

Determinação Estrutural de Ligas Metálicas de Superfície via Difração de Fotoelétrons

Abner de Siervo

Orientador: Prof. Dr. Richard Landers

Co-orientador: Prof. Dr. George G. Kleiman

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



INSTITUTO DE FÍSICA
GLEB WATAGHIN

Campinas , SP, Brasil
Novembro /2002

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Si17d

Siervo, Abner de
Determinação estrutural de ligas metálicas de
superfície via difração de fotoelétrons / Abner de
Siervo. -- Campinas, SP : [s.n.], 2002.

Orientadores: Richard Landers e George G. Kleiman.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Fotoelétrons - Difração. 2. Elétrons - Difração.
3. Cristalografia. 4. Superfícies (Física). 5. Metais -
Superfície. I. Landers, Richard. II. Kleiman, George G.
III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física
"Gleb Wataghin". IV. Título.

Dedico este trabalho
à minha querida esposa Andréia

*...Those sciences are vain and full of errors, which are not born from
experiment, the mother of certainty.*

*Leonardo Da Vince
(1452 – 1519)*

Agradecimentos

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

Gostaria de agradecer primeiramente ao meu orientador Richard Landers, pelo grande apoio, pelos conselhos e paciência comigo, e principalmente pela valiosa amizade que estabelecemos durante estes anos de trabalho. Também gostaria de agradecer ao Professor George Gershon Kleiman pela amizade, conselhos, e valiosas discussões sobre física.

Em várias etapas deste trabalho, algumas pessoas ajudaram de forma fundamental para sua realização. Ao professor Jonder Morais, pela amizade, discussões, dicas experimentais e apoio no início das medidas de PED no LNLS. Ao Dr. Edmar A. Soares, responsável pela minha conversão ao Linux; pela amizade, companheirismo, e colaboração na execução de grande parte deste trabalho.

Ao professor Roberto Paniago da UFMG, pelas colaborações nas medidas RHEED. Ao professor Caio de Castilho, que permitiu a utilização do cluster de PC do Departamento de Física da UFBA, onde parte dos cálculos de PED e DFT foram realizados.

Aos companheiros do grupo de Física de Superfície: professora Sandra de Castro (*in memoriam*), Teresinha Aparecida Fazan, Rita de Cássia Vinhas, Idalício Barroso, Paulo Barbieri, Marcelo Falsarella e Alexandre Pancotti.

Agradeço à equipe do LNLS, que colaborou para o sucesso das medidas experimentais; em particular, ao Professor Antônio Rubens Brito de Castro, Paulo de Tarso, Pacheco, Cristiano, Edson, Tamura e James.

Agradeço também a todos da Secretaria de Pós-Graduação que sempre ajudaram a resolver as obrigações burocráticas. Agradeço à CAPES pelo suporte financeiro. Aos professores e alunos do IFGW com quem aprendi muito e pude me desenvolver profissionalmente; e ao povo brasileiro que contribui para minha formação.

Particularmente agradeço à minha família pelo apoio que tem me dado em todas as etapas de minha vida; e à minha querida esposa Andréia, pelo seu amor, dedicação e paciência para comigo.

Resumo

As propriedades físico-químicas de um material, como uma liga metálica, podem ser entendidas como uma função da sua estrutura eletrônica e das posições relativas entre os átomos. A superfície representa um caso particular, e a quebra da periodicidade em uma direção pode provocar mudanças estruturais e eletrônicas importantes que afetam as propriedades do material. É particularmente importante conhecer a posição dos átomos na rede cristalina. No volume de um material isto pode ser feito através de técnicas consagradas como difração de raios-x; contudo, para a superfície esta tarefa é muito mais complicada.

No caso de ligas de superfície estas apresentam-se como novos materiais e desenvolvem um grande interesse do ponto de vista acadêmico e aplicado. Este trabalho apresenta uma investigação da estrutura eletrônica e cristalográfica de ligas de superfície a partir de filmes finos crescidos por MBE sobre superfícies monocristalinas bem caracterizadas. A caracterização da dinâmica de crescimento dos filmes foi feita por XPS e RHEED; e na determinação estrutural das ligas utilizou-se LEED (qualitativo) e Difração de Fotoelétrons. Para o caso de liga ordenada de superfície também é apresentado a determinação estrutural por cálculos de primeiros princípios usando a Teoria do Funcional-Densidade. Nesta dissertação são apresentados os casos de Pd sobre Cu(111), Cu sobre Pd(111) e Sb sobre Pd(111).

Abstract

The physico-chemical properties of a material, such as a metallic alloy, can be understood as a function of its electronic structure and the relative positions between its atoms. The surface is a particular case in the material, due to the break of periodicity in the direction perpendicular to the surface this can affect the structural and electronic properties of the material. It is particularly important to know the position of the atoms in the crystalline lattice. In the bulk of a material this can be measured using techniques such as rays-x diffraction. For the surface this task is much more complicated.

Surface alloys represent new materials and their development is of great interest both from the academic and technological point of view. The present body of work presents a study of the electronic and geometric structure of surface alloys; grown by MBE on well-characterized monocrystalline surfaces. XPS and RHEED were used to characterize the dynamics of growth, and LEED (qualitative) and Photoelectron Diffraction did the structural determination of surface alloys. For the particular case of ordered surface alloys we also present a theoretical first principles structural determination using Density Functional-Theory. This dissertation shows three systems: Pd on Cu(111), Cu on Pd(111) and Sb on Pd(111).

Lista das Figuras

Figura 1.1	Número total de Estruturas de superfícies determinadas por LEED e outras técnicas	5
Figura 1.2	Estruturas de Superfícies determinadas por diferentes técnicas até 2000	6
Figura 2.1	Exemplos de superestruturas de superfície	14
Figura 2.2	Desenvolvimento histórico da física e química de superfície	19
Figura 2.3	Livre caminho médio λ em função da energia cinética dos elétrons	20
Figura 2.4	Ilustração para o processo de difração de fotoelétrons	24
Figura 2.5	Representação esquemática para espalhamento múltiplo de um elétron desde o átomo emissor até o detetor	26
Figura 2.6	Cone de meia abertura θ , utilizado no cálculo da resolução angular do analisador.	29
Figura 2.7	Esquema de um sistema de aquisição LEED tipo Vídeo LEED	31
Figura 2.8	Diagrama para modos de crescimento	32
Figura 2.9	Crescimento camada sobre camada para adsorção de Cu sobre Pd(111)	35
Figura 2.10	Adsorção de Ni sobre W(100) para duas temperaturas: 100K e 1200K mostrando respectivamente os modos de crescimento (FV) e (SK)	36
Figura 2.11	Ilustração do esquema experimental para RHEED. O ponto R na tela fluorescente representa o feixe refletido. Os pontos de difração aparecem sobre o círculo de Laue “L”(interseção da esfera de Ewald). O ponto I representa o feixe transmitido	38
Figura 2.12	Tipos de imagens RHEED obtidos em função da estrutura	39

Figura 2.13	Esquema para experimento RHEED e aquisição da intensidade como função da cobertura. Neste exemplo d_{\parallel} é o parâmetro de rede paralelo à superfície	40
Figura 3.1	Sistema de análise de superfícies acoplado à linha de luz SGM-LNLS [1]. Em detalhe, lente do analisador de elétrons, evaporadoras e manipulador de amostras	50
Figura 3.2	Calibração de temperatura para uma réplica do cristal de Pd(111). (a) curvas de aquecimento e resfriamento em função do tempo; (b) curva de temperatura em função da potência utilizada.	53
Figura 3.3	(a) Evaporado por bombardeamento de elétrons para evaporação de Pd; (b) evaporadora tipo célula de Knudsen para evaporação de Sb	55
Figura 4.1	(A) e (B) STM respectivamente para 0.02 ML e 0.07 ML de Au (manchas pretas) em Ni(111) suportado sobre Grafite. (C) Calculo DFT da energia de adsorção de C em diferentes sítios para duas superfícies: Ni(111) e Au em Ni(111). (D) TDS da conversão de n-butano em duas superfícies contendo Ni e Ni+Au.	60
Figura 4.2	Imagens STM para Pd crescido sobre Cu(111) (a) Temperatura ambiente (355 x 410 Å) (a partir da ref. [17]); (b) Temperatura ambiente (500 x 500 Å) (a partir da ref. [16]); (c) -80 °C (3500 x 3500 Å) (a partir da ref.[16])	63
Figura 4.3	XPS para Cu(111) limpo (preto) e aproximadamente 7 ML de Pd evaporado sobre Cu(111) à temperatura ambiente (cinza). O sinal de Ta é proveniente dos “clips” que suportam o cristal no porta amostras. Em detalhe UPS do filme usando He I, com emissão normal à superfície	65

Figura 4.4	Padrões RHEED com feixe de elétrons de 11 kV e incidência rasante a superfície (111) segundo uma direção equivalente à nominal [0,1]. A) corresponde a Cu(111) limpo; C) RHEED após 10 min de evaporação de Pd; B) “profile” em função do tempo (vide texto); D) Representação da superfície do cristal	66
Figura 4.5	Intensidade RHEED como função do tempo de evaporação de Pd em Cu(111). Em detalhe, oscilações RHEED utilizadas para calibrar a taxa de evaporação (discutido no capítulo 5)	67
Figura 4.6	Variação da distância d (inversamente proporcional à a_{\parallel}) como função da cobertura.	69
Figura 4.7	Forma de linha RHEED digitalizada a partir da figura 4.3.B como função da cobertura de Pd.	70
Figura 4.8	Padrões LEED à temperatura ambiente com incidência normal do feixe de elétrons primários de 90 eV de energia. (a) Cu (111) limpo e (b) aproximadamente 1 ML de Pd sobre Cu(111) após aquecimento da amostra a aproximadamente 300 ⁰ C por 1 min.	72
Figura 4.9	Figura esquemática para o método AOC (Figura da ref.[25])	73
Figura 4.10	Comparação entre dados experimentais (pontos) e os modelos AOC- média sobre 50 configurações (azul) e ATA (vermelho) (vide texto para detalhes)	76
Figura 4.11	Sensibilidade de PED na determinação da concentração de Pd em uma liga de superfícies de PdCu, como função da energia dos fótons (vide texto) (Figura da ref.[25])	76

Figura 4.12	Padrões teóricos e experimental da difração de fotoelétrons provenientes do Pd 3d, no intervalo polar de $15^{\circ} \leq \theta \leq 55^{\circ}$. A energia dos fotoelétrons foi de 365 eV ($h\nu=700$ eV). (a) representa a simulação para Pd/Cu(111); (b) a simulação do modelo “sandwich” (Cu/Pd/Cu(111)); (c) a simulação do modelo de liga substitucional aleatória envolvendo as três primeiras camadas; e (d) os dados experimentais. Os valores para o fator R_a das simulações foram 1.01; 0.53; e 0.16 respectivamente para (a), (b) e (c).	79
Figura 4.13	Mapa de R_a como função da primeira distância interplanar (d_{12}) e segunda distância interplanar (d_{23}), usando o modelo 2 de liga aleatória.	80
Figura 4.14	Comparação entre simulação (MSCD-ATA) e os dados experimentais (fig. 4.10.d) de PED (curvas azimutais) para diferentes valores do ângulo polar de emissão. Pontos representam os dados experimentais; a curva azul representa a simulação com o modelo 1; e a curva em preto representa a simulação com o modelo 2. Os parâmetros utilizados em ambos os modelos estão na tabela 1	81
Figura 4.15	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	86
Figura 4.16	Razão das Intensidades dos picos de fotoemissão de Cu 3p e Pd 3d como função do tempo de evaporação. A taxa de evaporação foi determinada em aproximadamente 0.1ML/min.	87

Figura 4.17	a) Padrões RHEED para Pd(111) limpo; b) padrão RHEED após 15 min de evaporação de Cu; c) “profile” de intensidade como função do tempo de evaporação medido na posição sobre a linha amarela ; d) Forma da linha do “profile” de Intensidades em c).	88
Figura 4.18	Intensidade RHEED como função do tempo de evaporação de Cu sobre Pd(111).	89
Figura 4.19	Espectros XPS de Cu 3p (à esquerda) e razão entre as intensidade de Cu 3p e Pd 3d (à direita) como função da temperatura de aquecimento e tempo de aquecimento	91
Figura 4.20	Mapa de contornos para o valor de R_a como função da concentração de Cu na primeira e segunda camada. (A) simulação usando dados de Cu 3p; (B) simulação usando dados de Pd 3d.	93
Figura 4.21	Padrões experimentais e teóricos de difração de fotoelétrons (PED) para 1 ML de Cu evaporado sobre Pd(111) e aquecido à 300 °C. (a) e (b) respectivamente dados experimentais e simulação para Cu 3p; (c) e (d) respectivamente dados experimentais e simulação para Pd 3d	94
Figura 4.22	XPS de Cu 2p para os filmes de 1 ML ($h\nu=530$ eV) e 3 ML ($h\nu=700$ eV) de Cu sobre Pd(111) antes e depois do tratamento térmico.	96
Figura 4.23	Mapeamento do fator R_a como função da concentração de Cu na primeira e segunda camadas do cluster de átomos. A) simulação para os dados de Cu 3p; B) simulação para os dados de Pd 3d.	98

Figura 4.24	Padrões teóricos e experimental da difração de fotoelétrons provenientes do Pd 3d e Cu 3p, no intervalo polar de $15^{\circ} \leq \theta \leq 60^{\circ}$ excitados com $h\nu=700$ eV. (a) experimental Cu 3p; (b) teórico Cu 3p; (c) experimental Pd 3d; e (d) teórico Pd 3d. Na comparação teoria- experimento obtivemos $R_a=0.19$ para Cu 3p e $R_a=0.24$ para Pd 3d.	100
Figura 5.1	Padrões RHEED e “profiles” para 10 min. de evaporação de Pd em cada caso. (vide texto)	111
Figura 5.2	Padrão LEED para Pd(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30 ⁰ -Sb obtido à temperatura ambiente e com $E_0=50$ eV (incidência próxima da normal). Os vetores das células unitárias são indicados em azul e amarelo, respectivamente para o substrato e superestrutura	113
Figura 5.3	(a) Intensidade RHEED como função do tempo de evaporação para três crescimentos distintos de Pd sobre Pd(111) (detalhes no texto). (b) Oscilações RHEED para o crescimento da curva C (subtraído fundo e suavizado com FFT-10 pontos)	114
Figura 5.4	Padrões de difração de fotoelétrons no intervalo polar de $15^{\circ} \leq \theta \leq 75^{\circ}$ para Sb 3d _{5/2} excitados com $h\nu=650$ eV. (A) Experimento ; (B) modelo substitucional-fcc; (C) modelo de Capping layer 1-fcc (veja texto para detalhes).	116
Figura 5.5	Comparação teoria – experimento para os padrões de PED do sistema Pd(111)+Sb($\sqrt{3}$). O fator R_a e a comparação visual mostra uma boa concordância entre o modelo (D) Substitucional_fcc e (A) dados experimentais. O modelo de “cluster” utilizado na simulação (D) é mostrado com os	118

átomos de Pd em laranja e os átomos de Sb em azul (o átomo em vermelho representa o Sb emissor)

- Figura 5.6 Representação para o cluster substitucional-fcc após relaxação. Em azul estão representados os átomos de Sb; em cinza os átomos de Pd da primeira e segunda camada; e em laranja os átomos de Pd do volume 119
- Figura 5.7 XPS para Pd 3d excitado com Al K α ($h\nu=1486.6$ eV). Em preto o espectro para Pd(111) limpo e em cinza o espectro para a superestrutura Pd(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0$ -Sb 121
- Figura 5.8 UPS excitado por He I da banda de valência (emissão normal) de Pd(111) (curva em preto) e Pd(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0$ -Sb (curva em cinza). 122
- Figura 5.9 Representação de um “slab” para a estrutura Pd(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0$ -Sb (substitucional -fcc) com 18 átomos por célula unitária. Os átomos de Pd são representados em laranja, enquanto os de Sb são representados em preto 123
- Figura 5.10 Densidade de estados calculadas para Pd(111) (linha preta) e superestrutura de Sb sobre Pd(111) (pontilhado) usando o funcional LDA (vide texto para detalhes). 126

Lista de Acrônimos

AD	Atom or Helium Diffraction
AES	Auger Electron Spectroscopy
AED	Auger Electron Diffraction
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
GGA	General Gradient Approximation
HCP	Hexagonal Close Packed
HREELS	High Resolution Energy Electron Loss Spectroscopy
ISS	Ion Scattering Spectroscopy
LDA	Local Density Approximation
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LEPD	Low Energy Positron Diffraction
MEED	Medium Energy Electron Diffraction
MEIS	Medium Energy Ion Scattering
ML	Monocamada
MSCD	Multiple Scattering Calculation Diffraction
NEXAFS	Near Edge X-ray absorption Fine Structure
PED	Photoelectron Diffraction
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction
SEELFS	Surface Energy Electron Loss Fine Structure
SEXAFS	Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure
SK	Stranski Krastanov

SME	Surfactant Mediated Epitaxy
STM	Scanning Tunnelling Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
TPD	Temperature Programmed Desorption
XAES	X-ray Excited AES
XPD	X-ray Photoelectron Diffraction
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction
XSW	X-ray Standing Wave
UHV	Ultra High Vacuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
VW	Volmer Weber

Sumário

Resumo	vii	
Abstract	viii	
Lista das Figuras	ix	
Lista de Acrônimos	xvi	
Sumário	xviii	
Capítulo 1	Introdução – Aspectos Gerais e Históricos	1
Referências		7
Capítulo 2	Determinação Estrutural de Superfícies :	
	Revisão da Literatura	9
2.1	Superfícies e Interfaces	9
2.2	Superfícies Limpas	10
2.3	Estruturas de Superfície	12
2.3.1	Definições	12
2.3.2	Superfícies de baixo índice de Miller	15
2.3.3	Energia Livre, Estabilidade, Relaxação e Reconstrução	17
2.4	Técnicas Experimentais e Teóricas para Determinação Estrutural de Superfícies	18
2.4.1	Evolução histórica	18
2.4.2	Elétrons como sondas para a superfície	20
2.4.3	Fotoemissão (XPS, UPS)	21
2.4.4	Difração de Fotoelétrons	23
2.4.5	LEED (Low Energy Electron Diffraction)	30
2.4.6	Dinâmica de Crescimento de Filme	32
2.4.7	Crescimento FV estudado através de XPS/AES e RHEED	35

	1 - Determinação por XPS/AES	35
	2 – Determinação por RHEED	36
2.5	Ligas Metálicas	40
	2.5.1 Introdução	40
	2.5.2 Formação de Ligas de Superfície	42
2.6	Referências	45
Capítulo 3	Metodologia Experimental	49
3.1	Instrumentação	49
3.2	Preparação das Amostras	51
	3.2.1 Superfícies Limpas	51
	3.2.2 Obtenção das Ligas Metálicas de Superfície	54
3.3	Medidas e Análise de dados para PED	55
3.4	Referências	57
Capítulo 4	Ligas de Superfície: Pd sobre Cu(111) e Cu sobre Pd(111)	59
4.1	Introdução	59
4.2	O sistema Pd sobre Cu (111)	61
	4.2.1 Revisão da Literatura	61
	4.2.2 Crescimento de Pd sobre Cu(111): Resultados para XPS, LEED e RHEED	63
	4.2.3 1 ML de Pd sobre Cu(111) após tratamento térmico	71
	4.2.4 Tratamento teórico para Difração de Fotoelétrons em ligas aleatórias	73
	4.2.5 Determinação estrutural de 1 ML de Pd sobre Cu(111) aquecido a 300 °C	77
	4.2.6 Conclusões	82

4.3	O sistema Cu sobre Pd (111)	84
4.3.1	Revisão da Literatura	84
4.3.2	Superfície limpa de Pd (111)	85
4.3.3	Crescimento de Cu sobre Pd(111) à temperatura ambiente	86
4.3.4	1 ML de Cu sobre Pd (111) após aquecimento à 300 ⁰ C	90
4.3.5	3 ML de Cu sobre Pd (111) após aquecimento à 550 ⁰ C	95
4.3.6	Conclusões	100
4.4	Referências	101
Capítulo 5	Crescimento Homoepitaxial de Pd sobre Pd (111) e Liga de Sb sobre Pd (111)	105
5.1	Introdução	105
5.2	Surfactantes	107
5.3	Crescimento de Pd sobre Pd(111)	109
5.3.1	Revisão da Literatura	109
5.3.2	Estudo RHEED do crescimento de Pd sobre Pd (111)	110
5.4	Determinação estrutural de Pd (111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30 ⁰ -Sb	115
5.5	Estrutura Eletrônica de Sb sobre Pd(111)	120
5.6	Conclusões	126
5.7	Referências	127
Capítulo 6	Conclusões e Perspectivas	131

Capítulo 1

Introdução – Aspectos Gerais e Históricos

Numa avaliação mais simplista, algumas pessoas podem atribuir o sucesso da humanidade com os seus atuais 6 bilhões de indivíduos ocupando um pequeno planeta num sistema solar isolado em um dos braços da via-láctea, a um mero acidente cósmico, que a 65 milhões de anos tirou a supremacia dos répteis, dando uma oportunidades aos então “insignificantes mamíferos” [1]. Em parte, este pensamento é correto, e provavelmente, se este evento não tivesse ocorrido, não estaríamos aqui hoje estabelecendo teorias e conjecturas sobre estes assuntos. Contudo, em uma visão mais pragmática, deve-se atribuir o sucesso da humanidade à sua capacidade de atuar sobre o meio em que vive; alterando-o, inovando e descobrindo soluções para diversos tipos de problemas.

Não é exagero dizer, que o nosso atual estilo de vida e capacidade de nos mantermos é fruto das históricas revoluções científico-tecnológicas, que em grande parte são devido as pesquisas nas áreas básicas do conhecimento como: matemática, física, química e biologia. Podemos citar uma série delas como exemplo [2]:

Nos primeiros anos da revolução industrial na Europa, a viabilização da substituição do ferro pelo aço deve-se em grande parte a invenções como : processo Bessemer (Henry Bessemer) e Processo Siemens-Martin (Frederick e William Siemens, Pierre Martin). De forma semelhante, a eletricidade e suas aplicações mudaram os modos de produção no mundo (Benjamin Franklim, Alessandro Volta, Michel Faraday, Tesla, entre outros).

Introdução – Aspectos Gerais e Históricos

O elevado nível de produção de alimentos no mundo certamente não seria possível sem a utilização de fertilizantes químicos. Uma grande contribuição neste sentido foram os trabalhos de Fritz Haber e colaboradores na descoberta do processo de síntese da amônia; infelizmente Haber também foi o inventor do gás mostarda.

Na biologia, Louis Pasteur e Robert Kock se destacam pelos seus trabalhos de grande impacto na saúde pública e prevenção de doenças que assolavam a humanidade. Depois da descoberta da existência do vírus, por Wendel Stanley na década de 1930, foi mais fácil o desenvolvimento de vacinas para doenças como a varíola, sarampo e poliomielite.

Estes são alguns exemplos históricos que influenciaram o modo de vida e os meios de produção da sociedade moderna.

Mais recentemente, a ciência exerce novamente um papel importante no modo de vida de nossa sociedade. Novos materiais mais resistentes e leves são inventados, em uma grande variedade de ligas para os mais diversos tipos de aplicações. A invenção do transistor introduz a microeletrônica em nossas vidas; grandes empresas como IBM, INTEL e Texas Instruments passam a responder por uma grande percentagem do PIB de alguns países. O investimento em tecnologia permitiu que países com poucos recursos naturais, como o Japão, ocupassem um lugar de relevância na economia mundial. Neste contexto, as pesquisas em física foram de fundamental importância para melhorar a tecnologia da microeletrônica, diminuindo cada vez mais os componentes e aumentando de uma forma exponencial a capacidade, velocidade de processamento e armazenamento de dados dos computadores.

No atual estágio em que se encontra a micro e nanoeletrônica, uma série de desafios são lançados, e cabe em grande parte aos cientistas descobrirem soluções. Por exemplo, sabemos que o máximo da miniaturização dos componentes eletrônicos foi a pouco estabelecido para a tecnologia baseada em Si / SiO₂. Recentes trabalhos publicados na Nature e Science [3] mostraram que é necessário um mínimo de 5 camadas de SiO₂ para que haja isolamento entre dois materiais condutores. Com isto, uma crescente procura por novos materiais, que possam vir a substituir esta tecnologia, está sendo feita por vários grupos de pesquisa (da indústria e do governo) em todo o mundo.

Uma outra indústria também bastante importante e expressiva na economia dos países é a da química fina. Uma das formas de se diminuir os custos da fabricação de determinados produtos é através de processos catalíticos eficientes. Por exemplo, o já citado processo Haber para síntese de amônia, o processo Monsanto para a síntese de ácido acético¹, processo Wacker para oxidação de alquenos (importante no processo de refinamento de petróleo e quebra de hidrocarbonetos saturados, entre outros [4]).

Em todos estes exemplos, e em muitos outros que poderiam ser citados, o estudo da superfície dos materiais é um dos fatores determinantes para se conseguir as propriedades desejadas e criar novas tecnologias. O estudo de superfícies tem grande relevância em áreas como: micro/nanoeletrônica; catálise; tribologia e lubrificantes; adesão; modificação de superfícies para proteção contra corrosão e ou oxidação (particular para cada agente corrosivo/oxidante); criação de superfícies com propriedades magnéticas distintas (multicamadas com propriedades como GMR – Giant Magnetic Resistance) aplicadas a indústria de armazenamento de dados; ligas metálicas e semicondutoras, com aplicações em diversas áreas: microeletrônica, indústria química e petroquímica, automobilística, aeroespacial, médica (próteses, equipamento cirúrgico), de embalagens alimentícias, etc. [5-7]

A necessidade cada vez maior de melhorias nos processos de produção e criação de novos materiais e suas aplicações, depende do maior número possível de informações sobre a natureza dos fenômenos envolvidos, por exemplo, em uma reação química. Normalmente as propriedades físico-químicas dos materiais dependem das espécies químicas presentes, tipo de ligação feita entre os átomos (estrutura eletrônica) e estrutura geométrica em que se encontram.

Particularmente para a superfície este tipo de informação é crucial para a compreensão dos fenômenos. Por exemplo, muitas superfícies metálicas apresentam atividades catalíticas distintas para diferentes planos de orientação de um monocristal, o que está ligado em grande parte com a posição assumida pelos átomos nas diferentes faces de um cristal. Por outro lado quando criamos uma liga metálica, os diferentes tipos de átomos

¹ Antes da criação do processo Monsanto, o ácido acético era sintetizado a partir da ação aeróbica de bactérias em uma solução diluída de etanol, que produzia vinagre. Este era lento e muito caro para a produção deste ácido na forma concentrada para uso industrial. O bem sucedido processo Monsanto é baseado na carbonização de metanol via um catalisador a base de Rh [4].

Introdução – Aspectos Gerais e Históricos

e geometria da superfície podem propiciar, por exemplo, maior seletividade e um aumento da atividade em reações de catálise heterogênea; o que obviamente apresenta vantagens econômicas. Um exemplo é a atuação catalítica de ligas de PdCu na oxidação de CO em CO₂ simultaneamente com a redução de NO para N₂; muito importante para catalisadores em escapamentos de veículos automotores [8].

Um outro exemplo bastante interessante e atual do que concerne à manipulação e controle da posição de átomos na superfície sendo determinante nas propriedades finais do material, é a tentativa de criação do ‘hardware’ para computadores quânticos. As velocidades previstas para uma máquina baseada nesta tecnologia estaria na faixa de 50 GHz. Uma das primeiras propostas está apresentada no artigo de B.E. Kane na Nature [9]. As operações lógicas neste tipo de proposta está baseada na interação spin eletrônico – spin nuclear de uma única impureza de P inserida em uma posição da matriz de Si, que se repetiria de uma forma ordenada. A grande dificuldade está em “colocar” os átomos de P de forma precisa na rede e impedir que os mesmos movam-se de suas posições, ou segreguem para a superfície ao crescer camadas epitaxiais de Si sobre esta superfície. Hoje estas máquinas são apenas teóricas, mas uma série de esforços estão sendo feitos para tentar concretizá-las, e o papel da ciência de superfícies será fundamental na solução deste problema [10].

O estudo da composição, estrutura eletrônica e geométrica do volume pode ser tradicionalmente feito por técnicas como RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy), difração de raios-x, EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), entre outras. Todas estas técnicas podem ser utilizadas na maioria dos casos em condições normais de temperatura e pressão. Contudo para as superfícies, este tipo de tarefa é bastante mais complicado. Uma das dificuldades está na escolha do tipo de sonda que deverá interagir com a superfície e trazer informações sobre a composição, geometria, estrutura eletrônica e estado químico em que se encontram os elementos. Tais sondas devem ser de curto alcance já que queremos isolar as informações oriundas apenas das primeiras camadas atômicas eliminando ao máximo a superposição com as informações provenientes do volume. Muitas vezes estas sondas são elétrons e íons, combinadas em diferentes técnicas como: LEED, PED, STM, SEXAFS, MEIS, ISS, entre outras [11]: a descrição de algumas delas será feita no próximo capítulo.

Apesar da já demonstrada importância do estudo da estrutura de superfícies, muito poucas estruturas foram determinadas até hoje, envolvendo, desde superfícies limpas de monocristais metálicos, óxidos e semicondutores, até adsorção de gases em superfícies diversas. O gráfico da figura 1.1, traz uma compilação do NIST Surface Structure Database [12] mostrando o número por ano de estruturas de superfícies determinadas até hoje e que foram incluídas neste catálogo (em um total de aproximadamente 1400 estruturas determinadas). Este gráfico é bastante revelador, mostrando um expressivo crescimento do número de estrutura determinadas ao longo dos anos. Isto se deve em grande parte a dois fatores:

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

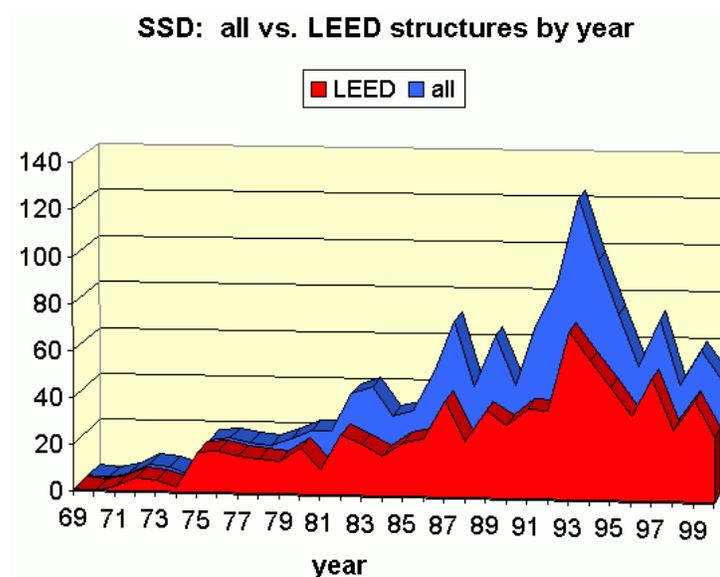


Figura 1.1 – Número total de Estruturas de superfícies determinadas por LEED e outras técnicas

Introdução – Aspectos Gerais e Históricos

A figura 1.2 mostra de forma mais clara, o número total até 2000, de estruturas determinadas por diferentes técnicas. É bastante interessante notar que as técnicas baseadas em difração de elétron como LEED e PED têm uma representação bastante expressiva neste gráfico, que ficará mais claro na discussão das mesmas no capítulo 2.

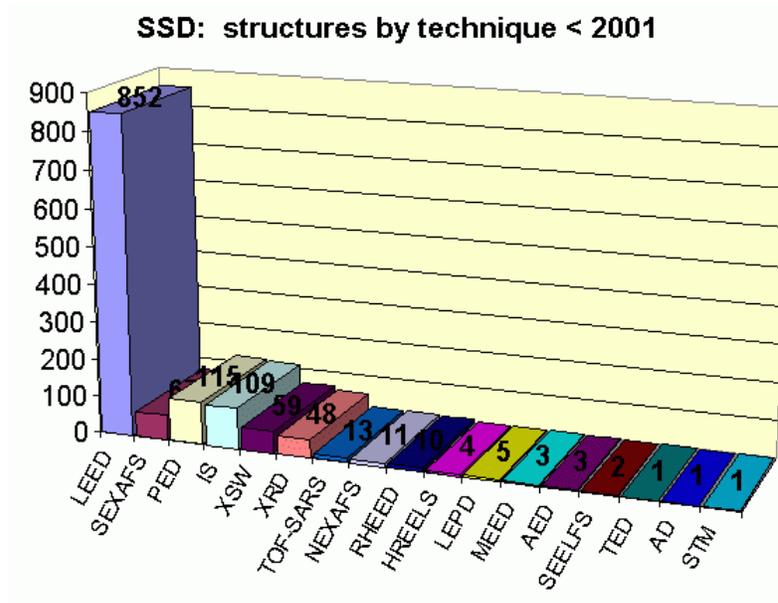


Figura 1.2- Estruturas de Superfícies determinadas por diferentes técnicas até 2000

Além de um número relativamente pequeno de estruturas de superfície determinadas, quando imaginamos o número imenso de possibilidades; estas determinações foram em sua maioria para os casos mais simples, como por exemplo: empacotamento fcc, substratos elementares ou metálicos, e materiais adsorvidos na forma atômica ou como “overlayer”. Estruturas mais complicadas como óxidos, ligas, são bem menos expressivas (veja maiores detalhes na ref. [12]). Isto não se deve naturalmente pela falta de interesse nestes materiais, como pode ser visto pelos exemplos mostrados anteriormente e pelo número crescente de trabalhos que aparecem ano após ano na literatura; mas sim, pela dificuldade inerente neste tipo de estudo.

O Brasil apresenta poucas contribuições no que concerne a determinação estrutural de superfícies. Apesar da clara importância tecnológica e acadêmica neste tipo de trabalho, poucos grupos de pesquisa no país dedicam-se ao mesmo. Talvez seja mais fácil explicar

esta incipiente ação pelo fato da comunidade de física de superfícies no país ser bastante pequena (em torno de 10 grupos).

Com a disponibilização a partir de 1997 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron para usuários externos ao LNLS, o grupo de física de superfícies da UNICAMP, tradicional no uso de técnicas baseadas na emissão de elétrons, viu uma excelente oportunidade de atuar na determinação estrutural de superfícies e em problemas de superfície de um modo geral, com a proposta da utilização de múltiplas técnicas como: LEED, PED e espectroscopias eletrônicas (XPS e UPS).

Esta tese de doutoramento tem como objetivo mostrar o uso de difração de fotoelétrons (XPD ou PED) na determinação da estrutura de superfícies de ligas metálicas criadas *in-situ*. Os sistemas escolhidos foram aqueles com possibilidades catalíticas como as ligas baseadas em PdCu, onde serão apresentados os sistemas Pd sobre Cu(111) e Cu sobre Pd(111). Um segundo sistema foi o das ligas genuinamente de superfícies ou ligas bidimensionais – aquelas que acontecem somente na primeira camada atômica, sem difusão para o volume. Neste caso será apresentado o sistema Sb sobre Pd(111).

