

Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Filmes Ultra Finos de In, Sn e Sb, Crescidos Sobre Pd(111), Estudados por PED e XPS

Alexandre Pancotti

Orientador: Prof. Dr. Richard Landers

Tese apresentada no Instituto de Física “Gleb
Wataghin” da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do título de Mestre
em Física

*Este exemplar corresponde
à redação final da tese
de mestrado defendida pelo
aluno Alexandre Pancotti e
aprovada pela comissão julgadora
Richard Landers 01/11/2007*



**Campinas , SP, Brasil
Agosto/2005**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Pancotti, Alexandre.
P192p *Propriedades estruturais e eletrônicas de filmes ultra finos de In, Sn e Sb, crescidos sobre Pd (111), estudados por PED e XPS / Alexandre Pancotti. -- Campinas, SP : [s.n.], 2005.*

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

1. Elétrons – Difração. 2. Espectroscopia de elétrons.
3. Ligas (Metalurgia). 4. Superfícies (Física). 5. Difração eletrônica em baixa energia. I. Landers, Richard.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III Título.

- **Título em inglês:** Structural and electronic properties of ultrathin films of In, Sn and Sb grow on Pd (111), studied by PED and XPS
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Electrons – Diffraction
 2. Electrons – Spectroscopy
 3. Alloys
 4. Surfaces (Physics)
 5. Low energy electron diffraction
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**

Prof. Richard Landers
Prof. George G. Kleiman
Prof. Abner de Siervo
- **Data da defesa:** 25.08.2005
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE
ALEXANDRE PANCOTTI – RA 980577 APRESENTADA E APROVADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS, EM 25 / 08 / 2005.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. Abner de Siervo – LNLS

Prof. Dr. George Gershon Kleiman – DFA/IFGW/UNICAMP

Dedico este trabalho
à minha querida mãe Nilza Pancotti

Felicidade não tem peso,
nem tem medida,
não pode ser comprada,
não se empresta, não se toma emprestada,
não resiste a cálculos, porque não material,
nos padrões materiais do nosso mundo.
Só pode ser legítima.
Felicidade falsa não é felicidade, é ilusão.
Mas, se eu soubesse fazer contas na medida do bem,
diria que a felicidade pode ter tamanho,
pode ser grande, pequena,
cabendo nas conchas da mão,
ou ser do tamanho do mundo.
Felicidade é sabedoria, esperança,
vontade de ir, vontade de ficar,
presente, passado, futuro.
Felicidade é confiança:
fé e crença,
trabalho e ação.
Não se pode ter pressa de ser feliz,
porque a felicidade vem devagarinho,
como quem não quer nada.
Ser feliz não depende de dinheiro,
não depende de saúde,
nem de poder.
Felicidade não é fruto da ostentação,
nem do luxo.
Felicidade é desprendimento,
não é ambição.
Só é feliz quem sabe suportar, perder,
sofrer e perdoar.
Só é feliz quem sabe, sobretudo, amar.

Wanderlino Arruda

Agradecimentos

Bom, fazer esses agradecimentos é uma das coisas mais gostosas de se fazer, pois chegar até onde eu cheguei é o sonho de muitas pessoas nesse país. Eu digo isso porque quando cheguei nesse grupo, nem imaginava onde eu ia chegar, hoje escrever esses agradecimentos, é uma tarefa muito prazerosa e gratificante para mim.

Sei o quanto foi difícil chegar até aqui, as dificuldades que enfrentei, mas agora vejamos os momentos de alegria.

Agradeço profundamente a minha família, em particular à minha mãe (Nilza Pancotti), pela atenção dada a minha formação e principalmente a paciência que tiveram comigo nesses longos anos que tiveram comigo nessa minha formação acadêmica.

Agradeço ao Prof. Richard Landers pela sua valiosa orientação e paciência que teve comigo nesse meu trabalho, agradeço principalmente a pessoa que é, ou seja, uma pessoa acessível e dedicada às pessoas que forma como futuro pesquisadores desse nosso país.

Agradeço ao Prof. George G. Kleiman, pela amizade, pelas discussões que tivemos e pelas aulas de Estado Sólido, aulas em que me dediquei em estudar grande parte da teoria desenvolvida aqui nesta dissertação. Agradeço ao Abner de Siervo e ao Marcelo Falssarella Carazzolle pela ajuda enorme que me deram ao aprendizado do Software MSCD, pelo apoio e incentivo aos cálculos aqui apresentados.

Agradeço aos companheiros do Grupo de Física de Superfície da Unicamp, os quais me ajudaram em parte deste trabalho: Terezinha Aparecida Fazan, Rita de Cássia Vinhas, Idalício Barroso, Gustavo L.M.P. Rodrigues, William de Oliveira Moreira.

Também agradeço à equipe do LNLS, que me auxiliaram nas medidas experimentais, em particular ao Paulo de Tarso Fonseca. Agradeço também a todos desse departamento (DFA), em especial à secretária Lúcia, pela ajuda nas obrigações burocráticas. Também agradeço à todos da secretaria de Pós graduação, na ajuda que me deram em resolver todas as obrigações que há em uma dissertação como essa que apresento. Agradeço ao CNPQ pelo suporte financeiro.

Resumo

Nesse trabalho nos propomos a estudar a estrutura eletrônica e geométrica de ligas de superfície à partir de filmes ultra finos, da ordem de monocamada atômica, crescidos por MBE sobre substratos monocristalinos. Os filmes finos foram crescidos in situ e analisados por XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), PED (Photoelectron Diffraction), LEED (Low Energy Electron Diffraction) e UPS (Ultra Violet Photoelectron Spectroscopy). As ligas de superfície estudadas foram InPd, SnPd e SbPd sempre sobre um substrato de Pd(111). Os resultados das medidas PED dos sistemas InPd e SnPd foram interpretadas usando programas tipo MSCD[1]. Foi mostrado que Sn e In em baixa cobertura formam uma estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ e o In mostrou uma estrutura (1x1) para filmes com mais de 2 monocamadas, provavelmente na forma de ilhas sobre a superfície do Pd. Estudos anteriores mostraram que Sb sobre Pd(111) também apresenta a fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ para baixas coberturas[2]. Os modelos que melhor se adequaram aos dados sugerem fortemente que os metais sp (In, Sn, e Sb) não difundem além da segunda monocamada. Durante estes estudos foi observado que a intensidade do satélite de shake-up do Pd tendia a zero para os átomos em contato direto com os metais sp.

[1] Y. Chen and M. A. Van Hove, <http://electron.lbl.gov/mscdpack>

[2] A. de Siervo, Ph.D. thesis, IFGW-UNICAMP (2002)

Abstract

The purpose of this report is to present a study of the electronic and geometric structure of surface alloys grown by MBE (Molecular Beam Epitaxy) on single crystal substrates in the sub monolayer regime. The films were grown “in-situ” in the analysis chamber and analyzed by XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), PED (Photoelectron Diffraction), LEED (Low Energy Electron Diffraction) and UPS (Ultra Violet Photoelectron Spectroscopy). The alloys studied were InPd, SnPd e SbPd, all grown on the (111) face of a Pd crystal. The PED measurements for InPd and SnPd were analyzed using the MSCD code[3]. It was possible to show that for low coverages both metals formed a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ reconstruction and the first inter-planar distances were determined. For films with over two monolayers the In grew with a (1x1) structure probably in the form of islands separated by clean Pd. Previous studies showed that Sb[4] at low coverage also forms a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ structure. Our simulations suggest that In, Sn and Sb for the coverages studied do not diffuse beyond the second atomic layer. We also observed that the intensity of the Pd shake up satellite tends to zero for the Pd atoms in contact with these sp metals.

[3] Y. Chen and M. A. Van Hove, <http://electron.lbl.gov/mscdpack>

[4] A. de Siervo, Ph.D. thesis, IFGW-UNICAMP (2002)

Lista das Figuras

Figura 2.1	Ilustração dos processos básicos envolvidos em difração de fotoelétrons	8
Figura 2.2	Representação do feixe de ondas que vai direto ao detector de elétrons e da onda que sofreu um único espalhamento por um átomo espalhador centrado em \vec{R}_p .	11
Figura 2.3	Geometria utilizada em um experimento de difração de fotoelétron	12
Figura 2.4	Curva de livre caminho médio λ em função da energia cinética dos elétrons em diferentes materiais	13
Figura 2.5	Intensidade do sinal de fotoelétrons calculada para cadeias de átomos de Cu como função do ângulo polar para elétrons que sofrem um único espalhamento e elétrons que sofrem espalhamentos múltiplos	14
Figura 2.6	Amplitude do fator de espalhamento de uma onda plana provenientes do átomo de Si em função do ângulo de espalhamento	15
Figura 2.7	Amplitude do fator de espalhamento atômico $ f(\theta) $ para o átomo de O e Ni. Na figura, a direção “forward” é definida como sendo $\theta = 0^\circ$	19
Figura 4.1	As figuras 4.1(a), 4.1(b) e 4.1(c) ilustram o nível de conversão da hidrogenação catalítica da ciclohexanona pela Pt(111) e Sn sobre Pt(111) nas fases (2×2) e $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$	33
Figura 4.2	XPS do cristal de Pd(111) limpo, antes e após o aquecimento	38
Figura 4.3	Espectros de XPS do Pd 3d e Sn 3d antes da evaporação, antes do aquecimento, e depois do aquecimento a 400°C	39
Figura 4.4	Razão das áreas dos picos de fotoemissão do Pd $3d_{5/2}$ e Sn $3d_{5/2}$ como função do tempo de evaporação. A taxa de deposição foi determinada em aproximadamente 0,03 ML/min.	41
Figura 4.5	Padrão LEED para um filme fino de 2 ML de Sn sobre Pd(111), com feixe de elétrons incidindo normalmente. (a) LEED do filme Sn sobre Pd(111), $E = 90$ eV, tempo = 15 s, sem aquecimento e (b) LEED do filme Sn sobre Pd(111), $E = 146$ eV, tempo = 20 s, após aquecimento da amostra por 400°C por 35 minutos	42
Figura 4.6	Espectro de XPS do fotopico 3d do Pd, observado para o sistema: Pd(111) limpo e Sn sobre Pd(111), medido em um ângulo igual a 75° em relação à normal da amostra	43
Figura 4.7	Espectro de XPS do Sn 3d para Sn puro e Sn sobre Pd(111), medidos em ângulos iguais a 30° e 75° em relação à superfície	43

	do cristal de Pd(111).	
Figura 4.8	Padrão de difração de fotoelétrons de Pd(111) limpo, usando os picos de Pd 3d ($E_k=315$ eV) como emissor . A) experimental; B) Simulação teórica	45
Figura 4.9	Padrões de difração experimental para o sistema Sn sobre Pd(111), onde é apresentado Sn 3d e Pd 3d emitindo, em diferentes energias cinéticas	46
Figura 4.10	Comparação teoria – experimento para padrões de PED do sistema Sn sobre Pd(111) na fase . O fator R_a e a comparação visual mostra uma boa concordância entre o modelo substitucional fcc na primeira camada. (A) Dados experimentais; Modelo substitucional de Sn na fase com a liga Pd ₂ Sn na : (B) primeira e segunda camada, (c) primeira camada, (D) primeira, segunda camada e terceira camada atômica.	47
Figura 4.11	Comparação teoria – experimento para padrões de PED do sistema Sn sobre Pd(111) na fase . O fator R_a e a comparação visual mostra uma boa concordância entre o modelo substitucional fcc na primeira camada. (A) Dados experimentais; Modelo substitucional de Sn na fase com a liga Pd ₂ Sn na : (B) primeira e segunda camada, (c) primeira camada, (D) primeira, segunda camada e terceira camada atômica	48
Figura 4.12	Relaxação entre planos atômicos. Eixo x : Relaxação entre a primeira e a segunda camada atômica (d12). Eixo y : Relaxação entre a segunda e a terceira camada atômica (d23)	49
Figura 4.13	Valores de corrugações para os átomos de Sn sobre a superfície de metais em função do parâmetro de rede desses metais	50
Figura 4.14	Padrões de difração de Fotoelétrons de Pd 3d ($E_K = 1151,1$ eV) e Sn 3d ($E_k= 1000,6$ eV) excitados por AlK _{α} . Para Pd 3d são apresentados: (a) dados experimentais, (b) teoria com Sn somente na 1 ^a camada, (c) teoria com Sn na 1 ^a e 2 ^a camada . Para Sb 3d são apresentados : (d) dados experimentais, (e) teoria com Sn somente na 1 ^a camada, (f) teoria com Sn na 1 ^a e 2 ^a camada	51
Figura 5.1	Padrão LEED, para elétrons incidindo normal à amostra. (a) Pd(111). (b,c,d) Pd(111) - (1x1) - In, com aquecimento (500k)	57
Figura 5.2	Varição da razão das intensidades de XPS do In3d/Pd3d com a temperatura para diferentes tipos de amostras de In sobre Pd(111) em diferentes tipos de fases	58
Figura 5.3	Espectros de XPS do In3d, para amostra pura de In e In/Pd(111), excitados com radiação Al k _{α} . (a) Espectros de XPS para o In 3d ($\theta = 30^\circ$), para uma amostra pura de In e In	60

	sobre Pd(111) na fase p(2x2) – In. (b) Espectros de XPS para o In 3d ($\theta = 75^\circ$), para uma amostra pura de In e In sobre Pd(111) na fase p(2x2) – In. (c) Espectro de XPS para o In 3d ($\theta = 30^\circ$), após um aquecimento a 498k, para uma amostra pura de In e In sobre Pd(111) na fase p(1x1) – In	
Figura 5.4	Espectros de XPS do Pd3d, para amostra limpa de Pd(111) e In sobre o cristal de Pd(111), excitados com radiação Al k_α . (a) Espectros de XPS para o Pd 3d ($\theta = 30^\circ$), para uma amostra limpa de Pd(111) e In sobre Pd(111) na fase p(2x2) – In. (b) Espectros de XPS para o Pd 3d ($\theta = 75^\circ$), para uma amostra limpa de Pd(111) e In sobre Pd(111) na fase p(2x2) – In. (c) Espectro de XPS para o Pd 3d ($\theta = 30^\circ$), após um aquecimento a 498k, para uma amostra limpa de Pd(111) e In sobre Pd(111) na fase p(1x1) – In	61
Figura 5.5	Padrão de difração experimental do Pd3d e In3d excitados por Al k_α , E=1486,6 eV	63
Figura 5.6	Curvas azimutais para os picos de Pd3d e In3d para uma estrutura tipo (1 x 1) medida à varios ângulos polares. O ângulo polar é medido com relação à normal da superfície da amostra de Pd(111). A anisotropia da curva de PED foi definida como $\Delta I / I_{\max}$, onde $\Delta I = (I_{\max} - I_{\min})$ e I_{\max} e I_{\min} são as intensidades máximas e mínimas nas curvas de PED	64
Figura 5.7	Padrões de difração de fotoelétron do In3d e do Pd3d, excitados com radiação Al k_α .(a,d) Simulação teórica de 1 ML de In sobre a superfície do Pd(111) seguindo a estrutura do cristal, para o In3d e Pd3d emitindo. (b,e) Simulação teórica de 2 ML de In sobre a superfície do Pd(111) seguindo a estrutura do cristal, para o In3d e Pd3d emitindo. (c,f) Simulação teórica de 3 ML de In sobre a superfície do Pd(111) seguindo a estrutura do cristal, para o In3d e Pd3d emitindo	65
Figura 5.8	Relaxação entre a primeira e a segunda camada atômica e entre a segunda e a terceira camada atômica para o sistema In sobre Pd(111)	68
Figura 5.9	Ralaxação lateral para camadas de In sobre Pd(111). L1(Å) e L2(Å) são os parâmetros de rede lateral das ilhas de In sobre o cristal de Pd(111)	69
Figura 5.10	Padrão de difração para o In 3d. Esquerda: Padrão experimental para o In 3d, Direita: Simulação teórica para modelo com duas camadas de In sobre Pd(111). Modelo relaxado: d12 = 2,5186 Å e relaxado lateralmente (2,2281 Å)	69
Figura 5.11	Padrão LEED com incidência normal à superfície, para (b) Pd(111) e (b) $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$ -In	71
Figura 5.12	Difração de Fotoelétrons para emissor In 3d, excitados com radiação Síncrotron, E = 810 eV. In3d emitindo: (a) Dados	72

	experimentais para o In 3d, (b) Teoria para a liga In ₂ Pd na primeira camada atômica(c): Teoria para a liga In ₂ Pd na primeira e segunda camada atômica e (d) Teoria para a liga In ₂ Pd na primeira, segunda e terceira camada atômica.	
Figura 5.13	Figura 5.13: Difração de Fotoelétrons para emissor Pd 3d, excitados com radiação Síncrotron, E = 810 eV. Pd3d emitindo: (a) Dados experimentais para o Pd3d, (b) Teoria para a liga In ₂ Pd na primeira camada atômica(c): Teoria para a liga In ₂ Pd na primeira e segunda camada atômica e (d) Teoria para a liga In ₂ Pd na primeira, segunda e terceira camada atômica.	73
Figura 5.14	Comparação entre simulação realizada pelo MSCD e os dados experimentais de PED para diferentes angulos polares de emissão. Esquerda: In 3d emitindo. Direita: Pd 3d emitindo. Os parâmetros utilizados na simulação foram valores de bulk do Pd(111)	74
Figura 5.15	Comparação entre teoria (MSCD) e experimento para o sistema In/Pd(111), relaxado, na fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Usou-se como emissor o Pd3d	75
Figura 5.16	Cluster substitucional fcc com In na primeira e segunda camada, na fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - In$. Azul = átomos de Pd, cinza = átomos de In e vermelho átomos de Pd bulk	76
Figura 6.1	Diagrama esquemático da interpretação do espectro de XPS do Ni 2p _{3/2}	81
Figura 6.2	Processo de blindagem pelos elétrons móveis da banda de valência. (a) Átomo no estado inicial, (b,c) Estado final com blindagem d e sp	82
Figura 6.3	Espectros de XPS do fotopico 3d do Pd limpo e In, Sb e Sn sobre Pd(111) obtidos com luz Síncrotron na energia de 450 eV	84
Figura 6.4	Espectros de XPS do fotopico 3d do Pd limpo e In, Sb e Sn sobre Pd(111) obtidos Al k _α na energia de 1486,6 eV	84
Figura 6.5	Dados de XPS (Pd 3d) para Sb sobre Pd(111) na fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$. (a) Observa-se um deslocamento de aproximadamente 0,3 eV para o Pd 3d e para o pico satélite de “shake-up” um deslocamento de 0,9 eV	85
Figura 6.7	Esquerda: Espectros auger’s MVV do (a) Pd limpo,(b) Sb sobre Pd, (c) Pd sobre Mg e (d) MVV da Ag limpa. Direita: (a) Combinação linear do auger MVV Pd limpo com auger (Pd sobre Mg), (b) Auger MVV Sb sobre Pd(111), (c) Auger MVV Pd(111) limpo, (d) Auger MVV Pd sobre Mg	87

Figura 6.8	Dados experimentais dos picos de fotoemissão de Pd 3d provenientes de Pd(111) (curva preta) e $Pd(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0 - Sb$ (curva azul). A figura (a) foi obtida utilizando radiação convencional $AlK\alpha$ ($h\nu=1486.6$ eV) e a figura (b) utilizando radiação síncrotron $h\nu=450$ eV	88
Figura 6.9	UPS excitado por He I da banda de valência (emissão normal) de Pd(111) e $Pd(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0 - Sb$	89
Figura 6.10	Cálculo de densidade de estados do átomo de Pd em ligas de Sn_2Pd , In_2Pd e Sb_2Pd . (a) Cálculo da densidade de estados Total, (b) Cálculo da densidades de estados s, (c) Cálculo da densidade de estados p e (d) Cálculo da densidade de estados d	90
Figura 6.11	Dados experimentais e ajuste para os picos de fotoemissão de Pd 3d excitados por radiação síncrotron $h\nu=450$ eV com emissão rasante à superfície. A figura a esquerda corresponde à superfície de Pd(111) limpa e a figura à direita a superfície de $Pd(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0 - Sb$.	93

Lista de Anacronismos

AES	Auger Electron Spectroscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
AOC	Average Over Configurations
ATA	Average t-matrix Approximation
BCC	Body Centred Cubic
CPA	Coherent Potential Approximation
DFT	Density-Functional Theory
FCC	Face Centred Cubic
FV	Frank Van der Merwe
HCP	Hexagonal Closed Packed
HREELS	High Resolution Energy Electron Loss Spectroscopy
ISS	Ion Scattering Spectroscopy
LEED	Low Energy Electron Diffraction

ML	Monocamada
MSCD	Multiple Scattering Calculation Diffraction
PED	Photoelectron Diffraction
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction
SK	Stranski-Krastanov
STM	Scanning Tunnelling Microscopy
XPD	X-ray Photoelectron Diffraction
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
UHV	Ultra High Vacuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
VW	Volmer Weber

Sumário

Resumo		vii
Abstract		viii
Lista das Figuras		ix
Lista de Anacronismos		xiii
Sumário		xv
Capítulo 1	Introdução	1
1.1	Referências	6
Capítulo 2	Determinação Estrutural de Superfícies :	
	Revisão geral dos conceitos envolvidos em PED	7
2.1	Introdução aos fenômenos envolvidos em PED	7
2.2	Teoria de PED	16
2.3	Referências	23
Capítulo 3	Metodologia Experimental	25
3.1	Instrumentação	25
3.2	Preparação das Amostras	27
3.3	Medidas de dados para PED	28
3.4	Referências	31
Capítulo 4	Sn sobre Pd(111)	32
4.1	Introdução	32
4.2	Até onde o sistema Sn / Pd(111) foi estudado na literatura ?	35
4.3	Deposição de Sn sobre Pd(111): Medidas realizadas por XPS e LEED	37
4.4	Reconstrução da superestrutura para o sistema	

	Sn sobre Pd(111) : $Pd(111)(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ - Sn$	41
4.5	Determinação estrutural da superfície de Pd(111)	
	Limpa	44
4.6	Determinação estrutural da liga de superfície:	
	Pd-Sn crescida sobre uma superfície de Pd(111)	
	limpa	45
4.7	Conclusões	52
4.8	Referências	53
Capítulo 5	In sobre Pd (111)	55
5.1	Introdução a fase (1 x 1)-In	55
5.2	Medidas de Fotoemissão	58
5.3	Medidas de PED	62
5.4	Resultados da fase (1 x 1)-In	63
5.5	Resultados da fase $Pd(111)(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ - In$	70
5.6	Conclusões	76
5.7	Referências	78
Capítulo 6	Satélite de “Shake-up” do Pd em	
	Ligas de Superfície	80
6.1	Introdução ao Estudo de Estrutura Eletrônica	80
6.2	Estudo da Estrutura Eletrônica de Sb, In e Sn sobre Pd(111)	83
6.3	Medida da largura de linha em XPS	91
6.4	Conclusões	95
6.5	Referências	96

Introdução

As indústrias precisam cada vez mais de melhorias nos processos de produção e criação de novos materiais e as suas aplicações tornaram-se algo de extrema importância na sociedade atual. Uma classe de materiais onde isto é especialmente evidente são os catalisadores, presentes na maioria dos processos químicos industriais. Normalmente, as propriedades físico-químicas de um material dependem das espécies químicas presentes, dos tipos de ligação feita entre os átomos e das posições destes átomos na superfície, onde ocorrem todas as interações químicas com o meio externo e este tipo de informação é crucial para a formulação de idéias dos processos envolvidos. No caso específico de processos catalíticos sabe-se que dentre os fatores que levam a um bom catalisador[5,6] estão a estrutura eletrônica e a cristalográfica da superfície. Exatamente como estes fatores entram não está ainda entendido, devido a complexidade do problema e da dificuldade de realmente caracterizar a região superficial. Ao longo do último século os químicos desenvolveram empiricamente um número enorme de catalisadores baseados em ligas metálicas para as mais diversas reações químicas. Mostraram que frequentemente à adição de um metal com pouca atividade catalítica a um bom catalisador pode melhorar sua atividade catalítica ou seletividade. Por exemplo, este é o caso do sistema Sn sobre Pd(111) e nos muitos sistemas baseados em Sn/Pt usados na ciclização de acetileno[8,9]. É curioso observar que tanto o In[10,11] quanto o Sb, vizinhos do Sn na tabela periódica aparentemente não tem propriedades catalíticas relevantes quando adicionados a Pd ou Pt.

Neste trabalho, que é parte de um esforço bem maior para entender o efeito de pequenas quantidades de metais sp (In, Sn e Sb) sobre os metais cataliticamente ativos Ni, Pd e Pt, apresentaremos o estudo de In e Sn sobre Pd(111), do ponto de vista da cristalografia e propriedades eletrônicas da superfície.

Nas últimas três décadas um grande número de técnicas de espectroscopias (XPS, PED, XAES, UPS, etc) foram desenvolvidas para a compreensão de várias propriedades da superfície, incluindo estrutura cristalográfica, composição, estados de oxidação e estados químicos, propriedades eletrônicas e mecânicas. Pelo fato de uma técnica não propiciar toda a informação necessária sobre a superfície, a tendência é usar uma combinação de técnicas experimentais. Usamos a combinação de Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) e Difração de Fotoelétrons (PED), com luz linearmente polarizada da linha SGM, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e fótons (Al K_{α}) de uma fonte convencional de raios-X, para o estudo cristalográfico da superfície. Com base nos padrões de difração LEED e de PED para os fotoelétrons Pd 3d, In 3d e Sn 3d proporemos diferentes modelos teóricos para explicar a fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$ – In/Pd, (1×1) – In/Pd, e $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$ – Sn/Pd.

A preparação da amostra é normalmente uma parte importante em estudos de superfície, e para as experiências de PED há a necessidade de se realizar um estudo preliminar do crescimento e formação da estrutura na superfície, ou seja, de algumas variáveis, como por exemplo: a taxa de evaporação e a quantidade de material evaporado na superfície, a temperatura de aquecimento, etc. A determinação da taxa de deposição pode levar de 2 a 5 horas, quando é conhecido o processo de crescimento, e quando não se sabe nada sobre o crescimento do filme, pode-se levar alguns dias para encontrar a melhor forma de se crescer a estrutura.

Após termos a estrutura de superfície desejada, coleta-se os padrões de difração de fotoelétrons. Esta etapa requer normalmente de 6 a 15 horas ininterruptas de medida para obter um único padrão de difração, que é composto em média por 400 a 600 espectros de XPS.

Todas as técnicas de espectroscopias que usaremos, tem o elétron como fonte portadora de informação, isso é devido ao fato do elétron ter um livre caminho médio

pequeno[15] assim as informações que obtemos são essencialmente provenientes da região da superfície.

Para se estudar as propriedades eletrônicas e cristalográficas da superfície há a necessidade de termos superfícies atômicamente limpas, por isso devemos trabalhar em condições de ultra-alto-vácuo[1,2,7] isto é em pressões da ordem de 10^{-10} mbar. Nós sabemos que a concentração de átomos sobre a superfície de um sólido é da ordem de 10^{15} cm^{-2} , como em 10^{-6} mbar o número de choques, por segundo, com a superfície é desta mesma ordem[3,4], em 10^{-10} mbar levarão 10^4 segundos para ter um número de choques equivalente a uma monocamada atômica, como muitos dos choques não levam a permanência do átomo/molécula na superfície nesta pressão uma superfície poderá permanecer limpa por muito tempo.

As técnicas disponíveis hoje para o estudo de superfície, possibilitam detectar contaminação da ordem de 1% de uma monocamada. Então nossa definição operacional de limpo será que a concentração de contaminantes seja menor do que 1%. Assim em condições de ultra-alto-vácuo ($1,0 \times 10^{-10}$ mBar) a superfície é mantida limpa por muitas horas.

Neste trabalho, nos concentraremos em estudar as mudanças que ocorrem na banda de valência refletidas pelas mudanças medidas nas energias de ligação dos níveis de caroço e a caracterização do ponto vista geométrico das ligas de superfície entre um metal de transição (Pd) e metais “sp” (In, Sn e Sb).

O Pd é um metal de transição cujo cristal tem uma estrutura cúbica de face centrada e parâmetro de rede igual a $3,8907 \text{ \AA}$. Já os cristais de In e Sn ambos são tetragonais, mas ambos apresentam distintos parâmetros de rede paralelo à superfície e distintas distâncias interplanares. O In tem parâmetros de rede paralelo à superfície menor que do Pd ($a = b = 3,2523 \text{ \AA}$) e a distância entre planos atômicos, maior que o Pd ($c = 4,9461 \text{ \AA}$). Para o Sn ocupa a posição do grupo IV, onde neste caso, há uma inversão, isto é, os parâmetros de rede paralelo à superfície são maiores em relação ao Pd ($a = b = 5,8318 \text{ \AA}$) e a distância entre planos atômicos, menor que o Pd ($c = 3,1819 \text{ \AA}$). Observa-se nestes metais (In e Sn)

uma característica eletrônica tipicamente “sp” e também nota-se a grande diferença nos parâmetros de rede quando comparados ao do substrato de Pd(111) sobre o qual serão crescidas as ligas. Também devemos mencionar que os metais de transição tem a característica de possuírem estados “d” desocupados, enquanto que um metal nobre, possui geralmente, a banda d completamente preenchida. Entender as mudanças na estrutura eletrônica e entender como é o ordenamento desses átomos sobre a superfície do Pd(111) será o foco principal desse trabalho.

A forma de linha resultante do processo de fotoemissão em um sistema de muitos elétrons, como é o caso de um sólido, depende não apenas da estrutura eletrônica no estado fundamental, mas também como o sistema responde dinamicamente à criação de um buraco. Um efeito de estado final bastante estudado é a formação intrínseca de satélites de “shake-up” no espectro de fotoemissão de metais de transição, tais como Ni e Pd[16]. Desde que o Pd e Ni possuem uma alta densidade de estados “d” desocupados logo acima do nível de Fermi, o satélite é explicado em termos da possibilidade de diferentes configurações no estado final, devido a diferentes tipos de blindagem, pelos elétrons s ou d. Mårtensson, et al[13]. Em estudos de estrutura eletrônica de ligas volumétricas de $\text{Cu}_x\text{Pd}_{1-x}$, observaram efeitos de blindagem nas estruturas de banda, através dos espectros de transições Auger, e também deslocamentos das linhas de energia dos picos de níveis de caroço seguido de deslocamentos de energia das respectivas linhas satélites[13]. Nas ligas de superfície, os fatores que podem mudar a forma de linha em um processo de fotoemissão, ou seja, a estrutura eletrônica da superfície pode ser mudada por: transferência de carga entre os átomos, reconstrução da superfície tem uma redistribuição de cargas em torno do próprio átomo. Essas mudanças na superfície, serão de extrema importância para explicarmos as mudanças que ocorreram nos níveis eletrônicos mais internos do átomo de Pd, ou seja, relacionaremos a supressão do satélite do Pd 3d com o preenchimento do nível 4d do Pd, quando se cria ligas de superfície do tipo InPd, SnPd e SbPd na fase $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$.

Este trabalho está dividido em 6 capítulos. No capítulo 2 será discutido a teoria básica do processo de difração de fotoelétrons, onde se abordará a fenomenologia e os vários termos que contribuem para o termo de interferência e termos de menor contribuição para a atenuação do sinal de difração, como por exemplo livre caminho médio e efeitos de vibração dos átomos. Em seguida no capítulo 3 será abordado como foram feitas as experiências de XPS, UPS e PED, desde a preparação das amostras até a parte experimental, com as medidas de PED e tratamento dos dados. No capítulo 4 será discutido medidas de PED, em altas energias e baixas energias, do sistema Sn sobre Pd(111) observado na fase $Pd(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sn$. No capítulo 5 abordaremos o sistema In sobre Pd(111) observado por PED em alta e baixa energia de excitação, nas fases $(1 \times 1)-In$ e $Pd(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - In$. Finalmente no capítulo 6 será feita uma discussão geral sobre satélites de shake-up no Pd em ligas de superfície.

