanto essa invariância mostra que a estrutura teórica final obtida ainda não esta próxima dos dados experimentais.

Dos dois tipos de defeitos estudados, a introdução de buracos na primeira camada elevou o fator R em ambas emissões de forma considerável, da ordem de 0,3. Já a substituição de sítios ocupados com cobre por ouro e vice-versa reduziu o fator R para caso de uma presença maior de cobre na primeira camada, da ordem de 20 %, onde o fator R encontrado foi de $R_a = 0{,}38$ para emissão do cobre e de $R_a = 0{,}56$ para emissão do ouro. Portanto, esse resultado mostrando uma concentração de cobre maior na primeira camada atômica é contrário ao obtido através do estudo por LEED, e também ao estudo preliminar via simulações BFS, mostrados na seção 4.1.3. No entanto, novamente como o fator R encontrado para o PED é alto, o resultado obtido por LEED é mais confiável.

Para os parâmetros estruturais, como o fator R obtido inicialmente é alto, foi investigado somente o efeito de corrugação entre os átomos de cobre e ouro no primeiro plano e a distância entre o primeiro e o segundo planos atômicos. Os resultados obtidos foram: uma grande corrugação na primeira camada, com os átomos de ouro posicionados 0,13 Å acima dos átomos de cobre e uma pequena expansão da distância entre o primeiro e o segundo plano de 0,01 Å.

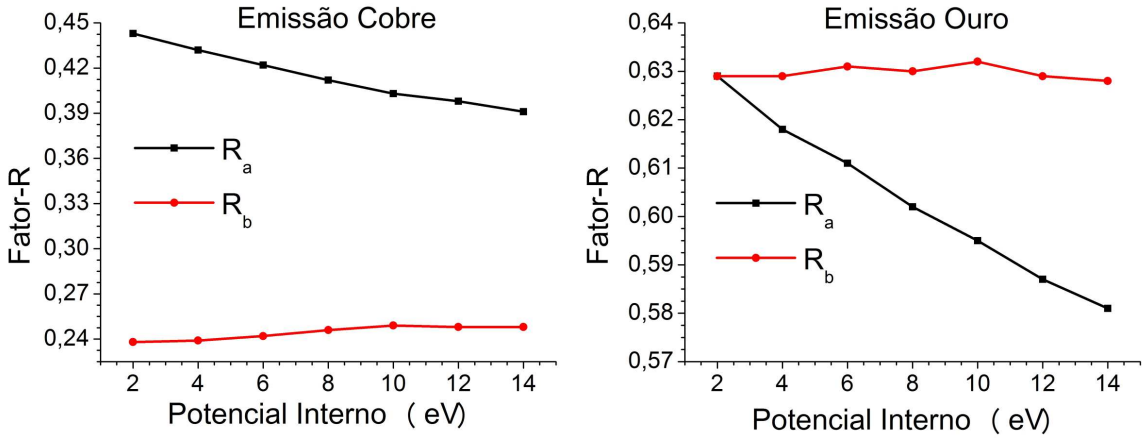

Figura 4.18: Variação do potencial interno para PED.

Em resumo, o fator de concordância entre teoria e experimento obtido nesse trabalho via difração de fotoelétrons, para determinação estrutural da superfície (001) do monocristal de $Cu_{90}Au_{10}$, mesmo após todas as otimizações, ainda está acima do esperado. Portanto não podemos dizer que a estrutura dessa superfície foi resolvida via PED. No entanto, os resultados indicam um enriquecimento de ouro na superfície, como pode ser observado na figura 4.14, onde para incidência mais rasante ($\Theta = 69°$) a altura do pico de ouro é mais pronunciada em relação ao pico de cobre do que na incidência mais próxima da normal ($\Theta = 12°$). Através dos modelos teóricos testados, esse enriquecimento forma uma reconstrução do tipo c(2×2) com átomos de ouro ocupando sítios substitucionais na primeira camada, como nos resultados obtidos por medidas de difração de elétrons de baixa energia. O efeito de corrugação da superfície com os átomos de ouro posicionados acima dos átomos de cobre também aparecem nos resultados do PED, como obtido pelo LEED, porém o maior deslocamento obtido pelo PED, de 0,13 Å, não pode ser confirmado, devido ao alto fator R. O mesmo ocorre para distância entre o primeiro e o segundo plano, que indica um deslocamento similar ao obtido por LEED, de 0,01 Å.