Referências

- [1] Marcelo Gleiser, *O Fim da Terra e do Céu- O Apocalipse na Ciência e na Religião*, Companhia da Letras, SP (2001); W. Alvarez, *T.Rex and crater of Doom*, Princeton University Press (NJ) 1997
- [2] E. McNall Burns, *História da Civilização Ocidental- I*, 32^a Edição, Editora Globo, SP (1990)
- [3] P.Packan, *Science* **285**, 2079 (1999); D.A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt, and G. Timp, *Nature* **399**, 758 (1999) [e suas ref.]
- [4] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford (1994)
- [5] H. Bubern, H. Jenett in *Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation, Applications* John Wiley & Sons, NY (2002)
- [6] R. J. MacDonald in *Surface Science: Principles and Current Applications* , Springer-Verlag (1996)

Introdução – Aspectos Gerais e Históricos

- [7] R. Maboudian, Surf. Sci. Rep. **30**, 207 (1998); J. Honola, S. Y. Sinclair, G. Gauglitz, Sensors and Actuators B: Chemical **54**, 3 (1999)
- [8] Y. Debauge, M. Abon, J.C. Bertolini, J. Massardier, A. Rochefort, Appl. Surf. Sci. **90**, 15 (1995); N.Lopez, J.K. Norskov, Surf. Sci. **477**, 59 (2001) [e suas referências]
- [9] B.E. Kene, Nature **393**, 133 (1999)
- [10] J.L. O'Brien, S.R. Schofield, M.Y. Simmons, R.G. Clark, A.S. Dzurak, N.J. Curson, B.E. Kane, N.S. McAlpine, M.E. Hawley, adn G.W. Brown; Phys. Rev. B **64**, 161401R (2001)
- [11] D.P. Woodruff and T.A. Delchar; *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge University Press, NY (1986)
- [12] M. A. Van Hove, <http://electron.lbl.gov/ssd/ssd.html>

Capítulo 2

Determinação Estrutural de Superfícies: Revisão da Literatura

2.1 – Superfícies e Interfaces

Através de alguns exemplos, como aqueles apresentados no capítulo anterior, pode ser verificada a grande aplicabilidade da ciência de superfície. A palavra superfície pode ter uma série de definições, dependendo da situação e área do conhecimento. Podemos imaginar a superfície como sendo o limite ou interface entre dois meios: líquido-líquido, líquido-gás, líquido-sólido, sólido-gás, sólido-sólido, sólido-vácuo [1,2]¹. Por outro lado, esta definição ainda é um pouco pobre, e pode levar a conclusões errôneas em algumas situações; basicamente porque as propriedades de uma superfície não dependem somente da interface, mas também do número de átomos contidos nesta interface, arranjo geométrico dos mesmos, densidade superficial e volumétrica².

Uma melhor definição da superfície pode ser dada por dois fatores: *concentração de átomos na superfície e fator de dispersão*.

A concentração de átomos em uma superfície pode ser estimada em termos da densidade volumétrica, que depende do fator de empacotamento particular para cada face de

¹ Alguns autores assumem que só podemos realmente definir como superfície a última camada de um sólido no caso da interface sólido-vácuo.

² Um exemplo bastante simples e esclarecedor está nas propriedades ópticas de um filme de Au sobre vidro. Podemos dizer que uma superfície recoberta por 1 ML de Au e outra com 50 ML de Au são terminadas em Au (interfaces Au – vácuo e Au-vidro por exemplo) contudo, somente a segunda terá a propriedade óptica da cor amarelada.

um cristal. Como exemplo, se tomarmos o empacotamento mais simples, tipo cúbico, temos que a concentração de átomos na superfície σ (átomos/cm²) é proporcional a densidade volumétrica ρ (g/cm³) da forma : $\sigma \propto \rho^{2/3}$. Para o Mn com uma densidade volumétrica igual a 7.43 g/cm³; e 7.39 cm³/mol, teremos $\approx 8 \times 10^{22}$ átomos/cm³. Com isto, teremos a ordem de 10^{15} átomos /cm². Este é um valor bastante útil já que a densidade para a maioria dos sólidos não varia com um fator maior que 10. [1,2]

Um segundo parâmetro importante para a definição de superfícies é o fator de dispersão. Com ele pode-se verificar qual a fração de átomos que pertencem restritamente à superfície propriamente dita, quando comparado ao número total de átomos observados por um determinado experimento (ou modelo teórico). Se considerarmos como átomos da superfície aqueles pertencentes a interface (sólido-vácuo por exemplo). O fator de dispersão pode ser escrito como:

$$D = \frac{\text{número de átomos na superfície}}{\text{número total de átomos observados}} \quad \text{eq. 2.1}$$

O fator de dispersão D é bastante importante quando queremos distinguir entre a informação proveniente de estruturas volumétricas e da superfície, como nanoestruturas ou filmes ultra-finos, que será o tema central desta tese. Como exemplo podemos verificar que o fator de dispersão para um filme epitaxial de 50 camadas atômicas é de 1/50 ou seja apenas 2 % dos átomos pertencem restritamente à superfície.

2.2 Superfícies limpas [1-4]

Como vimos, as propriedades da superfície dependem basicamente dos tipos de átomos presentes na mesma, quantidade, e geometria em que estes se encontram; sendo extremamente sensíveis a contaminantes.

Se desejamos estudar as propriedades de uma superfície em particular, esta deve estar livre de contaminantes. Esta condição implica que quase todos os estudos de superfícies requerem ambiente de ultra alto vácuo (UHV); ou seja, pressão menor que $1 \times$

Determinação Estrutural de Superfícies: Revisão da Literatura

10^{-9} Torr, para se garantir que a superfície analisada esteja livre de contaminantes por um tempo mínimo necessário para se executar o experimento.

Usando a teoria cinética dos gases, podemos facilmente verificar a taxa de contaminação de uma superfície em função do tempo e da pressão, através da equação:

$$\frac{\Delta N}{\Delta t \Delta A} = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad \text{eq. 2.2}$$

onde ΔN é o número de partículas que colidem com uma superfície de área ΔA no intervalo de tempo Δt ; n é a densidade das partículas no gás e \bar{v} é a velocidade média das moléculas que podemos escrever como:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \text{eq. 2.3}$$

Substituindo (eq. 2.3) em (eq. 2.2) e considerando R como a constante dos gases ideais, T a temperatura em Kelvin e M o peso molecular do gás; temos:

$$\frac{\Delta N}{\Delta t \Delta A} = n \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} \approx \frac{p}{\sqrt{MT}} 3 \times 10^{22} \left[\frac{1}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad \text{eq. 2.4}$$

Normalmente trabalha-se com temperaturas controladas em 300 K e os contaminantes (gases residuais de uma câmara de UHV) em sua maioria são N_2 , CO, CO_2 , O_2 , C e H. Aplicando a equação eq. 2.4 para o N_2 (M=28) obtemos:

$$\frac{\Delta N}{\Delta t \Delta A} \approx p \times 0.6 \times 10^6 [\text{monocamadas} / \text{s}] \quad \text{eq. 2.5}$$

Portanto, considerando que cada partícula ao colidir com uma superfície é adsorvida (coeficiente de adesão $S=1$), então, para uma pressão da ordem de 10^{-6} Torr (Alto-Vácuo), o

tempo necessário para se ter uma monocamada (1 ML)³ adsorvida na superfície será de aproximadamente 1 segundo. Devido ao longo tempo de aquisição de dados neste tipo de experimento, é preciso garantir que a superfície ainda esteja limpa após algumas horas de análise. Com isso, para pressões da ordem de 10^{-10} Torr, aumenta-se o tempo de superfície limpa para aproximadamente 10000 segundos ou mais, já que o coeficiente de adesão das moléculas à superfície na temperatura ambiente é menor que 1.

2.3 Estruturas de Superfície

2.3.1 Definições e Nomenclaturas

A superfície pode ser classificada como amorfa, policristalina, monocristalina, rugosa, etc. No caso particular de superfícies com grande ordenamento, por exemplo um monocristal metálico com superfície bem polida, para o olho humano, esta parecerá perfeita e livre de defeitos. Contudo, basta uma rápida inspeção ao microscópio óptico para se descobrir muitas imperfeições, como riscos e rugosidade. Ao microscópio eletrônico, ou STM, é possível notar uma série de deslocamentos, degraus, e outros defeitos na superfície. Apesar da existência destes defeitos, destacam-se terraços que são compostos por um único plano atômico. Em metais, a densidade de deslocamentos está na ordem de $10^6 - 10^8 \text{ cm}^{-2}$; de forma que para uma superfície com $10^{15} \text{ átomos/cm}^2$, existirá em média até 10^8 átomos/cm^2 pertencentes a planos monocristalinos perfeitos. Isto garante em média regiões de 10^4 \AA^2 compondo um único plano cristalino.

Este ordenamento a logo alcance depende bastante do tipo de cristal (metal, óxido, semicondutor) e da forma como a superfície foi preparada. Normalmente, as superfícies monocristalinas recebem um tratamento *ex-situ* como polimento mecânico e eletroquímico, que será determinante na preparação *in-situ* em condições de UHV.

No caso específico de superfícies ordenadas, além de apresentarem propriedades distintas, devido à própria periodicidade paralela à superfície, estas podem ser mais facilmente estudadas do ponto de vista experimental por técnicas difrativas como LEED, RHEED, PED, SEXAFS, MEIS, XRD, etc [5,6]; bem como do ponto de vista teórico, por

³Uma Monocamada (1ML) de adsorbato, pode ser interpretada como o número de moléculas (ou átomos) do adsorbato que produz a concentração máxima dos mesmos na superfície, quando ligados ao substrato.

Determinação Estrutural de Superfícies: Revisão da Literatura

modelos do tipo super-redes (DFT por exemplo) [7] ; o que seria mais difícil para sistemas não periódicos como materiais amorfos.

Para se estudar sistemas periódicos faz-se necessário estabelecer uma célula unitária que, quando submetida a uma operação de translação, gera uma rede infinita de átomos ordenados representando a superfície em questão. A célula unitária [8-10] de superfície (ou de uma superestrutura de superfície) pode ser escrita em termos dos vetores da célula unitária de volume da seguinte forma:

Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 representam duas dimensões da célula unitária do volume (ou substrato) no espaço real, vetores tais que compõem planos paralelos à superfície. Uma superestrutura de superfície pode ter sua célula unitária convenientemente representada por vetores \vec{a}'_1 e \vec{a}'_2 escritos em termos dos vetores da célula unitária de volume como:

$$\begin{pmatrix} \vec{a}'_1 \\ \vec{a}'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} \quad \text{eq. 2.6}$$

$$\begin{aligned} \vec{R} &= n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \\ \vec{R}' &= n'\vec{a}'_1 + m'\vec{a}'_2 \end{aligned} \quad \text{eq. 2.7}$$

onde \vec{R} para qualquer conjunto (n,m: inteiros) constitui em um vetor do espaço real que localiza os átomos em um plano de átomos do volume (ou substrato); de forma análoga \vec{R}' para qualquer conjunto (n',m': inteiros) constitui um vetor no espaço real que localiza os átomos da superfície.

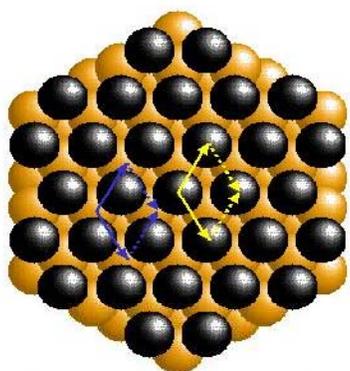
Como estaremos tratando de experiências difrativas é necessário, definir também o espaço recíproco. Para a superfície, teremos que a célula unitária de superfície no espaço recíproco é escrita como:

$$\vec{b}'_1 = 2\pi \frac{\vec{a}'_2 \times \hat{n}}{\vec{a}'_1 \cdot (\vec{a}'_2 \times \hat{n})}; \quad \vec{b}'_2 = 2\pi \frac{\hat{n} \times \vec{a}'_1}{\vec{a}'_2 \cdot (\hat{n} \times \vec{a}'_1)} \quad \text{eq. 2.8}$$

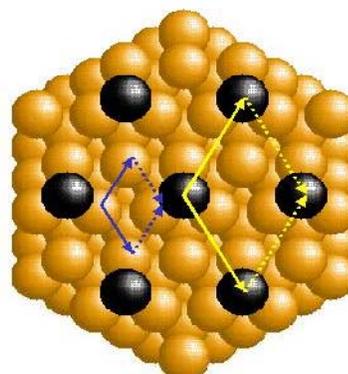
onde \hat{n} é o versor unitário normal à superfície.

Este conceito e nomenclatura, que serão vistos a seguir, serão extremamente úteis para identificar uma superestrutura de superfícies (por exemplo em uma imagem LEED) [5,6] e construir os modelos necessários para a determinação da mesma.

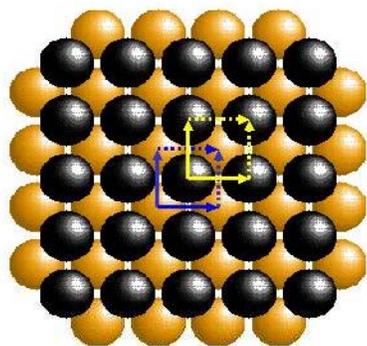
A figura 2.1 apresenta alguns exemplos de superestruturas de superfície, com sua respectiva nomenclatura. Nesta figura, os átomos do volume (ou substrato) são representados em laranja, enquanto os átomos pertencentes à “superfície”, ou mais propriamente dito, adsorbato, são representados em preto. Os vetores da célula unitária paralelos à superfície, estão indicados com a cor azul e amarelo, respectivamente para o substrato e a superestrutura de superfície. Na figura 2.1.a, é mostrado a representação de uma camada completa depositada sobre uma superfície na direção (111) para um substrato com empacotamento fcc. Neste caso a nomenclatura é FCC(111)-(1x1) “overlayer”.



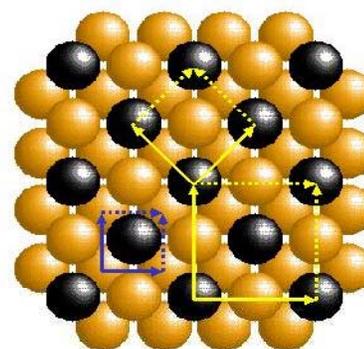
A) Fcc(111)-(1x1) overlayer



B) Fcc(111)-(2x2) overlayer



C) Fcc(100)-(1x1) overlayer



D) Fcc(111)-c(2x2) subs.

Figura 2.1- Exemplos de superestruturas de superfície

Determinação Estrutural de Superfícies: Revisão da Literatura

A figura 2.1.c, mostra uma situação parecida, contudo para a direção (100). Em ambos os casos a célula unitária contém apenas 1 átomo. No caso da figura 2.1.b está representada uma superestrutura (2x2) depositada sobre uma superfície (111) com perfeito empacotamento fcc. Neste caso a nomenclatura (2x2) vem do fato dos vetores que compõem a célula unitária da superestrutura ter duas vezes o comprimento dos vetores da célula unitária do substrato. Por último, o exemplo da figura 2.1.d mostra uma superestrutura onde os átomos que foram evaporados na superfície com direção (100) de um cristal com empacotamento fcc, ocupam posições da superfície do substrato de forma substitucional. Neste caso em particular, existem duas possibilidades para a nomenclatura: $c(2 \times 2)$, ou seja uma célula cujos vetores tem duas vezes o comprimento dos vetores do substrato, onde o c indica que a célula é centrada e existem 2 átomos da mesma espécie por célula. Uma outra nomenclatura, seria a célula unitária (primitiva) $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$, onde os vetores são $\sqrt{2}$ vezes maiores que os do substrato e rodados de 45 graus com respeito ao substrato. Neste caso a célula unitária, contém apenas um átomo do mesmo tipo. Este último caso, representa bastante bem uma liga de superfície substitucional onde em ambas as nomenclaturas, temos uma liga com concentração 50% da espécie do substrato e 50% da espécie evaporada compondo a primeira camada de átomos do cristal.

Os casos apresentados são exemplos de estruturas ordenadas de superfície, que produzem padrões de difração que podem ser facilmente reconhecidos em experimentos como LEED e RHEED [5].

2.3.2 Superfícies de baixo índice de Miller

Algumas características peculiares de cada superfície, são fatores determinantes nas propriedades físico-química das mesmas, como por exemplo: a sua reatividade, que determinará as propriedades catalíticas da superfície.

Entre estas características está o tipo de empacotamento : FCC, HCP, BCC, etc. Normalmente, os metais de transição como Pd, Pt, Rh, Ni (também conhecidos como “Platinum metals”) são FCC, sendo bastante reativos para uma grande diversidade de gases, exibindo propriedades catalíticas importantes [11-16].

Outra característica importante é o plano cristalográfico exibido pela superfície. Obviamente as propriedades das superfícies, podem ser bastante diferentes para faces diferentes de um mesmo material. Além disso, a forma de empacotamento na região da superfície pode mudar devido a processos de relaxação e reconstrução.

Normalmente as direções cristalográficas de menor índice de Miller (100), (110) e (111) (caso fcc) são as mais estudadas. A direção cristalográfica determinará a simetria da superfície, densidade de átomos, o número de coordenação dos átomos, número e tipo de sítios acessíveis para adsorção de moléculas e átomos, etc. Por exemplo, podemos salientar algumas das diferenças entre as três direções mais comuns para um empacotamento fcc [1]:

No caso da superfície (100) temos:

- uma simetria 4;
- todos os átomos são equivalentes;
- superfície plana a nível atômico;
- esta superfície apresenta vários sítios de adsorção para moléculas com diferentes posições de simetria e número de coordenação (NC): On-top (ligação do adsorbato diretamente sobre um átomo do substrato, $NC=1$); Bridge (ligação do adsorbato sobre dois átomos do substrato, $NC=2$); Hollow (ligação do adsorbato sobre quatro átomos do substrato, $NC=4$).

No caso da superfície (110):

- Os átomos da primeira camada são equivalentes mas os átomos da segunda camada também estão expostos;
- Maior rugosidade e alta anisotropia ao nível atômico;
- Muitos sítios de adsorção: on-top, short-bridge (sobre dois átomos de uma linha de átomos, $NC=2$), long-bridge (sobre dois átomos em linhas adjacentes de átomos, $NC=2$), sítios com alto NC (trough sites).

Para a superfície (111) :

- esta apresenta uma densidade de átomos maior, simetria 3, empacotamento hexagonal da superfície;
- todos os átomos são equivalentes $CN=6$;
- é a mais plana à nível atômico;

Determinação Estrutural de Superfícies: Revisão da Literatura

- sítio: on-top, bridge, hollow-fcc (NC=3) e hollow-hcp(NC=3). Neste caso a diferenciação do sítio hollow-fcc e hollow-hcp é bastante importante, pois indicará que o adsorbato está empacotando como fcc (ABCABCABC...) ou com falha de empacotamento_hcp (CBCABCABC...).

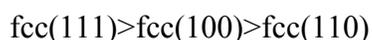
2.3.3 Energia Livre, Estabilidade, Relaxação e Reconstrução [17-19]

A superfície por si só constitui um sistema interessante do ponto de vista acadêmico, pois esta representa, no caso de sistemas periódicos como um monocristal, a quebra da periodicidade da rede em pelo menos uma dimensão. É possível dizer que toda superfície é um sistema não favorável do ponto de vista energético, onde a energia livre de formação é positiva. Pode-se entender de uma forma mais simples este conceito, quando imaginamos que para criar uma superfície a partir da clivagem de um sólido, será necessário quebrar as ligações entre os átomos; esta quebra de ligação necessita de um trabalho positivo, de forma que a energia de formação da superfície ou simplesmente a energia total livre de superfície é sempre positiva. Toda superfície tenderá a minimizar ao máximo esta energia e basicamente isto se dá por:

1. diminuição da área exposta;
2. apresentação de planos de baixo índice;
3. alteração da geometria atômica local através de relaxação e ou reconstrução da superfície.

Com isto, podemos falar no conceito de “estabilidade” de uma superfície, que estará diretamente ligado ao conceito energético. Algumas regras gerais podem ser estabelecidas salvo algumas exceções. A superfície será mais estável (menor possibilidade de reconstrução ou relaxação) para: 1- maiores densidades superficiais de átomos; 2- superfícies apresentando átomos com alto número de coordenação.

De um modo geral, para os metais fcc, a ordem decrescente para as faces mais estáveis é:



Normalmente a face (111) de metais e ligas em condição de equilíbrio termodinâmico, apresentarão os menores valores de relaxação da distância interplanar, e variação desprezível para o parâmetro de rede paralelo à superfície, quando comparados aos valores de volume.

Em algumas outras situações ocorrem reconstruções da superfície para minimizar a energia. No caso de reconstrução existem mudanças importantes da estrutura cristalográfica da superfície como: falha de empacotamento (mudança de empacotamento por exemplo: fcc para hcp) [20], missing rows [21] (desaparecimento de uma linha completa de átomos), e estruturas de maior complexidade como o famoso exemplo da superfície (111) do Si com a formação da superestrutura Si (111)-(7x7) [22].

2.4 Técnicas Experimentais e Teóricas para determinação Estrutural de Superfície

2.4.1 Evolução histórica

O reconhecimento da importância do estudo de superfícies e o interesse pelo tema é bastante antigo. Por exemplo, temos os estudos de tribologia, coincidindo com a revolução industrial, apesar de já terem aparecido em trabalhos de Leonardo da Vinci sobre atrito [1]. No entanto, poucos avanços foram feitos durante muito tempo devido a dificuldades experimentais em estudar superfícies. O diagrama da figura 2.2 mostra a evolução histórica no estudo da superfície.

Técnicas experimentais capazes de investigar a superfície do ponto de vista atômico, são bastante recentes, dependendo de descobertas científicas como a difração de elétrons pela superfície por Davisson e Germer (1927) [23], desenvolvimento de microscópios eletrônicos, avanços na tecnologia de vácuo, e criação de técnicas baseadas na emissão de elétrons (fotoemissão e emissão Auger) [2-5]. Mais recentemente, novos avanços tecnológicos e científicos, permitiram a criação e melhorias de um grande número de técnicas voltadas para o estudo da superfície (do ponto de vista eletrônico, elementar, químico e estrutural); baseadas em fenômenos como emissão de elétrons, fótons e átomos (XPS, UPS, XAES, XFS, TPD, entre outras)[5]; a difração de fótons, elétrons, pósitrons ,

Determinação Estrutural de Superfícies: Revisão da Literatura

íons e átomos e ou monitoramento de forças e tunelamento eletrônico (SXR, LEED, PED, SEXAFS, RHEED, TEM, MEIS, ISS, AFM, STM, entre outras) [5].

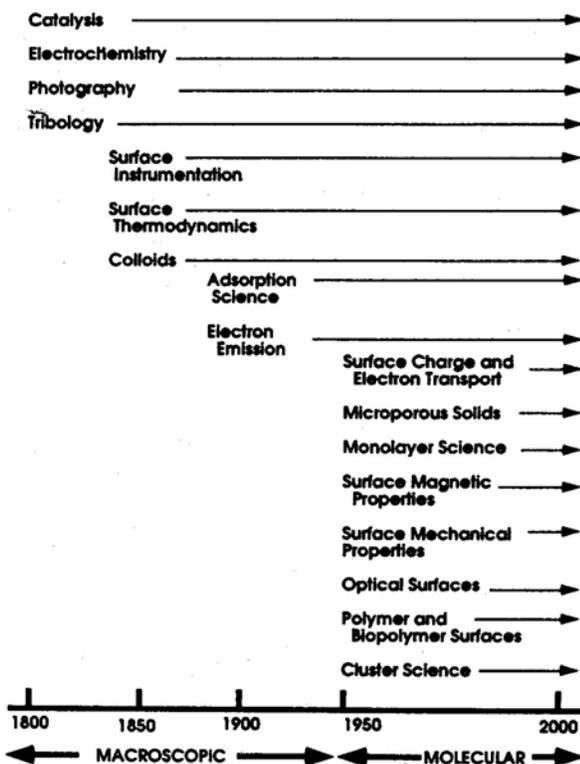


Figura 2.2- Desenvolvimento histórico da física e química de superfície [a partir da ref. 1]

Por outro lado, não existe uma técnica capaz de suprir todas as necessidades de informação que se deseja obter da superfície. De um modo geral, as técnicas são complementares e aplicáveis a um certo número de materiais; apresentando vantagens e desvantagens próprias de cada técnica.

Neste trabalho em particular, usamos apenas as técnicas onde medimos elétrons para a investigação eletrônica e estrutural da superfície.

2.4.2 Elétrons como sondas para a superfície

Uma das grandes dificuldades no estudo da superfície é obter informações que sejam especificamente da superfície. Na maioria das técnicas, partículas como fótons, elétrons ou íons são as sondas que nos permitem obter informações a respeito da estrutura eletrônica, composição, ligação química e posição dos átomos na rede.

Uma das sondas mais sensíveis à superfície são os elétrons cujo livre caminho médio está ligado à energia cinética dos mesmos⁴, através de uma função dita “universal” apresentada na figura 2.3.

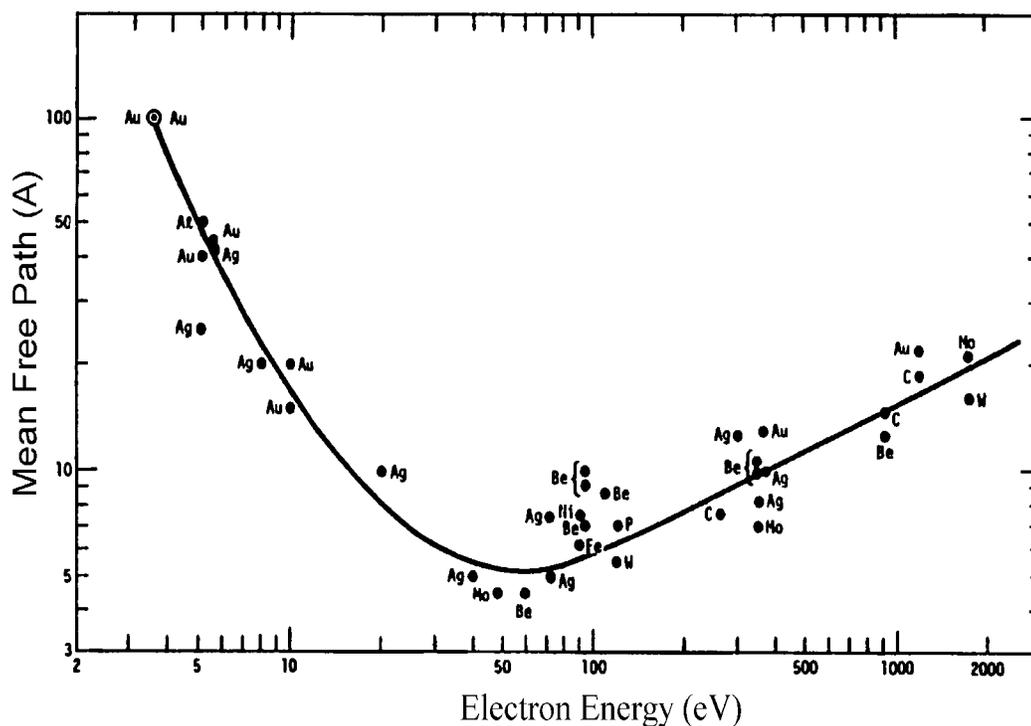


Figura 2.3 - Livre caminho médio λ em função da energia cinética dos elétrons [ref. 2]

A expressão que descreve o livre caminho médio dos elétrons como função de sua energia cinética (>100 eV), pode ser obtida experimentalmente, e escrita como:

⁴ A natureza do material influencia no livre caminho médio dos elétrons; contudo, muitos materiais tem um comportamento bastante similar para o livre caminho médio como função da energia.

$$\lambda(E) = kE^m \quad \text{eq.2.9}$$

onde k e m são parâmetros que dependem do material [41].

A probabilidade de um elétron escapar do material percorrendo uma distância d sem sofrer espalhamento pode ser escrita em primeira aproximação como:

$$P(d) = \text{Exp}\left(-\frac{d}{\lambda(E)}\right) \quad \text{eq.2.10}$$

A natureza exponencial mostrada na equação eq.2.10, adicionado aos pequenos valores de λ para energias em torno de 100 eV, garantem que a maior parte dos elétrons emitidos são provenientes de uma região bastante limitada da superfície, variando de uma à algumas monocamadas, dependendo da escolha da energia dos elétrons e do ângulo amostrado.

2.4.3 Fotoemissão (XPS, UPS)

As técnicas baseadas na emissão de elétrons de um sólido são portanto, sensíveis à superfície devido ao curto caminho percorrido pelos elétrons dentro do sólido sem interação inelástica. Entre elas, destacam-se as técnicas espectroscópicas baseadas na fotoemissão ou relaxação Auger [2-5, 28].

As duas técnicas baseadas na fotoemissão são classificadas de acordo com a faixa energética dos fótons utilizados para a criação de fotoelétrons: Raios-x (XPS) ou radiação ultravioleta (UPS). A divisão entre a faixa que compreende XPS e UPS é bastante difícil de ser classificada, uma discussão mais ampla pode ser encontrada nas ref. 3 e 28. Normalmente associamos XPS ao regime onde os elementos de matriz para intensidade de fotoemissão são basicamente uma constante para $h\nu$ fixo e a distribuição dos fotoelétrons em um espectro XPS, é aproximadamente proporcional à densidade de estados (no estado inicial) do material [$\text{DOS}(E_i)$]. No regime de UPS, o espectro experimental não é

diretamente proporcional à densidade de estados; pois, é necessário levar-se em conta a dependência em energia e momento dos elementos de matriz da fotoemissão.

Em uma experiência de fotoemissão, os fotoelétrons emitidos de um material carregam informações relativas aos níveis eletrônicos dos átomos, onde pode-se identificar quais elementos estão presentes e em que estado químico se encontram.

No processo de fotoemissão, os elétrons podem ser emitidos dos átomos presentes no material para o nível de vácuo, quando a radiação excitadora tem energia suficiente para ser absorvida e vencer a energia de ligação do elétron ao átomo. A equação de conservação de energia que descreve o efeito fotoelétrico, primeiramente explicado por A. Einstein, é dada por:

$$E_K^V(nlj) = \hbar\omega - B^V(nlj) \quad \text{eq.2.11}$$

onde $E_K^V(nlj)$, corresponde à energia cinética medida em relação ao nível de vácuo de um elétron que ocupava um estado com número quântico principal n , momento angular orbital l , e momento angular total j ; $B^V(nlj)$ representa a energia de ligação do elétron em relação ao nível de vácuo, que nada mais é do que a diferença entre a energia total do átomo no estado inicial (antes da emissão do elétron) e o estado final (após a emissão do elétron). Devido à impossibilidade experimental de se medir diretamente a energia cinética dos fotoelétrons em relação ao nível de vácuo, normalmente mede-se a energia cinética em relação ao nível de Fermi, reescrevendo a equação 2.11, introduzindo a diferença (Φ) entre a função trabalho do material e do coletor. Desta forma a equação 2.11 pode ser escrita como:

$$E_K^F(nlj) = \hbar\omega - B^F(nlj) - \Phi \quad \text{eq. 2.12}$$

onde o índice F indica que o valor é em relação ao nível de Fermi.

Além de se poder identificar os compostos presentes na amostra através da posição energética dos picos de fotoemissão, pode-se também usar a intensidade de transição, que pode ser escrita através da *Regra de Ouro de Fermi*[3, 28]. A forma dos espectros contém

Determinação Estrutural de Superfícies: Revisão da Literatura

uma série de informações sobre a natureza do material e de fenômenos físicos decorrentes da fotoemissão como: tempo de vida da vacância, tipo de relaxação sofrida pelo átomo (Auger ou fluorescência), processos de shake-up e shake-off, Coster-Kronig, plasmons, processos de perdas inelásticas (background) [4, 28], etc. Em todos estes processos, tem-se um enorme número de informações a respeito da estrutura eletrônica do material. Contudo, normalmente não é explorada a natureza angular da emissão dos fotoelétrons, que para amostras monocristalinas, carrega informação sobre a estrutura geométrica da superfície e estrutura de banda no caso de UPS.

2.4.4 Difração de fotoelétrons

Usando a técnica de difração de fotoelétrons PED (Photoelectron Diffraction) ou XPD (X-ray Photoelectron Diffraction) quando no regime de raios-x, pode-se estudar a geometria da superfície em torno de um emissor escolhido. Algumas das vantagens de se usar PED na determinação estrutural da superfície, são [24-27]:

- curto alcance (devido ao livre caminho médio)- podendo estudar uma grande variedade de materiais, como por exemplo: camadas adsorvidas, sistemas periódicos, quase cristais, sistemas ordenados ou não, gases adsorvidos, aglomerados de átomos, etc;
- elemento específico (onde pode-se escolher o nível eletrônico de um determinado átomo presente na amostra para ser investigado);
- sensível ao momento angular (importante no estudo de sistemas magnéticos);
- química específica (dependendo da resolução em energia, podemos explorar o deslocamento químico da fotoemissão);
- profundidade sondada variável (alterando a energia dos fótons ou medindo em diferentes ângulos com respeito a normal à superfície);

Em PED, os fotoelétrons são emitidos de um nível eletrônico do material, e a intensidade dos mesmos é medida como função da direção e energia cinética dos elétrons. Costuma-se classificar PED dependendo do modo de aquisição dos dados: modo *angular* ou *energético*.

No *modo angular*, a energia dos fótons é mantida fixa, enquanto a intensidade dos fotoelétrons é coletada para os ângulos polar (θ) e azimutal (ϕ) de emissão. Isto pode ser feito, de duas maneiras: girando o analisador com respeito à amostra, ou de forma equivalente, movendo a amostra com respeito ao analisador. Neste trabalho, foi usada a segunda forma, e uma discussão mais aprofundada dos métodos e do aparato experimental é feita no capítulo 3.

No *modo energético*, a amostra e o analisador ficam fixos, enquanto se varia a energia cinética dos fotoelétrons através da mudança da energia dos fótons, normalmente feita por um monocromador da radiação proveniente de um síncrotron.

Um padrão experimental de difração de fotoelétrons, como em LEED, não permite por si só a obtenção de muita informação a respeito da estrutura geométrica de superfícies. Faz-se necessário para este tipo de experiência a comparação das intensidades teóricas e experimentais (curvas $I \times V$) que definirá qual o melhor modelo teórico simula os dados experimentais. Com isto é necessário utilizar uma teoria que leve em conta todos os fenômenos envolvidos no processo de difração: espalhamento múltiplo, efeitos vibracionais, etc.

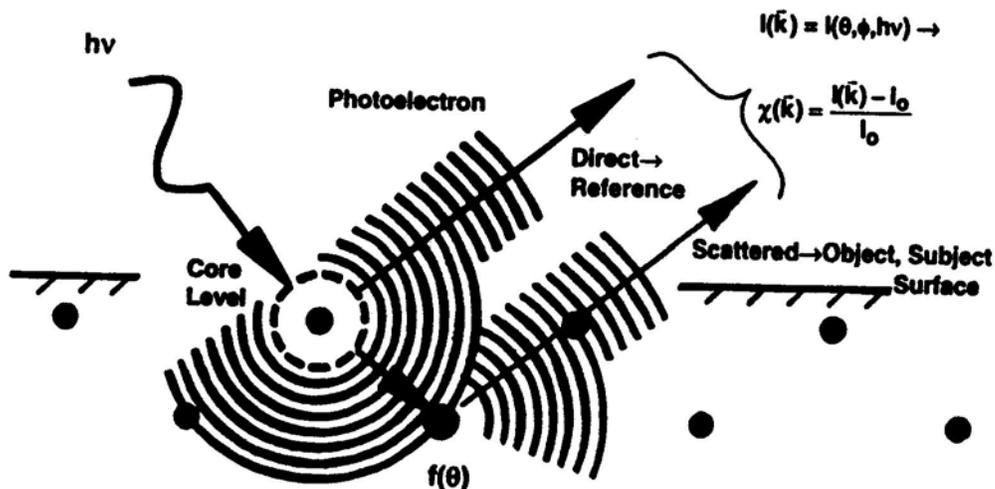


Figura 2.4 – Ilustração para o processo de difração de fotoelétrons [29]

Determinação Estrutural de Superfícies: Revisão da Literatura

Os processos básicos envolvidos na difração de fotoelétrons e algumas variáveis físicas importantes podem ser vistos na figura 2.4. A modulação em intensidade dos fotoelétrons emitidos em uma determinada direção é produzida pela interferência dos elétrons que não foram espalhados, ou ondas diretas com componente ϕ_0 , e as várias componentes que sofreram espalhamento, ϕ_j . A intensidade deste processo de interferência pode ser escrita de forma compacta como [35,36]:

$$I(\vec{k}, \theta, \phi) \propto \left| \Phi_0 + \sum_j \Phi_j \right|^2 \quad \text{eq.2.13}$$

onde \vec{k} (em \AA^{-1}) é o vetor de onda do fotoelétron no vácuo, cujo módulo pode ser escrito em função de sua energia cinética (em eV) como:

$$k = 0.512331 \sqrt{E_{kin}} \quad [\text{\AA}^{-1}] \quad \text{eq.2.14}$$

θ e ϕ são respectivamente os ângulos polar e azimutal de emissão do fotoelétron. A soma sobre o índice j deve incluir todas as componentes espalhadas.