1.1 - Referências

- [1] D. Frankl. Atomic Beam Scattering from Single Crystal Surfaces. *Prog. Surf. Sci.* 13, 285 (1983);
- [2] D.P. Woodruff. Surface Periodicity, Crystallography and Structure. In: D. A. King and D.P. Woodruff editors, *Clean Solid Surfaces. The Chemical Physics of Solid surfaces and Heterogeneous Catalysis, Volume 1*, Elsevier, New York (1981);
- [3] F. O. Goodman. Scattering of Atoms and Molecules by Solid Surfaces in: R. Vanselow, editor, *Critical Reviews in solid State and Material Sciences, Volume 7.*, CRC Press. Boca Raton, FL, (1977);
- [4] R. Browning Auger Spectroscopy and Scanning Auger Microscopy, in: D.J. O'Conner, B. A. Sexton, and R. St. C. Smart, editors, *Surface Analysis Methods in Materials Science, Springer Series in Surface Sciences, Volume 23*, Springer Verlag, Berlin, 1992;
- [5] H. J. Freund, H. Kuhlenbeck, V. Staemmler, *Prog. Surf. Sci.* 59 (1996) 283;
- [6] M. Bäumer, H. J. Freund, *Prog. Surf. Sci.* 61 (1999), 127;
- [7] H.D. Chopra, B.J Hockey, P.J. Chen, W.F. Jr. Egelhoff, M. Wuttig, S.Z. Hua, *Phys. Rev. B* 55 (1997), 8390;
- [8] A. F. Lee, C.J. Baddeley; M. S. Tikhov; R. M. Lambert, *Surf. Sci.* 373 (1997), 195;
- [9] A. Olivas, Dmitri I. Jerdev and Bruce E. Koel, *Journal of Catalysis*, 222 (2004), 285;
- [10] Chao Jiang and Zi-Kui Liu, *Metallurgical and Materials Transactions* 33A-12, 3597 (2002);
- [11] R. Fink, T. Koch, G. Krausch, J. Marien, A. Plewnia, B.U. Runge, *Phys. Review B*, 10048 ;
- [12] W.M.H. Sachtler and R.A. Van Santen, *Advan. Catal.* 26, 69 (1977);
- [13] Nils Mårtensson and Ralf Nyholm, *Phys. Rev. Letters* 45, 754, (1980);
- [14] I. Coulthard and T. K. Sham, *Phys. Rev. Lett.* 77, 4824-4827 (1996);
- [15] D. Briggs and M.P. Seah; *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons (1985);
- [16] S. Hüfner and G.K. Wertheim, *Phys. Lett.* 51A, 299, 301 (1975).

Introdução em conceitos da Física de Superfícies : Revisão geral dos conceitos envolvidos em PED

2.1 - Introdução aos fenômenos envolvidos em PED

A difração de fotoelétrons têm sido utilizada para análise estrutural, isto é, permite a análise estrutural do arranjo atômico na superfície. Essa informação, dependendo do sistema pode incluir arranjo atômico, direção das ligações, distâncias das ligações, propriedades eletrônicas e químicas e simetrias de superfícies. Em muitos casos o conhecimento detalhado do arranjo atômico abaixo da superfície é também necessário para o entendimento das propriedades e processos do material.

No experimento de PED usa-se uma fonte de elétrons dentro do material, esses fotoelétrons são gerados por fótons de raios-X, o que faz dessa técnica ser elemento específica e ao tipo de ligação química.

A informação estrutural sobre o arranjo atômico ao redor do átomo emissor está contida na energia e distribuição angular dos fotoelétrons ejetados. A amplitude da onda eletrônica é proporcional a $1/r$, onde r é a distância até os emissores. Isso é a razão pela qual a difração de fotoelétrons é uma sonda estrutural local e também explica porque estruturas de longo alcance são menos acessíveis a este tipo de técnica. O livre caminho médio dos fotoelétrons é um fator determinante na sondagem da difração de fotoelétrons, pois de acordo com a energia do fotoelétron emitido, tem-se diferentes distâncias sondadas por este fotoelétron.

A figura 2.1 mostra esquematicamente o processo envolvido na difração de fotoelétrons, com algumas das variáveis físicas mais importantes. Um elétron localizado, de um nível de caroço, é excitado por um fóton de raio-X. Esse fotoelétron propaga-se como uma onda esférica ao redor do átomo emissor, podendo ir direto para o detector ou ser espalhado pelos átomos vizinhos, onde temos agora uma onda secundária, partindo do

átomo vizinho. Ambas as ondas que vêm diretamente do átomo emissor e as que partem dos átomos vizinhos, propagam-se e interferem-se no detector. Essas ondas tem o mesmo comprimento de onda, no entanto, possuem diferenças de fase. No detector seu padrão de interferência é gravado como função do ângulo de emissão e/ou como função da energia cinética do elétron. Esse padrão de interferência pode ser gerado por um único ou vários espalhamentos, e ambos diferem muito um do outro.

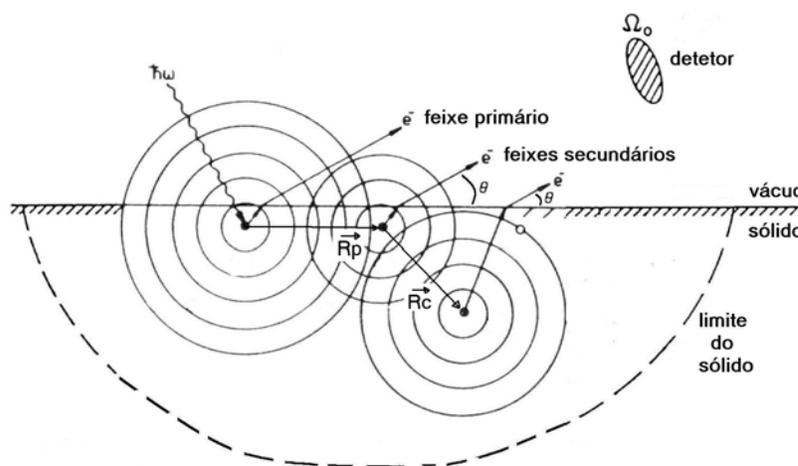


Figura 2.1: Ilustração dos processos básicos envolvidos em difração de fotoelétrons, para o elétron indo direto ao detector e através de outros caminhos possíveis.

A intensidade $I(\vec{k})$ medida no detector é dada pelo quadrado da função de onda do estado final depois da excitação de raios-X:

$$I(\vec{k}) = \left| \Psi(\vec{k}) \right|^2 \quad 2.1$$

Onde \vec{k} é o vetor de onda do elétron observado.

**Introdução em conceitos da Física de Superfícies : Revisão geral dos conceitos
envolvidos em PED**

A função de onda final $\Psi(\vec{k})$ é uma soma das ondas emitidas direta e as ondas espalhadas pelos átomos vizinhos, onde as contribuições devido aos espalhamentos múltiplos também estão contidas na função de onda final:

$$I(\vec{k}) = \left| \Psi_o(\vec{k}) + \sum_l \Psi_l(\vec{k}) \right|^2 \quad 2.2$$

Onde $\Psi_o(\vec{k})$ denota a onda espalhada direta do átomo emissor para o detector e $\Psi_l(\vec{k})$ uma onda que sofreu um único espalhamento por um átomo de momento angular “l”. Depois de desenvolvermos a equação 2.2 a intensidade pode ser escrita como:

$$I(\vec{k}) \propto \left| \Psi_o(\vec{k}) \right|^2 + \sum_l (\Psi_o^*(\vec{k})\Psi_l(\vec{k}) + \Psi_o(\vec{k})\Psi_l^*(\vec{k})) + \sum_l \sum_m \Psi_l(\vec{k})\Psi_m^*(\vec{k}) \quad 2.3$$

Onde a amplitude do estado final no detector é descrita por, e as regras de seleção estão implicitamente contidas na equação 2.3. O segundo termo na equação acima somado sobre os valores de “l” descrevem a interferência entre a onda direta $\Psi_o(\vec{k})$ e a onda espalhada $\Psi_l(\vec{k})$ por um átomo vizinho.

O efeito do livre caminho médio dos fotoelétrons é introduzido por um fator de amortecimento em $\Psi_l(\vec{k})$. Certamente o livre caminho médio pode ser encontrado da teoria e de certos tipos de experimentos. Tanuma, Powell e Penn desenvolveram uma fórmula empírica para calcular o livre caminho médio válida na escala de 50 a 2000 eV, a qual é dada por:

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 \left[\beta \log(\gamma E) - \frac{C}{E} + \frac{D}{E^2} \right]} \quad 2.4$$

Onde λ é o livre caminho médio em Å , E é a energia do elétron em eV, $E_p=28.821(N_v \rho/M)^{1/2}$ é a energia de plasmon do eletron livre (eV), N_v é o número de elétrons de valência por átomo, M á massa atômica ou molecular e os termos β, γ, C e D são dados por:

$$\beta = -0,0216 + 0,994/(E_p^2 + E_g^2)^{1/2} + 7,39 * 10^{-4} \rho$$

$$C = 1,97 - 1,096x10^{-3} E_p^2$$

$$D = 53,4 - 0,025 E_p^2$$

Onde E_g é a energia do gap do material (eV), ρ é a densidade do bulk (g/cm^3)

A relação entre a energia E do eletron e o número de onda k é dada por:

$$k = 0,512331\sqrt{E}$$

Outros fatores, tais como, amplitude de espalhamento atômico $f_l(\Theta_l)$ e fases de espalhamento $\phi_l(\Theta_l)$, são funções do ângulo de espalhamento θ_l , e também estão contidas na função de onda final. Fatores que também contribuem para amortecer a intensidade do sinal de difração devido à vibrações térmicas dos átomos são introduzidas por fatores de Debye-Waller W_l [13], o qual é dado por:

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

Na equação acima σ_c^2 é o quadrado do deslocamento médio do átomo, o qual é escrito como[14]:

$$\sigma_c^2 = \frac{3(h/2\pi)^2}{2M_s k_B \Theta_D} \left\{ \begin{array}{l} \left[1 + \frac{4}{t^2} \left[\frac{\pi^2}{6} - \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2} + \frac{t}{n} \right) \exp(-nt) \right] - \frac{2}{q_D^2 |R_j - R_{j-1}|^2} [1 - \cos(q_D |R_j - R_{j-1}|)] + \right. \\ \left. \frac{4}{t q_D |R_j - R_{j-1}|} \sum \frac{-1}{n^2 + q_D |R_j - R_{j-1}| / t^2} \times \left[\begin{array}{l} \exp(-nt) n \times \text{sen}(q_D |R_j - R_{j-1}|) + \frac{q_D |R_j - R_{j-1}|}{t} * \\ \cos(q_D |R_j - R_{j-1}|) - \frac{q_D |R_j - R_{j-1}|}{t} \end{array} \right] \right\} \quad 2.5$$

**Introdução em conceitos da Física de Superfícies : Revisão geral dos conceitos
envolvidos em PED**

Onde

M_s é a massa atômica média, k_B é a constante de Boltzmann, Θ_D é a temperatura efetiva ou média de Debye, $t = \Theta_D/T$, T é a temperatura da amostra em Kelvin, $|R_j - R_{j-1}|$ é a distância internuclear, $q_D = \omega_D/v$ é o vetor de onda de Debye, v é a velocidade do som o qual é tomado como constante na aproximação de Debye, ω_D é a frequência de corte a qual é dada por $(6\theta^2 v^3 N/V)^{1/3}$, N é o número de modos de fónons acústico num volume V .

Se a distancia entre o átomo emissor e o centro espalhador for grande em relação ao comprimento de onda podemos utilizar a teoria de ondas planas, supondo a frente de ondas no emissor como plana, e escrever o termo de interferência como[1]:

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

2.6

onde \vec{k} é o vetor de onda do elétron e este varia com a energia do fóton incidente na amostra, \vec{r}_m e \vec{r}_l são os vetores de posição da onda direta e onda que sofreu espalhamento uma única vez e θ_p é o ângulo entre esses dois vetores, conforme ilustrado na figura abaixo:

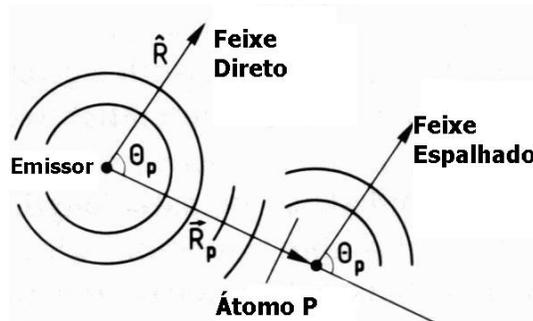


Figura 2.2: Representação do feixe de ondas que vai direto ao detector de elétrons e da onda que sofreu um único espalhamento por um átomo espalhador centrado em \vec{R}_p .

Nos experimentos de difração de fotoelétrons, os elétrons que escapam são coletados em um pequeno ângulo sólido ao longo de uma determinada direção, determinada pelos ângulos polares e azimutais θ e ϕ , os quais são mostrados na figura abaixo:

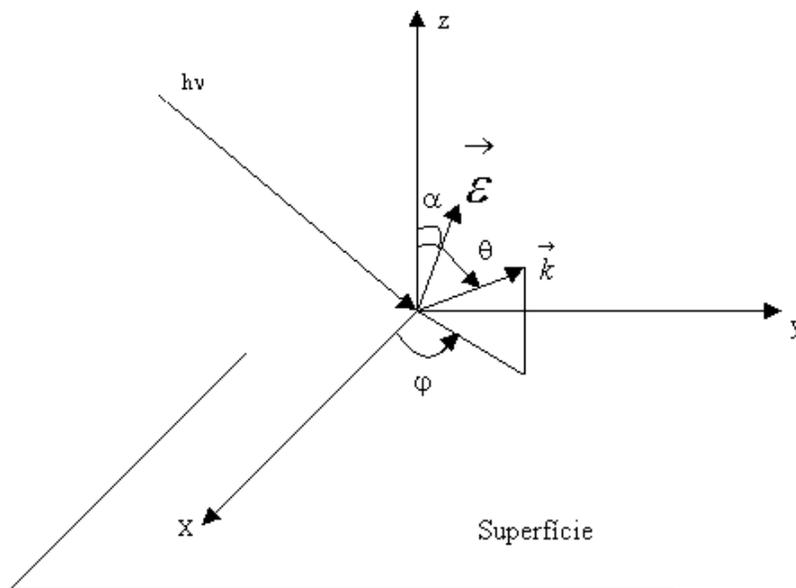


Figura 2.3: Geometria utilizada em um experimento de difração de fotoelétron

A equação 2.6 mostra que podemos explorar a técnica de PED de duas maneiras, variando o \vec{k} do fotoelétron, e isso é feito através da variação da energia do fóton excitador, ou usando o modo angular no qual variamos os ângulos θ e ϕ (ver figura 2.3) com a energia do fóton constante. Neste último caso pode-se usar fontes convencionais de raios-x além de radiação síncrotron. No nosso caso usamos somente o modo angular.

Quando um fotoelétron percorre a rede em seu caminho até a superfície ele pode sofrer interações não elásticas, dando origem a um fundo de elétrons “secundários”. Existem vários tipos de interação, elétron-elétron, elétron-plasmon, elétron-fóton, etc. , cuja intensidade (secção de choque) depende da energia cinética do elétron. A figura 2.4 mostra o livre caminho médio em função da energia cinética para vários materiais. A contribuição destes elétrons aos espectros precisa ser removido da contribuição dos elétrons elásticos para facilitar a análise dos espectros.

A possibilidade de variar a energia do fóton excitador oferecida pelo uso de radiação síncrotron nos possibilita a escolha da energia cinética do fotoelétron e portanto o livre

Introdução em conceitos da Física de Superfícies : Revisão geral dos conceitos envolvidos em PED

caminho médio do elétron dentro do sólido. Com as energias normalmente usadas neste tipo de medida isto significa poder restringir a região amostrada a praticamente uma monocamada atômica ou expandi-la a três ou quatro, de acordo com o interesse específico.

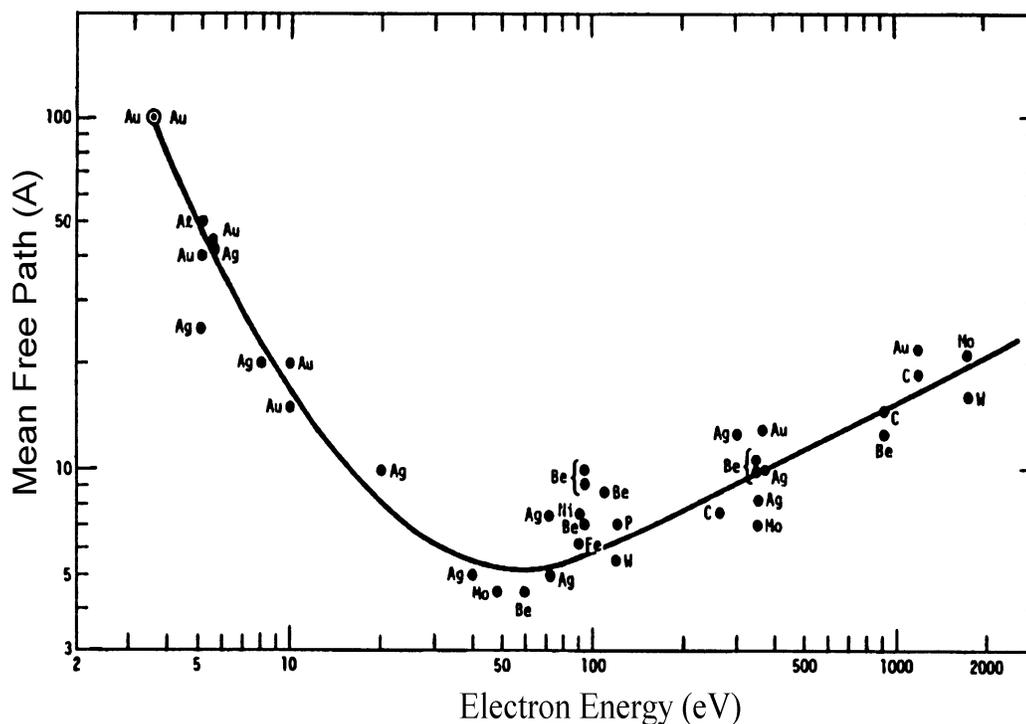


Figura 2.4: Curva de livre caminho médio λ em função da energia cinética dos elétrons em diferentes materiais[7].

Para uma descrição dos dados experimentais é necessário incluímos os diferentes possíveis caminhos[7] que o elétron pode fazer ao sair do sólido e também levarmos em conta os processos de espalhamento múltiplo, ou seja, somando sobre todas as possíveis funções de onda que este elétron pode assumir. Apenas para ilustrar isso, considere o seguinte exemplo abaixo (figura 2.5). Este exemplo é referente à distribuição angular dos elétrons para uma cadeia formada por dois átomos de cobre, onde os elétrons tem energia cinética (Cu 3p) iguais a 917 eV. Neste exemplo [2] é mostrado como a intensidade do sinal coletado é modulada com a quantidade de átomos de Cu metálico na cadeia, ou seja, quando os processos de espalhamento único e/ou múltiplo estão presentes na teoria, para uma ângulo de coleta igual a 45° em relação à normal da superfície do cristal.

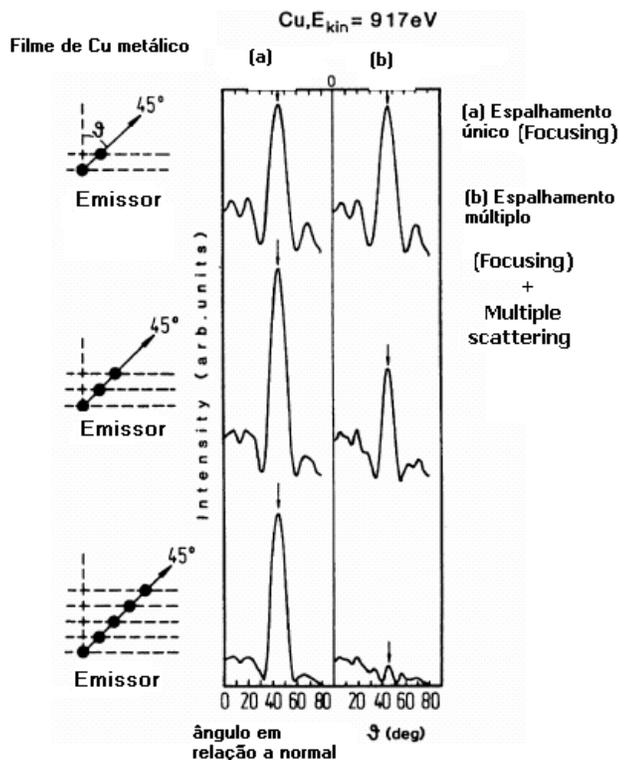


Figura 2.5: Intensidade do sinal de fotoelétrons calculada para cadeias de átomos de Cu como função do ângulo polar para elétrons que sofrem um único espalhamento e elétrons que sofrem espalhamentos múltiplos.[2]

Na figura 2.5(b) está incluso o “forward focusing” e “multiple scattering” e esta mostra que a medida que o número de cadeias de Cu vão sendo completadas, tem-se um peso maior na contribuição dos elétrons que sofrem múltiplos espalhamentos pelo cristal antes de escaparem do cristal de Cu(100), deixando assim o pico do fotoelétron do Cu3p com uma intensidade menor. Esse efeito de perda da intensidade é devido ao fato que os átomos tendem a focar os elétrons na cadeia, esse efeito é chamada de “focusing” e é um dos efeitos mais importantes no espalhamento múltiplo de cadeia de átomos no regime de espalhamento múltiplo[12]. A faixa de energia cinética, onde ambas contribuições de espalhamentos únicos e múltiplos estão presentes, é de 100 a 1000 eV.

Um outro efeito de menor importância, dependendo do regime de energia que estamos trabalhando, é o da superfície sobre os elétrons. O fotoelétron ao sair do material perde energia devido ao potencial interno formado pela soma da função trabalho e largura de

Introdução em conceitos da Física de Superfícies : Revisão geral dos conceitos envolvidos em PED

banda de valência. O espalhamento por este potencial altera a direção do fotoelétron, o qual será refratado a partir do ângulo normal a superfície, o mesmo efeito que ocorre em óptica (lei de Snell) segundo a equação:

$$\tan \theta_{out} = \frac{(\sin^2 \theta_{in}' - V_o / E_k)^{1/2}}{\cos \theta_{in}'}$$

Onde V_o é o potencial interno, E_k é a energia cinética do elétron dentro do sólido, e θ_{in}' e θ_{out} são os ângulos polares respeito à superfície do cristal respectivamente.

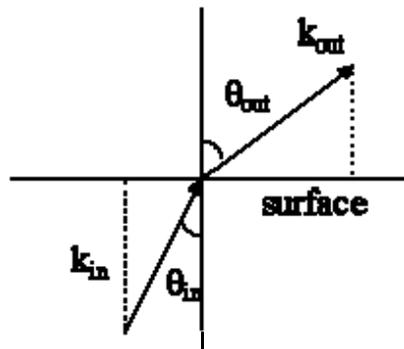


Figura 2.6 : Efeitos da barreira de potencial na superfície sobre os elétrons

O modelo utilizado é de uma barreira de altura V_o , é uma aproximação de primeira-ordem no modelo de barreira de superfícies. Uma importante consequência deste modelo é a previsão que o fotoelétron será refratado a partir do ângulo normal a superfície.

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

onde V_o 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 θ_{in} and θ_{out} são os ângulos que descrevem direção do fotoelétron antes e depois da refração, veja figura 2.6 b.

2.2 – Teoria de PED

Seja a figura 2.2, deixe-nos assumir que o analisador está na posição \vec{R} . Temos que calcular a corrente, dI que atravessa um elemento de área $d\vec{S}$, normal à direção de detecção, $\hat{R} = \frac{\vec{R}}{|\vec{R}|}$.

Assim :

$$dI = \vec{j} \cdot d\vec{S} = \vec{j} \cdot \hat{R} R^2 d\Omega = j_R R^2 d\Omega \quad 2.7$$

onde j_R é a componente radial da densidade de corrente, a qual é dada por:

$$j_R = \frac{\hbar}{m} \left[\text{Im} \psi^*(\vec{R}) \frac{\partial \psi(\vec{R})}{\partial \vec{R}} \right] \quad 2.8$$

onde $\psi(\vec{R})$ é a função de onda dos fotoelétrons que chegam no detector. Na aproximação de único espalhamento e usando o modelo de ondas planas, válido para centros espalhadores longe do átomo emissor ou elétrons com energia cinética alta[15], isto é:

$$2k|\vec{R}_p| \gg l_{IN}(l_{IN} + 1) \quad 2.9$$

onde l_{IN} é o momento angular da onda incidente e $\psi(\vec{R})$ é a superposição de uma onda emergindo diretamente do átomo emissor e ondas que foram espalhadas uma única vez pelos átomos vizinhos, segundo à aproximação descrita acima e ilustrada na figura 2.2.

Portanto a função de onda no detector é escrita como:

$$\Psi(\vec{R}) = \Psi_{DIR}(\vec{R}) + \sum_P \Psi_{ESP}^P(\vec{R}) \quad 2.10$$

**Introdução em conceitos da Física de Superfícies : Revisão geral dos conceitos
envolvidos em PED**

Assumimos que o potencial de cada átomo é esfericamente simétrico para distâncias iguais a $r < a$ e vai a zero quando $r \geq a$, onde a é o raio do átomo. Denotemos o número quântico de momento angular de um estado final de um estado de caroço por (l,m) . Longe do emissor, e em qualquer direção $\hat{r} = \vec{r}/r$, a onda que sai diretamente $\psi_{dir}^{l,m}(\vec{r})$ pode ser escrita como:

$$\psi_{dir}^{l,m}(\vec{r}) = \frac{D_l \exp[i(kr - l\pi/2 + \delta_l^o)]}{2ikr} Y_{lm}(\hat{r}) = \frac{D_l}{2} (-i)^{l+1} \exp(i\delta_l^o) \frac{\exp(ikr)}{kr} Y_{lm}(\hat{r}) \quad 2.11$$

onde δ_l^o é o deslocamento de fase sofrido pelo elétron no potencial espalhador e D_l é uma constante de normalização. Note que a função radial em $\psi_{dir}^{l,m}(\vec{r})$ é a parte da onda após sofrer espalhamento.

Para computar $\psi_{esp}^{(p)}(\vec{R})$ nós assumimos que $\psi_{dir}^{l,m}(\vec{r})$ pode ser aproximada por uma onda plana e é válido se a equação 2.9 for satisfeita, de amplitude $\psi_{dir}^{l,m}(\vec{R}_p)$ e vetor de onda $k \hat{R}_p$, quando alcançar o centro espalhador p em \hat{R}_p . Então a onda espalhada pelo átomo p na direção θ_p (um único espalhamento) pode ser escrita como[1]:

$$\Psi_{ESP}^p(\vec{R}) = \frac{D_l}{2} (-1)^{l+1} e^{i\delta_l^o} \frac{e^{ikR_p}}{kR_p} Y_{lm}(\hat{R}_p) f(\theta_{R_p, R-R_p}) \frac{e^{ik|\vec{R}-\vec{R}_p|}}{|\vec{R}-\vec{R}_p|} \quad 2.12$$

onde $f(\theta_{R_p, R-R_p})$ é o fator de espalhamento atômico do átomo p , para uma onda plana. Desde que $\left| \vec{R} \right\rangle \left| \vec{R}_p \right\rangle$, nós podemos escrever o termo que dá a sensibilidade estrutural dessa técnica como :

$$\left| \vec{R} - \vec{R}_p \right| \approx \left| \vec{R} \right| - \vec{R}_p \cdot \hat{R} = \left| \vec{R} \right| - \left| \vec{R}_p \right| \cos \theta_p$$

De forma semelhante para dois espalhamentos:

$$\Psi_{ESP}^{P,C}(\vec{R}) = \frac{D_l}{2} (-1)^{l+1} e^{i\delta_l^0} \frac{e^{ikR_p}}{kR_p} Y_{lm}(\hat{R}_p) f(\theta_{R_p, R-R_p}) \frac{e^{ik|\vec{R}-\vec{R}_p|}}{|\vec{R}-\vec{R}_p|} f(\theta_{R-R_p, R-R_p-R_c}) \frac{e^{ik(R-R_p-R_c)}}{ikR} \quad 2.13$$

Onde R_c é o segundo centro espalhador

Agora a equação para a onda espalhada, calculada na posição do analisador de elétrons é escrita como:

$$\psi_{Esp}^{lm(p)}(\vec{R}) = \frac{D_l}{2} (-1)^{l+1} \exp(i\delta_l^0) \frac{\exp(ik|\vec{R}|)}{k|\vec{R}|} Y_{lm}(\hat{R}_p) f_p(\theta_p, k) \frac{\exp[ik|\vec{R}_p|(1-\cos\theta_p)]}{|\vec{R}|} \quad 2.14$$

Nós obtemos para a função de onda total (l,m):

$$\psi^{lm}(\vec{R}) = \frac{D_l}{2} (-i)^{l+1} \exp(i\delta_l^0) \frac{\exp(ik|\vec{R}|)}{k|\vec{R}|} \left[Y_{lm}(\hat{R}) + \sum_p \frac{\exp[ik|\vec{R}_p|(1-\cos\theta_p)]}{|\vec{R}_p|} f_p(\theta_p, k) Y_{lm}(\hat{R}_p) \right] \quad 2.15$$

Onde

$$f(\theta_{R_p, R-R_p}) = \frac{1}{ik} \sum_l T_l (2l+1) P_l(\cos\theta_{R_p, R-R_p}) \text{ é o fator de espalhamento para ondas planas}$$

O fator de espalhamento de elétrons é muito sensível a energia cinética dos mesmos, na figura 6 é mostrado como exemplo o caso do Si [8]. Para energias acima de 500eV existe

Introdução em conceitos da Física de Superfícies : Revisão geral dos conceitos envolvidos em PED

praticamente só espalhamento na direção frontal ($\theta = 0^\circ$), quando a energia é menor, próximo a 50 eV, existe uma amplitude de espalhamento em $\theta = 180^\circ$, ou seja um átomo abaixo do emissor pode espalhar um elétron em direção a superfície. Em nossas medidas usamos fótons com energias entre 700 e 810eV provenientes da linha SGM do LNLS e fótons mais energéticos de uma fonte convencional ($K\alpha$ do Al) com 1486.6eV. Em ambos os casos a energia cinética dos elétrons eram maiores do que 100eV e portando existiu pouco retroespalhamento.

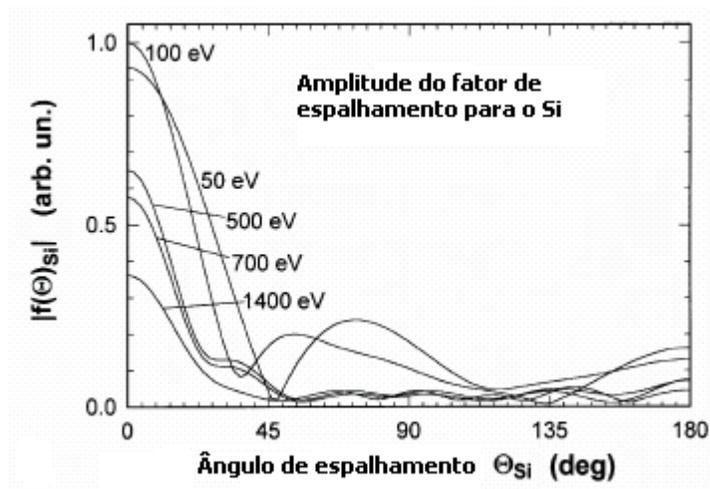


Figura 2.7: Amplitude do fator de espalhamento de uma onda plana provenientes do átomo de Si em função do ângulo de espalhamento.

O espalhamento tipo não frontal para ângulos diferentes de $\theta = 0^\circ$, é um método muito utilizado[16] para se determinar direções intra-moleculares de moléculas adsorvidas pela superfície e para a determinação de direções interatômicas em superfícies de cristais. No caso de retroespalhamento, também é muito importante para determinarmos estruturas de interface. No início do século 21, descobriu-se em um padrão de difração de elétron auger[9,10,11] um outro tipo de mecanismo de espalhamento, ou seja frontal focado. Para entendermos como é o efeito desse mecanismo de espalhamento frontal, temos que entender que, basicamente, no caso do espalhamento por apenas um átomo, esse age sobre o elétron que está passando por ele, análogo a uma lente eletrostática tipo convergente. A figura 2.7 é um exemplo que ilustra bem esse efeito, onde a amplitude de espalhamento atômico para o

átomo de níquel e oxigênio é variada em função da energia, e notá-se claramente que o forte pico frontal ocorre em altas energias, enquanto que o espalhamento em outras direções decaí apreciavelmente.