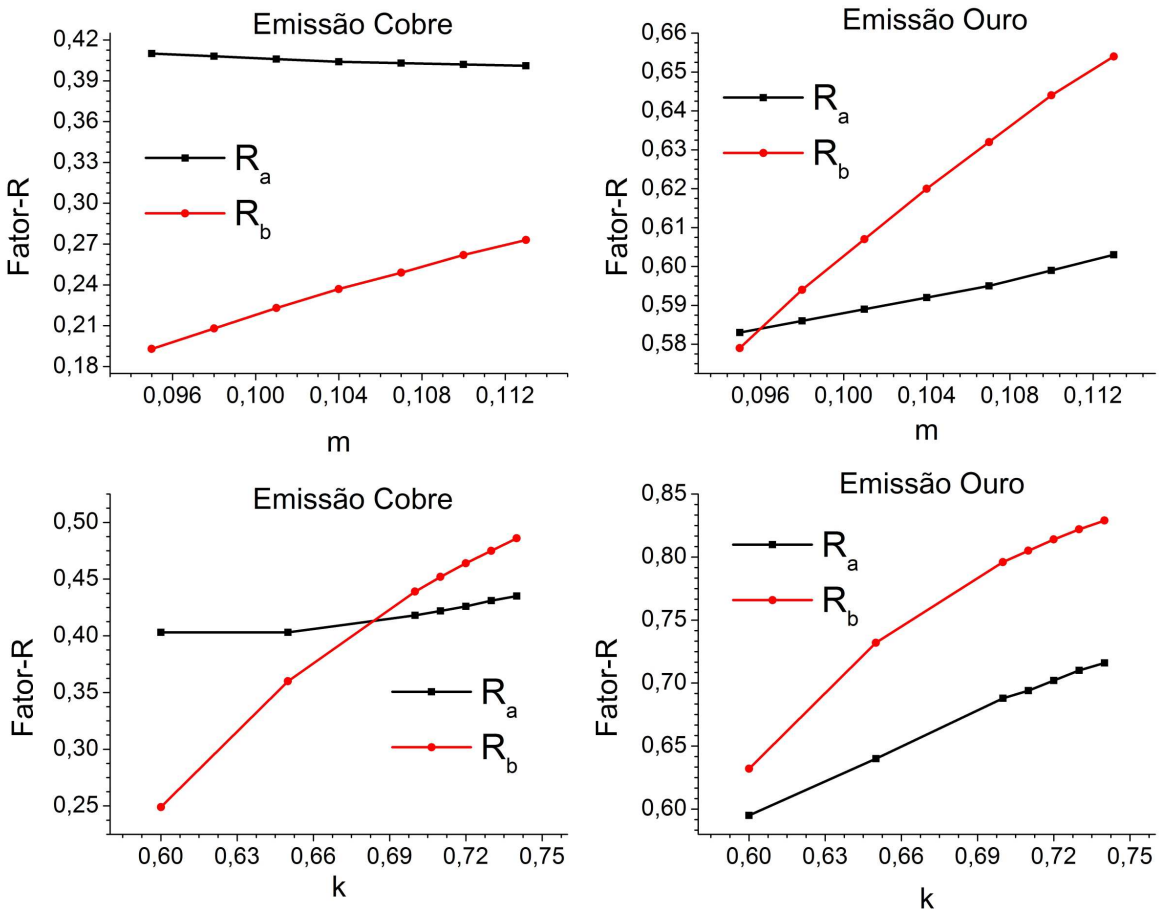

Figura 4.19: Variação dos parâmetros para o livre caminho médio inelástico m e k para PED.