A teoria para modelamento de PED foi primeiramente feita usando dados de alta energia e teoria para bandas de Kikuchi [30]. Os primeiros cálculos envolvendo espalhamento múltiplo foram feitos por Liebsch (1974) [31] e são baseados nos trabalhos prévios de teoria LEED. Pendry [32], Li, Lubinsky, e Tong [33] propõem em seguida modelos que descrevem de forma mais completa os fenômenos envolvidos na difração de elétrons com teorias que requerem simetria translacional paralela à superfície.

Modelos envolvendo um “cluster” de átomos, são então propostos baseados nos trabalhos preliminares de EXAFS e AED (Auger Electron Diffraction) [34], não sendo mais necessária a condição de simetria translacional.

Nesta tese, usa-se a teoria de difração para fotoelétrons baseada no formalismo de “cluster” de átomos, descrita nos trabalhos de Y. Chen e M. A. Van Hove [35]. A expressão para a intensidade dos fotoelétrons com espalhamento múltiplo envolvendo centros de

potencial esférico, é convenientemente formulada em termos de matrizes atômicas t [36] (matrizes diagonais de espalhamento para ondas planas), com elementos dados por:

$$t_l(\vec{R}) = \sin(\delta_l) \exp(i\delta_l) \quad \text{eq.2.15}$$

onde δ_l é a diferença de fase (phase shift) que carrega a informação sobre as propriedades de espalhamento de um determinado átomo na posição \vec{R} .

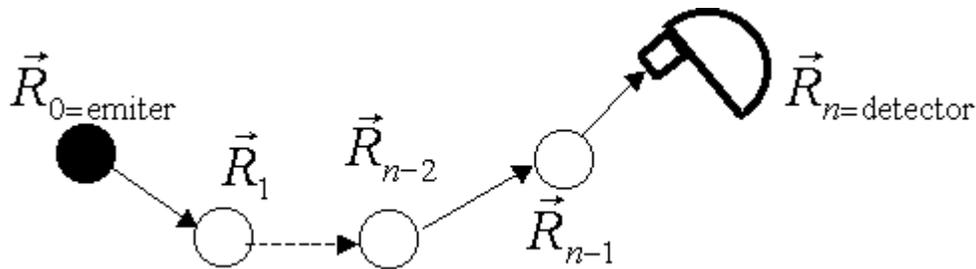
Um segundo problema está em descrever a propagação dos fotoelétrons desde o emissor até os próximos centros espalhadores, e deles até o analisador. Isto pode ser feito por uma matriz de propagadores da partícula livre de um átomo a outro, descrito por:

$$G_{L,L'}(\vec{\rho}) = \langle L, \vec{R} | G | L', \vec{R}' \rangle \quad \text{eq.2.16}$$

onde L representa o par de momento angular (l,m) e \vec{R} as posições dos átomos. Aqui $\vec{\rho} = k(\vec{R} - \vec{R}')$ onde $k = |\vec{k}|$. $G_{L,L'}(\vec{\rho})$ é definido em termos de integrais envolvendo funções de Bessel $j_l(kr)$ e harmônicos esféricos $Y_L(\hat{k})$:

$$G_{L,L'}(\vec{\rho}) = -\frac{(4\pi)^2}{2k} \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{Y_L^*(\hat{k})Y_{L'}(\hat{k}) \exp(i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}'))}{\varepsilon - k^2/2 + io^+} \times \frac{j_l(\vec{k} \cdot \vec{r})j_{l'}(\vec{k} \cdot \vec{r}')}{j_l(\sqrt{2\varepsilon}r)j_{l'}(\sqrt{2\varepsilon}r')} \quad \text{eq.2.17}$$

onde \hat{k} é um vetor unitário da direção de propagação do elétron (\vec{k}); \vec{r} e \vec{r}' são deslocamentos arbitrários.



Determinação Estrutural de Superfícies: Revisão da Literatura

Figura 2.5- Representação esquemática para espalhamento múltiplo de um elétron desde o átomo emissor até o detector

A figura 2.5 mostra o caminho de um elétron desde o emissor (espalhador 0) até chegar ao espalhador n, que é considerado o detector. A expressão exata para o propagador de espalhamento múltiplo pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
 G_{L_n, L_0}^{n-1}(\vec{R}_0, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_n) = & \sum_{ca \text{ min } hos} \sum_{L_i} G_{L_n, L_{n-1}}(\rho_n) \\
 & \times t_{l_{n-1}}(\vec{R}_{n-1}) G_{L_{n-1}, L_{n-2}}(\rho_{n-1}) \\
 & \times t_{l_{n-2}}(\vec{R}_{n-2}) G_{L_{n-2}, L_{n-3}}(\rho_{n-2}) \dots \\
 & \times t_{l_2}(\vec{R}_2) G_{L_2, L_3}(\rho_2) \\
 & \times t_{l_1}(\vec{R}_1) G_{L_1, L_0}(\rho_1)
 \end{aligned} \tag{eq.2.18}$$

onde L_0 e L_n denotam os momentos angulares: iniciais e finais respectivamente. Usando a expressão exata para o propagador de elétron livre temos que a intensidade pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
 I_{n_i, l_i}^{(n_{\max})}(k, \theta, \phi) \propto & \sum_{emissor} \sum_{m_i} \left| \sum_{l_f = l_i \pm 1} M_{l_f, c} \exp(i\delta_{l_f, c}) \exp\left(-\frac{a}{2\lambda(E)}\right) \left[G_{00, l_f m_i}^0(\vec{R}_o, \vec{R}_d) \right. \right. \\
 & \left. \left. + W_C G_{00, l_f m_i}^1(\vec{R}_o, \vec{R}_1, \vec{R}_d) + W_C \sum_{n=3}^{n_{\max}} G_{00, l_f m_i}^{n-1}(\vec{R}_o, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{n-1}, \vec{R}_d) \right] \right|^2
 \end{aligned} \tag{eq.2.19}$$

onde $I_{n_i, l_i}^{(n_{\max})}(k, \theta, \phi)$ é a intensidade de um fotoelétron emitido da camada eletrônica (n_i, l_i) , e detectado com número de onda k nas direções θ (polar), ϕ (azimutal). Os números (n_i, l_i, m_i) são: número quântico principal, momento angular orbital e magnético respectivamente.

Nesta aproximação é considerada a regra de dipolo para o caso em que a polarização da luz é linear : $l_f - l_i = \pm 1$ e $m_f - m_i = 0$. $G_{00, l_f m_i}^{n-1}(\vec{R}_o, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{n-1}, \vec{R}_d)$ é o propagador de

espalhamento de ordem n , que descreve (inclusive a matriz t) a propagação do elétron desde o emissor $R_o=R_{emissor}$ até o analisador $R_n=R_d$. As quantidades $M_{lf,c}$ e $\delta_{lf,c}$ são a intensidade e a diferença de fase dos elementos da matriz de dipolo, calculados para um potencial esfericamente simétrico⁵. $M_{lf,c}$ é calculado a partir de $\langle \Psi_{E_{kin},l_f} | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | \phi_{n_i,l_i} \rangle$ onde Ψ_{E_{kin},l_f} é o estado final do elétron emitido para o contínuo na direção \vec{r} , a partir do estado inicial ϕ_{n_i,l_i} . A quantidade $\exp[-a/2\lambda(E)]$ descreve a atenuação do sinal devido ao livre caminho médio calculado na eq.2.11, quando o elétron percorre uma distância a dentro do material. A quantidade W_c inclui os efeitos de vibração térmica. O tipo de atenuação aqui considerada é o proposto por Kaduwella, Friedman e Fadley [37], e equivalente ao fator de Debye-Waller [8] dado por:

$$W_c = \exp[-k^2(1 - \cos\beta)\sigma_c^2] \quad \text{eq.2.20}$$

onde β é obtido da teoria do livre caminho médio para espalhamento inelástico e dados experimentais incluídos na fórmula TTP-2 de (Tanuma, Powell e Penn) [38] e σ_c^2 é o deslocamento médio quadrado relativo entre os átomos (que depende da temperatura de Debye).

Por último é considerado o processo de refração do elétron ao sair do material para o vácuo. Em primeira aproximação o potencial sentido pelo elétron ao sair do material é dado pela soma da função trabalho e a largura da banda de valência. A equação de conservação para energia e momento nos dois meios é escrita como em óptica (Lei de Snell) por:

$$E_{in} = E_{out} + V_0 \quad k_{in} \sin(\theta_{in}) = k_{out} \sin(\theta_{out}) \quad \text{eq.2.21}$$

onde V_0 é a barreira de potencial (Inner Potencial), e os índices in e out indicam a energia e momento do elétron respectivamente dentro do material e no vácuo.

⁵ Aqui todos os cálculos foram feitos utilizando um potencial tipo Muffin tin [8,39].

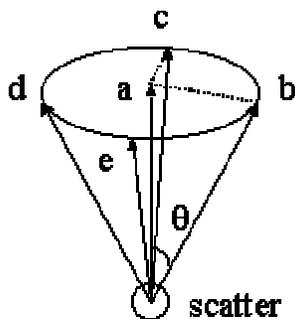


Figura 2.6 – Cone de meia abertura θ , utilizado no cálculo da resolução angular do analisador.

Pelo fato dos sistemas experimentais não apresentarem resolução angular infinita, é necessário simular teoricamente esta resolução. Para pequenos ângulos, pode ser considerado uma média entre as intensidades calculadas em um cone de abertura total igual a 2θ por : $I=(2I_a+I_b+ I_c+ I_d+ I_e)/6$ (vide figura 2.6)

Uma série de códigos para simular difração de fotoelétrons, foram escritos sob várias filosofias . Em todos os casos, o cálculo exato envolve grande consumo de memória e tempo de computação. Chen e Van Hove, propuseram a utilização da aproximação de Rehr e Albers [35,40,41]⁶ para diminuir o tamanho das matrizes t e G utilizadas no cálculo. Uma segunda economia de processamento é a soma dos fotoelétrons feita pelo caminho reverso; isto é, o cálculo é feito a partir do analisador em direção aos emissores. Esta filosofia diminui de forma drástica o número de feixes calculados. Tradicionalmente eram calculados todos os feixes possíveis e aproveitados apenas aqueles que chegavam ao analisador. O método foi implementado no código MSCD (Multiple Scattering Calculation Diffraction)[41] em C++ portátil para diferentes plataformas: IBM-PC (Linux ou MS-windows), Macintosh, Cray T3E, Sun Workstation, COMPS, entre outros. O código tem implementado também a possibilidade de fazer processamento paralelo via MPI (Message Process Interface) normalmente encontrado para as distribuições LINUX, CRAY T3E e COMPS. Este código (versões serial e paralela para Linux e Windows), cuja licença é de

⁶ Maiores detalhes sobre a aproximação Rehr Albers aplicada a difração de fotoelétrons pode ser encontrada em <http://electron.lbl.gov/mscdpack.htm>.

domínio público, foi utilizado neste trabalho com algumas modificações pertinentes que serão abordadas nos capítulos seguintes.

2.4.5 LEED (Low Energy Electron Diffraction)

Dentre as técnicas modernas de determinação estrutural, a Difração de elétrons de baixa energia – LEED, pode ser considerada a mais antiga com o primeiro experimento LEED feito por Davisson e Germer em 1927 [23]. Obviamente somente com os avanços experimentais, teóricos e computacionais, foi possível tornar LEED uma técnica de grande sucesso na determinação estrutural de superfícies (veja figuras 1.1 e 1.2 para uma comparação com outras técnicas). Alguns excelentes artigos de revisão com descrição da técnica, teoria e aspectos experimentais de LEED podem ser encontrados nas ref. [6,9,42-47].

O princípio básico do LEED envolve incidir um feixe de elétrons com energia tipicamente entre 10 a 400 eV, sobre a superfície e observar a difração produzida por espalhamento múltiplo (figura 2.7). Devido ao mesmo princípio do livre caminho médio, LEED é sensível às primeiras camadas atômicas da superfície. Ao contrário de PED, que tem um emissor de elétrons na amostra e mapeia a ordem a curto alcance, LEED por sua vez, tem os feixes difratados mais intensos mapeando a ordem em duas dimensões com mais longo alcance. O comprimento de coerência do LEED depende obviamente da periodicidade do cristal e das características do canhão de elétrons, tipicamente este é da ordem de 100 Å, enquanto PED varia entre 5-50 Å.

A condição de Bragg que produzirá interferência construtiva ou não pode ser escrita como:

$$\vec{k}'_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{g}_{hk} \quad \text{eq.2.22}$$

sendo

$$\vec{g}_{hk} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 \quad \text{eq.2.23}$$

Determinação Estrutural de Superfícies: Revisão da Literatura

onde \vec{g}_{hk} é um vetor da rede recíproca em termos dos índices de Miller (hkl) e dos vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 da rede recíproca conforme definidos em função dos vetores do espaço real na eq. 2.8. \vec{k}'_{\parallel} e \vec{k}_{\parallel} são os vetores paralelos à superfície respectivamente dos feixes incidentes e emergentes da superfície. Cada ponto no padrão de difração pode ser indexado a um vetor da rede recíproca \vec{g}_{hk} descrevendo a periodicidade da rede.

Desta forma, o padrão LEED pode ajudar a determinar qual tipo de superestrutura está presente na superfície. Contudo, em alguns casos, como por exemplo onde ocorre a coexistência de domínios na superfície, o padrão LEED mostra a superposição de padrões, sendo difícil a determinação da estrutura. Assim como em PED, a determinação estrutural com detalhes referentes a relaxação da estrutura, parâmetro de rede da superfície, etc, necessita da comparação entre teoria e dados experimentais referentes à intensidade dos 'spots' como função da energia do feixe, as chamadas curvas IxV.

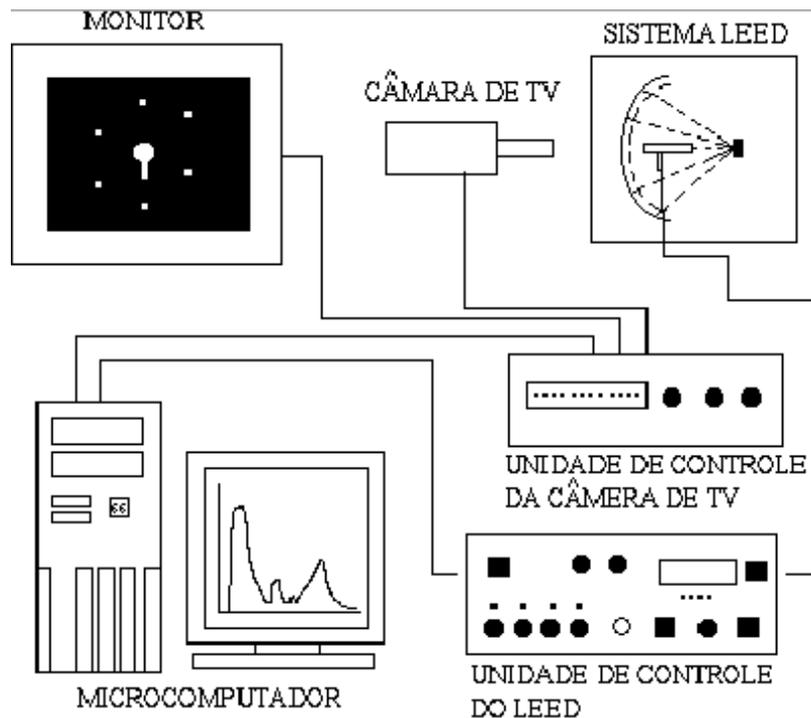


Figura 2.7- Esquema de um sistema de aquisição LEED tipo Vídeo LEED.

2.4.6 Dinâmica de Crescimento de filmes

Uma determinada superfície pode ser criada por clivagem, ou por deposição de material sobre uma superfície que foi previamente cortada, polida, limpa e reconstruída “*in situ*”. Atualmente, a segunda opção é a mais utilizada. Normalmente a determinação da estrutura geométrica e eletrônica de uma superfície é feita em condições de equilíbrio termodinâmico. Contudo, a criação da superfície é feita em condições normalmente longe do equilíbrio termodinâmico.

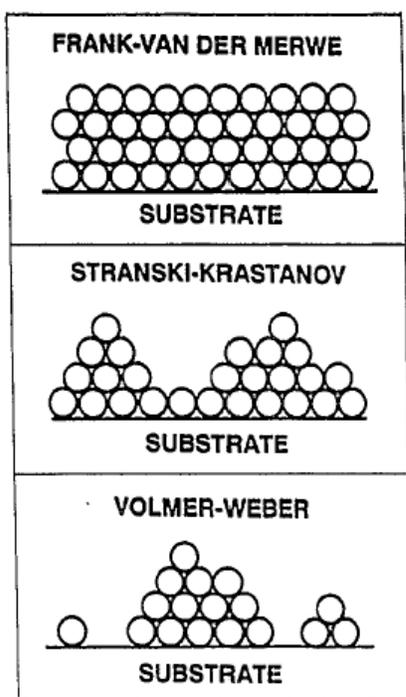


Figura 2.8 – Diagrama para modos de crescimento [49]

Uma série de evidências experimentais indicam que um átomo adsorvido à superfície, pode exibir um grande número de arranjos espaciais, variando desde átomos adsorvidos aleatoriamente até o empacotamento perfeito camada sobre camada, com aproximadamente a mesma estrutura do substrato. Os modos de crescimento podem ser divididos em 3 categorias principais: 1- crescimento camada sobre camada ou Frank-Van der Merwe (FV); 2- crescimento camada mais ilha ou Stranski-Krastanov (SK) ; 3-

Determinação Estrutural de Superfícies: Revisão da Literatura

crescimento tipo ilhas ou Volmer-Weber (VW) [48,49,50]. A figura 2.8 mostra um esquema da topologia obtida nos três modos básicos de crescimento.

O modo de crescimento quase sempre só é possível de ser verificado experimentalmente caso a caso, pois este dependerá de uma série de fatores macroscópicos entre eles a temperatura do substrato e a taxa de evaporação; tornando a sua simulação ou previsão uma tarefa bastante complexa. Contudo, uma grandeza importante na tentativa de se prever o modo de crescimento é a energia livre de superfície (não necessariamente muito mais fácil de ser calculada). Esta é específica para cada direção cristalográfica, tipo de empacotamento do substrato e tipo de evaporante. Considerando como (γ_A) a energia livre para o átomo adsorvido, (γ_S) a energia livre do substrato, e (γ_{A-S}) a energia livre para a interface, que está fortemente relacionada ao tipo de ligação entre os átomos [48-50]; teremos as seguintes possibilidades (veja também a seção 2.5.2):

$$\Delta\gamma = \gamma_A + \gamma_{A-S} - \gamma_S < 0; \text{ o modo será camada sobre camada ou (FV);} \quad \text{eq. 2.24}$$

$$\Delta\gamma = \gamma_A + \gamma_{A-S} - \gamma_S > 0; \text{ o modo será ilhas ou (VW);} \quad \text{eq. 2.25}$$

Obviamente toda a análise descrita aqui é válida quando considerado o equilíbrio termodinâmico. Contudo, em muitos casos o processo de crescimento é feito longe do equilíbrio termodinâmico, o que claramente pode invalidar as considerações anteriores; em outras palavras, a cinética de crescimento e os fenômenos envolvidos são bastantes complexos e variados. Em uma tentativa de classificar o crescimento, pode-se dividir em três estágios: A- nucleação inicial; B- crescimento da primeira camada em uma ou duas dimensões; e C- transição do crescimento da primeira para a segunda (e múltiplas) camadas.

A-Nucleação inicial: Os átomos depositados na superfície podem difundir sobre a mesma até encontrarem um sítio de estabilidade e iniciar o processo de nucleação dando origem a aglomerados, terraços ou ilhas. Esta alta mobilidade dos átomos na superfície, é comum em metais e foi verificada em uma série de estudos experimentais e teóricos. O tamanho dos aglomerados e terraços, bem como a forma e ou a transição para ilhas, é uma função

extremamente complexa que dependerá da temperatura, taxa de evaporação, direção e qualidade do substrato, e energia de interação entre os átomos .

B-Crescimento da primeira camada em uma ou duas dimensões: Nos modos FV e SK até a primeira camada estar completa (ou no regime de sub-monocamada), a forma de crescimento é de cadeias unidimensionais ou ilhas bidimensionais. Em alguns sistemas, a presença de anisotropias em direções particulares permitem a formação de cadeias unidimensionais para determinadas condições termodinâmicas de crescimento. Pode-se verificar exemplos de sistemas 1D em Ir, Rh, Pt, Pd e Ni crescidos sobre W(110)[51-54]. Cu sobre Pd(110) à temperatura de 300 K forma cadeias unidimensionais longas na direção $(1\bar{1}0)$ com comprimento de algumas centenas de Angstroms [55]. Este fenômeno pode ser explicado exatamente pela energia de barreira de difusão na direção $(1\bar{1}0)$ ser menor que a da direção transversal (001). Contudo, as estruturas são metaestáveis. Um aquecimento à 350 K transforma as cadeias em ilhas 2D.

C- transição do crescimento da primeira para a segunda (e múltiplas) camadas: A transição do crescimento da primeira camada para as próximas pode apresentar um grande número de fenômenos e formas de se ocorrer. A primeira camada de átomos pode ter crescido no modo (FV) através de um processo de nucleação e formação de estruturas 1D ou 2D. Contudo, após a primeira camada estar completa, como a energia livre de superfície é diferente, a ligação química se dará agora entre átomos evaporantes (sem ter mais a presença direta dos átomos do substrato). Nada garante portanto que o crescimento continuará sendo camada sobre camada (FV). Em alguns casos o crescimento torna-se do tipo ilhas 3D. Quando isto ocorre temos um crescimento misto ou (SK). Algumas alterações estruturais também podem ocorrer. O sistema pode inicialmente crescer em perfeita epitaxia com o substrato, assumindo o parâmetro de rede do mesmo, em uma situação que difere do volume do material evaporante: por exemplo com um parâmetro de rede maior ou menor, ou por ter um tipo de empilhamento diferente (crescimento pseudomorfo) como bct em vez de bcc ou fcc no lugar de bcc [56]. Esta situação pode ocorrer na primeira camada, ou perdurar por algumas camadas, com a transição de estrutura ocorrendo de forma abrupta ou gradual.

Determinação Estrutural de Superfícies: Revisão da Literatura

Existem várias técnicas experimentais para se acompanhar a dinâmica de crescimento, sendo cada uma mais ou menos indicada para cada situação em particular. Estas podem ser diretas, como STM, que apresenta uma imagem da superfície, não necessariamente óbvia para definir o processo de crescimento; ou ainda indiretas, como LEED, Diffuse-LEED, RHEED, XPS/AES, entre outras. Serão apresentados aqui com mais detalhes, as técnicas de RHEED e XPS/AES, que foram utilizadas para quantificar e determinar o modo de crescimento dos filmes que serão tratados no capítulo 4.

2.4.7 Crescimento FV estudado através de XPS/AES e RHEED

Particularmente podemos detectar se o modo de crescimento foi FV usando duas técnicas: 1-razões entre os picos de XPS ou AES de um elemento presente no substrato com o do evaporante; 2-por difração de elétrons de alta energia com incidência rasante (RHEED-Refraction High Energy Electron Diffraction).

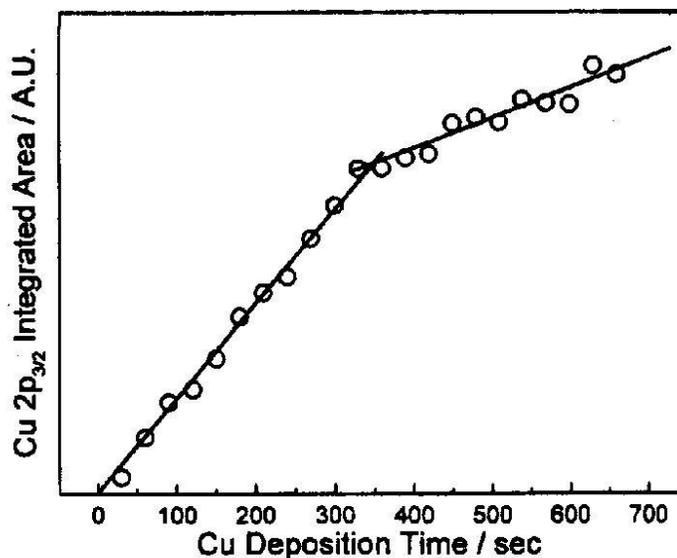


Figura 2.9– Crescimento camada sobre camada para adsorção de Cu sobre Pd(111) [57]

1-Determinação por XPS/AES: Usando um particular pico de fotoemissão ou emissão Auger, calcula-se a área do mesmo como função da cobertura. Esta normalmente cresce

linearmente como função do tempo de evaporação⁷. Existindo uma mudança abrupta do coeficiente angular da reta, será possível dizer que até então, o crescimento foi camada sobre camada (FV). A figura 2.9 mostra um exemplo para Cu crescido sobre Pd(111) à temperatura ambiente [57]. Neste caso é possível garantir que as duas primeiras monocamadas estão crescendo camada sobre camada. Nesta experiência também é possível determinar com exatidão a taxa de evaporação, que foi de 0.176 ML/min. Em outras situações é possível utilizar a razão entre picos de XPS ou AES. Na figura 2.10 temos o exemplo para Ni crescido sobre W(100) [58] em duas situações diferentes: primeiramente a baixa temperatura, 100 K, onde o crescimento é claramente camada sobre camada (FV); e para alta temperatura, 1200 K, o modo de crescimento é misto ou SK.

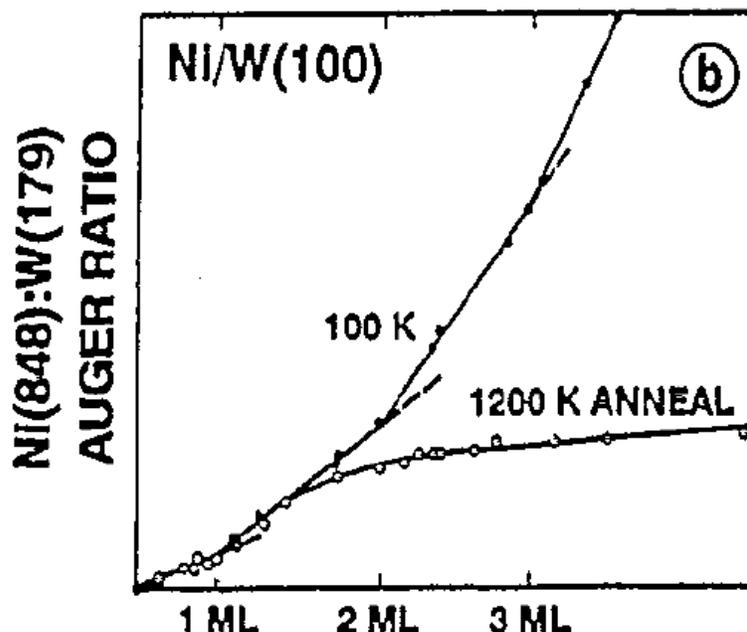


Figura 2.10 – Adsorção de Ni sobre W(100) para duas temperaturas: 100K e 1200K mostrando respectivamente os modos de crescimento (FV) e (SK) [58].

2- Determinação por RHEED: Nesta técnica, um feixe de elétrons quase mono-energéticos na faixa de alta energia (10-30 KeV) é colimado e incide em um ângulo rasante (0 a 3 graus) sobre a superfície a ser investigada. Nestas condições a forte interação dos

⁷ Obviamente a linearidade dependerá da taxa de evaporação ser constante, e de outros fenômenos como temperatura do substrato, não existência de grande difusão para o volume durante a evaporação.

Determinação Estrutural de Superfícies: Revisão da Literatura

elétrons com o potencial periódico, bem como a própria geometria da experiência, reduzem a penetração dos mesmos a poucas camadas atômicas. Os elétrons sofrem refração e difração na superfície por espalhamento elástico no potencial periódico da rede. Em primeira aproximação o problema pode ser perfeitamente modelado pela teoria cinemática da difração. Devido à incidência rasante e alta energia, o padrão de difração do RHEED é altamente sensível à geometria da superfície. Para haver conservação de energia e momento durante o espalhamento elástico teremos que:

$$|\vec{k}_i|^2 = |\vec{k}|^2 \quad \text{e} \quad \vec{k} = \vec{k}_i + \vec{G} \quad \text{eq. 2.26}$$

Ou seja, a diferença de fase entre o feixe incidente (\vec{k}_i) e o espalhado (\vec{k}) deve ser exatamente igual a um vetor \vec{G} da rede recíproca [8]. A condição de conservação de energia implica também que os extremos destes vetores estão sobre uma esfera de raio $|\vec{k}_i|$, ou seja, a esfera de Ewald. A figura 2.11 traz uma representação do experimento RHEED e da imagem projetada em uma tela fluorescente. Esta imagem normalmente pode ser filmada por uma câmara CCD, gravada em videocassete e digitalizada para análise.

A análise do padrão de difração RHEED é extremamente rica em detalhes. Por exemplo: normalmente temos linhas nas direções da rede recíproca nos círculos de interseção da esfera de Ewald ao invés de pontos (no caso 3D). Em primeiro lugar, isto ocorre devido a uma dispersão do feixe incidente que configura uma certa espessura à esfera de Ewald. Em segundo lugar, estas linhas podem se tornar mais largas, e isto está basicamente relacionado a uma "desordem" superficial. O padrão RHEED pode ser utilizado para a determinação estrutural de superfície assim como o LEED, contudo menos comum. Da mesma forma que LEED, um modelamento da difração pode ser bastante complexo, envolvendo a simulação da dinâmica de crescimento e também espalhamento múltiplo. No entanto, analisando qualitativamente os padrões de difração pode-se obter um grande número de informações a respeito da superfície.

1. O caso de uma superfície ideal como dito, são linhas alongadas e estreitas;
2. O alargamento das linhas indica desordem;

3. No caso de superfícies rugosas ou crescimento de ilhas 3D, o feixe sofrerá transmissão e o padrão de difração será o da esfera de Ewald interceptando uma rede recíproca tridimensional e não colunas de átomos em duas dimensões. Neste caso, teremos a superposição do padrão da superfície (linhas) com um padrão de volume (pontos assemelhando a uma experiência TEM);
4. O comprimento das linhas está ligado idealmente ao tamanho de terraços monoatômicos presentes na superfície;
5. Se a superfície for policristalina deveremos ter círculos de Laue.

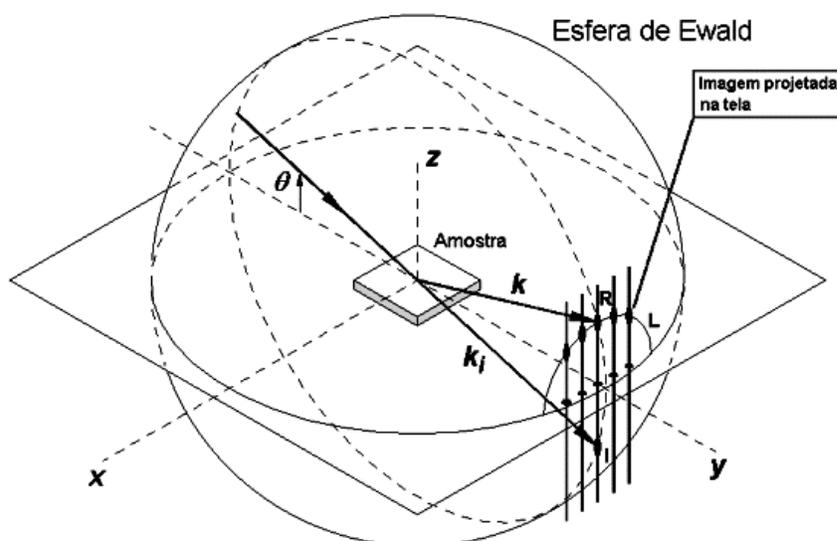


Figura 2.11 - Ilustração do esquema experimental para RHEED. O ponto R na tela fluorescente representa o feixe refletido. Os pontos de difração aparecem sobre o círculo de Laue “L”(interseção da esfera de Ewald). O ponto I representa o feixe transmitido.[59]

A figura 2.12 mostra uma análise esquemática da superfície em função do padrão RHEED obtido.

Um outro resultado qualitativo importante serve para a determinação inequívoca do modo de crescimento quando este é camada por camada. Através da análise da intensidade de alguns pontos ou linhas do padrão de difração como função do tempo de cobertura é possível dizer se o modo de crescimento foi FV. No caso de haver oscilação da intensidade,

Determinação Estrutural de Superfícies: Revisão da Literatura

pode-se dizer que o crescimento foi camada por camada. A não oscilação não garante o contrário, mas é um forte indício que o crescimento não é FV.

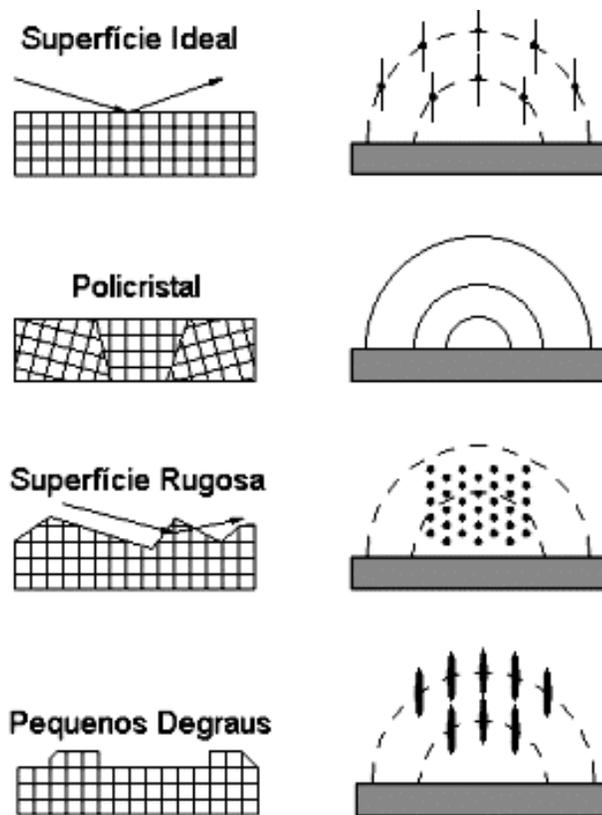


Figura 2.12 – Tipos de imagens RHEED obtidos em função da estrutura.

A distancia entre linhas do padrão RHEED é inversamente proporcional à distância entre linhas de átomos, ou ao parâmetro de rede paralelo à superfície. Com isto, pode-se determinar precisamente a distância entre átomos no plano paralelo à superfície de forma dinâmica. A figura 2.13 mostra esquematicamente como podemos interpretar a intensidade na tela RHEED em função da cobertura através das oscilações; e como podemos medir o parâmetro de rede paralelo à superfície.