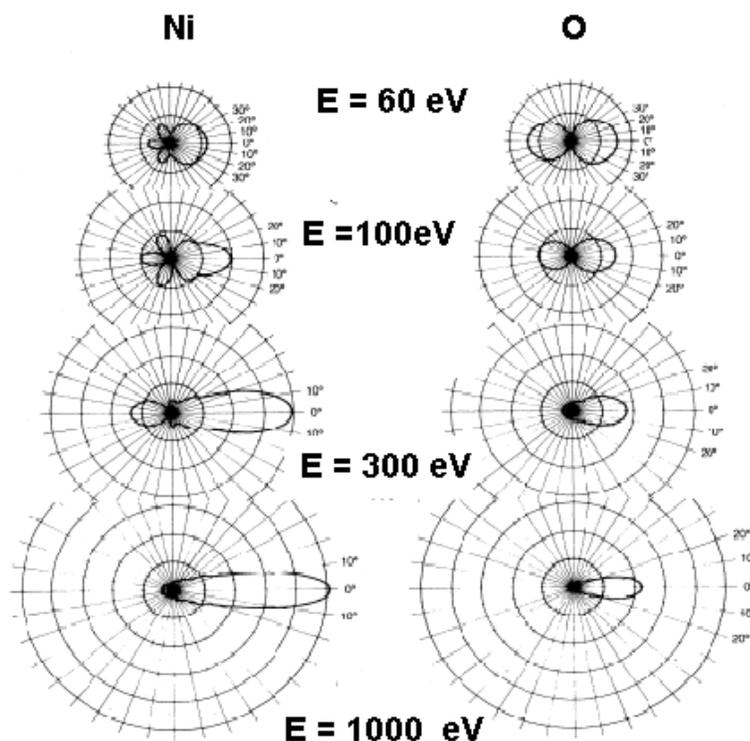


Figura 2.7: Amplitude do fator de espalhamento atômico para o átomo de O e Ni. Na figura, a direção frontal é definida como sendo $\theta = 0^\circ$ [12].

Assim se somarmos na equação 2.15 sobre todos os possíveis estados (l,m):

$$\psi(\vec{R}) = \sum_{l,m} M_{l_i, m_i, l, m} \psi^{lm}(\vec{R}) \quad 2.16$$

Onde $M_{l_i, m_i, l, m}$ é o elemento de matriz de transição de estados entre um estado de caroço inicial de Energia E_i e momento angular (l_i, m_i) e um estado de energia E_f , onde $E_f = E_i + h\nu > 0$ e momento angular (l, m) . Usando 2.7, 2.8 e 2.15, nós temos, somando sobre todos os estados iniciais incoerentes:

**Introdução em conceitos da Física de Superfícies : Revisão geral dos conceitos
envolvidos em PED**

$$\frac{dI}{d\Omega} \propto \sum_{m_i} \left| M_{l_i m_i, l m} [Y_{l m}(\hat{R}) + \sum_p \frac{\exp[ik |\vec{R}_p| (1 - \cos \theta_p)]}{|\vec{R}_p|} \cdot f_p(\theta_p, k) Y_{l m}(\hat{R}_p)] \right|^2 \quad 2.17$$

Onde na prática, o experimento é realizado para um dado estado inicial de valor l_i .

Note que $k |\vec{R}_p| (1 - \cos \theta_p)$ é a diferença de caminho entre as ondas que vão diretamente para o detector e as ondas espalhadas.

Na aproximação dipolar, a qual negligência a dependência espacial do vetor de onda da radiação eletromagnética $\vec{A}(r) = A_0 \hat{\varepsilon}$, sendo $\hat{\varepsilon}$ o vetor de polarização da onda eletromagnética, figura 2.3, assim pode ser mostrado que [1]:

$$M_{l_i m_i, l m} \propto \langle f | \hat{e} \cdot \hat{r} | i \rangle \quad 2.18$$

onde “i” e “f” são as funções de onda dos estados inicial e final do átomo isolado, a qual pode ser escrita como respectivamente:

$$\begin{aligned} i &= R_{l_i}(\vec{r}) Y_{l_i m_i}(\hat{r}) \\ e & \\ f &= R_l(\vec{r}) Y_{l m}(\hat{r}) \end{aligned} \quad 2.19$$

Consequentemente após substituirmos 2.19 em 2.18 temos:

$$M_{l_i m_i, l m} \propto \langle f | \hat{e} \cdot \hat{r} | i \rangle = \int Y_{l m}^*(\hat{r}) \hat{e} \cdot \hat{r} Y_{l_i m_i}(\hat{r}) d\Omega \int R_l^*(r) R_{l_i}(r) r^3 dr \quad 2.20$$

Usando a relação:

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

Temos que:

$$M_{l_i m_i, l m} \propto \rho_{l_i} \frac{4\pi}{3} \sum Y_{lm_\varepsilon}^*(\hat{\varepsilon}) \cdot \int Y_{lm}^*(\hat{r}) Y_{lm_\varepsilon}(\hat{r}) Y_{l_i m_i}(\hat{r}) d\Omega \quad 2.21$$

onde ρ_{l_i} é a integral radial. A integral acima é conhecida como um coeficiente de Gaunt e vai a zero, exceto quando, as condições abaixo que são conhecidas como regras de seleção dipolar, são satisfeitas:

$$\begin{aligned} l &= l_i \pm 1 \\ m &= m_i + m_\varepsilon \end{aligned} \quad 2.22$$

Consequentemente, o número de termos (l,m) em $dI/d\Omega$, na equação 2.17 é muito limitado. Quando a função de onda inicial é uma onda “S” por exemplo, a expressão para $dI/d\Omega$ torna-se muito simples, desde que apenas as transições permitidas são para os estados p (l=1). Usando as equações 2.17, 2.21 e 2.22 e a referência [3] chega-se a :

$$\frac{dI}{d\Omega} \propto \left| \hat{\varepsilon} \cdot \hat{R} + \sum_{p \neq 0} \frac{f_p(\theta_p, k)}{\left| \vec{R}_p \right|} \exp[ik \left| \vec{R}_p \right| (1 - \cos \theta_p)] \hat{\varepsilon} \cdot \hat{R}_p \right|^2 \quad 2.23$$

Finalmente, considerando o livre caminho médio do fotoelétron, que dá origem a um fator de amortecimento, que será responsável pela atenuação da intensidade do sinal coletado assim limitando a soma a um pequeno cluster de átomos em torno do emissor[3,4]

Introdução em conceitos da Física de Superfícies : Revisão geral dos conceitos envolvidos em PED

Devemos também adicionar um fator de Debye-Waller, o qual contabiliza os efeitos de vibrações térmicas dos átomos na rede, assim a equação 2.23 pode ser escrita como:

$$\frac{dI}{d\Omega} \propto \left| \hat{\epsilon} \cdot \hat{R} e^{\frac{-L}{2\lambda}} + \sum_P \frac{\hat{\epsilon} \cdot \hat{R}_P}{R_P} f(\theta_{R_P, R-R_P}) W_P e^{\frac{-L}{2\lambda}} e^{ikR_P(1-\cos\theta_{R_P, R-R_P})} \right|^2 \quad 2.24$$

Onde λ é o livre caminho médio do fotoelétron dentro do material, L é a distância que o fotoelétron percorre no material e W_P o fator de Debye-Waller

Apesar da aproximação do fator de espalhamento para o caso de ondas planas, ser usado com sucesso na maioria dos casos, existem na literatura teorias[6] feitas com fatores de espalhamento de ondas esféricas que seria válido para qualquer distância entre centros espalhadores. Os cálculos entretanto tornaram-se muito mais complexos e fisicamente menos transparente. O cálculo computacional das integrais que representam o acoplamento de momento angular nos múltiplos espalhamentos torna-se muito demorado, mesmo com computadores de alto desempenho, provavelmente ficando inviável.

2.3 - Referências

- [1] Concepts in Surface Physics. Second edition-Springer, M.-C. Desjonqueres D. Spanjaard
- [2] M. L. Xu, J. J. Barton, M. A. Van Hove, Electron Scattering by atomic chains: multiple-scattering effects, Phys. Rev. B 39 (1989) 8275
- [3] S. Kono, S. M. Goldberg, N. F. T. Hall, C. S. Fadley: Phys. Rev. Lett. 41, 117 (1978)
- [4] D. Sébilleau, G. Trégliá, M. C. Desjonqueres, D. Spanjaard, C. Guillot, D. Chauveau, J. Lecante: J. de Physique 49, 227 (1988)
- [5] M. Sagurton, E. L. Bullock, R. Saiki, A. Kaduwela, C. R. Brundle, C. S. Fadley, J.J. Rehr: Phys. Rev. B 33, 2207 (1986)

- [6] A. Liebsch: Phys. Rev. B 13, 544 (1976)
- [7] D. Briggs and M. P. Seah; Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons (1985);
- [8] C. Westphal, Surf. Science Reports 50 (2003) 1-106
- [9] W. F. Egelhoff, Jr. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 16, 213 (1990);
- [10] C. S. Fadley Synchrotron Radiation Research; Advances in Surface Science ad R. Z. Bacharach (Plenum : New York) 1992;
- [11] S. A. Chambers srf. Sci. Rep. 16, 261 (1992);
- [12] M. -L. Xu, J. J. Barton, and M. A. Van Hove, Phys. Rev. B, vol. 39, 8275 (1989);
- [13] M.C. Desjonqueres, D. Spanjaard, Concepts in Surface Physics (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1998);
- [14] Y. Chen and M. A. Van Hove, <http://electron.lbl.gov/mscdpack>;
- [15] 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;
- [16] Role of multiple scattering in x-ray photoelectron spectroscopy and Auger. W. F. Egelhoff, Jr.. Physical Review Letters, 59 (5) (1987) 559;

Capítulo 3

Metodologia Experimental

3.1 – Instrumentação

Para analisar a dinâmica de crescimento e caracterização de filmes ultra finos sobre a superfície de cristais ordenados é necessário usar varias técnicas de análise complementares. Para a análise cristalográfica e eletrônica, utilizamos técnicas que serviram para analisarmos a qualidade da superfície, a limpeza da superfície e ainda obter informações sobre a estrutura : distância e posição de átomos na superfície. No estudo da determinação eletrônica usamos XPS[1] (X-ray Photoelectron Spectroscopy) e UPS[2] (Ultra-Violet Photoemission), para estudar a posição geométrica de átomos crescidos sobre o Pd(111) usamos a combinação de LEED[3](Low Energy Electron Diffraction) e PED[4] (Photoelectron Spectroscopy Diffraction). E para estudar a dinâmica de crescimento utilizamos espectros XPS medidos dinamicamente durante o crescimento. Todos os instrumentos necessários estão montados em um sistema de ultra-alto-vácuo (UHV) pertencente ao Grupo de Física de Superfície da Unicamp, instalado no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron – LNLS.

O regime de UHV é obtido por um sistema de bombeamento, que incluiu bombas: mecânicas, turbo moleculares, iônica e de 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 as medidas é da ordem de $5,0 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Primeiramente é assencial garantir que a superfície do substrato esteja limpa de contaminates, como C, S, e O, e mantê-la limpa durante a análise sendo então necessário manter condições de ultra-alto-vácuo (UHV). A limpeza da superfície “in-situ” foi realizada por erosão iônica com íons de argônio (1KeV) e acompanhada por XPS. Para reconstruir a superfície do cristal amorfizada durante a erosão iônica, ela foi aquecida por bombardeamento com elétrons energéticos até aproximadamente 1300 K. Após o aquecimento verificávamos novamente a ausência de contaminantes por XPS e em seguida a

Metodologia Experimental

cristalinidade da superfície com LEED[3]. Logo em seguida realizávamos a deposição do filme usando células de efusão tipo MBE.

Os espectros de XPS e UPS foram feitos com um analisador de elétrons do tipo hemisférico, com alta resolução angular e transmissão (Omicron EA125HR) montado com geometria fixa, trabalhando no modo multi-deteção com 5 detectores tipo channeltron. O analisador está montado com seu eixo paralelo ao plano do anel de armazenamento do LNLS. O analisador faz um ângulo de 60° com a direção da propagação do feixe de fótons, de forma que o vetor de polarização da luz (linear) faz um ângulo de 30° fixo com relação ao analisador.

Todos os experimentos utilizaram o modo de aquisição CAE (Constante analyser Energy), onde a energia cinética final dos elétrons que chegam a fenda de entrada dos hemisférios é sempre a mesma, sendo (energia de passagem) controlada por 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 XPD 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).

No modo CAE a resolução em energia depende de três fatores: as fendas de entrada e saída do hemisfério, fixadas em 4.0mm e 6.0mm respectivamente, o ângulo sólido de entrada que depende da magnificação usada, e principalmente da energia de passagem

No nosso caso, a componente de resolução em energia devido ao analisador, onde escolhemos a fenda de entrada como sendo 4.0 mm e a de saída 6.0 mm, no modo Hmag (High Magnification), depende linearmente da energia de passagem escolhida (CAE) dada por $E_{\text{anal.}} = 0.015 * E_{\text{passagem}} \text{ [eV]}$ [5,6]. Obviamente a resolução final dos espectros de XPS ou UPS também depende da resolução do feixe de fótons usados para excitar a amostra. É interessante notar que no caso de fótons provenientes de um ânodo ou lâmpada de He a forma de linha do feixe será Lorentziana [7] e para radiação Síncrotron será Gaussiana[8]. A largura de linha final do espectro experimental é o resultado da convolução de três componentes, devidos as contribuições: da largura natural da linha (lorentziana), da fonte excitadora (Lorentziana ou Gaussiana) e do analisador de elétrons (Gaussiana)

As fontes de radiação foram:

- a- Um anodo de Al, $K\alpha$ Al (1486.6 eV), que produz radiação não polarizada
- b- Linha de luz SGM [9], onde a radiação era linearmente polarizada e era possível variar a energia desde 250 eV até aproximadamente 1000 eV.
- c- Uma lâmpada de descarga de He, que dependendo do modo de operação era possível obter fótons com 21.21eV ou 40.8 eV com uma resolução de 0.02eV em 21eV.

As várias técnicas de análise/preparação da amostra estavam dispostas em dois níveis na câmara de Ultra Alto Vácuo, que era blindada contra campos magnéticos por uma parede dupla de “Mu metal”. O posicionamento e movimentação da amostra entre os níveis foi feito por um manipulador que permitia mover a amostra com 5 graus de liberdade (x, y, z, θ (polar), ϕ (azimutal)) e era capaz de aquecê-la a (300K-1400K) “in-situ”.

3.2 - Preparação da amostra

Foi usado um cristal de Pd(111) de 10 mm de diâmetro e com de 2mm de espessura e com 99,999% de pureza nominal. O cristal foi polido mecanicamente e depois eletroliticamente para retirar os defeitos introduzidos pelo polimento. O suporte da amostra era de Ta e permitia o alinhamento preciso do cristal para que a normal à sua superfície fosse paralela ao eixo de rotação axial do manipulador de amostras. O alinhamento propriamente dito foi feito ajustando a posição do cristal até que a reflexão de um feixe de um laser se mantivesse quase estável ao se girar o cristal.

A limpeza da superfície *in-situ* foi feita por ciclos de bombardeamento com íons de argônio (1,5 kV, 2,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) e aquecimento. A cada etapa das medidas a limpeza da superfície foi verificada por XPS.

A determinação da temperatura neste tipo de experimento sempre é um problema uma vez que a fixação de um sensor na superfície da amostra poderia introduzir defeitos e impurezas. Para contornar este problema foi fabricado um bloco Pd com as mesmas dimensões e polimento dos cristais e montados no porta amostras com um fino termopar soldado à superfície. Determinou se curvas de aquecimento para diferentes potências de aquecimento em função do tempo. A temperatura das amostras reais foi inferida a partir destas curvas.

Metodologia Experimental

A deposição dos filmes finos foi feita com o substrato à temperatura ambiente com uma célula tipo Knudsen, a qual foi extensivamente degasada antes de ser utilizada. As células de evaporação foram posicionadas de tal maneira que fosse possível analisar continuamente por XPS a superfície da amostra durante o crescimento do filme. Para calibrar o fluxo da células, foi crescido um filme espesso medindo se dinamicamente durante a deposição espectros XPS. Da relação entre as áreas dos picos correspondentes ao substrato e ao material sendo depositado foi possível determinar aproximadamente o fluxo para aquelas condições de evaporação e assim calibrar os tempos de evaporação para os filmes ultra finos. A pressão na câmara durante a deposição foi sempre menor que $1,5 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Após cada evaporação o LEED mostrava que o filme tinha muitos defeitos que era minimizados por tratamento térmico da amostra a 400 K por 5 min. A tabela 1[12] mostra as pressões de vapor dos metais depositados na temperatura do tratamento térmico, fica claro que em principio o Sb e In podem evaporar, mas devemos sempre ter em mente que quando se trata da ligação substrato-átomos do filme a situação é muito diferente da do metal puro, sendo mais importante a energia de ligação Pd-Metal do que a Metal-Metal refletida na pressão de vapor.

Elemento	T. Fusão (K)	T. Evaporação (K)	Pressão Vapor (mbar)
In	429,3	773,0	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Sn	505,0	700,0	$< 1,0 \cdot 10^{-11}$
Sb	903,0	585,0	$1,0 \cdot 10^{-7}$

Tabela 3.1: Pressão de vapor do In, Sn e Sb evaporados sobre o Pd(111)

3.3 - Medidas de dados para PED

Nos estudos de PED[13,14] angular, foi utilizado fótons de 1486,6 eV (radiação Al k_{α}) e luz linearmente polarizada da linha SGM do LNLS. Como a face (111) do paládio tem simetria tipo C3 os dados de XPD só precisaram ser medidos variando o ângulo azimutal (ϕ) de 0 a 120° em passos de 3° para que todas as estruturas fossem observadas. O ângulo polar

(θ), definido pelo eixo do analisador e normal à superfície da amostra, foi variado de 5 em 5° de 20 a 70°.

Para analisar os dados, foram simulados vários modelos com o código MSCD [13], comparando valores experimentais com valores teóricos da quantidade convencional denominada χ , que é definida como:

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

Onde $I(k, \theta, \phi)$ representa a área do pico do fotoelétron do elemento de interesse como uma função dos ângulos θ , ϕ e da energia cinética E (cte. no nosso caso), e $I_o(k, \theta, \phi)$ é uma média sobre todos os ângulos ϕ para um dado ângulo θ , isto é, denota o background no experimento.

O grau de concordância entre a teoria e o experimento foi quantificado através de um fator de qualidade definido como R_a :

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

Onde χ_t^i e χ_e^i são, respectivamente, os valores de χ derivados da teoria e do experimento.

O fator R_a 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 R_a 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.

Em nossas análises usamos clusters com raios de 10 Å e profundidade maior de 12 Å, com aproximadamente 220 átomos (mais que 5 camadas). Nós permitimos no programa até 8 espalhamentos e usamos a quarta ordem na expansão de Rehr-Albers [13].

Metodologia Experimental

Também usamos em nossos cálculos o programa MSCD modificado[15] para o cálculo de ligas randômicas, isto é cristais em que um dado sitio atômico pode ser aleatoriamente ocupado por um dos elementos da liga, respeitando em media a composição da amostra.

3.4 - Referências

- [1] Modern Techniques of Surface Science – D. P. Woodruff, T. A. Delchar, Second Edition, Cambridge Solid State Science Series;
- [2] Concepts in Surface Physics, M. –C. Desjonquères D. Spanjaard, Second Edition, Springer, Berlin;
- [3] Low Energy Electron Diffraction, LEED, The Theory and its Application to Determination of Surface Structure, J. B. Pendry – (1974) – Academic Press London and New York;
- [4] C. Westphal, Surface Science Reports 50 (2003) 1-106;
- [5] J. K. Cashin et al., Rev. Sci. Instr., 42, 1670 (1971)
- [6] D. A. Shirley, ed., Electron Spectroscopy, (North Holland, Amsterdam, 1972)
- [7] J. Schweppe, R.D. Deslattes, T. Mooney, C.J. Powell, Journal of Electron Spectroscopy and Phenomena, 67 (1994) 463-478
- [8] The Soft X-Ray Spectroscopy Beam Line at the LNLS: Technical Description and Commissioning Results, M. Abbate, F. C. Vicentin, V. Compagnon-Cailhol, M.C. Rocha, and H. Tolentino, LNLS.
- [9] D. E. Eastman, “Photoemission Spectroscopy Studies of Noble and Transition Metals”, in Electron Spectroscopy, D. A. Shirley, ed. (North Holland, Amsterdam, 1972) p487
- [10] G. Broden, Ph.D. Thesis, Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden, 1972
- [11] T. Gustafsson, Ph.D. Thesis, Chalmers University of Technology, Sweden, 1973;
- [12] Handbook of Electron Tube and Vacuum Techniques, Fred Rosebury, Massachusetts Institute of Technology;
- [13] Y. Chen and M. A. Van Hove,
<http://electron.lbl.gov/mscdpack>;
- [14] A. de Siervo, Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP (2002);
- [15] E. A. Soares, A. De Siervo, R. Landers, G.G. Kleiman, Surf. Sci. 497 (2002) 205;

Capítulo 4

Sn sobre Pd(111)

4.1 - Introdução

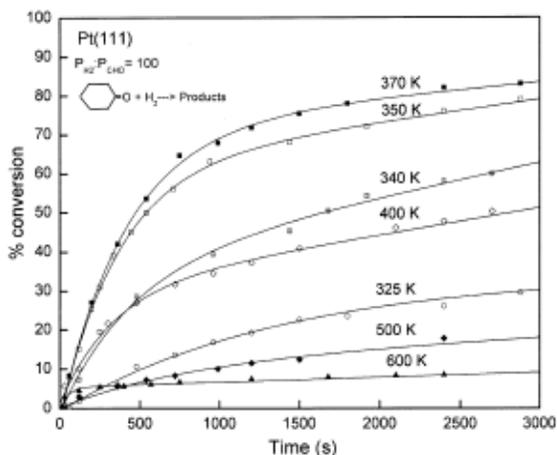
Superfícies metálicas envolvendo metais nobres e metais de transição tais como Au, Ag, Pd, Pt e Ni são largamente usadas na preparação de catalisadores. Em muitos casos, foi mostrado que uma liga de superfície de um metal de transição, seja com um metal nobre[1] ou metal sp, pode ocorrer um aumento na performance catalítica [2], aumentando a taxa de conversão bem como a seletividade.

Refletindo sua importância comercial, existem um grande número de estudos que visam o entendimento e controle de reações catalíticas, em particular do grupo das carbonílas, onde há investigações comparando reações de hidrogenação dos grupamentos funcionais das carbonílas e oleofinas [4,5]. Uma aplicação da reação de hidrogenação, por exemplo, foi para a produção de ciclohexanol, um álcool muito utilizado na produção de resinas poliamidas e nylon-6, à partir da ciclohexanona[3]. Para isso, pode-se por exemplo, utilizar a liga de Sn sobre Pt(111) para melhorar a eficiência catalítica dessa reação. Aparentemente não só a composição das ligas se mostrou importante mas a estrutura cristalográfica também, na referência [3] foram estudadas duas fases da liga, $p(2 \times 2)$ e $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, conforme está ilustrado na figura 4.1.

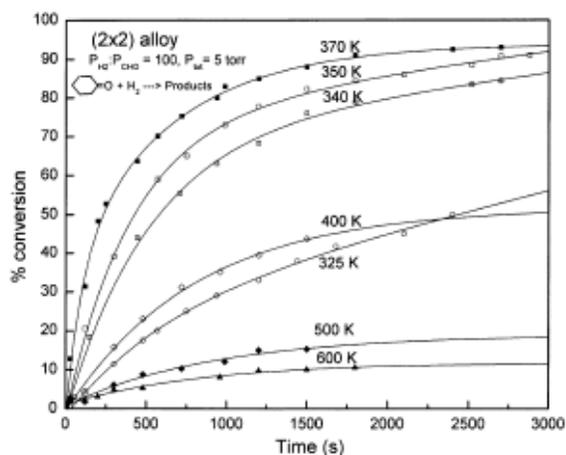
A figura 4.1(a), 4.1(b) e 4.1(c) apresenta um gráfico do nível de conversão da hidrogenação catalítica da ciclohexanona pela Pt(111) limpa e Sn sobre Pt(111), nas fases (2×2) e $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Pode-se notar nesses gráficos que a adição de Sn sobre a Pt(111), induziu o decaimento no tempo de hidrogenação da ciclohexanona, por exemplo, para ilustrar a eficiência da formação dessa liga, tomemos a temperatura de 370 K. Nota-se que o tempo necessário para converter 80% da ciclohexanona em ciclohexanol, pela Pt pura, é igual a 2400 segundos, e esse tempo decai drasticamente com a formação da liga Pt-Sn, e ainda nota-se um efeito em função da fase formada pela deposição do Sn sobre a Pt(111), ou seja, para a fase (2×2) , o tempo necessário, para a mesma taxa de conversão, foi de 1050

Sn sobre Pd(111)

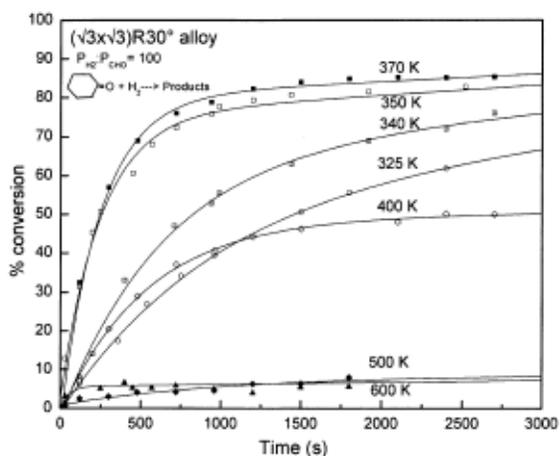
segundos e para a fase $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$ o tempo gasto foi igual a 950 segundos. Também pode-se notar nesses gráficos que a atividade de hidrogenação, à baixa temperatura (325 K), foi substancialmente maior para ambas as fases da liga Pt-Sn, comparada à superfície de Pt(111) limpa.



4.1(a)



4.1(b)



4.1(c)

Figura 4.1: As figuras 4.1(a), 4.1(b) e 4.1(c) ilustram o nível de conversão da hidrogenação catalítica da ciclohexanona pela Pt(111) e Sn sobre Pt(111) nas fases (2×2) e $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ$ [3].

Também podemos apontar a título de exemplo, para a aplicação catalítica, nesse mesmo sistema, a reação de ciclização do acetileno a benzeno[2], a qual é de grande valor comercial nas indústrias químicas.

Existe, portanto na literatura, um grande número de estudos estruturais, feitos por LEED ou PED de ligas de superfície formadas por Sn sobre superfície de metais nobres e de transição, como por exemplo: Pt(111)[6], Ni(111)[7,8], Cu(111)[7], Ni(100)[9] e Ni(110)[10]. Em parte, esses estudos foram motivados pelo fato que a adição de Sn sobre metais de transição, melhora o desempenho na catálise heterogênea. Esses estudos revelaram alguns comportamentos sistemáticos claros em termos da amplitude da corrugação com as fases das ligas de superfície, as quais são consistentes com um modelo simples de esferas rígidas. Também mostram que um aumento na amplitude de corrugação com o decaimento do parâmetro de rede do substrato[11], indicam que o raio dos átomos de Sn em posições substitucionais na rede dos cristais acima citados, são menores que o esperado, isto é, relativo à ligas de volume. Em particular, a corrugação nas ligas de superfície, sempre ocorre quando os elementos constituintes da liga possuem diferentes parâmetros de rede relativo ao substrato, onde esse efeito envolve um átomo ligante com um raio maior que o do substrato. Não obstante, foi visto que a corrugação encontrada é quase sempre menor que o predito pelo modelo de esfera rígida[5]. Esse efeito suporta a sugestão [12] que a corrugação reduzida observada na superfície está relacionada a densidade de elétrons de valência, devido a efeitos de superfície, a qual pode provocar uma contração no espaçamento entre as camadas que compoem a superfície metálica. Recentemente, o sistema bimetálico Pd-Sn foi investigado do ponto de vista de aplicações como um novo catalisador para a conversão de hidrocarbonetos [3,13,14]. As propriedades desses sistema foram dadas pela forte interação entre o Pd e Sn, através da hibridização entre os estados “d”do Pd e os estados “s”do Sn, levando à formação da liga Pd-Sn, e onde também foi visto que a banda “d” do Pd, está centrada em aproximadamente 4 eV abaixo do nível de Fermi [15], e essa forte interação entre os átomos de Pd e Sn foram vistas apenas para os átomos de Pd e Sn das primeiras camadas atômicas, ou seja ligas de superfície.

É bem conhecido que quando um filme metálico de espessura da ordem de poucas camadas atômicas é depositado sobre a superfície de um segundo metal, o fenômeno da difusão pode levar a formação de ligas de superfície . Em vários casos[16] foi encontrado que a espessura desta liga é da ordem de uma única camada atômica, enquanto que em outros casos observou-se o crescimento epitaxial ordenado de ligas multicamadas [17,18,19].

4.2 - Até onde o sistema Sn sobre Pd(111) foi estudado na literatura ?

Para as ligas de volume no sistema Pd-Sn, foi encontrado um grande número de fases intermediárias : Pd₂Sn, Pd₃Sn₂, PdSn, PdSn₂ e PdSn₄. Para essas fases, foi investigado quais seriam suas estruturas e apresentadas num diagrama de fases:

1)Pd₂Sn : Tem uma estrutura complexa, a qual aparentemente ainda não foi determinada;
2)Pd₃Sn₂ : Tem uma estrutura hexagonal, tipo B8[1,2], onde $a = 4,390\text{Å}$ e $c = 5,655\text{Å}$;
3)PdSn₂ : Esta fase forma-se a baixa temperatura e a alta temperatura em duas estruturas diferentes.

- a) Alta temperatura: Tem uma célula unitária monoclinica, onde $a = 6,197\text{Å}$, $b = 3,941\text{Å}$ e $c = 6,398\text{Å}$. Essa estrutura pode ser tratada como uma monoclinica deformada tipo B31[41];
- b) Baixa temperatura : Tem uma célula unitária tetragonal, onde $a = 6,508\text{Å}$, $c = 24,445\text{Å}$. As posições e parâmetros dos átomos foram determinadas à partir de cristais. A estrutura é composta de 8 camadas duplas de átomos com posições derivadas da estrutura C1 e C16;

4)PdSn₄ : Tem uma célula unitária de face centrada ortorrômbica, onde $a = 6,398\text{Å}$, $b = 6,430\text{Å}$ e $c = 11,772\text{Å}$. A liga foi aquecida durante 70 horas a 300 °C

Em particular, para uma dada liga de volume também de Pd-Sn[3,21], tipo fcc, foi feito um estudo sobre a influência dos átomos de Sn sobre o espaçamento de rede de um sólido de Pd em função da concentração de Sn na liga de volume[22].

% de Sn	a (Å)
0	3.89
13	3,93
16,5	3,94
26	3,97

Tabela 4.1: Parâmetro de rede da liga Pd-Sn em função da concentração de Sn.

Os dados apresentados na tabela 4.1 mostram que conforme a concentração de Sn cresce na liga, há uma expansão no parâmetro de rede da liga. Dada a vasta possibilidade de formação de ligas de volume, nas várias fases possíveis para esse sistema, encontramos apenas uma referência na literatura sobre a formação de liga de superfície para o sistema Sn sobre Pd(111). Nesse trabalho, que foi estudado pela primeira vez por Adam F. Lee e colaboradores[14] usando LEED, de uma forma qualitativa, foram feitos alguns estudos interessantes em função da cobertura de Sn sobre o cristal de Pd(111):

- 1) Deposição de Sn sobre Pd(111), a 300 K adota um crescimento camada sobre camada até 2 ML, onde uma parcela significativa forma ilhas 3D;
- 2) As propriedades eletrônicas das camadas de Sn são uma forte função da espessura do filme de Sn;
- 3) Aquecendo filmes de Sn, depositados à 300 K, induz-se à formação de ligas de superfície ordenadas. Filmes finos dão origem a ligas de superfície tipo Pd₂Sn nas primeiras monocamadas; Espessuras maiores que 3 ML, produzem multicamadas da liga Pd₃Sn;
- 4) Foi observada uma transferência de carga dos átomos de Sn para os átomos de Pd;

Nos estudos realizados por Lee e colaboradores, não foram respondidas algumas questões do ponto de vista de determinação estrutural do sistema Sn sobre Pd(111), enfoque maior foi do ponto de vista da caracterização eletrônica. Questões que ainda deveriam ser estudadas:

- a) determinação exata da profundidade de difusão para o Sn no cristal de Pd(111);
- b) se houve ou não difusão ordenada nas camadas inferiores à superfície;
- c) se houve ou não expansão no parâmetro de rede paralelo à superfície;
- d) se houve ou não expansão entre planos atômicos no cristal de Pd(111);

- e) se houve ou não corrugação na superfície do cristal de Pd(111);

4.3 - Deposição de Sn sobre Pd(111): Medidas realizadas por XPS e LEED

A descrição de como foi feita a limpeza da amostra, preparação da superfície e deposição dos filmes foram feitas no capítulo 3. Verificamos a contaminação na amostra através do espectro de XPS do cristal de Pd(111) limpo, antes e após o aquecimento (figura 4.2). Não observamos traços de contaminantes na amostra, após o processo de limpeza e reconstrução da superfície. Como o feixe de raios-x gerado pelo anodo de Al ilumina parte do porta amostras de Ta, também deverá aparecer o pico Ta 4d no espectro XPS, conforme mostrado na figura 4.2.

