

**Univerisade Estadual de Campinas**

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

Departamento de Física Aplicada

Grupo de Física de Superfícies

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo de Filmes Ultra-Finos de  
Sb/In Crescidos sobre Ni(111)**

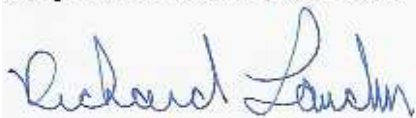
Marcelo Falsarella Carazzolle

Prof. Dr. Richard Landers (Orientador)

Prof. Dr. Abner de Siervo (Co-orientador)

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno Marcelo Falsarella Carazzolle e aprovada pela Comissão Julgadora

Campinas 30 de Março de 2009



Prof. Dr. Richard Landers

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

C176e Carazzolle, Marcelo Falsarella  
Estudo de filmes ultra-finos de Sb/In crescidos sobre  
Ni (111) / Marcelo Falsarella Carazzolle. -- Campinas, SP :  
[s.n.], 2005.

Orientador: Richard Landers.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Filmes ultra-finos. 2. Fotoelétrons - Difração.  
3. Níquel. I. Landers, Richard. II. Universidade Estadual de  
Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Study of ultra-thin Sb/In films deposited on Ni (111)
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Ultra-thin films
  2. X-ray photoelectron diffraction
  3. Nickel
- **Área de Concentração:** Superfícies e Interfaces ; Películas e Filamentos
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**
  - Prof. Richard Landers
  - Prof. Bernardo Laks
  - Prof. Jonder Morais
- **Data da Defesa:** 08/09/2005
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE Mestrado DE **MARCELO FALSARELLA CARAZZOLLE – RA 981651** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 15 / 09 / 2005.

**COMISSÃO JULGADORA:**

Prof. Dr. Richard Landers – DFA/IFGW/UNICAMP  
(Orientador do Candidato)

Prof. Dr. Jonder Moraes – IF/UFRGS

Prof. Dr. Bernardo Laks – DFA/IFGW/UNICAMP

## **Agradecimentos**

Para mim esta é a melhor parte da escrita deste trabalho, quando tenho a oportunidade de agradecer as pessoas que estiveram envolvidas de uma forma ou de outra, e que deram contribuições que permitiram a sua realização.

Gostaria de agradecer primeiramente ao meu orientador Richard Landers, pelo grande apoio, pelos conselhos e paciência comigo, e principalmente pela valiosa amizade que estabelecemos durante estes anos de trabalho.

Também gostaria de agradecer ao Professor George Gershon Kleiman pela amizade, conselhos, e valiosas discussões sobre física.

Gostaria de agradecer o pós doc Abner de Siervo pela ajuda nas medidas experimentais e interpretação dos resultados. Não posso deixar de agradecer ao grupo de física de superfícies no momento formado por : Terezinha Ap. Fazan, Rita de Cassia G. Vinhas e Idalício Barroso, juntamente com os alunos de mestrado : Alexandre Pancotti, Gustavo Rodrigues e William de Oliveira Moreira.

Particularmene agradeço aos meus pais pelo apoio que tem me dado em todas as etapas de minha vida e minha namorada Andréa pela sua paciência.

## Resumo

Neste trabalho foi estudado o crescimento de filmes ultra-finos de Sb sobre Ni(111) e In sobre Ni(111), no regime de frações de monocamadas, com o interesse no entendimento da estrutura cristalográfica e eletrônica destas ligas de superfície. Os filmes foram preparadas em ambiente de UHV e caracterizados do ponto de vista da estrutura eletrônica através da técnica experimental de espectroscopia de elétrons (XPS) e cálculos de teoria do funcional da densidade (DFT). Na determinação da estrutura cristalográfica das ligas de superfície foram utilizados LEED-qualitativo e PED (difração de fotoelétrons) e DFT.

Os filmes de Sb sobre Ni(111) formaram uma liga substitucional de superfície ordenada na estrutura  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , seguindo o empacotamento fcc do substrato. Os filmes de In sobre Ni(111) formaram duas fases ordenadas,  $2 \times 2$  e  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , coexistindo na superfície em forma de domínios, ambas as fases formaram ligas substitucionais seguindo o empacotamento fcc do substrato.

A estrutura eletrônica dos filmes foram estudadas por XPS e interpretadas com a ajuda das simulações de DFT. Em ambos os filmes não houve transferência de cargas entre os átomos, mas tivemos evidências de uma redistribuição de cargas intra-atômica nos átomos do substrato.

## Abstract

In this thesis we present a studied the growth of the ultra-thin films of Sb on Ni(111) and In on Ni(111), in the sub-monolayer regime. The main interest was on the understanding of the crystallography and electronic structure theses surface alloys. The films were grown under UHV conditions and characterized as to their electronic structure by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and simulated theoretically by density functional theory (DFT). To determine the crystallography structure, LEED and photoelectron diffraction (PED) was used.

The Sb on Ni(111) films after annealing stabilized as a substitution surface alloy in the  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  structure following the fcc substrate. The In on Ni(111) films formed two ordered phases  $2 \times 2$  and  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  coexisting on the surface, both the phases formed substitution alloys following the fcc substrate.

The electronic structure of both the films didn't show evidence of charge transfer between the atoms, but of a possible charge redistribution between the states of the Ni atoms in contact with the evaporated film.

## Sumário

**Resumo**

**Abstract**

**Sumário**

<b>Capítulo 1 - Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Superfícies – algumas idéias	1
1.2 Ligas bimetálicas de superfície	4
1.3 Estruturas cristalográficas de superfície : revisão da literatura	7
1.4 Referências	8
<b>Capítulo 2 - Teoria</b>	<b>11</b>
2.1 Difração de fotoelétrons	11
2.1.1 – Fenômenos envolvidos em PED	12
2.1.2 – Considerações teóricas	17
2.1.3 – Espalhamento múltiplo e espalhamento frontal focado	22
2.2 – Teoria do Funcional da Densidade	27
2.2.1 – Aproximação de Born-Oppenheimer	27
2.2.2 – Equações de Kohn-Sham	28
2.2.3 – Aproximações para o termo de troca e correlação : LDA e GGA	30
2.2.4 – Aproximação de pseudo-potencial	32
2.2.5 Equações de Kohn-Sham num sólido periódico	34
2.3 Referências	38

---

<b>Capítulo 3 - Metodologia experimental e computacional</b>	<b>41</b>
3.1 Instrumentação	41
3.2 Preparação da amostra	43
3.3 Medidas de PED	45
3.4 Simulações de DFT	48
3.5 Referências	48
<b>Capítulo 4 - Resultados experimentais</b>	<b>50</b>
4.1 Sistema Ni(111) limpo : resultados de XPS, LEED, PED e DFT	50
4.1.1 Limpeza e ordenamento da superfície	50
4.1.2 Medidas de PED e tratamento dos dados	51
4.1.3 Cálculos de DFT	54
4.2 Sistema Sb sobre Ni(111) : resultados de XPS, LEED, PED e DFT	58
4.2.1 Crescimento do filme de Sb e caracterização da amostra	58
4.2.2 Medidas de PED e tratamento dos dados	60
4.2.3 Cálculos de DFT	64
4.3 Sistema In sobre Ni(111) : resultados de XPS, LEED, PED e DFT	67
4.3.1 Crescimento do filme de In e caracterização da amostra	67
4.3.2 Medidas de PED e tratamento dos dados	68
4.3.3 Cálculos de DFT	73
4.4 Estrutura eletrônica das ligas de superfície de In sobre Ni(111) e Sb sobre Ni(111)	76
4.5 Referências	81



<b>Capítulo 5 - Discussões e Conclusões</b>	<b>84</b>
5.1 A superfície de Ni(111) limpa	85
5.2 A superfície de Sb sobre Ni(111)	86
5.3 A superfície de In sobre Ni(111) dados	87
5.4 Discussões gerais	87
5.5 Referências	89

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Superfícies – algumas idéias

O interesse em entender a superfície dos materiais se deve ao fato de que quase todas as interações entre um sólido com outro material no estado sólido, líquido ou gasoso ocorre através da superfície, portanto o entendimento da superfície é necessário em muitas das aplicações do mundo real. Do ponto de vista de física básica a superfície possui características muito diferentes do volume em função da quebra da periodicidade em uma dimensão, podendo levar a mudanças estruturais e eletrônicas ocasionando novos desafios.

Numa experiência de física de superfícies, tipicamente se está interessado em informações sobre a estrutura cristalográfica, composição química e estrutura eletrônica. A tabela (1.1) lista algumas das técnicas experimentais mais utilizadas na análise de superfícies e dá uma indicação do tipo de informações que podem ser obtidas destes experimentos, sendo que em geral mais do que uma técnica é necessária.

<b>Técnica experimental</b>	<b>Informação estrutural</b>	<b>Composição química</b>	<b>Informação eletrônica</b>
Low Energy Electron Diffraction (LEED)	X		
Reflection High Energy Diffraction (RHEED)	X		
X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)		X	X
Auger Electron Spectroscopy (AES)		X	X
Photoelectron Diffraction (PED)	X		
Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy			X

(UPS)			
Scanning Tunneling Microscopy (STM)	X		X

**Tabela 1.1** : Técnicas experimentais mais utilizadas em física de superfícies

A maioria das técnicas experimentais de superfícies utilizam o elétron como sonda. A grande vantagem de utilizar elétrons, quando comparado com fótons, átomos ou íons, são :

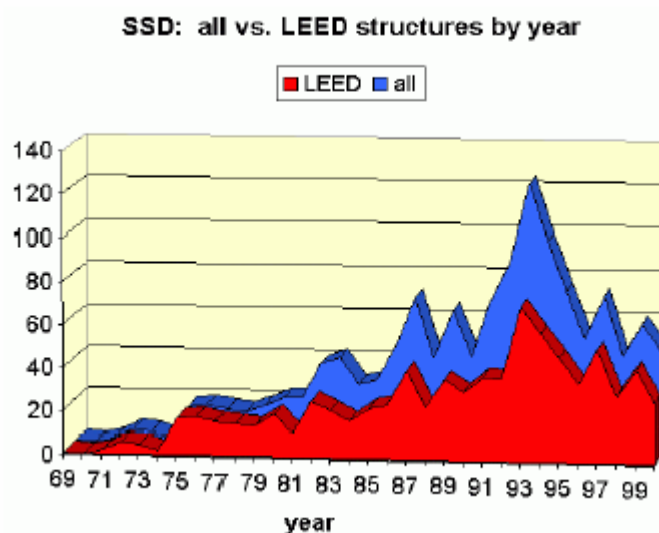
- Os elétrons interagem fortemente com o sólido ocasionando num pequeno livre caminho médio, apenas algumas monocamadas, portanto sensível a superfície
- Elétrons são facilmente focados e sua energia cinética pode ser controlada por campos elétricos
- Elétrons são facilmente detectados e contados
- Usando campos eletrostáticos é fácil analisar a energia e o ângulo (consequentemente o momento) de um elétron

Por outro lado, trabalhar com elétrons tem algumas desvantagens. Devido a forte interação com a matéria, basicamente colisões com fónons e elétrons da banda de valência, a grande maioria dos elétrons não conseguem sair do material e são perdidos dificultando assim a sua contagem. Muitos experimentos em física de superfícies são demorados devido a necessidade de aumentar o tempo de aquisição dos dados e assim melhorar a estatística da medida.

A física de superfícies teve um grande impulso na década de 60 com os avanços nos métodos para a obtenção de ultra alto vácuo [1.1]. A necessidade em se trabalhar em ultra alto vácuo se deve ao fato de que é necessário manter a superfície limpa, ou com a sua composição constante, durante o experimento. Para tal é necessário que as espécies reativas às superfícies, como as moléculas de CO e oxigênio, se mantenham numa concentração muito baixa. Devido ao longo tempo de aquisição de dados neste tipo de experiências, é preciso garantir que a superfície esteja limpa por várias horas, para tal é necessário pressões da ordem de  $10^{-10}$  mBar.

Apesar das diversas técnicas de estudos de superfícies, poucas superfícies foram bem caracterizadas até hoje, envolvendo desde superfícies limpas de monocristais metálicos, óxidos e semicondutores, até adsorção de gases em superfícies diversas. O gráfico da figura (1.1), traz uma compilação do NIST Surface Structure Database [1.2] mostrando o número por ano de estruturas de superfícies determinadas até hoje e que foram incluídas neste catálogo (em um total de aproximadamente 1400 estruturas determinadas). Este gráfico é bastante revelador, mostrando um expressivo crescimento do número de estrutura determinadas ao logo dos anos. Isto se deve em grande parte a dois fatores:

- a melhoria no aparato experimental de uma forma geral e uma maior disponibilidade de sistemas de física de superfície ao redor do mundo.
- a maioria das técnicas voltadas para a determinação estrutural de superfícies necessitam de modelamento teórico. O desenvolvimento de métodos como Tensor LEED, Fast Simulated Annealing, e Algoritmos Genéticos; conjugados a uma crescente melhoria na capacidade de computação, permitiram uma maior capacidade de determinação estrutural pelos diferentes grupos no mundo.



**Figura 1.1** – Número total de Estruturas de superfícies determinadas por LEED e outras técnicas

A grande maioria das superfícies foram determinadas pela técnica LEED devido o fato de ser uma técnica antiga e bem estabelecida nos diversos grupos de física de superfícies do mundo.

## 1.2 Ligas bimetálicas de superfície

Superfícies bimetálicas tem um papel crucial em inúmeras áreas de importância tecnológicas, incluindo catálises, filmes magneto-ópticos, fabricação de microeletrônica, eletroquímica e corrosão. Nos últimos anos diversas superfícies bimetálicas foram bem caracterizadas do ponto de vista estrutural e eletrônico permitindo a correlação entre as suas reatividades químicas com a estrutura da superfície ao nível atômico possibilitando a criação de novas ligas de superfície com as propriedades desejadas [1.3].

Essas superfícies tipicamente são preparadas por dois métodos : (a) cortando e polindo uma liga de bulk de um cristal, (b) por evaporação térmica de um material sobre a superfície limpa e bem definida de um cristal puro de um segundo material em ultra alto-vácuo.

Do ponto de vista de reatividade da superfície o crescimento de frações de mono camadas são mais interessantes, pois neste regime dois metais estão intimamente em contato alterando suas características estruturais e eletrônicas e assim diferenciando-os dos metais puros. Um exemplo interessante de como a estrutura cristalográfica do filme fino na superfície altera as propriedades do material é a hidrogenação do ciclohexano quando está em contato com a superfície de Pt(111) limpa e em ligas de superfície de Sn/Pt(111) [1.4]. A conversão do ciclohexano sobre a Pt(111) e sobre duas ligas de superfície de Sn/Pt(111) ordenadas nas estruturas  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  (abreviadamente “R3xR3”) e 2x2 é mostrada na figura (1.2) como função do tempo e para diferentes temperaturas do substrato. No qual pode-se observar um aumento na eficiência do catalisador, em especial para temperaturas em torno de 370 K, quando o filme de Sn está na superfície da Pt(111). Este efeito se deve a mudanças na banda de valência da superfície da Pt(111) devido a formação da liga e do tipo de ordenamento na superfície [1.5].

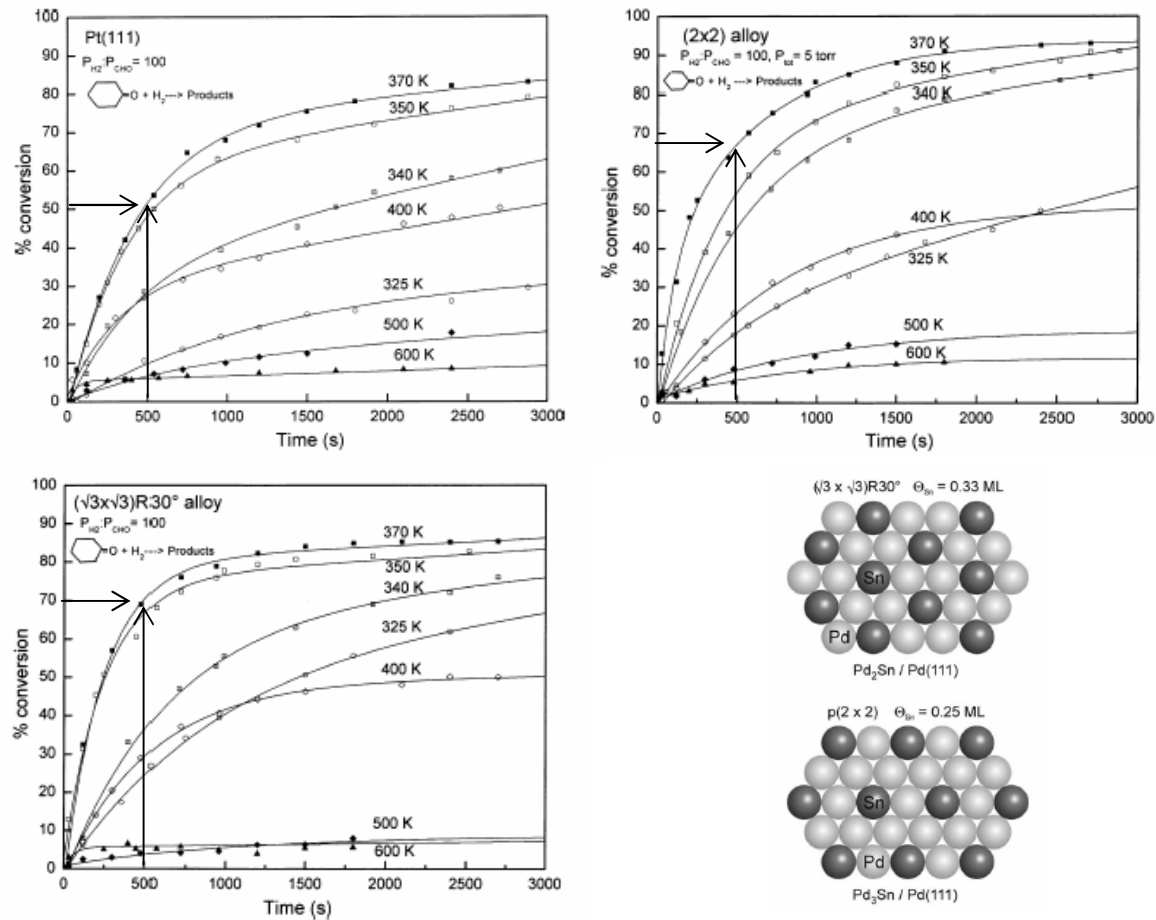


Figura 1.2 : Hidrogenação catalítica da ciclohexanona sobre as ligas de superfícies 2x2 e R3xR3

Um outro exemplo é a reação de trimerização do acetileno formando o benzeno que ocorre na superfície de Pd(111) [1.6, 1.7]. A formação de uma liga de superfície Sn/Pd(111) melhora as propriedades catalíticas exibindo alta atividade e seletividade [1.8, 1.9], em particular diferentes concentrações de monocamada de Sn na superfície aumentam a atividade por um fator de 2 [1.12], figura (1.3).

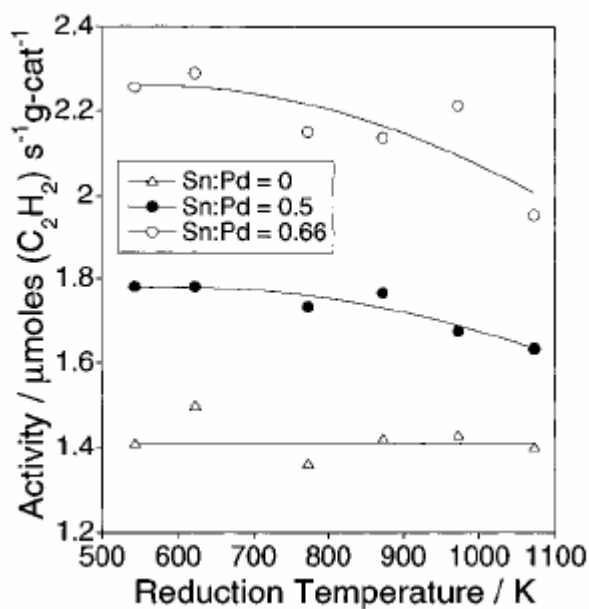


Figura 1.3 : Atividade catalítica como função da temperatura de preredução de H<sub>2</sub>

De um modo geral as ligas de superfície formadas por Sn sobre metais de transição incluindo Ni(111) [1.10] e Cu(111) [1.11] tem sido muito estudadas, sendo a principal motivação o fato que a adição de Sn sobre algumas superfícies destes metais tem melhorado a performance em catálises heterogêneas. Uma questão interessante é o fato de não existirem na literatura informações sobre as propriedades catalíticas de ligas de superfície formadas por In ou Sb sobre metais de transição, sendo que estes três átomos (In, Sn e Sb) possuem banda de valência “sp” diferenciando-os do Sn apenas por um elétron. Será que a estrutura cristalográfica da superfície influencia nas propriedades catalíticas, ou será apenas uma função da concentração dos constituintes da liga? Existem mudanças na estrutura eletrônica?

Com base nestas idéias é que este trabalho será realizado, mais especificamente no estudo cristalográfico e eletrônico da superfície bimetálica de Sb sobre Ni(111) e In sobre Ni(111). Este trabalho faz parte de projeto mais abrangente que visa estudar as propriedades eletrônicas e estruturais das ligas de superfície formadas por In/Sn/Sb sobre Ni(111)/Pd(111)/Pt(111) e assim tentar responder algumas destas questões do ponto de vista de física básica.

### 1.3 Estruturas cristalográficas de superfície : revisão da literatura

Desde várias décadas foi observado que os metais de transição e suas ligas possuem propriedades interessantes, em especial ligas formadas por metais “sp” e metais nobres possuem propriedades catalíticas [1.13] e surfactantes [1.14].

As ligas de superfícies formadas por átomos de Sb e In são muito estudados devido a capacidade de induzirem crescimento epitaxial camada sobre camada em Ag, Cu e Co, propriedade conhecida como surfactante. Pequenas quantidades de Sb induzem o crescimento homoepitaxial de Ag em Ag(111) [1.14], os átomos de Sb constantemente segregam para a superfície durante a deposição de Ag continuando a agir como surfactante. Para um entendimento deste processo é necessário conhecer as propriedades estruturais e eletrônicas de Sb sobre Ag(111), nesta direção existem vários trabalhos na literatura onde basicamente se mostra que Sb sobre Ag(111) formam duas fases a R3xR3 e 2R3x2R3, dependendo da cobertura e da temperatura de aquecimento [1.15]. A fase R3xR3 foi muito estudada sendo conhecido que Sb causa uma quebra no empacotamento fcc, deixando a primeira camada com o empacotamento hcp, os átomos de Sb ficam 0.1 Å acima dos átomos de Ag da superfície (rumple) e a distância entre a primeira e segunda camada expande em 4.3%.

A superfície formada por Sb sobre Cu(111) quando aquecida à 300° C forma R3xR3 independente da cobertura de Sb [1.16]. Novamente Sb quebra o empacotamento fcc da primeira camada e também causa uma expansão.

Simulações computacionais usando teoria do funcional da densidade, DFT, dos sistemas Sb sobre Ag(111) e Sb sobre Cu(111) estudaram a mudança da energia total destes sistemas devido a quebra de empacotamento [1.17]. Como resultado foi encontrado que a diferença em energia entre os sistemas com e sem quebra no empacotamento é muito pequena, da ordem de meV, mas sempre favorecendo a estrutura hcp. Neste mesmo trabalho a estrutura R3xR3 obtida em ambos os sistemas foi relaxada e os valores de distâncias interplanares ficaram de acordo com os resultados experimentais.

Átomos de In atuam como surfactante no crescimento de Cu sobre Cu(111) [1.18], facilitando o crescimento camada sobre camada enquanto segrega para a



superfície. O estudo da estrutura cristalográfica de In sobre Cu(111) [1.19, 1.20] mostrou a fase R3xR3 após a evaporação de 0.5 ML e um aquecimento de 300 C e após uma evaporação entre 0.8-1.5 ML a fase 2x2 foi encontrada.

Filmes ultra finos depositados sobre a superfície de Ni(111) tem sido investigados em vários trabalhos [1.21] [1.22] dentre os mais interessantes está Sn sobre Ni(111) [1.23]. O estudo da estrutura cristalográfica de Sn sobre Ni(111) mostra a formação de uma liga de superfície substitucional na fase R3xR3. Não houve quebra de empacotamento sendo que os átomos de Sn ficaram 0.45 Å acima do plano formado por Ni(111) e não foi encontrado nenhuma expansão nas distâncias interplanares.

Como revisado acima pode-se observar que a estrutura R3xR3 está mais presente do que a 2x2 nas ligas metálicas de superfícies (111). Em ligas de volume a duas fases ordenadas existem e o critério de formação é basicamente a concentração, uma vez que a fase R3xR3 é formada numa proporção 1:2 (33%) e a 2x2 numa proporção 1:3 (25%). Trabalhos teóricos [1.24] discutem a estabilidade da fase ordenada R3xR3 em relação a 2x2 na superfície de ligas de bulk fcc  $A_xB_{1-x}$ . Para o caso no qual somente a concentração da primeira camada é diferente do resto do cristal a estrutura R3xR3 na superfície se torna mais estável do que a 2x2, mostrando assim que a preferência pela fase R3xR3 é um efeito de superfície. Este trabalho também discute que se existir uma difusão para a segunda camada, portanto a concentração das duas primeiras camadas são diferentes do resto do cristal, a fase 2x2 se torna tão estável quanto a R3xR3.