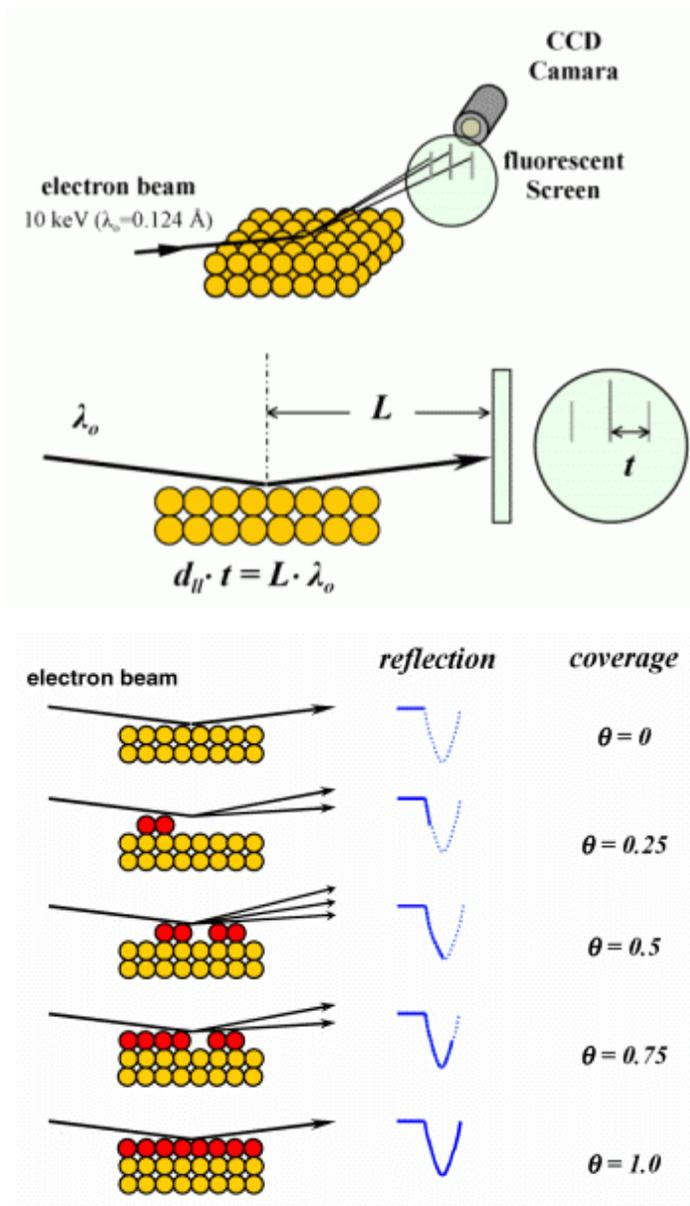


Figura 2.13 – Esquema para experimento RHEED e aquisição da intensidade como função da cobertura. Neste exemplo d_{\parallel} é o parâmetro de rede paralelo à superfície

2.5 – Ligas Metálicas

2.5.1 – Introdução

O estudo da formação de ligas metálicas é um dos problemas clássicos em física, química e engenharia de materiais. A procura por novos materiais e métodos de produção

Determinação Estrutural de Superfícies: Revisão da Literatura

também tornam este tema sempre atual, gerando os mais diferentes tipos de estudos tanto do ponto de vista teórico quanto experimental.

O termo “liga” é bastante antigo e normalmente utilizado para especificar um material como sendo a mistura na fase líquida ou sólida de dois metais [8,11]; historicamente, usando um mais precioso, como Ouro e Prata, com outro de menor valor como Cobre. As ligas originalmente eram utilizadas para alterar algumas poucas propriedades do material, como dureza e maleabilidade (a primeira liga importante neste sentido foi o bronze (CuSn), melhorando as propriedades mecânicas do Cu). Hoje em dia, a produção de uma infinidade de ligas através da combinação de elementos e métodos de preparação, produzem materiais com propriedades distintas que podem ser basicamente desenhados para uma aplicação específica.

Com exceção, por exemplo, dos metais de altíssima pureza, a maioria dos materiais metálicos comercialmente disponíveis são ligas, compostos por dois ou mais elementos. Mesmo os metais mais puros, contêm uma pequena concentração de outros elementos presentes ou induzidos durante o processo de refinamento.

Uma liga metálica é definida como a combinação entre um elemento metálico, (metal base) com um ou outros elementos, não necessariamente metais; um exemplo importante é a presença de carbono no aço.

A mistura, pode ser uma *solução sólida aleatória*, onde os átomos de cada tipo estão distribuídos de forma aleatória no volume do material; ou ainda como uma *solução sólida ordenada* ou *composto*, onde a composição e estrutura de rede interna estão bem definidas em termos de uma célula unitária que se repete. As soluções sólidas aleatórias, podem ainda ser classificadas como: *substitucionais* ou *intersticiais*.

As ligas do tipo substitucional, têm átomos do tipo soluto ou elemento ligante ocupando uma posição da rede cristalina, literalmente substituindo o átomo do metal base. Nem sempre podemos formar uma liga com solução sólida homogênea. Em alguns casos os elementos são imiscíveis, não se misturando, ou apresentando fases (estrutura e composição diferentes para diferentes condições de preparação, temperatura, pressão).

As condições para se ter uma liga substitucional com solução sólida depende de uma série de fatores, mas geralmente devem ser observados os seguintes [60]:

- 1- diferença entre os raios atômicos dos elementos que compõem a liga;

- 2- maior será a compatibilidade entre os átomos quando a estrutura cristalina dos metais puros que compõem a liga forem a mesma;
- 3- a similaridade entre a eletronegatividade dos metais; no caso contrário, a formação de um composto será mais favorável.

Estas características são gerais e funcionam na maioria dos casos, existindo exemplos clássicos para eles como Pd e Cu, Ni e Cu. As regras funcionam também para sódio e potássio [11] que são quimicamente parecidos, com mesma estrutura bcc, mas com raios atômicos bastante diferentes (19%) e estes metais não formam solução sólida. Para zinco e cobre, que são vizinhos na tabela periódica, com raios parecidos mas estruturas diferentes (hcp e fcc) a formação de solução sólida é parcial, ocorrendo apenas em um intervalo limitado de concentrações. Neste caso em particular, tem-se uma fase ordenada ou composto conhecida como β -bronze (latão) onde os átomos de zinco e cobre em igual concentração estão arranjados na estrutura bastante conhecida do cloreto de Césio (BCC).

As soluções sólidas do tipo intersticial têm átomos normalmente não metálicos (H, B, C, N, entre outros) que são suficientemente pequenos para ocupar uma posição entre as posições naturais da rede cristalina. Estes podem formar um composto, onde a razão entre os átomos metálicos e o soluto intersticial se mantêm de forma periódica (como é em Fe_3C) [61], ou ainda formando a solução sólida onde os átomos ocupam de forma aleatória os interstícios da rede.

2.5.2 – Formação de Ligas de Superfície

O tipo de liga que pode ser obtido, com suas propriedades distintas, dependerá obviamente, dos elementos que estão presentes em quantidades determinadas; mas também dependerá do arranjo geométrico que estes ocupam na liga. Este último fator é quase que exclusivo do processo utilizado para criação da liga.

Os métodos utilizados para produção de ligas são inúmeros, desde a mistura dos elementos na fase sólida e formação da liga por moagem; passando pela mistura por fusão dos materiais em cadinhos, até a criação da liga por deposição controlada de material (MBE- Molecular Beam Evaporation).

Determinação Estrutural de Superfícies: Revisão da Literatura

Uma classe bastante importante são as denominadas ligas de superfície. Estas podem ter propriedades diferentes daquelas das ligas de volume. Uma das diferenças, como já dito anteriormente, está no número de vizinhos presentes na superfície. Por exemplo para uma estrutura fcc o número de primeiros vizinhos é de doze no volume. Para um átomo na superfície (111) de um material fcc, existem somente nove primeiros vizinhos. Isto provoca alterações na estrutura eletrônica, na própria composição e na estrutura geométrica (relaxação e reconstruções).

A formação de uma liga de superfície, depende de fatores termodinâmicos complicados; contudo, algumas quantidades são determinantes para seu estudo. Uma delas é a *energia total livre de superfície*, G ou também denominada *tensão superficial*, γ . Esta quantidade que é o análogo para pressão em 3-D indica quanto de trabalho é necessário para criar uma nova superfície. A unidade de γ é de força por unidade de comprimento (N/M) ou J/m^2 . Ou seja γ é a pressão paralela ao plano da superfície que se opõe à criação de mais superfície. Esta é sempre positiva e do ponto de vista experimental pode ser mais facilmente obtida através do calor de sublimação, que para metais relaciona as duas quantidades pela equação [62]:

$$\gamma \approx 0.16\Delta H_{Sub} \quad \text{Eq.2.27}$$

Fica fácil entender através deste conceito como a tensão superficial governa o modo de crescimento descrito anteriormente. Mais do que isto, esta será determinante no processo de formação da liga; onde podemos ter ou não a mistura dos materiais com maior ou menor difusão.

Consideremos um exemplo onde o material A é depositado sobre o substrato B, com energia de superfícies características γ_A e γ_B e energia de interface γ_{AB} . Em geral se $\gamma_A < \gamma_B$, A tenderá a ficar segregado na superfície, caso contrário este deverá difundir. Contudo, é necessário ainda analisar situações mais complicadas. Se $\gamma_{AB} \leq 0$ os dois materiais podem diminuir a sua energia total através da mistura. A segregação do material B ou a difusão de A em B dependerá da relação $\gamma_A + \gamma_{AB} < \gamma_B$. Se $\gamma_{AB} < 0$ então A irá dissolver no substrato, caso contrário este estará segregado na superfície. Na situação oposta em que $\gamma_{AB} > 0$ este irá

controlar a forma de segregação lateral de A na superfície. Em geral quanto maior for este valor maior a tendência de formação de “cluster” dos átomos A na superfície: ou seja satisfazendo a eq. 2.25 para crescimento do tipo ilhas 3D. Na situação em que γ_A é muito pequeno, o elemento A ficará na superfície mesmo quando $\gamma_{AB} < 0$, gerando um confinamento de A na superfície. Com isto podemos ter situações onde materiais que apresentam um determinado tipo de formação de liga no volume, comportar-se de forma diferente na superfície; ou ainda, e mais importante, situações onde os elementos não se misturam no volume, formarem liga na superfície.

Alguns exemplos clássicos de sistemas imiscíveis no volume que formam ligas como soluções sólidas ou compostos na superfície são: Na e K sobre Al(111) e Al(001) [63], Au sobre Ni(110)[64] , Ag sobre Pt(111) [65], e Sb sobre Ag(111) [66]. Neste trabalho apresentamos um outro sistema, ainda não estudado na literatura, até onde sabemos, que é Sb sobre Pd(111). Todos estes sistemas apresentam-se como novos materiais, ou um novo tipo de liga, que acontecem apenas na superfície ou como um arranjo bidimensional, daí o nome “ligas de superfície” ou “ligas 2D”.

É importante notar que toda esta discussão depende de parâmetros termodinâmicos como a temperatura. Acontecerá maior ou menor difusão de um material, a liga será aleatória ou ordenada, terá transição de fases ou não, dependendo da temperatura. Existem na literatura uma série de trabalhos teóricos (utilizando vários tipos de modelos e aproximações: primeiros princípio – DFT (all-electron e pseudo-potencial), potencial semi-empírico, Monte Carlo clássico e quântico, Embebed Atom Theory, dinâmica molecular, entre outros [7]; e experimentais (utilizando várias técnicas como XAES, UPS, LEED, PED, STM, etc) que tentam estabelecer relações termodinâmicas entre estrutura eletrônica, estrutura geométrica, parâmetro de rede e raio atômico, para tentar prever os fenômenos citados (difusão, ordenamento, transição de fase).

No caso dos trabalhos teóricos, sempre existe a dificuldade, por exemplo, em encontrar o potencial correto que descreva as interações entre os átomos; muitas vezes a teoria é baseada na periodicidade do cristal, que obviamente é difícil de se fazer quando temos ligas substitucionais aleatórias. Já para as técnicas experimentais existem as já comentadas limitações inerentes ao tipo de informação possível de se obter com cada uma.

Determinação Estrutural de Superfícies: Revisão da Literatura

Neste trabalho, procuramos estudar para alguns sistemas metálicos e em algumas situações termodinâmicas controladas, o processo de crescimento dos filmes, formação da liga de superfície e difusão de material; determinando a concentração dos mesmos camada por camada e tipo de liga formada (solução sólida substitucional aleatória ou composto ordenado). Estes resultados experimentais poderão ser verificados com modelos teóricos, ajudando a aprimorá-los.

2.6 – Referências

- [1] G.A. Samorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Jon Wiley & Sons (1994)
- [2] D. Briggs and M.P. Seah; *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons (1985)
- [3] 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)
- [4] A. de Siervo, *Estudo dos Elementos de Quinto Período por Espectroscopias de Elétrons (XPS/Auger)*, Tese de Mestrado, IFGW-Unicamp (1998)
- [5] D.P. Woodruff and T.A. Delchar; *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge University Press, NY (1986)
- [6] M.A. Van Hove, W. H. Weinberg and C.-M. Can, *Low Energy Electron Diffraction: Experiment, Theory and Structural Determination*, Springer Series in Surface Science, Vol. 6, Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg, New York) (1986)
- [7] K. Ohno, K. Esfarjani, and Y. Kawazoe, in *Computational Materials Science-from ab initio to Monte Carlo Methods*, Spring Series in Solid-State_Sciences, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1999)
- [8] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publ. (1976)
- [9] J. B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction*, Academic Press, New York (1974)
- [10] Roger Nix , *An Introduction to Surface Chemistry* , www.chem.qmw.ac.uk/surfaces/scc
- [11] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford (1994)

- [12] G.C. Bond, *Heterogeneous Catalysis*, Oxford University Press, Oxford (1987)
- [13] R. L. Burwell, *Survey of Prog. in Chem* **8**, 2 (1977)
- [14] J.M. Thomas and K. I. Zamaraev, *Perspectives in Catalysis* (1992)
- [15] B.C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley-Interscience (1994)
- [16] H.H. Kung, *Transition Metals Oxides. In Surface Chemistry and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam (1989)
- [17] J. M. Blakely and P. S. Maiya, in *Surface and Interfaces*, Syracuse University Press, Syracuse, N.Y. (1967)
- [18] H. Ibach, *Surf. Sci. Rep.* **29**, 193 (1997)
- [19] Um grande número de referências sobre superfícies metálicas limpas, ligas e semicondutores, que sofrem reconstrução e que foram determinadas por várias técnicas, aparecem nas referências das tabelas 2.3b, 2.3c e 2.3d da ref. 1.
- [20] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi, *Surface Science* **164**, 367 (1985); K. Takayanagi and Y. Tanishiro, *Phys. Rev. B* **34**, 1034 (1986).
- [21] Existem vários exemplo de missing row na literatura normalmente com reconstruções (2x1) para a direção (110) de alguns metais nobres e de transição; é o caso de Au(110), Pd(110), Ir(110)(2x1) entre outros (vide referência 19).
- [22] R.E Schlier. and H.E Farnsworth; *J. Chem. Phys.* **30**, 917(1959)
- [23] C.J. Davisson and L.H. Germer, *Phys. Rev.* **30**, 705 (1927)
- [24] C.S. Fadley, *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques, and Application*, Vol II, Chap. 1; Academic Press, London, (1978)
- [25] C.S. Fadley et al.; *Progress in Surface Science* **54**, 341 (1997)
- [26] C.S. Fadley, *The Study of Surface Structures by Photoelectron Diffraction and Auger Electron Diffraction in Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface and Interface Science*, vol I: Techniques; Plenum Press, New York (1992)
- [27] C.S. Fadley, *Progress in Surface Science* **18**, 275 (1984)
- [28] C.S. Fadley, *Basic Concepts of X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Electron Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications volIII*, Pergamon Press, (1978)
- [29] C.Fadley, “Application of VUV/Soft X-Ray Techniques to Surface, Interface, Materials, Molecular, and Atomic Studies - Lectures in School on Synchrotron Radiation, 1999, ICTP, Trieste, Italy.

Determinação Estrutural de Superfícies: Revisão da Literatura

- [30] K. Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn, and E. Olsen, *Phys. Lett.* **32A**, 221 (1970)
- [31] A. Liebsch, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 1203 (1974)
- [32] J.B. Pendry, *Surf. Sci.* **57**, 697 (1976)
- [33] C.H. Li, A. R. Lubinsky, and S.Y. Tong, *Phy. Rev. B* **17**, 3128 (1978)
- [34] S.Kono, S. M. Goldberg, N.F. T. Hall, and C.S. Fadley, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1831 (1978); *Phys. Rev. B* **22**, 6085 (1980)
- [35] Y. Chen, F.J. Garcia de Abajo, A. Chassé, R.X. Ynzunza, A. P. Kaduwela, M.A. Van Hove, and C.S. Fadley, *Phy. Rev. B* **58**, 13121 (1998)
- [36] E. Merzbacher, *The Formal Theory of Scattering in Quantum Mechanics*, 2nd Ed. J. Wiley and Sons
- [37] A.P. Kaduwela, D.J. Friedman, and C.S. Fadley, *J. Elec. Spec. and Rel. Phen.* **57**, 223 (1991)
- [38] S. Tanuma, C.J. Powell, and D.R. Penn, *Surf. Interf. Anal.* **20**, 77 (1993); C.J. Powell, A. Jablonski, S. Tanuma, and D.R. Penn, *J. Elec. Spec. and Rel. Phen.* **63**, 605 (1994)
- [39] V.L. Moruzzi, J. F. Janak, and A.R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon Press, New York (1978)
- [40] J.J. Rehr and R.C. Albers, *Phys. Rev. B* **41**, 8139 (1990)
- [41] Y. Chen and M.A. Van Hove (unpublished); The MSCD program package is available at <http://electron.lbl.gov/mscdpack/>
- [42] M. A. Van Hove, *Surface Rev. Lett.* **4**, 479 (1997)
- [43] M.A. Van Hove, *Solving Complex and Disordered Surface Structures with Electron Diffraction-Proc. ISIS-8 (Milwaukee, Aug. 1987)*, in *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*, Springer Series in Surface Sciences, Vol. 10, Springer-Verlag (1988) pag. 513-546
- [44] Van Hove M.A., Moritz W., Over H., Rous P.J., Wander A., Barbieri A., Materer N., Starke U., Somorjai G.A., *Surf. Sci. Rep.* **19**(1993)191.
- [45] V.B. Nascimento, V.E. de Carvalho, C.M.C. de Castilho, B.V. Costa e E.A. Soares, *Surface Science*, **487**, 15(2001).
- [46] E. A. Soares, *Estudo dos Sistemas Ag(111), Ag(111)-Sb, CdTe(110) e InSb(110) via Difração de Elétrons Lentos (LEED)*, Tese de Doutorado, UFMG, 1998

- [47] Von Braum Nascimento, *Processos de Otimização na Análise LEED e Estudos da Estrutura dos Sólidos Ag(110) e Ag(111)/Sb*, Tese de Doutorado, UFMG, 2001
- [48] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge Press, New York (1988)
- [49] J.A. Rodriguez and D.W. Goodman, *J. Phys. Chem.* **95**, 4196 (1991)
- [50] J.A. Rodriguez, *Surface Science Reports* **24**, 223 (1996)
- [51] E. Bauer, B. Bunsenges, *Phys. Chem.* **95**, 1315 (1991)
- [52] J. Kolaczkiwicz and E. Bauer, *Phy. Rev. B* **44**, 5779 (1991)
- [53] G.L. Kellogg, *Surf. Sci.* **187**, 153 (1987)
- [54] G. Ehrlich, *Chemistry and Physics of Solid Surfaces-Vol 5*, Springer, Berlin (1984)
- [55] H. Roeder, E. Hahn, H. Brune, J.P. Bucher and K. Kern, *Nature* **366**, 141 (1993)
- [56] R. Zalla, S. Iacobucci, M. De Santis, M. Sancrotti, *Surf. Sci.* **377-379**, 279 (1997); R. Opitz, S. Löbus, A. Thissen, R. Courths, *Surf. Sci.* **370**, 293 (1997)
- [57] G. Liu, T.P. St. Clair, D.W. Goodman; *J. Phys. Chem. B* **103**, 8578 (1999)
- [58] P.J. Berlowitz and D.W. Goodman, *Surf. Sci.* **187**, 463 (1987)
- [59] C. Boschetti, <http://www.las.inpe.br/~cesar/tecnicas/rheed.htm>; Gunther Springholz, *Molecular Beam Epitaxy and in situ Reflection High Energy Electron Diffraction of IV-VI Semiconductor Heterostructures*, PhD dissertation, Johannes Kepler Universität Linz, A-4045 Linz-Auhof (1994)
- [60] M. F. C. Ladd, *Structure and Bonding in Solid State Chemistry*, Wiley, NY (1979)
- [61] S.J. Sun and M.D. Zhang, *J. of Mater. Sci.* **26**, 5762 (1991)
- [62] G.C. Benson and R.S. Yuen; in *The solid-gas Interface*, Marcel Dekker, N.Y. (1967)
- [63] J. Neugebauer and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 577 (1993); C. Stampfl, M. Scheffler, H. Over, and W. Moritz, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1532 (1992); J. Neugebauer and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **46**, 16067 (1992); C. Stampfl, J. Neugebauer, and M. Scheffler, *Surf. Sci.* **307-309**, 8 (1994)
- [64] L.P. Nielsen et al., *Phys. Rev. Lett.* **71**, 754 (1993)
- [65] H. Röder, R. Shuster, H. Brune, and K.Kern, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2086 (1993)
- [66] S. Oppo, V. Fiorentini, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2437 (1993)

Metodologia Experimental

3.1- Instrumentação

É quase um consenso que não é possível obter com uma só técnica todas as informações pertinentes à estrutura de uma superfície, como: composição, estrutura eletrônica, número de coordenação, posição e distância entre os átomos. Para tanto, sempre é mais razoável, utilizar-se de múltiplas técnicas, que serão complementares entre si. Nesta tese, utilizou-se de forma complementar três técnicas para: 1- determinar estrutura eletrônica, 2- estrutura geométrica de filmes, e 3- modo de crescimento. Estas foram: 1- Photoelectron Spectroscopies e Auger Spectroscopy (XPS, UPS e XAES); 2- Photoelectron Diffraction (PED) e Low Energy Electron Diffraction (LEED); 3- Reflection High Energy Electron Diffraction e razão entre áreas de picos XPS. Com exceção da técnica RHEED, todas as outras estão combinadas em um único sistema de ultra-alto-vácuo (UHV) pertencente ao Grupo de Física de Superfície da Unicamp e localizado permanentemente no LNLS (figura 3.1).

O regime de UHV era obtido por um sistema de bombeado que incluiu bombas: mecânica, turbo molecular, iônica e sublimação de Ti. A câmara principal pode ser isolada da bomba turbo, linha de luz e sistema de preparação de amostras através de válvulas manuais e pneumáticas. A pressão final na câmara durante a análise de dados sempre foi menor que 5.0×10^{-10} Torr. O sistema está equipado com: analisador hemisférico de elétrons, manipulador de amostra com aquecimento, canhão de argônio para limpeza “in-situ” da superfície, óptica LEED e evaporadoras (MBE) para crescimento de filmes.

O analisador de elétrons é do tipo hemisférico, com alta resolução e transmissão (Omicron HA125HR) montado em uma geometria fixa, e equipado com 5 detectores tipo

channeltron, trabalhando no modo multi-canal. O analisador foi convenientemente montado em um plano paralelo ao plano do anel de armazenamento do LNLS¹. O analisador fazia um ângulo de 60° com a direção da propagação do feixe de fótons, de forma que o vetor de polarização da luz (linear) estava a 30° fixo com relação ao analisador.

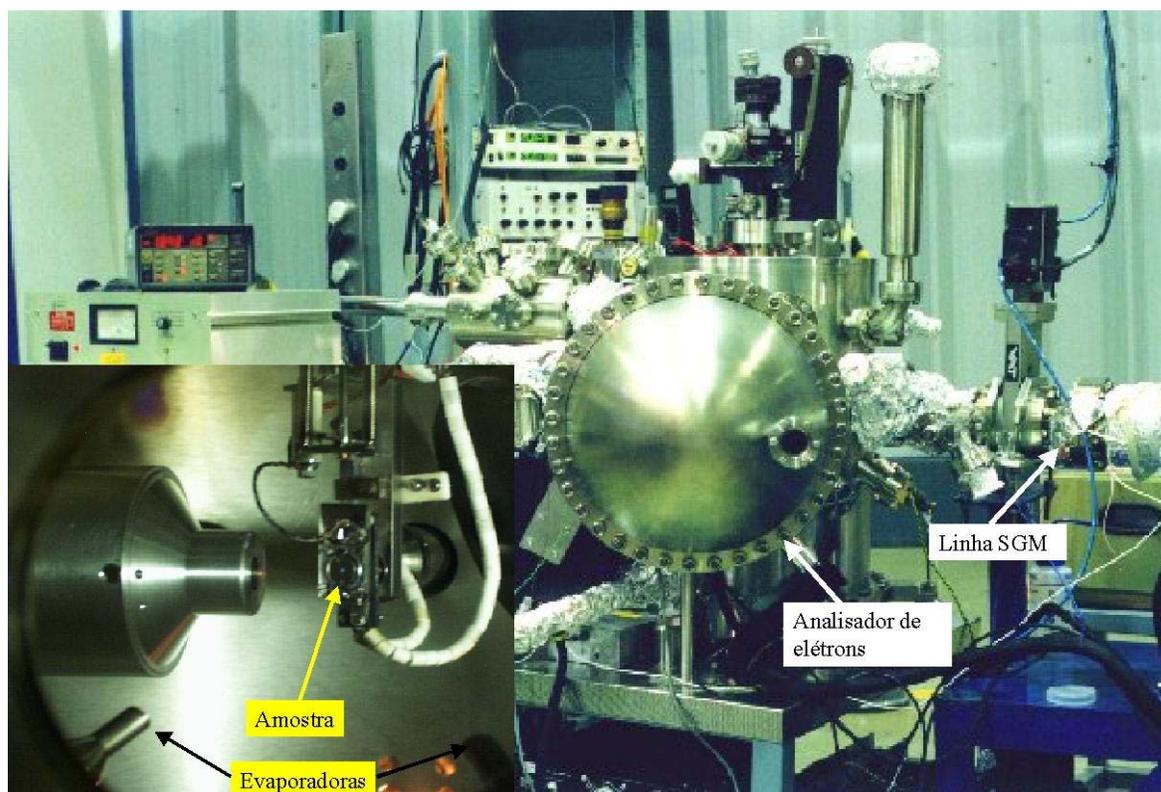


Figura 3.1- Sistema de análise de superfícies acoplado à linha de luz SGM-LNLS [1]. Em detalhe, lente do analisador de elétrons, evaporadoras e manipulador de amostras.

Todos os experimentos utilizaram o modo de aquisição CAE (Constante Analyser Energy), onde a energia cinética final dos elétrons que chegam a uma fenda de entrada dos hemisférios é controlada a partir de lentes eletrostáticas. Estas lentes também permitem selecionar a área sobre a amostra monitorada pelo analisador e ou o ângulo de aceitação do mesmo. Desta forma selecionamos para as experiências de PED o modo onde o ângulo de

¹ Na verdade, quando o sistema está montado na linha de luz SGM, o plano do analisador é o mesmo plano formado pela direção de propagação da luz (\mathbf{k}) e o vetor (ϵ) da luz linearmente polarizada. Devido à geometria da linha este plano faz 3.2° com o plano do anel.

Metodologia Experimental

aceitação é de aproximadamente 1.0° e a área amostrada da superfície é de aproximadamente 1.0 mm^2 (aproximadamente o tamanho do feixe de fótons focalizado na amostra).

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) tem uma resolução que depende linearmente da energia de passagem escolhida (CAE) dada por $\Delta E_{\text{Anal.}} = 0.015 * E_{\text{passagem}} \text{ [eV]}$ [2,3]. Obviamente a resolução final dos espectros de XPS ou UPS dependerá também da largura natural de linha do pico de fotoemissão (Forma Lorentziana), da resolução dos fótons (Lorentziana para radiação provenientes de um anodo ou lâmpada de He, e gaussiana se proveniente de síncrotron), e por último da resolução do analisador (gaussiana). A largura de linha final do espectro experimental é uma função complicada pois constitui-se na convolução destas três componentes [3,4].

As fontes de radiação foram: K_α Al (1486.6 eV) necessária para verificação da existência ou não de contaminantes na superfície por XPS, e provenientes da linha de luz SGM [1]. Na linha de luz era possível variar a energia desde 250 eV até aproximadamente 1000 eV, onde foi escolhido sempre luz linearmente polarizada.

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

3.2- Preparação das amostras

3.2.1- Superfícies Limpas

Os substratos para crescimento dos filmes ultra-finos “in situ” foram cristais de Cu e Pd ambos cortados na direção (111). Os cristais de 10mm de diâmetro por 2 mm de espessura foram adquiridos da Monocrystals. Estes foram previamente polidos mecânica e eletroquimicamente pelo fabricante, que também garantiu pureza de 99.999% [5].

Em cada experimento de PED, o cristal em questão era montado sobre uma folha de Ta com rebaixo e preso a este por pequenos grampos do mesmo metal. O suporte de Ta

continha um furo de 8 mm de diâmetro que permitia um aquecimento bastante eficiente do cristal (por bombardeamento de elétrons ou radiação). O suporte de Ta era por sua vez fixo por três parafusos a uma base de Mo isolada eletricamente do resto do manipulador. Estes parafusos permitiam um alinhamento preciso do cristal em relação à base de Mo, que executa o movimento de rotação axial (ϕ - ângulo azimutal). O alinhamento era feito usando um laser de HeNe, de tal forma que o plano da superfície do cristal fosse normal ao eixo do analisador de elétron. Após o processo de “backing” do sistema e aquecimento da amostra, o alinhamento da normal à superfície com o eixo do analisador era verificado novamente e a variação máxima permitida no erro foi de 4° (Para um movimento de 180° do ângulo azimutal²).

O processo de limpeza da superfície era feito “in-situ” e em condições de UHV. O cristal foi submetido a ciclos de bombardeamento de íons de Argônio (1 KV, com uma densidade de correntes de íons de $3\mu\text{A}/\text{mm}^2$); intercalados por aquecimento via bombardeamento de elétrons (tipicamente 10 mA @ 1.5 kV por 5 minutos). Durante este processo, foram observados os espectros de XPS e consideramos a superfície limpa quando não detectávamos (dentro da precisão da técnica) contaminantes como C, O, N, S; e ainda, o LEED apresentava um padrão $p(1\times 1)$ com pontos bem definidos e baixo espalhamento difuso [6].

A medida de temperatura durante as experiências de PED e LEED foram frustradas devido à dificuldade de movimentação do cristal com o termopar fixo à amostra. Para solucionar este problema, foram feitas tabelas de temperatura, em função da potência e do tempo de aquecimento feito por “eletron-beam” ou radiação do filamento, usando réplicas policristalinas dos cristais de Cu e Pd, montadas sobre o mesmo suporte e com os termopares soldados à superfície da réplica. A figura 3.2.a mostra algumas das curvas de aquecimento e resfriamento de uma réplica do cristal de Pd(111). Na figura 3.2.b estão as curvas de calibração da temperatura máxima atingida na amostra de Pd como função da potência utilizada.

² Utilizamos também o feixe (0,0) que retornava sobre o canhão de elétrons do LEED para verificar o alinhamento do cristal.

Metodologia Experimental

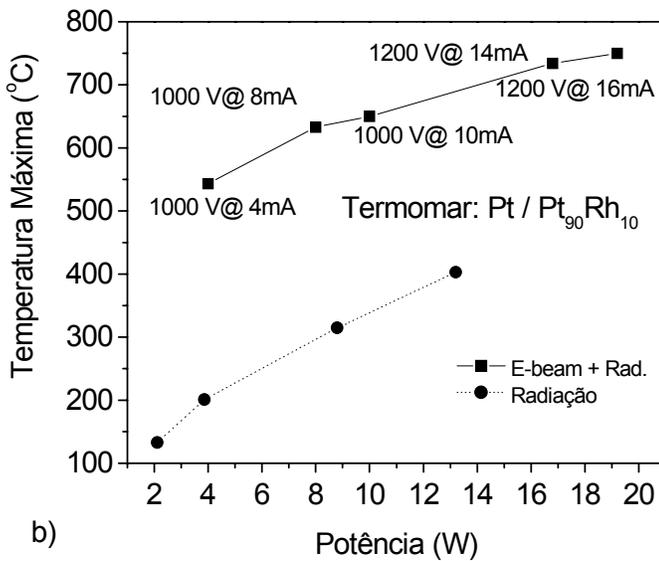
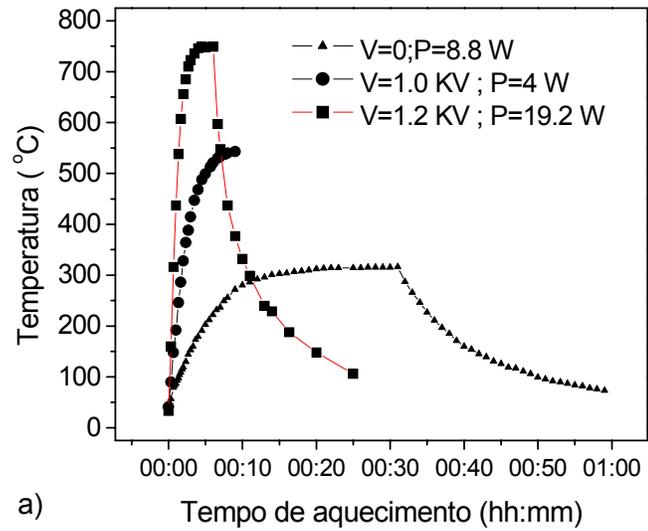


Figura 3.2- Calibração de temperatura para uma réplica do cristal de Pd(111). (a) curvas de aquecimento e resfriamento em função do tempo; (b) curva de temperatura em função da potência utilizada.

No caso de Cu(111) conseguimos uma excelente cristalinidade da superfície, com o mínimo de contaminação da mesma com aquecimento rápido : 2 minutos à potência de 30 W (20mA@1.5kV), ou seja, pelas nossas calibrações uma temperatura máxima próxima de

700⁰C. Para Pd(111) o mesmo procedimento era feito, por um tempo maior 3 min, atingindo uma temperatura de aproximadamente 800⁰C.

A excelente cristalinidade da superfície foi verificada pelo padrão LEED; que também foi utilizado para determinar através de fotografias e com precisão inicial menor de 3⁰, o valor do ângulo azimutal inicial da orientação do cristal com relação ao analisador. Este processo era necessário para a coleta de dados e simulação futura dos experimentos de PED.

3.2.2- Obtenção das ligas metálicas de superfície

Após obtermos uma superfície limpa e reconstruída do cristal em questão (Cu(111) ou Pd(111)), esperávamos o mesmo atingir a temperatura ambiente e iniciávamos o processo de evaporação *in situ* dos filmes ultra-finos desejados.

Na evaporação de Pd, utilizamos uma evaporadora tipo “electron-beam” construída no próprio laboratório (vide figura 3.3.a) onde a ponta de um fio de Pd era bombardeada por elétrons (5 –15 mA@1.0 kV). Para a evaporação de Cu, utilizamos o mesmo princípio com uma evaporadora comercial da Omicron [2]. Neste caso o bombardeamento de elétrons era sobre um cadinho de Mo contendo Cu. Ambas evaporadoras tinham sua taxa de evaporação monitorada através da corrente de íons.

A evaporação de Sb foi feita utilizando uma evaporadora tipo célula de Knudsen, construída no próprio laboratório e com cadinho de quartzo aquecido por uma resistência em kantal (vide figura 3.3.b). Neste caso não tínhamos como monitorar o fluxo de átomos neutros. A taxa era ajustada através da temperatura no cadinho que podia ser medida através de um termopar tipo Cromel/Alumel.

A calibração das evaporadoras e a verificação final da quantidade evaporada em cada caso pode ser feita utilizando ou as oscilações RHEED, ou as intensidades de XPS. Cada caso será mostrado em maiores detalhes no próximo capítulo.

Metodologia Experimental

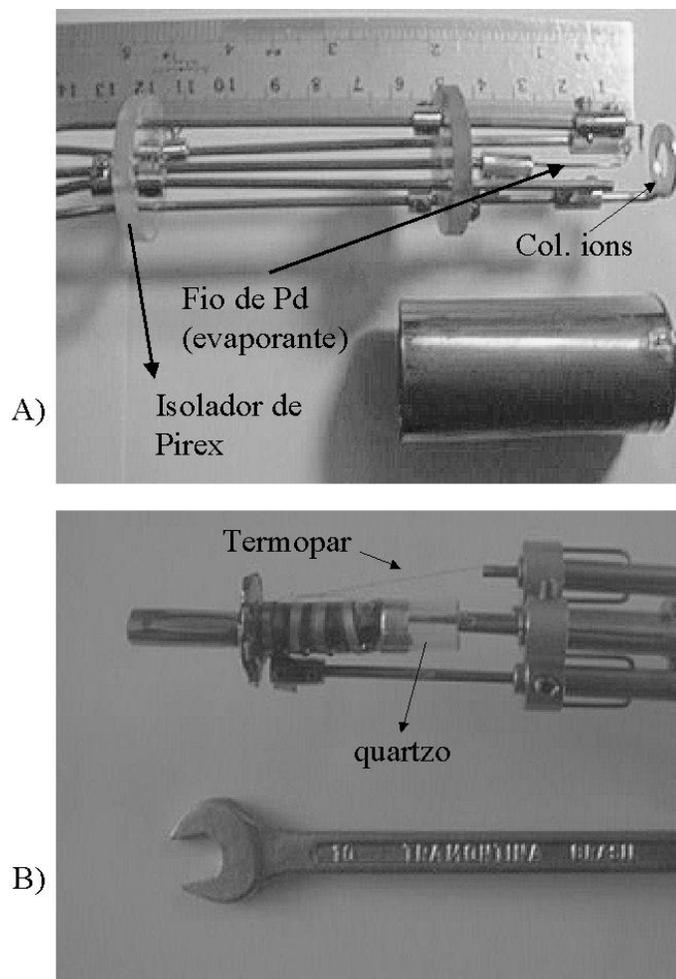


Figura 3.3 - (a) Evaporado por bombardeamento de elétrons para evaporação de Pd; (b) evaporadora tipo célula de Knudsen para evaporação de Sb.