Antes de iniciarmos os testes de evaporação checamos a superfície do cristal de Pd(111) com o LEED, onde observamos uma estrutura tipo $p(1 \times 1)$, indicando que a superfície foi bem ordenada. E a ausência de pontos extras na tela LEED garantiu que não havia a presença de contaminantes (por exemplo: CO, SO₂) contribuindo para o sinal de difração nos experimentos de PED.

Após a limpeza e reconstrução da superfície, verificada pelo LEED, iniciamos o crescimento do filme Sn sobre o cristal de Pd(111). Utilizamos uma evaporadora comercial [37]. Nesta evaporadora o aquecimento é feito bombardeando o cadinho com um feixe de elétrons energéticos. Para evitar a reação do Sn com o cadinho de Mo, revestimos seu interior com um cadinho de quartzo. A taxa de evaporação era controlada pela corrente de íons emitida pelo material, que estavam evaporando. Para formar a liga de superfície, usamos como base o procedimento descrito na ref [14]. Naquele trabalho os autores descrevem a formação de duas fases, uma (2×2) e outra $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, ou mesmo a coexistência das duas fases, dependendo da cobertura e da temperatura de aquecimento da amostra. Aparentemente deveria ocorrer a formação de uma fase (2×2) quando a cobertura excedesse 3 ML. Acompanhamos o padrão LEED durante o aquecimento da superfície (da temperatura ambiente a aproximadamente 400°C) e pode-se observar uma transição de um padrão (1×1) difuso diretamente para uma superestrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, sem nenhuma evidência da formação de uma fase (2×2) , que está coerente com a cobertura obtida na figura 4.3.

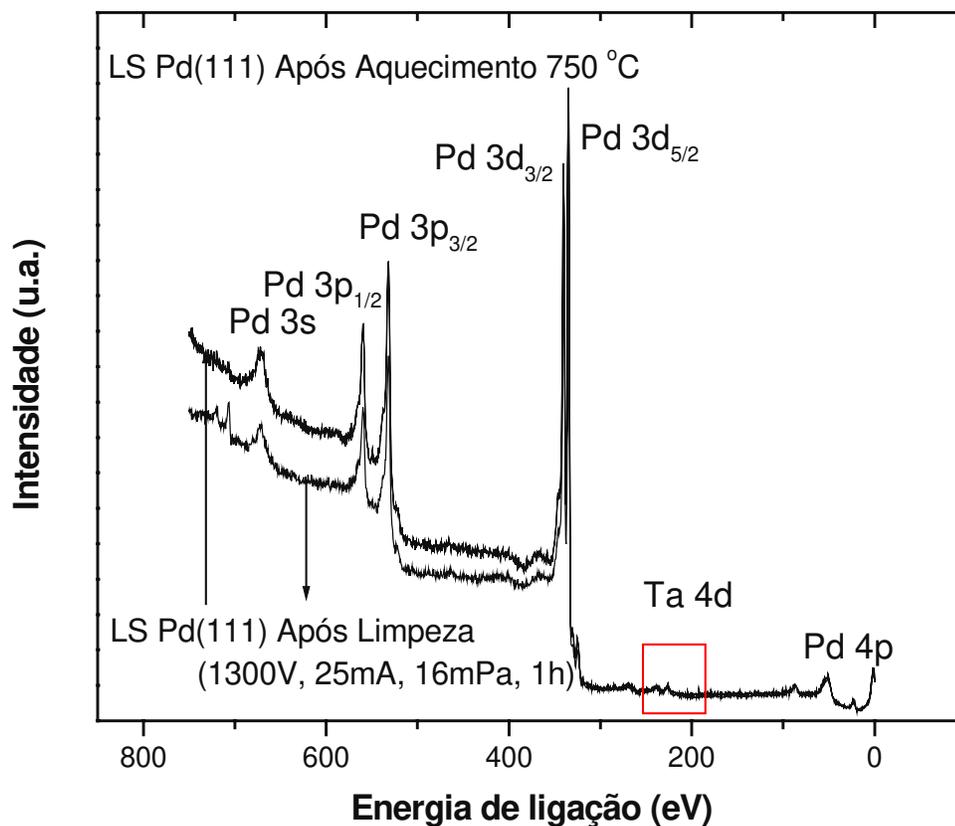


Figura 4.2 : XPS do cristal de Pd(111) limpo, antes e após o aquecimento

Para determinarmos a quantidade de material depositado no cristal de Pd(111), ou seja, a espessura do filme, foi utilizado a razão das áreas dos picos de XPS para o Pd 3d e Sn 3d[23].

$$\frac{I_{Sn}}{I_{Pd}} = \frac{I_{Sn}^{\infty} \left[1 - \exp\left(-d/\lambda_{Sn}\right) \right]}{I_{Pd}^0 \exp\left(-d/\lambda_{Pd}\right)}$$

onde I_{Sn}/I_{Pd} é a razão entre as áreas sobre os picos de XPS para o Sn 3d e Pd 3d , I_{Sn}^{∞} é a intensidade para uma cobertura de Sn, onde não se observa mais sinal de Pd, I_{Pd}^0 é a intensidade do Pd 3d para um cristal de Pd limpo, (λ_{Sn} e λ_{Pd}) são os livres caminhos

médios, em ângstroms para o Sn e Pd e d é a espessura percorrida pelos elétrons. Para o cálculo do livre caminho médio[24], consideramos para o Sn3d 5/2 e Pd3d 5/2, possuíam as energias cinéticas iguais a 1000, 6 eV e 1151,1 eV respectivamente.

Realizamos a medida de espectros de XPS para os fotopicos Pd 3d e Sn 3d durante a deposição do filme de Sn, usamos como fonte de excitação luz síncrotron. Através dessas medidas de XPS construímos a curva 4.3 onde cada ponto representa uma medida do tipo da figura 4.4:

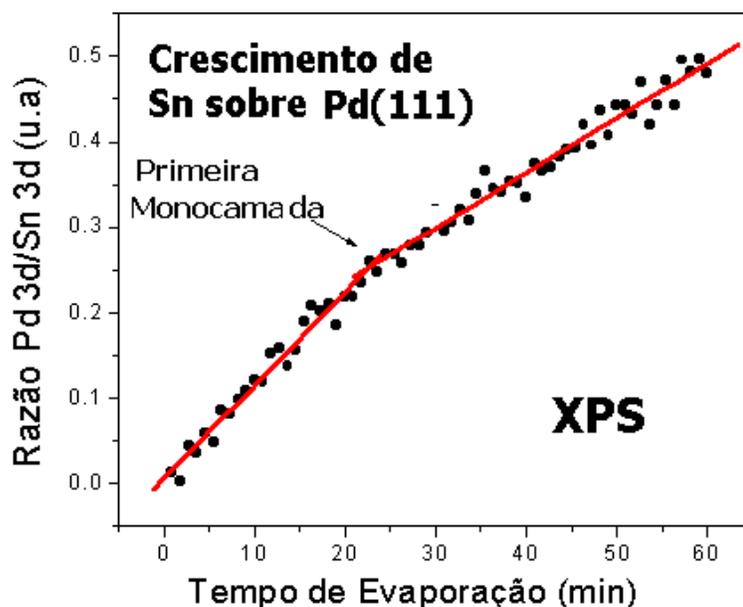


Figura 4.3: Razão das áreas dos picos de fotoemissão do Pd 3d_{5/2} e Sn 3d_{5/2} como função do tempo de evaporação. A taxa de deposição foi determinada em aproximadamente 0,03 ML/min.

A determinação da dinâmica e a caracterização do tipo de crescimento não é uma tarefa simples. Portanto, a razão entre os fotopicos de XPS para o Sn 3d e Pd 3d, apresentada na figura 4.4, apenas indica, de forma qualitativa, a dinâmica de crescimento do filme de Sn sobre o Pd(111). Uma técnica muito utilizada para isso é a técnica RHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction)[25]. Pelo gráfico da figura 4.3, é possível dizer que a taxa de evaporação era de aproximadamente 0.03 ML/min e o crescimento até completar a primeira monocamada foi bidimensional (aproximadamente em 25 min.). Após um período de aproximadamente 25 minutos não observou-se uma nova variação abrupta da intensidade, o que seria esperado no caso de crescimento camada sobre camada. Com base nestes dados, tendemos a dizer que o crescimento foi misto (camada

sobre camada seguido de crescimento em ilhas tridimensionais) ou Stranski-Krastanov (SK). No entanto, uma análise semelhante feita na ref. [14] com espectroscopia Auger mostrou crescimento camada sobre camada pelo menos até a segunda monocamada depositada e posteriormente a mudança de comportamento para SK, sendo que naquela situação a taxa de evaporação era maior ~ 0.2 ML/min. Como o crescimento pode ser muito dependente da taxa de evaporação, pode-se dizer que os resultados são coerentes, entretanto uma análise errônea já reportado na literatura, isto é, um falso crescimento Stranski-Krastanov (SK) foi reportado para o crescimento de Sn sobre Ni(111)[26] e Mo(110)[27], respectivamente.

Na figura 4.4 mostramos os espectros de XPS respectivamente para a superfície de Pd(111) limpa e para a superfície de Pd(111) após a evaporação de um filme de Sn, com aproximadamente 2 ML de espessura, antes e após o aquecimento à 400 °C. Verificamos, através dos espectros de XPS na figura 4.4, que a razão das intensidade de XPS do Sn 3d/Pd 3d, antes é após o aquecimento foi igual a 0,457 e 0,412. Para calcularmos essa razão entre as intensidades do $\text{Sn}3d_{5/2}/\text{Pd}3d_{5/2}$, subtraímos o “background” dos dados e após “fitarmos¹” os dados tomamos as respectivas áreas debaixo da curva, respectivamente. Foi verificado no capítulo 3 que para essa temperatura(400 °C) e pressão($7,6 \cdot 10^{-10}$ mbar), durante a reconstrução da superestrutura $\text{Pd}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Sn}$, o Sn não evapora, portanto, isso indica que pequenas quantidades de Sn difundiram para o interior das primeiras camadas atômicas do cristal de Pd(111).

¹ Denominamos “fitar” o ajuste da curva usando o método dos mínimos quadrados e funções que levam em conta os fenômenos físicos envolvidos.

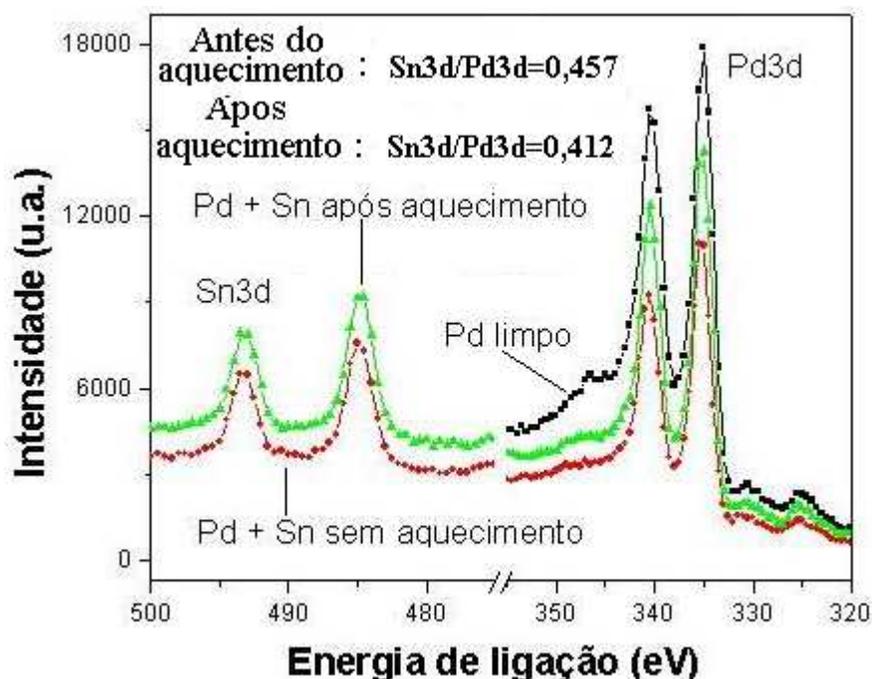
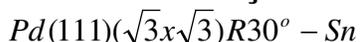


Figura 4.4: Espectros de XPS do Pd 3d e Sn 3d antes da evaporação, antes do aquecimento, e depois do aquecimento a 400 °C.

4.4 - Reconstrução da superestrutura para o sistema Sn sobre Pd(111) :



Os filmes foram depositados à temperatura ambiente, após a deposição, o padrão LEED era um $p(1 \times 1)$, com um fundo difuso. Em seguida realizamos o aquecimento do filme fino à temperaturas que variaram entre 350 e 450 °C. Observamos que o padrão LEED mudou para a fase $Pd(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sn$, quando a temperatura atingiu aproximadamente 400 °C por 35 minutos de aquecimento, para uma amostra com 2 ML de espessura. A figura 4.5 mostra o padrão LEED para o Sn depositado sobre Pd(111) após o aquecimento do filme a uma temperatura de 400 °C. Portanto, observamos que para a cobertura de 2ML, uma diminuição nos pontos e um decaimento na contribuição de fundo. A temperatura máxima para a formação dessa fase é 500 °C e esta extingui-se em aproximadamente 600 °C. Lee et al[14] observaram que para coberturas de Sn superiores a 3 ML, há a formação da fase (2×2) , para temperaturas de aquecimento abaixo de 250 °C, e ainda, observaram uma transição da fase (2×2) -Sn para a $Pd(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sn$, para um aquecimento igual a 500 °C.

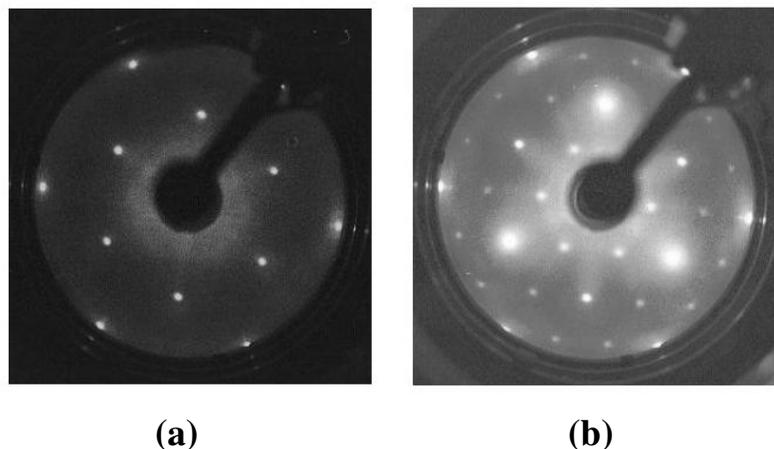


Figura 4.5 : Padrão LEED, com feixe de elétrons incidindo normalmente. (a) LEED do cristal de Pd(111) limpo, $E = 90$ eV e (b) LEED do filme de 2ML de Sn sobre Pd(111), $E = 146$ eV, após aquecimento da amostra por 400 °C por 35 minutos.

Nas medidas de XPS, que realizamos para o Sn 3d e Pd 3d, também observamos que aquecendo filmes finos de Sn, depositados à temperatura ambiente, há uma progressiva perda de Sn da superfície, onde isso é o resultado da difusão de Sn para o substrato, conforme já reportado para filmes de Sn depositados à mesma temperatura sobre Cu(111)[7], Ni(111)[8,11] e Pt(111)[6] para as fases $p(2 \times 2)$ e $\sqrt{3}$ formadas. As mudanças nas propriedades eletrônicas do adsorbato e substrato, observadas por XPS, apontam para a formação da liga de superfície. Os espectros de XPS na figura 4.6 mostram deslocamentos iguais a $(0,4 \pm 0,1)$ eV e $(0,5 \pm 0,1)$ eV para os fotopicos do Pd 3d, medidos para os ângulos iguais a 75° e 30° , em relação à normal do cristal de Pd(111). Lee e colaboradores [14] observaram diferentes deslocamentos para o pico do Sn 3d em função da espessura do filme de Sn, e que aquecendo-se progressivamente monocamadas de Sn, o deslocamento do fotopico 3d do Sn volta a ser igual ao deslocamento do Sn 3d observado para um filme de espessura da ordem de submonocamada. Essa mudança também foi observada em nossos dados. O fato de haver esse deslocamento do pico do Sn 3d em função do aquecimento é consistente com a migração de átomos de Sn da superfície do filme fino para um ambiente rico em Pd.

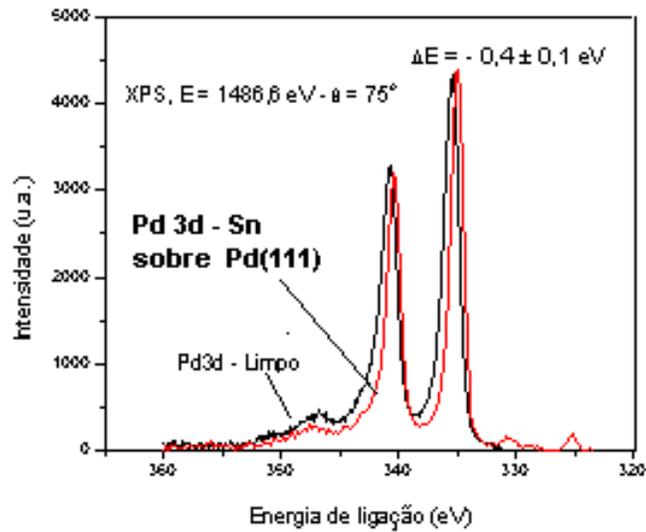


Figura 4.6 : Espectro de XPS do fotoeletrão 3d do Pd, observado para o sistema: Pd(111) limpo e Sn sobre Pd(111), medido em um ângulo igual a 75° em relação à normal da amostra.

Também observamos a supressão dos plasmons para o fotoeletrão 3d do Sn. Isso indica a formação da liga de superfície Pd-Sn. Também observamos um pequeno deslocamento na energia de ligação do Sn 3d (figura 4.7).

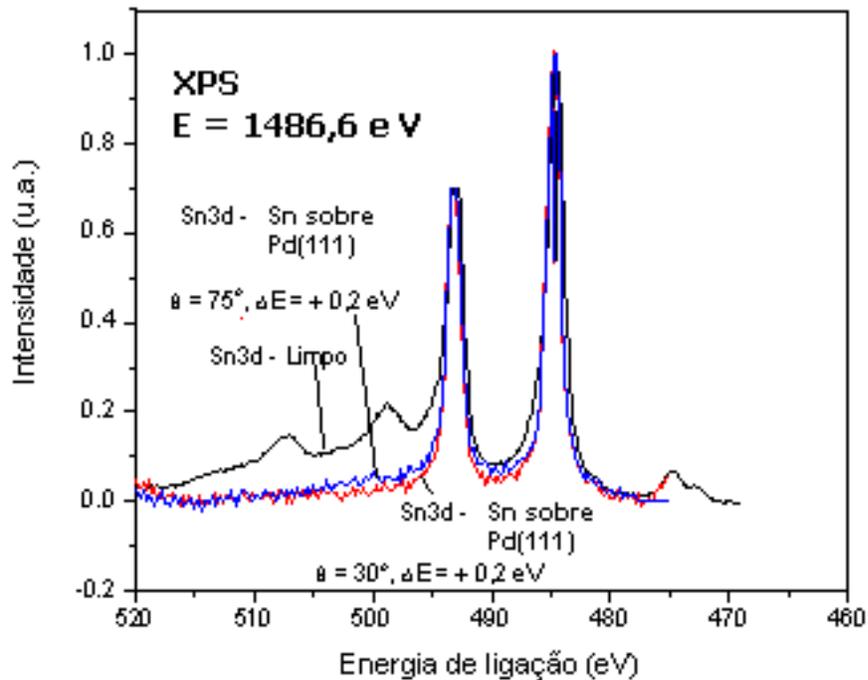


Figura 4.7 : Espectro de XPS do Sn 3d para Sn puro e Sn sobre Pd(111), medidos em ângulos iguais a 30 e 75° em relação à superfície do cristal de Pd(111).

Foi medido também o Auger $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ do Pd e não encontramos mudanças significativas na forma de linha.

Tendo o padrão LEED, foi possível constatar a formação de uma liga ordenada nesse sistema. Existem alguns modelos compatíveis com o padrão LEED para a fase $\sqrt{3}$, dentre os quais os mais importantes são:

1 – Uma liga ordenada substitucional tipo $Pd(111)(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ - Sn$ formada na primeira camada atômica; (célula unitária contém um átomo de Sn e dois átomos de Pd, no empacotamento ABCABCABC...)

2 – Uma liga ordenada substitucional tipo $Pd(111)(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ - Sn$ formada na primeira e segunda camada atômica;

3 – Uma liga ordenada substitucional tipo $Pd(111)(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ - Sn$ formada na primeira, segunda e terceira camada atômica;

4 – Uma liga ordenada substitucional HCP tipo $Pd(111)(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ - Sn$ formada por átomos apenas na primeira camada atômica;

4.5 - Determinação estrutural da superfície de Pd(111) limpa

Para determinarmos quais das quatro possibilidades melhor descreveria o sistema Sn sobre Pd(111), há a necessidade de realizar medidas de um conjunto de dados de PED, para uma superfície de Pd(111) limpa[29]. Foi utilizado como emissor nas coletas de XPS em modo ângular o Pd 3d. A energia dos fótons foi igual a 650 eV, onde os fotoelétrons tinham energia cinética igual a 315 eV. Coletou-se espectros a passos de 3° numa escala de 0 a 120° com resolução angular 1° no ângulo azimutal para o ângulo polar variando no intervalo de 20 a 70° em passos de 5° . Para o modelamento da estrutura do Pd limpo, utilizou-se o pacote MSCD. A estrutura proposta era formada por um parabolóide, com 10 Å de raio e 12 Å de profundidade para um total de 210 átomos. O valor da temperatura de Debye (θ_d) e Inner Potential(V_0) utilizados foram iguais a 168 k e 9,0 eV.

Para visualizar os padrões de difração usamos um gráfico em escala de cinza onde a intensidade do ponto de coordenada $x=\theta\cos(\varphi)$ e $y=\theta\sin(\varphi)$ é dado por $z=\chi(k, \theta, \varphi)$. Os padrões de difração experimental e do modelamento teórico para uma estrutura fcc, para a estrutura obtida para o Pd(111) limpo foram essas:

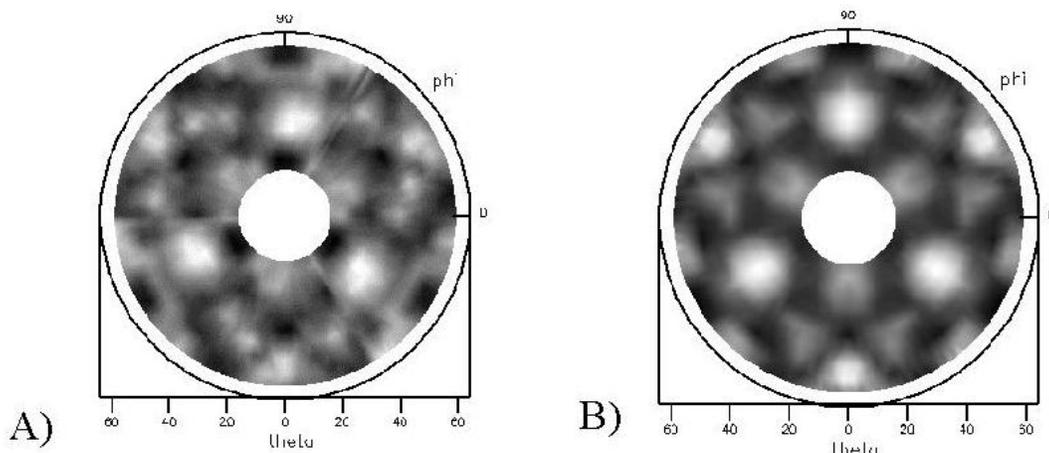


Figura 4.8 : Padrão de difração de fotoelétrons de Pd(111) limpo, usando os picos de Pd 3d ($E_k=315$ eV) como emissor . A) experimental; B) Simulação teórica[25,29] .

Da simulação proposta[28] para essa estrutura, que resultou num fator de qualidade R_a igual a 0,235, pode-se determinar os seguintes valores estruturais:

- 1) Parâmetro de rede paralelo à superfície igual a $2,75\text{\AA}$;
- 2) Distância entre a primeira e a segunda camada atômica foi igual a $d_{12} = 2,27\text{\AA}$, o valor encontrado para d_{12} na literatura[28], feito por LEED, foi igual a $2,276\text{\AA}$, com uma expansão igual a $+1,3\%$ e valor para o espaçamento entre planos no volume foi igual a $2,246 \pm 0,05\text{\AA}$;

4.6 - Determinação estrutural da liga de superfície : Pd-Sn crescida sobre uma superfície de Pd(111) limpa

Inicialmente, para a determinação estrutural da liga de superfície crescida, usamos difração de fotoelétrons (PED), com fótons com energia igual a 700 eV (nominal),

provenientes da linha SGM do LNLS, em seguida, ainda sobre a mesma amostra, utilizamos fótons com energia igual a 1486,6 eV, provenientes da linha K_{α} de um ânodo de raios-X de alumínio. Variamos os ângulos polares e azimutal, para o ângulo θ , variou-se de 70 até 20 graus, com passos de 5° , e para o ângulo ϕ este foi variado de 0° até 120° com passos de 3° . A energia de passagem foi igual a CAE= 60 eV e para as fendas na linha de luz foi usado 200/200 μm . O modelamento teórico utilizou o pacote MSCD[38], usando um cluster de formato parabolóide, com 10 Å de raio e 12 Å de profundidade, num total de 210 átomos, distribuídos em 6 camadas atômicas. A figura 4.9 ilustra os padrões de difração experimentais, provenientes dos emissores Sn 3d e Pd 3d.

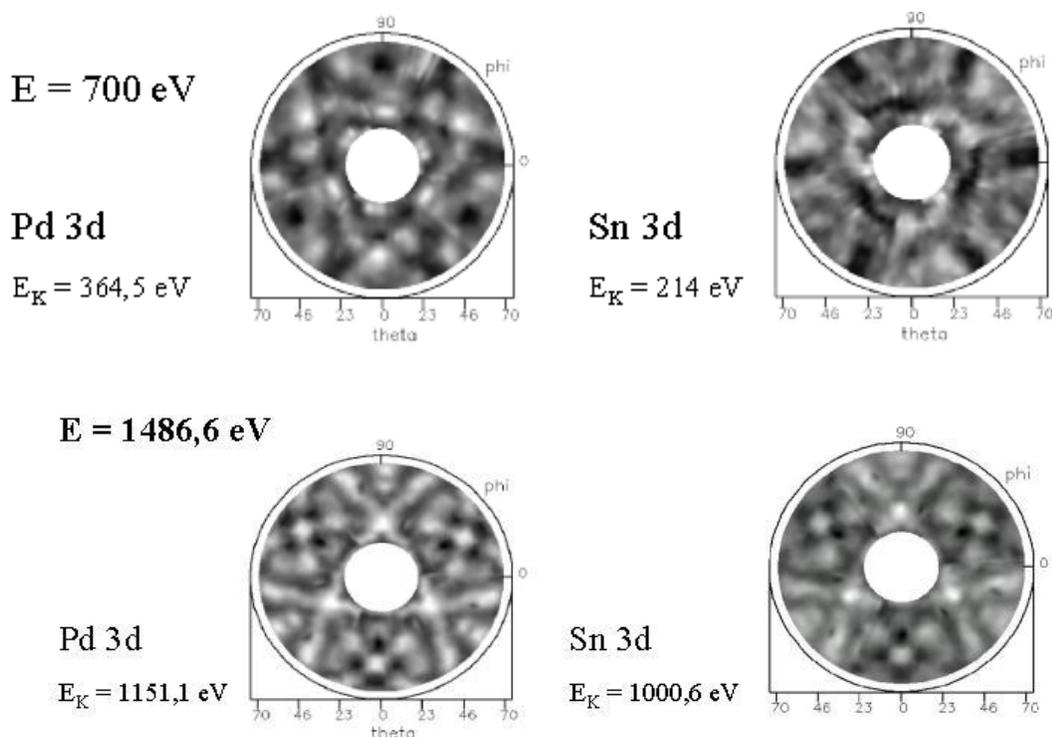
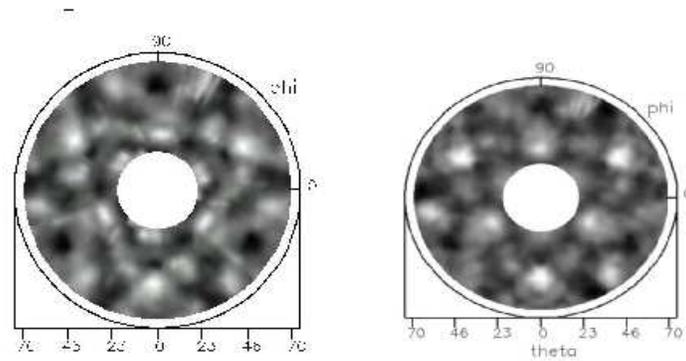


Figura 4.9 : Padrões de difração experimentais para o sistema Sn sobre Pd(111), onde é apresentado Sn 3d e Pd 3d emitindo, em diferentes energias cinéticas.

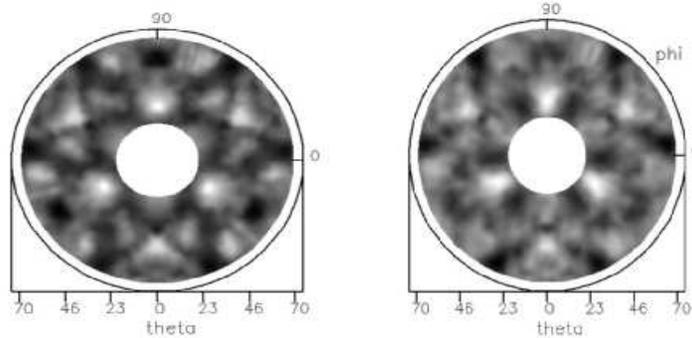
Pelos dados coletados utilizando radiação síncrotron, uma série de modelos compatíveis com o padrão LEED foram testados. As figuras 4.10 e 4.11 mostram os modelos de ligas substitucionais simulados, com ligas em diferentes camadas atômicas do cristal de Pd(111), para o Pd 3d emitindo e para Sn 3d emitindo.

Pd 3d excitado por $h\nu=700$ eV



A) Experimental

B) Sub. 1a. $R_a = 0,3103$



C) Sub. 1a. e 2a. $R_a = 0,3141$ **D) Sub. 1a., 2a. e 3a. $R_a = 0,4377$**

Figura 4.10: Comparação teoria – experimento para padrões de PED do sistema Sn sobre Pd(111) na fase $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Sn. (A) Dados experimentais; Modelo substitucional de Sn na fase $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Sn com a liga Pd₂Sn na : (B) primeira camada, (c) primeira e segunda camada, (D) primeira, segunda camada e terceira camada atômica.