## 1.4 Referências

- [1.1] - S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
- [1.2] - NIST Surface Structure Database ([http:// www.nist.gov/](http://www.nist.gov/))
- [1.3] - Bimetallic Surface Chemistry, Charles T. Campbell Rev. Phys. Chemical 41, 775 (1990)
- [1.4] -Hydrogenation of cyclohexanone on Pt–Sn surface alloys . A. Olivas , Dmitri I. Jerdev and Bruce E. Koel. Journal of catalysis 222,(2) 285 (2004)

- [1.5] -The adsorption of benzene on Pd(1 1 1) and ordered Sn/Pd(1 1 1) surface alloys .G. Hamm, T. Schmidt, J. Breitbach, D. Franke, C. Becker and K. Wandelt Surface Science 562,(1-3) 170 (2004)
- [1.6] - Photoelectron spectroscopy and heterogeneous catalysis: Benzene and ethylene from acetylene on palladium (111). W. T. Tysoe, G. L. Nyberg and R. M. Lambert. Surface Science 135 (1-3) (1983) 128
- [1.7] - Low temperature formation of benzene from acetylene on a Pd(111) surface. W. Sesselmann, B. Woratschek, G. Ertl and J. KüppersH. Haberland. Surface Science 130 (2)(1983) 245
- [1.8] - The adsorption of benzene on Pd(1 1 1) and ordered Sn/Pd(1 1 1) surface alloys .G. Hamm, T. Schmidt, J. Breitbach, D. Franke, C. Becker and K. Wandelt Surface Science 562,(1-3) 170 (2004)
- [1.9] - Structural and electronic properties of Sn overlayers and Pd/Sn surface alloys on Pd(111). Adam F. Lee, Christopher J. Baddeley, Mintcho S. Tikhov and Richard M. Lambert Surface Science 373 (1997) 195-209
- [1.10] -LEED structure determination of the Ni(1 1 1)( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-Sn surface . E. A. Soares, C. Bittencourt, E. L. Lopes, V. E. de Carvalho and D. P. Woodruff Surface Science 550 (1-3) (2004) 127-132
- [1.11] -Formation of stable, two-dimensional alloy-surface phases: Sn on Cu(111), Ni(111). S. H. Overbury and Y. Ku. PRB 46 (12)(1992) 7868
- [1.12] – Structure-Reactivity Correlations in the Catalytic Coupling of Ethyne over Novel Bimetallic Pd/Sn Catalysts. Adam F. Lee, Christopher J. Baddeley, Christopher Hardacre, Geoffrey D. Moggridge, R. Mark Ormerod, Richard M. Lambert, Jean P. Candy, and Jean-M. Basset. Journal Physical Chemistry B 101 (15) (1997) 2797-2805
- [1.13] - Hydrogenation of cyclohexanone on Pt–Sn surface alloys . A. Olivas , Dmitri I. Jerdev and Bruce E. Koel. Journal of catalysis 222,(2) 285 (2004)
- [1.14] - Surfactant-induced layer-by-layer growth of Ag on Ag(111). H. A. van der Vegt, H. M. van Pinxteren, M. Lohmeier, E. Vlieg, and J. M. C. Thornton. PRL 68,(22) 3335 (1992).
- [1.15] - Structure determination of Ag(111)( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-Sb by low-energy electron diffraction. E. A. Soares, C. Bittencourt, V. B. Nascimento, V. E. de Carvalho,

C. M. C. de Castilho, C. F. McConville, A. V. de Carvalho, and D. P. Woodruff . PRB 61,(20) 13983 (2000)

[1.16] -A medium energy ion scattering study of the structure of Sb overlayers on Cu(111). P. Bailey, T. C. Q. Noakes and D. P. Woodruff. Surface Science 426,(3) 358 (1999)

[1.17] - Sb-induced surface stacking faults at Ag(111) and Cu(111) surfaces: density-functional theory results. *D P Woodruff and J Robinson*. Journal Physics Condensed Matter 12,(4) 7699 (2000)

[1.18] -Indium-induced layer-by-layer growth and suppression of twin formation in the homoepitaxial growth of Cu(111). H. A. van der Vegt, J. Alvarez, X. Torrelles, S. Ferrer, and E. Vlieg. PRB 52 (24) (1995) 17443.

[1.19] - Cobalt growth on Cu(111) in the presence of indium surfactant. H. Wider, V. Gimple, W. Evenson, G. Schatz, J. Jaworski and M. Marszalek, Journal of Applied Physics 95 (10) 5837(2004)

[1.20] - Surface alloying of indium on Cu(111). *H Wider, V Gimple, W Evenson, G Schatz, J Jaworski, J Prokop and M Marszalek*. Journal of Physics Condensed Matter 15, (12)1909 (2003)

[1.21] - Coverage and adsorption-site dependence of core-level binding energies for tin and lead on Al(111) and Ni(111). K. Gürtler and K. Jacobi. Surface. Science 134,(2) 309 (1983)

[1.22] - Coverage-dependence of Pb 5d core level binding energies on Al(111) and Ni(111). K. Gürtler and K. Jacobi. Surface. Science 152/153, 272 (1985)

[1.23] - LEED structure determination of the Ni(1 1 1)( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-Sn surface . E. A. Soares, C. Bittencourt, E. L. Lopes, V. E. de Carvalho and D. P. Woodruff Surface Science 550 (1-3) (2004) 127-132

[1.24] Spectroscopic identification of alkoxide, aldehyde, and acyl intermediates in alcohol decomposition on Pd(111). J. L. Davis and M. A. Barteau - Surface Science 235, 249 (1990)

## Capítulo 2

### Teoria

#### 2.1 – Difração de Fotoelétrons

A técnica de difração de fotoelétrons (PED) [2.1] tem sido aplicada para a determinação estrutural de superfícies em escala atômica. Uma grande variedade de superfícies tem sido estudadas, incluindo, metais, semicondutores, óxidos, átomos e moléculas adsorvidos e na caracterização de filmes finos. Esta técnica oferece todas as vantagens da espectroscopia de fotoelétrons (XPS) [2.2] adicionando informação estrutural através de efeitos de difração.

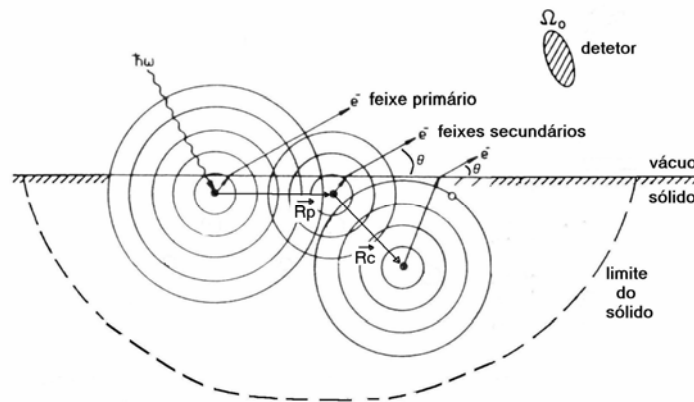
O experimento consiste em coletar a intensidade dos fotoelétrons em função de sua energia cinética ou distribuição angular, num pequeno ângulo sólido dado por  $(\theta, \phi)$ . Os fotoelétrons são gerados excitando elétrons de níveis de caroço específicos de um ou mais átomos da amostra, estes elétrons caminham dentro do material sofrendo espalhamento pelos outros átomos sendo que uma parte deles saem através da superfície da amostra e são coletados pelo detetor. O espectro formado pelos fotoelétrons não contém somente elétrons espalhados elasticamente, mas também elétrons que perderam alguma energia no seu caminho até a superfície devido a interações elétron-elétron e elétron-fonons. Estes elétrons são chamado secundários e contribuem com um fundo contínuo que deve ser subtraído. Os elétrons espalhados elasticamente se interferem formando um padrão de difração, devido aos diferentes caminhos percorridos, carregando assim informação sobre a estrutura local em torno do átomo emissor. O padrão de difração coletado em função da distribuição angular ou energética pode estar no regime de espalhamento frontal [2.3] ou espalhamento múltiplo [2.4], dependendo da energia cinética dos fotoelétrons.

Como o livre caminho médio dos elétrons dentro do material é pequeno [2.5], apenas os elétrons próximos da superfície saem as amostra e são coletados fazendo com que PED seja uma técnica sensível à superfície. Um modelamento teórico da difração

de fotoelétrons é crucial para uma interpretação dos padrões de difração e melhor entendimento da estrutura.

### 2.1.1 – Fenômenos envolvidos em PED

Na figura (2.1) temos um esquema dos processos envolvidos em difração de fotoelétrons :



**Figura 2-1** : Esquema representando os processos envolvidos em difração de fotoelétrons

Um elétron de um nível de caroço com momento angular  $l_i$  é ejetado de um átomo no interior de um sólido através da interação deste elétron com um fóton, gerando um fotoelétron com um momento angular  $l_i \pm 1$  (dado pela regra de transição na aproximação dipolar [2.6]). Este elétron se propaga como uma onda esférica, considerando o potencial atômico como esférico, em torno do átomo emissor podendo ser espalhado elasticamente pelos átomos vizinhos e gerando assim ondas secundárias. Estas ondas possuem o mesmo comprimento de onda mas com fases diferentes e portanto ao se propagarem na direção do detector se interferem formando um padrão de interferência. A intensidade do sinal coletado é dada pelo quadrado da função de onda final :

$$I(\vec{k}) \propto |\psi(\vec{k})|^2 \tag{2.1.1}$$

Onde

$$\psi(\vec{k}) = \psi_0(\vec{k}) + \sum_l \psi_l(\vec{k}) \quad (2.1.2)$$

Sendo  $\Psi_0(k)$  a componente da função de onda que representa o elétron que foi ejetado do átomo emissor e se propagou direto para o detetor e  $\Psi_l(k)$  a componente da função de onda que representa outros possíveis caminhos envolvendo único ou múltiplos espalhamentos por um ou mais átomos, respectivamente. Portanto :

$$I(\vec{k}) \propto \left| \psi_0(\vec{k}) + \sum_l \psi_l(\vec{k}) \right|^2 =$$

$$\left| \psi_0(\vec{k}) \right|^2 + \sum_l \left[ \psi_0^*(\vec{k}) \psi_l(\vec{k}) + \psi_l^*(\vec{k}) \psi_0(\vec{k}) \right] + \sum_l \sum_m \psi_l^*(\vec{k}) \psi_m(\vec{k})$$

Finalmente, os termos individuais contém fatores que descrevem diferentes caminhos para  $\Psi_0(k)$  e  $\Psi_l(k)$ . Se considerarmos que a distância entre os centros espalhadores é muito menor que a distância até o detetor [2.7], podemos escrever as funções de onda como ondas planas, e portanto o termo de interferência fica :

$$\psi_m^*(\vec{k}) \psi_l(\vec{k}) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_m} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_l} = e^{-i|\vec{k}| |\vec{r}_p| \cos \theta_p} \quad (2.1.3)$$

O termo de interferência é responsável pela sensibilidade estrutural da difração de fotoelétrons e também indica as duas formas de explorar essa técnica. Primeiramente observamos a dependência da exponencial com o  $|\vec{k}|$  indicando que podemos explorar o termo de interferência, obtendo informação estrutural, gravando a intensidade dos fotoelétrons como função da energia cinética, este experimento necessita de Sincrotron para poder alterar a energia dos fótons. A segunda forma de obter informação estrutural é explorando a dependência angular da exponencial, este experimento pode ser realizado em laboratório com raio-X convencional gravando a intensidade dos fotoelétrons como função do ângulo de emissão.

Para uma descrição correta dos dados experimentais é necessário considerar os processos de espalhamento múltiplo. Isto é obtido contabilizando todas as funções de

onda para todos os possíveis caminhos que o elétron pode percorrer, considerando que pode ser espalhado mais de uma vez pelos diversos átomos do sólido. Na figura abaixo temos um esquema demonstrando alguns dos possíveis caminhos para uma cadeia formada por três átomos :

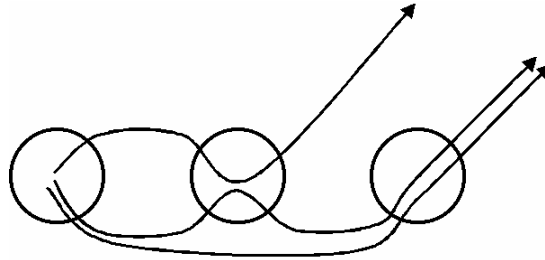


Figure 2-2 : Possíveis caminhos que um fotoelétron pode percorrer

Os fatores que contribuem para uma atenuação da intensidade também devem ser incluídos no cálculo, estes são chamados de fatores de espalhamento inelástico. Dentre os possíveis fenômenos que podem contribuir para o espalhamento inelástico é comum usar a aproximação fenomenológica no qual a amplitude de cada componente da função de onda decai exponencialmente em função da distância percorrida pelo fotoelétron dentro do sólido e do livre caminho médio de um elétron no sólido (IMFP). Abaixo temos os valores de IMFP ( $\lambda$  em Å) como função da energia cinética dos fotoelétrons e para vários elementos no estado sólido [2.8]. A linha sólida descreve a curva universal.

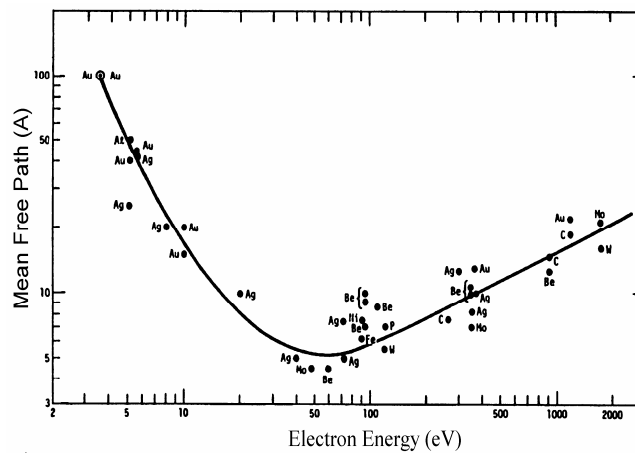


Figura 2-3 : Livre caminho médio do fotoelétron em função da sua energia cinética

Numa primeira análise da figura acima pode-se tirar uma importante conclusão, elétrons com energia cinética de 100 a 1000 eV percorrem dentro do sólido distâncias entre 5 e 10 Å, respectivamente. Considerando as distâncias entre planos atômicos da ordem de poucos angstroms pode-se concluir que os elétrons que saem do sólido e chegam até o detector foram gerados em camadas atômicas próximas da superfície fazendo com que PED seja uma técnica sensível a superfície.

O valor do coeficiente  $\lambda$  pode ser utilizado como um limite de distância para qual os efeitos de espalhamento múltiplo sejam desconsiderados, isto é, caminhos maiores que  $\lambda$  podem ser desprezados. Este coeficiente também limita o quantidade de átomos nas camadas e a quantidade de camadas que precisam ser consideradas no cálculo para que o modelo represente um sólido real.

Na tentativa de obter um valor de IMFP que seja mais específico ao elemento químico vários modelos foram criados a partir de teoria e experimentos. Tanuma, Powell e Penn [2.9] encontraram uma forma empírica, chamada fórmula TPP-2, para cálculo de IMFP entre 50 e 2000 eV. A fórmula TPP-2 é :

$$L = E / \{ E_f^2 [\beta \log (\gamma E) - (C / E) + (D / E^2)] \} \quad (2.1.4)$$

Onde  $\lambda$  é o IMFP (em Å), E é a energia cinética do elétron (em eV),  $E_p = 28.821 (N_v \rho / M)^{1/2}$  é a energia de plasmon de elétron livre (em eV),  $\rho$  é a densidade do sólido (em g.cm<sup>-3</sup>),  $N_v$  é o número de elétrons de valência por átomo e M é o peso atômico. Os termos  $\beta$ ,  $\gamma$ , C e D são parâmetros dados por :

$$\beta = -0.0216 + 0.994 / (E_f^2 + E_g^2)^{1/2} + 7.39 \times 10^{-4} \rho$$

$$\gamma = 0.191 \rho$$

$$C = 1.97 - 0.91 N_v \rho / M = 1.97 - 1.096 \times 10^{-3} E_f^2$$

$$D = 53.4 - 20.8 N_v \rho / M = 53.4 - 0.025 E_f^2$$

E  $E_g$  é a energia do gap (em eV) para sólidos não condutores, e zero para sólidos condutores.



Outro fator que contribui para a atenuação da intensidade são os efeitos vibracionais no qual podem ser introduzidos através do fator de atenuação do tipo Debye-Waller [2.7], dado por :

$$W_c = \exp[-k^2 (1 - \cos \beta) \sigma_c^2]$$

Onde  $\sigma_c^2$  é o deslocamento quadrático médio entre dois centros espalhadores,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $\beta$  é o ângulo de detecção do fotoelétron. Nesta aproximação os efeitos vibracionais atuam apenas na diferença de fase, devido a diferença de caminho, entre dois centros espalhadores que oscilam em torno de suas posições de equilíbrio (aproximação harmônica). Os efeitos de temperatura, nesta aproximação, contribui apenas como um fator de decaimento exponencial.

O fotoelétron ao sair do material perde energia devido ao potencial interno formado pela soma da função trabalho e largura de banda de valência. O espalhamento por este potencial altera a direção do fotoelétron. O modelo utilizado é de uma barreira de altura  $V_0$ , esta é uma aproximação de primeira-ordem no modelo de barreira de superfícies. Uma importante consequência deste modelo é a predição que o fotoelétron será refratado a partir do ângulo normal a superfície, o mesmo efeito que ocorre em óptica (lei de Snell)

$$E_{in} = E_{out} + V_0 \quad k_{in} \sin \theta_{in} = k_{out} \sin \theta_{out}$$

onde  $V_0$  é o potencial interno,  $E_{in}$  and  $E_{out}$  são as energias cinéticas do fotoelétron dentro e fora do material,  $k_{in}$  and  $k_{out}$  são os números de onda dentro e fora do material e  $\theta_{in}$  and  $\theta_{out}$  são os ângulos que descrevem direção do fotoelétron antes e depois da refração, veja figura (2.4).

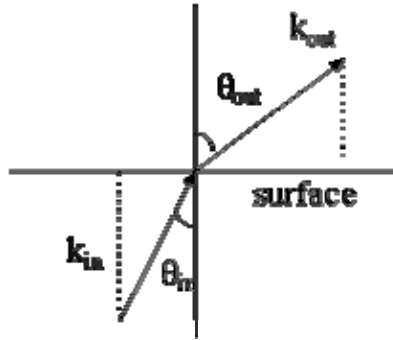


Figura 2-4 : Efeitos da barreira de potencial na superfície

### 2.1.2 – Considerações teóricas

Assumindo que o analisador está na posição  $\vec{R}$  a corrente  $dI$  que atravessa um elemento infinitesimal de superfície,  $d\vec{S}$ , normal à direção de observação  $\hat{R} = \vec{R}/|\vec{R}|$  é dada por [2.7]:

$$dI = \vec{J} \cdot d\vec{S} = \vec{J} \cdot \hat{R} R^2 d\Omega = J_R R^2 d\Omega \quad (2.1.5)$$

sendo  $J_R$  a componente radial da densidade de corrente, dada por :

$$J_R = \frac{\hbar}{\omega} \text{Im} \left[ \Psi^*(\vec{R}) \frac{d\Psi(\vec{R})}{dR} \right]$$

Onde  $\Psi(\mathbf{R})$  é a função de onda dos fotoelétrons no detetor. Na aproximação de espalhamento único  $\Psi(\mathbf{R})$  é a superposição de uma onda emergindo diretamente de um átomo emissor e ondas que foram espalhadas apenas uma vez pelos átomos vizinhos :

$$\Psi(\vec{R}) = \Psi_{DIR}(\vec{R}) + \sum_P \Psi_{ESP}^P(\vec{R}) \quad (2.1.6)$$

Assumindo que o potencial de cada átomo do sólido é esfericamente simétrico para  $R < a$ , onde  $a$  é o raio atômico, e vale zero na região entre os átomos (potencial

“Muffin-Tin”). A função de onda do fotoelétron que foi direto para o detetor, estando a origem do sistema no átomo emissor, pode ser escrita como uma onda esférica [2.16]:

$$\Psi_{DIR}(\vec{R}) = ih_l(kR)Y_{lm}(\hat{R}) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{D_l}{2} (-1)^{l+1} e^{i\delta_l^0} \frac{e^{ikR}}{kR} Y_{lm}(\hat{R}) \quad (2.1.7)$$

Onde (l,m) são os números quânticos de momento angular do fotoelétron emitido, k o módulo de vetor de propagação,  $h_l(kR)$  são as funções de Bessel Esféricas,  $Y_{lm}(\mathbf{R})$  os harmônicos esféricos,  $\delta_l^0$  a diferença de fase devido ao potencial emissor e  $D_l$  a constante de normalização.

Para o cálculo de  $\Psi_{ESP}^P(\mathbf{R})$  podemos usar o teorema da adição de Nozawa (“Nozawa’s Origin-Shift Addition Theorem”) [2.17] no qual uma onda esférica gerada a partir de uma fonte na origem e incidente em um potencial centrado em  $\mathbf{R}_p$  pode ser expandida em ondas esféricas em torno de  $\mathbf{R}_p$  como :

$$ih_l(kR)Y_{lm}(\hat{R}) = \sum_{l',m'} G_{lm'l'm'} i^{l'} J_{l'}(kb) Y_{l'm'}(\hat{b})$$

$$G_{lm'l'm'} = \sum_{l',m'} 4\pi i^{l'} h_{l'}(kR_p) Y_{l'm'}^*(\hat{R}_p) \int Y_{lm}(\hat{k}) Y_{l'm'}(\hat{k}) Y_{l'm'}(\hat{k}) d\hat{k}$$

Onde  $\vec{R} = \vec{R}_p + \vec{b}$ , sendo  $\hat{b}$  um ponto no espaço fora do potencial centrado em  $\vec{R}_p$ .

Pelo método de ondas parciais [2.18] existe um relação de proporcionalidade entre as ondas esféricas saindo e as ondas esféricas chegando no potencial.

O fator de proporcionalidade é  $T_l(k)$  sendo escrita como :

$$T_l(k) = i \sin \delta_l(k) e^{i\delta_l(k)}$$

Onde  $\delta_l(k)$  é a diferença de fase entre a onda espalhada e a original.

Com esses resultados a onda espalhada pode ser escrita como :

$$\Psi_{ESP}^P(\vec{R}) = \sum_{l'', m''} T_{l''}(k) G_{l m l'' m''} i^{l''} h_{l''}(kR) Y_{l'' m''}(\hat{R})$$

Para o entendimento e uso desta fórmula tem que ser calculado uma integral de 3 harmônicos esféricos, resultante da soma de dois momentos angulares. Esta integral é diferente de zero somente quando :

$$m'' = m + m'; |l'' - l| \leq l \leq l'' + l, l' + l'' + l = \text{par}$$

O esforço computacional para o cálculo dessas integrais é muito alto e se torna inviável para o caso de espalhamento múltiplo pois para espalhamento único temos que computar a soma de dois momentos angulares, espalhamento duplo envolve a soma de três momentos angulares e assim por diante.

Uma forma alternativa de resolver o problema é usando o modelo de ondas planas, válido para centros espalhadores longe do átomo emissor ou elétrons com energia cinética alta, isto é :

$$2k|\vec{R}_p| \gg l_{IN}(l_{IN} + 1)$$

Onde  $l_{IN}$  é o momento angular da onda incidente. Nestas condições :

$$\Psi_{ESP}^P(\vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_p} \sum_{l'', m''} 4\pi i^{l''} h_{l''}(k|\vec{R} - \vec{R}_p|) Y_{l'' m''}(\hat{R} - \hat{R}_p) T_{l''}(k) Y_{l'' m''}(\hat{R}_p)$$

$$i^l h_l(kR) = \frac{D_l}{2} (-1)^{l+1} e^{i\delta_l^0} \frac{e^{ikR}}{kR}$$

Tomando :

$$4\pi \sum_m Y_{lm}(\hat{R}_p) Y_{lm}^*(\hat{R} - \hat{R}_p) = (2l + 1) P_l(\cos \theta_{R_p, R - R_p})$$

Chegamos a expressão final para um único espalhamento :

$$\Psi_{ESP}^P(\vec{R}) = \frac{D_l}{2} (-1)^{l+1} e^{i\delta_l^0} \frac{e^{ikR_p}}{kR_p} Y_{lm}(\hat{R}_p) f(\theta_{R_p, R-R_p}) \frac{e^{ik|\vec{R}-\vec{R}_p|}}{|\vec{R}-\vec{R}_p|} \quad (2.1.8)$$

$$f(\theta_{R_p, R-R_p}) = \frac{1}{ik} \sum_{l''} T_{l''} (2l'' + 1) P_{l''}(\cos \theta_{R_p, R-R_p})$$

De forma semelhante para dois espalhamento :

$$\Psi_{ESP}^{P,C}(\vec{R}) = \frac{D_l}{2} (-1)^{l+1} e^{i\delta_l^0} \frac{e^{ikR_p}}{kR_p} Y_{lm}(\hat{R}_p) f(\theta_{R_p, R-R_p}) \frac{e^{ik|\vec{R}-\vec{R}_p|}}{|\vec{R}-\vec{R}_p|} f(\theta_{R-R_p, R-R_p-R_C}) \frac{e^{ik(R-R_p-R_C)}}{ikR}$$

Usando as equações (2.1.6), (2.1.7), (2.1.8) e a aproximação  $R \gg R_p$  a expressão final para uma onda, na aproximação de onda plana, com momento angular (l,m) após ser espalhada uma única vez pelos átomos da rede fica :

$$\Psi^{lm}(\vec{R}) = \frac{D_l}{2} (-1)^{l+1} e^{i\delta_l^0} \frac{e^{ikR}}{kR} \left[ Y_{lm}(\hat{R}) + \sum_P \frac{e^{ikR_p(1-\cos\theta_{R_p, R-R_p})}}{R_p} f(\theta_{R_p, R-R_p}) Y_{lm}(\hat{R}_p) \right]$$

O termo,  $kR_p(1-\cos\theta_{R_p, R-R_p})$ , responsável pela sensibilidade estrutural da difração, é simplesmente a diferença de caminho entre a onda direta e espalhada. Incluindo os fatores de atenuação da intensidade devido ao livre caminho médio finito e os efeitos vibracionais :

$$\Psi^{lm}(\vec{R}) = \frac{D_l}{2} (-1)^{l+1} e^{i\delta_l^0} \frac{e^{ikR}}{kR} \left[ Y_{lm}(\hat{R}) e^{\frac{-L}{2\lambda}} + \sum_P \frac{e^{ikR_p(1-\cos\theta_{R_p, R-R_p})}}{R_p} f(\theta_{R_p, R-R_p}) Y_{lm}(\hat{R}_p) e^{\frac{-L}{2\lambda}} W_p \right]$$

Onde  $\lambda$  é o livre caminho médio do fotoelétron no material, equação (2.14), L é a distância que o fotoelétron percorre no material e  $W_p$  o fator de Debye-Waller.