3.3 - Medidas e Análise de dados para PED

Após evaporarmos os filmes, verificamos a não contaminação dos mesmos com XPS e LEED. Cada filme sofreu um processo de aquecimento específico para se conseguir a reconstrução desejada da superfície (maiores detalhes serão apresentados nos capítulos subsequentes).

As medidas de PED foram feitas com a amostra à temperatura ambiente fixando a energia dos fótons e variando o ângulo azimutal da amostra em passos de 3° sobre um intervalo de pelo menos 120° . Como a superfície do cristal era a (111) esta faixa angular

azimutal garantia que tínhamos medido todas as estruturas. Este processo foi repetido para vários ângulos polares (com passo de 5°) definido entre a direção do eixo do analisador e a normal à superfície. Pelo fato dos dados serem obtidos com radiação síncrotron, foi necessário corrigir a intensidade medida como função do tempo; visto que, a radiação a intensidade do feixe varia com tempo. Neste procedimento, dividíamos o sinal de XPS medido por uma corrente I_0 produzida em uma tela de Au com 90% de transmissão que era colocada na entrada da câmara de análise (caminho dos fótons).

As análises dos dados de PED foram feitas baseadas em um modelo de estrutura do tipo “cluster”, onde o padrão de PED era simulado usando o código MSCD-Multiple Scattering Computational Diffraction [7] e comparado com os dados experimentais em termos da quantidade χ definida por :

$$\chi(K, \theta, \phi) = \frac{I(K, \theta, \phi) - I_0(K, \theta, \phi)}{I_0(K, \theta, \phi)} \quad \text{eq.3.1}$$

onde $I(K, \theta, \phi)$ representa a intensidade em função da distribuição angular e energia cinética K dos fotoelétrons, $I_0(K, \theta, \phi)$ denota o fundo que é proporcional à seção de choque de fotoemissão. Para θ fixo, I_0 é uma função constante e pode ser dada pela média das intensidades da curva azimutal .

O grau de concordância entre teoria e experimento foi quantificado em termos de um fator de qualidade denominado R_a , que é definido como:

$$R_a = \sum_i \frac{(\chi_c^i - \chi_e^i)^2}{(\chi_c^i + \chi_e^i)^2} \quad \text{eq.3.2}$$

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

Metodologia Experimental

posições dos picos de difração produziram um valor de R_a muito próximo de 1. Contudo a estrutura correta não necessariamente produzirá valores próximos de zero se não forem encontrados os parâmetros não estruturais corretos (intensidade de fotoemissão dado pelos elementos da matriz dipolar $M_{f,c}$; atenuação devido ao livre caminho médio e fator de Debye Waller (Capítulo 2). A concordância em intensidade é dada por um segundo fator de qualidade definido como:

$$R_b = \sum_i \frac{(\chi_c^i)^2 - (\chi_e^i)^2}{(\chi_c^i)^2 + (\chi_e^i)^2} \quad \text{eq. 3.3}$$

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

Permitimos até 10 espalhamentos múltiplos e até 4ª ordem na expansão da aproximação de Rehr-Alber que descreve os elétrons espalhados (máximo deste programa) [7].

3.4 – Referências

- [1] A.R.B. de Castro, G.B. Fraguas, P.T. Fonseca, R.N. Suave, S. Gama, A.A. Coelho, I.A. Santos; *J. Elect. Spectrosc. Rel. Phenomen.* **103**, 725 (1999)
- [2] <http://www.omicron.de>
- [3] D. Briggs and M.P. Seah; *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons (1985)

- [4] A. de Siervo, *Estudo dos Elementos de Quinto Período por Espectroscopias de Elétrons (XPS/Auger)*, Tese de Mestrado, IFGW-Unicamp (1998) (<http://www.ifi.unicamp.br/~asiervo>)
- [5] W. Pryor, Monocrystals Company , 24400 Highland Rd. Richmond Hts., OH 44143
- [6] R.G. Musket, W. McLean, C.A. Colmemares, D.M. Makowiecki, and W.J. Siekhaus; *Appl. of Surf. Sci.* **10**, 143 (1982)
- [7] Y. Chen and M. A. Van Hove, *Multiple Scattering Calculation Diffraction Package*; <http://electron.lbl.gov/mscdpackage/>

Capítulo 4

Ligas de Superfície: Pd sobre Cu(111) e Cu sobre Pd(111)

4.1 Introdução

Como visto no capítulo 1, os estudos estruturais de superfícies além de escassos se concentram em materiais como: compostos simples, superfícies metálicas limpas, e gases adsorvidos; sistemas mais complexos como ligas de superfície são menos estudados.

Sabemos porém que muitas propriedades específicas dos materiais como resistência à corrosão, reatividade química para propósitos catalíticos, propriedades magnéticas, etc, podem ser conseguidos através da criação de ligas, onde as ligas de superfície representam um caso particular. Como discutido no capítulo 2, as ligas de superfície podem apresentar propriedades especiais (e muitas vezes diferentes daquelas de volume) pela própria quebra de simetria em uma direção, justamente a superfície.

Elementos como Pd, Pt, Rh, e Ni [1] são conhecidos pela sua larga aplicação em catálise; uma série de trabalhos tem mostrado que a combinação destes elementos como ligas binárias de superfície com outros metais (particularmente os metais nobres Cu, Ag e Au) podem produzir propriedades como: maior eficiência catalítica e seletividade em diferentes tipos de reações químicas.

Um exemplo bastante interessante de eficiência catalítica foi o estudo no sistema Au sobre Ni(111) [2,3]. Ni(111) pode ser usado no processo de quebra de butano, contudo, esta superfície não se comporta como um catalisar pois a eficiência de quebra tende a zero com o tempo. A adição de pequenas quantidades de Au nesta superfície, com a formação de uma liga bidimensional de superfície, que não existe no volume destes materiais, pois Ni e Au são imissíveis no volume, produz um eficiente catalisador para quebra de n-butano.

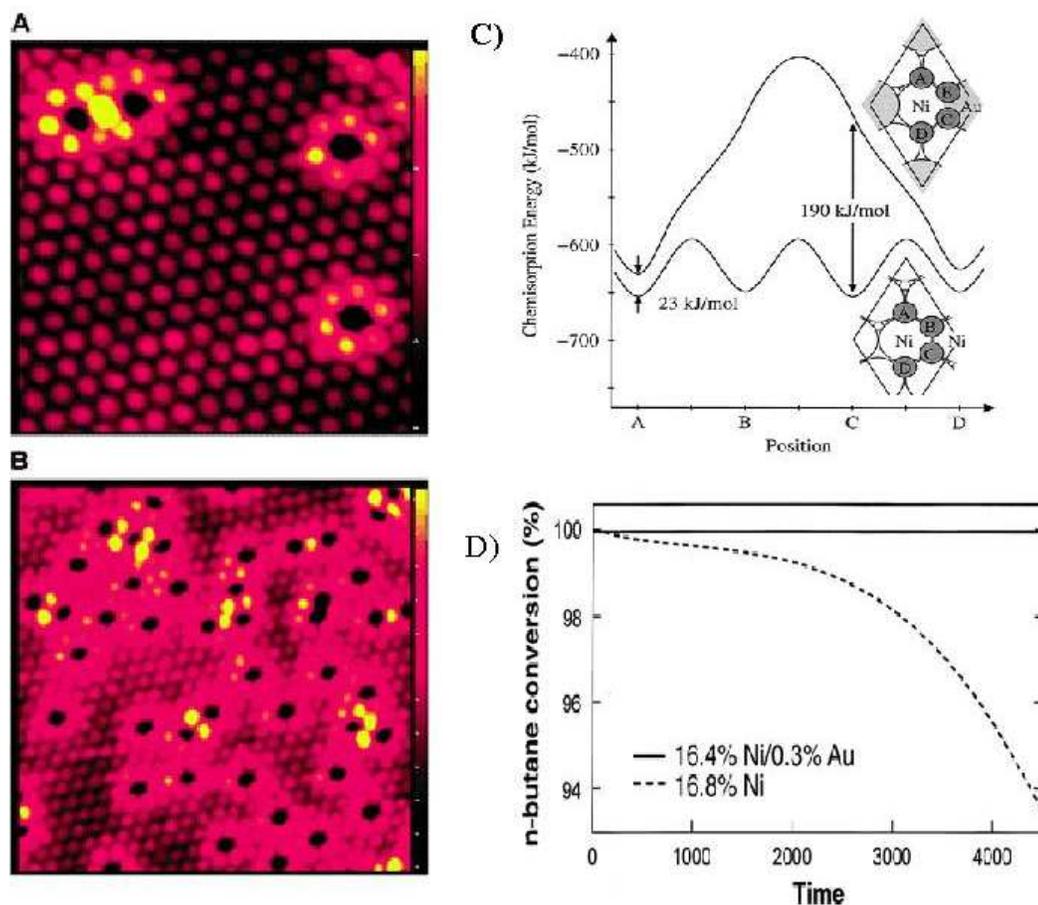


Figura 4.1- (A) e (B) STM respectivamente para 0.02 ML e 0.07 ML de Au (manchas pretas) em Ni(111) suportado sobre Grafite. (C) Calculo DFT da energia de adsorção de C em diferentes sítios para duas superfícies: Ni(111) e Au em Ni(111). (D) TDS da conversão de n-butano em duas superfícies contendo Ni e Ni+Au. (gráficos obtidos a partir da ref. [2])

As figuras 4.1.A e 4.1.B mostram imagens de STM de Ni(111) crescido sobre grafite com a adição de baixas concentrações de Au. Os pontos em amarelo mostram a diferença na densidade de estados para os átomos de Ni próximos aos átomos de Au (manchas pretas). Em 1.C está representado o cálculo por DFT da energia de absorção de C (componente principal da cadeia de n-butano) para diferentes sítios da superfície Ni(111) e Ni(111)-(2x2)R30⁰-Au; com a adição de Au à superfície a adsorção de C mostrou-se menos estável (energia de adsorção menor). Por último 1.D mostra a eficiência catalítica na

quebra de n-butano para as duas superfícies medidas através de uma experiência de Thermo Desorption Spectroscopy (TDS). Enquanto a superfície de Ni(111) satura após aproximadamente 1h de exposição, a liga de superfície de Ni e Au mantém a conversibilidade em 100%. De forma semelhante, ligas de PdCu mostraram maior eficiência para catálise de CO para CO₂ do que Pd puro [4]. Em outros estudos e mesmo comercialmente, ligas de PdCu mostraram ser eficientes catalisadores para reações de hidrogenação de acetileno para etileno[5]; diversas sínteses de metanol, onde se acredita que haja superior reatividade e seletividade [6]; e ainda na fase líquida de redução de nitratos [7].

As ligas de PdCu, envolvem um metal de transição e um metal nobre, constituindo-se em um excelente sistema modelo para o estudo teórico e experimental de catalisadores. No volume este sistema forma soluções sólidas para todas as concentrações, permitindo um estudo mais detalhado da estrutura eletrônica como função da concentração [8]. Experimentos com ligas de várias concentrações permitiriam estabelecer uma relação entre a transferência de carga (e população dos níveis da banda de valência) com a eficiência/especificidade catalítica propriamente dita. Do ponto de vista estrutural, o parâmetro de rede destas ligas segue a “Lei de Vegard” [9], ou seja, o parâmetro de rede varia linearmente com a concentração dos elementos, o que facilita bastante o estudo por exemplo da expansão térmica. Não obstante, as ligas de volume, apresentam fases ordenadas (compostos) e não ordenadas (ligas substitucionais), que podem não ocorrer necessariamente para as ligas de superfície.

4.2 O sistema Pd sobre Cu(111)

4.2.1 Revisão da literatura

No volume, o sistema PdCu forma duas ligas ordenadas: PdCu com estrutura B2 (idêntica à estrutura do CsCl) e Cu₃Pd com estrutura L1₂ (tipo Cu₃Au) [10,11].

Uma das formas de se criar controladamente e em diferentes condições termodinâmicas ligas de superfície, é através da evaporação de filmes finos sobre monocristais orientados em direções de baixo índice de Miller.

Ligas de Superfície: Pd sobre Cu(111) e Cu sobre Pd(111)

Para Pd sobre Cu(100) e Pd sobre Cu(110), as estruturas obtidas com a cobertura de frações de monocamada são ordenadas assumindo configurações correspondentes à estrutura do Cu₃Pd.

Em Pd sobre Cu(100) crescido à temperatura ambiente, estudos de STM [12] e LEED[13] mostraram que Pd forma liga na primeira camada substituindo preferencialmente segundos vizinhos. Isto nos leva a uma primeira camada com superestrutura tipo c(2x2). Os átomos de cobre que são durante o processo de substituição por Pd tendem a formar ilhas bidimensionais de Cu sobre a liga, levando a regiões de “capping layer” tipo Cu/c(2x2)Cu₃Pd/Cu(100). O processo de crescimento é complicado e muito dependente da cobertura. Para maiores quantidades de Pd evaporado na superfície outras estruturas podem se formar, como por exemplo, a coexistência de domínios .

No caso de Pd sobre Cu(110), estudos de STM [14,15] e cálculos *ab-initio* [14], mostraram que a formação de liga no estágio inicial ocorre como cadeias lineares e ordenadas de PdCu orientadas na direção (1 $\bar{1}$ 0). Com o aumento da cobertura, ilhas ordenadas da liga PdCu formam-se como uma estrutura (2x1)PdCu.

O esperado para Pd sobre Cu(111) seria uma liga ordenada c(2x2). No entanto, isto não ocorre, sendo estudado pela primeira vez por *A. Bach Aaen et al.* [16] em um largo intervalo de temperatura do substrato (-80 a 300 °C) e diferentes coberturas.

Usando uma taxa de evaporação 0.002 ML/s *A. Bach Aaen* e colaboradores obtiveram alguns resultados interessantes para diferentes condições de crescimento:

- 1- a temperatura ambiente e no regime de muito baixa cobertura, Pd substitui Cu formando liga na superfície, no entanto sem uma estrutura ordenada.
- 2- durante o crescimento, Pd pode nuclear na superfície formando grandes terraços. Foram observados terraços monoatômicos de Pd de até 1000Å. Pd pode ainda crescer como ilhas sobre estes terraços, caracterizando um modo misto de crescimento (SK) (figura 4.2.a [17] e figura 4.2.b [16])
- 3- a baixas temperaturas, Pd cresce com estruturas dendríticas e fractais. (figura 4.2.c [16])
- 4- no processo de aquecimento até 110°C os autores não observaram nenhum ordenamento, apenas uma suavização da superfície. A 250 °C, foi induzido um processo de reestruturação. Após este aquecimento, o sinal de AES do Pd medido à temperatura ambiente decresceu em torno de 10%, indicando formação de liga.

5- Em coberturas que variaram de 0.04 – 0.50 ML, com tratamentos térmicos acima de 250°C, os resultados de STM não mostram estruturas ordenadas. Particularmente para 0.33 ML, seria esperado uma superestrutura do tipo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, no entanto isto não ocorreu.

Apesar do grande detalhamento deste trabalho, algumas questões não puderam ser respondidas por STM. Por exemplo, havia indicações claras sobre a presença de Pd na segunda camada, mas a quantificação necessitava de confirmação. Além disso muito pouco se sabia sobre o processo de difusão: Até que camada o Pd difunde? Houve ou não formação de liga ordenada nas camadas inferiores? Pd tem alguma tendência de formação de “cluster” na liga?

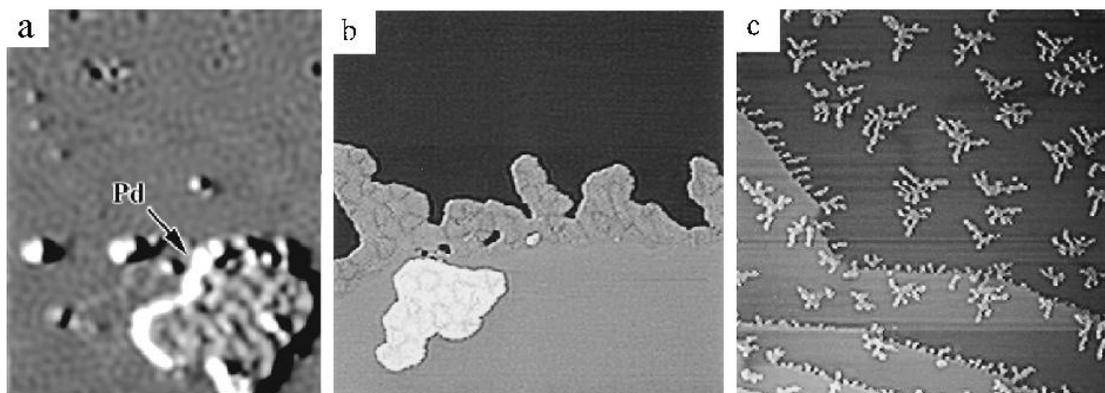


Figura 4.2- Imagens STM para Pd crescido sobre Cu(111) (a) Temperatura ambiente (355 x 410 Å) (a partir da ref. [17]); (b) Temperatura ambiente (500 x 500 Å) (a partir da ref. [16]); (c) -80 °C (3500 x 3500 Å) (a partir da ref.[16])

4.2.2 Crescimento de Pd sobre Cu(111): Resultados para XPS, LEED e RHEED

Nossos estudos no sistema Pd sobre Cu(111) começaram em meados de 1998, portanto, antes da publicação destes trabalhos [16]. Até então existia apenas um artigo de 1979 em LEED qualitativo [18]. Não se sabia nada sobre a estrutura do filme de superfície, formação ou não de liga, processos de difusão, tipo de crescimento, etc; apenas alguns trabalhos teóricos discutiam o processo de difusão em ligas de volume com baixa concentração de Pd [19,20]. Estes resultados teóricos não tinham confirmação experimental,

Ligas de Superfície: Pd sobre Cu(111) e Cu sobre Pd(111)

bem como poderiam não descrever a situação de ligas de superfície formadas a partir do processo de crescimento de filmes ultra-finos por evaporação com subsequente tratamento térmico.

Os primeiros resultados obtidos por nós foram no final de 1998 com a evaporação de Pd sobre Cu(111) no regime de sub-camada, usando as facilidades experimentais do GFS-Unicamp instalados no LNLS, já descritas no capítulo 3.

Em uma série de evaporações (variaram de 0.2 ML à 2 ML) com o substrato de Cu(111) à temperatura ambiente os padrões LEED foram sempre p(1x1) ligeiramente difusos, quando comparados aos padrões LEED p(1x1) obtidos da superfície de Cu(111) limpo. Particularmente para este caso, várias dificuldades experimentais impossibilitaram uma calibração da quantidade evaporada usando métodos como: balança a quartzo, razão XPS ou ainda oscilação RHEED. A quantidade de material evaporado na superfície foi estimada em termos de algumas hipóteses e um modelo simples. Baseado no fato de que a energia de ligação entre Pd-Cu é maior do que a de Cu-Cu e Pd-Pd, supomos que no limite de cobertura de sub-camada, Pd sobre Cu(111) cresceu como ilhas bidimensionais ou camada sobre camada. Esta hipótese é reforçada pelo padrão LEED, que não apresentou superestruturas ou padrões Moirè, que indicariam um crescimento tipo ilhas 3D. Com a hipótese de crescimento camada sobre camada, a espessuras dos filmes foram calculadas em termos das áreas dos picos XPS para Pd 3d e Cu 3p, em termos da aproximação [21]:

$$\frac{I_{Pd}}{I_{Cu}} = \frac{I_{Pd}^{\infty} [1 - \exp(-d/\lambda_{Pd})]}{I_{Cu}^0 \exp(-d/\lambda_{Cu})} \quad [4.1]$$

onde I_{Pd}/I_{Cu} é a razão entre as áreas sobre os picos de XPS para Pd 3d e Cu 3p; I_{Pd}^{∞} é a intensidade para um cobertura de Pd tal que o sinal de Cu não possa mais ser observado; I_{Cu}^0 é a intensidade de Cu 3p para a superfície limpa (cobertura igual a zero); $\lambda_{Cu(Pd)}$ é o livre caminho médio em Angstroms calculado para Cu 3p e Pd 3d em termos da energia cinética dos elétrons (equação 2.11); e d representa o caminho (em Angstroms) percorrido pelos elétrons dentro do filme de Pd (sem espalhamento).

Até então, não era possível dizer com os nossos resultados se o filme crescia ou não no modo camada sobre camada (FV) ou misto (SK); nem tampouco, se ocorria ou não a formação de liga PdCu no estágio inicial de evaporação e à temperatura ambiente. Posteriormente, alguns resultados da literatura (aqui já citados) *A. Bach Aaen et al.* [16] e *T.Suzuki et al.* [17], ambos usando STM, apontam para o crescimento misto (VW). Por outro lado, a existência ou não de formação de liga no estágio inicial de evaporação à temperatura ambiente eram divergentes entre *Y. Hasegawa et al.* [22] e *A. Bach Aaen et al.* [16].

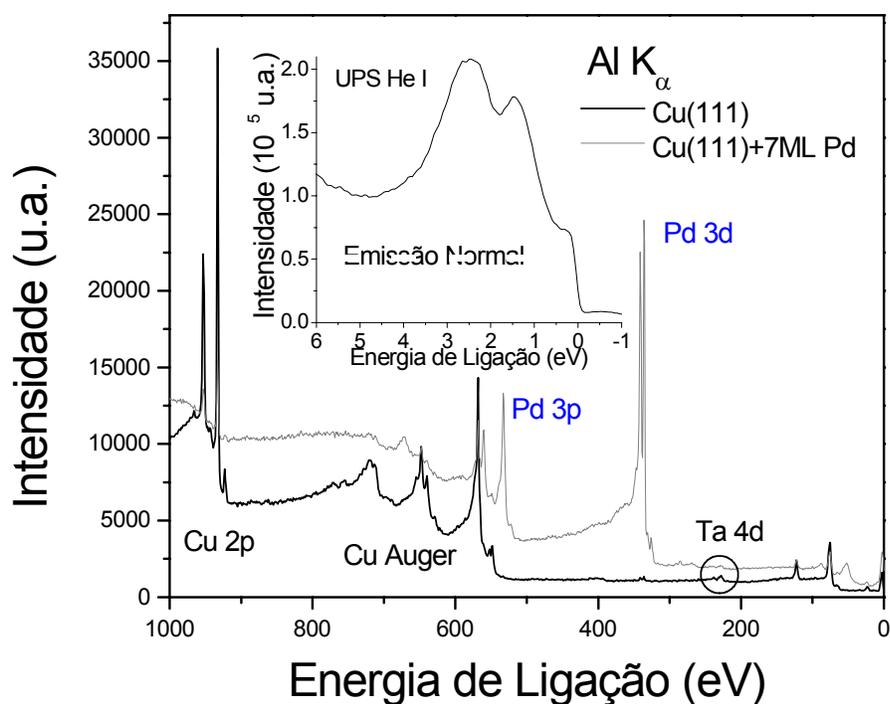


Figura 4.3 – XPS para Cu(111) limpo (preto) e aproximadamente 7 ML de Pd evaporado sobre Cu(111) à temperatura ambiente (cinza). O sinal de Ta é proveniente dos “clips” que suportam o cristal no porta amostras. Em detalhe UPS do filme usando He I, com emissão normal à superfície.

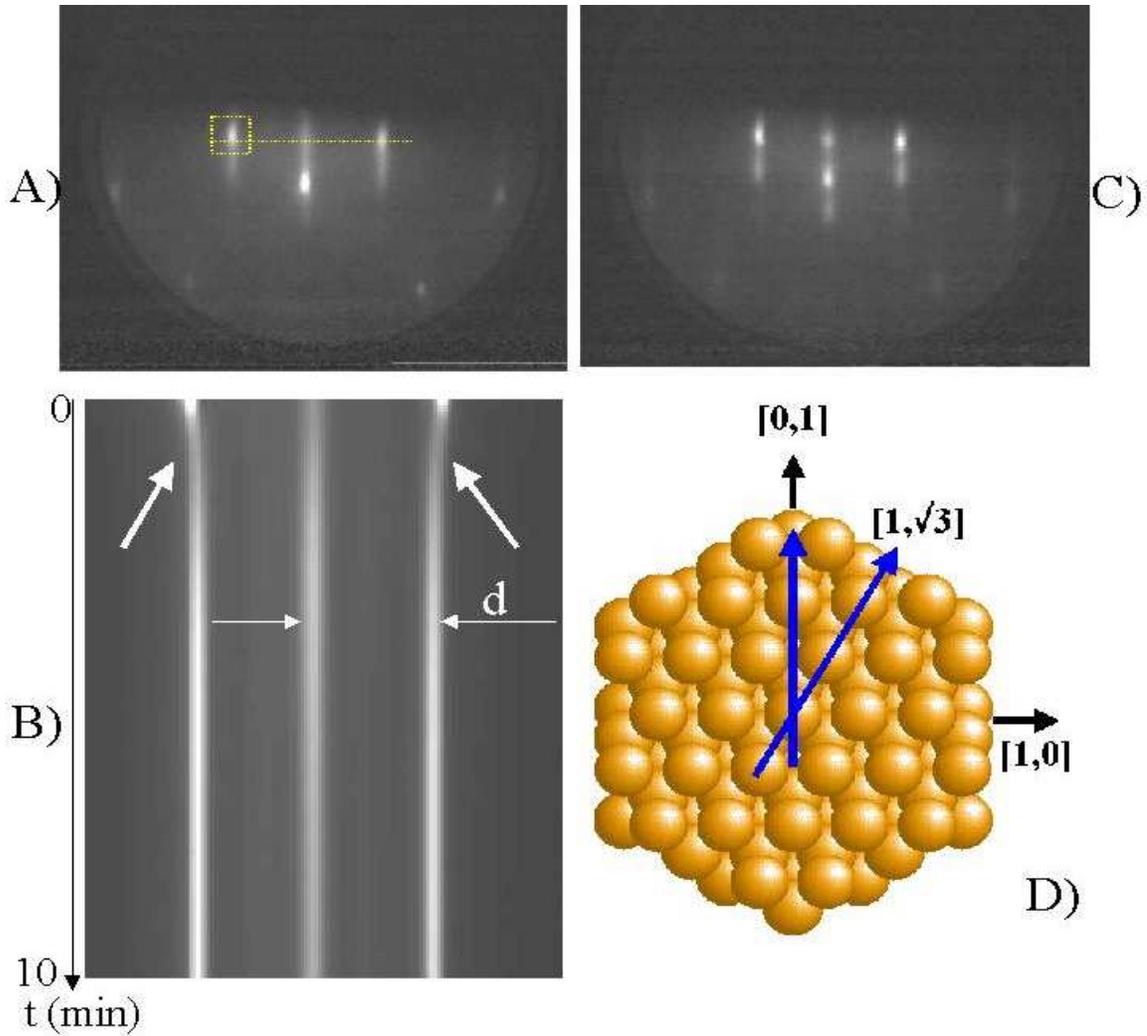


Figura 4.4 – Padrões RHEED com feixe de elétrons de 11 kV e incidência rasante a superfície (111) segundo uma direção equivalente à nominal $[0,1]$. A) corresponde a Cu(111) limpo; C) RHEED após 10 min de evaporação de Pd; B) “profile” em função do tempo (vide texto); D) Representação da superfície do cristal .

Repetimos os experimentos de crescimento de Pd sobre Cu(111) à temperatura ambiente usando as facilidades do Laboratório de Física de Superfícies e Interações Hiperfínas do Departamento de Física da UFMG. Usando experimentos RHEED, foi possível monitorar dinamicamente o crescimento do filme, bem como caracterizar totalmente “*in-situ*” o filme por LEED, XPS e UPS. A figura 4.3, apresenta os espectros de XPS, usando $Al K_{\alpha}$ como fonte excitadora, para a superfície de Cu(111) limpa e aproximadamente 7 ML de Pd evaporado sobre a mesma. Em detalhe, aparece o espectro

UPS do filme (característico de Pd(111)), obtido com radiação UV proveniente de uma lâmpada de He (He I).

Os padrões RHEED apresentados na figura 4.4 foram obtidos usando elétrons de 11 KeV, com feixe rasante à superfície (111) em uma direção equivalente à denominada [0,1] da figura 4.4.D.

Nas figura 4.4.A e 4.4.C mostramos os padrões RHEED respectivamente para as superfícies de Cu(111) limpa e após 10 min de evaporação de Pd. A figura 4.3.B constitui-se em um “perfil” das intensidades do padrão RHEED, coletada na seção reta definida pela linha amarela da figura 4.4.A e de forma contínua¹ como uma função do tempo de evaporação. Como a distância d definida na figura é proporcional a $1/a_{\parallel}$, onde a_{\parallel} é o parâmetro de rede paralelo à superfície, foi possível monitorar dinamicamente a variação do parâmetro de rede como função da cobertura.

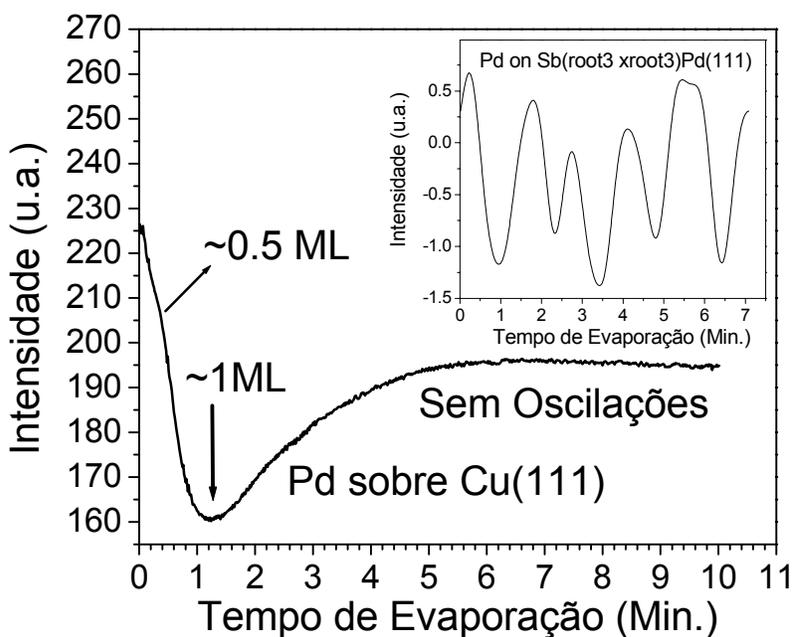


Figura 4.5- Intensidade RHEED como função do tempo de evaporação de Pd em Cu(111). Em detalhe, oscilações RHEED utilizadas para calibrar a taxa de evaporação (discutido no capítulo 5).

¹ A intensidade era integrada durante 1/3 de segundo e gravada.

A figura 4.5 mostra a intensidade RHEED integrada na área definida pelo quadrado na figura 4.4.A, como função do tempo de cobertura. Pela análise da curva de intensidade pode-se avaliar qual o modo de crescimento. Não foi possível verificar durante todo o tempo de evaporação, oscilação na intensidade RHEED. Esta é uma forte indicação de que o filme não cresceu no modo (FV) ou camada sobre camada. Este resultado corrobora aqueles apresentados nos trabalhos anteriores de STM [16,17]. Como não houve oscilação durante todo o crescimento, não foi possível calibrar diretamente a taxa de evaporação. Isto foi feito através de uma segunda experiência, usando um sistema onde o crescimento é camada sobre camada. A taxa de evaporação encontrada foi de aproximadamente 0.7 ± 0.05 ML/min (as oscilações RHEED como função da cobertura para o sistema Pd sobre Pd(111) + $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sb$ está inserido na Figura 4.5 e será discutido no próximo capítulo).

Nota-se claramente na figura 4.5, um ombro em torno de 0.6 min correspondendo à cobertura de aproximadamente 0.5 ML e um mínimo em 1.3 min, correspondendo à cobertura de aproximadamente 1 ML. Após esta cobertura, o sinal aumenta de intensidade tornando-se constante a partir de $\sim 4 - 5$ ML. Com base nestes resultados podemos supor que após 0.5 ML, a superfície ficou em geral mais rugosa, indicada pelo ombro da figura 4.5. Quando completou-se 1 ML a superfície é o menos rugosa possível, apresentando grandes terraços monoatômicos (Este resultado novamente colabora com aqueles encontrados por STM). Até este limite a superfície está crescendo com nucleação de ilhas bidimensionais que aumentam de tamanho como uma função direta da cobertura. Este resultado ainda é apoiado pelo padrão RHEED, que tem os feixes principais alongados (forte indicativo do crescimento em grandes ilhas bidimensionais). Após este estágio, o crescimento não é mais camada sobre camada podendo ser classificado misto ou (SK).

Na figura 4.6 analisamos de forma dinâmica o parâmetro de rede paralelo a superfície como função do tempo, obtido a partir da distância d indicada na figura 4.4.B . Para a superfície limpa, podemos escrever que $a_{\parallel}^{Cu(111)} \propto \frac{1}{d}$. Existe uma variação linear de d como função da cobertura até 1 ML , depois, este valor fica constante. Através de uma álgebra simples podemos estabelecer que a_{\parallel} expandiu linearmente até $+8 \pm 1\%$ em relação ao valor inicial. Quando comparamos com os valores de volume, a diferença entre o

parâmetro de rede do Paládio para o do Cobre é de + 7.6%. No caso das ligas de volume de PdCu é conhecido que o parâmetro de rede varia linearmente como função da concentração da liga, ou seja, segue a Lei de Vegard [9].

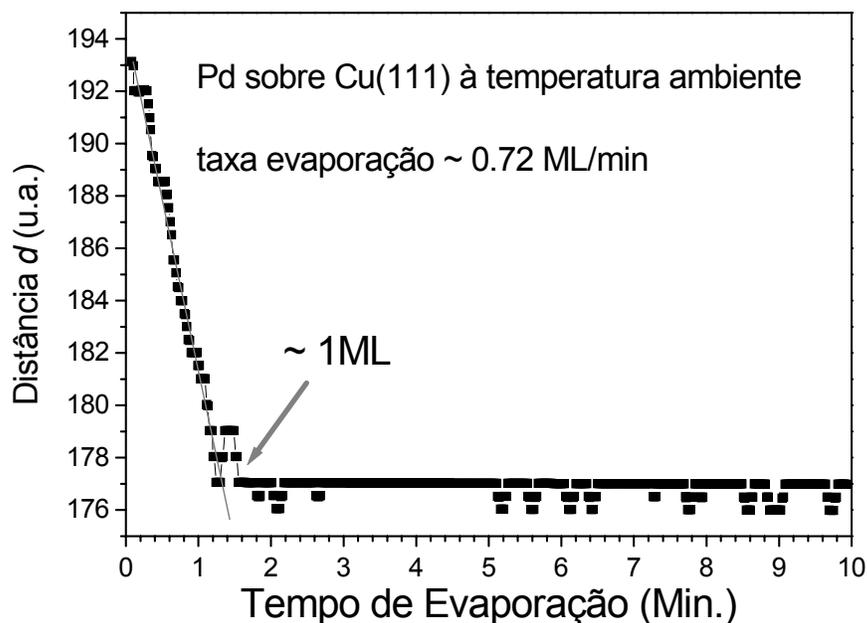


Figura 4.6- Variação da distância d (inversamente proporcional à $a_{||}$) como função da cobertura.