Sn 3d excitado por $h\nu=700$ eV

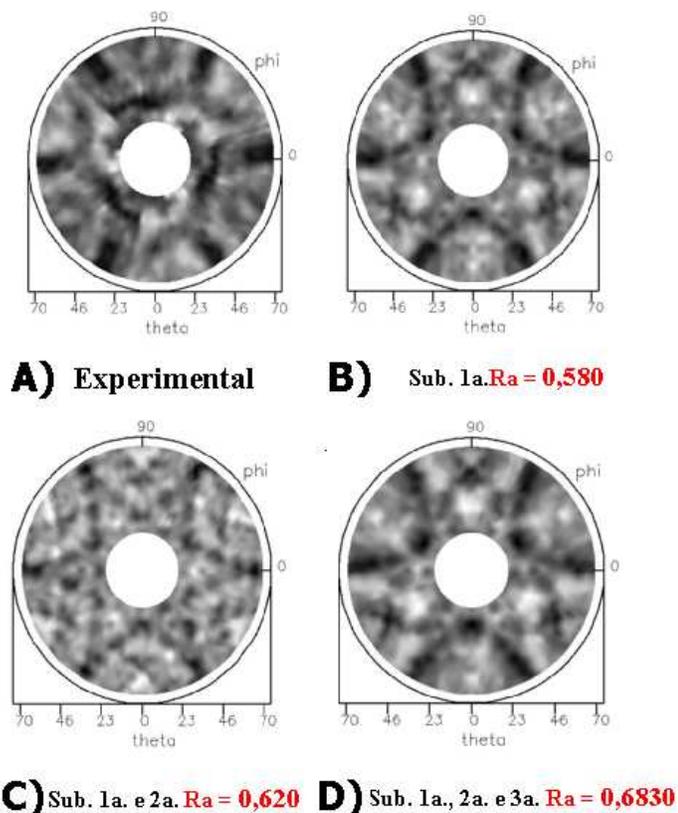


Figura 4.11: Comparação teoria – experimento para padrões de PED do sistema Sn sobre Pd(111) na fase $R3 \times R3$. O fator R_a e a comparação visual mostra uma boa concordância com o modelo substitucional fcc na primeira camada. (A) Dados experimentais; Modelo substitucional de Sn na fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn, com a liga Pd_2Sn na : (B) primeira camada, (c) primeira e segunda camada, (D) primeira, segunda camada e terceira camada atômica.

Nota-se na figura 4.10 e 4.11 uma concordância entre os valores de R_a para ambos emissores, Pd3d e Sn3d, portanto pelos dados obtidos por radiação linearmente polarizada, podemos concluir que o melhor modelo que fita os dados experimentais é uma liga substitucional ordenada Pd_2Sn na primeira camada, onde os átomos de Sn ocupam sítios fcc da estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

Determinado o modelo, foi feito em seguida uma relaxação entre a primeira e a segunda distância interplanar e entre a segunda e a terceira distância interplanar, onde se utilizou o Pd 3d como emissor. Inicialmente, procuramos por um mínimo para o fator R_a , (figura 4.12) mantendo todos os átomos coplanares, e isso resultou em valor mínimo de R_a

igual a 0,3026, para uma expansão em d_{12} e d_{23} igual a 1,78% e 2% respectivamente. O mesmo também foi feito para o Sn 3d emitindo e encontramos uma expansão em d_{12} igual a 1% e em d_{23} igual a 2% para um fator R_a igual a 0,52.

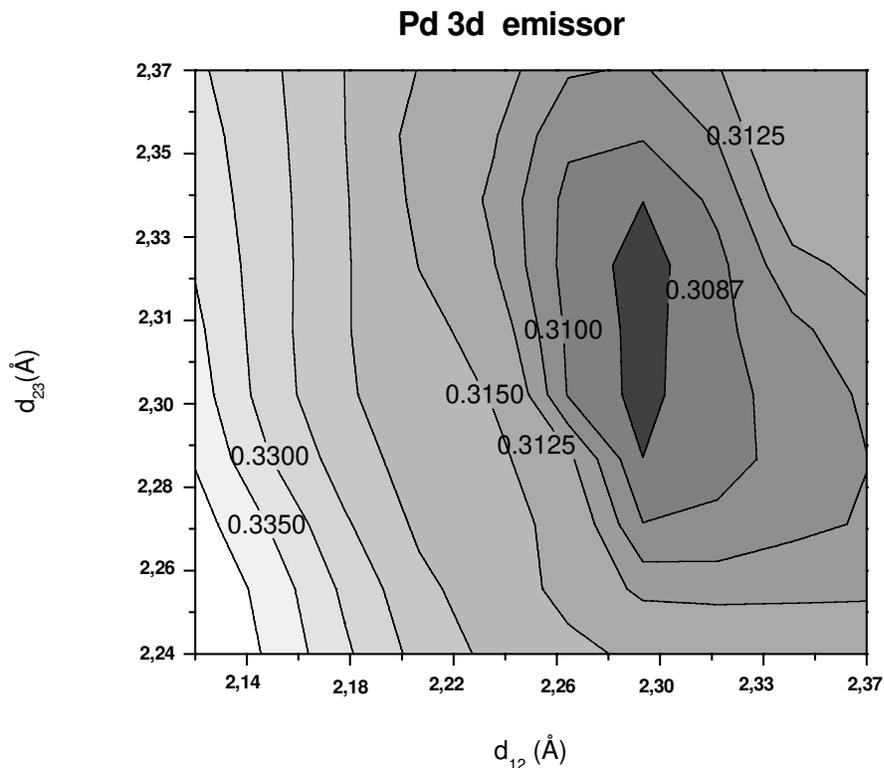


Figura 4.12 : Relaxação entre planos atômicos. Eixo x : Relaxação entre a primeira e a segunda camada atômica (d_{12}). Eixo y : Relaxação entre a segunda e a terceira camada atômica (d_{23}).

Dado que o raio atômico do Pd é igual a 1,31 Å e raio do Sn é igual a 1,41 Å, uma procura por corrugação na superfície do cristal foi realizada. Essa procura resultou em determinar que os átomos de Sn estão 0,233 Å acima, em uma linha imaginária que passa pelo centro dos átomos de Pd. O valor encontrado de corrugação do Sn sobre Pd(111), para nossos dados, concorda com a curva experimental[30] de corrugações obtidas para os sistemas : Sn sobre Ni(111)[11], Sn sobre Cu(111), Sn sobre Pt(111) e Sn sobre $Pt_3Sn(111)$, conforme ilustrado na figura 4.13

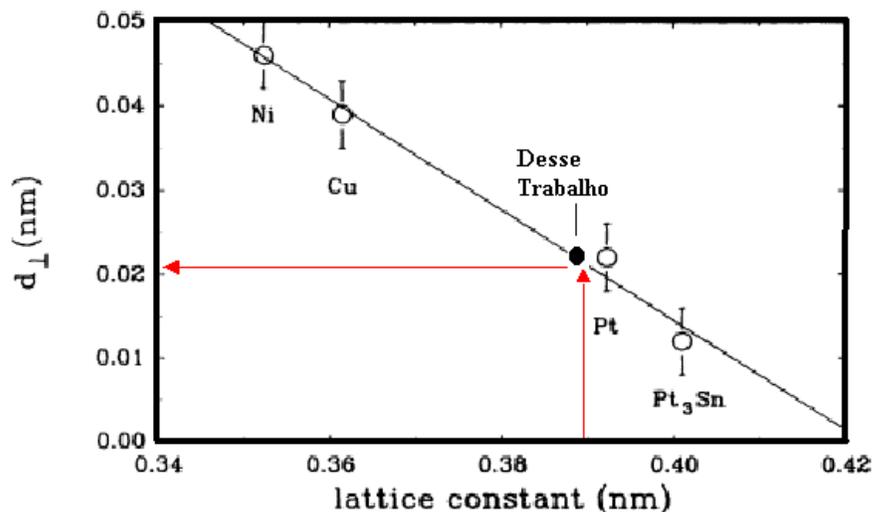


Figura 4.13: Valores de corrugações para os átomos de Sn sobre a superfície de metais em função do parâmetro de rede desses metais.

Conforme foi dito no início deste capítulo, esse sistema foi medido no regime de duas energias, e devido o fato do livre caminho médio para os fotoelétrons excitados por raios-x convencional ($h\nu=1486.6\text{eV}$) ser maior, espera-se que a profundidade sondada por esses fotoelétrons emitidos seja maior. Através dos dados de raios-x convencional foi possível verificar que existe Sn emitindo pelo menos na até a segunda camada, mas não pudemos dizer se este constitui em uma liga PdSn na segunda camada ou simplesmente está revelando regiões com liga substitucional ordenada recobertas com ilhas de Sn em excesso. Pelo fato de termos evaporado uma quantidade superior a 2ML, provavelmente o Sn difundiu para as camadas internas.

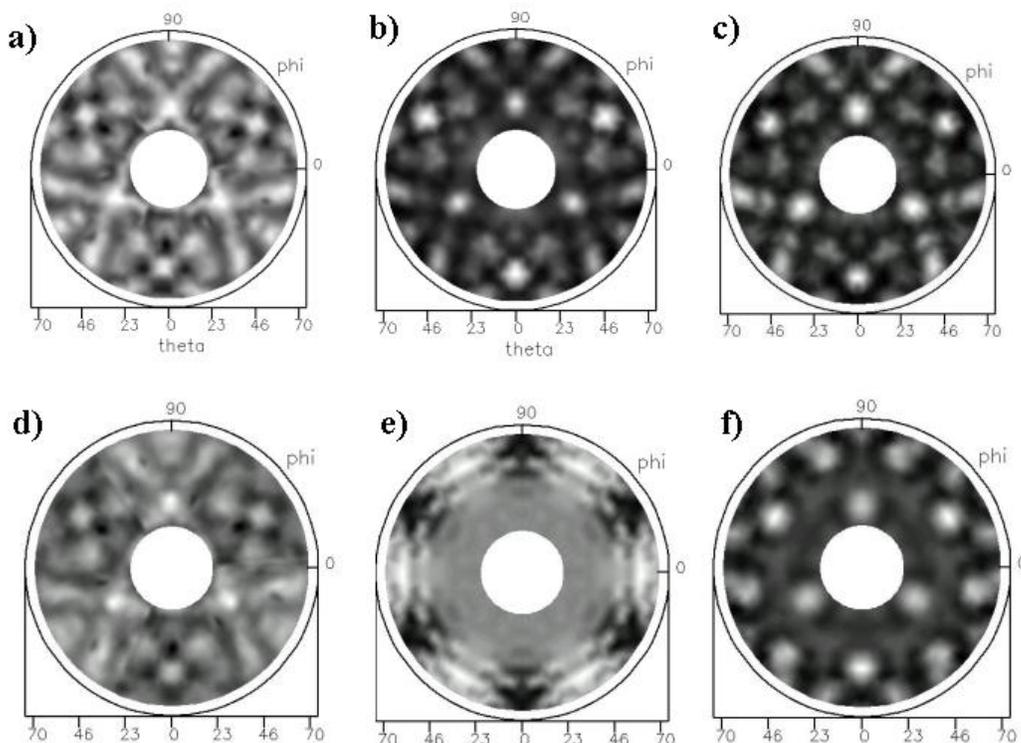


Figura 4.14 – Padrões de difração de Fotoelétrons de Pd 3d ($E_K = 1151,1$ eV) e Sn 3d ($E_K = 1000,6$ eV) excitados por AlK_{α} . Para Pd 3d são apresentados: (a) dados experimentais, (b) teoria com Sn somente na 1ª camada, (c) teoria com Sn na 1ª e 2ª camada. Para o Sn 3d são apresentados: (d) dados experimentais, (e) teoria com Sn somente na 1ª camada, (f) teoria com Sn na 1ª e 2ª camada

Na figura 4.14 apresentamos os dados experimentais com as melhores simulações, para fótons com energias de 1486,6 eV. A observação mais conclusiva vem da comparação direta das figuras 4.14(e) e 4.14(f) (teoria) com 4.14(d) correspondente aos dados experimentais para Sn emitindo. Fica claro que o modelo que contempla Sn na segunda camada 4.14(f) representa melhor os dados experimentais, quando usamos fonte excitadora com fótons de maior energia.

Quando comparamos os dados experimentais para o Sn 3d emitindo com a simulação realizada, onde contemplamos modelos substitucionais fcc, obtidos com fótons de baixa energia cinética, observamos que através do fator de qualidade R_a não pudemos concluir exatamente em até qual camada o Sn difundiu, entretanto para os dados experimentais

medidos em alta energia, através da comparação visual, a simulação mostrou que o melhor modelo que fita os dados experimentais é aquele onde há Sn na primeira e na segunda camada atômica, na fase $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Sn.

4.7 - Conclusões:

Através da combinação de XPS , LEED e PED pudemos responder a algumas das questões, do ponto vista estrutural, deixadas em aberto sobre o sistema Sn sobre Pd(111). Para a quantidade de material evaporado e temperatura de aquecimento, observamos, através do LEED à formação de uma liga genuinamente de superfície para este sistema com fase $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$. Nossos dados[42] sugerem que o modo de crescimento para o Sn sobre o Pd(111), para baixas taxas de evaporação, foi misto (camada sobre camada seguido de crescimento em ilhas tridimensionais) ou seja, Stranski-Krastanov (SK). A difração de fotoelétrons (PED) realizada com radiação Síncrotron, se mostrou mais sensível à superfície. Mostrou que o Sn forma uma liga substitucional fcc $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ na primeira camada atômica. O PED realizado com radiação convencional ($Al\ k_\alpha$) mostrou que existem também átomos de Sn emitindo na segunda camada atômica abaixo da superfície, indicando difusão, e a possível formação de uma liga ordenada $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Sn na camada mais interna. Através da relaxação entre os planos atômicos em relação ao cristal de Pd(111), determinou-se uma expansão de 1,78% e 2,00% $\Delta = \pm 2,5\%$ na primeira e na segunda distância interplanar, respectivamente. A superfície da liga apresentou leve corrugação com os átomos de Sn ligeiramente fora do plano definido pelos átomos de Pd.

4.8 - Referências

- [1] F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B.S. Clausen, B. Hammer, A.M. Molembroek, J.K. Nørskov, I. Stensgaard, *Science* 279, 1913 (1998);
- [2] A. Olivas, D.I. Jerdev and Bruce E. Koel, *Journal of Catalysis* 222 (285) 2004;
- [3] H. Schulz, N.M. Rahman, M. Breysse, P. Tetenyi, D. Kallo, H.J. Lovink, M.R. Deagudelo, *Stud. Srf. Sci. Catal. A* 75 (1993) 585;
- [4] T.B.L.W. Marinelli, J.H. Vleeming, V. Ponc, D. Wang, D.G. Blackmond, D. Arntz, G. Jannes, K. Kunimori, C.H. Rochester, *Stud. Surf. Sci. Catal. B* 75 (1993) 1211;
- [5] E. Ronzon, G. Del Angel, *J. Mol. Catal.* 148 (1999) 105;
- [6] S.H. Overbury, D.R. Mullins, M.T. Paffett, B.E. Koel, *Srf. Sci.* 254 (1991) 45;
- [7] Y. Ku, S.H. Overbury, *Srf. Sci.* 273 (1992) 341;
- [8] S.H. Overbury, Y. Ku, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 7868;
- [9] Y. D. Li, L.Q. Jiang, B.E. Koel, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 2813;
- [10] P.D. Quinn, C. Bittencourt, D. Brown, D.P. Woodruff, T.C.Q. Noakes, P. Bailey, *J. Phys.: Condens. Matte* 14 (2002) 665;
- [11] E.A. Soares, C. Bittencourt, E.L. Lopes, V.E. de Carvalho, D.P. Woodruff, *Surf. Sci.* 550 (2004) 127-132;
- [12] G. Neri, A.M. Visco, A. Donato, C. Milone, M. Malentacchi, G. Gubitosa, *Appl. Catal. A* 110 (1994) 49;
- [13] A.F. Lee, C.J. Baddeley, M.S. Tikhov, R.M. Lambert, *Surf. Sci.* 373 (1997) 195;
- [14] A.F. Lee, C.J. Baddeley, C. Hardacre, G.D. Moggridge, R.M. Ormerod, R.M. Lambert, J.P. Candy, J-M. Basset, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2797;
- [15] J. Rodriguez, *Het. Chem. Rev.* 3 (1996) 17;
- [16] C.T. Campbell, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 41 (1990) 775;
- [17] M. Galeotti, A. Atrei, U. Bardi, G. Rovida and M. Torrini, *Surf. Sci.* 297 (1993) 202;
- [18] S.H. Lu, D. Tian, Z.Q. Wang, Y.S. Li, F. Jona and P.M. Marcus, *Solid State Commun.* 67 (1988) 325;
- [19] D. Naumovic, A. Stuck, T. Greber, J. Ostewalder and L. Schlapbach, *Surf. Sci.* 269 (1992) 719;
- [20] S.H. Overbury and Y.S. Ku, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 7868;
- [21] C.T. Campbell, *Surf. Sci. Rep.* 27 (1997) 1;

- [22] H. Nowotny, K. Schubert, and U. Dettinger (1946) Z. Metallk. 37,137;
- [23] J.P. Reilly, C.J. Barnes, N.J. Price, R.A. Bennett, S. Poulston, P. Stone, and M. Bowker, J. Phys. Chem. B 103, 6521 (1999);
- [24] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Pems, Surface Interf. Anal., Vol. 21, 165 (1993)
- [25] Tese de Doutorado de Abner de Siervo, Unicamp-IFGW(12/11/2002)
- [26] K. Gurtler and K. Jacobi, Surf. Sci. 134 (1983) 309;
- [27] M.S. Tikhov and E. Bauer, surf. Sci. 203 (1988) 423;
- [28] H. Ohtani, M. A. Van Hove, and G.A. Somorjai. Surf. Sci. 187, 372 (1987);
- [29] A. de Siervo, E.A. Soares, R. Landers e G.G. Kleiman Physical Review B **71**, 115417 (2005);
- [30] S.H. Overbury and Yi-Sha Ku, Phys. Review B, 46, 7868 (1992);
- [37] <http://omicron.de>
- [38] Y. Chen and M. A. Van Hove, <http://electron.lbl.gov/mscdpack>
- [39] J. R. Knight and D. W. Rhys, J. Less-Common Metals, 1, 1959, 292-303
- [40] K. Schubert, H. L. Lukas, H.G. Meissner, and S. Bhan, Z. Metallk., 50, 1959, 534-540
- [41] E. Hellner (1956) Z. Krist. 107, 99
- [42] Pancotti, A. ; Siervo, Abner de ; Carazzolle, Marcelo F. ; Landers, R. ; Rodrigues, G. L. M. P. ; Kleiman, George G. . Structural Properties of ultra thin films of Sn on Pd(111): a LEED and PED study. Campinas: Activity Report 2003, 2003 (Activity Report 2003).

Capítulo 5

In sobre Pd(111) na fase (1 x 1) – In e ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-In

5.1 – Introdução a fase (1 x 1) - In:

In em baixas concentrações é muito pouco missível em Pd[2], no entanto forma liga ordenada de superfície para algumas poucas concentrações de In[3], tipicamente na faixa de submonocamadas.

Neste capítulo apresentamos um estudo do crescimento e determinação estrutural da liga de superfície In/Pd(111). O filme de In foi crescido *in situ* por MBE sobre um monocristal de Pd(111) e posteriormente aquecido à uma temperatura de aproximadamente 500K. A estrutura eletrônica e composição da superfície foi determinada através de XPS.

Na determinação da estrutura cristalográfica da liga de superfície, utilizou-se uma combinação de Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) e Difração de Fotoelétrons (PED) [4], excitados por radiação provenientes de uma fonte convencional de Al k_{α} . Com base nos padrões de difração LEED e de PED para fotoelétrons Pd 3d e In 3d propomos diferentes modelos teóricos para a fase (1x1)-In observada.

O substrato foi limpo in-situ, por repetidos ciclos de bombardeamento de argônio (1,5 kV, 2,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) e aquecimento, até não ser detectado mais traços de contaminantes pelo XPS, onde o LEED mostrou uma reconstrução (1 x 1) da superfície. A temperatura da amostra foi controlada por uma curva que relaciona potência versus temperatura, previamente feita para um monocristal limpo de Pd(111). Filmes ultra finos (tipicamente entre 1 a 5 ML) foram evaporados, utilizando-se uma célula tipo Knudsen, a qual foi

previamente degasada para o posterior uso. O processo de crescimento foi monitorado por XPS e a pressão na câmara foi sempre mantida menor que $4,5 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Na tentativa de se monitorar o modo de crescimento, foi utilizado a razão das intensidades dos picos de XPS dos fotoelétrons 3d do Pd e In. Através da curva que relaciona a razão das intensidades de XPS do Pd 3d e In 3d, podemos estimar que a taxa de evaporação igual a 0,03 ML/segundo nas nossas condições.

Após a evaporação, o filme foi aquecido a uma temperatura de (500 ± 20) K por 30 minutos e posteriormente por mais 40 minutos a uma temperatura de (530 ± 20) K. Verificamos a razão do sinal de XPS dos fotoelétrons 3d do In e do Pd, antes e após os aquecimentos, cujos valores foram iguais a 0,55, 0,46 e 0,42. O LEED indicou a formação de uma estrutura $p(2 \times 2)$ antes do aquecimento e após o primeiro aquecimento uma estrutura tipo - In. Após o segundo aquecimento, a estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - In, quase desapareceu. Não foi encontrado uma difusão tão intensa no segundo aquecimento, conforme indica a razão In3d/Pd3d que é igual a 0,42, assim foi feita uma nova evaporação de In sobre o mesmo cristal com o In já previamente evaporado sobre o cristal. A espessura medida foi de 3,6 ML. Foi feito um aquecimento à (500 ± 20) K por 45 minutos. A razão In 3d/Pd 3d foi de 0,70 para 0,60, indicando que não houve uma difusão intensa. O LEED mostrou uma estrutura (1x1), com pontos alargados em algumas regiões da amostra e um fundo difuso. Foi feito LEED de diferentes regiões do cristal. E este foi interpretado de duas formas, os pontos largos sugerem regiões da amostra onde o In não difundiu para o bulk, figura 5.1(c) e outras regiões da amostra com pontos finos, onde estes indicam regiões da amostra com difusão de In para o bulk, figura 5.1(d), formando uma liga aleatória.

Medidas da razão de XPS do In 3d/Pd 3d mostraram que aquecendo camadas de In com diferentes espessuras, sobre o cristal de Pd(111), depositadas à temperatura ambiente, induzem a uma progressiva perda de In da superfície e também, dependendo da cobertura de In, a diferentes ordenamentos. O acompanhamento da ausência de desorção de In, implica que isso é o resultado da difusão de In para o substrato e diferentes ordenamentos. Isso foi reportado para filmes de Sn, depositados à 300 K sobre Cu(111), Ni(111), Pt(111) e Rh(111) [5,6], onde as estruturas $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Sn e $p(2 \times 2)$ - Sn também são formadas. Bardi et al

[7] discute o efeito da estabilidade térmica para ambas estruturas $p(2 \times 2)$ e $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sobre a Pt(111).

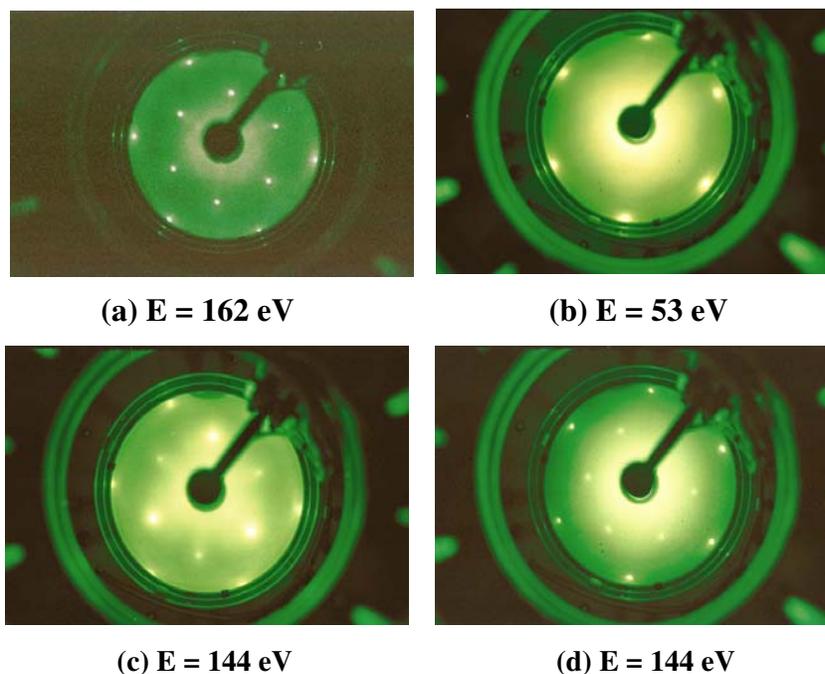


Figura 5.1: Padrão LEED, para elétrons incidindo normal à amostra: (a) Pd(111), (b) Pd(111) - (1×1) - In, com aquecimento (500K). Para elétrons incidindo normal à amostra, em diferentes regiões do cristal na mesma energia de incidência: (c,d) Pd(111) - (1×1) - In, com aquecimento (500K).

Foram feitos também vários estudos de aquecimentos desse sistema, In sobre Pd(111), com o filme de In a diferentes espessuras, para podermos caracterizar a evolução do sistema com relação à temperatura. Observamos que a espessura do filme é algo de extrema importância para a compreensão das diferentes fases para diferentes estruturas neste sistema, conforme está mostrado para alguns dos filmes depositados, na figura 5.2.

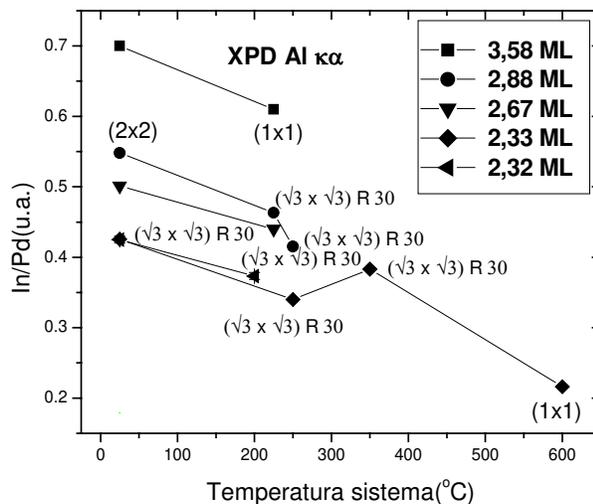


Figura 5.2: Variação da razão das intensidades de XPS do In3d/Pd3d com a temperatura para diferentes tipos de amostras de In sobre Pd(111) em diferentes tipos de fases.

Portanto, para filmes de In com cobertura entre 0,3 e 2,5 ML, o LEED mostrou estruturas tipo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ e a temperatura para a formação dessa estrutura está entre 500 e 620 K. Essa fase não foi mais observada para temperaturas maiores que 620K para os diferentes filmes de In sobre o Pd(111). Para o filme de In com espessura de 2,9 ML foi observado uma fase p(2x2) e essa foi estável até a temperatura de (500 ± 20) K, onde neste ponto foi observado a conversão para a estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Também observamos para a overlayer de In, com espessura de 3,58 ML, a formação da fase (1x1), à temperatura de 500K, onde não houve uma intensa difusão de In, conforme mostra a figura 5.3 e fotos LEED. Entretanto, para a camada com espessura igual a 2,3 ML, observamos a formação da fase (1x1) e uma grande variação da razão In 3d/Pd 3d após o aquecimento, indicando que houve uma difusão intensa de In para o bulk de Pd(111).

5.2 - Medidas de Fotoemissão:

Medidas de XPS (Pd3d e In3d) realizadas à diferentes ângulos, 30° e 75° , em relação à normal da amostra, forneceram informações sobre a composição da superfície, antes e depois do tratamento térmico realizado (498K), para o filme de In de 3,6 ML de espessura.

Para um filme de In depositado sobre Pd(111) foram medidos espectros XPS do In, em ângulos de 30° e 75°. Notamos a ausência das estruturas devidas a plasmons que sempre acompanham os fotopicos do In 3d, conforme está mostrado na figura 5.3. A ausência de plasmons pode estar associada a dois fatores: (1) formaram-se ilhas de In sobre o cristal de Pd(111), bidimensionais, com uma altura não mais que duas monocamadas, que ainda não é suficiente para o In se comportar com características de bulk[8], (2) ou o In difundiu para as primeiras camadas atômicas, formando ligas de superfície tipo In_xPd .

Realizamos um estudo do deslocamento químico, com o objetivo de entender quais os tipos de ligações estão presentes para In na superfície do cristal e nas primeiras camadas atômicas. Tomamos como base os fotopicos para o Pd 3d_{5/2} e In 3d_{5/2}. A calibração da escala de energia de ligação foi feita com relação à literatura[9].

O LEED, figuras 5.1(c,d), mostrou que há regiões de In na superfície do cristal de Pd(111) e regiões onde o In difundiu para as primeiras camadas atômicas. Comparando os dados experimentais para o Pd 3d_{5/2} nas figuras 5.4(a) e 5.4(b), observamos diferentes deslocamentos químicos para o Pd 3d_{5/2}, para os ângulos de 30° e 75°, onde pode-se concluir que a superfície é diferente do bulk do cristal de Pd(111).

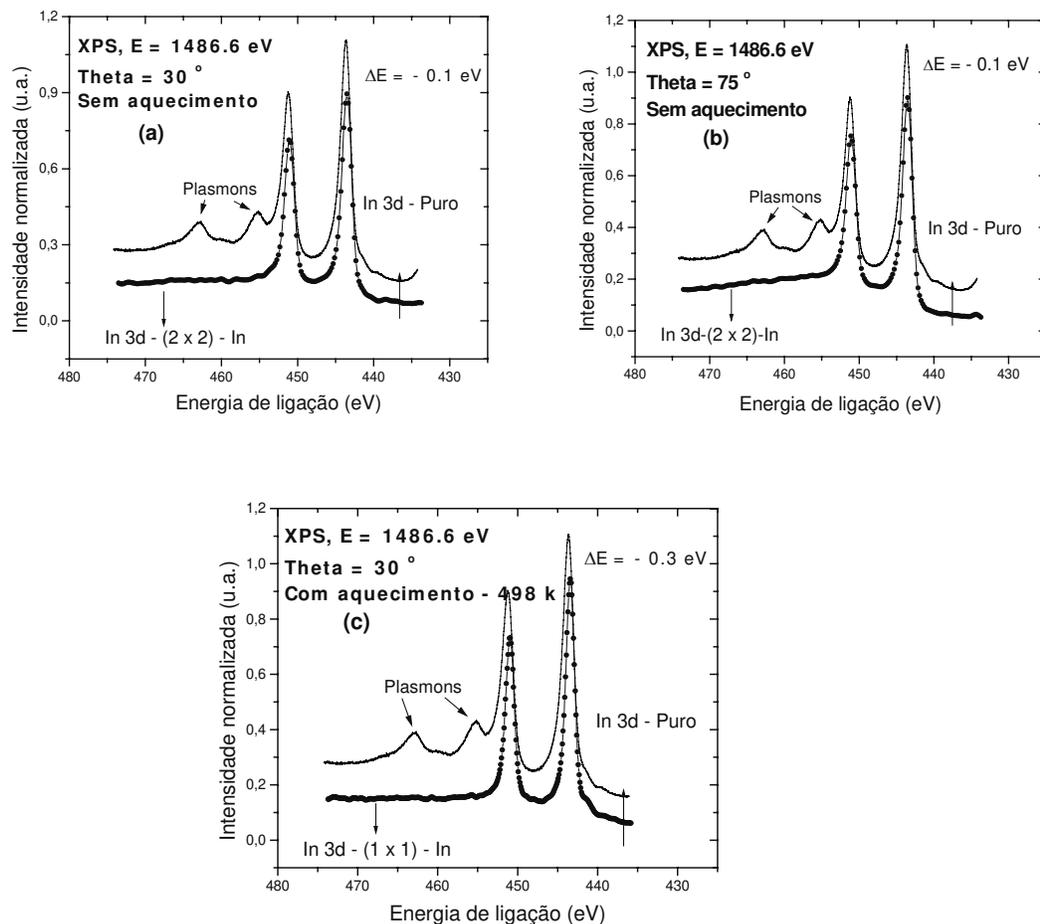


Figura 5.3: Espectros de XPS do In3d, para amostra pura de In e In sobre o cristal de Pd(111), excitados com radiação Al k_{α} . (a) Espectros de XPS para o In 3d ($\theta = 30^\circ$), para uma amostra pura de In e In sobre Pd(111) na fase $p(2 \times 2)$ – In. (b) Espectros de XPS para o In 3d ($\theta = 75^\circ$), para uma amostra pura de In e In sobre Pd(111) na fase $p(2 \times 2)$ – In. (c) Espectro de XPS para o In 3d ($\theta = 30^\circ$), após um aquecimento a 498K, para uma amostra pura de In e In sobre Pd(111) na fase $p(1 \times 1)$ – In.