Somando sobre todos os estados (l,m) possíveis :

$$\Psi(\vec{R}) = \sum_{l,m} M_{l^i m^i, lm} \Psi^{lm}(\vec{R}) \quad (2.1.9)$$

Onde  $M_{l_i m_i, l m}$  é o elemento de matriz de transição entre o estado de caroço inicial de energia  $E_i$  e momento angular  $(l_i, m_i)$  e o estado final de energia  $E_f = E_i + h\nu > 0$  e momento angular  $(l, m)$ . Na aproximação dipolar  $M_{l_i m_i, l m}$  pode ser escrita como :

$$M_{l_i m_i, l m} \propto \langle f | \hat{e} \cdot \hat{r} | i \rangle = \int Y_{lm}^*(\hat{r}) \hat{e} \cdot \hat{r} Y_{l_i m_i}(\hat{r}) d\Omega \int R_l^*(r) R_{l_i}(r) r^3 dr$$

Usando a relação :

$$\hat{e} \cdot \hat{r} = \frac{4\pi}{3} \sum_{m_\varepsilon=-1}^1 Y_{1m_\varepsilon}^*(\hat{\varepsilon}) Y_{1m_\varepsilon}(\hat{r})$$

Fica :

$$M_{l_i m_i, l m} \propto \int R_l^*(r) R_{l_i}(r) r^3 dr \sum_{m_\varepsilon=-1}^1 Y_{1m_\varepsilon}^*(\hat{\varepsilon}) \int Y_{lm}^*(\hat{r}) Y_{1m_\varepsilon}(\hat{r}) Y_{l_i m_i}(\hat{r}) d\Omega$$

Novamente aparece a integral de Gaunt e neste caso dá zero quando :

$$l = l_i \pm 1, m = m_i + m_\varepsilon$$

Limitando assim os estados finais possíveis. Para uma função de onda inicial com momento angular  $l = 0$ , onda “s”, a expressão final para  $dI/d\Omega$  será :

$$\frac{dI}{d\Omega} \propto \left| \hat{\varepsilon} \cdot \hat{R} e^{\frac{-L}{2\lambda}} + \sum_P \frac{\hat{e} \cdot \hat{R}_P}{R_P} f(\theta_{R_P, R-R_P}) W_P e^{\frac{-L}{2\lambda}} e^{ikR_P(1-\cos\theta_{R_P, R-R_P})} \right|^2 \quad (2.1.10)$$

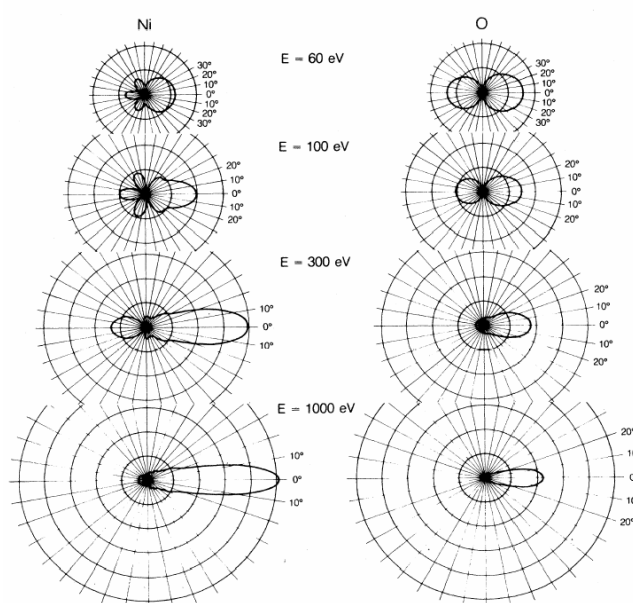
O método de ondas planas para espalhamento múltiplo “elimina” o problema da soma de momento angular, mas não funciona adequadamente. A condição  $2k|R_p| \gg l(l+1)$  falha para espalhamento múltiplo devido as pequenas distâncias interatômicas e o crescente aumento do momento angular,  $l$ , após cada espalhamento.

Rehr e Albers (RA) [2.19] descreveram um método que considera as principais características do cálculo de espalhamento múltiplo exato, mas com as facilidades da aproximação de ondas planas. Basicamente a função amplitude de espalhamento,  $f(\theta)$ , na equação (2.1.10) é substituída por uma matriz que descreve a amplitude

espalhamento. O método pode ser melhorado simplesmente aumentando as dimensões da matriz, sendo o termo de menor ordem a matriz (1x1) que descreve a função  $f(\theta)$ .

### 2.1.3 – Espalhamento múltiplo e espalhamento frontal focado

As propriedades de espalhamento de um elétron por um único átomo são fundamentais para a nossa discussão. A figura (2.5) mostra a amplitude de espalhamento,  $f(\theta)$ , para os átomos de Níquel e Oxigênio em algumas energias de interesse [2.10].

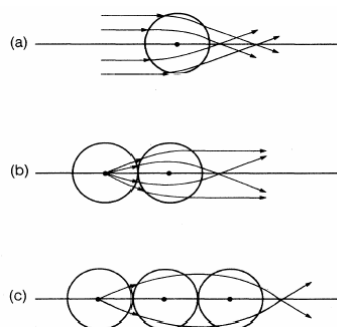


**Figura 2-5** : Amplitude de espalhamento para várias energias e diferentes orbitais

Pode-se observar que para energias baixas, até aproximadamente 300 eV, existe a probabilidade do elétron ser espalhado em várias direções e inclusive para trás, definido como  $\theta = 180^\circ$ , e a medida que a energia aumenta a probabilidade de espalhamentos em várias direções diminui ficando apenas o espalhamento frontal,  $\theta = 0^\circ$ . Outra informação importante são as diferenças de fase entre a onda incidente e espalhada em função do ângulo de espalhamento para várias energias cinéticas [2.1], no qual na direção frontal ou em espalhamentos de baixos ângulos a diferença de fase são pequenas. Este comportamento do fator de espalhamento e das diferenças de fases para

altas energias e baixos ângulos de espalhamento leva o nome de espalhamento frontal focado, “forward focused”.

Considere agora uma cadeia de átomos alinhada no qual um elétron, no regime de espalhamento frontal, será emitido de um átomo no fim da cadeia. Este elétron será espalhado pela cadeia conforme demonstrado pelas trajetórias clássicas abaixo [2.10] :

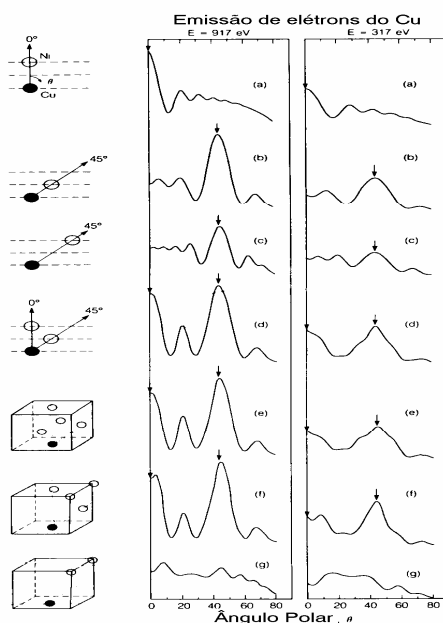


**Figura 2-6** : Trajetórias clássicas no regime de espalhamento frontal focado

O potencial atrativo do átomo atua na trajetória do elétron como uma lente eletrostática convergente, conforme figura (2.6-a) e (2.6-b), direcionando a trajetória do elétron através da cadeia de átomos. A figura (2.6-c) mostra que a presença do terceiro átomo tenta convergir a trajetória, mas superestima, causando a perda do foco. Este modelo clássico, que obviamente não está completo, é importante porque demonstra o conceito básico dos processos envolvidos.

Na figura (2.7) temos os resultados de cálculos simulando a distribuição angular de elétrons espalhados, no regime de espalhamento focado, por uma cadeia átomos no qual o elétron é emitido de um átomo de Cu no final da cadeia e espalhado pelos átomos de Ni [2.11]. O espalhamento de um elétron emitido numa monocamada de Cu enterrada na terceira camada de um cristal de Ni também é analisado. Para explorar a dependência com a energia os cálculos foram feitos com elétrons de energia 917 e 317 eV e não foi considerado efeitos de espalhamento múltiplo.

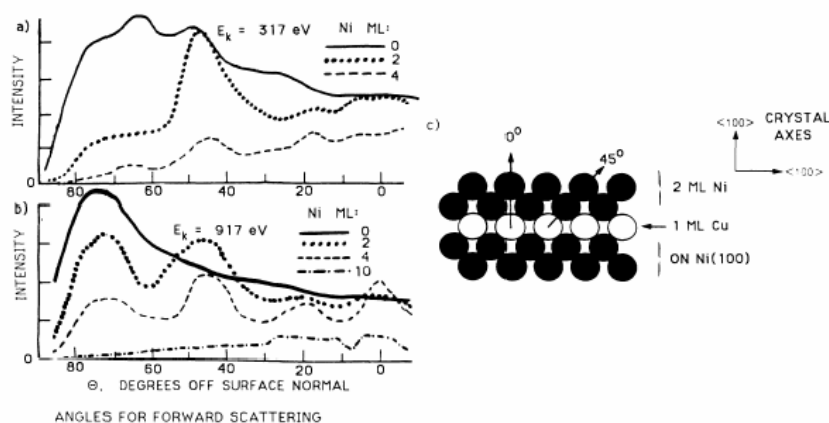




**Figura 2-7** : Efeitos do espalhamento frontal focado numa cadeia de átomos sem considerar efeitos de espalhamentos múltiplos [2.11]

Portanto o efeito de espalhamento focado num sólido cristalino, sem considerar espalhamento múltiplo, é aumentar a intensidade dos fotoelétrons emitidos nas direções cristalográficas do cristal seguindo a direção das ligações químicas.

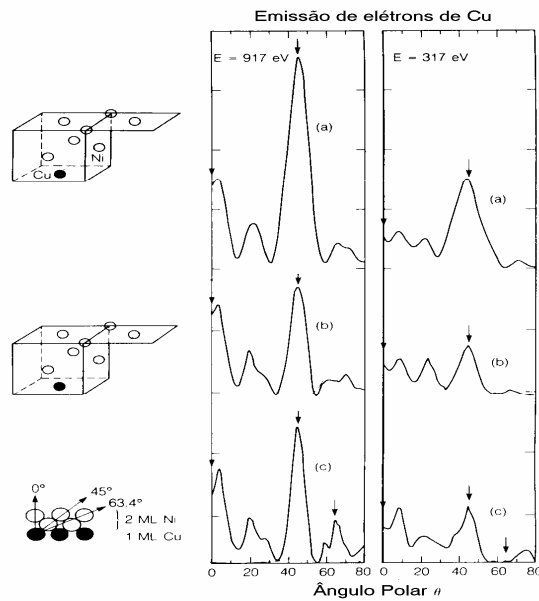
Alguns experimentos de PED aplicados a cristais tem demonstrado o aumento da intensidade dos picos de fotoemissão em ângulos específicos, mas também demonstraram que este efeito é muito dependente da profundidade do átomo emissor [2.12]. A figura (2.8-a) mostra os dados experimentais da dependência angular do pico de XPS  $\text{Cu}2p_{3/2}$  numa estrutura tipo sandwich de Cu e Ni figura (2.8-b) para várias camadas de Ni. O experimento comprova que existe um forte aumento da intensidade após o crescimento epitaxial de duas monocamadas de Ni, mas após quatro camadas de Ni este efeito é diminuído.



**Figura 2-8 :** Dependência angular da intensidade de (a) Cu2p e (b) picos Auger CVV para 1ML de Cu epitaxial sobre Ni(100) e 2ML de Ni sobre 1ML Cu sobre Ni(111) [2.12]

Tong e co-autores [2.13] mostraram que cálculos considerando apenas espalhamento único superestimam a intensidade nas direções das ligações, mas se considerar espalhamento múltiplo as intensidades são corrigidas tornando-se comparáveis com dados os dados experimentais. Considerando espalhamento múltiplo Tong mostrou que a emissão de elétrons a partir de átomos profundos, algumas monocamadas, não contribuem para o forte aumento ao longo das direções cristalográficas. Considerando apenas espalhamento único todas as componentes da função de onda final estão com a mesma fase e portanto ao quadrar a soma de suas amplitudes potencialmente podem dar um grande aumento na intensidade. Considerando espalhamento múltiplo permite-se que as diversas componentes da função de onda final tenham fases aleatórias e portanto ao quadrar a soma de suas amplitudes as diferenças de fases causam interferência destrutiva diminuindo a intensidade, representado pelas trajetórias clássicas como a perda do foco.

Na figura abaixo temos os resultados das simulações anteriores mas com o acréscimo dos efeitos de espalhamento múltiplo [2.11], no qual podemos ver o efeito de perda de foco para os elétrons que são espalhados por uma cadeia de átomos composta por mais de dois átomos.



**Figura 2-9** : Efeitos do espalhamento frontal focado numa cadeia de átomos incluindo efeitos de espalhamentos múltiplos [2.11]

Esta técnica tem sido utilizada na investigação de estruturas cristalinas [2.14], crescimento epitaxial de filmes ultra finos sobre substratos cristalinos [2.15], direção de ligação de moléculas adsorvidas na superfície [2.10] entre outros.

## 2.2 – Teoria do Funcional da Densidade

Os hamiltonianos para cálculos de energia total de sistema composto por um átomo tem sido melhorados continuamente e suas previsões testadas com sucesso. A extensão deste sistema para um complicado sistema com muitas partículas é uma extensão desses hamiltonianos atômicos. Muitas propriedades físicas de sólidos são exploradas com o cálculo de energia total, por exemplo : o parâmetro de rede correto de um cristal é o parâmetro de rede que minimiza a energia total, superfícies e defeitos em sólidos adotam estruturas que minimizam a energia total.

Físicos tem desenvolvido muitos métodos para cálculo de energia total, os métodos que requerem apenas informações dos ions presentes são usualmente chamados “ab initio”, estes métodos são computacionalmente custosos e limitados a algumas dezenas de átomos. De todos os métodos “ab-initio” o método de energia total usando cálculos de funcional da densidade e pseudo-potencial tem se destacado pela sua capacidade de permitir cálculos com centenas ou milhares de átomos e a possibilidade de incluir átomos nobres e metais de transição. Estes cálculos só podem ser realizados se um grande número de simplificações forem usadas, estas aproximações serão descritas abaixo.

### 2.2.1 – Aproximação de Born-Oppenheimer

Nessa aproximação o movimento dos átomos é separado em movimento dos elétrons e movimento dos núcleos. Desde que os núcleos são muito mais pesados do que os elétrons, eles se movem muito mais vagorosamente. Portanto, numa boa aproximação, pode-se considerar o movimento dos elétrons no sólido como o movimento de elétrons na presença de um campo gerado por núcleos fixos. Quando os núcleos se movimentam os elétrons se movimentam adiabaticamente, isto significa que o movimento dos núcleos não altera a energia dos elétrons (aproximação adiabática).

O hamiltoniano total para átomos fixos na posição  $\vec{R}$  é dado por [2.20]:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2.1)$$

Onde  $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{r}$  são as coordenadas dos núcleos e elétrons respectivamente e  $M_A$  representa a massa do núcleo  $A$ . Com esta aproximação o segundo termo da expressão, energia cinética dos núcleos, pode ser desprezado e o último termo, repulsão entre os núcleos, pode ser considerado constante. Qualquer constante adicionada ao Hamiltoniano altera apenas os autovalores não tendo influência sobre os autovetores, portanto não precisa ser incluída no problema eletrônico. Portanto o Hamiltoniano eletrônico descreve o movimento de  $N$  elétrons se interagindo e interagindo com  $M$  cargas nucleares pontuais.

### 2.2.2 – Equações de Kohn-Sham

O maior problema no cálculo de estrutura eletrônica está na necessidade de levar em conta os efeitos da interação elétron-elétron, basicamente o efeito de repulsão entre as cargas, os efeitos de troca devido a anti-simetria da função de onda fermiônica e os efeitos de correlação devido a correta função de onda ser uma função de muitos corpos. A teoria Hartree Fock descreve o termo de troca, mas falha no termo de correlação.

A teoria desenvolvida por Hohenberg e Kohn [2.21] e Kohn Sham [2.22] fornece um método simples para descrever efeitos de troca e correlação em gás de elétrons. Nesta teoria a energia de troca e correlação é expressada como um funcional da densidade de carga substituindo a interação elétron-elétron por um potencial efetivo atuando em cada elétron.

Em 1964, Hohenberg e Kohn [2.21], provaram o teorema do funcional da densidade válido para o estado fundamental de um gás de elétrons na presença de um potencial externo  $V(\mathbf{r})$  : existe um funcional universal  $F[n(\mathbf{r})]$  (independente do potencial externo) que define a energia total do sistema eletrônico através de :

$$E = \int V(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F[n(\vec{r})]$$

Onde a energia possui um mínimo quando  $n(\mathbf{r})$  coincide com a verdadeira distribuição de carga, dada por :

$$n(\vec{r}) = \int \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \quad (2.2.2)$$

Sendo  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$  a verdadeira função de onda de n-corpos. Desde que  $F[n(\mathbf{r})]$  carrega a contribuição dos termos de energia cinética e interação elétron-elétron, e considerando o longo alcance da interação de Coulomb, pode ser separado como :

$$F[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + T[n] + E_{xc}[n]$$

Onde  $T[n]$  é a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes e  $E_{xc}[n]$  é por definição a energia de troca e correlação. A condição de mínimo para o sistema impõe que :

$$\delta E[n(\vec{r})] = 0$$

Sujeito ao vínculo :

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N$$

Onde  $N$  é o número total de partículas, portanto :

$$\delta \left\{ F[n] + \int V(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} - \mu \left( \int n(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right\} = 0$$

Do qual obtêm-se uma equação diferencial cuja a solução é a densidade de carga que minimiza a energia.

$$\begin{aligned} \frac{\delta F[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + V(\vec{r}) - \mu &= 0; \\ \frac{\delta T[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + V(\vec{r}) - \mu &= 0 \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

Sem perda de generalidade pode-se escrever a densidade de carga, equação (2.2.2) como [2.22] :

$$n(\vec{r}) = \sum_{\lambda} n_{\lambda} |\psi_{\lambda}(\vec{r})|^2$$

Onde  $\psi_{\lambda}$  é a função de onda na teoria de Hartree Fock e  $n_{\lambda}$  é o número de elétrons no orbital. Escrevendo a energia cinética como :

$$T[n(\vec{r})] = -\sum_{\lambda} n_{\lambda} \psi_{\lambda}^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_{\lambda}(\vec{r})$$

Obtêm-se a equação :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \right\} \psi_{\lambda}(\vec{r}) = \varepsilon_{\lambda} \psi_{\lambda}(\vec{r}) \quad (2.2.4)$$

Cuja a solução satisfaz a equação (2.2.3). A equação (2.2.4) é chamada equação de Kohn-Sham e o hamiltoniano associado hamiltoniano de Kohn-Sham. As funções de onda  $\psi_{\lambda}$  são apenas funções auxiliares e não devem ser confundidas com a verdadeira função de onda.

### 2.2.3 – Aproximações para o termo de troca e correlação : LDA e GGA

As equações de Kohn-Sham representam a conexão entre um sistema de muitos elétrons interagentes com um sistema de elétrons não interagentes movendo num potencial efetivo devido a todos os outros elétrons. Se o funcional de troca e correlação

fosse conhecido exatamente, sua derivada produziria o exato potencial de troca e correlação.

O teorema de Hohenberg-Kohn [2.21] motivou o uso de métodos aproximados para descrever a energia de troca e correlação como função da densidade eletrônica. O método mais simples usado é o LDA (“local density approximation”). Nesta aproximação é assumido que  $n(\mathbf{r})$  varia suavemente no espaço e portanto a energia de troca e correlação pode ser descrita como :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}(n)n(\vec{r})d\vec{r}$$

Onde  $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$  é assumido ser a energia de troca e correlação por elétron num gás de elétrons homogêneos.

Os resultados desse procedimento são exatos em dois casos limitantes :

- a) Densidade variando lentamente. Neste caso podemos expandir a verdadeira energia de troca e correlação como :

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}(n)n(\vec{r})d\vec{r} + \int \varepsilon_{xc}^2(n)|\nabla n(\vec{r})|^2 d\vec{r}$$

Na aproximação LDA o termo  $|\nabla|^2$  é desprezado

- b) Densidade alta. Neste caso a energia de troca e correlação é muito menor do que a energia cinética e portanto pode ser desprezada.

Na aproximação GGA (“generalized gradient approximation”) o termo de energia de troca e correlação é expresso por [2.23] :

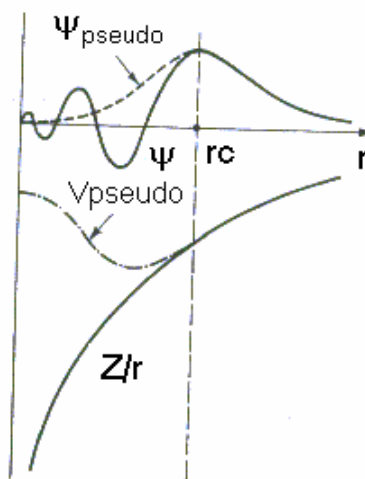
$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int f(n, \nabla n)d\vec{r}$$



Onde a função  $f(n, \nabla n)$  é parametrizada por resultados experimentais.

### 2.2.4 – Aproximação de pseudo-potencial

A grande maioria das propriedades físicas de um sólido são mais dependentes dos elétrons de valência do que os elétrons de caroço. A aproximação de pseudo-potencial explora isso removendo os elétrons de caroço, isto é substituindo o forte potencial iônico pelo fraco pseudo-potencial atuando em pseudo funções de onda ao invés das funções de onda calculadas por uma teoria “all-electrons”. O verdadeiro potencial iônico, a função de onda de valência e os correspondentes pseudo-potencial e pseudo funções de onda são ilustradas esquematicamente abaixo :



**Figura 2.10** : Esquema ilustrando o potencial e a função de onda calculada com todos os elétrons e apenas os elétrons de valência

Os pseudo-potenciais são construídos de forma que as pseudo função de onda seja idêntica a função de onda de valência fora da região de caroço, definida por  $r_c$ , e seu pseudo-autovalor seja igual ao autovalor verdadeiro. Outra característica importante da pseudo função de onda são propriedades de espalhamento. Fora da região de caroço os dois potenciais são idênticos e o espalhamento pelos dois potenciais são indistinguíveis, dentro da região de caroço as diferenças de fases introduzidas na onda espalhada são dependentes do momento angular da função de onda de valência,

portanto dependente das oscilações na região de caroço. A forma mais geral para um pseudo-potencial, chamado de pseudo-potencial não local, é [2.24] :

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm| \quad (2.2.5)$$

Onde  $|lm\rangle$  são os harmônicos esféricos e  $V_l$  é o pseudo-potencial para o momento angular  $l$ . Atuando com este operador na função de onda, esta é decomposta em seus harmônicos esféricos sendo cada componente multiplicada pelo pseudo-potencial relevante  $V_l$ . O pseudo-potencial que usa o mesmo potencial para todos as componentes do momento angular é chamado de pseudo-potencial local. Kleimman e Bylander [2.28] sugeriram a separação do pseudo-potencial, equação (2.2.5), em local e não local.

Hamann e companheiros [2.25] mostraram que usando pseudo-potenciais locais, com a propriedade de conservação da norma, “norm-conserving pseudopotential” as propriedades de espalhamento, em primeira ordem, são corretamente reproduzidas. Basicamente a pseudo função de onda é construída de forma a ter a mesma norma da função de onda de valência, garantindo que a densidade da pseudo carga seja idêntica a real densidade de carga a partir do raio de corte  $r_c$ . Esta condição também garante a identidade :

$$2\pi \left[ (r\varphi)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln \varphi \right]_{r_c} = 4\pi \int_0^{r_c} \varphi^2 r^2 dr \quad (2.2.6)$$

Portanto descrevendo corretamente a dependência de energia, em primeira ordem, no espalhamento de um ion [2.26].

O uso de pseudo-potenciais com a norma conservada tem resultado em previsões corretas das propriedades de estado sólido, mas para cálculos de materiais cuja a banda de valência é altamente localizada (primeira coluna da tabela periódica e metais de transição) ainda está muito limitado.

Pseudo-potenciais “ultrasofts” propostos inicialmente por Vanderbilt [2.27] oferece a possibilidade de cálculos com metais de transição. Basicamente consiste em duas mudanças fundamentais : (a) a conservação da norma é relaxada e (b) a diferença na densidade de carga calculada a partir de funções de onda “all electrons” e pseudo funções é descrita em termos de um pequeno número de funções localizadas, contribuição não local, representando uma pseudo carga adicional.

### 2.2.5 Equações de Kohn-Sham num sólido periódico

As equações básicas no formalismo do funcional da densidade para o qual deriva-se as propriedades do estado fundamental do sólido são [2.28] :

$$\left[ -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + V_{nuc}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}); (i = 1, \dots, N)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\vec{k}} N_i(\vec{k}) |\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r})|^2$$

Onde  $\psi_i(\mathbf{r})$  são funções de onda,  $N_i(\mathbf{k})$  representa a ocupação no orbital, o índice  $i$  corre sobre todos os orbitais ocupados,  $N$  é o número de elétrons no sólido e  $V_{nuc}(\mathbf{r})$  é o potencial gerado pelos núcleos. Primeiramente o potencial dos núcleos é substituído pela soma de pseudo-potenciais iônicos, em conexão o número de elétrons  $N$  se torna o número de elétrons na banda de valência e  $\psi_i(\mathbf{r})$  são substituídas por pseudo funções de onda de valência, funções de block,  $\varphi_{n,\mathbf{k}}^{PS}(\mathbf{r})$  onde  $n$  é o índice da banda e  $\mathbf{k}$  é um vetor na primeira zona de Brillouin (1BZ). A densidade de carga fica então substituída por :

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\vec{k}} N_i(\vec{k}) |\varphi_{i,\vec{k}}^{PS}(\vec{r})|^2$$

Devido a periodicidade este problema é mais conveniente ser resolvido no espaço de momentos. Expandindo as pseudo funções de onda em ondas planas :

$$\varphi_{n,\vec{k}}^{PS}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}}^{\vec{G}_{\max}} C_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}]$$

Onde  $\mathbf{G}$  é um vetor da rede recíproca e  $\mathbf{G}_{\max}$  é o limite superior da expansão e está relacionado com a energia de corte,  $E_{\text{cut}}$ , através de :

$$E_{\text{cut}} = \frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}_{\max}|^2$$

As componentes de fourier,  $C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ , da função de onda satisfazem os conjunto de equações :

$$\left[ -\frac{1}{2}(\vec{k} + \vec{G})^2 - E_n(\vec{k}) \right] C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) + \sum_{\vec{G}'} [V_{ION}^{PS}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{XC}(\vec{G} - \vec{G}')] C_{n,\vec{k}}(\vec{G}') = 0$$

Onde :

$$\langle \vec{k} + \vec{G} | \nabla^2 | \vec{k} + \vec{G}' \rangle = \frac{1}{2} (\vec{k} + \vec{G})^2 \delta_{\vec{G}, \vec{G}'};$$

$$V_H(\vec{G} - \vec{G}') = \langle \vec{k} + \vec{G} | \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' | \vec{k} + \vec{G}' \rangle = \frac{\rho(\vec{G} - \vec{G}')}{|\vec{G} - \vec{G}'|^2};$$

$$V_{XC}(\vec{G} - \vec{G}') = \langle \vec{k} + \vec{G} | \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} | \vec{k} + \vec{G}' \rangle = \int \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \exp[-i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{r}] d\vec{r}$$

O pseudo potencial iônico total para um cristal é definido como :

$$V_{ION}^{PS}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \sum_j V_{ION,j}^{PS}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{t}^{(j)});$$

$$V_{ION,j}^{PS}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{t}^{(j)}) = V_{loc}^j(\vec{r} - \vec{R} - \vec{t}^{(j)}) + V_{NL}^j(\vec{r} - \vec{R} - \vec{t}^{(j)})$$

Onde a soma corre sobre todos os vetores  $\mathbf{R}$  da rede de Bravais e nas posições

$\mathbf{t}^{(j)}$

da célula unitária. Numa forma mais geral o pseudo-potencial iônico é escrito como um termo local, independente do momento angular, e um não local.