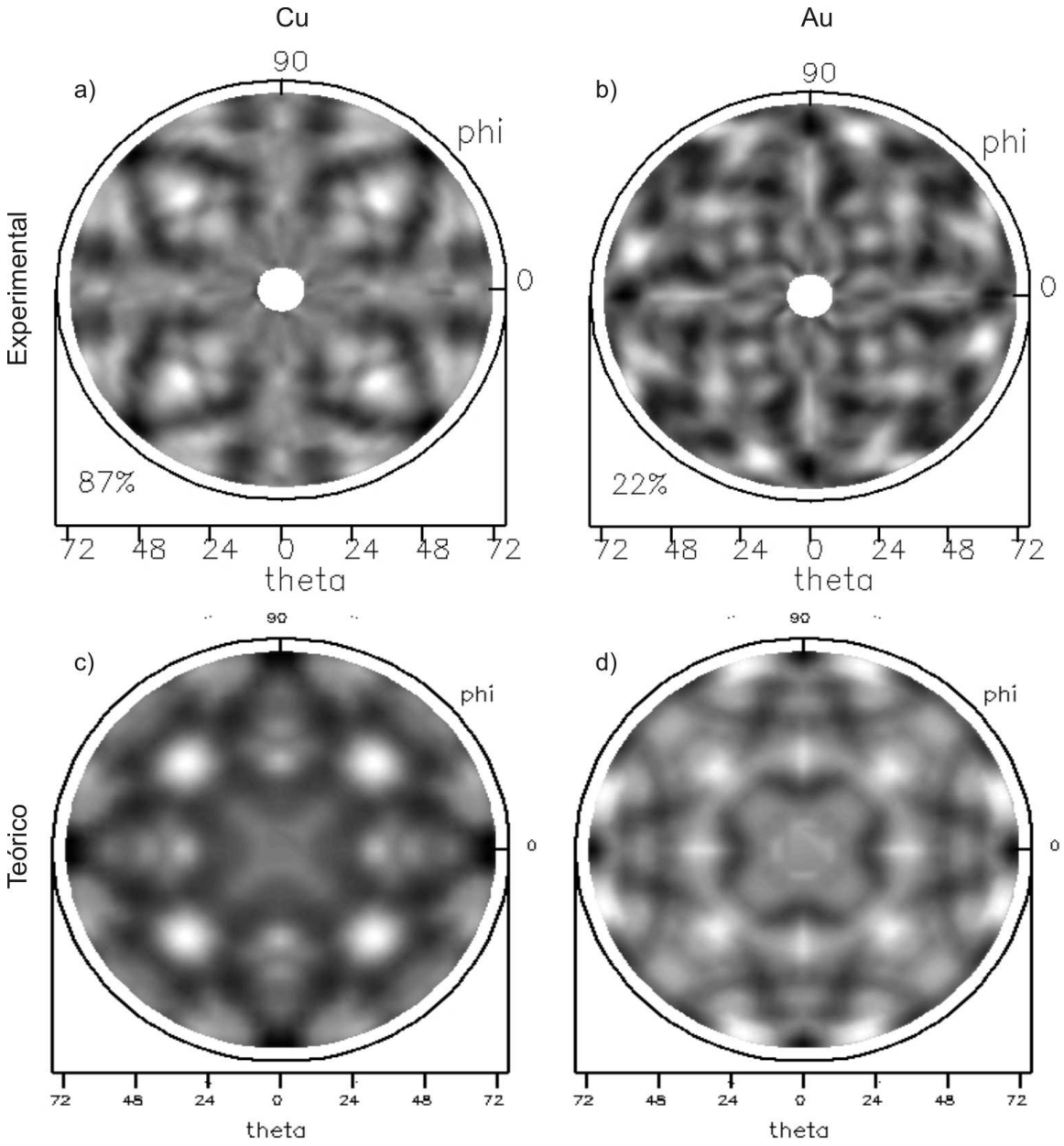

Figura 4.20: Padrão de difração de fotoemissão experimental para emissão do Cobre $3p_{1/2}$ - a), para emissão do Ouro $4f_{5/2}$ - b), c) padrão de difração teórico para emissão do Cobre e d) para ouro.