Os dados de XPS mostrados nas figuras 5.3(a) e 5.3(b) indicam fortemente que não houve uma difusão intensa de In para o bulk antes de fazermos aquecimento no sistema, e isso indica que pode haver In ligado a Pd nas primeiras camadas atômicas e In ligado a In na superfície. Todavia, quando comparamos os dados de XPS para o Pd 3d, mostrados nas figuras 5.4(a) e 5.4(c), observamos que após o aquecimento à $(500 \pm 20)K$, por 45 minutos, para o filme de espessura igual a 3,6 ML, o deslocamento químico para o Pd $3d_{5/2}$ foi igual a 0,30 eV, onde isso é um forte indício de que houve difusão de In para as primeiras

camadas do cristal de Pd(111) e o mesmo também foi observado na figura 5.3(c). Portanto, ainda não se pode concluir totalmente sobre como é a superfície do cristal após o aquecimento, mas parece claro que não há grandes aglomerados de In, caso contrário, esperaria-se a contribuição de plasmons no espectro de XPS.

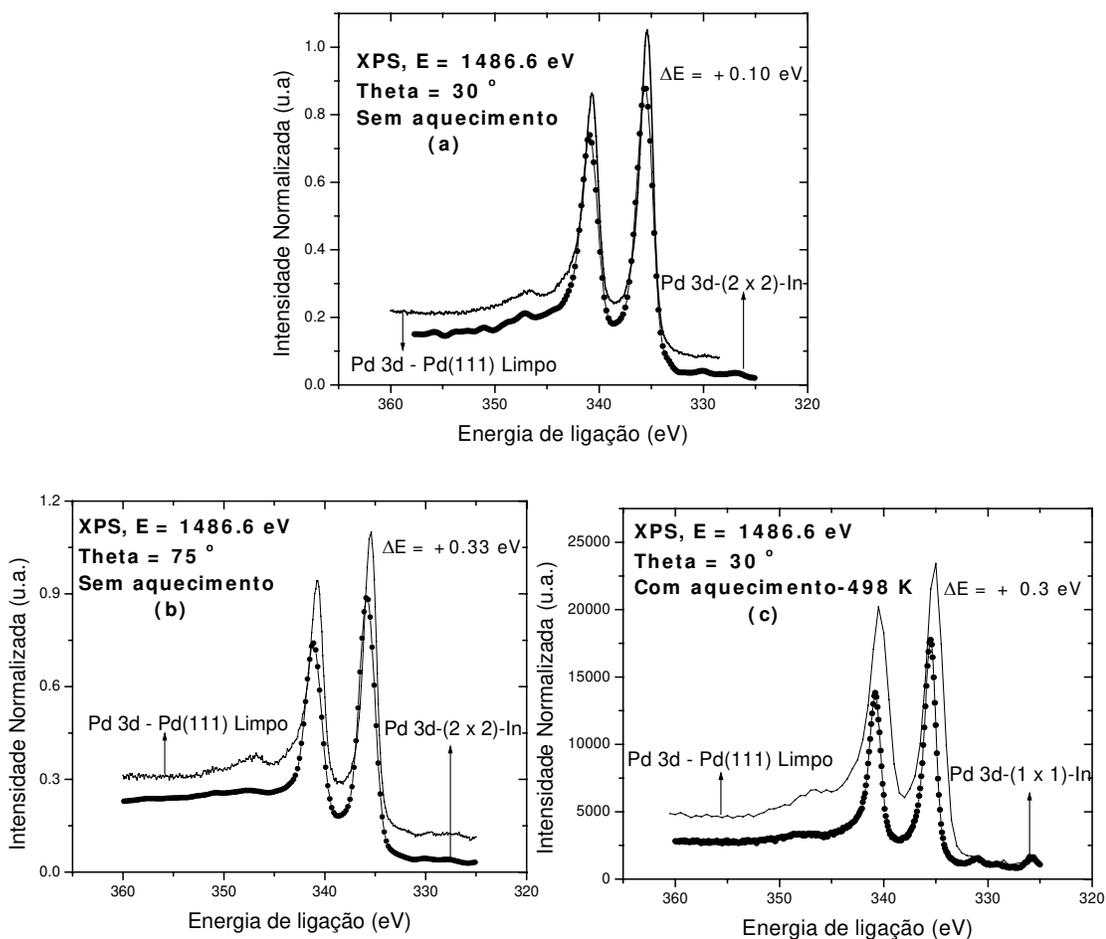


Figura 5.4: Espectros de XPS do Pd3d, para amostra limpa de Pd(111) e In sobre o cristal de Pd(111), excitados com radiação Al k_{α} . (a) Espectros de XPS para o Pd 3d ($\theta = 30^\circ$), para uma amostra limpa de Pd(111) e In sobre Pd(111) na fase p(2x2) – In. (b) Espectros de XPS para o Pd 3d ($\theta = 75^\circ$), para uma amostra limpa de Pd(111) e In sobre Pd(111) na fase p(2x2) – In. (c) Espectro de XPS para o Pd 3d ($\theta = 30^\circ$), após um aquecimento a 498K, para uma amostra limpa de Pd(111) e In sobre Pd(111) na fase p(1x1) – In.

5.3 – Medidas de PED

Nos estudos de PED angular, usou-se fótons de 1486,6 eV (radiação Al k_{α}). Detalhes experimentais[10] e teóricos[11] podem ser vistos na referência [4,11].

Os dados de XPD foram medidos no modo angular, variando o ângulo azimutal (ϕ), em passos de 3° em um intervalo de 0 a 120°. Desde de que todos os padrões LEED apresentam uma simetria 3, todas as estruturas possíveis foram medidas neste intervalo. O ângulo polar (θ), definido pelo eixo do analisador e normal à superfície da amostra, foi variado de 5 em 5° no intervalo de 20 a 70°. O eixo do analisador faz uma ângulo de 60° relativo a direção de propagação do feixe de fótons.

Depois de evaporado o filme de In, foi feito um aquecimento de aproximadamente (500 ± 20)K por 45 minutos. O XPS indicou a ausência de contaminantes, tais como C, O e N. Para analisar os dados, testou-se vários modelos com o código MSCD [10], comparando valores experimentais com valores teóricos, através da quantidade convencional denominada χ .

Nos modelos foram considerados clusters parabolóides de aproximadamente 220 átomos com raios de 10 Å e profundidade maior de 12 Å (5 a 6 camadas atômicas). Foi permitido até 8 espalhamentos e quarta ordem na expansão de Rehr-Albert [10].

5.4 – Resultados da fase (1 x 1) – In:

Os padrões LEED apresentados nas figura 5.1(c,d) são muito similares ao padrão do cristal de Pd(111) limpo. Ele mostra duas informações: 1) pode indicar que não houve a formação de superestrutura, 2) ou também pode indicar que houve a formação de ilhas In não muito grandes, conforme mostra os pontos largos no LEED, e que o In também pode ter difundido para as primeiras camadas atômicas do Pd(111), formando liga substitucional randômica[13], e isso é evidenciado pelo background apresentado. Para determinar quais dessas possibilidades descreve o sistema In sobre Pd(111), mediu-se as intensidades de PED do Pd3d e In3d sobre uma larga escala de ângulos polares e azimutais. A figura 5.5 mostra uma projeção planar dos dados para os dois emissores, os quais foram medidos com fótons de energia igual a 1486,6 eV.

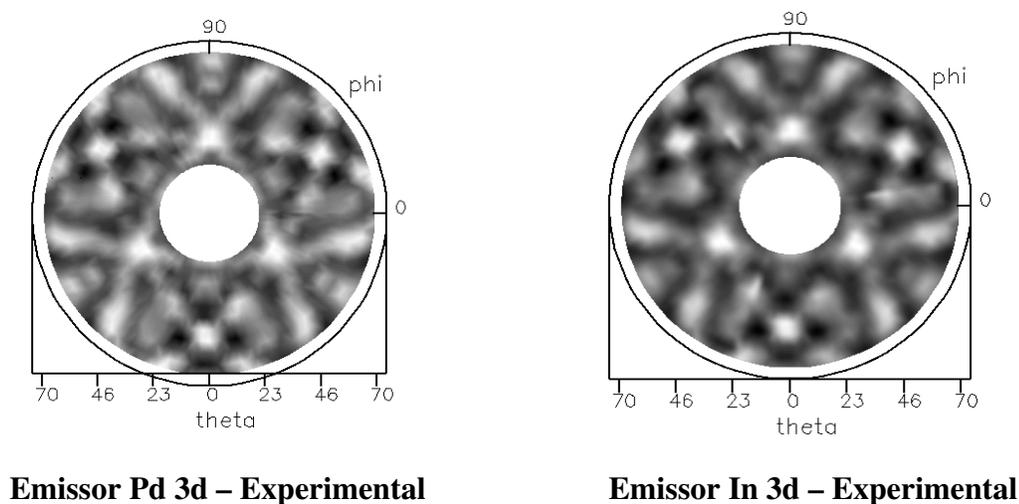


Figura 5.5: Padrão de difração experimental do Pd 3d e In 3d excitados por Al K_{α} , $E=1486,6$ eV

Pelos padrões de difração apresentados na figura 5.5, vemos que houve regiões da amostra onde o In cresceu com a estrutura do Pd(111), pois os padrões de difração obtidos para o Pd3d e In3d, tomadas em ângulos específicos, são muito semelhantes.

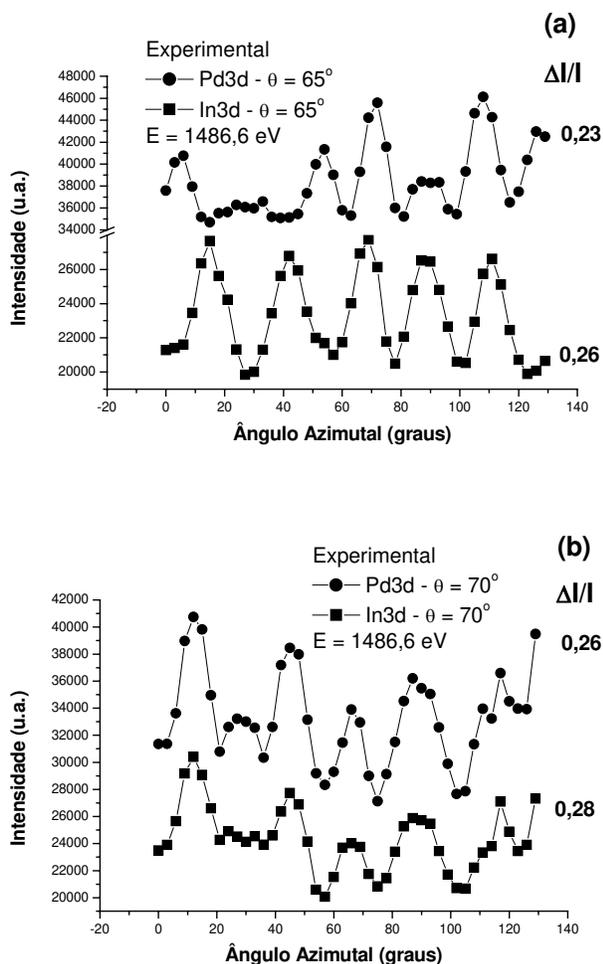


Figura 5.6 : Curvas azimutais para os picos de Pd 3d e In 3d para uma estrutura tipo (1 x 1) medida à varios ângulos polares. O ângulo polar é medido com relação à normal da superfície da amostra de Pd(111). A anisotropia da curva de PED foi definida como $\Delta I / I_{\max}$, onde $\Delta I = (I_{\max} - I_{\min})$ e I_{\max} e I_{\min} são as intensidades máximas e mínimas nas curvas de PED.

Das curvas mostradas na figura 5.6, pode-se obter basicamente duas informações: 1) que os átomos de In estão localizados no mesmo ambiente local que os átomo de Pd. 2). Comparando os dados mostrados para os picos de In 3d e Pd 3d, na figura 5.6 (a), nota-se a presença de estruturas extras na curva de difração para o In e para a figura 5.6 (b), nota-se a ausência de estruturas para a curva de difração do In, ilustrando que a superfície do cristal difrata de forma diferente do bulk, e isso sugere a formação de ilhas de In na superfície do cristal de Pd(111). Em particular, por causa das fortes oscilações, observadas nas curvas de

PED (figura 5.6) e devido ao efeito “forward focusing”, nota-se também nesta fase, uma significativa fração de átomos de In localizados abaixo da superfície, conforme descrito na referência [12], respectivamente.

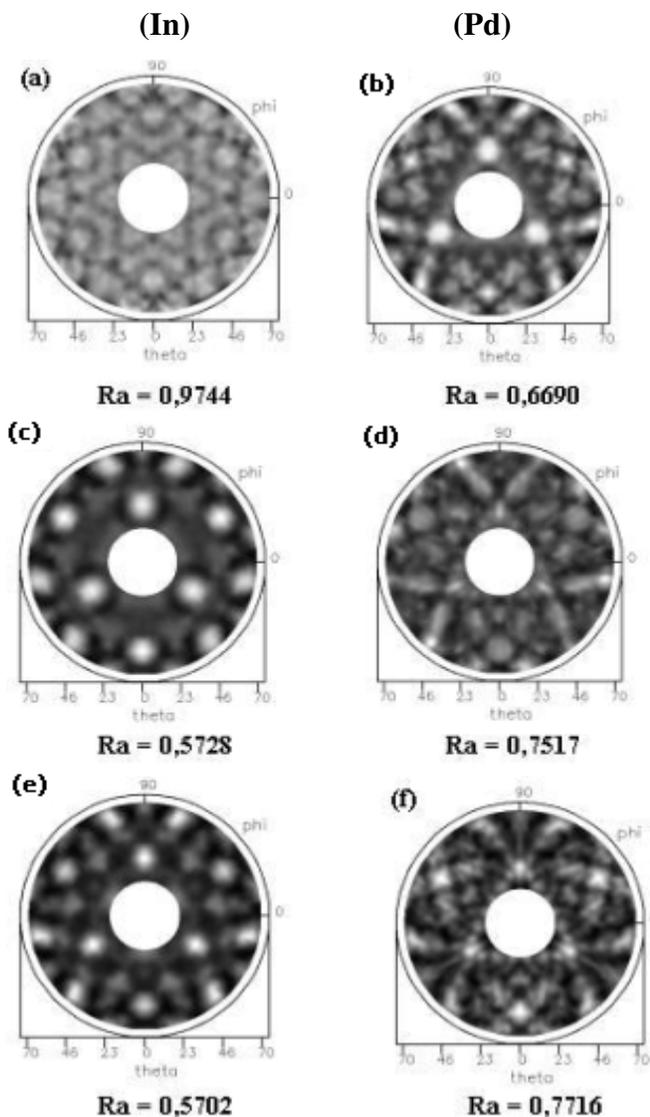


Figura 5.7: Padrões de difração de fotoelétron do In 3d e do Pd 3d, excitados com radiação Al K_{α} .(a,b) Simulação teórica de 1 ML de In sobre a superfície do Pd(111) seguindo a estrutura do cristal, para o In 3d e Pd 3d emitindo. (c,d) Simulação teórica de 2 ML de In sobre a superfície do Pd(111) seguindo a estrutura do cristal, para o In 3d e Pd 3d emitindo. (e,f) Simulação teórica de 3 ML de In sobre a superfície do Pd(111) seguindo a estrutura do cristal, para o In 3d e Pd 3d emitindo

Como a razão In 3d/Pd 3d indicou que não houve difusão intensa do In para o Pd(111), inicialmente foi simulado ilhas de In sobre a superfície do cristal de Pd(111). A figura 5.7

(a,b) ilustra um padrão de difração de uma superfície com regiões cobertas por ilhas com altura de uma camada atômica, onde os emissores são o Pd 3d e o In 3d; e a figura 5.7 (c,d) ilustra ilhas com duas camadas atômicas de altura e as figuras 5.7 (e,f) ilustram ilhas com até três camadas atômicas de altura.

Notá-se que para o átomo de Pd emitindo, à medida que o número de camadas de In sobre a superfície aumenta, o fator de qualidade Ra aumenta proporcionalmente indicando uma piora no modelo, portanto o modelo que melhor fita os dados experimentais para o Pd 3d emitindo, é aquele com apenas uma camada de In, e isso sugere duas hipóteses : Se há quebra de empacotamento ou há regiões limpas sobre a superfície do cristal, como esperaríamos.

Foi realizado em seguida uma relaxação para os sistemas apresentados na figura 5.7, isto é, variamos a distâncias interplanares para a primeira e segunda camada atômica. Nessa relaxação utilizou-se o In 3d como emissor. A figura abaixo mostra os valores de Ra encontrados em função de diferentes espessuras das camadas de In sobre o Pd(111).

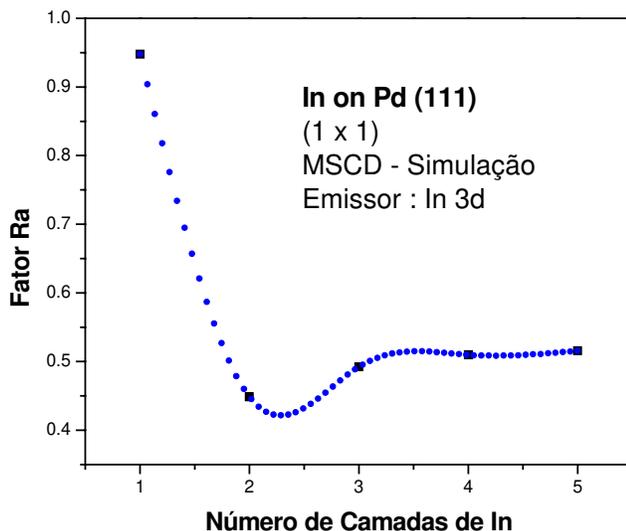


Fig. 5.7.1 : Relaxação da primeira e segunda distância interplanar do sistema apresentado na figura 5.7. Utilizou-se o In 3d como emissor : Ra em função do número de camadas de In sobre o Pd(111).

Observa-se na figura 5.7.1 que o melhor modelo é o sistema com duas camadas de In. Depois foi verificado a quebra de empacotamento para o sistema com com duas camadas

de In, na interface In/Pd, para as ilhas sobre a superfície do cristal de Pd(111), e construiu-se a tabela 5.1:

Pd3d Empacotamento	Ra
ABABCABC	0,98
ACABCABC	0,77
BAABCABC	0,7380
BCABCABC	0,7547
CAABCABC	0,9568
CBABCABC	0,8951

Tabela 5.1: Estudo da quebra de empacotamento para os átomos de In sobre o cristal de Pd(111), onde o Pd3d é o emissor para um sistema com duas camadas de In sobre Pd(111).

Os dados apresentados na tabela 1, mostram que houve uma quebra de empacotamento, e o melhor modelo é o empacotamento dado por BAABCABC. Dado que o In na estrutura de bulk, apresenta uma estrutura tetragonal, e com uma distância interplanar igual a $2,85\text{\AA}$, superior ao do cristal de Pd(111) ($2,25\text{\AA}$) e que o LEED mostrou pontos largos para baixa energia, foi feito para as ilhas, uma relaxação entre a primeira e a segunda camada, e entre a segunda e a terceira camada atômica, para o In 3d emitindo, e obteve-se a curva de relaxação, ilustrada na figura 5.8.

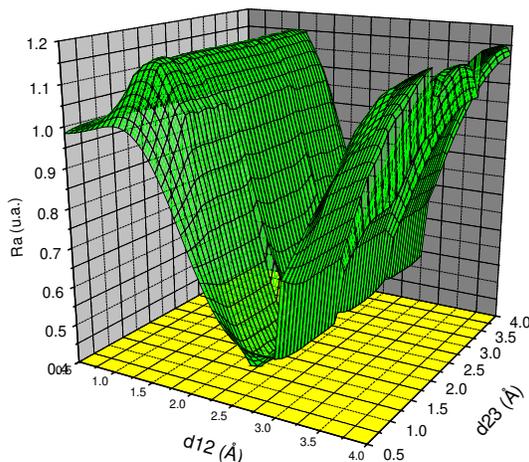


Figura 5.8: Relaxação entre a primeira e a segunda camada atômica (d_{12}) e entre a segunda e a terceira camada atômica (d_{23}) para o sistema In sobre Pd(111), com In 3d emitindo.

A região de mínimo, mostrada na figura 5.8, indica uma insensibilidade para a distância interplanar d_{23} , a qual é a interface In-Pd. Seria razoável propor que para d_{23} não houve expansão, pois pode ser que para o crescimento de In sobre o Pd(111), na primeira camada atômica, este ainda cresça com os parâmetros do substrato. Para a distância interplanar d_{12} , a qual monitora a interface In-In, os dados apresentados na figura 5.8 mostram que realmente, após crescer a primeira camada de In, o In recupera a memória de bulk, ou seja, inicia um crescimento com a distância interplanar expandida em relação ao bulk de Pd(111).

Também foi realizado uma procura pelo parâmetro de rede paralelo à superfície das ilhas, onde o In3d foi o emissor, usou-se para d_{12} e d_{23} os valores encontrados na figura 5.8. Encontramos que o melhor valor para o parâmetro de rede paralelo à superfície das ilhas foi igual 2,2281 Å, onde houve uma contração de 19% em relação ao parâmetro de rede do Pd(111), para os átomos de In da primeira e da segunda camada, pois o parâmetro de rede paralelo à superfície do cristal de In (2,2997 Å) é menor que o parâmetro de rede do cristal de Pd(2,7511Å), isto é, os átomos de In tem um parâmetro de rede paralelo à superfície 16,5 % menor que os dos átomos de um cristal de Pd(111). Dessa relaxação

obtivemos um fator de qualidade melhor para o In 3d, o qual foi em torno de 0,3689, conforme ilustrado na figura 5.10.

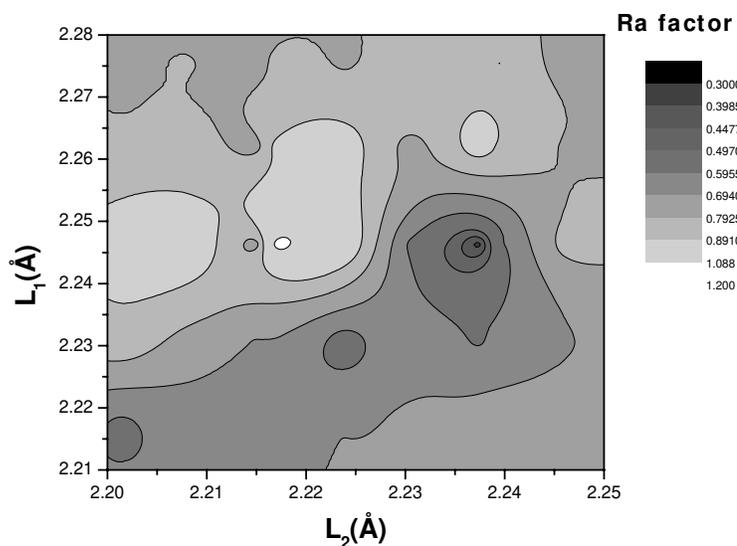
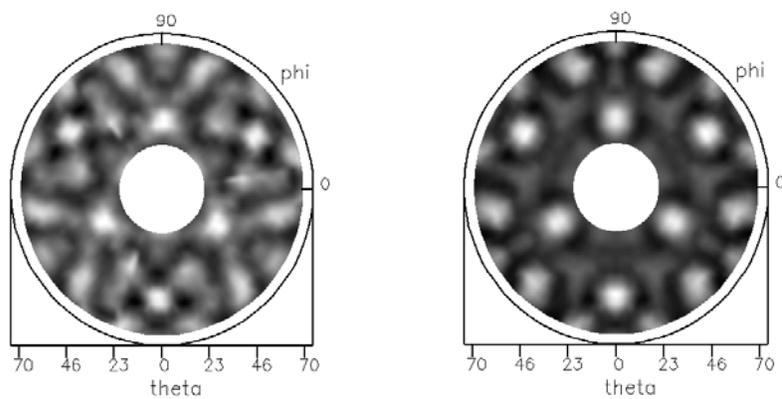


Figura 5.9 : Relaxação lateral para camadas de In sobre Pd(111). $L_1(\text{Å})$ e $L_2(\text{Å})$ são os parâmetros de rede lateral das ilhas de In sobre o cristal de Pd(111).



In 3d – Experimental

Ra = 0,3689

Figura 5.10: Padrão de difração para o In 3d. Esquerda: Padrão experimental para o In 3d, Direita: Simulação teórica para modelo com duas camadas de In sobre Pd(111). Modelo relaxado: $d_{12} = 2,5186 \text{ Å}$ e relaxado lateralmente ($2,2281 \text{ Å}$).

As simulações realizadas para o sinal dos dados experimentais (figura 5.7), medido para o Pd 3d emitindo, mostraram que o sinal para o Pd3d emitindo é composto por duas contribuições, uma formada por regiões limpas de Pd e outra formada por regiões cobertas de In. Como a sinal do Pd é muito atenuado, a contribuição principal viria do Pd limpo, mas que o Ra relativamente ($R_a = 0,55$) grande provavelmente é porque não foi possível incluir as duas contribuições num único cálculo. Isso indica fortemente, que há regiões limpas de Pd pelo cristal, e ainda indica que realmente temos ilhas de In pelo cristal e não camadas completas de In.

5.5 - Resultados da fase ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° – In:

Neste sistema também observamos a formação da fase ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-In, realizamos portanto, um estudo do crescimento e determinação estrutural da liga de superfície In/Pd(111) muito similar ao realizado para o sistema Sn/Pd(111), discutido no capítulo 4. Um filme de 2,67 ML de In foi crescido *in situ* por MBE sobre um monocristal de Pd(111) e posteriormente aquecido a uma temperatura de aproximadamente 500K. A estrutura eletrônica e composição da superfície foi determinada através de XPS. A formação dessa fase foi observada em filmes de até 2,88 ML de espessura, e esta se manteve estável até temperaturas próximas a 873 K, conforme ilustrado na figura 5.2. As intensidades de XPS antes e depois do aquecimento a 500 K por 15 minutos mostrou uma pequena mudança na razão In 3d/Pd 3d de 0,465 para 0,463, e isto indica que a difusão de In provavelmente foi para as primeiras camadas atômicas. Da comparação dos dados de XPS, para o pico de In 3d, encontramos um shift de 0,3 eV, na escala de energia de ligação, após o annealing, evidenciando a formação de ligas de superfície.

Apesar do padrão LEED (figura 5.11) mostrar uma superestrutura ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-In, existe um grande número de modelos compatíveis com este padrão. Acredita-se que somente uma análise mais criteriosa, como por exemplo das curvas IxV podem distinguir qual estrutura realmente se formou. Utilizamos novamente para a determinação estrutural a técnica de difração de fotoelétrons PED.

Excitamos o material com radiação síncrotron proveniente da linha SGM, monocromatizada para a energia de 810 eV, gerando fotoelétrons com energia cinética de 365 eV para o In 3d e 475 eV para o Pd 3d. Também usamos fótons de 1486,6 eV (radiação Al K_{α}).

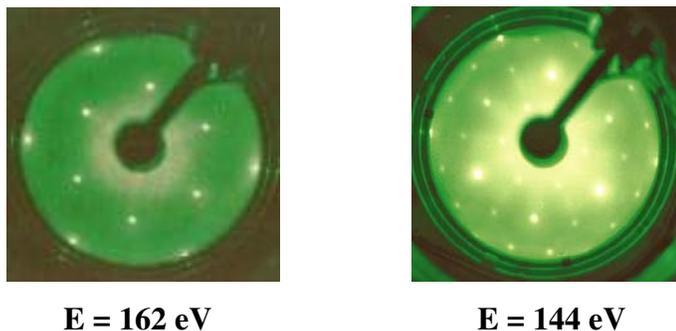


Figura 5.11: Padrão LEED com incidência normal à superfície, para (a) Pd(111) e (b) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -In

Nós testamos diferentes modelos compatíveis com o LEED para os dados, onde comparávamos a teoria com experimento, para o In 3d e o Pd 3d, para o conjunto de dados de difração de fotoelétrons. Os resultados simulados para ambos os dados de Síncrotron ou radiação Al K_{α} indicam que há regiões da amostra onde houve difusão de In para as primeiras camadas internas, formando ligas de superfície, e isso também foi visto através de um pequeno deslocamento na energia de ligação de 0,3 eV do fotoelétron 3d do In. Quando comparamos os dados abaixo, isto é, teoria versus experimento, sem estarem relaxados, obtemos que os modelos que melhor fitam os dados experimentais, para In 3d emitindo foram os modelos substitucionais, ligas tipo Pd₂In, na primeira e na segunda camada atômica ou ligas Pd₂In, na primeira, segunda e terceira camada atômica, conforme ilustrado na figura 5.12.

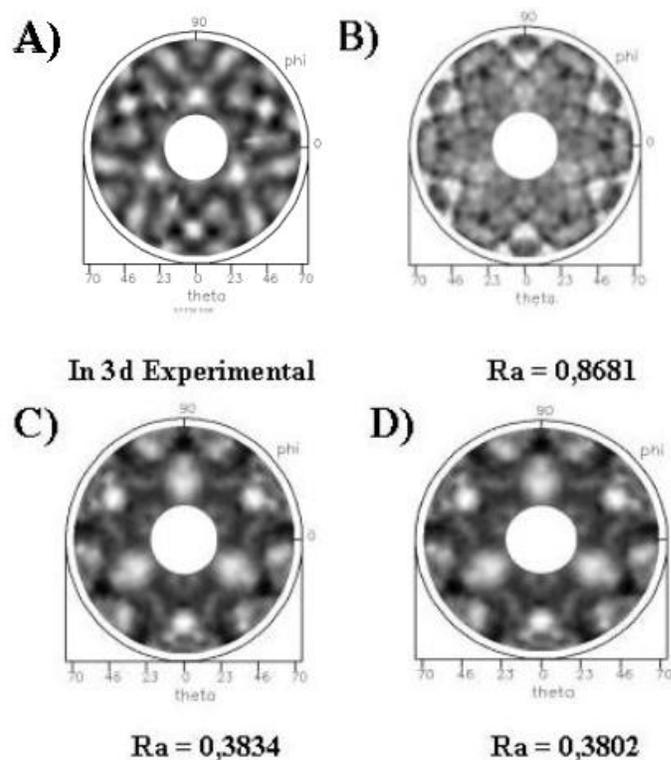


Figura 5.12: Difração de Fotoelétrons para emissor In 3d, excitados com radiação Síncrotron, $E = 810$ eV. **In3d emitindo:** (a) Dados experimentais para o In 3d, (b) Teoria para a liga In_2Pd na primeira camada atômica (c): Teoria para a liga In_2Pd na primeira e segunda camada atômica e (d) Teoria para a liga In_2Pd na primeira, segunda e terceira camada atômica.

Entretanto quando comparamos com os dados experimentais os dados simulados para o Pd emitindo, obtemos que o melhor modelo que fita os dados experimentais foi para uma liga substitucional tipo Pd_2In na fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{In}$ com um fator de qualidade Ra igual a 0,3597, os demais modelos e fatores de qualidade estão representados na figura 5.13.