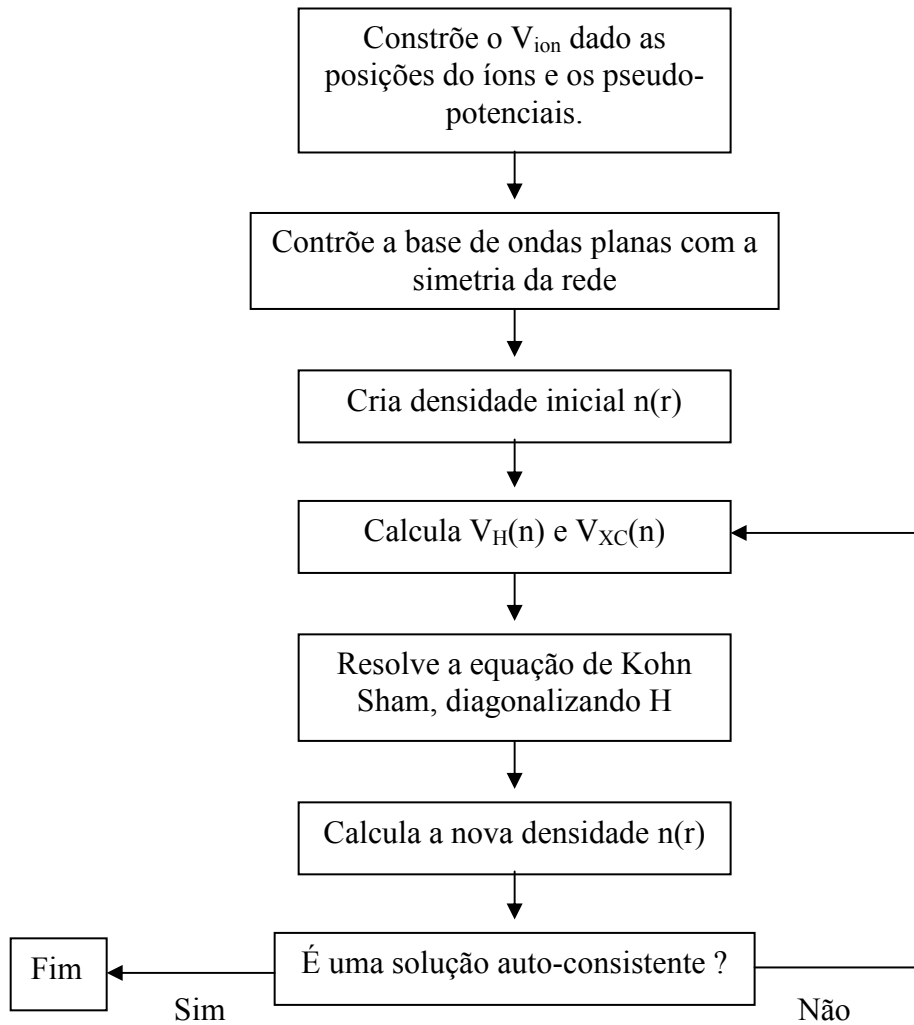
O termo local é simples de ser calculado no espaço recíproco :

$$\langle \vec{k} + \vec{G} | \sum_{\vec{R}} \sum_j V_{loc}^j(\vec{r} - \vec{R} - \vec{t}^{(j)}) | \vec{k} + \vec{G}' \rangle = \sum_j S_j(\vec{G} - \vec{G}') V_{loc}^j(\vec{G} - \vec{G}');$$

$$S_j(\vec{G} - \vec{G}') = \exp[-i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{t}^{(j)}];$$

Onde  $S_j(\mathbf{G}-\mathbf{G}')$  é conhecido como fator de estrutura.

A solução é obtida diagonalizando a matriz formada pelo conjunto de equação acopladas. A dimensão da matriz,  $M \times M$ , é definida pelo valor da energia de corte, sendo que somente os auto-vetores referentes aos  $N$  estados ocupados são interessantes. O processo requer uma descrição inicial para a densidade de carga, a partir do qual o potencial de Hartree e troca podem ser calculados. A matriz hamiltoniana para cada ponto  $\mathbf{k}$  tem que ser construída e diagonalizada para obter os autoestados de Kohn Sham. Estes autoestados gerarão diferentes densidades de carga e portanto um novo hamiltoniano será formado e o processo é reiniciado e repetido continuamente até que a solução seja auto consistente. A precisão do cálculo dependerá da energia de corte e da densidade de pontos  $\mathbf{k}$ 's, utilizado para representar a 1BZ, sendo necessário alguns testes para garantir uma boa convergência. Abaixo temos o diagrama representando os processos :



**Figura 2.11** : Esquema ilustrando o método auto-consistente para a resolução da equação de Kohn Sham

A energia total do sistema (elétrons e núcleos) é obtida pela soma da energia eletrônica e da interação núcleo-núcleo, no qual tinha ficado de fora devido a aproximação de Born-Oppenheimer :

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^N \sum_{\vec{k}} N_i(\vec{k}) E_i(\vec{k}) - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n(\vec{r})] - \int n(\vec{r}) \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} d\vec{r} + \sum_{\mu, \nu} \frac{Z_{\mu} Z_{\nu}}{|\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_{\nu}|}$$

A energia total do sistema é função das coordenadas atômicas e será um mínimo quando o sistema estiver nas posições de equilíbrio. As posições de equilíbrio podem ser obtidas conhecendo a força que atuam em cada átomo do sistema, isto é obtido através da expressão :

$$\vec{F}_n = -\frac{dE}{dR_n} \hat{R}_n$$

Onde mover os átomos de forma a minimizar essas forças, minimizando assim a energia total, recebe o nome de processo de relaxação do sistema.

O cálculo descrito acima é válido para sistemas periódicos acarretando em problemas quando o sistema não possui simetria nas três direções, como é o caso de superfícies. Para considerar a quebra de periodicidade numa direção, fundamental para uma boa descrição dos efeitos de superfície, a geometria de uma super-célula pode ser utilizada [2.24]. O sólido infinito pode ser substituído por algumas camadas cristalinas seguido por algumas camadas de vácuo, sendo esta estrutura que se repete até o infinito. Para que este modelo represente corretamente a superfície do cristal dois critérios são necessários : o número de camadas tem que ser grande o suficiente para que se comporte como no interior do cristal e o número de camadas de vácuo devem ser grandes o suficiente para que os átomos da primeira e da última camada não se interajam através do vácuo

## 2.3 Referências

- [2.1] – The study of the local atomic structure by means of X-ray photoelectron diffraction •C. Westphal . Surface Science Reports, 50 (1-3) (2003) 1-106
- [2.2] – S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
- [2.3] – Surface structure determination with forward focused electrons . M. -L. Xu and M. A. Van Hove. Surface Science, 207 (2-3)(1989) 215
- [2.4] – Electron scattering by atomic chains: Multiple-scattering effects. M.-L. Xu, J. J. Barton, and M. A. Van Hove. Physical Review B 39, 12 (1989) 8275.

- [2.5] – Attenuation lengths of low-energy electrons in solids . C. J. Powell. Surface Science, 44 (1)(1974) 29
- [2.6] – Eugen Merzbacher, Quantum Mechanics (John Wiley & Sons, INC. Third Edition , 1998)
- [2.7] – M.C. Desjonqueres, D. Spanjaard, Concepts in Surface Physics (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1998)
- [2.8] – D. Briggs and M.P. Seah; Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons (1985)
- [2.9] – Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50-2000 eV range. S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn. Surface and Interface Analysis, 17 (13) (1991) 911
- [2.10] – Electron scattering by atomic chains: Multiple-scattering effects. M.-L. Xu, J. J. Barton, and M. A. Van Hove. Physical Review B 39, 12 (1989) 8275.
- [2.11] – Surface structure determination with forward focused electrons. M. -L. Xu and M. A. Van Hove. Surface Science, 207 (1989) 215
- [2.12] –Role of multiple scattering in x-ray photoelectron spectroscopy and Auger. W. F. Egelhoff, Jr.. Physical Review Letters, 59 (5) (1987) 559
- [2.13] –Importance of multiple forward scattering in medium- and high-energy electron emission and/or diffraction spectroscopies. S. Y. Tong, H. C. Poon, and D. R. Snider. Physical Review B, 32 (4) (1985) 2096
- [2.14] –Comparative high-energy photoelectron diffraction study of Pt(111). Y. Jugnet, G. Grenet, N. S. Prakash, T. M. Duc, and H. C. Poon. Physical Review B, 38 (8) (1988) 5281
- [2.15] – Directional elastic peak electron spectroscopy: theoretical description and review of applications . Stefan Mróz, Marek Nowicki and Aleksander Krupski Progress in Surface Science, 74 (1-8)(2003) 109
- [2.16] –Small-atom approximations for photoelectron scattering in the intermediate-energy range. J. J. Barton and D. A. Shirley. Physical Review B, 32 (4)(1985) 1906
- [2.17] – Bipolar Expansion of Screened Coulomb Potentials, Helmholtz' Solid Harmonics, and their Addition Theorems. Reikichi Nozawa. Journal of Mathematical Physics, 7 (10) (1966) 1841



- [2.18] – Schiff Leonard I., Quantum Mechanics (New York : McGraw-Hill 1915)
- [2.19] – Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to x-ray-absorption fine structure. J. J. Rehr and R. C. Albers  
Physical Review B, 41 (12) (1990) 8139.
- [2.20] – Szabo Attila, Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory (New York : McGraw-Hill)
- [2.21] – Inhomogeneous electron gas - P. Hohenberg and W. Kohn - PRB 136(3) 864 (1964)
- [2.22] – Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. W. Kohn and L.J. Sham - PRB vol 140 (4) 1133 (1965)
- [2.23] - Generalized Gradient Approximation Made Simple. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. PRL 77, (18) 3865 (1996).
- [2.24] – Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Reviews of Modern Physics, 64 (4) (1992) 1045
- [2.25] – Norm-Conserving Pseudopotentials. D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Physical Review Letters, 43 (20)(1979) 1494
- [2.26] – Extended norm-conserving pseudopotentials. E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin, and J. D. Joannopoulos. Physical Review B, 40 (6) (1989) 3652
- [2.27] – Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism D. Vanderbilt. Physical Review B, 41 (11) (1990) 7892
- [2.28] – The pseudopotential density functional method in momentum space: details and their cases. P.J.H. Denteneer and W. van Haeringer. J. Physics C, 18(21)(1985) 4127
- [2.29] – Efficacious Form for Model Pseudopotentials. L. Kleinman and D. M. Bylander. PRL 48 (20)(1982) 1425

## Capítulo 3

# Metodologia experimental e computacional

### 3.1 Instrumentação

Para realização de um experimento que investigue a estrutura cristalográfica de superfícies alguns instrumentos e técnicas são necessários. Primeiramente é essencial garantir uma superfície limpa de contaminantes como C e O, por isso é necessário uma instrumentação de ultra-alto-vácuo (UHV). A limpeza da superfície “in-situ” pode ser realizada por uma erosão iônica, bombardeando a superfície com íons de argônio, e acompanhada por XPS (“X-ray Photoelectron Spectroscopy”) [3.1], técnica responsável pelas informações sobre os tipos de átomos e sua concentração nas primeiras camadas da amostra. A reestruturação da superfície é obtida por um aquecimento da amostra e a informação sobre a cristalinidade da superfície é obtida pela técnica LEED (“Low Energy Electron Diffraction”) [3.2]. A evaporação dos filmes pode ser realizada por evaporadoras tipo MBE (“Molecular Beam Epitaxy”) e o estudo cristalográfico detalhado da superfície pode ser realizado usando PED (“X-ray Photoelectron Diffraction”) [3.3]. Estas técnicas estão acopladas ao sistema de ultra-alto-vácuo pertencente ao Grupo de Física de Superfícies da Unicamp e localizada no Laboratório de Luz Síncrotron (LNLS) [3.4].

O regime de UHV é obtido por um sistema de bombeamento, figura (3.1), que inclui bombas: mecânica, turbo molecular, iônica e sublimação de Ti. A câmara principal pode ser isolada da bomba turbo, linha de luz e sistema de preparação de amostras através de válvulas manuais e pneumáticas. A pressão final na câmara durante a análise de dados é da ordem de  $2.0 \times 10^{-10}$  mBar. O sistema está equipado com: analisador hemisférico de elétrons, manipulador de amostra com aquecimento, canhão de argônio para limpeza “in-situ” da superfície, óptica LEED e evaporadoras (MBE) para crescimento de filmes.

O analisador de elétrons é do tipo hemisférico, com alta resolução e transmissão (Omicron EA125HR) montado em uma geometria fixa, e equipado com 5 detectores tipo

channeltron, trabalhando no modo multi-canal. O analisador está montado em um plano paralelo ao plano do anel de armazenamento do LNLS. O eixo do analisador faz um ângulo de  $60^\circ$  com a direção da propagação do feixe de fótons, de forma que o vetor de polarização da luz (linear) faz um ângulo de  $30^\circ$  fixo com relação ao analisador.

Todos os experimentos utilizaram o modo de aquisição CAE (Constante analyser Energy), onde a energia cinética final dos elétrons é mantida constante na fenda de entrada através da interação dos elétrons com lentes eletrostáticas. Estas lentes também permitem selecionar a área sobre a amostra monitorada pelo analisador e ou o ângulo de aceitação do mesmo. Desta forma selecionamos para as experiências de PED o modo onde o ângulo de aceitação é de aproximadamente  $1.0^\circ$  e a área amostrada da superfície é de aproximadamente  $1.0 \text{ mm}^2$  (aproximadamente o tamanho do feixe de fótons focalizado na amostra).

A largura de linha de fotoemissão medida é resultado da convolução de três fatores [3.5,3.6] : largura natural da linha do pico de fotoemissão (forma Lorentziana), resolução dos fótons (Lorentziana para radiação proveniente de um anodo, e Gaussiana se proveniente de uma linha de luz síncrotron) e resolução do analisador (Gaussiana). A componente de resolução em energia devido ao analisador, onde escolhemos a fenda de entrada como sendo  $4.0 \text{ mm}$  e a de saída  $6.0 \text{ mm}$ , no modo Hmag (High Magnification) tem uma resolução que depende linearmente da energia de passagem escolhida (CAE) dada por  $E_{\text{anal.}}=0.015 * E_{\text{passagem}} [\text{eV}]$  [3.7].

As fontes de radiação que usamos foram :  $\text{AlK}\alpha$  ( $1486.6 \text{ eV}$ ) usada para verificação da existência ou não de contaminantes na superfície por XPS, e a linha de luz SGM [3.4]. Na linha de luz era possível variar a energia desde  $250 \text{ eV}$  até aproximadamente  $1000 \text{ eV}$ , usamos sempre luz linearmente polarizada.

Para se obter dados de PED, imagens LEED, limpar a superfície por bombardeamento de argônio, e crescer os filmes, foi necessário utilizar um manipulador de amostras robusto, que permitia ampla movimentação da amostra com  $5$  graus de liberdade ( $x,y,z,\theta$  (polar), $\phi$  (azimutal)) e ser capaz de aquecer de  $300\text{K}$  a  $1400\text{K}$  “in-situ”.

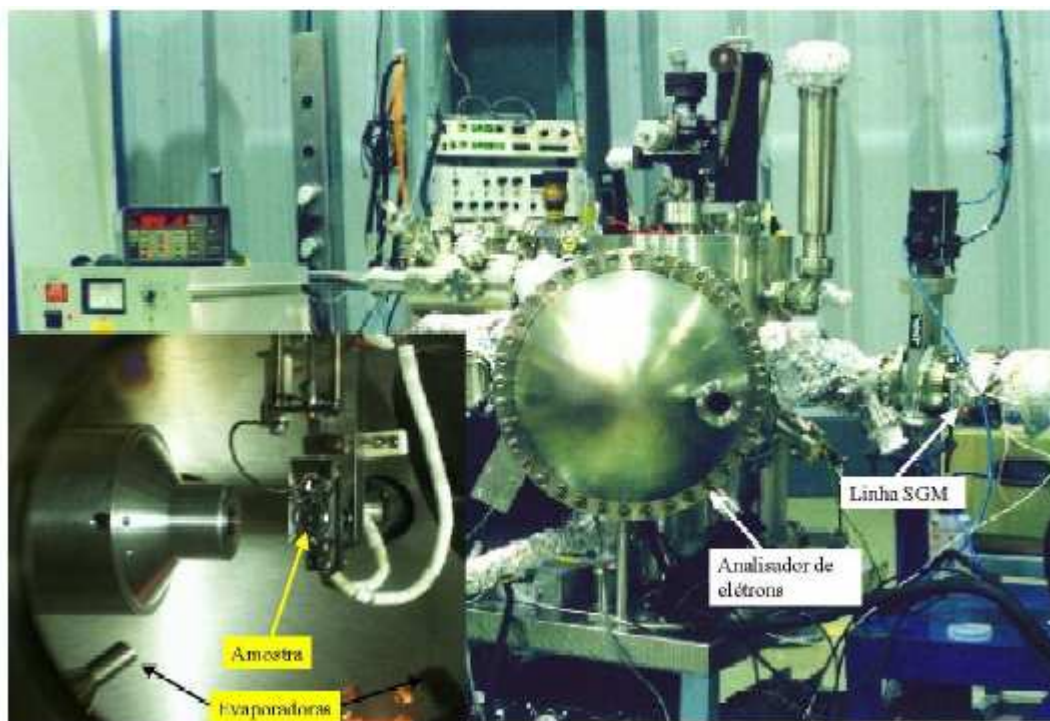


Figura 3.1 : Aparato experimental

### 3.2 Preparação da amostra

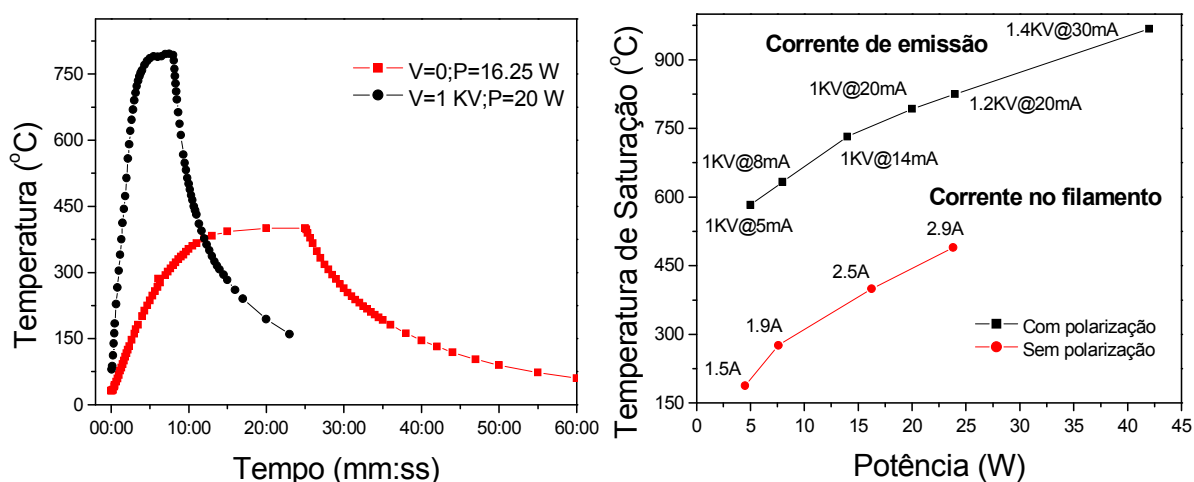
O substrato utilizado foi um cristal de Ni cortado na direção (111) com 10mm de diâmetro, 2mm de espessura e 99.999% de pureza. Este foi previamente polido mecânica e eletroquimicamente pelo fabricante (Monocrystals).

O cristal é montado numa placa de Ta através de dois grampos que tocam levemente a sua superfície para evitar tensões. É muito importante garantir que a superfície do cristal esteja perpendicular ao eixo de rotação azimutal. Para isto é feito um alinhamento usando um laser de HeNe refletindo sobre um anteparo a aproximadamente 7 metros de distância. Desta maneira é possível obter um alinhamento menor que 1 grau.

O processo de limpeza da superfície é realizado em condições de UHV através de ciclos alternados de bombardeamento de íons de Argônio (1KV, com uma densidade de corrente de íons de  $3\mu\text{A}/\text{mm}^2$  por 1 hora) e aquecimento através de bombardeamento de elétrons (tipicamente 1KV, 30 mA por 2 minutos). Durante estes

ciclos as superfícies foram analisadas através de espectros de XPS, e quando não existem sinais de contaminantes como C, O, Ar e N a superfície é considerada limpa. Um último aquecimento reconstrói a cristalinidade da superfície podendo ser verificada pelo padrão (1x1) apresentado pelo LEED [3.2].

O controle de temperatura em tempo real não pode ser realizado devido as dificuldades em realizar os movimentos do cristal com um termopar acoplado. Para contornar o problema, foram feitas medidas de temperatura numa réplica de Ni policristalina, com um termopar fixado a sua superfície, em função da potência e do tempo de aquecimento feito por bombardeamento de elétrons e também somente por radiação de filamento. Na figura (3.2) estão as curvas de calibração :



**Figura 3.2** : À esquerda, curva de aquecimento e resfriamento em função do tempo. À direita, temperatura de saturação em função da potência

Após a obtenção de uma superfície limpa e reconstruída inicia-se o processo de deposição dos filmes ultra finos, no caso de In e Sb. Na evaporação dos filmes é utilizada uma evaporadora tipo “effusion cell” construída em nosso laboratório, basicamente o material a ser evaporado fica numa célula de efusão de quartzo enrolada por uma filamento sendo aquecida através de uma corrente elétrica, a temperatura da célula é acompanhada através de um termopar. A decisão sobre qual a temperatura ideal para a evaporação depende do tipo de material a ser evaporado (pressão de vapor) e da espessura do filme desejado. Para o Sb a temperatura de evaporação (698 K em  $10^{-4}$  mBar) é mais baixa que a temperatura de fusão (903 K) [3.8], portanto o Sb sublima, e

para In a temperatura de fusão (429.3 K) é mais baixa que a temperatura de evaporação (1015 K em  $10^{-4}$  mBar) [3.8].

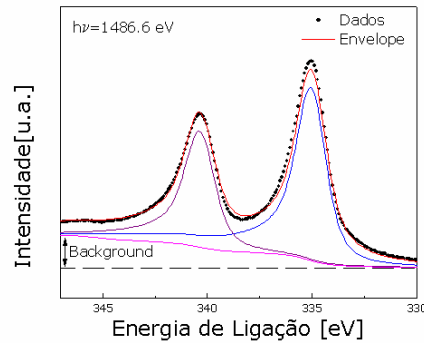
A espessura do filme pode ser avaliada através das razões entre as intensidade dos sinais no espectros de XPS [3.5].

Para possibilitar um possível rearranjo cristalino dos átomos do filme o cristal é novamente aquecido, normalmente com radiação para atingir temperaturas mais baixas, e a nova periodicidade do rearranjo pode ser analisada através do padrões apresentados pelo LEED.

### **3.3 Medidas de PED**

As medidas de PED são realizadas fixando a energia dos fótons, a escolha da energia é um fator crucial no sucesso do experimento pois dependendo da energia os fotoelétrons ficam mais sensíveis à superfície ou as camadas mais internas do material, devido as mudanças no livre caminho médio. Outro fator importante na escolha da energia do fóton é a necessidade de garantir que todos os fotopicos de interesse não estejam sobrepostos pelos elétrons Auger, pois a posição dos elétrons Auger muda com a energia do fóton. O ângulo polar, definido como o ângulo que à normal da amostra faz com o eixo do analisador, é variado de 20 a 70 graus com passos de 5 graus. O ângulo azimutal é variado de 0 a 130 graus com passos de 3 graus. A variação dos ângulos polares e azimutais é realizada de maneira sistemática no qual o ângulo polar é mantido fixo durante a variação do ângulo azimutal, no final do ciclo muda-se o ângulo polar e o ciclo do ângulo azimutal recomeça. A escolha do intervalo de 130 graus para o ângulo azimutal é suficiente pois a simetria de superfícies (111) são de 120 graus (simetria C3).

Para cada combinação de ângulos azimutais e polares é coletado um espectro de XPS de linhas características dos átomos de interesse. No sistema Sb sobre Ni(111) foram coletadas as linhas Sb3d e Ni3p e no sistema In sobre Ni(111) foram coletadas as linhas In3d e Ni3p. Para cada espectro é necessário extrair o corretamente o background (por exemplo : background de Shirley [3.5], ajustar a curva experimental por uma função com a simetria correta e calcular a área, figura (3.3).

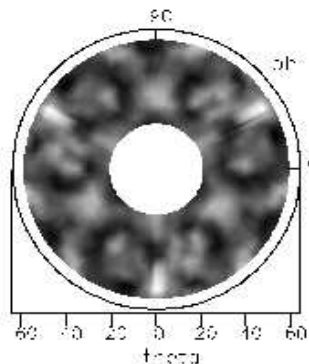


**Figura 3.3** : Espectro de fotoemissão de Pd3d

Devido ao fenômeno de difração a intensidade do espectro de fotoemissão varia em função dos ângulos polares e azimutais. Para uma comparação das curvas de intensidade com resultados de simulações computacionais é necessário normalizar a intensidade, para tal utilizamos a função  $\chi(\theta, \phi)$  :

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

Onde  $I(K, \theta, \phi)$  representa a intensidade em função da distribuição angular e energia cinética  $K$  dos fotoelétrons,  $I_0(K, \theta, \phi)$  denota o fundo. Para  $\theta$  fixo e variando  $\phi$ ,  $I_0$  é uma função constante e pode ser dada pela média das intensidades da curva azimutal. Para uma visão geral das curvas de difração é construído o padrão de difração, figura (3.4).



**Figura 3.4** : Padrão de difração típico de uma fcc na direção (111)

No qual, basicamente, é um gráfico polar da função  $\chi(\theta, \phi)$ .

Para uma interpretação das curvas de difração é necessário realizar simulações computacionais. As análises dos dados de PED foram feitas baseadas em um modelo de estrutura do tipo “cluster” de átomos, onde o padrão de PED foi simulado usando o código MSCD-Multiple Scattering Computational Diffraction [3.9], programa este que calcula o padrão de difração gerado pelo cluster de átomos. O grau de concordância entre a teoria e o experimento foi quantificado em termos de um fator de qualidade denominado Ra, definido como :

$$R_a = \sum_i \frac{(\chi_t^i - \chi_e^i)^2}{(\chi_t^i)^2 + (\chi_e^i)^2}$$

Onde os índices  $\{t, e\}$  representam teoria e experimento, respectivamente, e  $i$  deve ser somado para todos os ângulos. Quanto mais próximo de zero for Ra melhor a concordância com o experimento.

O fator Ra pela sua própria definição é muito mais sensível à posição dos picos do que à intensidade dos mesmos. De forma que para um modelo de estrutura “errada”, as posições dos picos de difração produziram um valor de Ra maior que 1. Contudo a estrutura correta não necessariamente produzirá valores próximos de zero se não forem encontrados os parâmetros estruturais corretos, sendo necessário realizar relaxações dos parâmetros estruturais.

Na análise usamos “clusters” com formato de parabolóide de revolução com raios que variaram de 9 a 11 Å e profundidades de 10 a 13 Å (5 a 7 camadas) com um total de átomos que variou de (150 a 255). A escolha do tamanho do cluster é fundamental para a realização de uma boa simulação. Como critério, escolheu-se o raio do cluster para ser igual ao livre caminho médio dos elétrons, e a profundidade o mínimo necessário para um número de camadas igual a  $n+2$ , onde  $n$  é o número de camadas com átomos emissores. Este tipo de escolha garantiu que a maior parte dos elétrons espalhados não encontrariam os limites do cluster. Contudo o tempo consumido e a memória utilizada no cálculo cresce de forma polinomial com o número de átomos.