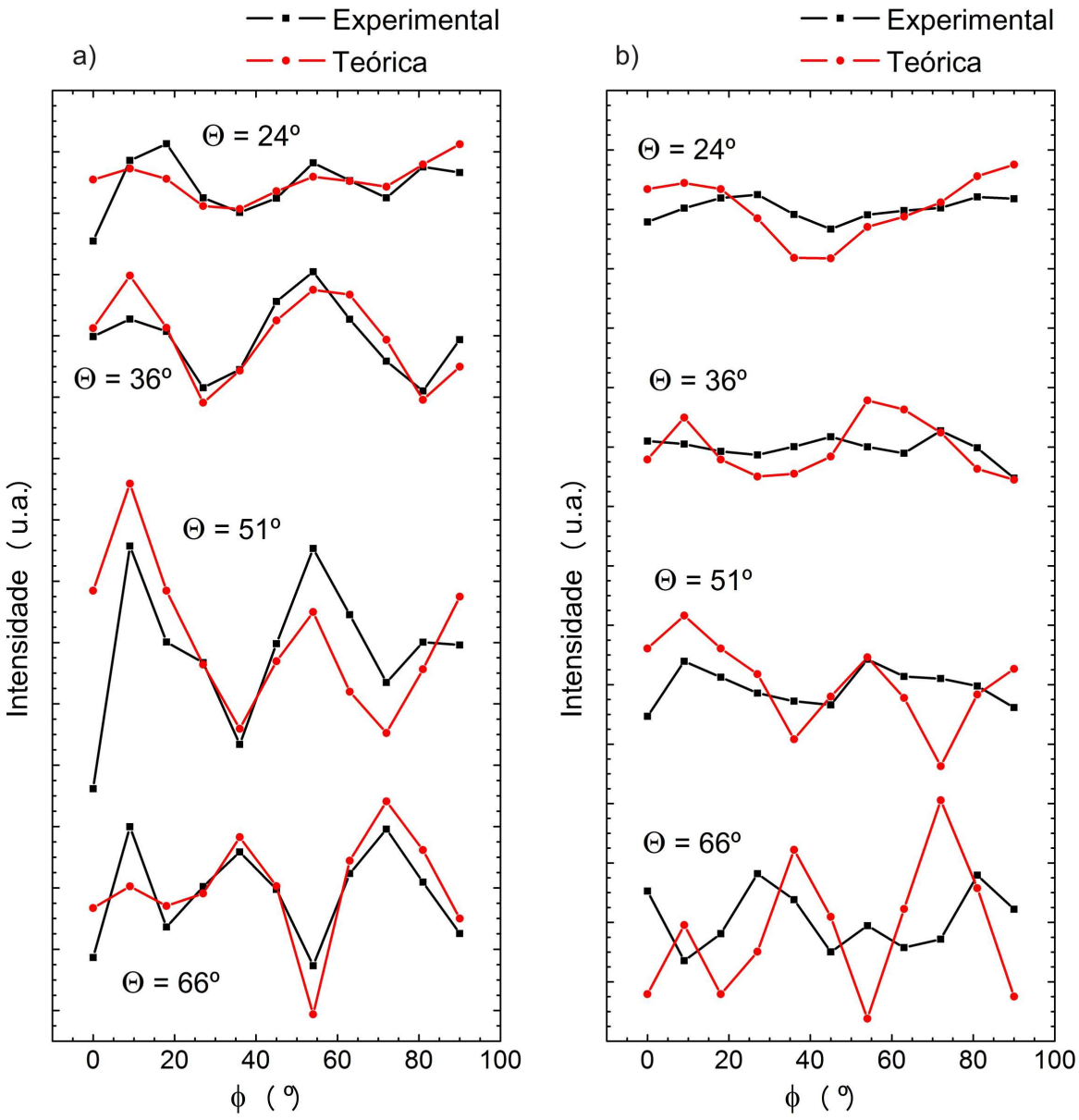

Figura 4.21: Intensidade da difração em função de ϕ para alguns ângulos Θ sendo a) para emissão do cobre e b) para emissão do ouro.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, estudamos a estrutura de superfície (001) da liga aleatória (solução sólida) $Cu_{90}Au_{10}$ utilizando as técnicas experimentais difração de elétrons de baixa Energia (LEED) e difração de fotoelétrons (PED). Os experimentos LEED foram realizados no Laboratório de Física Aplicada do Serviço de Nanotecnologia do CDTN, e os experimentos PED foram realizados na linha de luz SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron .

Na primeira parte desse estudo, a estrutura de superfície do cristal $Cu_{90}Au_{10}(001)$ foi resolvida a partir de uma análise quantitativa das curvas I(V) obtidas dos experimentos LEED. Nossos resultados indicam a formação de uma reconstrução do tipo c(2×2) na superfície da liga e um parâmetro de rede para as camadas de superfície de 3,66 Å, semelhante ao parâmetro de rede em volume. O fator de concordância entre teoria e experimento (Fator de Pendry, R_P), aqui encontrado para estrutura final do $Cu_{90}Au_{10}$ foi $R_P = 0,17 \pm 0,03$.

A estrutura aqui encontrada está em acordo com o previsto na literatura para a superfície em questão, porém tal determinação estrutural, dentre de nossos conhecimentos, nunca havia sido realizada de forma completa.

Nossos resultados mostraram também que essa reconstrução c(2×2) é formada devido ao fato de átomos de ouro segregarem para superfície do cristal, ocupando sítios substitucionais. O enriquecimento de ouro só ocorre na primeira camada atômica, abaixo desta camada há a formação de camadas ricas em cobre. A estrutura aqui determinada é semelhante à estrutura encontrada para superfície (001) da liga ordenada de Cu_3Au, no qual também se observa átomos de ouro ocupando sítios substitucionais, um efeito de corrugação na primeira camada e uma expansão da distância entre o primeiro e o segundo plano atômico [76; 77].

A relaxação entre os cinco primeiros planos de superfície foi investigada. Na primeira camada encontramos a presença de uma corrugação, com os átomos de ouro posicionados $0,07 \pm 0,04$ Å acima dos átomos de cobre. Percebemos ainda que essa corrugação se repetiu em intensidade menor na terceira e quinta camadas, embora em intensidade menor e com maior erro. Finalmente, foi observado uma pequena expansão

da distância entre o primeiro e segundo planos atômicos, em acordo ao observado na literatura [8] e uma contração da distância entre o segundo e terceiro planos.

Devemos ressaltar que esses resultados se referem a dois modelos, que para o LEED são equivalentes, gerados após a introdução de defeitos na primeira camada. Esses modelos são formados pela presença de 60% de ouro, ou pela presença de 20% de buracos substituindo átomos de cobre nessa camada. Contudo, resultados preliminares de uma simulação computacional, utilizando o método BFS, mostraram que a presença de 60% de átomos ouro na superfície é a mais provável.

É preciso ainda enfatizar que experimentos de LEED não permitiram uma boa determinação da concentração de átomos a partir da segunda camada atômica, de forma que o erro obtido para o teor de ouro na segunda camada é da ordem de 20%. Sendo assim, para uma melhor determinação do perfil de segregação no $Cu_{90}Au_{10}(001)$, outras técnicas precisam ser usadas. Poderiam ser realizados estudos detalhado por AES, XPS, ou técnicas de espalhamento como LEIS e MEIS.

Na segunda parte desse trabalho, o mesmo cristal foi estudado utilizando-se a técnica PED. Nesse experimento, os espectros PED e o padrão de difração para o cobre e ouro foram medidos a partir da emissão do ouro no nível $4f$ e o cobre no nível $3p$. Um feixe de fótons de luz linearmente polarizada com energia cinética de 400 eV foi incidido sobre a amostra. Para que a estrutura fosse determinada por esse método, simulações foram feitas utilizando-se o pacote MSCD, que se baseia no método de *cluster*, também com a implementação ATA e comparadas com os dados experimentais. Porém, pelos resultados encontrados, não se pode considerar que a superfície foi completamente resolvida por esse método, dado que o fator de concordância entre teoria e experimento obtido foi de $R_a = 0,38$ para emissão do cobre e $R_a = 0,59$ para emissão do ouro, sendo esses valores considerados altos.

Contudo, algumas conclusões utilizando o PED podem ser obtidas. Nessa etapa, a reconstrução do tipo c(2×2) na primeira camada com átomos de ouro ocupando sítios substitucionais também foi encontrada, em acordo com os resultados obtidos por LEED. Ao se introduzir defeitos na primeira camada, aqueles formados por buracos, são altamente desfavoráveis, o que concorda com os resultados obtidos por simulação BFS. Porém, no PED há indícios de que a concentração de cobre na primeira camada que é maior, da ordem de 60%, resultado que discorda do obtido por LEED, onde foi obtido uma maior concentração de ouro. No entanto, a mudança no fator R devido a esse defeito não é espressiva, e como o fator R final é alto, o resultado obtido por LEED é mais confiável.