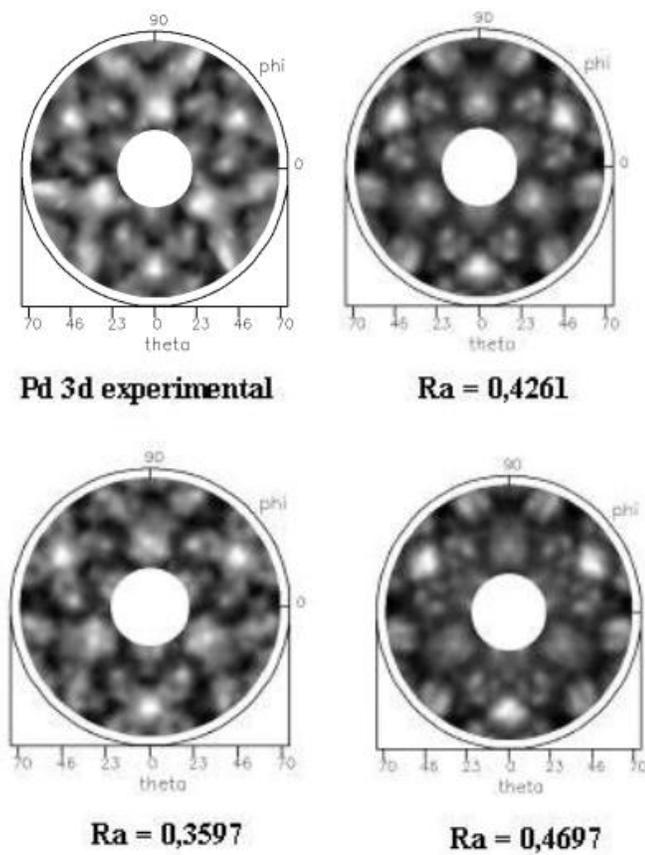


Figura 5.13: Difração de Fotoelétrons para emissor Pd 3d, excitados com radiação Síncrotron, $E = 810$ eV. **Pd3d emitindo:** (a) Dados experimentais para o Pd3d, (b) Teoria para a liga In_2Pd na primeira camada atômica(c): Teoria para a liga In_2Pd na primeira e segunda camada atômica e (d) Teoria para a liga In_2Pd na primeira, segunda e terceira camada atômica.

Comparando os dados mostrados experimentais obtidos com radiação síncrotron com os dados simulados com valores de bulk do Pd(111) [4], mostrados na figura 5.12, nós concluímos que para o In 3d emitido, há dúvidas com relação até qual a camada atômica o In difundiu e mesmo quando comparamos com as curvas de difração mostradas na figura 5.14, em alguns ângulos polares não podemos ainda afirmar em qual camada o In está, no entanto, para o Pd 3d emitindo, não há dúvidas, ou seja, o melhor modelo que fita os dados experimentais foi uma liga In_2Pd na fase $(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30^\circ - In$, com emissores (In3d) apenas na primeira e segunda camada atômica.

In sobre Pd(111) na fase (1 x 1) e $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -In

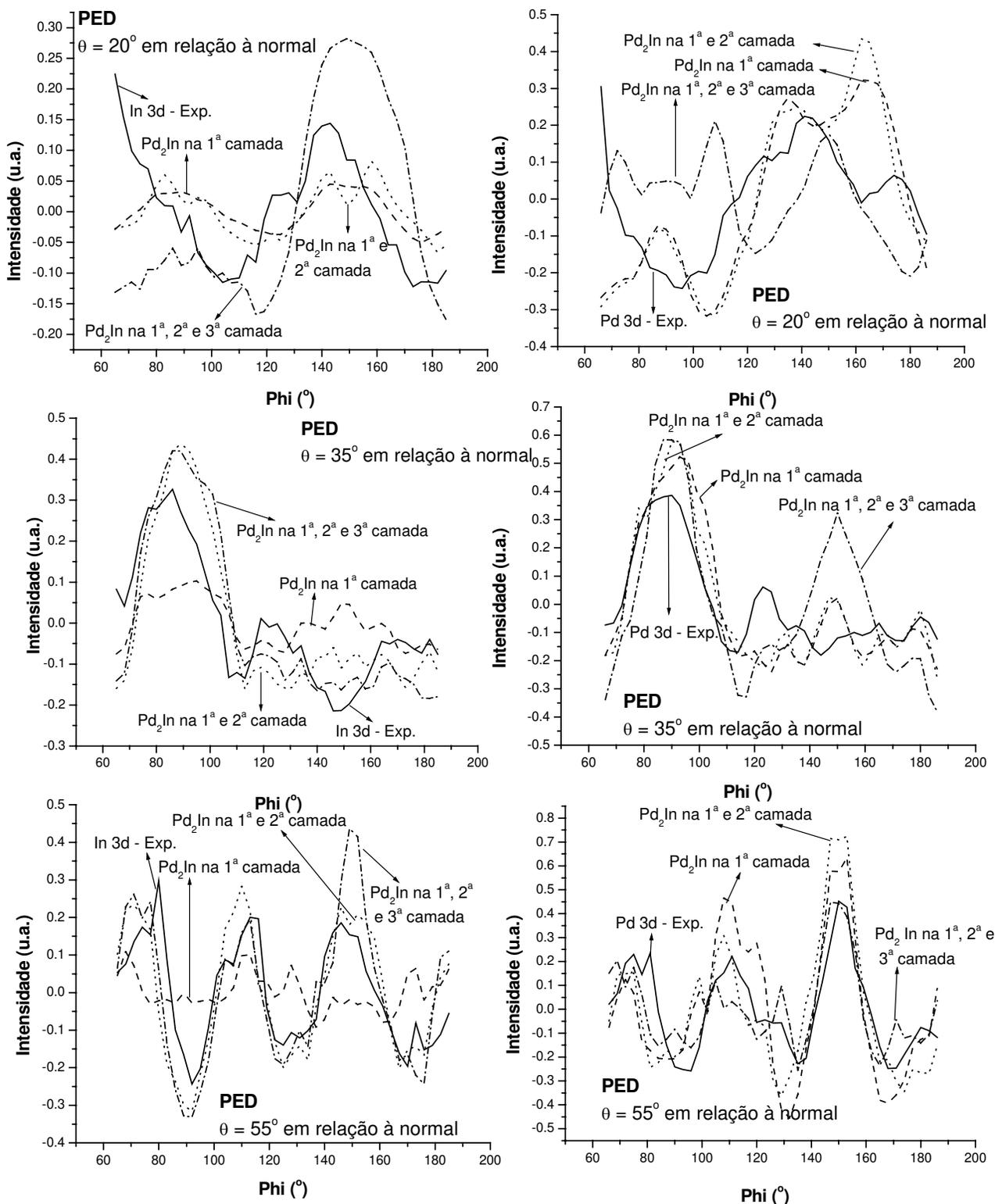


Figura 5.14: Comparação entre simulação realizada pelo MSCD e os dados experimentais de PED para diferentes ângulos polares de emissão. Esquerda: In 3d emitindo. Direita: Pd 3d emitindo. Os parâmetros utilizados na simulação foram valores de bulk do Pd(111).

A etapa seguinte foi realizar uma relaxação, ou seja, um refinamento estrutural, destes dois modelos substitucionais-fcc para In na primeira, e In na primeira e segunda camada atômica do cristal de Pd(111). Disto resultou que o melhor modelo foi para In na primeira e segunda camada atômica, com ambos emissores concordando com baixos valores de qualidade (Ra 0,3485), figura 5.15. Primeiramente, deixamos todos os átomos de Pd e In coplanares e usou-se como emissor o Pd 3d no cálculo de refinamento[15]. Obtivemos uma expansão entre o primeiro e o segundo plano atômico igual a $(5,46 \pm 0,01)\%$ e entre o segundo e terceiro plano atômico de $(0,61 \pm 0,01)\%$.

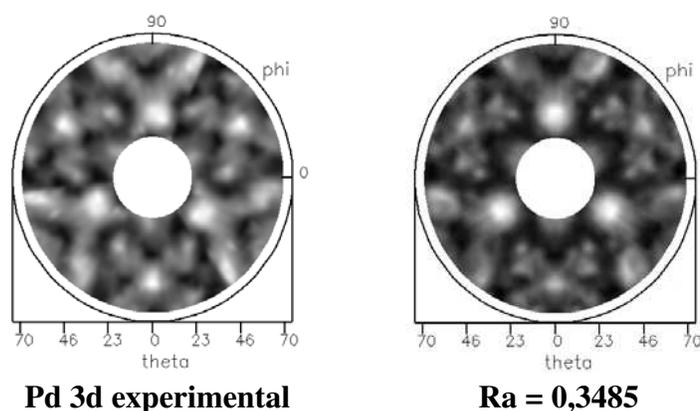


Figura 5.15: Comparação entre teoria (MSCD) e experimento para o sistema In/Pd(111), relaxado, na fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Usou-se como emissor o Pd3d

O segundo refinamento estrutural realizado foi sobre os átomos de um mesmo plano atômico, isto é, uma procura pela corrugação nas camadas com In.

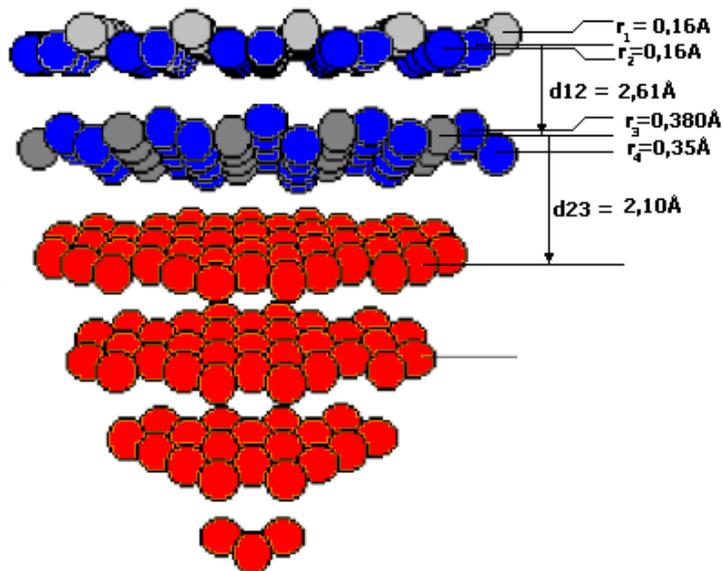


Figura 5.16: Cluster substitucional fcc com In na primeira e segunda camada, na fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - In. Azul = átomos de Pd, cinza = átomos de In e vermelho átomos de Pd bulk.

Encontramos um valor mínimo de Ra para o Pd 3d igual 0,280[14,15]. Detalhes dessa relaxação são mostrados na figura 5.16.

Foi definido na figura 5.16, quais são as novas distâncias interplanares para o primeiro e segundo plano atômico (d_{12}) e segundo e terceiro plano atômico (d_{23}). Encontramos uma expansão igual a 16,0% para d_{12} e uma contração igual a 6,5% para d_{23} , esses valores de expansão são condizentes, pois deve-se considerar o fato da estrutura do In ter uma distância interplanar maior que a do Pd(111). E devido ao átomo de In ter um raio atômico diferente do Pd seria razoável que encontrássemos corrugação nesse sistema também, conforme já encontrado para Sb/Pd(111)[11].

5.6 - Conclusões

Para este sistema observamos a formação de duas fases, uma (1 x 1)-In e outra $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -In. Esta formação de fases está fortemente relacionado com a quantidade de material evaporado e com a respectiva temperatura de aquecimento, conforme ilustrado no diagrama de fases construído nesta tese (figura 5.2). Não podemos inferir muita informação sobre a dinâmica de crescimento para o In sobre Pd(111), devido ao fato de que durante a

evaporação foram alterados algumas variáveis na evaporadora, entretanto pela tendência apresentada pela curva de evaporação, este cresceu no modo Stranki-Krastanov (SK). Os dados de PED mostram que a difusão do In para as primeiras camadas atômicas está ligado fortemente a quantidade de material sobre a superfície. Os dados mostraram que para grandes quantidades de In espera-se que não haja difusão, entretanto para pequenas quantidades de In observamos a difusão de In até a segunda camada atômica, resultado muito similar ao encontrado para o sistema Sn sobre Pd(111), no capítulo 4. A grande diferença entre o parâmetro de rede entre o substrato Pd(111) e o material evaporado (In) foi muito sensível durante as relaxações interplanares para ambas as fases.

Com relação à fase (1 x 1)-In observamos que o In cresceu em forma de ilhas, com formação de duas monocamadas de In. Também observamos através do PED que este cresceu ordenado na face (111) e seguiu pelo menos até a primeira monocamada de ilha crescida o parâmetro de rede do cristal de Pd(111). A contração encontrada na primeira e segunda monocamada de In, no parâmetro de rede lateral, nas simulações pelo programa MSCD foram iguais a -16,5% e está coerente com o parâmetro de rede do In em um cristal puro. Seria algo de se esperar mudanças nas distâncias interplanares destas ilhas formadas, devido a diferença nas estruturas cristalográficas do In e Pd. Encontramos uma distância interplanar para a primeira monocada da ilha (interface In-In) igual a 2,52 Å, e para a segunda monocamada (interface In-Pd) os dados mostraram – se inconclusivos.

O LEED e PED também mostraram a formação de uma fase ordenada Pd(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-In. Os dados simulados para PED nesta fase, usando radiação síncrotron mostrou que o In nesta fase difundiu até a segunda camada atômica do cristal de Pd(111), e considerando-se que os átomos são coplanares encontramos uma expansão de 5,46% entre d_{12} e 0,61% entre d_{23} [14]. Observamos a supressão dos plasmons do In, indicando a formação de liga. A ausência da formação de ilhas para esta cobertura foi verificada pelo fato de encontrarmos Ra's com baixos valores para ambos emissores, isto é, In 3d e Pd 3d, nos dados simulados. Ainda sobre essa mesma fase foi feito um novo refinamento estrutural sobre os átomos de um mesmo plano atômico, isto é, uma procura pela corrugação nas camadas com In. Para esse refinamento encontramos um valor mínimo de Ra para o Pd 3d igual a 0,280, a figura 5.16 mostra, quais são as novas distâncias interplanares para o primeiro e segundo plano atômico (d_{12}) e segundo e terceiro plano

atômico (d_{23}). Encontramos uma expansão igual a 16,0% para d_{12} e uma contração igual a 6,5% para d_{23} , esses valores de expansão são condizentes, pois deve-se considerar o fato da estrutura do In ter uma distância interplanar maior que a do Pd(111). E devido ao átomo de In ter um raio atômico diferente do Pd seria razoável que encontrássemos corrugação nesse sistema também, conforme já encontrado para Sb/Pd(111)[11].

5.6 - Referências:

- [1] J. Libuda, S. Schauer mann, M. Laurin, T. Schalow e H. J. Freund, Monatshefte für Chemie 136, 59-75 (2005)
- [2] Chao Jiang and Zi-Kui Liu; Metallurgical and Materials Transactions 33A-12, 3597 (2002)
- [3] R. Fink, T. Koch, G. Krausch, J. Marien, A. Plewnia, B. U. Runge, Physical Review B, 10048
- [4] C. Westphal; Surface Science Reports 50, 1-106 (2003)
- [5] S. H. Overbury and Y. S. Ku, Phys. Rev. B 46 (1992) 7868
- [6] B. E. Koel, personal Commun. (1996)
- [7] M. Galeotti, A. Atrei, U. Bardi, G. Rovi da and M. Torrini, Surf. Sci. 313 (1994) 349
- [8] A. Krozer, A. Fischer, and L. Schlapbach, Phys. Rev. B, Vol. 51, 7788 (1995);
- [9] Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder;
- [10] Y. Chen and M. A. Van Hove,
<http://electron.lbl.gov/mscdpack>
- [11] A. de Siervo, Ph.D. Thesis, IFGW-UNICAMP (2002)
- [12] Monica Galeoti, Andrea Atrei, Ugo Bardi, Gianfranco R., Marco Torrini, Surf. Sci. 313 (1994), 349-354
- [13] E. A. Soares, A. De Siervo, R. Landers, G.G. Kleiman, Surf. Sci. 497 (2002) 205
- [14] Electronic structure and atomic positions of metallic surface alloys, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **In Press, Corrected Proof**, Available online 19 August 2007, M.F. Carazzolle, G.G. Kleiman, R. Landers, A. Pancotti, A. de Siervo and E.A. Soares

[15] Pancotti, A. ; Rodrigues, G. L. M. P. ; Carazzolle, Marcelo F. ; Siervo, Abner de ; Landers, R. ; Kleiman, George G. . A Photo - electron - Study of Monolayer Indium Films Grown on Pd(111). Campinas: Activity Report 2004, 2004 (Activity Report 2004).

Capítulo 6

Satélite de “Shake-up” do Pd em Ligas de Superfície

6.1 - Introdução

Paralelamente ao estudo estrutural das ligas de superfície de In, Sb e Sn sobre Pd(111) através de PED, realizou-se também um estudo da estrutura eletrônica dessas ligas, onde neste capítulo, daremos ênfase ao estudo da liga de Sb sobre Pd(111) na fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$.

Nesta tese, foi feito um estudo sobre o desaparecimento do satélite de “shake-up”, que acompanham todos os fotopicos com a formação de ligas de superfície sobre o cristal de Pd(111). Para entendermos a origem da supressão do satélite de “shake-up” no nível de caroço, proporemos tentativamente uma hibridização entre as bandas “s” e “d” do Pd, devido a presença do átomo substitucional de Sb no cristal de Pd(111). A hibridização entre os estados s e d do Pd pode ser verificada de modo indireto através da mudança na banda de valência para estados próximo ao nível de Fermi da liga por UPS e também por cálculo de densidade de estados para o cristal de Pd(111) limpo e Sb sobre o cristal. O fato de propormos isso, e não transferência de carga entre os elementos que compõem a liga, está ligado a inexistência de grandes deslocamentos químicos para os fotopicos 3d do Pd ou 3d do Sb.

A física de fotoemissão para o Ni e Pd são muito similares, todavia os últimos níveis eletrônicos (níveis d) num átomo de Pd são mais preenchidos, ou seja, apresentam poucos buracos, quando comparado à átomos de Ni, e devido a isso a intensidade do satélite de “shake-up” observada no Ni é maior que num átomo de Pd[33].

Satélites de shake up e assimetrias de picos de fotoemissão [6] (XPS) em níveis de caroço são função do potencial sentido pelos elétrons da banda de valência no estado final Ψ_f^n . Essa mudança no potencial, faz com que tenhamos no estado final, mais que um estado

final possível[2,3,4,5], tendo uma probabilidade “A” de transição de um dado estado inicial para um estado final dado por :

$$A = \left| \langle \Psi_f^n \parallel \Psi_i \rangle \right|^2 \quad 6.1$$

Estimar o elemento de matriz e Ψ_f^n não é um problema trivial. Entretanto, estudos teóricos realizados para o Ni[7], permite-nos dar uma simples representação da física para os satélites de “shake-up” observados no Pd e Ni. A figura 6.1 mostra um espectro de XPS do nível 2p para o cristal de Ni(111), o qual é muito similar para o caso de um cristal de Pd(111). O estado final do Ni é escrito como uma combinação linear de funções de onda do Ni “d⁹” e Ni “d¹⁰”:

$$\Psi_f = a\Phi(d^9) + b\Phi(d^{10}) \quad 6.2$$

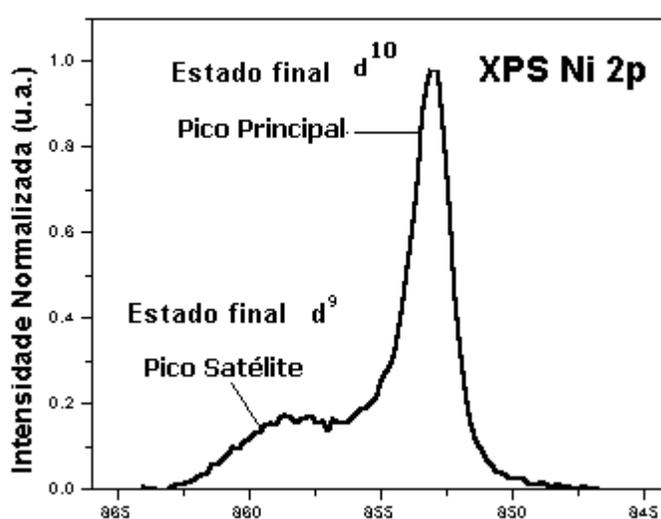


Figura 6.1 Espectro de XPS do Ni 2p_{3/2}.

Ambas as configurações contribuem para a formação do estado final do átomo de Ni no sólido, e que este apresenta 9,4 elétrons na banda “d”. Na presença de um buraco de caroço, as duas configurações não são mais degeneradas, surgindo no espectro de fotoemissão dois picos, um sendo o pico principal e logo acima (na escala de energia de

ligação) 6 eV, o pico satélite “shake-up”, conforme mostrado na figura 6.1. A intensidade do satélite de “shake-up” do Pd ou Ni pode ser usada como uma medida do número de buracos na banda d desses metais [8], pois com o peso maior para a configuração d^9 no estado fundamental, espera-se que isso contribua para o aumento na intensidade do pico satélite “shake-up”. Para os orbitais d^9 e d^{10} , mostrados na equação 6.1 não foi incluído efeito de hibridização entre os estados “s” e “d”, se isto for incluído, a contagem de elétrons “d” no Ni ou Pd decai para 8,8 elétrons por átomo.

Um indício do grau de hibridização no estado final é disponível se nós dissermos que a mudança no potencial sentido pelos elétrons de valência é devida ao buraco de caroço criado, a uma certa profundidade, no elemento de número atômico Z é similar ao de um próton extra no núcleo. Nesta aproximação de $Z+1$ [9,10] o caroço no átomo de Ni ionizado parece como um átomo de Cu, e num átomo de Cu a hibridização entre as bandas “s” e “d” reduz a contagem de elétrons “d” de 10 para aproximadamente 9,6 [11]. Desses argumentos, vemos claramente, que os efeitos de hibridização afetam a interpretação do espectro dos níveis de caroço para os átomos de Ni e Pd. A blindagem do orbital [12,13], criado na fotoionização, também influencia na supressão do satélite de “shake-up”. No metal, o buraco de caroço é blindado por elétrons móveis da banda de valência. Para exemplificar esse processo utilizaremos o esquema ilustrado na figura 6.2, onde é representado uma visão do processo de blindagem para o átomo de Pd [14].

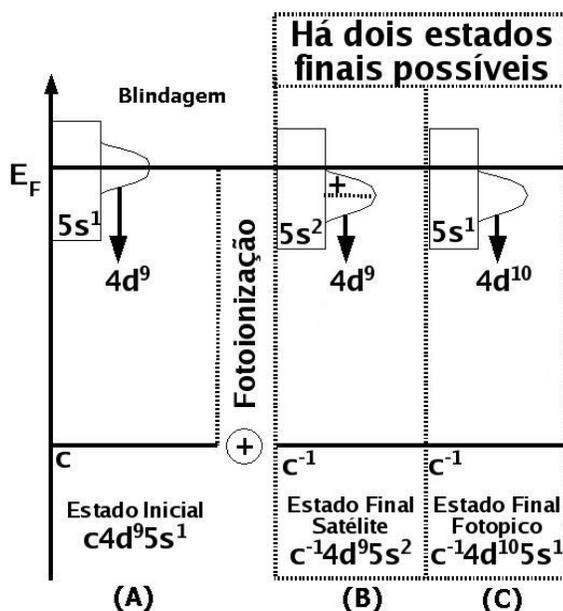


Figura 6.2: Processo de blindagem pelos elétrons móveis da banda de valência. (a) Átomo no estado inicial, (b,c) Estado final com blindagem d e sp.

Na figura 6.2(a) vemos que no estado inicial o átomo de Pd tem uma configuração igual a $c4d^95s^1$, onde os níveis eletrônicos do orbital “d” na banda de valência-condução não estão totalmente preenchidos. Após os átomos sofrerem ionização os elétrons da banda de valência percebem o núcleo do átomo ionizado como sendo uma impureza com número atômico igual a $Z+1$, ou seja, um átomo de Ag. O aumento no potencial sentido pelos elétrons da banda de valência, devido ao buraco criado, faz com que os níveis sejam puxados para abaixo do nível de Fermi. Elétrons provenientes de outros átomos que compõem o sólido blindarão o buraco criado na fotoionização. Há duas possibilidades para o elétron blindar o buraco, ocupar um estado “d”, dando origem ao seguinte estado final $c^{-1}4d^{10}5s^1$, ou seja, dando origem ao pico principal, conforme ilustrado na figura 6.1. A segunda possibilidade seria ocupar um estado 5s resultando em uma configuração “ $c^{-1}4d^95s^2$ ” com um estado 4d desocupado abaixo do nível de Fermi, nessa situação, temos uma configuração com dois buracos, uma devido ao buraco criado pela fotoionização e a outra devido ao orbital $4d^9$ desocupado. Esta situação dará origem a um estado excitado com uma configuração eletrônica igual a $c^{-1}4d^95s^2$, e isso corresponde ao pico satélite de shake-up, conforme ilustrado na figura 6.1.

O esquema original de Toyozawa e Kotami[12] prediz que a probabilidade de ocupação do orbital blindado no estado final depende da posição do orbital a ser blindado no estado inicial em relação ao nível de Fermi. Se a posição do orbital 4d no estado inicial é próxima ao nível de Fermi, então a probabilidade de ocupação é alta.

6.2 - Estudo da Estrutura Eletrônica de Sb, In e Sn sobre Pd(111)

Quando estudamos Sb sobre Pd(111) foi observada uma grande mudança na forma de linha do pico de fotoemissão do Pd 3d com a formação da liga de superfície, figura 6.3. Em Pd puro, o satélite de “shake-up” mais evidente está deslocado de aproximadamente 5.8 eV em relação ao pico principal com uma intensidade de aproximadamente 20% do mesmo. Ou seja 20% das transições ocorrem por este estado final.

Foi verificado que o este satélite de “shake-up” desaparece para átomos de Pd em contato com os átomos de Sb da liga de superfície. Este efeito só pode ser medido sem a interferência do sinal proveniente do substrato de Pd, com a utilização de radiação síncrotron, onde podemos controlar o livre caminho médio dos elétrons através da escolha

criterosa da energia dos fótons excitadores. Utilizando fótons de 450 eV da linha SGM no LNLS, os fotoelétrons de Pd 3d coletados são provenientes somente da superfície (1 ou 2 monocamadas). O efeito do livre caminho médio fica evidente quando comparamos com resultados obtidos (figura 6.3 e 6.4) por radiação síncrotron e XPS convencional.

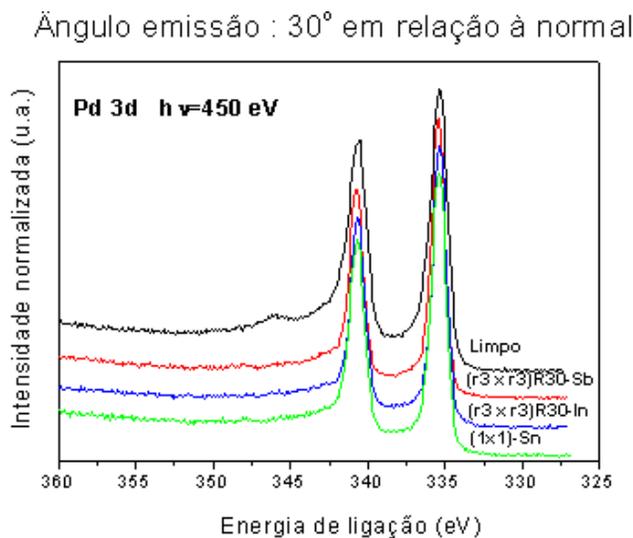


Figura 6.3: Espectros de XPS do fotoelétrico 3d do Pd limpo e In, Sb e Sn sobre Pd(111) obtidos com luz Síncrotron na energia de 450 eV.

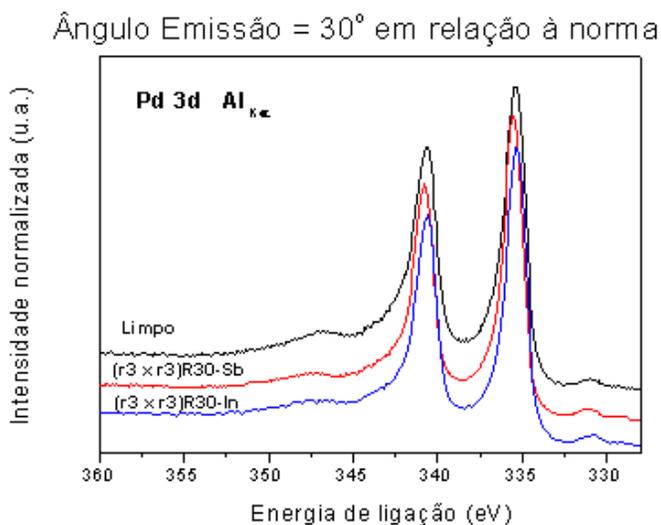


Figura 6.4: Espectros de XPS do fotoelétrico 3d do Pd limpo e In, Sb e Sn sobre Pd(111) obtidos $Al K\alpha$ na energia de 1486,6 eV.

Nossas análises estruturais (PED) para os sistemas In, Sn ou Sb sobre o Pd(111), mostraram que esses elementos podem difundir até a segunda camada atômica, para temperaturas de aquecimento não superior à 600 K. Quando comparamos os dados experimentais mostrados na figura 6.4, observamos que os dados de XPS, feito com $Al_{K\alpha}$, indicam que o satélite de “shake-up” do Pd 3d não desaparece, mas observa-se um deslocamento do fotopico e do pico satélite de shake-up. Esse deslocamento para o satélite de shake-up e fotopico pode estar relacionado com a relaxação entre os primeiros planos atômicos do cristal de Pd(111), devido a presença de átomos substitucionais fcc (In, Sn e Sb) no cristal de Pd. E essa relaxação entre os primeiros planos atômicos, causa uma alteração no número de estados desocupados acima do nível de Fermi da liga. Por exemplo para Sb sobre Pd(111), medimos um deslocamento de aproximadamente 0,2 eV para o Pd 3d e para o pico satélite de “shake-up” um deslocamento de até 0,9 eV, figura 6.5. Esse efeito, diferentemente dos átomos de Pd da superfície, que estão em contato com o Sb, é devido aos fotoelétrons, que são excitados por fótons de alta energia, (1486,6 eV) emergirem de camadas mais internas do sólido de Pd(111), pelo menos até a terceira ou quarta camada atômica.

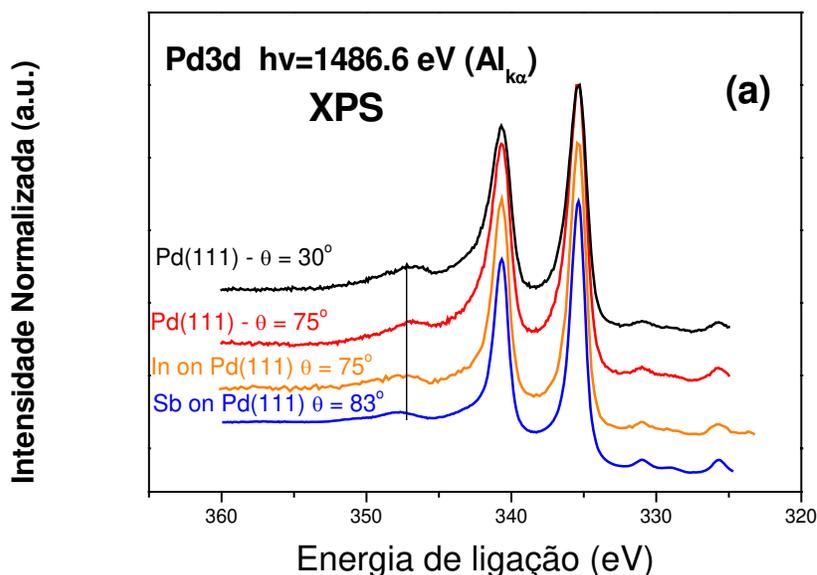


Figura 6.5: Dados de XPS (Pd 3d) para Sb sobre Pd(111) na fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$. (a) Observa-se um deslocamento de até aproximadamente 0,2 eV para o Pd 3d.

Também verificamos um deslocamento de 0,9 eV para o espectro MVV do Pd, sendo da mesma ordem de grandeza do satélite pois também é um estado final com dois buracos, quando comparado com o cristal de Pd(111) limpo. Como o elétron Auger MVV do Pd possui uma energia cinética da ordem de 300 eV, seu caminho livre médio vai ser da ordem de 3 camadas atômicas não será possível separar a parte da linha Auger devida somente aos átomos de Pd em contacto com os átomos de Sb”. Para minimizar a contribuição dos átomos de Pd longe dos átomos de Sb, crescemos um filme fino de Pd sobre o cristal de Ni(111), tal que não fosse possível observar mais o sinal de XPS de elétrons vindo do cristal de Ni(111) e logo em seguida evaporamos o filme de Sb sobre o Pd.