No caso tratado aqui, até a cobertura de 1 ML, devemos considerar 3 hipóteses:

- 1- O Pd cresceu como ilhas 3D com uma variação linear do parâmetro de rede em função do número de camadas da ilha. Esta hipótese pode ser descartada, em termos do modo de crescimento estabelecido aqui por RHEED, e por outros trabalhos de STM.
- 2- O Pd forma liga com Cu, substituindo Cu da primeira camada. Neste caso teríamos uma Lei de Vegard em liga bidimensional. Este resultado é corroborado pelos resultados de STM [16] no estágio preliminar de cobertura. Contudo, não existe nenhuma evidência de que a formação de liga ocorre para cobertura próximo de 1 ML.
- 3- Uma terceira hipótese seria de que o RHEED está medindo duas componentes :
 - 1- o parâmetro médio de rede para terraços monoatômicos de Pd e 2 - primeira

camada de Cu(111). Para baixas coberturas de Pd, o raio médio das ilhas é pequeno de forma que temos basicamente a componente 2; quando a cobertura tende a 1 ML o parâmetro de rede tende apenas para a componente 1. Para coberturas maiores que 1 ML, não temos mais sensibilidade ao substrato, de forma que medimos apenas a distância entre Pd-Pd.

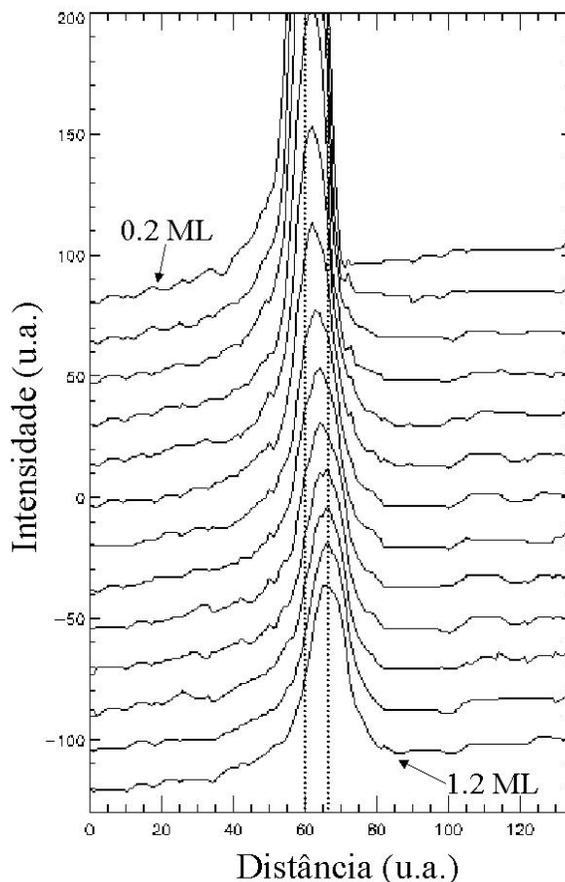


Figura 4.7- Forma de linha RHEED digitalizada a partir da figura 4.3.B como função da cobertura de Pd.

Esta última hipótese, parece bastante razoável, no entanto quando analisamos a forma de linha do RHEED, não é evidente a existência de duas componentes, como pode ser visto na figura 4.7. No atual estágio, não foi possível realmente distinguir qual situação ocorreu. Com base no trabalho de STM por *A. Bach Aaen et al.* [16] e nos resultados aqui apresentados, podemos apontar para um crescimento misto onde no estágio inicial de

crescimento existe a incorporação de cobre à primeira camada com formação de liga substitucional aleatória. Para coberturas maiores, um processo mais complicado está ocorrendo: ilhas bidimensionais de Pd, liga PdCu, “capping layer” de Cu, etc. Um possível experimento para verificar a formação de liga é a análise das curvas IxV para LEED em diferentes estágios da mesma (supondo que não ocorra grande difusão de material durante o experimento).

Para o estágio de cobertura maior que 1 ML tem-se um parâmetro de rede paralelo à superfície equivalente ao de Pd (não necessariamente o do volume). De uma forma mais simples, existe um desacoplamento bastante rápido entre o parâmetro de rede do substrato para o de Pd (apenas 1 ML de cobertura). O fato do crescimento não ser camada sobre camada a partir deste ponto pode ser analisado em termos da observação do crescimento de Pd sobre Pd(111) à temperatura ambiente. Supondo que a energia livre de superfície de Pd(111) não seja muito diferente daquela de 1 ML de Pd sobre Cu(111), é razoável esperar o mesmo tipo de crescimento para as duas superfícies. Dados de STM da literatura [23] bem como nossas experiências RHEED [24] mostraram que Pd também não cresce camada sobre camada em Pd(111).

4.2.3 1 ML de Pd sobre Cu(111) após tratamento térmico

Os filmes crescidos à temperatura ambiente mostraram padrões LEED p(1x1) difuso. Após um tratamento térmico a temperaturas que variaram inicialmente entre aproximadamente 300⁰C e 500⁰C, o padrão LEED continuava sendo o p(1x1), com apenas um pequeno aumento no espalhamento difuso comparado ao Cu(111) limpo. Isto ocorreu para todas as coberturas de Pd. Os resultados de STM apresentados na literatura, mostraram a formação de liga substitucional aleatória na primeira monocamada, mas não quantificaram a concentração de material camada por camada, nem tampouco determinaram parâmetros estruturais como as distâncias interplanares.

Concentramos nossos estudos na determinação estrutural de superfície para um filme de Pd com aproximadamente 1 ML crescido sobre Cu(111) à temperatura ambiente com subsequente tratamento térmico a aproximadamente 300⁰C por 1 minuto. A figura 4.8 mostra o padrão LEED para Cu(111) limpo e após a preparação do filme. Não é possível

Ligas de Superfície: Pd sobre Cu(111) e Cu sobre Pd(111)

notar nenhuma superestrutura no padrão LEED, bem como o XPS não apresentou nenhum tipo de contaminante como C, N, O ou outros metais que não Pd e Cu.

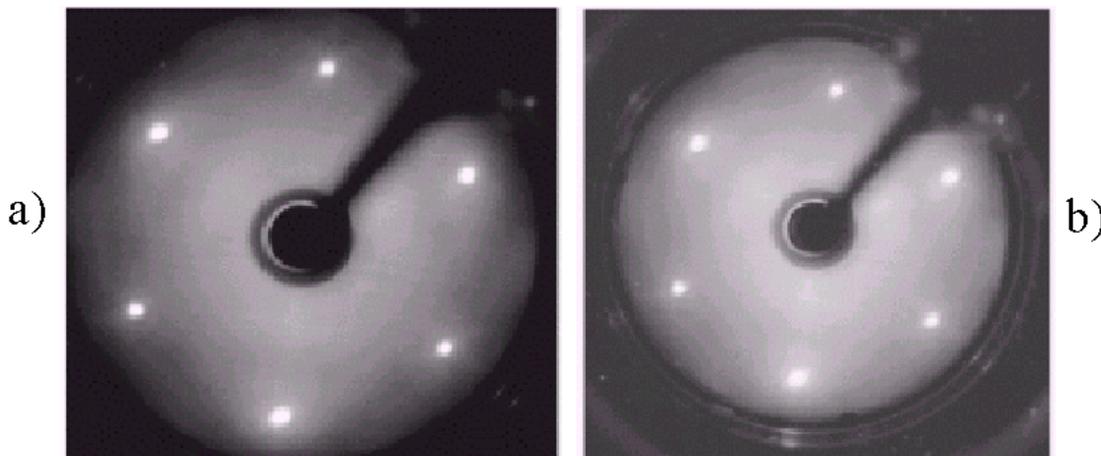


Figura 4.8 - Padrões LEED à temperatura ambiente com incidência normal do feixe de elétrons primários de 90 eV de energia. (a) Cu (111) limpo e (b) aproximadamente 1 ML de Pd sobre Cu(111) após aquecimento da amostra a aproximadamente 300⁰C por 1 min.

Para a determinação estrutural desta superfície usamos difração de fotoelétrons. A metodologia experimental e procedimentos para simulação teórica utilizados são aqueles apresentados na seção 4 do capítulo 3.

Com base no padrão LEED, foi possível verificar que não existia liga ordenada ou superestrutura. Os modelos compatíveis com a simetria p(1x1) mostrada pelo LEED seriam:

- 1- uma monocamada de Pd crescida epitaxialmente sobre a superfície, daqui por diante denominada Pd/Cu(111);
- 2- 1 ML de Pd difundido na segunda camada com 1 ML de Cu na superfície (“capping layer”) formando uma estrutura tipo “sandwich” denominada Cu/Pd/Cu(111);
- 3- Pd difundido nas primeiras camadas atômicas, substituindo Cu de forma aleatória, formando assim uma liga substitucional aleatória.

4.2.4 Tratamento teórico para difração de fotoelétrons em ligas aleatórias

Os três modelos são completamente compatíveis com o padrão LEED. Particularmente no caso de liga substitucional aleatória, o efeito esperado no padrão LEED é apenas o aumento do espalhamento difuso (fundo), devido a interferência destrutiva pela não periodicidade química na rede de difração formada pelos átomos.

O tratamento teórico feito para difração de fotoelétrons no código MSCD está baseado em um cluster de átomos. Para sistemas com periodicidade química (composto), ou ainda camadas epitaxiais e modelos tipo “sandwich” o tratamento teórico é o convencional, gerando-se o “cluster” a partir de uma célula unitária.

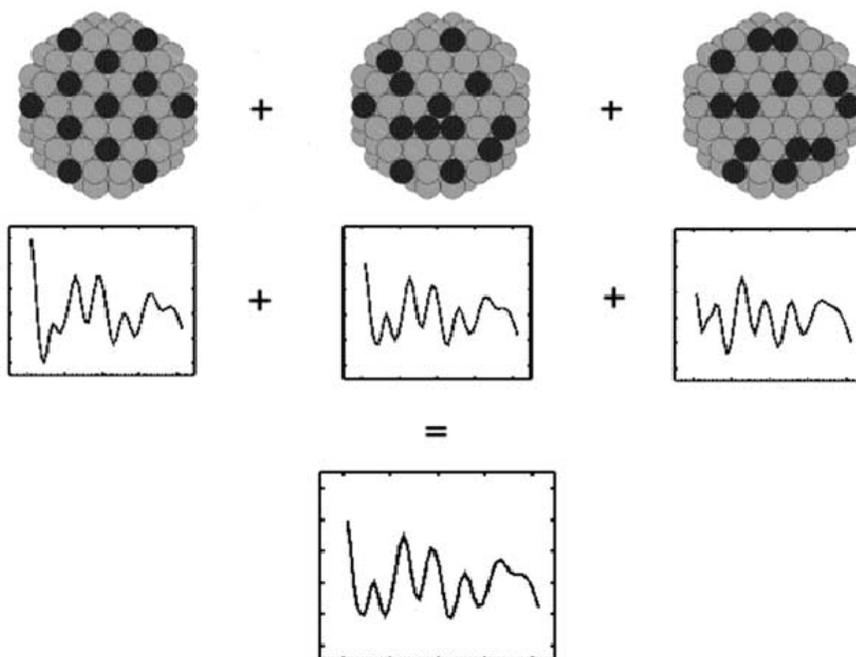


Figura 4.9- Figura esquemática para o método AOC (Figura da ref.[25])

No caso particular de ligas substitucionais aleatórias, existe uma dificuldade inerente em tratar teoricamente o problema por métodos convencionais de super-redes, onde não existe uma base periódica. O problema pode ser contornado quando se considera uma base formada por todo o “cluster” de átomos, onde cada posição da rede é ocupada de forma

Ligas de Superfície: Pd sobre Cu(111) e Cu sobre Pd(111)

aleatória do ponto de vista químico. Com esta filosofia de “cluster” o código MSCD foi modificado através de um gerador de números aleatórios. Dada uma determinada concentração para uma camada atômica, sorteia-se a identidade química dos átomos nas diferentes posições da rede. Contudo, nada garante que a configuração sorteada seja a real. Uma forma de se tratar o problema está em gerar um conjunto estatisticamente razoável de configurações diferentes, calculando para cada uma destas configurações o padrão de difração e por fim tomar a média apropriada (AOC- Average Over Configurations)[25,26] (figura 4.9). A intensidade final para as curvas de PED para átomos emissores do tipo A na liga aleatória $A_xB_{(1-x)}$ pode ser escrita como:

$$I_A(\theta, \phi, K; x) = \frac{\sum_{j=1}^N I_A^j(\theta, \phi, K; x)}{N} \quad [4.2]$$

onde $I_A^j(\theta, \phi, K; x)$ é a intensidade para o pico de fotoemissão resolvido energética e angularmente para uma configuração j com concentração x de átomos do tipo A.

Este processo é no entanto computacionalmente muito demorado. Uma aproximação mais rápida pode ser a ATA (Average t-Matrix Approximation), que já havia sido utilizada com sucesso para o tratamento de estrutura eletrônica [27] e em LEED de ligas aleatórias [28]. Como as propriedades de espalhamento de cada átomo no “cluster” é descrita em termos de uma matriz t de espalhamento, a propriedade de espalhamento da liga pode ser descrita por uma matriz de espalhamento ponderada pela concentração de cada tipo de átomo da liga. Em uma liga binária composta por átomos do tipo A e B podemos escrever camada por camada a matriz de espalhamento da liga como:

$$t_{ATA}^j = x_j t_A + (1 - x_j) t_B \quad [4.3]$$

onde x_j é a concentração de átomos do tipo A na camada j ($j=1$ indica a primeira camada ou superfície) e $t_{A(B)}$ é a matriz convencional de espalhamento para átomos do tipo A(B) obtida em um formalismo de espalhamento múltiplo (teoria dinâmica da difração). Em

termos das diferenças de fases atômicas, $\delta_l(A)$, calculados para um elétron com momento angular l , t_A é escrita como:

$$t_A = ie^{i\delta_l(A)} \sin(\delta_l(A)) \quad [4.4]$$

com um resultado análogo para t_B .

Ambos os métodos foram testados com teoria versus teoria e teoria versus experimento [25] e são semelhantes. Na figura 4.10, apresentamos uma comparação entre os dois métodos (ATA e AOC) com dados experimentais para uma curva azimutal de PED, considerando a fotoemissão de Pd 3d para o ângulo polar $\theta=55^\circ$ (com respeito à normal à superfície) e energia cinética dos elétrons igual a 465 eV ($h\nu=800$ eV). Neste caso em particular, o filme crescido foi de aproximadamente 0.27 ML com subsequente aquecimento a 400°C por 1 minuto. Os modelos teóricos que melhor ajustaram os dados, assumem uma concentração de 10% de Pd nas duas primeiras camadas de átomos. Apesar dos dois métodos apresentarem fator de qualidade R_a muito parecidos, ATA é computacionalmente muito mais rápido. Usando AOC necessitamos de 50 configurações diferentes para garantir uma boa estatística. Como os “clusters” tinham o mesmo número de átomos, e foram calculados com as mesmas aproximações, ATA foi 50 vezes mais rápido que o método AOC². Tendo em vista esta performance, todos os resultados aqui calculados para ligas binárias aleatórias estarão usando a aproximação ATA.

² Para um cluster de aproximadamente 150 átomos, permitindo até 8 espalhamentos múltiplos e 4ª ordem na aproximação Rehr-Alber, o modelo ATA levou aproximadamente 5 minutos para realizar o cálculo da figura 10 em um Athon 800 Mhz. Nas mesmas condições o modelo AOC levou aproximadamente 4 horas.

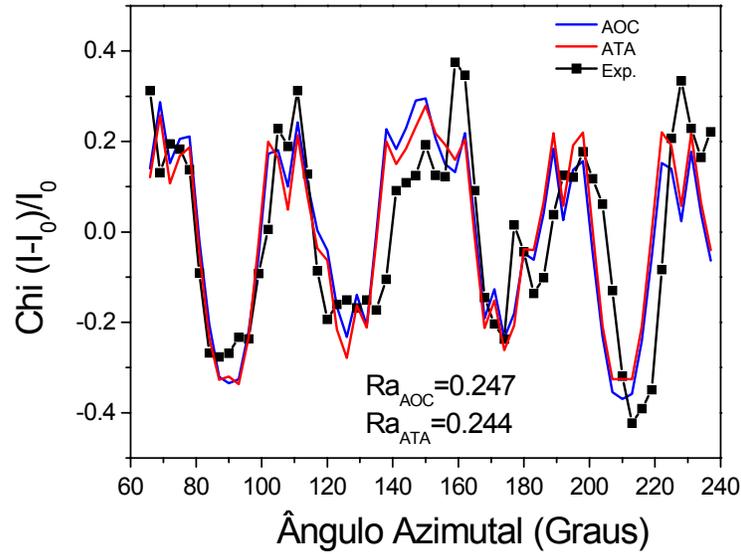


Figura 4.10- Comparação entre dados experimentais (pontos) e os modelos AOC- média sobre 50 configurações (azul) e ATA (vermelho) (vide texto para detalhes)

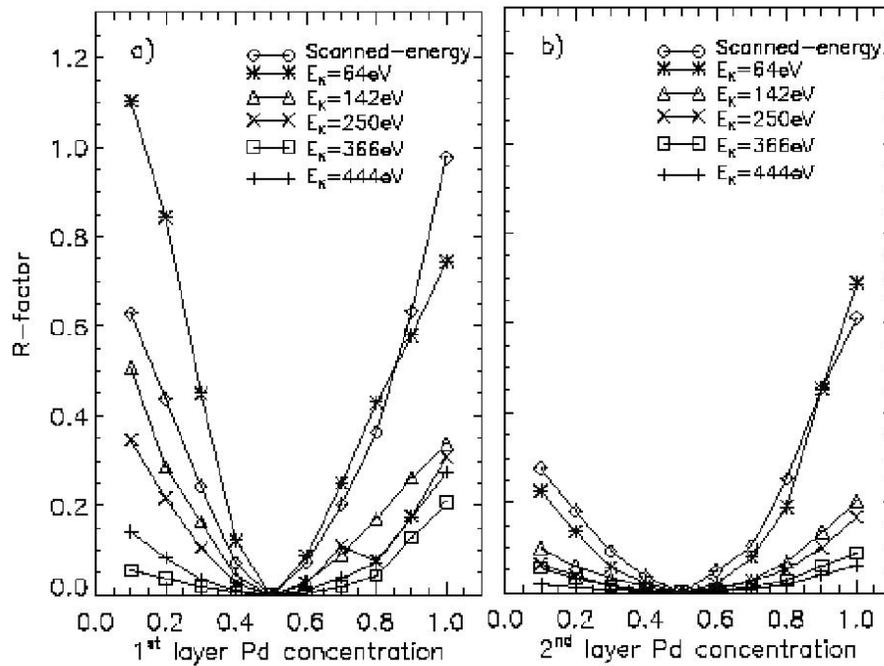


Figura 4.11 – Sensibilidade de PED na determinação da concentração de Pd em uma liga de superfícies de PdCu, como função da energia dos fótons (vide texto) (Figura da ref.[25])

Apesar dos dois métodos (ATA e AOC) serem aptos para modelar ligas aleatórias de superfície, resta saber qual a sensibilidade da técnica de difração de fotoelétrons, na determinação da concentração dos elementos da liga. Para se mapear as concentrações dos diferentes tipos de átomos presentes na liga, é necessário medir fotoelétrons com energia tal que haja razoável diferença entre os fatores de espalhamento atômico; ou ainda no limite de espalhamento múltiplo, que ocorre para baixa energia cinética dos elétrons. No caso específico das ligas PdCu sobre Cu(111), foi feito um estudo [25] onde mostrou-se a sensibilidade de PED à concentração de Pd na liga em termos da energia cinética dos fotoelétrons provenientes do Pd 3d. Os dados foram gerados, usando o modelo ATA, para uma liga substitucional aleatória de PdCu com concentração de 50% de Pd na primeira e segunda camadas. Foram usados 4 ângulos polares diferentes ($\theta=5^\circ, 30^\circ, 55^\circ$ e 80°) em dois modos de “medida”: varredura em energia cinética ($\Delta E_K=95-750$ eV) fixando o ângulo azimutal em $\phi=0^\circ$; e varredura angular ($\phi=0^\circ$ a 120°) para $E_K=64, 142, 250, 366$ e 444 eV. Cada um dos “dados-teóricos” gerados foram comparados com diferentes modelos contemplando concentrações diferentes de Pd na primeira e segunda camadas, sendo esperado um mínimo em torno de 50% em ambas as camadas (figura 4.11.a e 4.11.b). Para energias cinéticas menores a variação do fator R_a em torno do mínimo é maior, indicando uma maior sensibilidade à concentração. Durante os experimentos existiu um compromisso entre a escolha da energia e ou fluxo de fótons na linha SGM, de tal forma que, os melhores valores para energia de fótons (em torno de 550 eV) tinham dez vezes menos fótons do que o fluxo máximo (em torno de 700 eV).

4.2.5 Determinação estrutural de 1 ML de Pd sobre Cu(111) aquecido à 300 °C.

Para determinarmos qual das três possibilidades discutidas na seção 4.2.3 descrevia o sistema Pd sobre Cu(111) (figura 4.8), medimos um conjunto de dados de PED usando o Pd 3d como emissor. A energia dos fótons escolhida ³ foi de 700 eV produzindo fotoelétrons com 365 eV. Na figura 4.12.d são mostrados os dados experimentais de PED como uma projeção planar (polar nas variáveis θ e ϕ) das intensidades XPS do Pd 3d onde $x=\theta\cos(\phi)$,

Ligas de Superfície: Pd sobre Cu(111) e Cu sobre Pd(111)

$y=\theta\sin(\phi)$ e $z=\chi(K,\theta,\phi)$ que foi convertido em uma escala de cinzas. Infelizmente o conjunto de dados correspondendo a $\theta=50^\circ$ não pode ser medido⁴, a intensidade que aparece na figura nesta região é apenas um artefato de “smoothing” produzido pelo nosso programa que gera a imagem. Na figura 4.12.a e 4.12.b apresentamos a simulação para o modelo de epitaxia, Pd/Cu(111), e de “sandwich”, Cu/Pd/Cu(111), respectivamente. O primeiro caso é visivelmente incompatível com os dados experimentais, sendo que o fator de qualidade $R_a=1.01$ também demonstra isto. Já o segundo modelo é um pouco melhor, apresentando fator de qualidade $R_a=0.53$. Neste segundo caso as estruturas principais para $\theta=35^\circ$ estão presentes tanto na simulação quanto nos dados experimentais. Estes correspondem a espalhamentos frontais dos elétrons emitidos por Pd na segunda camada pelos seus três primeiros vizinhos de Cu na primeira camada. Contudo, estruturas secundárias em $\theta=20^\circ$ e $\theta=40^\circ$ do padrão experimental não têm correspondente neste modelo. Outros modelos como Cu/Pd/Pd/Cu(111) foram testados, sem produzir um bom resultado. Pelo modelo de “sandwich”, foi possível concluir que Pd difundiu pelo menos para a segunda camada.

A outra possibilidade, seria o modelo de liga substitucional aleatória. Usando o método com a aproximação ATA fizemos a procura pelo melhor modelo em duas etapas: primeiro fixando as distâncias interatômicas para serem iguais às do volume de Cu(111) e então procurando pela concentração ideal de Pd na primeira e na segunda camada com um modelo do tipo: $Pd_xCu_{(1-x)}/Pd_yCu_{(1-y)}/Cu(111)$, que passaremos a chamar de Modelo 1 $(PdCu)_{ATA}$. Os valores de x e y que produziram a melhor simulação foram $x=0.2$ e $y=0.7$ ou seja : uma liga com 20% de Pd na primeira camada e 70% de Pd na segunda camada.

Após a procura pela concentração, minimizou-se o fator de qualidade R_a deixando relaxar a estrutura em termo dos parâmetros não estruturais e estruturais. O melhor valor para o fator de qualidade ficou em $R_a=0.23$, muito melhor que nos outros casos. Contudo, ainda assim as estruturas para $\theta=20^\circ$ e $\theta=40^\circ$ não foram bem descritas.

³ Quando este experimento foi realizado no LNLS, 700 eV era a energia onde tínhamos o maior fluxo de fótons permitindo executar um conjunto de medidas em um tempo aproximado de 10 horas.

⁴ Término do tempo de feixe naquele dia

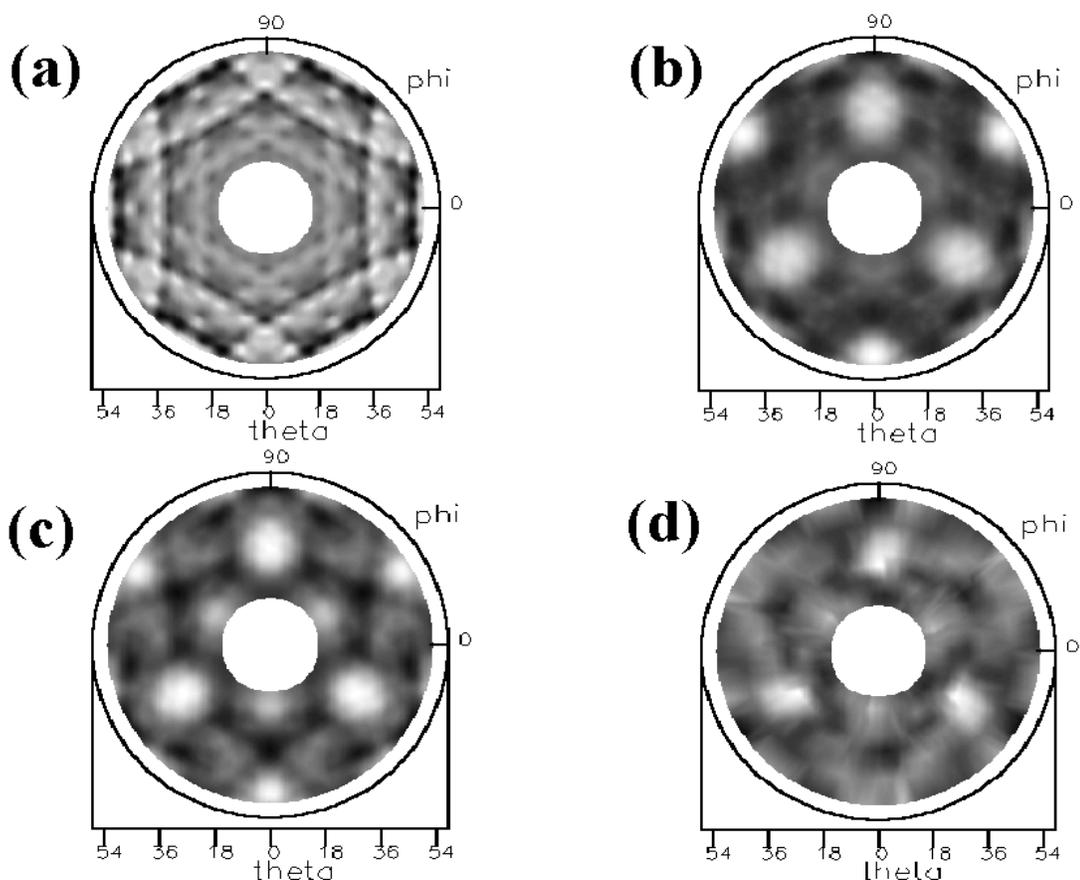


Figura 4.12 - Padrões teóricos e experimental da difração de fotoelétrons provenientes do Pd 3d, no intervalo polar de $15^{\circ} \leq \theta \leq 55^{\circ}$. A energia dos fotoelétrons foi de 365 eV ($h\nu=700$ eV). (a) representa a simulação para Pd/Cu(111); (b) a simulação do modelo “sandwich” (Cu/Pd/Cu(111)); (c) a simulação do modelo de liga substitucional aleatória envolvendo as três primeiras camadas; e (d) os dados experimentais. Os valores para o fator R_a das simulações foram 1.01; 0.53; e 0.16 respectivamente para (a), (b) e (c).

Uma análise mais cuidadosa da estrutura de empacotamento fcc (nosso caso) revela que a presença de um emissor na terceira camada produz através de espalhamento frontal estruturas intensas em $\theta=20^{\circ}$. Propomos portanto outra versão do modelo de liga aleatória contemplando Pd difundido também na terceira camada: $\text{Pd}_x\text{Cu}_{(1-x)}/\text{Pd}_y\text{Cu}_{(1-y)}/\text{Pd}_z\text{Cu}_{(1-z)}/\text{Cu}(111)$. Nesta situação encontrou-se o melhor ajuste para $x=0.2$, $y=0.7$, e $z=0.2$; ou seja, uma liga com 20%:70%:20% de Pd respectivamente na primeira, segunda e terceira

Ligas de Superfície: Pd sobre Cu(111) e Cu sobre Pd(111)

camadas (Modelo 2 (PdCu)_{ATA}). Não foi possível afirmar sobre a difusão de Pd até a quarta camada do material. Este último modelo foi o que melhor simulou os resultados experimentais podendo ser verificado pela comparação visual entre os dados da figura 4.12.d e a simulação da figura 4.12.c; e através do valor do fator $R_a=0.16$.

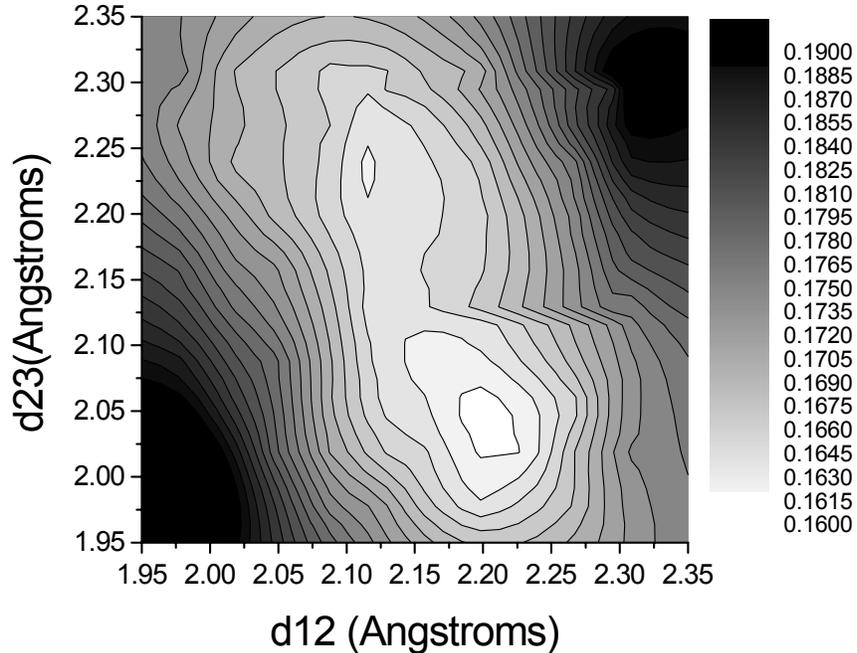


Figura 4.13 - Mapa de R_a como função da primeira distância interplanar (d_{12}) e segunda distância interplanar (d_{23}), usando o modelo 2 de liga aleatória.

Tendo determinado a concentração neste modelo, procuramos otimizar os parâmetros estruturais e não estruturais. Nos modelos 1 e 2, encontramos basicamente os mesmos parâmetros estruturais e não estruturais que estão resumidos na tabela 1. A distância entre átomos em uma camada (parâmetro de rede paralelo a superfície $a_{||}$) foi idêntica ao do Cu no volume (2.56 Å). Apesar do filme mostrar uma variação no parâmetro de rede à temperatura ambiente, após o aquecimento e formação de liga, é esperado que não haja grande relaxação nas distâncias entre átomos no plano paralelo à superfície, devido a grande estabilidade no empacotamento fcc destes metais para a direção (111). Já para as distâncias interplanares foi observado relaxação. Na figura 4.13 é mostrado um mapa do fator R_a para

o modelo 2 em termos das duas primeiras distâncias interplanares: d_{12} e d_{23} . A partir deste mapa pode-se obter $d_{12}=2.20\pm 0.1$ Å e $d_{23}=2.05\pm 0.1$ Å, correspondendo respectivamente a uma expansão de 5% e contração de 2% em relação ao valor de volume ($d_{vol}=2.09$ Å).

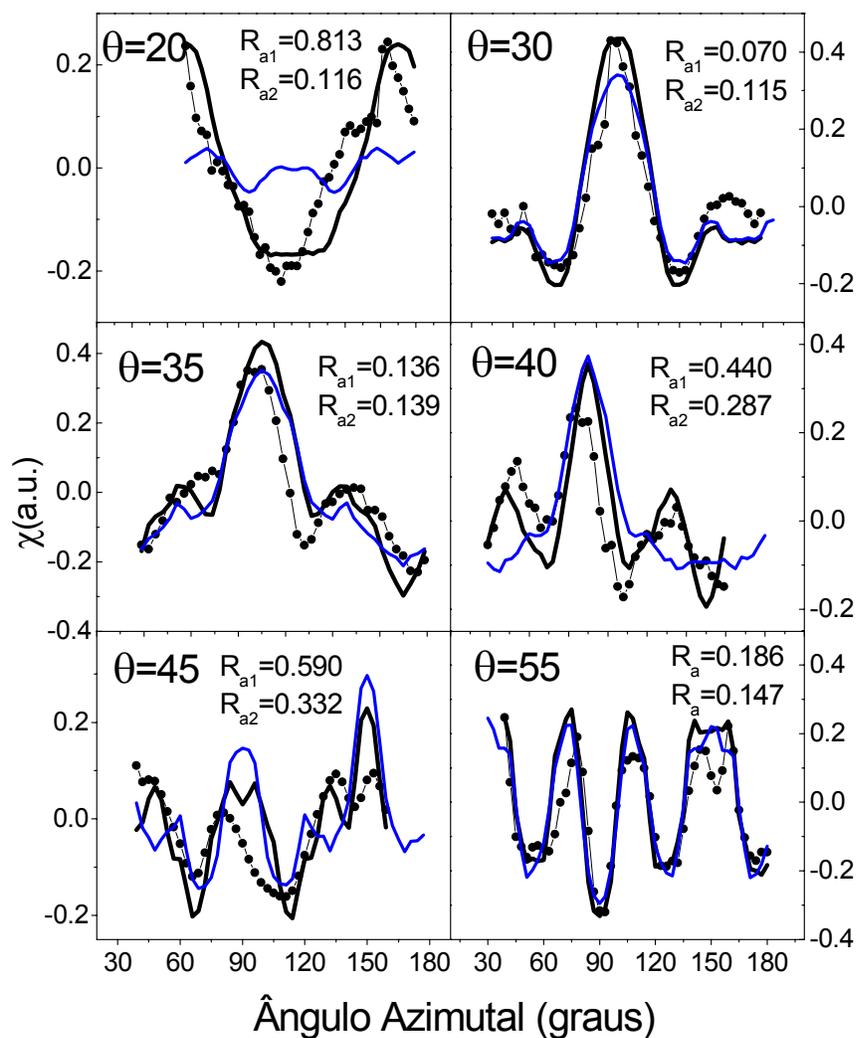


Figura 4.14 - Comparação entre simulação (MSCD-ATA) e os dados experimentais (fig. 4.10.d) de PED (curvas azimutais) para diferentes valores do ângulo polar de emissão. Pontos representam os dados experimentais; a curva azul representa a simulação com o modelo 1; e a curva em preto representa a simulação com o modelo 2. Os parâmetros utilizados em ambos os modelos estão na tabela 1.

Ligas de Superfície: Pd sobre Cu(111) e Cu sobre Pd(111)

Usando o modelo 2 e os valores aqui encontrados, simulamos o padrão de difração apresentado na figura 4.12.c. Este compara-se muito bem com o padrão experimental da figura 4.12.d. Finalmente na figura 4.14 apresentamos, as curvas azimutais para 6 ângulos polares, com a comparação entre os dados experimentais e os modelos de liga substitucional aleatória (PdCu)_{ATA} 1 e 2. O valor individual de R_a para cada curva está indicado para ambos os modelos.

TABELA 1

Estrutura	Ra	d_{12} (Å)	Δd_{12} (%)	d_{23} (Å)	Δd_{23} (%)	θ_D (K)	V_0 (eV)
Pd/Cu(111)“overlayer”	1.01	2.09	0	2.09	0	175	9.3
Pd/Cu/Pd “Sandwich”	0.53	2.19	+5	2.07	-1	175	9.3
PdCu _{ATA} : Modelo 1	0.23	2.20	+5	2.05	-2	175	9.3
PdCu _{ATA} : Modelo 2	0.16	2.20	+5	2.05	-2	175	9.3

Comparação dos parâmetros finais para 4 modelos diferentes. Os símbolos d_{12} e d_{23} denotam as distâncias interplanares. Δd_{12} e Δd_{23} indicam a variação em percentagem das distâncias interplanares com respeito ao espaçamento no volume de Cu(111). A temperatura de Debye e o “Inner Potencial” são indicados respectivamente por θ_D e V_0 .