A relaxação entre os primeiros planos foi testada, sendo que uma corrugação na primeira camada também foi encontrada, como no LEED, com átomos de ouro posicionados acima dos átomos de cobre. Porém a uma distância maior, de 0,13 Å.

Finalmente, com a técnica PED, também não foi possível determinar o perfil de segregação de ouro na superfície do cristal, ao contrário do que era de se esperar, dado que essa técnica é sensível ao elemento químico. Isso ocorreu provavelmente porque

o fator R encontrado é alto, e mudanças na concentração não seriam tão perceptíveis nesses valores.

Em resumo, a estrutura de superfície da liga de $Cu_{90}Au_{10}(001)$ foi resolvida, com excessão da determinação completa do perfil de segregação. Sendo assim, para se resolver essa questão, seria desejável a realização de novas medidas PED utilizando-se fótons de diferentes energias, para se tentar evidenciar ainda mais a diferença entre o espalhamento do cobre e ouro. Pretende-se ainda, testar estruturas com outros defeitos, como por exemplo, com a adição de ilhas na superfície. Finalmente, simulações mais detalhadas utilizando o método BFS, ou métodos mais precisos como cálculos por DFT poderão ser realizadas.

Outra perspectiva de trabalho, seria utilizar essa liga metálica como substrato para deposição de filmes finos, principalmente de ferro, dado que filmes finos de ferro crescem epitaxialmente sobre esse substrato [8; 9], porém, com sua rede ligeiramente expandida, o que pode ser útil para obtenção de filmes de ferro com propriedades diferenciadas.

Referências Bibliográficas

[1] D. P. Woodruff, Surf. Sci. **500**, 147 (2002).

[2] J. A. Venables, Introduction to Surface and Thin Films Process, 2000, Cambridge University Press (United Kingdom).

[3] S. D. Bader, Surf. Sci., **500**, 172 (2002).

[4] M. Friák, M. Šob e V. Vitek, Phys. Rev. B, **63**, 052405 (2001).

[5] W. A. A. Macedo, F. Sirotti, G. Panaccione, A. Schatz, W. Keune, W. N. Rodrigues e G. Rossi, Phys. Rev. B, **58**, 11534 (1998).

[6] B. Feldmann, B. Schirmer, A. Sokoll e M. Wuttig, Phys. Rev. B, **57**, 1014 (1998).

[7] C. A. F. Vaz, J. A. C. Bland e G. Lauhoff, Rep. Prog. Phys., **71**, 056501 (2008).

[8] S. S. Kang, W. Kuch e J. Kirschner, Phys. Rev. B, **63**, 024401 (2000).

[9] M. D. Martins, P. L. Gastelois, R. Landers e W. A. A. Macedo, J. Mag. Mag. Mat. **310**, 2274 (2007).

[10] W. C. Lin, B. Y. Wang. Y. W. Liao, Ker-Jar Song e Minn-Tsong Lin, Phys. Rev. B, **71**, 184413 (2005).

[11] F. Bisio, S. Terreni, M. Canepa e L. Mattera, Phys. Rev. B, **72**, 174413 (2005).

[12] C. Westphal, Surf, Sci. Rep., **50**, 01 (2003).

[13] A. de Siervo, Determinação Estrutural de Ligas Metálicas via Difração de Fotoelétrons, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, S.P., 2002.

[14] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand e S. R. Forrest, Appl. Phys.Lett., **84**, 3013 (2004).

[15] A. Klapars, J. C. Antilla, X. Huang e S. L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc., **123**, 7727 (2001).

[16] C. L. Bracey, P. R. Ellis e G. J. Hutchings, Chem. Soc. Rev., **38**, 2231 (2009).

[17] G. Centi e S. Perathoner, A. Catal. A, **132**, 179 (1995).

[18] M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, G. Shirane e Y. Endoh, Rev. Mod. Phys., **70**, 897 (1998).