Permitimos até 10 espalhamentos múltiplos e até 4a ordem na expansão da aproximação de Rehr-Alber que descreve os elétrons espalhados (máximo deste programa).

### 3.4 Simulações de DFT

Os cálculos de DFT foram realizados no programa PWscf [3.10], programa que utiliza teoria do funcional da densidade juntamente com a aproximação de pseudo-potencial (incluindo o “ultrasoft” pseudopotencial) numa base de ondas planas para calcular a estrutura eletrônica. O programa permite relaxar os parâmetros estruturais na tentativa de minimizar a energia total do sistema. Dentre os resultados do cálculo temos energia total do sistema, estrutura de bandas e densidade de estados.

Para descrever os efeitos de superfície é necessário construir uma super célula periódica formada por camadas que representam a superfície, o interior do sólido cristalino e camadas de vácuo. A quantidade de camadas usadas na super célula tem que ser suficientemente grande para que as camadas mais internas representem o interior do cristal. As camadas de vácuo devem ser suficientemente grande para que as camadas finais e as iniciais do sólido não se interajam através do vácuo.

### 3.5 Referências

- [3.1] – S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
- [3.2] – M.A. Van Hove, W.H. Weinberg, C.M. Chan, Low energy electron diffraction (Springer Series in Surface Sciences 6)
- [3.3] – The study of the local atomic structure by means of X-ray photoelectron diffraction •C. Westphal . Surface Science Reports, 50 (1-3) (2003) 1-106
- [3.4] – A. de Siervo, E.A. Soares, R. Landers, G.G. Kleiman, Physical Review B 71 (2005) 115417
- [3.5] - D. Briggs and M.P. Seah; Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons (1985)

[3.6] - A. de Siervo, Estudo dos Elementos de Quinto Período por Espectroscopias de Elétrons (XPS/Auger), Tese de Mestrado, IFGW-Unicamp (1998)

(<http://www.ifi.unicamp.br/~asiervo>)

[3.7] – <http://www.omicron.de>

[3.8] – Handbook of electron tube and vacuum techniques, Fred Rosebury, Massachusetts Institute of Technology

[3.9] – <http://www.sitp.lbl.gov/index.php?content=/mscdpack/mscdpack.html>

[3.10] – <http://www.pwscf.org>

## Capítulo 4

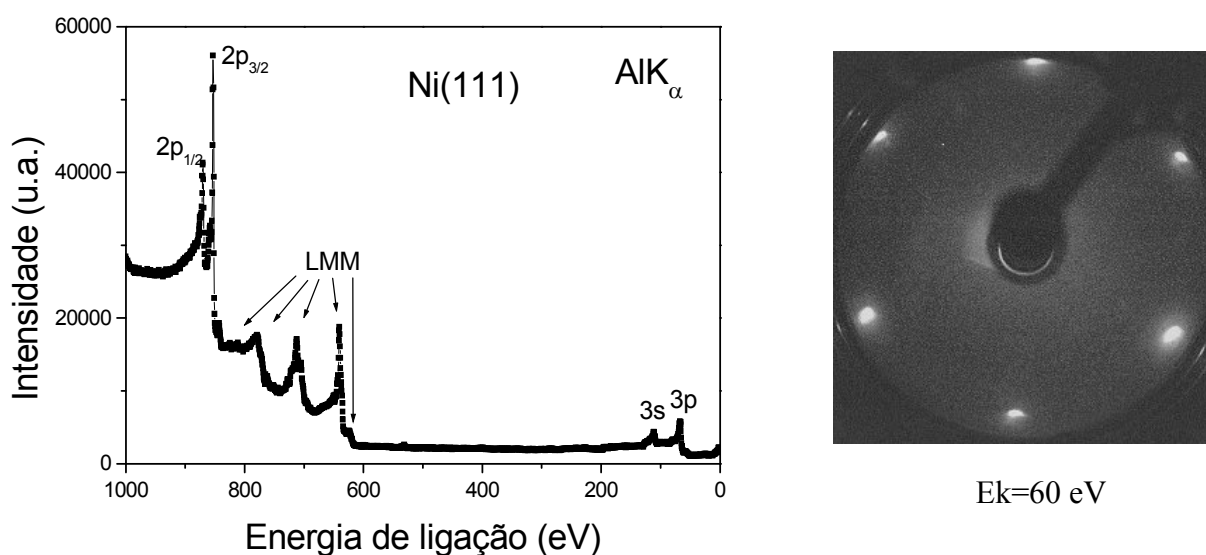
### Resultados experimentais

#### 4.1 Sistema Ni(111) limpo : resultados de XPS, LEED, PED e DFT

A caracterização da superfície de Ni(111) limpo é essencial para ser usada como referência nos estudos dos sistemas Sb sobre Ni(111) e In sobre Ni(111).

##### 4.1.1 Limpeza e ordenamento da superfície

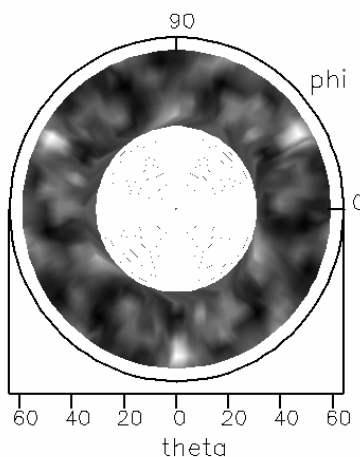
A limpeza da superfície foi realizada com ciclos de bombardeamento de íons de argônio e aquecimento, chegando a temperaturas da ordem de 800 C. Abaixo, figura (4.1), temos o espectro de XPS e o padrão LEED da superfície limpa e ordenada. A ausência de picos de oxigênio e carbono no espectro de XPS comprovam a ausência de contaminantes. A ausência de um background e de pontos extras no padrão LEED mostram que a superfície está ordenada.



**Figura 4.1** : (esquerda) espectro de XPS e (direita) imagem LEED da superfície de Ni(111) limpa e ordenada

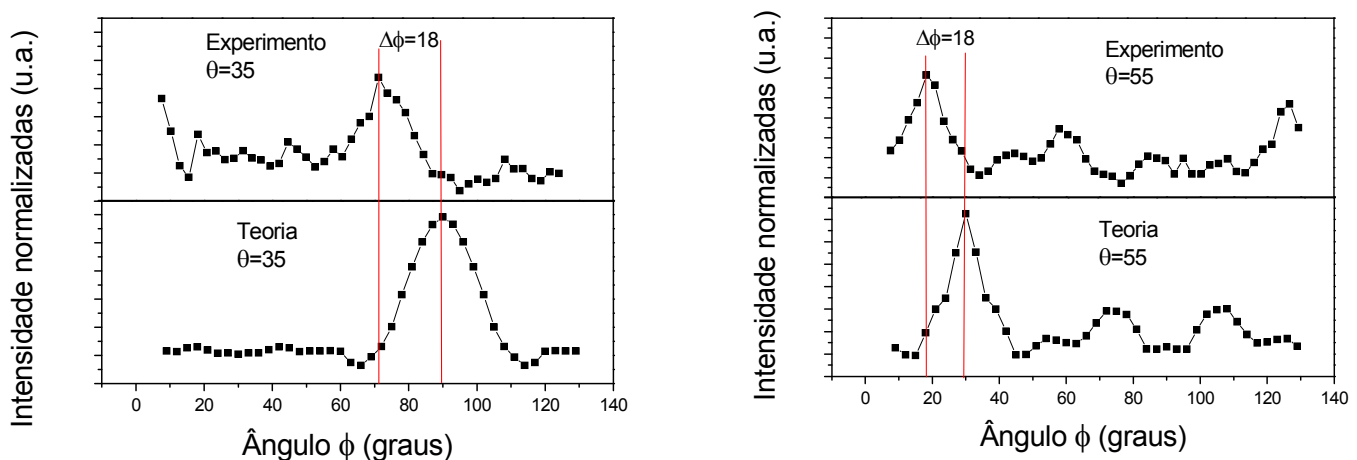
#### 4.1.2 Medidas de PED e tratamento dos dados

Após a limpeza foram feitas as medidas de PED angular deste sistema variando o ângulo polar  $\theta$  de 35 até 60 graus com passos de 5 graus e o ângulo azimutal  $\phi$  de 0 até 130 graus com passos de 3 graus. Como a superfície de Ni é muito reativa, a cada 42 espectros verificava-se a presença de contaminantes e se necessário um novo processo de limpeza da superfície era realizado. Os fótons linearmente polarizados de energia 700 eV geram fotoelétrons com 630 eV de energia cinética, excitando um elétron do nível de caroço Ni3p. Estas medidas resultaram em 476 espectros de XPS que devidamente tratados, extração de background e cálculo da área, resultaram no padrão de difração PED mostrado na figura (4.2) :



**Figura 4.2** : Padrão de difração experimental da a superfície de Ni(111)

Para ser possível a comparação entre a teoria e o experimento é necessário determinar a relação entre o início do ângulo  $\phi$  da varredura experimental e o teórico. Para tal foi simulado um cristal de Ni(111) com os parâmetros de rede do bulk e através dos ângulos  $\theta$  de 35 e 55 graus, ângulos para o qual existem picos de difração intensos (característicos do empacotamento fcc na direção (111) [4.1]), é possível então determinar o ângulo  $\phi$  como mostrado na figura (4.3).



**Figura 4.3** : Relação entre o ângulo  $\phi$  experimental e teórico para os ângulos  $\theta$  (esquerda) 35 graus e (direita) 55 graus

A temperatura de debye e o potencial interno são dois parâmetros importantes a serem descobertos antes de dar início as relaxações interplanares. Para tal foram realizadas várias simulações, com os parâmetros de rede do bulk, variando a temperatura de debye entre 260 e 350 K e o potencial interno entre 6 e 15 eV. A figura (4.4) mostra a variação do fator de qualidade, Ra, em função destes dois parâmetros. Como resultado temos que o Ra sempre diminui a medida que a temperatura de debye diminui, inclusive para valores não físicos, mas para todas as temperaturas de debye aparece um mínimo no potencial interno em 11 eV. Outros trabalhos que estudaram a superfície de Ni(111) através de LEED [4.2] e cálculos teóricos [4.3] encontraram que a temperatura de debye está em torno de 335 K e o potencial interno está em torno de 11 eV. Com base nessas informações foram estes os valores utilizados.

A insensibilidade da temperatura de debye nas simulações pode estar relacionada com o modelo teórico utilizado pelo programa que considera a vibração térmica na superfície apenas como uma média térmica dos deslocamentos entre o anterior e o presente espalhador. Esta média atua apenas nas diferenças de fases, devido as diferenças de caminho, não incluindo efeitos de anisotropia e efeitos térmicos correlacionados que podem ser importante nos cálculos de espalhamento múltiplo.

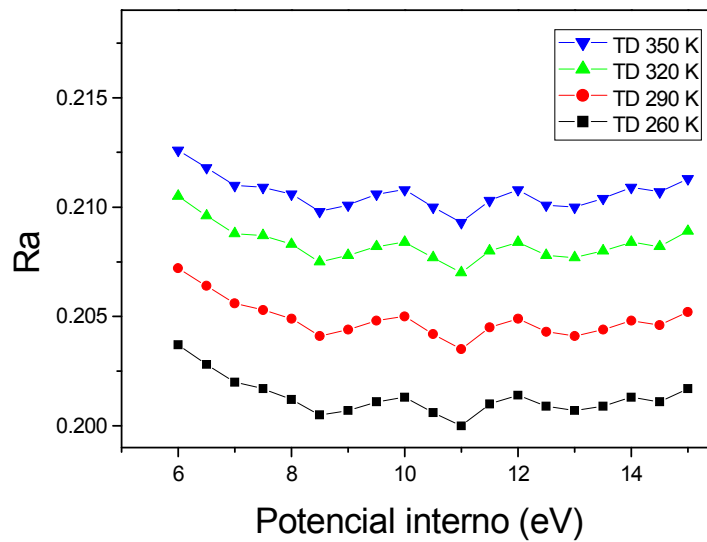
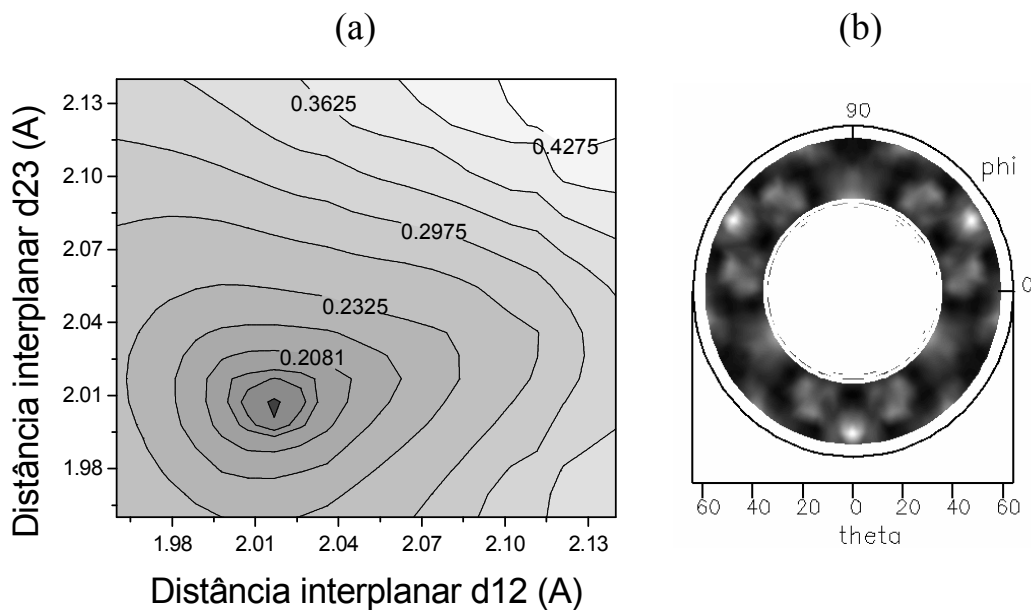
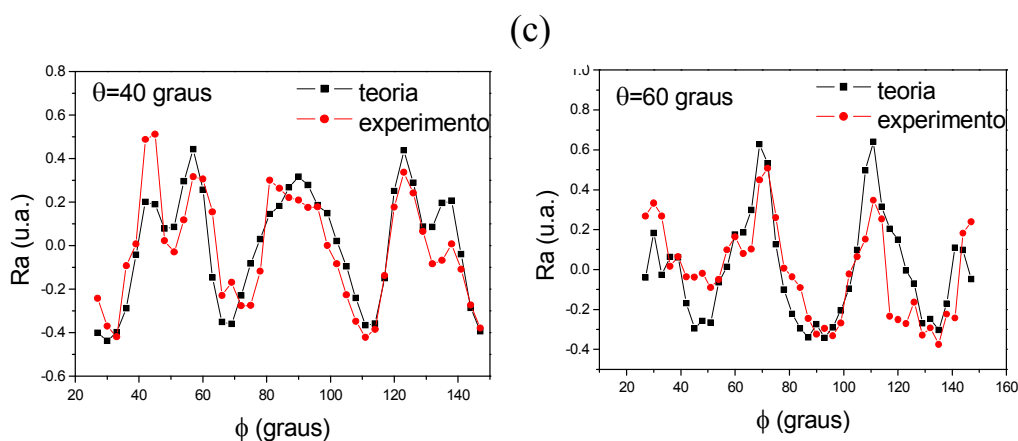


Figura 4.4 : Procura por potencial interno e temperatura de Debye

Com estes parâmetros fixos foi dado início a fase de relaxação, no qual as distâncias interplanares foram variadas em torno das distâncias do interior do cristal sendo d12, d23 e d34 as distâncias entre a primeira e a segunda camada, a segunda e a terceira camada, a terceira e a quarta camada respectivamente. A figura (4.5) mostra o Ra variando em função de d12 e d23, juntamente com algumas curvas de difração e o padrão de difração teórico final.





**Figura 4.5 :** (a) o mapa de busca de Ra em função de  $d_{12}$  e  $d_{23}$ , (b) padrão de difração teórico e (c) comparação entre teoria e experimento da estrutura final relaxada

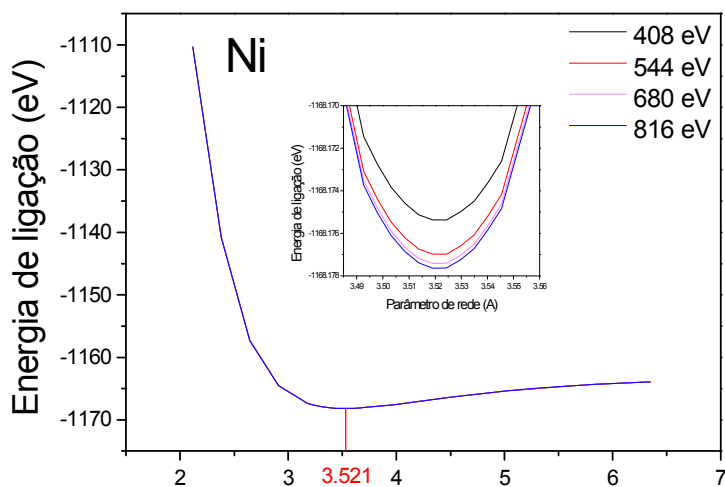
Como resultado final encontramos uma contração da primeira camada de  $2.03 - 0.02 (\pm 0.06) \text{ \AA}$  (0.9%) e uma contração da segunda camada de  $2.03 - 0.03 (\pm 0.05) \text{ \AA}$  (1.3%). Embora os erros experimentais estão da mesma ordem de grandeza dos valores de contração obtidos, a contração de 1% da primeira está de acordo com os resultados descritos na literatura [4.3] que mostram que apenas a primeira camada contrai de 1% sendo que as outras camadas se mantêm na distância de bulk :  $2.035 \text{ \AA}$ .

O erro experimental poderia ter sido reduzido se o experimento fosse realizado com fótons de menor energia, pois a alta energia cinética dos fotoelétrons torna-os menos sensíveis as pequenas variações nas distâncias interplanares das primeiras camadas. A escolha da energia dos fótons em 700 eV era necessária pois este experimento, e suas simulações, serão usados como referência para os experimentos e simulações de PED dos sistemas Sb sobre Ni(111) e In sobre Ni(111), para o qual fótons de 700 eV são necessários para gerar os fotoelétrons do Sb e In com energias cinéticas baixas o suficiente para serem sensíveis à superfície e as primeiras distâncias interplanares.

### 4.1.3 Cálculos de DFT

Os cálculos de DFT do cristal de Ni(111) limpo foi realizado com o intuito de validar o pseudopotencial do Ni e o tamanho da super célula necessários para o programa pwscf [4.4]. O pseudopotencial foi obtido na referência [4.5], sendo um

“ultrasoft pseudopotential” na configuração de valência  $3d^94s^1$  e na aproximação “Spin Local Aproximation” necessário para descrever as propriedades ferromagnéticas do Ni. A forma mais utilizada na validação do pseudopotencial é a curva de energia total versus parâmetro de rede do cristal no qual o mínimo deve ocorrer no parâmetro de rede obtido experimentalmente :  $3.523 \text{ \AA}$  [4.3]. Como o cálculo é feito expandindo em ondas planas o pseudopotencial e as pseudofunções de onda, no qual a quantidade de ondas planas utilizada é limitada pela energia de corte, é necessário verificar se a expansão está suficiente. Para tal, basta verificar a partir de qual energia de corte a energia total não sofre grandes mudanças. Na figura (4.6), abaixo, mostra-se o mínimo da curva de energia total versus parâmetro de rede para energias de corte de 408 eV até 816 eV realizada para um cristal infinito de Ni(111) no empacotamento fcc, no qual pode-se observar um mínimo no parâmetro de rede  $3.521 \text{ \AA}$  e um valor de energia de corte em torno de 680 eV.



**Figura 4.6** : Gráfico de energia total versus parâmetro de rede versus para diversas energias de corte

Para descrever a superfície do cristal de Ni(111) foi formada uma super célula composta por 8 camadas de Ni, totalizando  $16 \text{ \AA}$ , e 9 camadas de vácuo, totalizando  $18 \text{ \AA}$ . Na figura (4.7), temos os resultados da relaxação d12, d23 e d34 para a superfície de Ni(111).



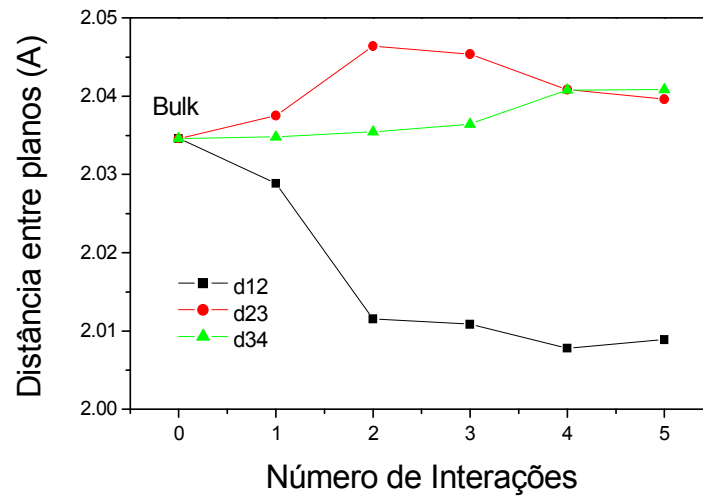


Figura 4.7 : Relaxação de d12, d23 e d34 para a superfície de Ni(111)

Partindo da superfície relaxada pode-se gerar densidade de estados e estrutura de bandas, figura (4.8), podendo ser comparada com resultados prévios da literatura [4.6].

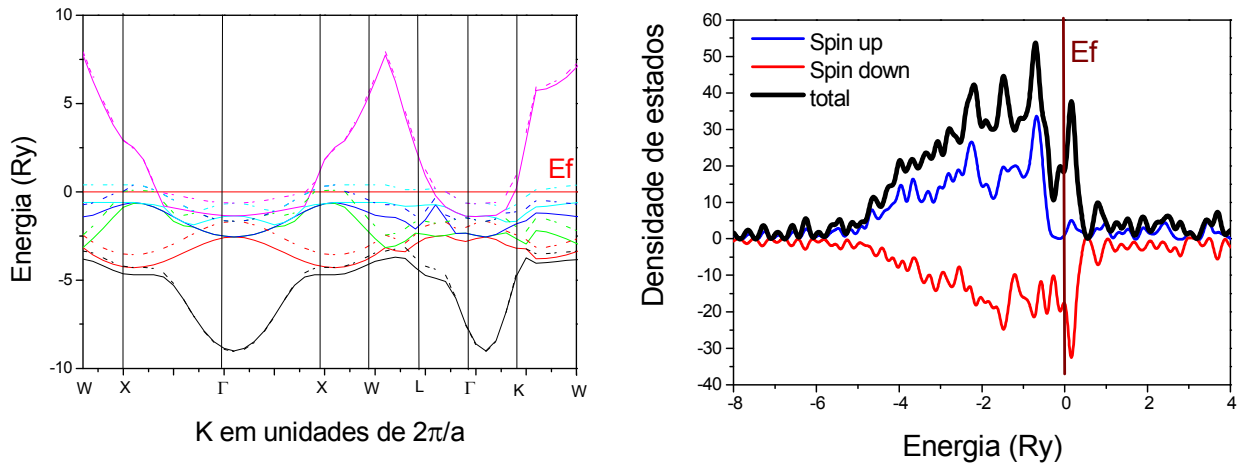


Figura 4.8 : (Direita) estrutura de bandas e (esquerda) densidade de estados da superfície de Ni(111) relaxada

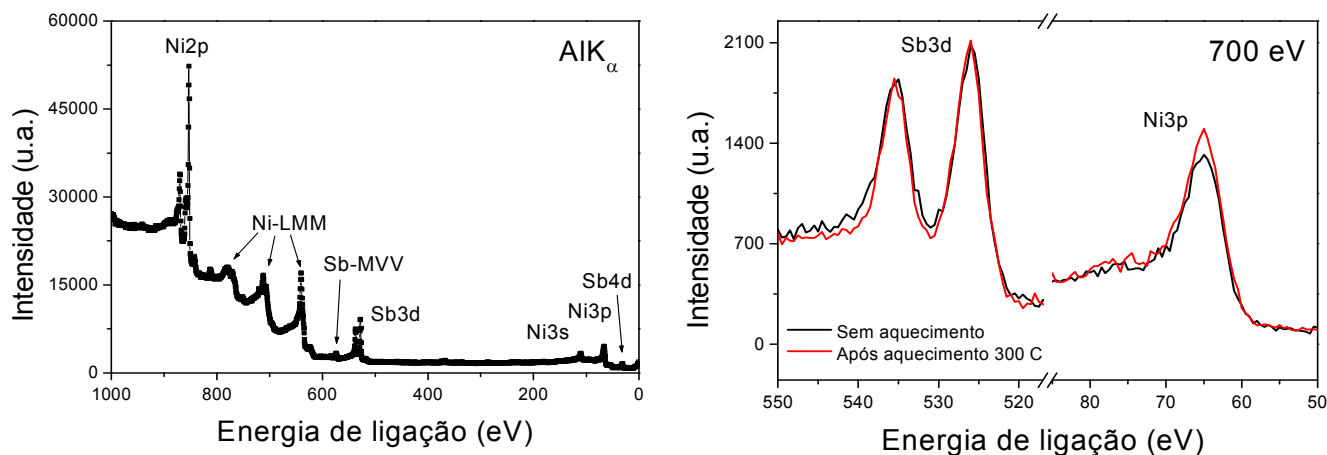
Os resultados finais da simulação prevêm uma contração da primeira camada de  $2.03 - 0.025 \text{ \AA}$ , aproximadamente 1%, e uma expansão da segunda camada de  $2.03 + 0.006 \text{ \AA}$ , aproximadamente 0.2%. Estes resultados concordam com os obtidos na literatura [4.3]. Esta contração de 1% ocorreu na primeira e na última camada da super célula e as distâncias interplanares entre as camadas do interior da super célula se

estabilizaram nas distâncias do sólido, validando assim os parâmetros da super célula e o pseudopotencial utilizados nas simulações.