4.2.6 Conclusões

Através da combinação de várias técnicas experimentais e comparação teórica, foi possível neste estudo verificar vários aspectos do crescimento de filmes de Pd sobre Cu(111) para diferentes condições termodinâmicas; além da formação de liga e difusão de material para o volume.

O estudo de RHEED aqui apresentado, mostrou que Pd cresce sobre Cu(111) no modo Stranski-Krastanov (SK), com possível formação de liga à temperatura ambiente nos estágios preliminares do crescimento. Verificou-se uma surpreendente mudança linear do parâmetro de rede paralelo à superfície, $a_{||}$, no intervalo de 0 à 1 ML. Seria interessante uma análise futura para curvas IxV de LEED em vários estágios da cobertura entre 0 e 1 ML,

com o intuito de verificar a formação de liga durante o crescimento. Algo semelhante poderia ser feito por simulação de dinâmica molecular.

As análises dos espectros de XPS do Pd 3d e as transições Auger MVV e $L_3M_{45}M_{45}$ não apresentaram mudanças significativas da forma de linha e deslocamento químico. Este resultado pode ser perigosa e erroneamente interpretado como a não formação de liga. No entanto, verificou-se pela determinação estrutural via difração de fotoelétrons que existe a formação de liga substitucional aleatória com difusão de Pd em altas concentrações na segunda camada e mesmo na terceira camada. Tais resultados são corroborados por estudos teóricos prévios de difusão [19,20] e por STM [16].

Pela primeira vez na literatura [25,26], foi demonstrado a aplicabilidade de PED para determinação estrutural de ligas aleatórias, com a possibilidade de discriminar a concentração de materiais camada por camada. A determinação da concentração e natureza aleatória da liga, poderá ser aplicado em modelamentos teóricos mais realísticos da estrutura eletrônica deste tipo de liga [29].

Um importante caso que aqui não foi apresentado, é a verificação do número médio de coordenação dos átomos na liga. Através do modelo ATA não é possível determinar se houve ou não a formação de aglomerados de átomos de Pd na liga, ou mesmo se existe ou não uma tendência de exclusão de Pd como primeiros vizinhos para Pd. O estudo por contagem e identificação dos átomos na primeira camada do material nos trabalhos de STM [16], indicaram uma completa exclusão de Pd como primeiro vizinho de Pd no estágio inicial de formação da liga. Para ordens superiores (segundos, terceiros, ..., vizinhos) a contagem experimental coincide com previsões para um sorteio aleatório das posições. Esta tendência foi verificada usando um estudo de PED através do método AOC para o filme de ~ 0.27 ML (figura 4.10). Neste caso os modelos que estabeleceram a exclusão de primeiros vizinhos de Pd nas configurações sorteadas, geraram um fator R_a ligeiramente menor que nas situações que permitiram primeiros vizinhos.

Para as condições de filmes com maiores coberturas, e conseqüentemente maior concentração de Pd por camada, este resultado não foi ainda verificado. Obviamente para a concentração ideal de 25% de Pd na primeira camada (muito próximo do que foi determinado), poderia se esperar uma estrutura $c(2 \times 2)$ onde cada átomo de Pd tem Cu como seus 6 primeiros vizinhos. No entanto, não foi observado nenhum ordenamento. Seria

interessante o estudo teórico (dinâmica molecular), Monte Carlo ou DFT para determinar a diferença em energia entre estruturas ordenadas e não ordenadas para várias concentrações de Pd nas primeiras camadas da liga.

4.3 O sistema Cu sobre Pd(111)

4.3.1 Revisão da Literatura

Pd e outros metais de transição como Ni, Rh, Ru, Re e Pt, são considerados os mais ativos elementos com possibilidades catalíticas, de forma que o interesse em catálise destas superfícies é sempre renovado. Do ponto de vista da heteroepitaxia de Cu sobre Pd, não devemos ter o mesmo modo de crescimento que o sistema complementar (Pd sobre Cu) por simples considerações energéticas. Contudo, vale a pena lembrar que para Pd sobre Cu(111) o crescimento esperado (eq. 2.24) na base de considerações energéticas era o do tipo ilhas ou Volmer-Weber (VW), e o encontrado por vários trabalhos de STM apresentados na literatura e na seção anterior foi o modo misto ou Stranski-Krastanov (SK).

A energia livre da superfície de Pd é da ordem de 2.05 J/m^2 , muito maior que a soma da energia livre do Cu (1.85 J/m^2) e a energia de interface (0.01 J/m^2) (vide eq. 2.24) [30]. Neste caso, o modo de crescimento previsto é o camada sobre camada (FV). Foi observado este modo de crescimento à temperatura ambiente para Cu sobre Pd(100)[31], Pd(110)[32] e Pd(111) [33].

Uma diferença importante para o caso anterior é que aqui o parâmetro de rede do substrato é maior do que o parâmetro de rede de volume do Cu que estará crescendo na superfície. Do ponto de vista energético, a ligação entre Pd-Cu é mais forte que Cu-Cu ou Pd-Pd, favorecendo o crescimento camada sobre camada. Do ponto de vista geométrico, a energia de repulsão entre Cu-Cu é ainda menor se estes assumirem o parâmetro de rede do substrato (7% maior que em Cu). No entanto, particularmente para a direção (111), existem trabalhos ambíguos que afirmam um crescimento do tipo ilhas (VW) [34]. Não existem trabalhos sobre a estrutura geométrica de superfície para esta direção. Pouco se sabe sobre os processos de difusão e formação de liga de superfície. Um excelente trabalho de XPS [35] relaciona o deslocamento químico provocado nos níveis de caroço de Cu e Pd, com o processo de crescimento, formação de “cluster”, formação de liga com o aumento da

temperatura de aquecimento, e finalmente com a difusão de Cu para o volume, mas não pode quantificar de forma precisa as tais afirmações.

Neste trabalho, mostramos em detalhes um estudo sobre o processo de crescimento de Cu em Pd(111) à temperatura ambiente usando as técnicas RHEED, XPS, LEED e PED. Mostramos também o processo de formação de liga, que apesar de ser parecido com o sistema complementar estudado na seção anterior (formação de liga aleatória), aqui existe a particularidade de haver pouca difusão de Cu para o volume de Pd(111).

4.3.2 Superfície limpa de Pd(111)

Antes de começarmos a preparar os filmes de Cu sobre Pd(111), achamos interessante primeiramente caracterizar a superfície de Pd(111) do ponto de vista estrutural através de PED, sendo que esta poderia ser comparada com resultados prévios da literatura para LEED [36] e HEIS [37], servindo também como parâmetro de qualidade nos modelamentos de PED que faremos nas próximas seções.

As condições de preparação da superfície foram as mesmas que no caso de Cu(111), com ciclos de bombardeamento de íons e aquecimento para limpeza da superfície. A temperatura de aquecimento utilizada para recristalização da superfície foi de $\sim 800^\circ\text{C}$ durante 20 minutos. As condições ideais da superfície foram verificadas pela ausência de contaminantes nos espectros de XPS e UPS. A cristalinidade da superfície foi verificada pelo padrão $p(1 \times 1)$ no LEED.

Os dados utilizados na determinação estrutural por PED foram obtidos usando o aparato experimental montado na linha SGM do LNLS conforme descrito no capítulo 3. Usamos como emissor o Pd 3d excitado com fótons de 650 eV, gerando fotoelétrons com energia cinética de 315 eV. Foram coletados espectros com resolução angular de 3° no ângulo azimutal, em um intervalo total de 120° para vários ângulos polares da amostra variando de $15^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$ em passos de 5° . O modelamento teórico utilizou o pacote MSCD (convencional), usando um cluster de formato de parabolóide de revolução, com raio de 10 Å e profundidade 12 Å, com um total de 209 átomos distribuídos em 6 camadas. Os melhores valores ajustados para a temperatura de Debye (θ_0) e “Inner Potencial” (V_0) foram respectivamente 168 K e 9.0 eV. O melhor modelamento foi para uma superfície

convencional fcc-111, onde o parâmetro de rede paralelo à superfície encontrou um mínimo no fator R_a para um valor igual ao valor de volume (2.75 Å). Este resultado é esperado devido à estabilidade do empacotamento da estrutura fcc nesta direção. As primeiras distâncias interplanares sofreram uma pequena relaxação : $d_{12}=2.27$ Å ($\Delta d_{12}= +1.2\%$) e $d_{23}=2.21$ Å ($\Delta d_{23}= -1.5\%$); estes resultados são coerentes com aqueles encontrados por LEED na literatura [36] ($d_{12}=2.276$ Å ($\Delta d_{12}= +1.3\%$) e $d_{23}=2.216$ Å ($\Delta d_{23}= -1.3\%$)). É interessante notar que *Y. Kuk et al.*[37] não encontraram relaxação, assumindo terminação igual à de volume quando utilizaram a técnica HEIS. A figura 4.15 apresenta os resultados da comparação entre: (a) os dados experimentais, e (b) teoria de difração de fotoelétrons usando os parâmetros indicados acima, que produziu um fator de qualidade $R_a= 0.235$.

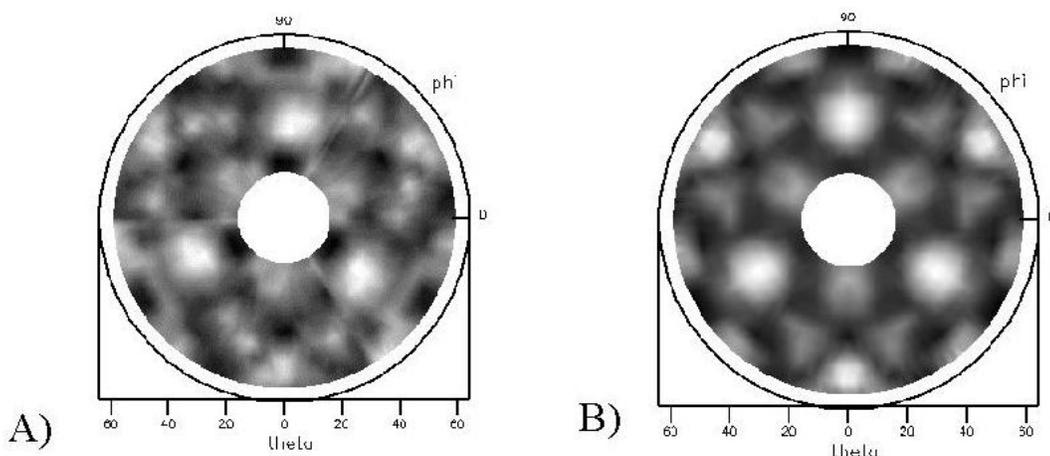


Figura 4.15 – Padrão de difração de fotoelétrons de Pd(111) limpo, usando os picos de Pd 3d ($E_k=315$ eV) como emissor . A) experimental; B) Simulação teórica .

4.3.3 Crescimento de Cu sobre Pd(111) à temperatura ambiente

No caso do crescimento de Cu sobre Pd(111), os filmes foram preparados *in situ* na estação experimental do GFS-Unicamp localizada no LNLS, utilizando-se uma evaporadora tipo MBE comercial da Omicron (com Cu 99.999% em cadinho de Mo). Foi realizado um monitoramento dinâmico do crescimento por XPS. Na figura 4.16 mostramos a razão entre as intensidades dos picos XPS do Cu 3p e Pd 3d. A variação linear desta razão como função do tempo de cobertura, e mudanças periódicas no ângulo de inclinação da curva (derivada

primeira), demonstrou que o crescimento era do tipo camada sobre camada; além de possibilitar uma calibração da taxa de evaporação, que foi de aproximadamente 0.1 ML/min.

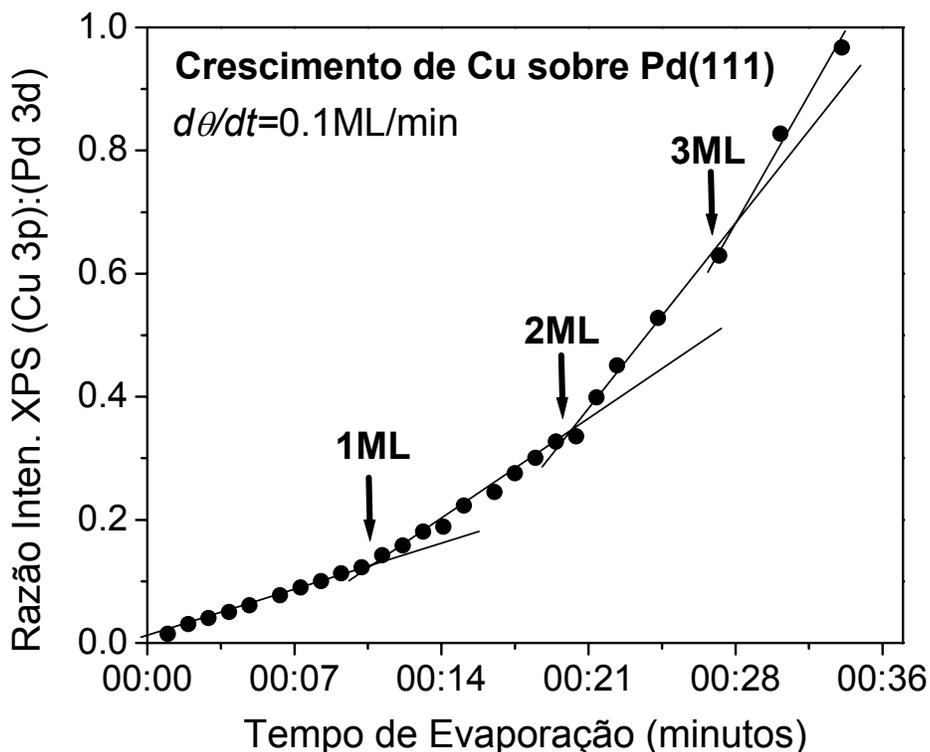


Figura 4.16- Razão das Intensidades dos picos de fotoemissão de Cu 3p e Pd 3d como função do tempo de evaporação. A taxa de evaporação foi determinada em aproximadamente 0.1 ML/min .

Este resultado vem a confirmar um trabalho semelhante da literatura para XPS [35] e previsões baseadas em considerações energéticas de que o crescimento é realmente do tipo camada sobre camada – Frank-Van der Merwe (FV). Contudo, apenas com estes dados, não é possível obter informação detalhada sobre a estrutura de superfície. Por exemplo: Qual o parâmetro de rede paralelo à superfície assumido pelo Cu como função da cobertura? Existe ou não formação de liga à temperatura ambiente? Para responder tais questões,

Ligas de Superfície: Pd sobre Cu(111) e Cu sobre Pd(111)

utilizamos experimentos RHEED. Estes foram realizados no laboratório de Física de Superfícies e Interações Hiperfinas do Dep. de Física da UFMG.

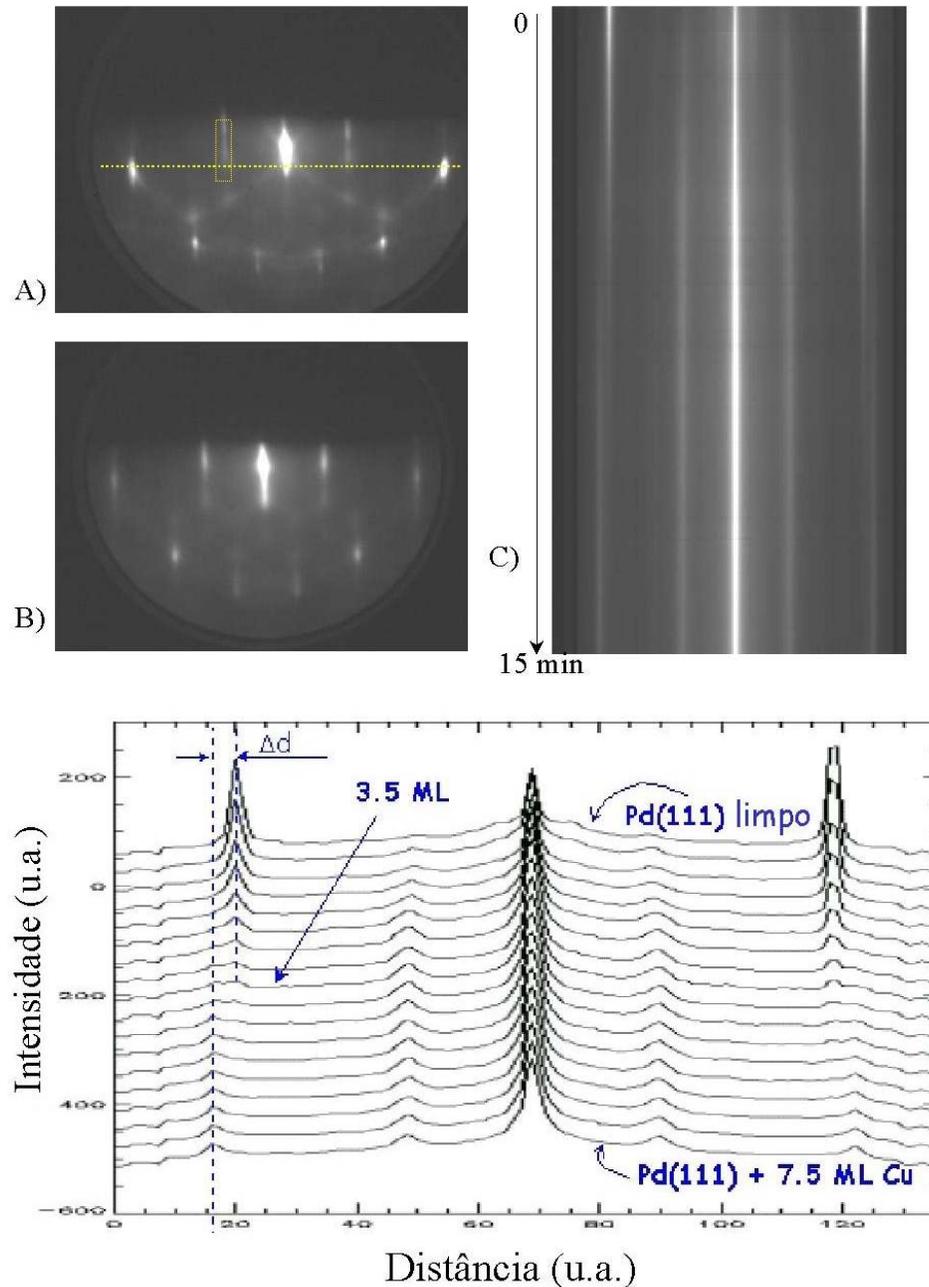


Figura 4.17- a) Padrões RHEED para Pd(111) limpo; b) padrão RHEED após 15 min de evaporação de Cu; c) “profile” de intensidade como função do tempo de evaporação medido na posição sobre a linha amarela ; d) Forma da linha do “profile” de Intensidades em c).

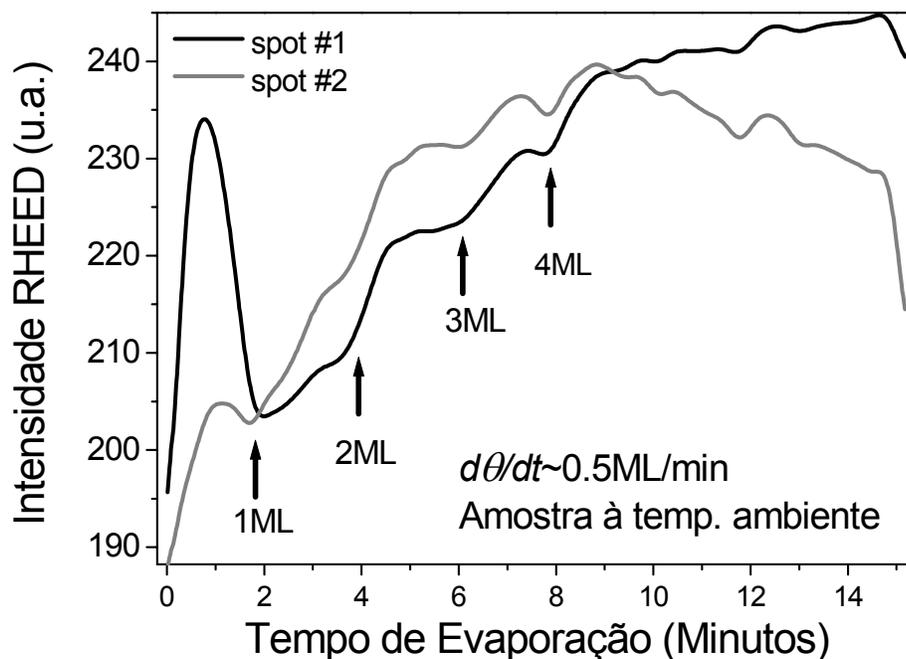


Figura 4.18- Intensidade RHEED como função do tempo de evaporação de Cu sobre Pd(111).

Em condições muito semelhantes das apresentadas na seção 4.2.2, pudemos monitorar a dinâmica de crescimento do filme de Cu sobre Pd(111), e caracterizar o filme por XPS, UPS e LEED.

Na figura 4.17.a e 4.17.b mostramos os padrões de RHEED respectivamente para: Pd(111) limpo e 15 minutos de evaporação de Cu. Pelas oscilações RHEED apresentadas na figura 4.18 foi possível calibrar a taxa de evaporação⁵. Notamos na figura 4.17.c e mais claramente na figura 4.17.d, uma variação da distância entre o pico central e os laterais. Como no caso anterior de Pd sobre Cu(111), sabemos que esta distância é inversamente proporcional ao parâmetro de rede paralelo à superfície ($a_{||}$). A separação entre cada curva, já convertido para a escala de ML, é de 0.44 ML. Pela figura 4.17.d verificou-se que no intervalo entre 2.5 ML e 3.5 ML os picos de difração correspondentes à distância 20 u.a. e 117.5 u.a. desaparecem completamente, aparecendo ao mesmo tempo novas

⁵ A taxa de evaporação aqui, foi diferente daquela do sistema de análises situado no LNLS, devido à diferença de geometria da câmara experimental (distância entre evaporadora – amostra) e corrente de emissão utilizada.

Ligas de Superfície: Pd sobre Cu(111) e Cu sobre Pd(111)

(aproximadamente 16 u.a. e 122 u.a). Estas novas estruturas se mantêm até o final da evaporação onde temos aproximadamente 7.5 ML de Cu. A variação Δd mostrada na figura, corresponde à uma variação do parâmetro de rede paralelo à superfície de uma contração de -7.5%. Neste caso, ao contrário do sistema anterior, temos duas componentes claras:

- 1- a primeira indica um parâmetro de rede paralelo à superfície igual ao de Pd(111);
- 2- a segunda componente corresponde ao parâmetro de rede do Cu(111).

Neste caso, o Cu cresce sobre Pd(111) seguindo o parâmetro de rede da superfície nas duas primeiras camadas depositadas. As próximas camadas começam a crescer com o parâmetro de rede de Cu. No intervalo entre 2 ML e 3 ML notamos o crescimento da componente 2 enquanto a componente 1 diminui progressivamente (figura 4.17.d). Com o aumento da cobertura (3 a 4 ML), sendo o RHEED sensível somente à superfície (ângulo rasante de 2 a 3°), não observamos mais o substrato. Na análise por LEED, notamos um padrão $p(1 \times 1)$ um pouco difuso, mas sem a presença de nenhuma superestrutura. Na análise por XPS e UPS, verificamos que após a cobertura de 7.5 ML tínhamos realmente um filme que correspondia à Cu(111). Particularmente para o espectro de UPS com emissão normal à superfície, verificamos o estado de superfície característico ao Cu(111) (estado Shockley no gap s-p na direção Γ da estrutura de banda projetada; para maiores detalhes veja [38]).

4.3.4 1 ML de Cu sobre Pd(111) após aquecimento à 300⁰C

A próxima etapa foi estudar o efeito do aquecimento da amostra na formação de liga e processo de difusão de Cu para o volume de Pd. Para tanto, utilizamos o sistema de análise de superfícies localizado no LNLS e pertencente ao grupo de física de superfícies da Unicamp. Evaporamos aproximadamente 1 ML de Cu sobre a superfície limpa de Pd(111) à temperatura ambiente. Em seguida aquecemos o cristal controlando a temperatura. Na figura 4.19 (esquerda) mostramos os espectros XPS para Cu 3p como função da temperatura de aquecimento. Estes foram tomados de forma dinâmica, ou seja, durante o aquecimento. O erro na temperatura foi estimado em termos da função de calibração de temperatura mostrada no capítulo 3. Notamos um deslocamento em energia no pico de fotoemissão a partir da temperatura 230⁰C. Este deslocamento é máximo (~ -0.6 eV), e torna-se constante a partir de 290⁰C. Este resultado é semelhante aos encontrados em um trabalho experimental

[35] e outro teórico [39,40], que atribuem este deslocamento à formação de liga na superfície. No entanto, os mesmos não podem garantir qual tipo de liga de superfície formou; ou seja: Liga ordenada ou aleatória? Difusão de material somente na primeira ou em outras camadas? Qual a dependência de difusão com a temperatura?

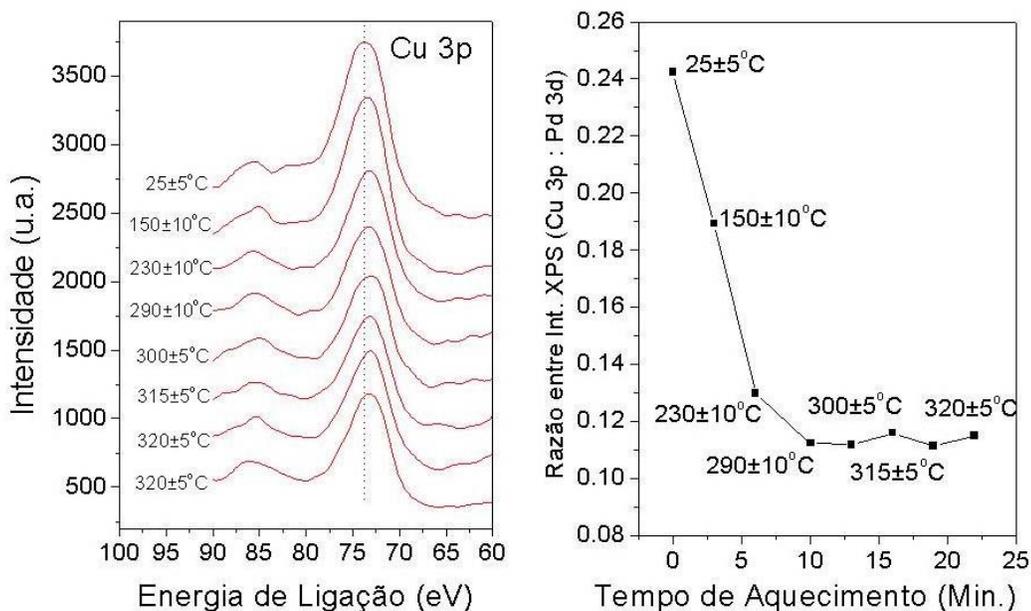


Figura 4.19- Espectros XPS de Cu 3p (à esquerda) e razão entre as intensidade de Cu 3p e Pd 3d (à direita) como função da temperatura de aquecimento e tempo de aquecimento.

Na figura 4.19 (direita) mostramos também a razão entre as intensidades dos picos XPS de Cu 3p e Pd 3d como função da temperatura e tempo de aquecimento. Verifica-se uma variação na intensidade como função da temperatura. Este resultado indica uma difusão do Cu (não necessariamente para o volume⁶); e o mais importante, o processo de difusão como função do tempo encontra uma saturação para a temperatura de 300°C.

O deslocamento químico neste caso poderia ter duas contribuições:

- 1- devido à mudança no ambiente químico com a formação de liga e mudança do número de coordenação;

⁶ Como será mostrado adiante, o Cu difunde somente até a 2 camada do material. No entanto, a difusão pode ser lateral, homogeneizando um pouco mais a concentração na superfície após o aquecimento.

2- devido à relaxação estrutural, como por exemplo, com a variação do parâmetro de rede paralelo à superfície do filme de 1 ML de Cu de um valor igual ao de Pd(111), como foi verificado pelo RHEED, para um novo parâmetro de rede. Neste caso é importante ressaltar que a densidade de átomos de 1 ML de Cu (epitaxial) na superfície de Pd(111) é muito próxima à densidade de átomos da superfície de Cu(100) (1.5×10^{15} átomos/cm²). Desta forma, a coordenação (no plano) para este filme deve ser semelhante à de Cu(100), sendo a interação Cu-Cu semelhante nos dois casos. Com isto tende-se a negligenciar a contribuição geométrica em favor da interação Pd-Cu em uma liga substitucional. Por outro lado, podemos também ter a interação Pd-Cu mudando (indicado pela mudança da energia de ligação) sem a formação de liga substitucional (ordenada ou não), através da relaxação das primeiras distâncias entre camadas, devido à presença do filme de Cu.

Tais questões não podem ser respondidas apenas com a análise de dados XPS [35], e modelamentos teóricos [39,40] necessitam de comprovação experimental. Maiores esclarecimentos sobre tais questões podem ser obtidos, com a determinação estrutural desta superfície, onde se pode verificar se de fato houve ou não formação de liga, se esta é ou não ordenada, se Cu difundiu ou não para o volume, e qual a magnitude de relaxação dos parâmetros estruturais.

Novamente a determinação estrutural foi feita usando um conjunto de dados de difração de fotoelétrons. Excitamos o material com radiação síncrotron proveniente da linha SGM, monocromatizada para a energia de 530 eV, gerando fotoelétrons com energia cinética de 195 eV para o Pd 3d, e 460 eV para o Cu 3p. No caso do Pd 3d os fotoelétrons são de baixa energia, que garantem espalhamento múltiplo; já para os fotoelétrons de Cu 3p estão no limite de espalhamento simples e frontal. O preço que se pagou pela escolha desta energia, foi um baixo fluxo de fótons, limitando o número de curvas possíveis de serem coletadas durante um turno de feixe no LNLS; além de uma piora na relação sinal – ruído, particularmente para Pd 3d. Para a amostra à temperatura ambiente, foram coletadas curvas azimutais de PED num intervalo total de 120° em passos de 3°, variando o ângulo polar da amostra de 30° ≤ θ ≤ 60° em passos de 5°. Os dados experimentais para Cu 3p e Pd 3d são apresentados respectivamente nas figuras 4.21.A e 4.21.C.

Após o aquecimento mostrado na figura 4.19, verificamos que o padrão LEED era o $p(1 \times 1)$ idêntico ao do substrato, sem apresentar nenhum tipo de superestrutura. As hipóteses possíveis de estrutura novamente eram aquelas apresentadas na seção 4.2.3: “overlayer”, “sandwich”, ou ainda liga substitucional aleatória. Supondo um modelo de liga substitucional aleatória do tipo $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}/\text{Cu}_y\text{Pd}_{(1-y)}/\text{Pd}(111)$, os dois primeiros modelos são satisfeitos para os conjuntos : $\{x=1,y=0\}$ e $\{x=0,y=1\}$, respectivamente para “overlayer” e “sandwich”. Neste caso uma procura usando o modelo de liga aleatória em duas camadas variando x e y de 0 a 1, nos daria um indicativo do melhor modelo.

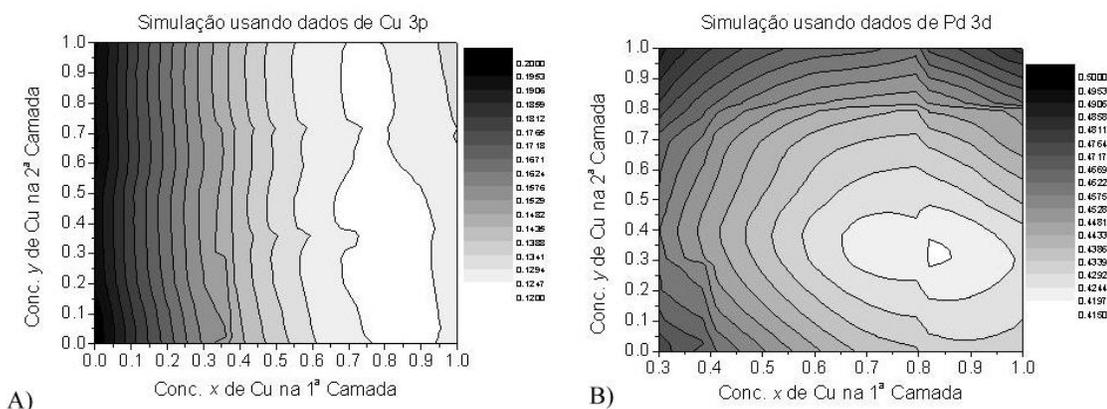


Figura 4.20 – Mapa de contornos para o valor de Ra como função da concentração de Cu na primeira e segunda camada. (A) simulação usando dados de Cu 3p; (B) simulação usando dados de Pd 3d.

O modelamento teórico utilizou o pacote MSCD-ATA, para um cluster de formato de parabolóide de revolução, com raio de 11 Å e profundidade 13.5 Å, com um total de 255 átomos distribuídos em 7 camadas. Os melhores valores ajustados para a temperatura de Debye (θ_0) e “Inner Potencial” (V_0) foram respectivamente 168 K e 10.5 eV. Fixando os parâmetros estruturais para o valor de volume de Pd(111), fez-se a procura pela concentração de Cu nas duas primeiras camadas usando os dados de Cu 3p e Pd 3d. Nas figura 4.20.A e 4.20.B, estão mostrados os mínimos encontrados para o fator Ra (escala de cinzas). No caso dos dados de Cu 3p pode-se determinar apenas a concentração de Cu na primeira camada, que ficou em torno de 85%. Usando os dados de difração do Pd 3d, pode-

Ligas de Superfície: Pd sobre Cu(111) e Cu sobre Pd(111)

se então confirmar a concentração da primeira camada e encontrar a concentração de Cu na segunda camada, que foi de 30%.

Verificou-se que nestas condições o cobre forma liga, difundindo moderadamente até a segunda camada. Procurou-se por emissores de Cu na terceira camada, mas todos os modelos que supunham qualquer concentração de Cu em camadas mais internas que a segunda, produziam fator Ra mais elevado que os aqui apresentados.

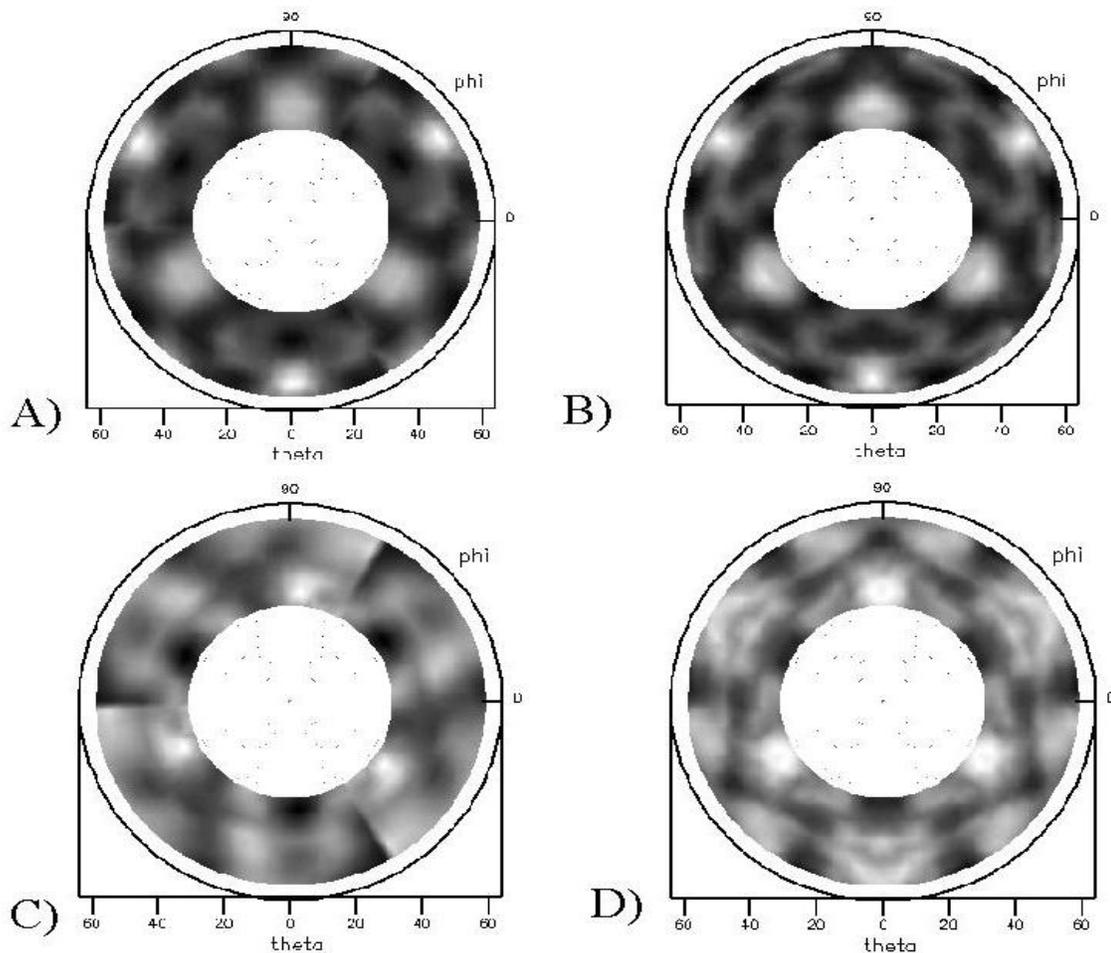


Figura 4.21- Padrões experimentais e teóricos de difração de fotoelétrons (PED) para 1 ML de Cu evaporado sobre Pd(111) e aquecido à 300 °C. (a) e (b) respectivamente dados experimentais e simulação para Cu 3p; (c) e (d) respectivamente dados experimentais e simulação para Pd 3d.