[19] D. D. dos Reis, Estudo da Geometria Atômica dos Sistemas Au(110) e Au(110)-Sb, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, M.G., 2010.

[20] U. Bardi, Rep. Prog. Phys. **57**, 939 (1994).

[21] C. Mannori, T. Scimia, O. Cantini, S. Terreni, M. Canepa e L. Materra, Surf. Sci. **433-435**, 307 (1999).

[22] B. Schönfeld, M. J. Portmann, S. Y. Yu e G. Kostorz, Acta Mater. **47**, 1413 (1999).

[23] M. Leitner, B. Sepiol, L. M. Stadler, B. Pfau e G. Vogl, Nature Mat. **8**, 717 (2009).

[24] L. Tsetseris, Phys. Rev. B, **72**, 012411 (2005).

[25] M. D. Martins, Estudo do Crescimento Epitaxial e d Magnetismo de Filmes Ultrafinos de Fe sobre $Cu_{84}Al_{16}(100)$, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, M.G., 2001.

[26] H. Lüth, Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films, 4 ed., 2001, Springer-Verlag (Berlin).

[27] M. W. Finnis e V. Heine, J. Phys. F, Metal Phys., **4**, L37 (1974).

[28] J. M. Blakely, Surface Physics of Materials, Vol.01, 1975, Academic Press (New York).

[29] F. F. Abraham e C. R. Brundle, J. Vac. Sci. Technol., **18**, 506 (1981).

[30] E.A. Wood, J. Appl. Phys. **35**, 1306 (1963).

[31] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg e C. M. Chan, Low-Energy Electron Diffraction - Experiment, Theory and Surface Structure Determination, 1986, Springer-Verlag (Berlin).

[32] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder e G. E. Muilenberg, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, 1978, Perkin-Elmer (Minnesota).

[33] D. Briggs e M.P. Seah, Practical Surface Analysis, Vol. 01 - Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, 1990, John Wiley & Sons Inc. (Chichester).

[34] C. Davisson e L. H. Germer, Phys. Rev. **30**, 705 (1927).

[35] E. J. Scheibner, L. H. Germer, e C. D. Hartman, Rev. Sci. Instrum. **31**, 112 (1960).

[36] J. B. Pendry, J. Phys. C, **2**, 1215 (1969).

[37] M. A. Van Hove and J. B. Pendry, J. Phys. C, **8**, 1362 (1975).

[38] E. L. Lopes, G. J. P. Abreu, R. Paniago, E. A. Soares, V. E. de Carvalho e H. -D. Pfannes, Surf. Sci., **601**, 1239 (2007).

[39] P. Heilmann, E. Lang, K. Heinz e K. Müller, Appl. Phys. A, **9**, 247 (1976).

[40] J. J. Sakurai e San Fu Tuan (Editor), Modern Quantum Mechanics - Revised Edition, 1994, Addison-Wesley.

[41] R. G. Newton, Scattering Theory of Waves and Particles, 2 ed., 1982, Springer-Verlag (New York).

[42] A. Gonis e W. H. Butler, Multiple Scattering in Solids, 2000, Springer-Verlag (New York).

[43] P. J. Rous, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 8103 (1994).

[44] A. Barbieri e M. A. Van Hove, Symmetrized Automated Tensor LEED package, disponível em http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/leed/leedpack.html

[45] J. B. Pendry, J. Phys. C, **13**, 937 (1980).

[46] M. Dardo, Nobel Laureates and Twentieth-Century Physics, 2004, Cambridge University Press (Cambridge).

[47] K. Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn e E. Olson, Phys. Lett. A, **32**, 221 (1970).

[48] C. S. Fadley e S. A. L. Bergström, Phys. Lett. A, **35**, 375 (1971).

[49] A. Liebsch, Phys. Rev. Lett., **32**, 1203 (1974).

[50] S. Kono, S. M. Goldberg, N. F. T. Hall e C. S. Fadley, Phys. Rev. B, **22**, 6085 (1980).

[51] J. J. Barton, S. W. Robey, e D. A. Shirley, Phys. Rev. B, **34**, 778 (1986).

[52] E. Merzbacher, Quantum Mechanics, 3 ed., 1998, John Wiley & Sons Inc. (New York).