Para certificarmos que não estávamos medindo fenômenos devido puramente a transferência de carga entre átomos, também realizamos a medida do elétron auger MVV para pequenas concentrações de Pd numa matriz de Mg, onde se sabe [15,16] que neste sistema, a banda de valência do átomo Pd, se comporta como a Ag, ou seja, um comportamento quase atômico para o Pd, conforme ilustrado no lado esquerdo da figura 6.7. Na figura 6.7 nota-se claramente uma mudança da linha Auger MVV para os átomos de Pd em contato com o Mg, no entanto ao compararmos os dados experimentais de Sb sobre Pd(111), na fase $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$, essa mudança não é tão clara. Para contornarmos esse problema, isto é, saber se o espectro auger MVV resultante, mostrado na figura 6.7 à direita, é uma contribuição dos elétrons dos átomos do cristal de Pd (bulk) e dos elétrons dos átomos de Pd em contato com os átomos de Sb, na liga de superfície, fizemos uma combinação linear, isto é, somamos ao sinal do auger MVV (Pd+Mg) com o sinal do auger MVV do cristal de Pd limpo. Essa soma indicou um peso de 80% para os átomos do bulk e 20% para os átomos em contato com Mg. Essa nova curva, obtida dessa combinação linear, fita claramente os dados de auger MVV para Sb sobre Pd(111), ou seja, que os átomos em contato de Pd em contato com o Sb mudaram a sua forma de linha auger.

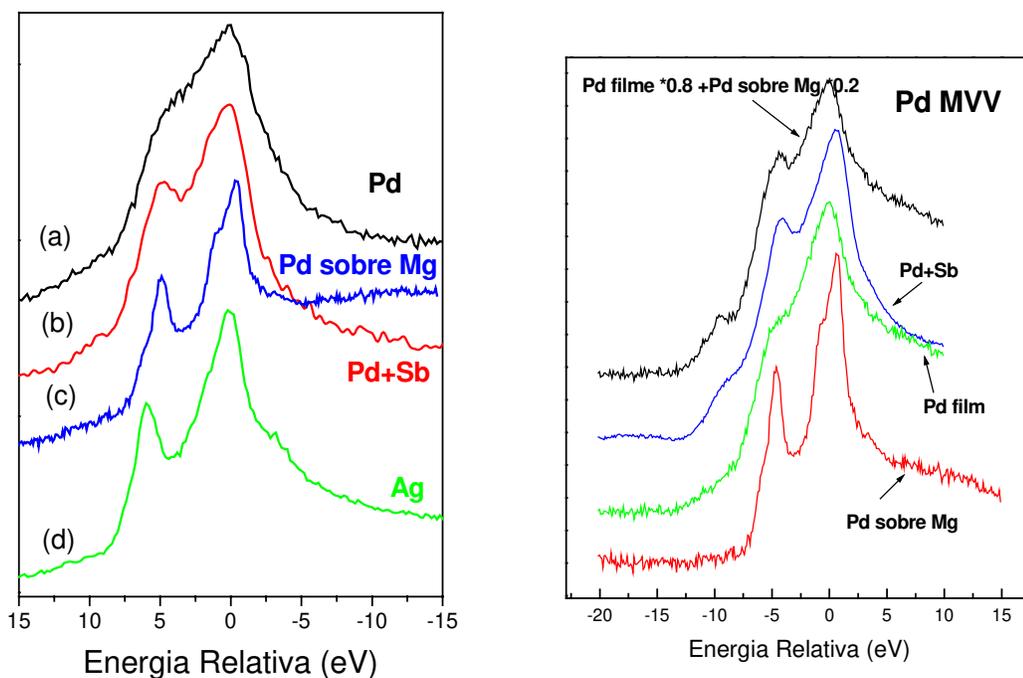


Figura 6.7: **Esquerda:** Espectros Auger’s MVV do Pd : (a) Pd limpo,(b) Sb sobre Pd, (c) Pd sobre Mg e (d) MVV da Ag limpa. **Direita:** (a) Combinação linear do auger MVV Pd limpo com auger (Pd sobre Mg), (b) Auger MVV Sb sobre Pd(111), (c)Auger MVV Pd(111) limpo, (d) Auger MVV Pd sobre Mg.

O efeito de supressão do sinal de “shake-up” é facilmente explicado no caso de termos um preenchimento dos estados $4d$ na banda de valência[17] através de uma transferência de carga entre Sb e Pd, todavia se esta situação estivesse ocorrendo deveria ser observado no espectro de XPS grandes deslocamentos químicos para os fotopicos. O deslocamento químico medido foi da ordem de 0.2 eV, oposto ao do evaporante e para o substrato, tanto para o fotopico do Pd3d e Sb 3d (figura 6.8).

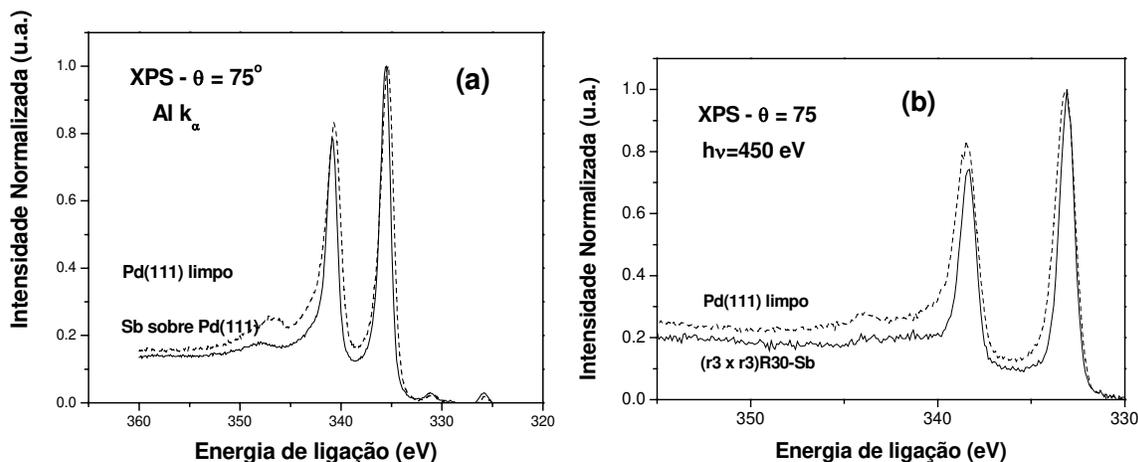


Figura 6.8 - Dados experimentais dos picos de fotoemissão de Pd 3d provenientes de Pd(111) (curva tracejada) e $Pd(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0 - Sb$ (curva contínua). A figura (a) foi obtida utilizando radiação convencional $AlK\alpha$ ($h\nu=1486.6$ eV) e a figura (b) utilizando radiação síncrotron $h\nu=450$ eV.

Uma outra possibilidade estaria ligada à redistribuição de cargas em torno dos átomos de Pd na liga devido a presença de Sb substitucional. A forma da banda de valência medida para Pd(111) puro versus a liga de superfície $Pd(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0 - Sb$ é bastante diferente. Podemos sugerir duas possibilidades para explicar essa diferença: 1) Aparentemente o aumento na intensidade do pico observado na banda de valência (figura 6.9) é uma contribuição de estados “sp” do Sb ou 2) Se o espectro de UPS (figura 6.9) for normalizado em relação ao pico de maior intensidade, podemos interpretar essa mudança como uma diminuição na ocupação dos estados próximos ao nível de Fermi. Os espectros de UPS da banda de valência foram obtidos por radiação proveniente de uma lâmpada de He I, figura 6.9, mostram um deslocamento químico de (0,2) eV. Sendo assim, para tentarmos propor qual seria o efeito responsável pela alteração no espectro, tentou-se realizar alguns cálculos de densidade de estados para termos uma informação mais exata sobre o que está ocorrendo com a população de elétrons próximo ao nível de Fermi, para o cristal de Pd limpo e para o cristal com a liga de superfície Pd_2Sb .

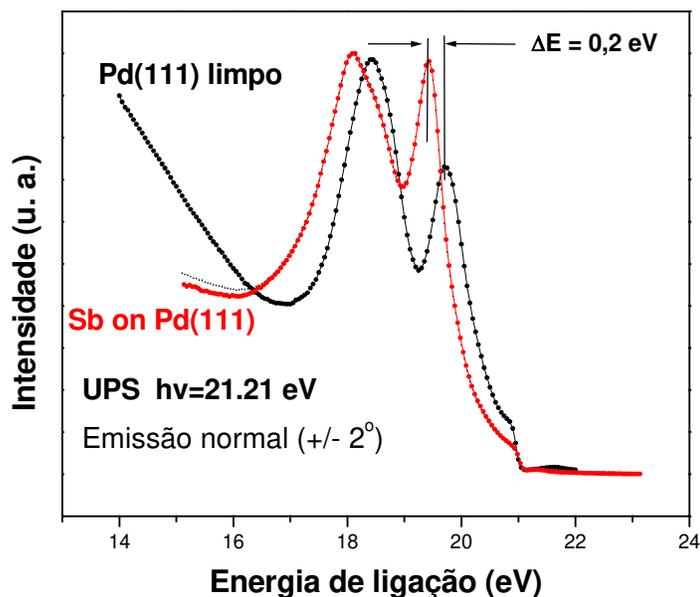


Figura 6.9: UPS excitado por He I da banda de valência (emissão normal) de Pd(111) e $Pd(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$

Para realizarmos os cálculos de densidade de estados usamos o código SPRKKR (Spin Polarized Relativistic Koringa-Kohn-Rostoker)[18]. O pacote SPRKKR é baseado sobre o formalismo de funções de Green, o qual faz uso da teoria de múltiplo espalhamento. Isso implica que a informação sobre a estrutura eletrônica do sistema não é expressada em termos de funções de onda de Block e autovalores, mas sim de funções de Green correspondentes. Uma informação mais detalhada da representação do método é dada nas monografias de P. Weinberg[19], A. Gonis e W. Butler[20,21]. O modo de cálculo utilizado foi o escalar não relativístico. No caso da superfície, foram considerados modelos de multicamadas, onde utilizamos um total de 9 multicamadas para reproduzir o sólido de Pd(111). Também verificamos que a densidade de estados do Pd(111) compara-se razoavelmente a espectros experimentais de banda de valência no limite de XPS. Usamos em nossos cálculos os valores de distâncias entre planos atômicos obtidos dos dados de PED.

Os gráficos de DOS, não indicaram grandes alterações na densidade de estados próximas ao nível de fermi da liga, entretanto foi observado um deslocamento nos estados

“s”, “p” e “d” do átomo de Pd próximas ao nível de Fermi (figura 6.10), o que qualitativamente pode concordar com os dados de UPS. Se ocorresse o preenchimento dos níveis “d” do Pd isso faria com que o orbital relaxe, o que explicaria as mudanças próximas ao nível de Fermi. Não conseguimos observar grandes mudanças na densidade de estados “d” para o átomo evaporante de Sb.

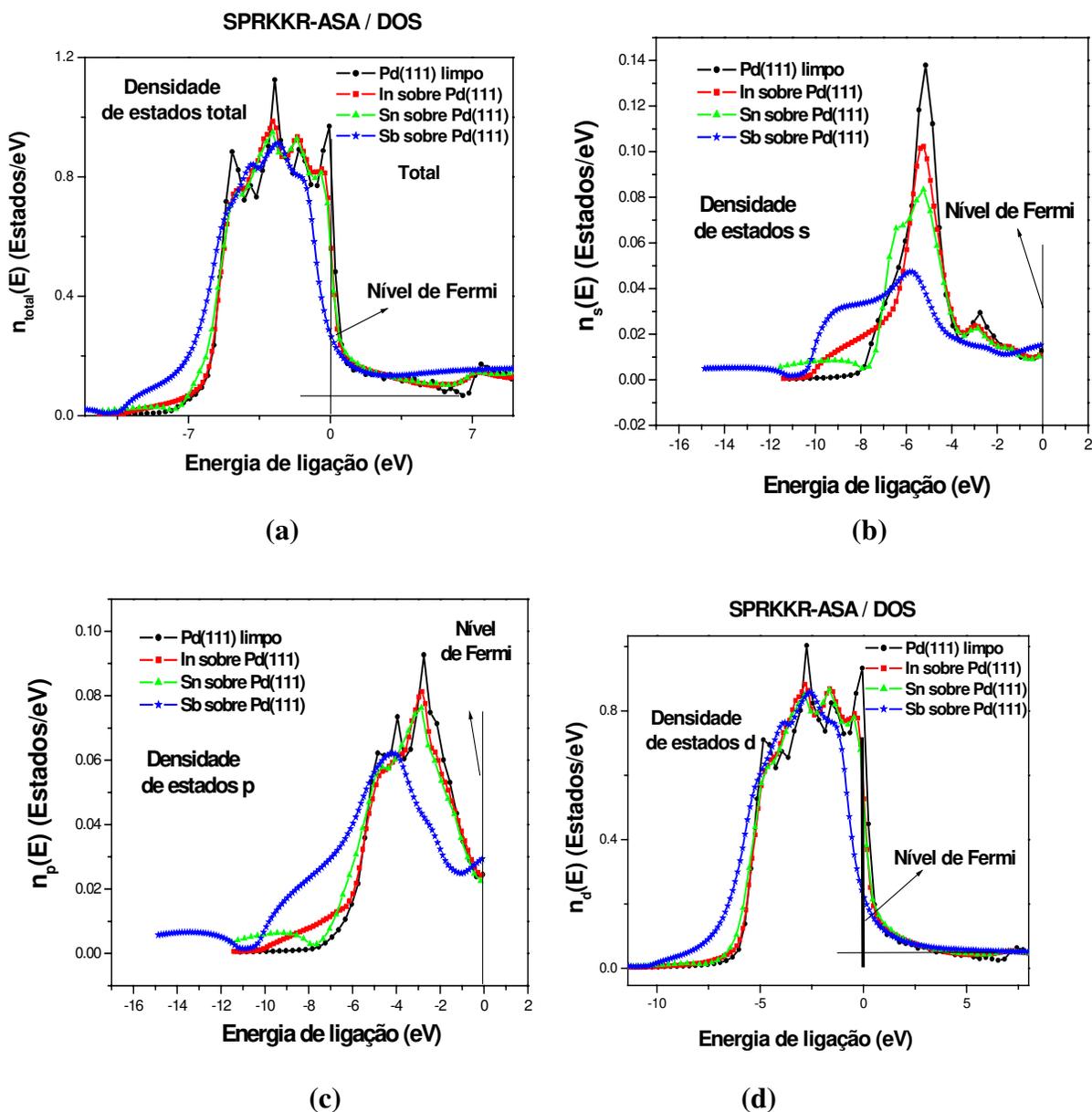


Figura 6.10: Cálculo de densidade de estados do átomo de Pd em ligas de Sn_2Pd , In_2Pd e Sb_2Pd . (a) Cálculo da densidade de estados Total, (b) Cálculo da densidades de estados s, (c) Cálculo da densidade de estados p e (d) Cálculo da densidade de estados d.

Uma outra forma de se analisar este fenômeno pode ser encarada através do simples ajuste dos dados por uma equação de forma de linha que leve em conta a assimetria natural da linha de fotoemissão dos metais como o Pd. A assimetria de linha é explicada como um fenômeno de muitos corpos nas teorias de Mahan-Nozières-De Dominicis [23] e está ligada a distribuição eletrônica na banda de valência. Normalmente metais com banda “*d*” incompleta próximo do nível de Fermi (Pd, Ni) apresentam picos mais assimétricos que metais com poucos estados “*d*” próximos do nível de Fermi. Este comportamento pode ser descrito pela função de Doniach e Sunjic [6].

6.3 - Medida da largura de linha em XPS

Para analisarmos os dados, com relação a medida das assimetrias, nos espectros de XPS do Pd foi necessário conhecermos os principais fatores que contribuem para a largura de linha no espectro de fotoemissão, e a sua determinação é complicada, ou seja, são levados vários fatores em consideração, tais como contribuição devido a largura intrínseca (Função lorentziana), alargamento devido à máquina de medida (Analisador/Gaussiana) e contribuições devido à largura de linha do fóton (Se usarmos síncrotron temos um alargamento Gaussiano, se usarmos raios-X temos alargamento Lorentziano).

Vemos portanto que o espectro medido é formado pelo produto de convolução de três funções, onde a contribuição da fonte de excitação, se for raios-x é dada pela função Gaussiana $L(E, E_s, \Gamma_L)$, a parte Gaussiana devido ao analisador de elétrons $G(E, E_s, \Gamma_G)$ e uma contribuição a contribuição espectral (largura intrínseca) $F_s(y-E, E_s, \Gamma_L)$, assim podemos aproximar o espectro experimental medido pela função[25]:

$$I(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} G(x, E_s, \Gamma_G) L(x - y, E_s, \Gamma_L) F_s(y - E, E_s, \Gamma_L) dx dy$$

A contribuição do buraco para a largura no espectro foi obtida à partir da referência[26]. As funções mencionadas são todas simétricas, mas de modo geral, os metais de transição (no nosso caso Pd) apresentam uma cauda assimétrica no lado de maior energia de ligação[27]. Essa assimetria é devida a interação do fotoelétron com estados eletrônicos na banda de condução. Essa interação reflete-se em perdas discretas intrínsecas de energia do

fotoelétron ao ceder energia para elétrons da banda de valência ocuparem estados desocupados na banda de condução[28,29]. Isso pode ser interpretado como sendo um espalhamento de elétrons móveis pela banda de valência-condução, o qual foi modelado por G. D. Mahan [30,31]. Por ser um efeito de interação de perdas do fotoelétron com a banda, a assimetria deve aparecer com mesma magnitude em todos os fotopicos de caroço. E essa assimetria esta relacionada ao fato de nos metais de transição, haver muitos estados desocupados logo acima do nível de fermi. A interpretação teórica para essa assimetria foi dada mais tarde por Nozieres e Dominicis, onde eles argumentam que a cauda assimétrica é uma consequência do efeito físico de blindagem, ou seja, como sendo um reajuste do mar de elétrons de Fermi, devido a interação dos elétrons de valência com o buraco criado na fotoemissão, de modo que os elétrons do mar de Fermi são contraídos em direção ao núcleo. Doniach e Sunjic incluem o alargamento Lorentziana devido ao tempo de vida, dando-nos uma forma de linha do tipo[32]:

$$I(E) = \frac{\Gamma(1-\alpha)}{(E^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2}} \text{Cos} \left[\frac{1}{2} \pi \alpha + \Theta(E) \right]$$

onde

$$\Theta(E) = (1-\alpha) \text{ArcTan} \left[\frac{E}{\gamma} \right]$$

onde Γ é a função Gama, 2γ representa a largura em energia do fotopico, E é a medida relativa da energia máxima na ausência do alargamento do tempo de vida e finalmente α é um número relacionado a assimetria, o qual não tem nenhum significado físico, no entanto ele pode ser conectado com l e δ_l , e ele é expresso por:

$$\alpha = \sum_{l=0} (2l+1) \left(\frac{\delta_l}{\pi} \right)^2$$

onde “ l ” é o momento angular dos elétrons e δ_l é o deslocamento de fase.

Em especial para a liga de superfície Sb/Pd(111), verificou-se que além da supressão do satélite de “shake-up”, a forma de linha tende a perder a assimetria, ou seja, o valor de α

encontrado nos ajustes é muito próximo de zero (ver figura 6.11, tabela 6.1 e tabela 6.2, no final deste capítulo). Na tabela 6.1 e 6.2, vemos claramente pelos dados apresentados, que com a formação das ligas de superfície In_2Pd e Sb_2Pd , o parâmetro de assimetria dos fotopicos $3d_{5/2}$ ou $3d_{3/2}$ do Pd tende a zero e não há mudança na largura de linha do fotopico $3d$ do Pd.

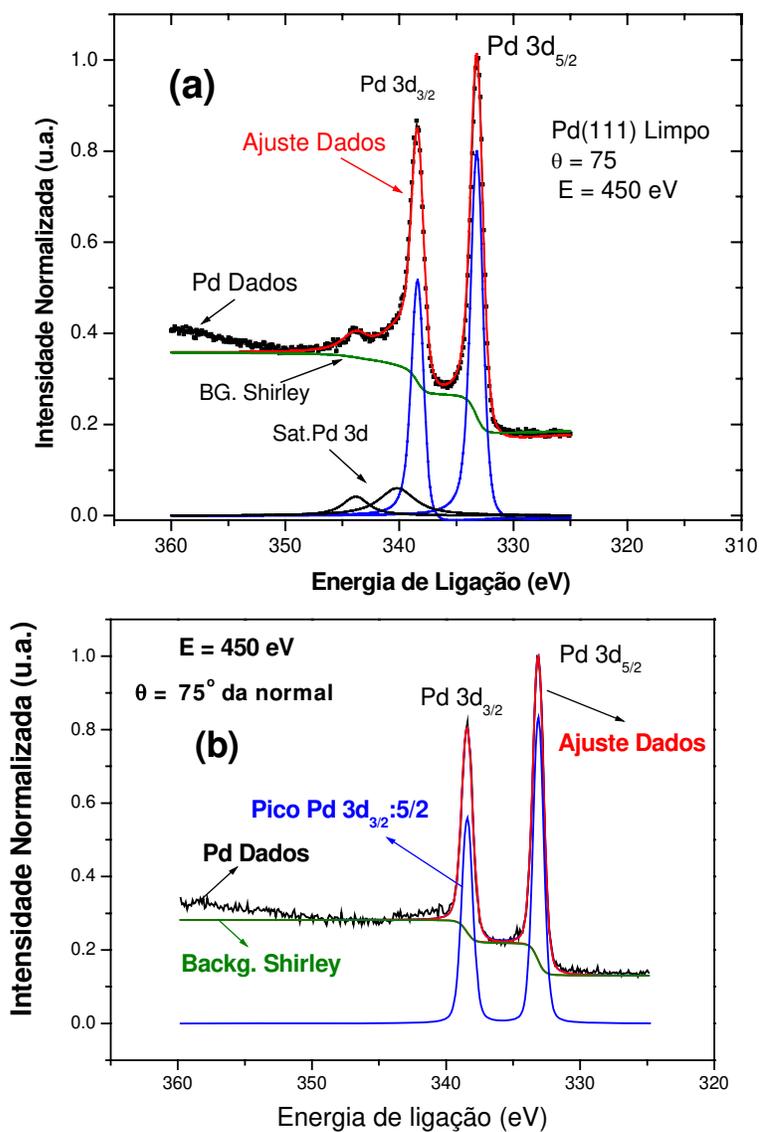


Figura 6.11 – Dados experimentais e ajuste para os picos de fotoemissão de Pd 3d excitados por radiação síncrotron $h\nu=450 \text{ eV}$ com emissão rasante à superfície. (a) corresponde à superfície de Pd(111) limpa e (b) corresponde à superfície de $\text{Pd}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - \text{Sb}$.

No ajuste das curvas foi considerado um background tipo Shirley e picos com forma de linha Doniach-Sunjic. Todos os picos foram numericamente convoluídos com uma função Gaussiana que leva em conta o alargamento devido a resolução do analisador e linha de luz. Um comportamento similar da linha de Pd 3d foi observado quando crescemos a mesma estrutura com In e Sn na superfície do Pd(111).

LNLS - ($h\nu = 450 \text{ eV} - \text{Sb}_2\text{Pd}$ e $h\nu = 810 \text{ eV} - \text{In}_2\text{Pd}$)																
Sistema	$\theta = 75^\circ$								$\theta = 35^\circ$							
	FWHM				α				FWHM				α			
	Pd3d _{5/2}	Sat3d _{5/2}	Pd3d _{3/2}	Sat3d _{3/2}	Pd3d _{5/2}	Sat3d _{5/2}	Pd3d _{3/2}	Sat3d _{3/2}	Pd3d _{5/2}	Sat3d _{5/2}	Pd3d _{3/2}	Sat3d _{3/2}	Pd3d _{5/2}	Sat3d _{5/2}	Pd3d _{3/2}	Sat3d _{3/2}
Pd	0,22	0,90	0,26	0,90	0,03	0,001	0,03	0,001	0,26	0,90	0,30	0,90	0,065	0,001	0,065	0,001
Sb₂Pd	0,22	0,0	0,26	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,26	0,0	0,30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
In₂Pd	0,22	0,0	0,26	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,26	0,0	0,30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela 6.1 : Largura de linha e assimetrias para Pd limpo, Sb₂Pd e In₂Pd, onde usamos como fonte de excitação luz Síncrotron.

Al K_α																
Sistema	$\theta = 75^\circ$								$\theta = 35^\circ$							
	FWHM				α				FWHM				α			
	Pd3d _{5/2}	Sat3d _{5/2}	Pd3d _{3/2}	Sat3d _{3/2}	Pd3d _{5/2}	Sat3d _{5/2}	Pd3d _{3/2}	Sat3d _{3/2}	Pd3d _{5/2}	Sat3d _{5/2}	Pd3d _{3/2}	Sat3d _{3/2}	Pd3d _{5/2}	Sat3d _{5/2}	Pd3d _{3/2}	Sat3d _{3/2}
Pd	0,65	1,5	0,62	2,0	0,01	0,07	0,01	0,07	0,58	1,2	0,60	1,5	0,048	0,001	0,048	0,001
Sb₂Pd	0,65	1,5	0,62	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,58	1,2	0,60	1,5	0,001	0,001	0,001	0,001

Tabela 6.2 : Largura de linha e assimetrias para Pd limpo e Sb₂Pd, onde usamos como fonte de excitação radiação Al k_α.

6.4 - Conclusões

Apesar de não encontramos nada na literatura que discutisse a supressão do satélite de “shake-up” para fotopicos de metais de transição quando se cria uma liga de superfície com metais “sp” Sn, In e Sb com o cristal de Pd(111), há um trabalho em ligas de volume. Fuggle et al[1], discute a supressão do satélite para as ligas de Pd ou Ni com alguns metais eletropositivos (La, Th, U e Ce). Fuggle et al[1] argumentam que a diminuição da intensidade do satélite de “shake-up” é função do carácter eletropositivo dos elementos (La, Ce, Th e U) e da quantidade desses metais presentes na liga, a qual é proveniente da transferência de carga fracionária entre o Pd ou Ni com os elementos La, Ce, Th e U. Todavia, diferentemente em nosso trabalho não encontramos transferência de carga entre os átomos. Algumas hipóteses podem ser invocadas para explicar este efeito:

- a) Uma transferência de carga do Sb para o Pd parece esta excluída como possibilidade para explicar o desaparecimento do satélite de shake-up.
- b) Uma redistribuição dos elétrons sp e d do Pd induzido pelos átomos de Sb rodeando os átomos de Pd.

A primeira hipótese não é verdadeira, pois se houvesse transferência de carga entre átomos, deveríamos observar grandes deslocamentos químicos nos fotopicos. E esse efeito da transferência de carga entre átomos se torna maior a medida que há uma grande diferença na eletronegatividade de Pauling entre os átomos da liga[38]. Verificamos que para o Pd, In, Sn e Sb a eletronegatividade de Pauling é igual a 2,20, 1,78, 1,96 e 2,05.

A hipótese b parece mais realista, pois uma hibridização entre as bandas “s” e “d” do Pd, devido à presença do átomo substitucional, levaria a um decaimento repulsivo da interação coulombiana entre os elétrons de caroço e valência e consequentemente um aumento na energia de ligação do substrato (Pd).

O desaparecimento do satélite de Shake-up[39], medido com radiação síncrotron é muito provavelmente decorrente da hibridização entre as bandas “s” e “d” do Pd, devido à presença do átomo substitucional, por exemplo para o átomo de Sb.

Para os dados medidos com radiação Al K_{α} encontramos um deslocamento igual a 0,9 eV para o pico satélite de shake-up, igual ao observado para o MVV do Pd. Esse comportamento é condizente com a alteração no número de estados desocupados acima do

nível de Fermi da liga, constada pela mudança na assimetria do fotopico do Pd devido à formação da liga de superfície. A mudança na assimetria foi devido a estados novos que apareceram na banda de valência devido ao metal sp.

6.5 - Referências

- [1] John C. Fuggle, F. U. Hillebrech, R. Zeller, Zygmunt Zolnierrek, and Peter A. Bennett, *Phs. Rev B*, 27, 2145 (1982);
- [2] R. Manne and T. Åberg, *Chem. Phys. Lett.* 7 (2), 282 (1970);
- [3] T. A. Carlson, M. O. Krause, and W. E. Moddeman, *J. Phys. (Paris)* 32, C4-76 (1971);
- [4] G. A. Vernon, G. Stucky, and T. A. Carlson, *Inorg. Chem.* 15, 278 (1976);
- [5] P. S. Bagus, *Phys. Rev.* 139, A619 (1965);
- [6] S. Doniach and M. Sunjic, *J. Phys. C: Proc. Phys. Soc., London* 3 (1970) 285, S. Hüfner, *Surface States, Surface Effects in "Photoelectron Spectroscopy - Principles and Applications* 2nd edition -Springer Series in Solid-State Sciences:82- Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1996);
- [7] S. Hüfner and G. K. Wertheim, *Phys. Lett.* 51A, 299, 301 (1975);
- [8] C. Fuggle and Z. Zolnierrek, *Solid State Commun.* 38, 799 (1981);
- [9] W. L. Jolly, in *Electron Spectroscopy*, edited by D. A. Shirley (North-Holland, Amsterdam, 1972), p. 629;
- [10] N. Mårtensson and B. Johannsson, *Solid State Comu.* 32, 791 (1979);
- [11] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975)
- [12] A. Kotani and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 35, 1073, 1082 (1973); 37, 912 (1974);
- [13] A. Kotani, *J. Phys. Soc. Jpn.* 46, 488 (1979);
- [14] Cap. 3, Stefan Hüfner, “*Photoelectron Spectroscopy – Principles and Applications* 2th edition – Springer Series in Solid-State Sciences:82 (1996);
- [15] Parry-Jones A. C., Weightman P. e Andrews P. T. 1979. *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 12,1587-600;
- [16] Weightman P., Andrews P. T. and Parry-Jones A. C. (1979) *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 12, 3635-45;
- [17] J. C. Fuggle and Z. Zolnierrek, *Solid State Communications*, Vol. 38, pp. 799-802;

- [18] <http://olymp.phys.chemie.uni-muenchen.de/ak/eibert/SPRKKR>
- [19] P. Weinberger, *Electron scattering Theory for Ordered and Disordered Matter* (Oxford University Press, Oxford, 1990);
- [20] A. Gonis, *Green Functions for ordered and disordered systems* (North-Holland, Amsterdam, 1992);
- [21] A. Gonis and W. H. Butler, *Multiple scattering in solids*, Graduate Texts in Contemporary Physics (Springer, Berlin, 1999);
- [23] G.D. Mahan, *Phy. Rev.* 163 (1967) 612; P. Nozières and C. T. De Dominicis, *Phys. Rev.* 178 (1969) 1097 [8] G. D. Mahan, *Phys. Review B*, 11 (1975), p. 4814;
- [24] Shirley, D. A., *Phys. Rev. B*, 5, 4709 (1972);
- [25] FADLEY, C.S., *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, New York: Academic Press, Vol 2, 1978, cap 1;
- [26] S. Hüfner, G.K. Wertheim and D.N.E. Buchanan, *Chemical Physics Letters*, Vol. 24, número 4;
- [27] S. Hüfner, G.K. Wertheim and J.H. Wernick, *Solid State Communications*, Vol. 17, pp. 417-422, 1975;
- [28] Hüfner, S. Wertheim, G. K., *Phys. Letters*, 51A, 301 (1975);
- [29] Wagner, C. D., Riggs, W. M. Davis, L. E. Mouler, J. F., Muuillenberg, G.E., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin elmer Corporation, Eden Prairie (1979);
- [30] G.D. Mahan, *Phy. Rev.* 163 (1967) 612; P. Nozières and C. T. De Dominicis, *Phys. Rev.* 178 (1969) 1097
- [31] G. D. Mahan, *Phys. Review B*, 11 (1975), p. 4814;
- [32] S. Doniach and Sunjic, *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, 1970, vol. 3, p. 285;
- [33] N. Måtersson and B. Johansson, *Phys. Rev. B*, vol. 22, 3644 (1980);
- [34] H. Röger, R. Schuster, H. Brune and K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* 71, 2086 (1993);
- [37] J.A. Rodriguez, R.A. Campbell and D.W. Goodman, *J.Phys. Chem.* 95 (1991) 5716; *Surf. Sci.* 307/309 (1994) 377;
- [38] J.C. Bertolini, P. Miegge, P. Hermann, J.L. Rousset, B. Tardy, *Surf. Sci.* 331-333 (1995) 651-658;
- [39] Pancotti, A. ; Carazzolle, Marcelo F. ; Landers, R ; Siervo, Abner de ; Kleiman, George G. . The effect of alloying on shake-up satellites: the case of Pd in SbPd₂ and InPd₂ surface

alloys.. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, v. 156158, p. 307-309, 2007.