## 4.2 Sistema Sb sobre Ni(111) : resultados de XPS, LEED, PED e DFT

### 4.2.1 Crescimento do filme de Sb e caracterização da amostra

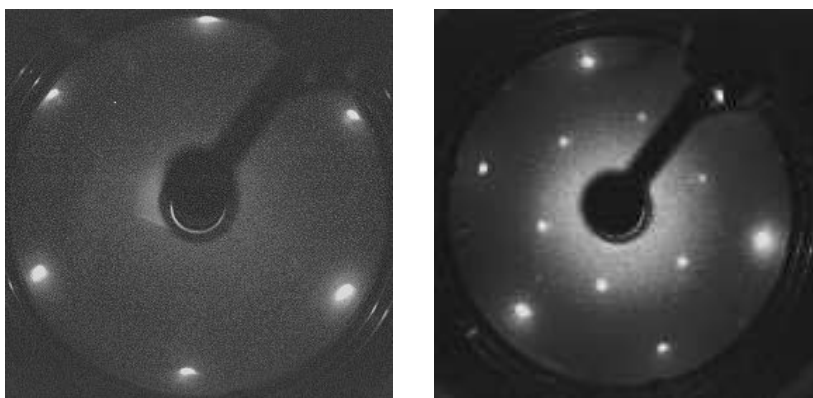
O filme de Sb foi crescido sobre a superfície do cristal de Ni(111) previamente limpa por bombardeamento de Argônio e ordenada por aquecimento. A limpeza e cristalinidade foram verificadas por XPS e LEED. O tempo de evaporação do Sb foi de 10 minutos mantendo a temperatura da evaporadora em torno de 320 C. Nestas condições a quantidade crescida ficou em torno de 1/3 de monocamada, isto foi verificado através da razão entre as áreas dos fotopicos Sb3d e Ni3p [4.7]. Na sequência o cristal foi aquecido a uma temperatura de 300 C por 90 minutos. Durante este tempo de aquecimento a formação da super estrutura foi acompanhada pelo LEED. Na figura (4.9) temos os espectros de XPS da amostra após a evaporação e após o aquecimento, no qual pode-se observar o aumento do sinal do Ni significando uma pequena diminuição do sinal do Sb.



**Figura 4.9 :** Espectros de XPS da superfície de Sb sobre Ni(111) : (direta) “long scan” e (esquerda) apenas os fotopicos de Sb3d e Ni3p

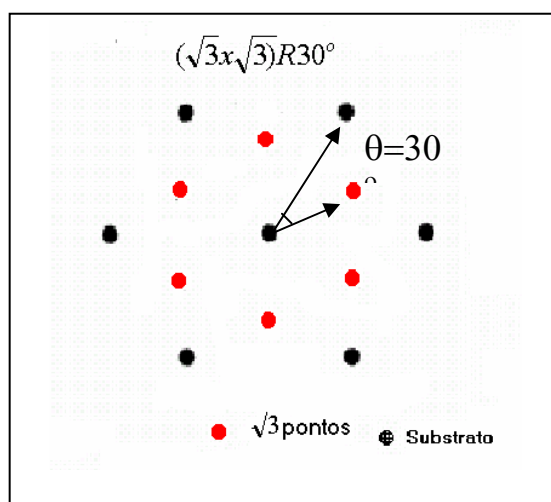
Em experimentos anteriores a este, foi verificado que para filmes de Sb mais espessos, após o aquecimento acima de 300 C o excesso de Sb evapora sempre se estabilizando em 1/3 de monocamada.

Na figura (4.10), à esquerda, temos o padrão LEED do cristal limpo e, à direita, do cristal com o filme de Sb após o aquecimento. O aparecimento de pontos extras no padrão à direita indica a presença de uma nova estrutura ordenada na superfície, a razão entre a distância do ponto, referente ao substrato, até o centro da figura e da distância do ponto, referente a superestrutura, até o centro da figura reflete a periodicidade da superestrutura, no espaço recíproco, em função do parâmetro de rede paralelo à superfície do cristal.



**Figura 4.10** : Imagens LEED (esquerda) ,  $E_k=60\text{eV}$ , da superfície de Ni(111) limpa e (direita) ,  $E_k=66\text{ eV}$ , com o filme de Sb sobre a superfície

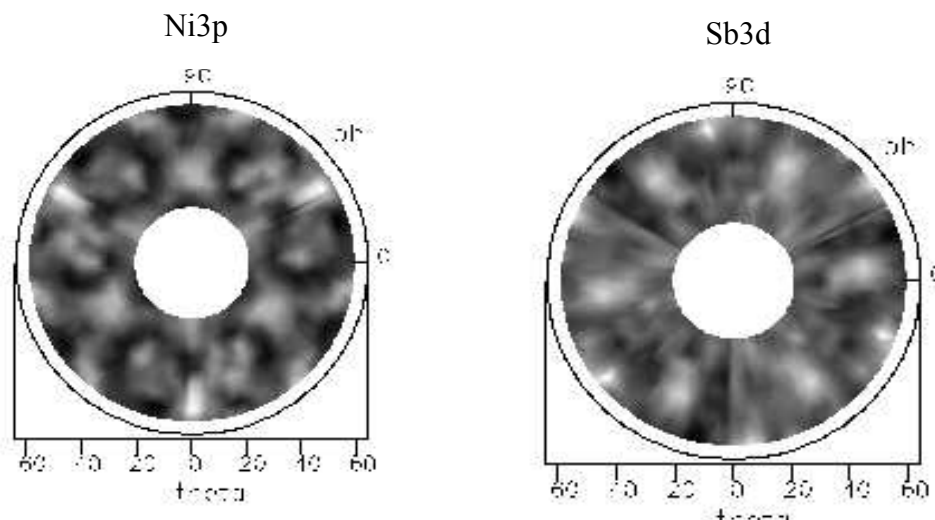
Portanto por uma análise simples do padrão LEED identificamos que a superestrutura formada é uma  $R3 \times R3$  e está rodada em 30 graus :



**Figura 4.11** : Interpretação do padrão LEED identificando os pontos referentes ao substrato e a super estrutura

#### 4.2.2 Medidas de PED e tratamento dos dados

Após o crescimento e ordenamento do filme foram realizadas as medidas de PED angular deste sistema variando o ângulo polar  $\theta$  de 20 até 60 graus em passos de 5 graus, referente à normal, e o ângulo azimutal  $\phi$  de 0 até 130 graus em passos de 3 graus. A decisão de coletar o ângulo  $\phi$  até 130 graus se deve ao fato que embora a simetria da superestrutura seja de 60 graus, a simetria do substrato será de 120 graus se não existir quebra de empacotamento e de 60 graus se existir a quebra de empacotamento, portanto com 130 graus cobrimos as duas possibilidades. No final de cada conjunto de ângulos  $\phi$  era medido um espectro de XPS, “long scan”, para verificar o estado de contaminação da superfície. Diferentemente da superfície de Ni(111) pura, não foi detectado contaminantes durante o experimento evidenciando que a superfície de Sb sobre Ni(111) não é muito reativa. Foram utilizados fótons, linearmente polarizados, com energia de 700 eV que resultaram em fotoelétrons com energia cinética de 630 eV para o nível Ni3p e 170 eV para o Sb3d<sub>5/2</sub>. Com esta escolha de energia os fotoelétrons do Ni3p ficam com uma energia cinética alta e portanto mais sensíveis a forma de empacotamento e as distâncias interplanares das camadas mais profundas do cristal, pois percorrem uma distância da ordem de 10 Å antes de saírem do sólido. Para os fotoelétrons do Sb3d a baixa energia cinética torna-os mais sensíveis à superfície e as primeiras distâncias interplanares. Os espectros obtidos permitiram a construção dos padrões de difração PED mostrados na figura (4.12).



**Figura 4.12** : Padrões de difração PED (esquerda) , Ni3p Ek=630eV, e (direita) , Ek=170 eV, Sb3d<sub>5/2</sub>

Para um entendimento mais detalhado da estrutura formada, como distâncias interplanares, formas de empacotamento, difusão de Sb foi necessário realizar simulações do padrão de difração PED. Todos os modelos de estrutura utilizados nas simulações precisam ser compatíveis com o padrão LEED da superfície, isto é a distância entre os átomos de Sb paralelo à superfície tem que se manter em raiz de três do parâmetro de rede paralelo à superfície do cristal de Ni(111). Basicamente, foram simuladas os sistemas no qual os átomos de Sb estavam numa camada acima da superfície (sobre camada); substitucional na primeira camada de Ni (liga\_subst); substitucional na primeira e segunda camadas para verificar se houve difusão. Todas as ligas foram simuladas com e sem quebra de empacotamento (hcp e fcc), pois é conhecido na literatura que Sb sobre Cu(111) [4.21] e Sb sobre Ag(111) [4.22] causam a quebra no empacotamento da primeira camada.

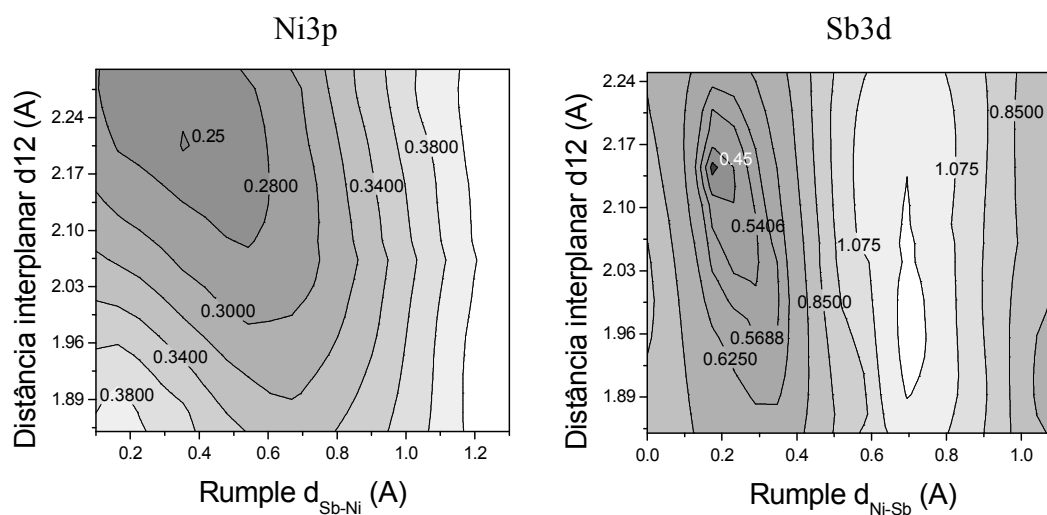
Os melhores resultados foram obtidos para o modelo composto por uma liga substitucional fcc na primeira camada (modelo 3 da tabela 4.1). As relaxações indicaram uma expansão da primeira camada de  $2.03 + 0.1 (\pm 0.03) \text{ \AA}$  (5 %) e que os átomos de Sb ficam acima do plano dos átomos de Ni na primeira monocamada (rumple) em direção ao vácuo por um valor entre  $0.2 (\pm 0.05) \text{ \AA}$  e  $0.3 (\pm 0.05) \text{ \AA}$ . Este resultado está condizente com o fato do raio atômico do Sb ser 10% maior do que o Ni, sendo necessário um grande rearranjo dos átomos de Ni na superfície ou profundas mudanças na estrutura eletrônica do átomo de Sb para que ele se encaixa-se totalmente na superfície. Resultados da literatura sobre filmes de Sb sobre Cu(111) [4.21] e Sb sobre Ag(111) [4.22] mostram que o Sb causa expansão, em torno de 5%, na primeira camada.

Modelo	$R_a$ para	$R_a$ para
	Emissor Sb	Emissor Ni
	$3d_{5/2}$	$3p$
Sobre-camada_fcc	0.74	0.45
Sobre-camada_hcp	0.73	0.75
<b>Liga_subst_fcc_(somente 1ª camada)</b>	<b>0.45</b>	<b>0.25</b>

Liga_subst_hcp_(somente 1 <sup>a</sup> camada)	0.53	0.65
Sobre-camada_fcc(1 <sup>a</sup> cam.)+liga_subst_fcc(2 <sup>a</sup> cam. )	0.54	0.78
Sobre-camada_hcp(1 <sup>a</sup> cam. )+ liga_subst_fcc(2 <sup>a</sup> cam.)	-	0.82
Liga_sub_fcc (1 <sup>a</sup> e 2 <sup>a</sup> camada)	-	0.81
Liga_sub_hcp (1 <sup>a</sup> e 2 <sup>a</sup> camada)	-	0.74

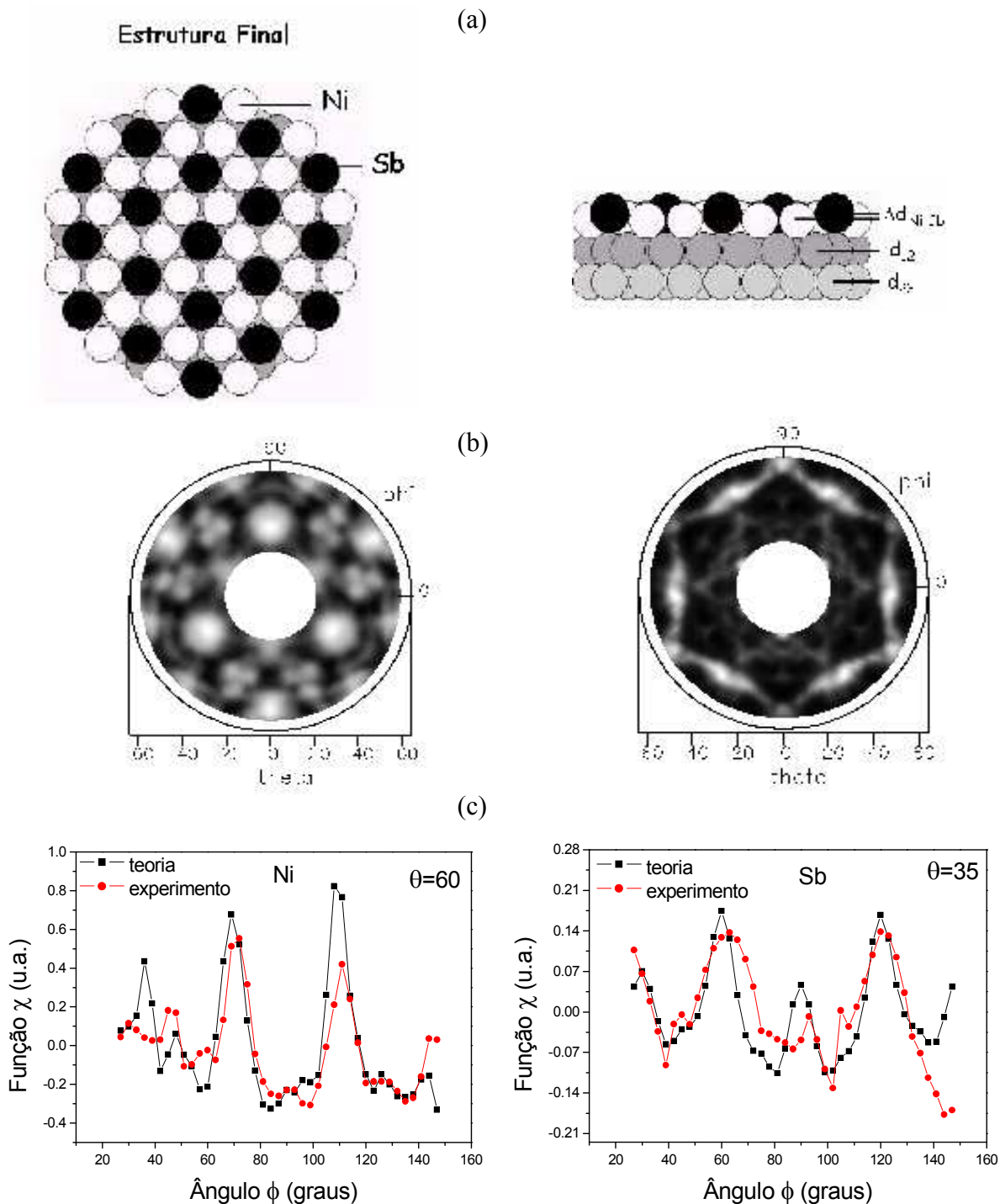
**Tabela 4.1** : Resultados dos diversos modelos utilizados nas simulações de PED

Na figura (4.13) temos os resultados do processo de relaxação das distâncias Sb-Ni (rumple) e da primeira distância interplanar para o Ni3p emitindo e Sb3d emitindo. Os dois processos de relaxação ocorreram de forma independentes e convergiram para a mesma estrutura final : rugosidade da superfície e expansão de d12. Para o Ni3p a distância Sb-Ni encontrada foi de 0.35 Å e a expansão foi de 8 %, enquanto que para o Sb3d a distância Sb-Ni encontrada foi de 0.18 Å e a expansão de 5 %. Como os fotoelétrons do Sb3d são emitidos somente da primeira camada e possuem energia cinética relativamente baixa (regime de espalhamento múltiplo), estes estão mais sensíveis a distância Sb-Ni e as primeiras distâncias interplanares quando comparados com os fotoelétrons do Ni3p. Isto também pode ser verificado analisando a convergência das curvas de níveis no mapa da figura (4.13), no qual pode-se observar que o mínimo no mapa do Ni3p se encontra numa região bem rasa e portanto menos sensível aos detalhes da superfície.



**Figura 4.13**: Resultados do processos de relaxação, d12 e rumple, para (esquerda) Ni3p emitindo e (direita) Sb3d emitindo

Na figura (4.14) temos uma visão da estrutura final relaxada e dos padrões de difração teóricos.

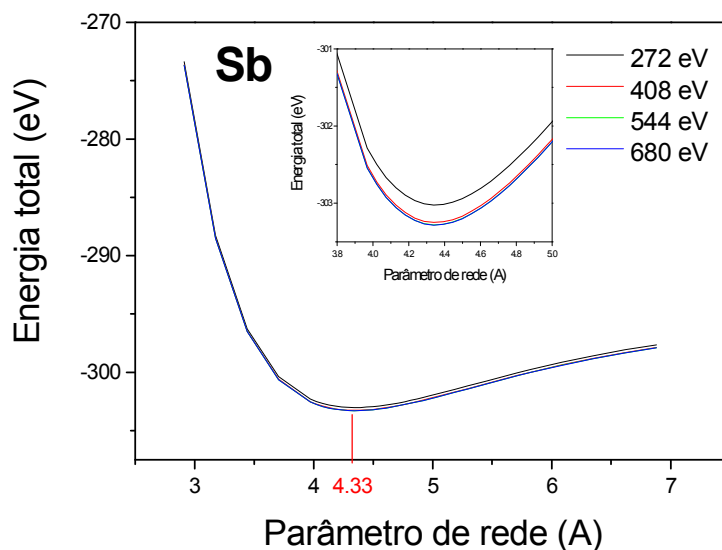


**Figura 4.14** : (a) Estrutura final, (b) padrão de difração teórico e (c) comparação de teoria e experimentos para o filme de Sb sobre Ni(111) após relaxação



### 4.2.3 Cálculos de DFT

Antes de iniciarmos os cálculos de DFT do sistema Sb sobre Ni(111) é necessário validar o pseudopotencial. O pseudopotencial foi obtido na referência [4.5], sendo calculado na aproximação LDA e com a configuração de valência  $5s^25p^3$ . Novamente foi construída a curva de energia total versus parâmetro de rede para a estrutura cristalográfica do Sb, trigonal com dois átomos na base, figura (4.15). O parâmetro de rede encontrado foi 4.33 Å estando de acordo com o encontrado na literatura 4.31 Å [4.8] e a energia de corte de 680 eV se mostrou suficiente para a expansão.



**Figura 4.15** : Validação do pseudopotencial do Sb

Todas as superfícies estudadas foram formadas por 6 camadas de átomos e 9 camadas de vácuo e com a energia de corte de 680 eV sendo que todos os átomos puderam se mover de forma a minimizar a energia total do sistema. A tabela 4.2 mostra os resultados das simulações para as diversas estruturas de superfícies estudadas. Basicamente foram analisadas as mesmas ligas de superfície usadas nas simulações de PED com o acréscimo do sistema no qual o átomo de Sb está somente na segunda camada.

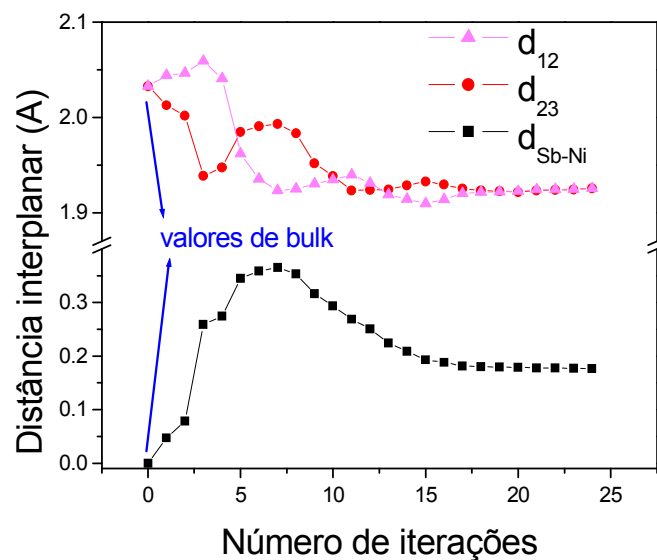
<b>Modelo</b>	<b>Energia total por átomo (eV)</b>
<b>Liga_subst_fcc R3xR3 (somente 1<sup>a</sup> camada)</b>	<b>-1105.6</b>
<b>Liga_subst_fcc R3xR3 (somente 2<sup>a</sup> camada)</b>	<b>-1104.3</b>
Liga_subst_fcc R3xR3 (1 <sup>a</sup> e 2 <sup>a</sup> camadas)	-1048.5
<b>Liga_subst_hcp R3xR3 (somente 1<sup>a</sup> camada)</b>	<b>-1104.3</b>
Sobre camada hcp R3xR3	-1051.2
Sobre camada fcc R3xR3	-1055.3

**Tabela 4.2** : Resultados dos diversos modelos utilizados nas simulações de DFT

Como pode ser observado na tabela (4.2) a estrutura mais estável é a liga substitucional fcc R3xR3 somente na primeira camada atômica. A liga formada pelos átomos de Sb somente na segunda camada tem uma energia de 1.3 eV maior, evidenciando que os átomos de Sb preferem estar na primeira camada. Uma possível explicação seria a diferença entre os raios atômicos do Sb e Ni sendo necessário ocorrer uma distorção na rede para acomodar o átomo de Sb. A diferença de energia de 1.3 eV entre o empacotamento fcc e hcp mostra que a liga fcc é a mais estável.

A grande diferença de energia, 57.1 eV, que aparece quando os átomos de Sb estão localizados na primeira e segunda camadas simultaneamente, mantendo a estrutura R3xR3, pode ser entendida através do diagrama de fases da liga de volume Ni-Sb [4.9], no qual para a concentração de 33% de Sb a liga se solidifica na fase  $\beta'$  Ni<sub>5</sub>Sb<sub>2</sub> que possui uma estrutura cristalográfica diferente da estrutura fcc.

O processo de relaxação da liga de superfície substitucional fcc somente na primeira camada, figura (4.16), converge para uma contração da primeira e da segunda camada ficando em  $2.03 - 0.08 \text{ \AA}$  (2.7%) e coloca os átomos de Sb  $0.35 \text{ \AA}$  acima da superfície do cristal de Ni.



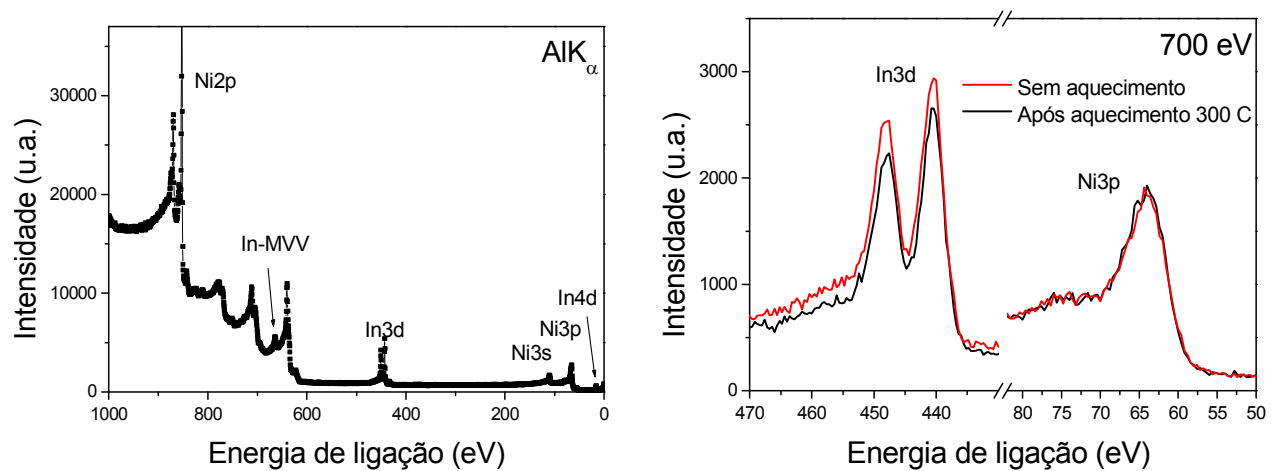
**Figura 4.16** : Relaxação da liga de superfície fcc substitucional de Sb sobre Ni(111)

A rugosidade da superfície é coerente com o fato do átomo de Sb ser 10% maior do que o átomo de Ni e está de acordo com os resultados encontrados por PED. As contrações das primeiras camadas também ocorreram nas últimas camadas atômicas da super célula, embora a última camada seja formada apenas por átomos de Ni. Este resultado indica que embora os parâmetros da super célula utilizados, isto é número de camadas atômicas e tamanho do vácuo, fossem ideais para representar a superfície de Ni(111) puro, estes não foram suficientes para representar a superfície formada por Sb e Ni. Uma possível explicação para esta contração em ambos os lados da super célula seria o tamanho das camadas de vácuo que deixaram de ser suficientemente grandes devido a presença dos átomos de Sb na primeira camada.

### 4.3 Sistema In sobre Ni(111) : resultados de XPS, LEED, PED e DFT

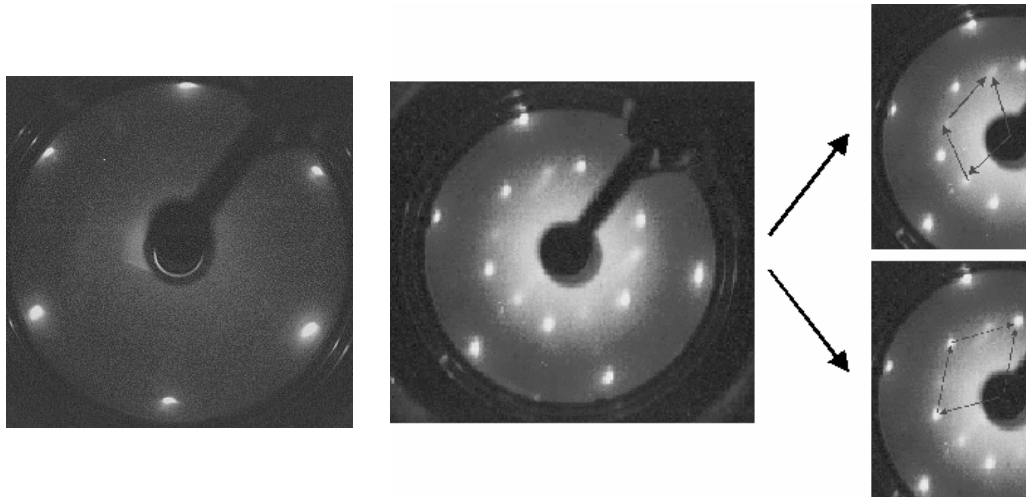
#### 4.3.1 Crescimento do filme de In e caracterização da amostra

O filme de In foi crescido sobre a superfície de Ni(111) limpa e ordenada como descrita na seção (4.1) e verificada através de XPS e LEED. Foram realizadas várias tentativas de construir alguma superestrutura ordenada na superfície. A cada tentativa eram variados os parâmetros como a espessura do filme de In e a temperatura de aquecimento da amostra. Como estamos interessados em estudar ligas de superfície nos concentramos em coberturas da ordem de frações de monocamadas, sendo que coberturas da ordem de 1/2 monocamada formavam superestruturas ordenadas após o aquecimento. Verificou-se que temperaturas acima de 500 C causavam a difusão dos átomos de In (observado pela dificuldade de limpeza da amostra após o aquecimento) prejudicando a formação dessa superestrutura. Com base nestas informações foi decidido crescer o filme por 5 minutos, ocasionando numa cobertura em torno de 1/2 monocamada que foi verificado através da razão entre as áreas dos fotopicos In3d e Ni3p [4.7]. Na sequência o cristal foi aquecido a uma temperatura de 400 C por 30 minutos. Durante o aquecimento a formação da estrutura foi acompanhada pelo LEED. Abaixo temos os espectros de XPS da amostra após o crescimento do filme e após o aquecimento, no qual podemos observar a diminuição na intensidade do pico do In.