[53] M. Van Hove, Course of Surface Physics of Materials - Theoretical Aspects of Structures and Techniques.

[54] Y. Chen e M. Van Hove, MSCD Package, disponível em http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/mscd/mscdpack.html

[55] Y. Chen, F. J. García de Abajo, A. Chassé, R. X. Ynzunza, A. P. Kaduwela, M. Van Hove e C. S. Fadley, Phys. Rev. B, **58**, 13121 (1998).

[56] J. J. Rehr e R. C. Albers, Phys. Rev. B, **41**, 8139 (1990).

[57] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, Numerical Recipes - The Art of Scientific Computing, 3 ed., 2007, Cambridge University Press (New York).

[58] M. L. V. Alvarenga, Busca Global em LEED Usando Algoritmo Genético, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, M.G., 2004.

[59] J. J. Yeh e I. Lindau, Atomic Data & Nucl. Data Tables, **32**, 1 (1985).

[60] D. A. Shirley, Phys. Rev. B, **5**, 4709 (1972).

[61] J. Végh, J. Electr. Spectr. Related Phenom., **151**, 159 (2006).

[62] R. Baudoing, Y. Gauthier, M. Lundberg e J. Rundgren, J. Phys. C, **19**, 2825 (1986).

[63] Y. Gauthier, Y. Joly, R. Baudoing e J. Rundgren, Phys. Rev. B, **31**, 6216 (1985).

[64] Y. Gauthier, R. Baudoing e J. Jupille, Phys. Rev. B, **40**, 1500 (1989).

[65] S. Crampin e P. J. Rous, Surf. Sci. Lett., **244**, L137 (1991).

[66] P. J. Rous, J. Phys.: Condens. Matt., **6**, 8103 (1994).

[67] H. Reichert e H. Dosch, Surf. Sci. **345**, 27 (1996).

[68] W. B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, 1964, Pergamon (Oxford).

[69] V. S. Sundaram, Brian Farrell, R. S. Alben e W. D. Robertson, Phys. Rev. Lett. **31**, 1136 (1973).

[70] T. M. Buck e G. H. Wheatley, Phys. Rev. Lett. **51**, 43 (1983).

[71] H. Reichert, P. J. Eng, H. Dosch, and I. K. Robinson, Phys. Rev. Lett. **74**, 2006 (1995).

[72] M. Hayoun, V. Pontikis, C. Winter, Surf. Sci. **398**, 125 (1998).

[73] S. M. Foiles, M. I. Baskes e M. S. Daw, Phys. Rev. B **33**, 7983 (1986).

[74] L. Houssiain e P. Bertrand, Surf. Sci. **352-354**, 978 (1996).

[75] S. Terreni, M. Canepa, L. Mattera e V. A. Esaulov, Nucl. Instr. and Meth in Phys. Res. B **193**, 550 (2002).

[76] L. G. Dias, A. A. Leitão, C. A. Achete, R. -P. Blum, H. Niehus e Rodrigo B. Capaz, Surf. Sci. **601**, 5540 (2007).

[77] Ch. E. Lekka, N. I. Papanicolaou e G. A. Evangelakis, Surf. Sci. **479**, 287 (2001).

[78] 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.

[79] C. Mannori, G. Boato, M. Canepa, P. Cantini, L. Mattera e S. Terreni, Europhys. Lett. **45**, 686 (1999).

[80] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 7 ed., 1996, John Wiley & Sons Inc. (New York).

[81] I. Zasada, A. Szajner-Sosnowska e Y. Gauthier, Surf. Sci. **604**, 811 (2010).

[82] G. Bozzolo, J. Ferrante, R.D. Noebe, B. Good, F.S. Honecy e P. Abel Computat. Mater. Sci. **15**, 169 (1999).

[83] B. Good e G. Bozzolo, Surf. Sci. **507-510**, 730 (2002).

[84] E. A. Soares, A. de Siervo, R. Landers e G. G. Kleiman, Surf. Sci., **497**, 205 (2002).

[85] P. M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, 2 ed., 1958, McGrawHill Book Company.

[86] J.G. Tobin e G. D. Waddill, Phys. Rev. Lett. **70**, 4150 (1993).