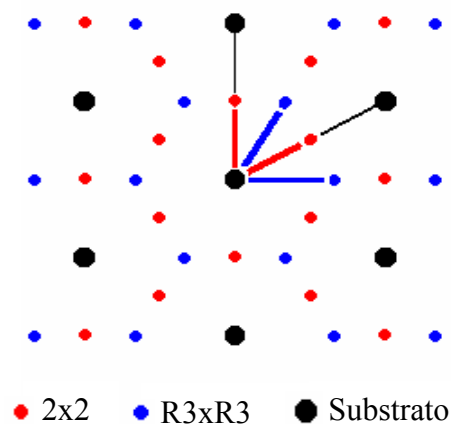
**Figura 4.16** : Espectros de XPS da superfície de In sobre Ni(111) : (direta) “long scan” e (esquerda) apenas os fotopicos de In3d e Ni3p

Na figura (4.17), à esquerda, temos o padrão LEED do cristal limpo e, à direita, do cristal com o filme de In após o aquecimento. O aparecimento de pontos extras no padrão à direita indica a presença de uma nova estrutura ordenada na superfície.



**Figura 4.17** : Imagens LEED (esquerda) ,  $E_k=60\text{eV}$ , da superfície de Ni(111) limpa e (direita) ,  $E_k=66\text{ eV}$ , com o filme de In sobre a superfície

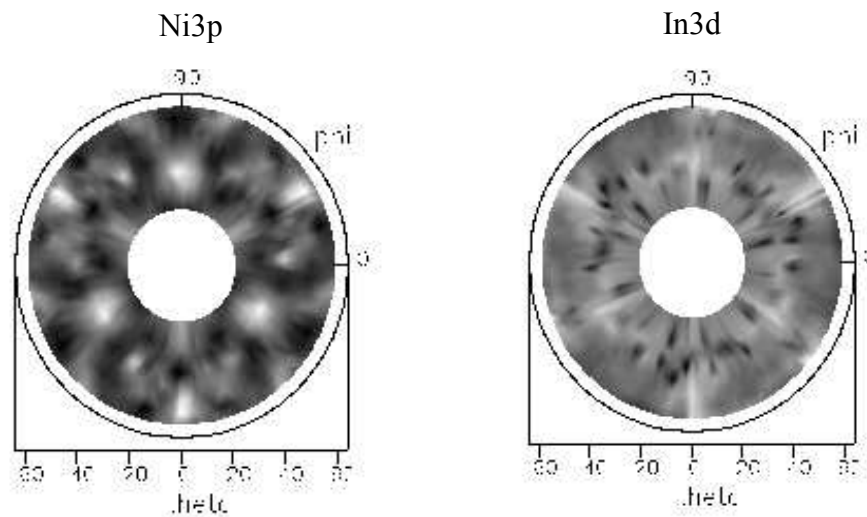
Os pontos extras no padrão LEED são compatíveis com os pontos de uma superestrutura  $R3 \times R3$  e uma  $2 \times 2$  sobrepostos, isto pode significar a presença de domínios na superfície, formando regiões cuja a superestrutura é uma  $2 \times 2$  e em outras regiões é uma  $R3 \times R3$ . Na figura (4.18) temos uma simulação do padrão LEED formado pela sobreposição das superestruturas  $2 \times 2$  e  $R3 \times R3$ .



**Figura 4.18** : Intepretação do padrão LEED identificando os pontos referentes ao substrato e as superestruturas  $2 \times 2$  e  $R3 \times R3$

### 4.3.2 Medidas de PED e tratamento dos dados

Após o crescimento e ordenamento do filme de In foram realizadas as medidas de PED angular deste sistema variando o ângulo polar  $\theta$  de 20 até 60 graus em passos de 5 graus, referente à normal, e o ângulo axial  $\phi$  de 0 até 130 graus em passos de 3 graus. A cada 42 espectros era feito uma análise do estado de contaminação da superfície que não mostraram a presença de contaminantes, evidenciando que a superfície de In sobre Ni(111) também não é muito reativa. Foram utilizados fótons com energia de 700 eV gerando fotoelétrons do Ni3p com energia cinética de 630 eV e fotoelétrons do In3d<sub>5/2</sub> com energia cinética de 260 eV. Com esta escolha de energia dos fótons os fotoelétrons do Ni3p ficaram mais sensíveis a quebra de empacotamento e distâncias interplanares das camadas mais internas e os fotoelétrons do In3d ficaram mais sensíveis a superfície e as primeiras distâncias interplanares. Os espectros obtidos permitiram a construção dos padrões de difração PED mostrados na figura (4.19).



**Figura 4.19** : Padrões de difração PED (esquerda) , Ni3p Ek=630eV, e (direita) , Ek=260 eV, In3d<sub>5/2</sub>

Abaixo, tabela 4.3, temos os resultados das simulações dos modelos compatíveis com o LEED, no qual as distâncias entre os átomos de In devem se manter o dobro do parâmetro de rede paralelo à superfície (no caso da superestrutura 2x2) e a raiz de três do parâmetro de rede paralelo à superfície no caso R3xR3. As estruturas utilizadas nas simulações foram : uma estrutura formada pelos átomos de In numa camada acima da

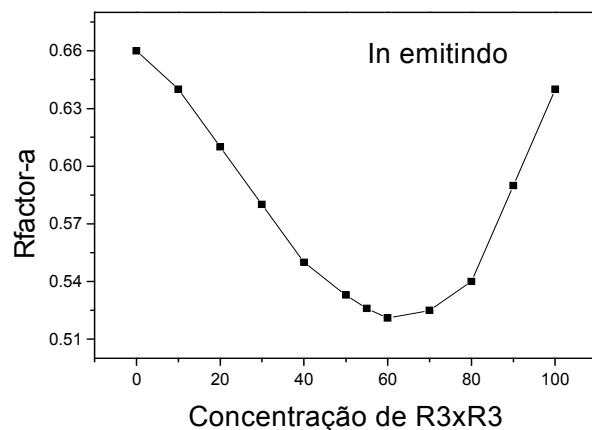
superfície de Ni (sobre camada), uma estrutura no qual os átomos de In formam uma liga substitucional (fcc ou hcp) somente na primeira camada e uma estrutura no qual os átomos de In formam uma liga substitucional na primeira e segunda camada. Não foi possível gerar modelos no qual a superestrutura 2x2 e R3xR3 coexistissem na mesma camada, devido ao tamanho da célula unitária e portanto o enorme tamanho do cluster de átomos necessário para a simulação computacional. Mas foi possível gerar combinações de 2x2 e R3xR3 estando em camadas atômicas diferentes. Os melhores resultados foram para os sistemas formados por ligas substitucionais fcc 2x2 ou R3xR3 somente na primeira camada e um sistema formado pela combinação de uma superestrutura R3xR3 na primeira e 2x2 na segunda camada.

Modelo	<b>R<sub>a</sub> para Emissor In 3d<sub>5/2</sub></b>	<b>R<sub>a</sub> para Emissor Ni 3p</b>
Sobre-camada_fcc 2x2	0.81	0.27
Sobre-camada_fcc R3xR3	0.83	0.32
Sobre-camada_hcp 2x2	1.02	0.28
Sobre-camada_hcp R3xR3		0.30
<b>Liga_subst_fcc 2x2 (somente 1<sup>a</sup> camada)</b>	<b>0.66</b>	<b>0.16</b>
<b>Liga_subst_fcc R3xR3 (somente 1<sup>a</sup> camada)</b>	<b>0.64</b>	<b>0.19</b>
Liga_subst_hcp 2x2 (somente 1 <sup>a</sup> camada)		0.71
Liga_subst_hcp R3xR3 (somente 1 <sup>a</sup> camada)		0.70
Liga_sub_fcc 2x2 (1 <sup>a</sup> camada) / Liga_sub_fcc 2x2 (2 <sup>a</sup> camada)	0.75	0.20
Liga_sub_fcc R3xR3 (1 <sup>a</sup> camada) / Liga_sub_fcc R3xR3 (2 <sup>a</sup> camada)	0.79	0.28
<b>Liga_sub_fcc R3xR3 (1<sup>a</sup> camada) / Liga_sub_fcc 2x2 (2<sup>a</sup> camada)</b>	<b>0.72</b>	<b>0.15</b>

Liga\_sub\_fcc 2x2 (1<sup>a</sup> camada) / Liga\_sub\_fcc R3xR3 (2<sup>a</sup> camada)      0.78      0.26

**Tabela 4.3** : Resultados dos diversos modelos utilizados nas simulações de PED

Os fatores de qualidade, Ra, para o In emitindo estão muito bons, mas para In emitindo ainda não estão satisfatórios. Uma possível explicação é o fato que estamos comparando o padrão de difração experimental do In com os padrões de difração teóricos gerados pelas superestruturas 2x2 e R3xR3 separadamente, quando sabemos que experimentalmente estes fotoelétrons foram emitidos pelos átomos de In na estrutura 2x2 e R3xR3 simultaneamente. Para contornar este problema foi realizado uma mistura estatística combinando os padrões de difração teóricos gerados pelos fotoelétrons do In3d na estrutura 2x2 e R3xR3. O peso estatístico de cada estrutura pode ser interpretado como a concentração de domínios existente dessa estrutura na superfície. Como resultado foi encontrado um mínimo em 60% de regiões formadas por R3xR3 abaixando assim o Ra, do In emitindo, para 0.51, figura (4.20).



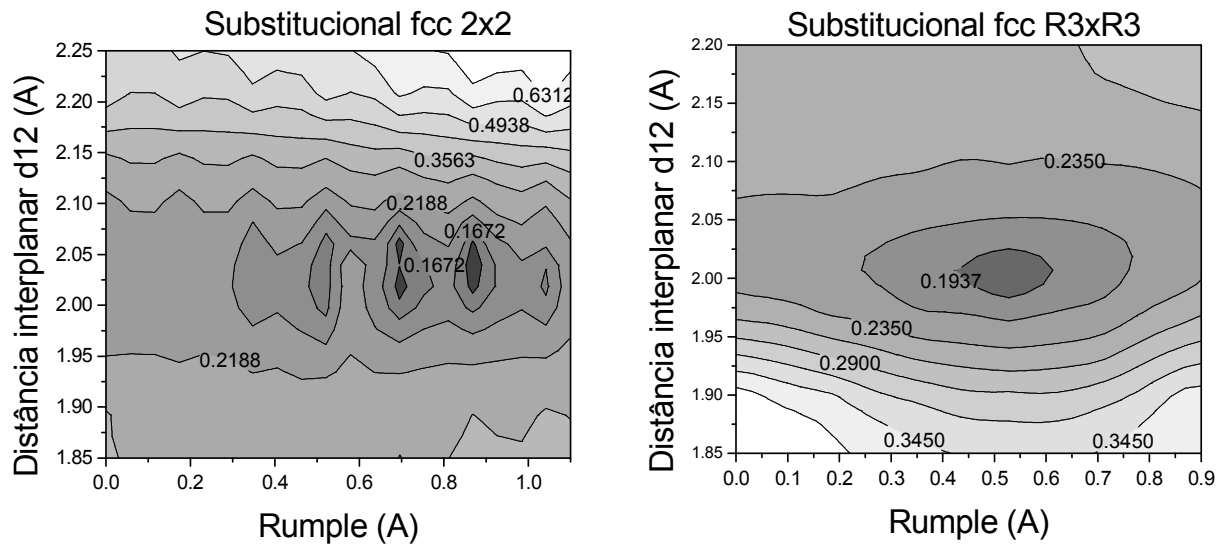
**Figura 4.20** : Fator de qualidade Ra em função da combinação linear de regiões formadas por 2x2 e R3xR3 pesadas pela concentração

A distância In-Ni (rumple) e a primeira distância interplanar d12 das superestruturas 2x2 e R3xR3 foram variadas independentemente, figura (4.21). Em ambos os sistemas a distância interplanar d12 ficou em torno de 2.03 ( $\pm$  0.06) Å



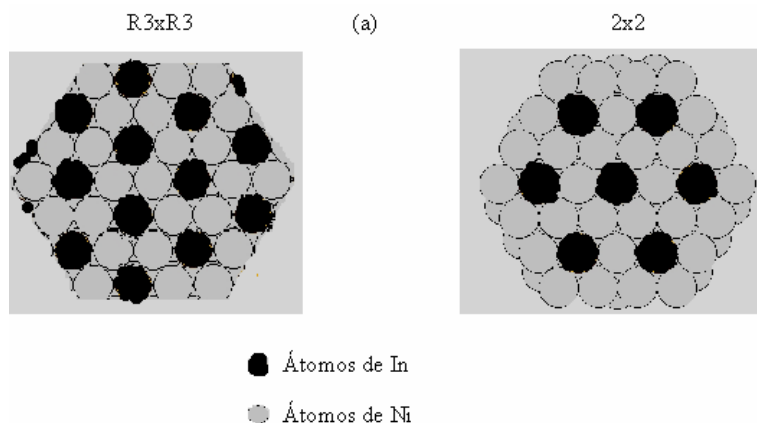
praticamente sem sofrer relaxação e os átomos de In ficaram  $0.5 (\pm 0.2)$  Å acima da superfície possivelmente devido ao seu raio atômico ser 18% maior do que o Ni.

A coexistência das fases ordenadas  $2 \times 2$ , formada com 25% de In, e  $R3 \times R3$ , formada com 33% de In, na superfície de Ni(111) pode estar relacionada com o diagrama de fases da liga de bulk In-Ni, no qual as fases formadas por 25% de In e 33% de In são estáveis até temperaturas da ordem de 700 C [4.9].

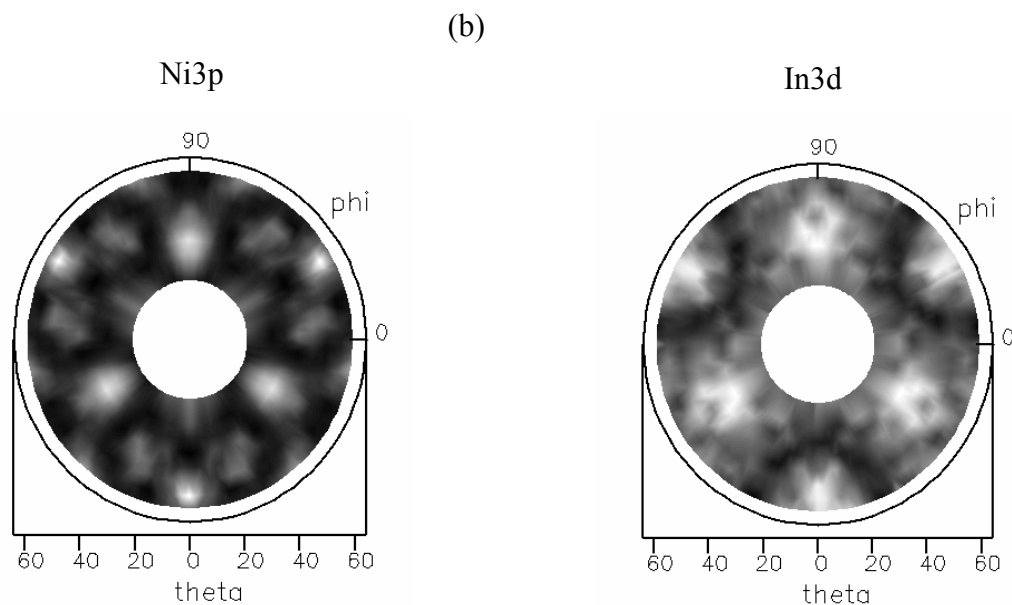


**Figura 4.21** : Resultados do processos de relaxação, d12 e rumple, para o In3d emitindo estando (esquerda) na estrutura  $2 \times 2$  e (direita) na estrutura  $R3 \times R3$

Na figura (4.22) temos uma visão das superestruturas  $2 \times 2$  e  $R3 \times R3$  seguida pelos padrões de difração teóricos para o sistema final formado por 60% de regiões  $R3 \times R3$  e 40% de regiões  $2 \times 2$  no qual os átomos de In formam uma liga substitucional fcc somente na primeira camada.



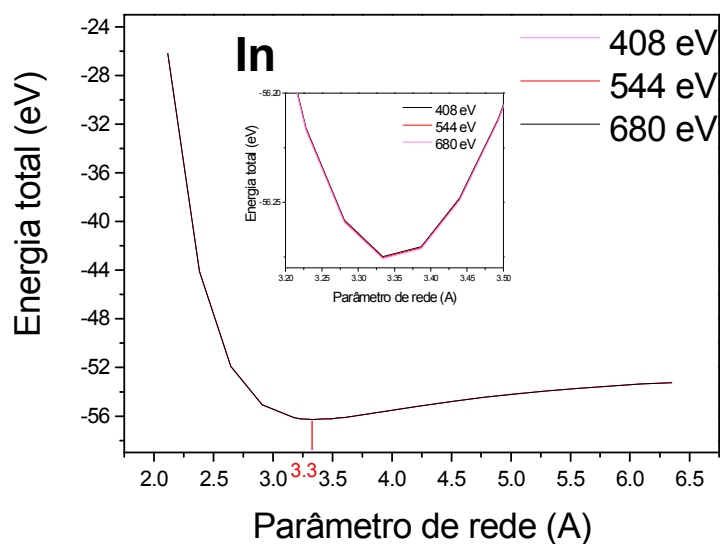
● Átomos de In  
 ● Átomos de Ni



**Figura 4.22** : (a) Superestruturas (esquerda)  $2 \times 2$  e (direita)  $R3 \times R3$  e (b) Padrões de difração teórico (esquerda) Ni emitindo e (direita) In emitindo do sistema In sobre Ni(111)

### 4.3.3 Cálculos de DFT

Para iniciarmos os cálculos de DFT do sistema In sobre Ni(111) foi necessário validar o pseudopotencial. O pseudopotencial foi obtido na referência [4.5], sendo calculado na aproximação LDA e com a configuração de valência  $5s^2 5p^1$ . Como para o caso de Sb sobre Ni(111) foi construída a curva de energia total versus parâmetro de rede, figura (4.22), para a estrutura cristalográfica do In, tetragonal. O parâmetro de rede resultante da simulação foi  $3.32 \text{ \AA}$ , estando de acordo com o encontrado na literatura  $3.25 \text{ \AA}$  [4.8]. A energia de corte de  $680 \text{ eV}$  se mostrou mais que suficiente para a expansão, pois o parâmetro de rede converge para  $3.32 \text{ \AA}$  na energia de corte de  $408 \text{ eV}$ .



**Figura 4.23** : Validação do pseudopotencial do In

Abaixo, tabela (4.4), temos os resultados do cálculo de energia total para os sistemas estudados. Nestes cálculos foram usadas superfícies formadas por 6 camadas de átomos e 9 camadas de vácuo com energia de corte de 680 eV. Basicamente foram analisadas as mesmas ligas de superfície usadas nas simulações de PED com o acréscimo do sistema onde o átomo de In está somente na segunda camada na tentativa de inferir alguma informação sobre o processo de difusão.

<b>Modelos</b>	<b>Energia total por átomo (eV)</b>
<b>Liga_subst_fcc 2x2 (somente 1<sup>a</sup> camada)</b>	<b>-1105.7</b>
<b>Liga_subst_fcc 2x2 (somente 2. camada)</b>	<b>-1105.5</b>
Liga_subst_fcc 2x2 (1 <sup>a</sup> e 2. camadas)	-1049.9
<b>Liga_subst_fcc R3xR3 (somente 1. camada)</b>	<b>-1100.2</b>
<b>Liga_subst_fcc R3xR3 (somente 2<sup>a</sup> camada)</b>	<b>-1100.0</b>
Liga_subst_fcc R3xR3 (1. e 2 <sup>a</sup> camadas)	-1039.0

**Tabela 4.4** : Resultados dos diversos modelos utilizados nas simulações de DFT

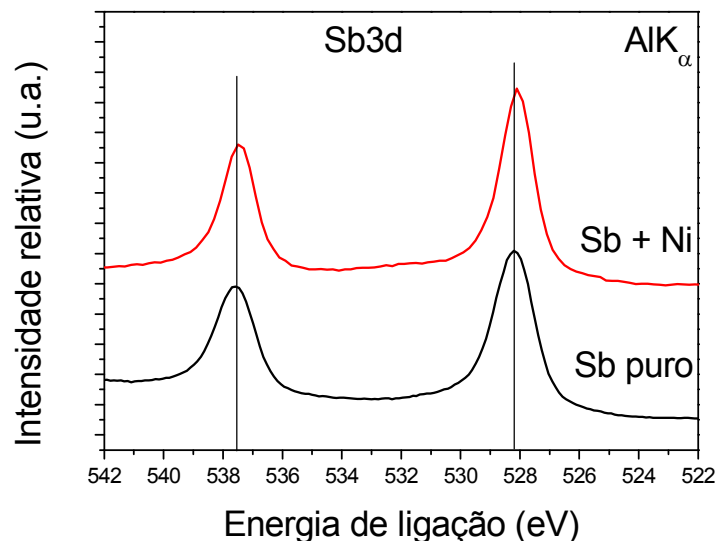
Como pode ser visto na tabela (4.4) os cálculos de DFT indicam que as estruturas  $2 \times 2$  e  $R3 \times R3$  com os átomos de In na primeira e segunda camadas simultaneamente são improváveis de serem encontradas. Embora estas duas fases existam no diagrama de fases de liga de volume In-Ni [4.9] suas células unitárias são hexagonais. Outra informação importante é a pequena diferença na energia total que aparece quando os átomos de In estão somente na segunda camada quando comparada com somente na primeira camada, mostrando assim que é possível ocorrer o processo de difusão.

#### 4.4 Estrutura eletrônica das ligas de superfície de In sobre Ni(111) e Sb sobre Ni(111)

XPS é uma ferramenta importante na determinação da estrutura eletrônica de materiais em especial quando se trata de superfícies. Informações sobre deslocamento químico de níveis de caroço [4.10], satélites de shake-up [4.11], elétrons Auger [4.12], banda de valência [4.13] e efeitos de assimetria nos picos de fotoemissão [4.14] são fundamentais para o entendimento da estrutura eletrônica.

O efeito de deslocamento químico do nível de caroço está diretamente relacionado com os rearranjos de cargas na banda de valência, basicamente é uma medida da interação elétron-elétron do elétron no nível de caroço com os elétrons da banda de valência.

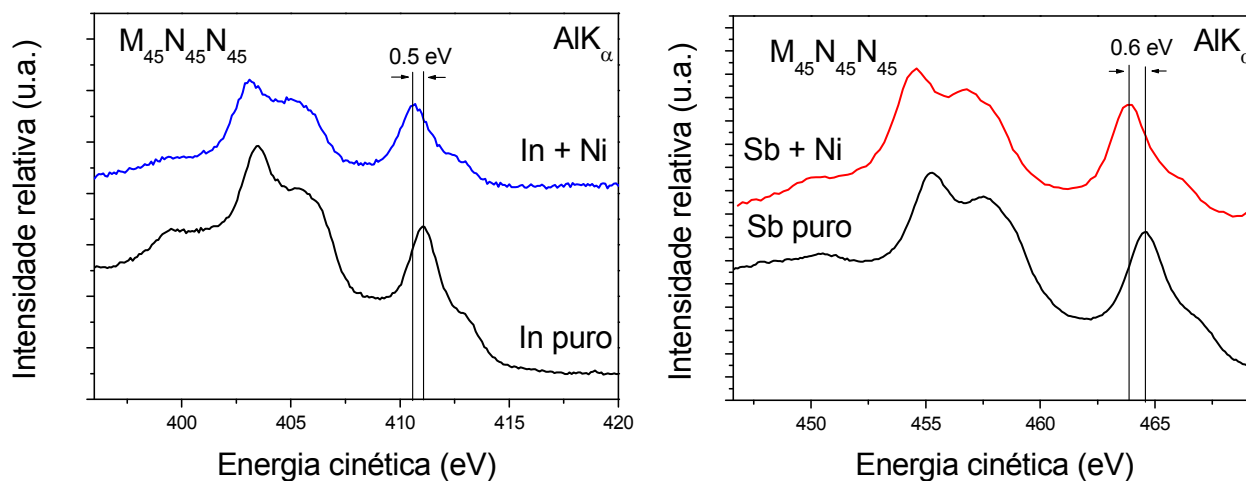
Na tentativa de obter informações sobre as mudanças na estrutura eletrônica da superfície do cristal de Ni(111) na presença do Sb foi analisado o deslocamento químico do nível de caroço  $Sb3d$  quando este está num sólido de Sb puro e na superfície do cristal de Ni(111) na estrutura  $R3 \times R3$ . Para tal, foi utilizado como referência o valor da energia de ligação do Sb puro, 528.2 eV [4.15], e do nível  $Ni2p_{3/2}$ , 852.7 eV [4.15], coletado normal à superfície evitando assim os efeitos de superfície. Os resultados, mostrados na figura (4.24), não indicam grandes mudanças em sua energia de ligação embora pode-se observar um pequeno deslocamento no sentido de energia de ligação menor. Resultados encontrados na literatura sobre deslocamentos químicos de níveis de caroço de metais “sp” evaporados sobre metais de transição, em função da cobertura evaporada, sugerem um deslocamento da ordem de décimos de elétron-volts na direção de energia de ligação menor, e em especial para baixas coberturas, devido a um efeito de polarização dos níveis de valência induzido pelo substrato [4.16].



**Figura 4.24** : Fotopico do 3d do antimônio na superfície de Ni e no sólido de Sb puro

A ausência de deslocamento químico no Sb3d indica que não houve transferências de cargas apreciável entre o evaporante e o substrato. Embora não temos os resultados para a liga de superfície formada com o In, devido a similaridade entre os níveis de valência “sp” do In e Sb, acreditamos que teríamos resultados semelhantes.

Outro resultado interessante é mostrado na figura (4.25) onde são mostrados os espectros Auger  $M_{45}N_{45}N_{45}$  do In e Sb, no metal puro e na superfície do cristal de Ni(111). Não foi verificada mudança no formato do espectro, apenas de um deslocamento químico da ordem de  $0.5 (\pm 0.1)$  eV. O deslocamento químico se deve provavelmente a diferença no processo de blindagem dos dois buracos existentes no estado final da transição Auger [4.17]. A blindagem de buracos, típico de metais, é um processo no qual os elétrons livres da banda de valência (tipicamente “sp”) sentem o potencial gerado pela falta de um elétron num átomo e se redistribuem no espaço de forma a cancelar este potencial. Esta redistribuição local de carga, basicamente em torno do átomo ionizado, altera a energia do estado final do átomo mudando assim a energia cinética do elétron, no caso elétron Auger. O aumento de estados “sp” na banda de valência, devido aos elétrons do filme, alteram as propriedades de blindagem do material e isto se reflete nos elétrons Augers.

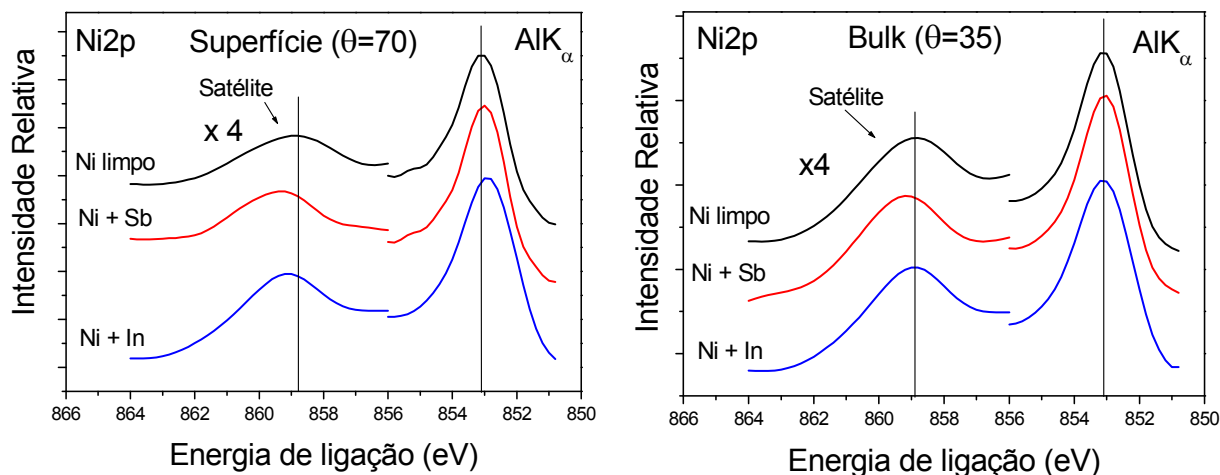


**Figura 4.25** : Espectros augers M<sub>45</sub>N<sub>45</sub>N<sub>45</sub> (esquerda) do In e (direita) de Sb estando na superfície de Ni(111) e do metal puro

O espectro de fotoemissão do Ni2p gerados a partir do cristal de Ni(111) limpo, do filme de Sb sobre Ni(111) e do filme de In sobre Ni(111) mostrados na figura (4.26), apresentaram um pequeno deslocamento químico, da ordem de 0.2 ( $\pm$  0.1) eV, na direção de energia de ligação menor. Este deslocamento é mais evidente para ângulos razantes à superfície e portanto relacionado com o filme na superfície. Deslocamentos químicos na direção de menor energia de ligação estão relacionados com o aumento do potencial de repulsão elétron-elétron nos elétrons do Ni. Isto ocorre em duas situações : (a) devido a um aumento na densidade eletrônica do Ni, possivelmente por uma transferência de carga dos átomos do filme (Sb e In) para os átomos do Ni, mas essa transferência de carga causaria um deslocamento químico do Sb3d na direção contrária (maior energia de ligação) e isto não foi observado na figura (4.24); (b) outra possível explicação seria o rearranjo interno de elétrons nos átomos de Ni, em especial nos elétrons de valência 4d, onde pequenas mudanças podem causar deslocamentos químicos relevantes pois estes elétrons 4d estão mais localizados no espaço do que os elétrons “sp”. Novamente, estes rearranjos interno de cargas devem ocorrer de forma a aumentar a repulsão elétron-elétron nos átomos de Ni.

Outra mudança que ocorre no espectro de fotoemissão do Ni2p é o deslocamento da ordem de 0.4 ( $\pm$  0.1) eV no satélite de shake-up. O satélite de shake-up presente nos

processos de fotoemissão de metais de transição nos fornece informação sobre a banda de valência do material [4.18], basicamente é uma medida indireta do número de estados desocupados da banda “d” do material, basicamente o satélite desaparece a medida que estes estados se tornam ocupados. Analisando o espectro do Ni2p, figura (4.26), pode-se observar que o satélite de “shake-up” não sofre mudanças de intensidade, mas apresenta um deslocamento na direção de maior energia de ligação. Este efeito é mais pronunciado quando o sinal é obtido em ângulos próximos à superfície, indicando ser um efeito na superfície do cristal. Estudos prévios do deslocamento do satélite de “shake-up” para ligas de volume atribuem o efeito devido ao processo de relaxação do estado final da fotoemissão, sendo que para o caso do Ni o estado final é formado por um buraco no nível de caroço (no caso  $2p^5$ ) e um buraco  $4d^9$  na valência [4.19]. Este processo de relaxação dos dois buracos do estado final, novamente tem a participação dos elétrons livres da banda de valência sendo da mesma natureza física da transição Auger  $M_{45}N_{45}N_{45}$  discutida acima, e portanto ocasionando num deslocamento em energia da mesma ordem de grandeza.



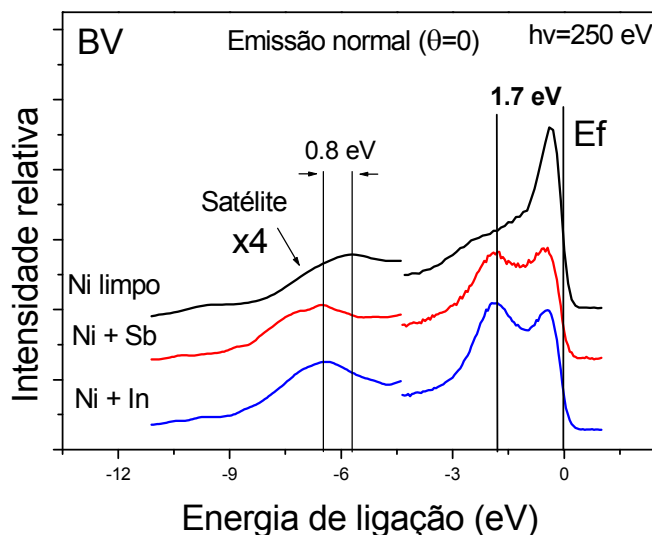
**Figura 4.26** : Espectros de fotoemissão Ni2p (esquerda) obtidos em theta=70 graus e (direita) theta=35 estando na superfície de Ni(111) limpa e na presença dos filmes de Sb e In

Todos os resultados acima indicam que não houve transferência de cargas entre os átomos do filme e do substrato, possivelmente uma reorganização nas cargas internas do átomo de Ni. Os deslocamentos dos elétrons Augers e satélites são devido a um aumento dos estados “sp” na banda de valência da primeira camada, devido a presença



do Sb e do In na superfície, mas sem ocorrer hibridização entre estes novos estados “sp” e os estados de valência, predominantemente “d”, do Ni.

Em situações de fraca, ou nenhuma, hibridização a banda de valência da liga pode ser descrita como uma combinação linear, pesada pela concentração de átomos, das bandas de valência dos constituintes puros [4.20]. Pensando nesta direção, foram coletados os espectros de fotoemissão da banda de valência do cristal de Ni(111) puro, com o filme de Sb na superfície e com o filme de In na superfície conforme mostrado na figura (4.27). Foram utilizados fótons com energia de 250 eV, estando assim mais sensível a superfície e dentro do regime de XPS (no qual a intensidade do sinal é proporcional à densidade de estados, pesada pela seção de choque de fotoemissão).

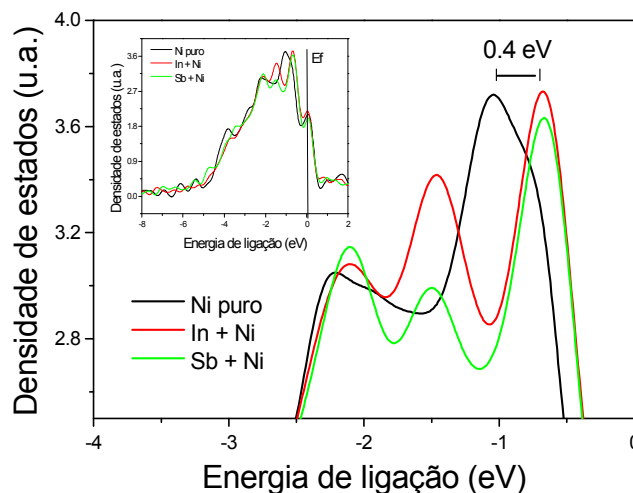


**Figura 4.27** : Espectros de fotoemissão da banda de valência da superfície de Ni(111) limpa e na presença dos filmes de Sb e In

Claramente pode ser visto o aparecimento de um novo pico em torno de -1.7 eV devendo estar relacionado aos estados “sp” da banda de valência do evaporante. Como foi utilizado fótons com energia de energia 250 eV, devido ao livre caminho médio, a grande maioria dos elétrons vieram da primeira monocamada. Novamente temos o deslocamento do satélite de shake-up, agora da banda de valência.

Na tentativa de confirmar se o novo pico que aparece na banda de valência está relacionado com o aumento dos estados “sp”, foram realizados cálculos de densidade de

estados, figura (4.28), das superfícies de Ni(111) puro, In sobre Ni(111) (na estrutura 2x2 e R3xR3, separadamente) e Sb sobre Ni(111) (na estrutura R3xR3).



**Figura 4.28** : Densidade de estados da superfície de Ni(111) limpa e na presença dos filmes de Sb e In

Os resultados do cálculo da densidade de estados mostram o aparecimento de um pico em -1.5 eV nas ligas de superfícies e portanto relacionados com os estados “sp” dos átomos de Sb e In. Também mostra um efeito de localização dos estados 4d do Ni e um deslocamento na direção da energia da fermi, portanto para energia de ligação menor. Estas mudanças no nível 4d do Ni podem estar relacionadas com o deslocamento químico do Ni2p observado na figura (4.26), pois um aumento na localização espacial dos elétrons 4d poderiam causar um aumento na repulsão elétron-elétron dos elétrons no nível de caroço do Ni deslocando-os na direção de energia de ligação menor.

## 4.5 Referências

[4.1]- The study of the local atomic structure by means of X-ray photoelectron diffraction •C. Westphal . Surface Science Reports, 50 (1-3) (2003) 1-106

[4.2]- Effective Debye temperature and rotational LEED diagrams for the (001) and (111) nickel faces. A Grudniewski and S Morz. Journal of Physics C: Solid State Physics vol 18(17) 3387 (1985).

- [4.3]- Analysis of low-energy-electron-diffraction intensity spectra for (001), (110), and (111) nickel. J. E. Demuth, P. M. Marcus, and D. W. Jepsen . PRB 11 (4) 1460 (1975).
- [4.4] - <http://www.pwscf.org/>
- [4.5] - <http://www.pwscf.org/pseudo.htm>
- [4.6]-. Band structure of nickel: Spin-orbit coupling, the Fermi surface, and the optical conductivity - C. S. Wang and J. Callaway - PRB 9(11) 4897 (1974).
- [4.7]- Angle-Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy Charles S. Fadley - Progress in Surface Science vol 16(3) 275-388 (1984).
- [4.8]- <http://www.webelements.com>
- [4.9]- P. Nash Bulletin Alloy Phase Diagrams 7(2) April (1986)
- [4.10]- Electron donor-electron acceptor interactions in bimetallic surfaces: theory and XPS studies - Jose A. Rodriguez, Robert A. Campbell, and D. Wayne Goodman - Journal of Physics Chem A 95(15) 5716 (1991).
- [4.11]- Chemical-Shift Effects and Origin of the Pd 3d Core-Level Satellite in CuPd Alloys . N. Mårtensson, R. Nyholm, and B. Johansson PRL 45 (9) 754 (1980)
- [4.12]- Auger parameters and screening mechanisms in the 4d and 5d metals G. G. Kleiman, R. Landers, P. A. P. Nascente, and S. G. C. de Castro PRB 46 (8) 4405 (1992)
- [4.13]- Charge transfer in NixPt1-x alloys studied by x-ray photoelectron spectroscopy. E. Choi, S.-J. Oh, and M. Choi PRB 43(8) 6360 (1991)
- [4.14]- Coverage-dependent core level photoemission investigations of *Na/Cu*(111) and *Na/Ni*(111) - X. Shi, D. Tang and D. HeskettK. -D. TsueiH. Ishida and Y. Morikawa Surface Science 290 69 (1993)
- [4.15]- Corel Level Binding Energies - J.C. Fuggle and N. Martensson - Journal Electron Spectroscopy and Related Phenomena vol 21 275 (1980).
- [4.16] - All-electron local-density theory of alkali-metal bonding on transition-metal surfaces: Cs on W(001). E. Wimmer, A. J. Freeman, J. R. Hiskes, and A. M. Karo. - PRB 28(6) 3074(1983)

- [4.17]- Relaxation processes accompanying photoemission from solid cadmium. P. Weightman, P.T. Andrews and L.A. Hissott. *Journal of Physics F: Metal Physics* 5 L220 (1975).
- [4.18]- S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
- [4.19] - Chemical-Shift Effects and Origin of the Pd 3*d* Core-Level Satellite in CuPd Alloys. Nils Mårtensson, Ralf Nyholm, Börje Johansson. *Physical Review Letters* 45, 754 (1980)
- [4.20] - Charge transfer in Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub> alloys studied by x-ray photoelectron spectroscopy, Eunjip Choi and S.-J. Oh, M. Choi. *Physical Review B* 43, 6360 (1991)
- [4.21] -A medium energy ion scattering study of the structure of Sb overlayers on Cu(111). P. Bailey, T. C. Q. Noakes and D. P. Woodruff. *Surface Science* 426,(3) 358 (1999)
- [4.22]- Structure determination of Ag(111)(sqrt[3] x sqrt[3])R30°-Sb by low-energy electron diffraction. E. A. Soares, C. Bittencourt, V. B. Nascimento, V. E. de Carvalho, C. M. C. de Castilho, C. F. McConville, A. V. de Carvalho, and D. P. Woodruff . *PRB* 61,(20) 13983 (2000)

## Capítulo 5

### Discussões e conclusões

O conjunto formado pelas técnicas experimentais XPS, LEED e PED aliados as simulações de DFT se mostraram eficientes na caracterização das estruturas cristalográfica e eletrônica das superfícies estudadas.

A técnica PED combinada com uma fonte de radiação Síncrotron, que possibilita a escolha da energia dos fótons, permitiu otimizar o experimento de forma que num conjunto de medidas puderam ser obtidas informações sobre a estrutura cristalográfica da superfície e das camadas mais internas do material em torno de um átomo emissor. Para ordenamentos da ordem de 500 Å o padrão LEED nos forneceu informações que auxiliaram e complementaram as análises e interpretações dos resultados de PED.

A análise dos espectros de XPS foram essenciais nas diversas fases do experimentos. Na fase de preparação das superfícies o XPS nos forneceu informações sobre contaminações na superfície e sobre a quantidade de material crescido na superfície. Após o tratamento térmico a análise dos espectros forneceram informações sobre a estabilidade dos filmes na superfície em função da temperatura. Com uma análise dos deslocamentos químicos dos fotopicos, satélites de “shake-up” e elétrons Auger, foi possível inferir informações sobre o estado químico dos átomos constituintes das ligas, caracterizando-as do ponto de vista eletrônico.

As simulações de superfícies realizadas por DFT complementaram os resultados experimentais da estrutura cristalográfica e eletrônica das superfícies estudadas. Com o contínuo aumento da capacidade de processamento dos computadores, as simulações através de cálculos de DFT tendem a se tornar uma ferramenta importante no estudo de superfícies.

## 5.1 A superfície de Ni(111)

Embora a superfície do cristal de Ni(111) tenha sido bastante estudada no passado estando bem caracterizada na literatura, do ponto de vista eletrônico e cristalográfico, utilizamos o seu estudo por PED e DFT para determinar os parâmetros utilizados nos modelos teóricos e computacionais.

Nossos resultados da superfície de Ni(111) limpa obtidos por PED convergiram para uma contração da primeira e segunda camadas estando, dentro dos erros experimentais, de acordo com os resultados encontrados na literatura que descrevem uma contração da ordem de 1% da primeira monocamada. Os erros experimentais nas duas primeiras distâncias interplanares ficaram em torno de 3% e poderiam ter sido diminuídos se o experimento fosse realizado com fótons de menor energia, gerando assim fotoelétrons com um livre caminho médio menor e assim mais sensíveis à superfície. A escolha de fótons com energia de 700 eV era necessária pois este experimento foi usado como referência nos experimentos de Sb sobre Ni(111) e In sobre Ni(111). Outro fator importante que pode ter influenciado nos resultados foi a constante oxidação que ocorreu na superfície de Ni, mesmo trabalhando em pressões de  $10^{-10}$  mBar. Este problema já era esperado, a superfície de Ni é conhecida por ser muito reativa, e os efeitos de contaminação foram minimizados através dos ciclos de limpeza e reordenação realizados durante as medidas de PED, em média a cada 40 espectros.

Os cálculos de DFT da superfície de Ni(111) convergiram para a estrutura correta dada por uma contração de 1% somente na primeira camada. Os cálculos de densidade de estados (DOS) e estrutura de banda também foram gerados pela simulação. Estes resultados concordam com os resultados experimentais e teóricos encontrados na literatura validando assim os parâmetros utilizados no modelo computacional : pseudo-potencial, energia de corte na expansão em ondas planas da função de onda de valência e tamanho da super célula utilizada para representar a superfície.

## 5.2 A superfície formada por Sb sobre Ni(111)

As análises do padrão LEED e dos espectros de XPS revelaram que o filme de Sb sobre Ni(111) forma uma liga ordenada  $R3 \times R3$ , portanto com uma concentração de 33% de Sb. Foram estudados filmes com diversas coberturas e diversas temperaturas de tratamento térmico sendo observado que coberturas acima de 33% quando aquecidas em torno de 300 C levam a evaporação dos átomos de Sb estabilizando a estrutura em 33% de Sb. Temperaturas acima de 500 C causam o desaparecimento da super estrutura. Estes resultados mostram que o filme de Sb sobre Ni(111) forma uma única estrutura, independente da cobertura inicial, sendo estável até temperaturas da ordem de 500 C. Outro resultado interessante foi o fato de que a superfície não sofreu contaminação após a formação do filme. Estes resultados foram verificados por XPS no qual nenhum contaminante foi detectado após várias horas depois da formação da super estrutura.

Os resultados de PED para o filme de Sb sobre Ni(111) mostraram que os átomos de Sb ficam  $0.2 (\pm 0.05)$  Å acima do plano formado pelos átomos de Ni na primeira camada causando uma expansão de 5% da primeira distância interplanar e mantendo a forma de empacotamento em fcc, isto é seguindo o empacotamento do substrato. Estes resultados estão coerentes com os resultados experimentais obtidos no estudo de filmes finos de Sb sobre Cu(111) e Sb sobre Ag(111) no qual os átomos de Sb ficam décimos de angstroms acima do plano dos átomos da superfície, causando uma expansão da primeira camada. Nestes sistemas o Sb causa uma quebra no empacotamento da primeira camada, deixando-a numa estrutura hcp.

Os cálculos de DFT para a distância Sb-Ni na superfície concordam com os resultados obtidos por PED. A forma de empacotamento fcc é mais estável que a estrutura hcp, diminuindo a energia total do sistema em 1.2 eV/átomos. A diferença de 1.3 eV/átomos na energia total entre os sistemas formado por Sb somente na primeira camada e Sb somente na segunda camada indicam que os átomos de Sb preferem ficar na superfície.

Ao contrário dos resultados de PED, as primeiras distâncias interplanares obtidas por DFT contraíram da ordem de 3% não concordando com os resultados

obtidos por PED. Este resultado pode estar relacionado com um erro na escolha do número de camadas de vácuo da super célula, pois as últimas distâncias interplanares contraíram da mesma ordem de grandeza. Como o processo de relaxação altera a energia total em frações de elétron-volts, isto não invalida os resultados discutidos acima.

### 5.3 A superfície de In sobre Ni(111)

A superfície de In sobre Ni(111) é formada pelas estruturas ordenadas 2x2 e R3xR3 coexistindo na forma de domínios. Estas estruturas foram formadas após o crescimento em torno de 0.5 monocamadas de In e tratamentos térmicos da ordem de 400 C. Para coberturas acima de 0.5 monocamadas o excesso de In difunde até o ponto no qual a super estrutura se estabiliza. Para temperaturas em torno de 500 C os átomos de In difundem para o interior do cristal e a super estrutura é destruída.

As medidas de PED mostraram que o In forma uma liga substitucional fcc na primeira camada atômica, sendo que o átomo de In fica  $0.5 (\pm 0.2)$  Å acima do plano da superfície e a primeira distância interplanar não sofre grandes mudanças. Foi possível quantificar as regiões de domínios sendo que 60% das regiões ordenadas da superfície é formada por uma estrutura ordenada substitucional fcc R3xR3 e 40% da superfície ;e formada pela estrutura ordenada substitucional fcc 2x2.

A coexistência de fases ordenadas 2x2 e R3xR3 pode estar relacionada com o diagrama de fases da liga de volume de In-Ni, no qual para concentrações de 25% e 33% de In as fases formadas são estáveis até temperaturas da ordem de 700 C.

As simulações de DFT mostraram que a diferença na energia total entre os sistemas formados pelos átomos de In somente na primeira camada e somente na segunda camada é muito pequena podendo facilitar a difusão.

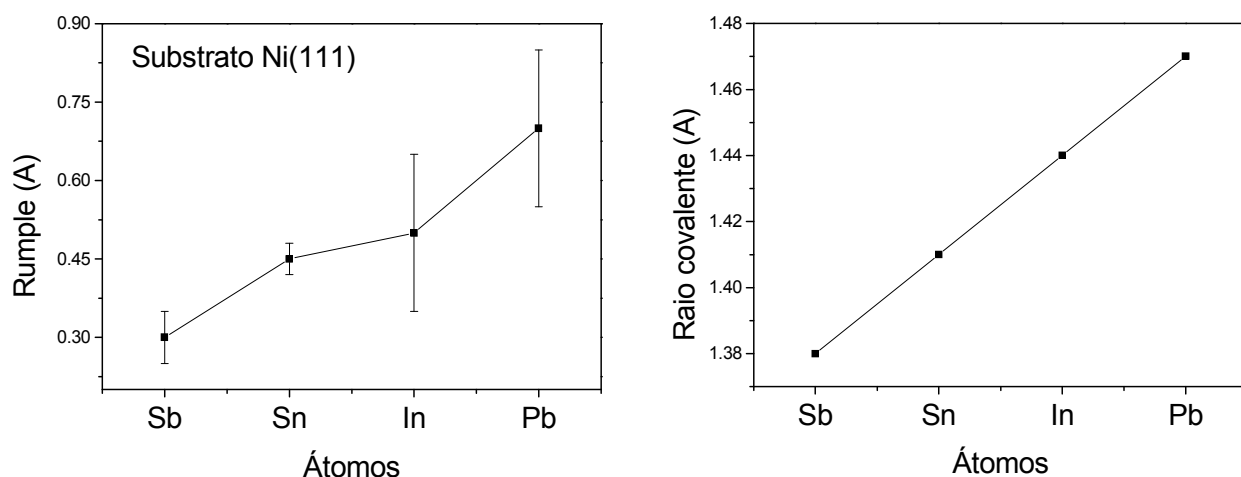
### 5-4 Discussões gerais

A estrutura eletrônica dos filmes foram estudadas por XPS e interpretadas com a ajuda das simulações de DFT. Para ambos os elementos (In e Sb) não foi observado



transferência de cargas entre os átomos, mas tivemos evidências de uma redistribuição de cargas intra-atômica nos átomos do substrato.

Nas duas superfícies estudadas foram observados que os átomos de Sb ou In substituem os átomos de Ni da primeira camada, mas ficando um pouco acima do plano da superfície dando um certo grau de rugosidade para estas superfícies. A distância entre as ligações dos átomos de Sb/In com os átomos de Ni na superfície pode estar ligada com a diferença de raio atômico entre o átomo de Ni e os átomos de Sb/In. A figura (5.1), a esquerda, mostra o valor experimental encontrado da distância entre os átomos para os filmes de Sb sobre Ni(111), In sobre Ni(111), Sn sobre Ni(111) [5.1] e Pb sobre Ni(111) [5.2]. Todas essas superfícies são formadas por uma liga substitucional fcc. No lado direito da figura (5.1) temos o gráfico do raio covalente [5.3] dos átomos de Sb, In, Sn e Pb no qual pode-se observar um comportamento semelhante ao obtido no gráfico das distâncias entre as ligações, indicando que a rugosidade da superfície formada por átomos “sp” sobre metais de transição pode ser uma função do raio covalente destes átomos.



**Figura 5.1** – A esquerda temos as medidas experimentais da rugosidade em diversas ligas de superfícies formadas sobre o substrato de Ni(111), a direita o raio covalente destes átomos

Como conclusões finais gostaria de fazer uma comparação entre a liga de superfície formada por Sn sobre Ni(111), que possui propriedades catalíticas [5.1], e as

ligas de superfície estudadas neste trabalho. As ligas de Sn sobre Ni(111) formam uma liga substitucional fcc ordenada na estrutura  $R3 \times R3$  e como Sb sobre Ni(111) e In sobre Ni(111) também formam ligas substitucionais fcc com ordenamento predominante  $R3 \times R3$ , pode-se concluir que as propriedades catalíticas não devem estar relacionadas com a estrutura cristalográfica da superfície. Outra conclusão importante é o fato de não existirem transferências de cargas entre os átomos de Sb/In e o substrato de Ni, e como o átomos de Sn diferenciam por apenas um elétron dos átomos de Sb e In deveríamos esperar que não houvesse transferências de cargas entre os átomos de Sn e o substrato de Ni, portanto as propriedades catalíticas do filme de Sn sobre Ni(111) não dependem da redistribuição de cargas na superfície devido a formação da liga. Por outro lado as mudanças na banda de valência da superfície de Ni, devido a presença dos átomo de Sb/In, alterou drasticamente a reatividade da superfície em relação à superfície do cristal de Ni puro. Estas mudanças na banda de valência quando comparadas entre as superfícies formadas por Sb sobre Ni(111) e In sobre Ni(111) foram pequenas, mas como a banda de valência é que interage com a atmosfera numa reação catalítica estas pequenas alterações devem fazer a diferença.

## 5.5 – Referências

- [5.1] – LEED structure determination of the Ni(1 1 1)( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) $R30^\circ$ -Sn surface . E. A. Soares, C. Bittencourt, E. L. Lopes, V. E. de Carvalho and D. P. Woodruff Surface Science 550 (1-3) (2004) 127-132
- [5.2] – Tensor LEED analysis of the Ni(111) ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) $R30^\circ$ -Pb surface. P. D. Quinn, C. Bittencourt and D.P. Woodruff. Physical Review B 65, 233404 (2002)
- [5.3] – <http://www.webelements.com>