Após encontrar-se o valor ideal de concentração da liga, passou-se a minimizar o fator R_a deixando relaxar os parâmetros estruturais e não estruturais na simulação dos dados de Pd 3d. Encontrou-se um mínimo para o conjunto de parâmetros: $V_0=10.5$ eV; $\theta_D=168$ K; $a_{||}=2.75$ Å (idêntico ao valor de volume). As primeiras distâncias interplanares sofreram relaxação : $d_{12}=2.295$ Å ($\Delta d_{12}=+2.2\%$) e $d_{23}=2.31$ Å ($\Delta d_{23}=+2.7\%$).

Usando os dados de Cu 3p na simulação, não é possível verificar relaxação na segunda camada; contudo, os mesmos indicam um mínimo no fator $R_a=0.12$ para $d_{12}=2.288$ Å ($\Delta d_{12}=+1.9\%$).

4.3.5 3 ML de Cu sobre Pd(111) após aquecimento à 550°C

Dado a baixa difusão de Cu no volume de Pd e a formação de liga aleatória de superfície, achamos interessante estudar um outro filme, com maior quantidade de Cu na superfície, aproximadamente 3 ML; e aquecido à uma temperatura mais elevada, aproximadamente 550 °C. Nestas novas condições termodinâmicas pode-se verificar se Cu difunde em maior quantidade para a segunda camada ou mesmo para a terceira; e se existe ou não a formação de liga ordenada.

O processo de preparação do substrato foi idêntico aos apresentados nas seções anteriores. O filme cresceu à uma taxa de 0.1 ML/min. com substrato à temperatura ambiente. Após o crescimento do filme, foi caracterizado por XPS e LEED que não mostraram traços de contaminantes. Em particular o LEED apresentou um padrão $p(1 \times 1)$ difuso. Em seguida, aquecemos o substrato segundo a curva de aquecimento da figura 3.2.a , durante um tempo total de 10 min atingindo a temperatura máxima de 550°C. O resfriamento ocorreu em maior parte por radiação e condução, segundo a curva da figura 3.2.a; levando aproximadamente 40 minutos para atingir a temperatura ambiente. Após o resfriamento verificamos que o padrão LEED era mais uma vez o $p(1 \times 1)$; desta vez com pontos bem definidos. Apesar do aquecimento a maior temperatura, com base no padrão LEED não foi possível identificar nenhuma fase de liga ordenada (composto) ou superestrutura na superfície.

Para efeito de comparação, apresentamos na figura 4.22 os espectros XPS para os filmes de 1 ML de Cu e 3 ML de Cu sobre Pd(111) antes e depois dos respectivos

tratamentos térmicos. Antes do tratamento térmico, não foi possível verificar deslocamento químico como função das diferentes coberturas. Após o tratamento térmico, existe um deslocamento químico de aproximadamente -0.6 eV para o filme de 1 ML aquecido até 325°C, e um deslocamento químico de aproximadamente -0.8 eV para o filme de 3 ML aquecido até 550 °C. A mudança na forma do pico para o filme de 3 ML é devido somente ao aumento de resolução, devido à energia de passagem utilizada no analisador (neste caso foi de 40 eV e para o filme de 1 ML foi de 80 eV). A variação na resolução devido a mudança na energia dos fótons foi desprezível.

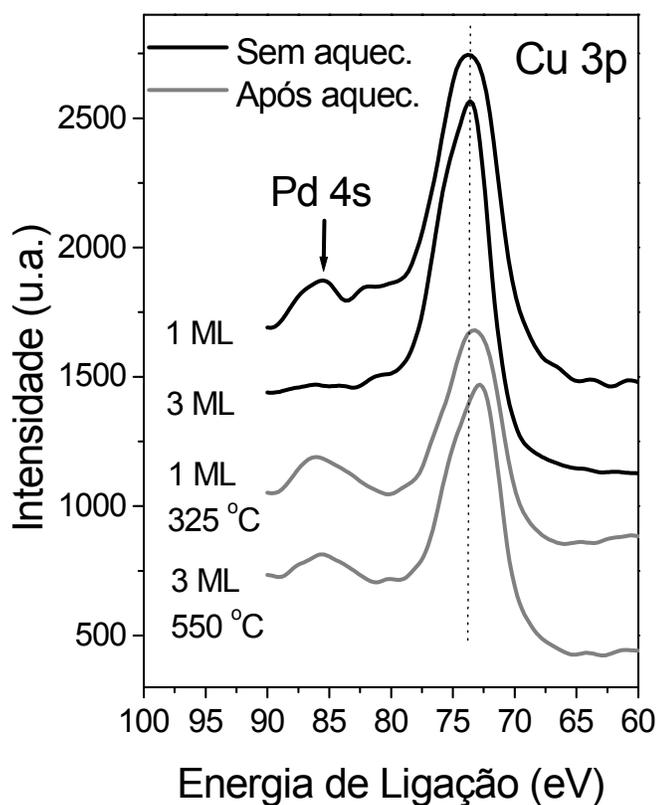


Figura 4.22- XPS de Cu 2p para os filmes de 1 ML ($h\nu=530$ eV) e 3 ML ($h\nu=700$ eV) de Cu sobre Pd(111) antes e depois do tratamento térmico.

Novamente usando somente os dados de XPS, não é possível afirmar que tipo de liga formou-se, se houve ou não difusão de Cu para o volume em maior ou menor quantidade.

A determinação estrutural deste novo filme foi feita usando difração de fotoelétrons. Com uma metodologia semelhante àquelas das seções anteriores, usando fótons de 700 eV,

medimos um conjunto de dados de PED coletando simultaneamente os fotoelétrons provenientes do Cu 3p ($E_K = 630$ eV) e Pd 3d ($E_K = 365$ eV). Os padrões experimentais de PED são mostrados nas figuras 4.24.a e 4.24.c respectivamente para Cu 3p e Pd 3d.

Devido à constatação do padrão $p(1 \times 1)$ do LEED, novamente tínhamos um forte indício de liga aleatória. Supondo inicialmente um modelo de liga aleatória nas duas primeiras camadas do tipo $Cu_xPd_{(1-x)}/Cu_yPd_{(1-y)}/Pd(111)$; com o código MSCD-ATA variando x e y de 0 a 1 poderíamos encontrar qual a concentração que descreveria melhor o problema. No modelamento inicial para procurar as concentrações ideais foi fixado os parâmetros estruturais para aqueles do valor de volume e ajustamos rapidamente o potencial de superfície ($V_0 = 8.7$) e a temperatura de Debye ($\theta_0 = 175$). O cluster tinha formato de um parabolóide de revolução (raio = 9.5 \AA ; profundidade = 11 \AA) com 140 átomos em 5 camadas.

Na figura 4.23.a tem-se um mapa do fator R_a como função da concentração x de Cu na primeira camada e a concentração y de Cu na segunda camada. Para a concentração de Cu na primeira camada, nota-se um evidente mínimo para $x \rightarrow 1.0$, ou seja, 100% de Cu na primeira camada. Já para a segunda camada, o mínimo é pouco pronunciado, mas mostrando uma tendência às altas concentrações de Cu. Este efeito é facilmente entendido pela natureza de espalhamento frontal dos fotoelétrons de Cu 3p com alta energia cinética. Neste caso emissores de Cu na segunda camada espalham nos átomos da primeira camada, mapeando de forma precisa a concentração dos elementos e a geometria da primeira camada. Por outro lado, o número de espalhamentos múltiplos produzidos por estes elétrons é insuficiente para mapear a segunda camada a partir de fotoelétrons de Cu 3p emitidos da própria 2ª camada ou mesmo da 1ª camada (baixa contribuição de “back scattering”). Neste caso só poderia se ter um bom monitoramento da 2ª camada usando fotoelétrons de Cu 3p no caso destes estarem emitindo a partir de camadas inferiores. Até então não era possível afirmar com certeza se tínhamos ou não Cu nas camadas inferiores. A estratégia para determinar a concentração de Cu na 2ª camada foi usar a simulação para o Pd 3d. Neste caso os emissores de Pd (de várias camadas) estariam monitorando tais concentrações com espalhamentos frontais e maior contribuição de espalhamentos múltiplos.

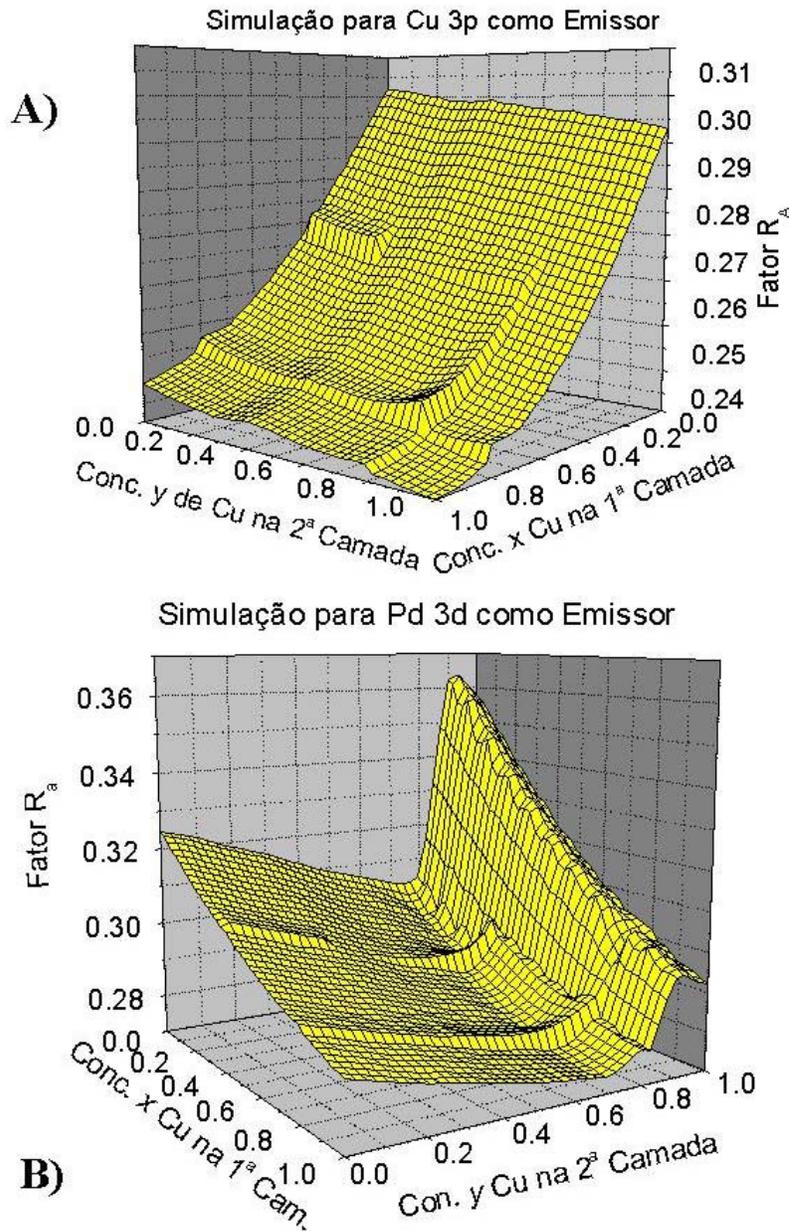


Figura 4.23- Mapeamento do fator R_a como função da concentração de Cu na primeira e segunda camadas do cluster de átomos. A) simulação para os dados de Cu 3p; B) simulação para os dados de Pd 3d.

O resultado para Pd 3d é apresentado na figura 4.23.b, onde verifica-se novamente e de forma coerente uma tendência de 100 % de Cu na primeira camada e um mínimo bastante

claro em torno de 75% de Cu na segunda camada. A partir das concentrações encontradas de $x \rightarrow 1.0$ e $y \sim 0.75$, passou-se a verificar a possibilidade de Cu ter difundido ainda para a terceira camada. Este realmente não foi o caso. Para um grande intervalo de concentrações de Cu na terceira camada produziu-se simulações piores do que as obtidas sem Cu na terceira camada. De forma mais intuitiva, este resultado era esperado. Quando analisamos o padrão de difração de Cu 3p apresentado na figura 4.24.a, verificamos que em θ constante igual a 20° não existem estruturas intensas de difração que seriam esperadas quando se tem um emissor na terceira camada.

Ainda restava determinar se a concentração de Cu na primeira camada era ou não igual a 100%. Quando simulamos um modelo considerando Cu/Cu_{0.75}Pd_{0.25}/Pd(111), para o padrão de Cu 3p obtivemos um fator de qualidade em torno de 0.22; contudo, para o padrão de Pd 3d o valor de R_a ficou em torno de 0.6, bem acima do mínimo encontrado na figura 4.23.b. Este resultado indica que, existe Pd em baixa concentração na primeira monocamada na forma de liga aleatória. Os melhores resultados foram obtidos para $x \geq 90$ (ou seja menos de 10 % de Pd na primeira monocamada). Este resultado concorda com artigos teóricos que indicam que Cu segrega fortemente para a superfície em ligas de PdCu [19,20].

Fixando $x=0.95$ e $y=0.75$ para as concentrações de Cu na primeira e segunda camadas, refinou-se este modelo em termos dos parâmetros estruturais. O parâmetro paralelo à superfície não sofreu variação em relação ao valor de volume. As primeiras distâncias interplanares sofreram relaxação : $d_{12}=2.44 \text{ \AA}$ ($\Delta d_{12}=+10\%$) e $d_{23}=2.14 \text{ \AA}$ ($\Delta d_{23}=-6\%$). Apesar destes valores serem bastante significativos para uma superfície (111), devemos lembrar da diferença de parâmetro de rede de $\sim 7\%$ entre Cu e Pd. Este resultado é por outro lado oposto ao encontrado através de cálculos *ab-initio* DFT feitos para um sistema similar 1 ML Cu epitaxial sobre Pd(111), que encontrou contração de 10.9 % da primeira camada. Mostramos na figura 4.24 os resultado da comparação entre os dados experimentais (a) e teoria de difração de fotoelétrons (b) para Cu 3p; bem como, a comparação entre os dados experimentais (c) e teoria de difração de fotoelétrons (d) para Pd 3d usando os parâmetros indicados acima, que produziu um fator de qualidade $R_a=0.19$ para Cu 3p e $R_a=0.24$ para Pd 3d.

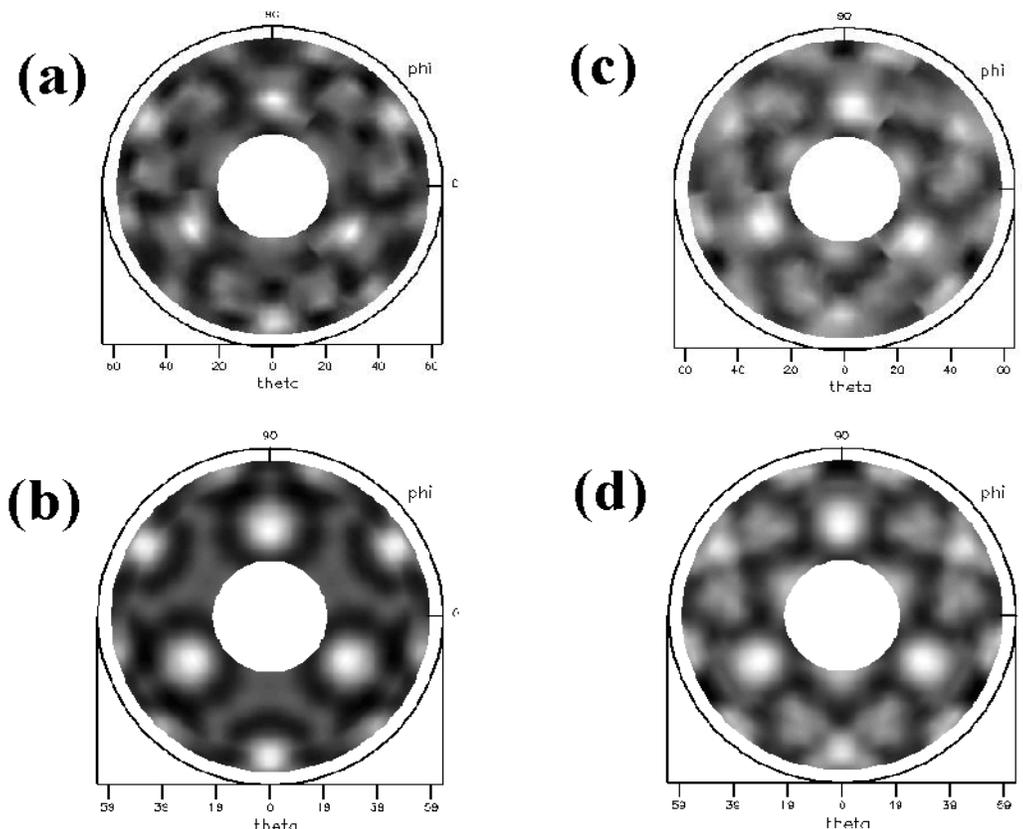


Figura 4.24 - Padrões teóricos e experimental da difração de fotoelétrons provenientes do Pd 3d e Cu 3p, no intervalo polar de $15^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$ excitados com $h\nu=700$ eV. (a) experimental Cu 3p; (b) teórico Cu 3p; (c) experimental Pd 3d; e (d) teórico Pd 3d. Na comparação teoria-experimento obtivemos $R_a=0.19$ para Cu 3p e $R_a=0.24$ para Pd 3d.

4.3.6 Conclusões

De forma bastante semelhante ao sistema anterior, Pd sobre Cu (111), o sistema complementar aqui apresentado, Cu sobre Pd(111) forma ligas aleatórias de superfície. No entanto, algumas diferenças importantes entre os dois sistemas podem ser apontadas.

O modo de crescimento para Cu sobre Pd(111) encontrado por este trabalho, bem como por outros indicados na literatura, é o Frank-van der Merwe (FV), enquanto que no sistema Pd sobre Cu(111), o modo favorecido é o de crescimento misto (SK). Devido à diferença positiva entre os valores do parâmetro de rede do substrato (Pd) para o evaporante

(Cu), o crescimento camada sobre camada é favorecido nas três principais direções cristalinas, como sugerido por considerações energéticas. Diferentemente do sistema Pd sobre Cu, neste caso, as primeiras 2 ou 3 camadas atômicas de Cu crescem seguindo o parâmetro de rede do substrato de Pd.

Do ponto de vista de formação de liga, após evaporarmos ~1 ML de Cu na superfície, não houve a formação de liga à temperatura ambiente (apontado por XPS e dados de PED). Para temperaturas próximas a 300 °C, houve formação de liga aleatória de superfície, com uma maior concentração de Cu na primeira camada atômica (pouca segregação de Pd para a superfície) e média difusão de Cu para a segunda camada. Pelos resultados de PED, Cu não difunde além da segunda camada. Para uma cobertura maior, ~3 ML, aquecido à 550 °C, a difusão foi maior para a segunda camada, exatos 75%, mas sem a formação de liga ordenada e sem difusão de Cu para a terceira camada. Aqui podemos considerar que houve a formação de uma liga de superfície “quase bidimensional”.

4.4 Referências

- [1] J.A. Rodriguez, Surf. Sci. Rep. **24**, 223 (1996) [e suas referências]
- [2] F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B. S. Clausen, B. Hammer, A.M. Molenbroek, J.K. Nørskov, I. Stensgaard, Science **279**, 1913 (1998).
- [3] L. Pleth Nielsen et al.; Phys. Rev. Lett. **71**, 754 (1993)
- [4] Y. Debauge, M. Abon, J.C. Bertolini, J. Massardier, A. Rochefort, Appl. Surf. Sci. **90**, 15 (1995); N.Lopez, J.K. Nørskov, Surf. Sci. **477**, 59 (2001) [e suas referências]
- [5] S. Leviness, V. Nair, A. H. Weiss, Z. Schay, L. Guzzi; J. Mol. Catal. **25**, 131 (1984)
- [6] V. Ponc; Surf. Sci. **272**, 111 (1992)
- [7] J. Batista, A. Pintar, M. Ceh; Catal. Lett. **43**, 79 (1997)
- [8] P.Weightman, H. Wright, S. D. Waddington, D. Von der Marel, G.A. Sawatzky, G.P. Diakun, D. Norman, Phy. Rev. B **36**, 9098 (1987)
- [9] M. Hansen, K. Anderko in *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Ed. McGraw-Hill, N.Y. (1985)

- [10] R. Hultgren, P. A. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelly, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1973.
- [11] A. P. Villar, L.D. Calvet, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM International, Materials Park, OH, 1991.
- [12] P. W. Murray, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, F. Besenbacher; *Phys. Rev. B* **52**, R14404 (1995); *Surf. Sci.* **365**, 591 (1996)
- [13] M. Valden, J. Aaltonen, M. Pessa, M. Gleeson, C. J. Barnes; *Chem. Phys. Lett.* **228**, 519 (1994)
- [14] P.W. Murray, S. Thorshug, I. Stensgaard, F. Besenbacher, E. Laegsgaard, A. Ruban, K. W. Jacobsen, G. Kopidakis, H. L. Skriver; *Phy. Rev. B* **55**, 1380 (1997)
- [15] H. Roeder, E. Hahn, H. Bruce, J. P. Bucher and K. Kern; *Nature* **366**, 141 (1993)
- [16] A. Bach Aaen, E. Laegsgaard, A.V. Ruban, I. Stensgaard, *Surf. Sci.* **408**, 43 (1998)
- [17] T. Suzuki, Y. Hasegawa, Z.-Q. Li, K. Ohno, Y. Kawazoe, and T. Sakurai, *Phy. Rev. B* **64**, R81403 (2001)
- [18] Y. Fujinaga; *Surf. Sci.* **86**, 581 (1979)
- [19] A. Christensen, A. V. Ruban, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, H. L. Skriver, and J. K. Norskov; *Phys. Rev. B* **56**, 5822 (1997)
- [20] A. V. Ruban, H. L. Skriver, and J. K. Norskov; *Phys. Rev. B* **59**, 15990 (1999)
- [21] 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)
- [22] Y. Hasegawa, J. F. Jia, K. Inoue, A. Sakai, T. Sakurai, *Surf. Sci.* **386**, 328 (1997)
- [23] A. Steltenpohl and N. Memmel; *Surf. Sci.* **402-404**, 277 (1998)
- [24] R. Paniago, A. de Siervo, E. A. Soares, R. Landers (resultados não publicados)
- [25] E. A. Soares, A. de Siervo, R. Landers, and G. G. Kleiman; *Surf. Sci.* **497**, 205 (2002)
- [26] A. de Siervo, E. A. Soares, R. Landers, T. A. Fazan, J. Morais, and G.G. Kleiman; *Surf. Sci.* **504**, 215 (2002)
- [27] J. Korrying; *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 252 (1958)
- [28] F. Jona, K. O. Legg, H. D. Shih, D. W. Jepsen, P.M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1466 (1978) ; S. Crampin, P. J. Rous, *Surf. Sci.* **244**, L137 (1991)
- [29] N. Lopez and J.K. Norskov, *Surf. Sci.* **477**,59 (2001)

- [30] F. R. DeBoer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A. R. Miedema, A. K. Niessen; *Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys*-Elsevier, Amsterdam (1998)
- [31] E. Hahn, E. Kampshoff, N. Wälchli, K. Kern; *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1803 (1995)
- [32] C. Barnes, M. Gleeson; *Surf. Sci.* **319**, 157; E. Hahn, , E. Kampshoff, A. Fricke, J.P. Bucher, K. Kern; *Surf. Sci.* **319**, 277 (1994)
- [33] B. Oral, R. Kothari, R.W. Vook; *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 2020 (1989)
- [34] H. Li, D. Tian, F. Jona, P.M. Marcus; *Solid State Commun.* **77**, 651 (1991)
- [35] G. Liu, T.P. St. Clair, D.W. Goodman; *J. Phys. Chem. B* **103**, 8578 (1999)
- [36] H. Ohtani, M.A. Van Hove, G. A. Samorjai, *Surf. Sci.* **187**, 372 (1987)
- [37] Y. Kuk, L.C. Feldman, P.J. Silverman, *Phy. Rev. Lett.* **50**, 511 (1983)
- [38] Stefan Hüfner, *Surface States, Surface Effects in "Photoelectron Spectroscopy - Principles and Applications* 2th edition -Springer Series in Solid-State Sciences:82- Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1996)
- [39] D.Hennig, M.V. Ganduglia-Pirovano, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **53**, 10344 (1996)
- [40] M.V. Ganduglia-Pirovano, J.Kudrnovsky, and M. Scheffler, *Phy. Rev. Lett.* **78**, 1807 (1997)

Ligas de Superfície: Pd sobre Cu(111) e Cu sobre Pd(111)

Capítulo 5

Crescimento Homoepitaxial de Pd sobre Pd(111) e Liga de Sb sobre Pd(111)

5.1- Introdução

No capítulo anterior, foram apresentados alguns exemplos de formação de liga substitucional aleatória para superfícies. Estes compreendiam a classe de ligas de superfície que formam soluções sólidas em um grande intervalo de concentrações. O segundo caso, consiste nas ligas de superfície que não formam soluções sólidas no volume. Estas são interessantes como salientado nos capítulos 1 e 2 por se constituírem em novos materiais com propriedades possivelmente diferentes. Um dos exemplos já discutido para aplicação das ligas bidimensionais, é no “projeto” de catalisadores para reações específicas (vide exemplo de Au sobre Ni seção 4.1). Uma série de outros exemplos de aplicações podem ser listados como: proteção à corrosão (o “anti-catalisador”), filmes magnéticos, sensores, etc. [1].

Um caso particular de aplicação de ligas de superfície está no controle de crescimento de materiais, por exemplo por técnicas como MBE. Em áreas como microeletrônica, o crescimento ordenado e livre de contaminantes dos materiais, como por exemplo semicondutores, é um dos fatores determinantes nas propriedades elétricas dos dispositivos eletrônicos. O mesmo pode ser dito para as aplicações ópticas de superfícies metálicas. Como visto no capítulo 2, apesar do processo de crescimento depender de uma série de fatores termodinâmicos e cinética complicada, em alguns casos pode-se prever o modo de crescimento através de considerações energéticas próximas do equilíbrio termodinâmico. Neste caso, sugere-se que o modo de crescimento é governado pelas

energias livres de superfície, conforme expresso nas equações 2.25 e 2.26. Para uma particular direção cristalográfica se o material A cresce sobre B camada sobre camada (FV) [Cu sobre Pd(111)]; a análise energética propõe que B crescerá sobre A em um modo diferente : ilhas tridimensionais (VW) ou misto (SK) – caso de Pd sobre Cu(111).

É possível alterar o modo de crescimento dos materiais basicamente através de 3 formas:

- 1- fatores cinéticos - variando a temperatura do substrato e taxa de deposição ;
- 2- fatores estruturais - produzindo artificialmente alta densidade de estruturas que induzem nucleação 2D antes do processo convencional de crescimento (exemplo: criação de defeitos por “sputtering” ou reconstruções via “annealing/cooling”);
- 3- fatores energéticos - alterando a relação de energia livre de superfície pela presença de um surfactante na superfície;

Obviamente a separação aqui apresentada é artificial, pois quando alteramos a estrutura, de alguma forma estamos também alterando a energia livre de superfície. O mesmo pode ser pensado para os fatores cinemáticos. Não obstante, os fatores energéticos não são única e exclusivamente devido à identidade química do composto utilizado como surfactante, mas também depende por exemplo da geometria em que estes se encontram na superfície.

Nem sempre é possível produzir as condições ideais de crescimento através de fatores cinéticos ou estruturais. Em alguns casos, estes não são permitidos. Um exemplo é o crescimento de heteroestruturas em sistemas com alta difusão ou segregação dos materiais. Quando o substrato é aquecido para induzir crescimento camada sobre camada, pode ocorrer a formação de liga via difusão/segregação de material (caso de Pd sobre Cu(111)). Um exemplo atual e de grande importância tecnológica, onde o tratamento térmico não é permitido, consiste no crescimento camada sobre camada de Si sobre Si(111) dopado com P para produção do “hardware” de computadores quânticos baseados no modelo de Kane [2]. Sabe-se como produzir a superfície dopada com fósforo; contudo, ainda não se encontrou uma forma de crescer Si camada sobre camada a temperaturas suficientemente baixas para que o P não segregue durante a deposição [3]. Atualmente a melhor opção para resolver este problema parece ser encontrar um surfactante para este sistema.

5.2 – Surfactantes

A definição clássica de um surfactante é: “*uma substância que reduz a tensão superficial aumentando as propriedades de ‘spreading’ e ‘wetting’*” [4,5]; ou seja, um tensoativo (sabão). Do ponto de vista de crescimento de material, um surfactante é um agente que pode alterar significativamente a relação entre as energias livres de superfície (tensão superficial) do substrato e do material depositado, de tal forma que, o modo de crescimento pode ser mudado; por exemplo, induzindo um crescimento em duas dimensões (camada sobre camada) em oposição ao crescimento tridimensional de ilhas para uma particular face do cristal.

A literatura apresenta uma série de exemplos de mudança do modo de crescimento através de surfactantes, usualmente denominada “Surfactant Mediated Epitaxy”(SME). Por exemplo: a presença de pequenas quantidades de Sb, As ou Te, muda o crescimento de Ge sobre Si (100) de Stranki-Krastanov (misto) para Frank-Van der Merwe (camada sobre camada) [6-9]. O mesmo acontece quando se cresce InAs sobre GaAs (100) previamente coberto por Te[10,11]. Foi observado também que a presença de Sb em Ag (111) [12-14,16], O em Pt(111) [15], e In em Cu(100)[16] pode induzir o crescimento homoepitaxial camada sobre camada, em condições onde o modo de crescimento tipo ilhas tridimensionais é naturalmente favorecido.

Uma série de trabalhos, na sua maioria teóricos, tenta estabelecer modelos para entender os mecanismos envolvidos em um crescimento SME. A compreensão dos processos físicos envolvidos é extremamente importante não só do ponto de vista acadêmico, mas pelo fato de no futuro ser possível encontrar o elemento surfactante ideal em cada caso. Zhang e Lagally [14] sugeriram um modelo geral para SME em homoepitaxia de sistemas metálicos. Este estabelece uma relação entre os potenciais efetivos de atração entre os átomos do metal (A) e do surfactante (S):

$$V_{A-A} > V_{A-S} \gg V_{S-S} \quad \text{eq.5.1}$$

se a desigualdade for satisfeita, uma subcamada de átomos S agirá como um bom surfactante no crescimento de A sobre A. Se V_{S-S} é muito menor que KT , os átomos S não se agregarão, não havendo a formação de ilhas do tipo S. Para uma determinada temperatura, se $V_{A-A} > V_{A-S}$ e ambos são muito maiores que $K_B T$, a presença de pares A-S na superfície funcionam como centros de nucleações bidimensionais, de forma que a formação de ilhas 2D em torno do centro de nucleação é mais favorável que a formação de ilhas 3D. Quando uma camada está para ser completada, a condição $V_{A-A} > V_{A-S}$ implica que é mais favorável que o átomo surfactante “flutue” para a superfície através de um processo de “troca de lugar” com átomos do tipo A. Este modelo pode explicar de forma bastante satisfatória a atuação SME em Pt/O/Pt(111) e Cu/In/Cu(100) [15,16].

No caso de S estar localizado em uma borda de um degrau, o mecanismo sugerido é o de “rolamento” do átomo S, cedendo lugar a átomos do tipo A. Desta forma, ilhas bidimensionais crescem empurrando os átomos do tipo S, que permanecem sempre nas bordas de degraus.

Este modelo foi, no entanto, insuficiente para explicar o crescimento de Ag/Sb/Ag(111). Neste caso, um modelo de centros repulsores foi proposto por Scheffler e colaboradores [13,17]. Através de cálculos de DFT (Density-Functional Theory), os autores atribuíram a diferença de parâmetro de rede entre Sb e Ag, como sendo condição para que Sb “flutue” durante o processo de crescimento (processo necessário para alimentar os centros repulsores responsáveis pelo SME). Neste caso será que um átomo com tamanho parecido ao Sb (mas estrutura eletrônica bem diferente) produziria um efeito semelhante?

Até hoje, não existe um consenso geral sobre quais os fatores influenciam nas propriedades surfactantes (estrutura eletrônica de superfície + elemento surfactante, tamanho do átomo surfactante, parâmetro de rede do substrato, etc.); nem tão pouco existe um modelo geral capaz de prevê-los; levando-se em conta por exemplo a temperatura do substrato. Faz-se necessário o aumento no número de trabalhos teóricos e experimentais, para que no futuro, possamos entender melhor a física relacionada ao crescimento SME.

Neste sentido, alguns estudos sistemáticos e dirigidos para determinadas classes de metais e possíveis “candidatos” à surfactantes poderão aprofundar nossos conhecimentos sobre o problema. Em particular, verificou-se que uma série de elementos com estrutura de banda “sp” (O, Sn, Sb, In, As) apresentam propriedades surfactantes para crescimento

homoepitaxial de alguns metais nobres e de transição, com *banda d* cheia ou quase cheia (Cu, Ag, Au, Ni, Pd e Pt) que não crescem camada sobre camada¹ em condições “naturais”[18]. Existe uma série de estudos teóricos e experimentais para a maioria destes metais com exceção ao Pd [19,20]. Neste trabalho, iniciamos um estudo do crescimento de Pd sobre Pd(111) em dois regimes de temperaturas (temperatura ambiente e maiores que 200°C); investigando também o papel de Sb como possível surfactante deste sistema.

5.3 - Crescimento de Pd sobre Pd(111)

5.3.1 - Revisão da literatura

Apesar da importância tecnológica e acadêmica, existem poucos trabalhos na literatura sobre o crescimento homoepitaxial de Pd em Pd(111) em condições “naturais”. O trabalho teórico de Y. Li e A.E. DePristo [18] tenta prever o modo de crescimento para uma série de metais de transição e metais nobres, incluso Pd. O cálculo relaciona os potenciais de barreira para difusão dentro da camada (K_{intra}) e difusão entre camadas (K_{inter}). Se $K_{inter} > K_{intra}$, então a barreira de potencial para o átomo literalmente “subir um degrau” será maior do que para o mesmo mover-se no plano e se ligar as bordas de uma ilha 2D. Neste caso, o crescimento 2D é favorecido. O caso contrário, $K_{intra} > K_{inter}$, é mais fácil os átomos irem se empilhando sobre uma ilha, do que movimentar-se no plano ou “descer um degrau”; favorecendo o crescimento 3D. Este trabalho previu que : Ag, Cu, Au e Ni tem crescimento 3D para a direção (111), confirmando uma série de outros trabalhos já citados; enquanto, Pd e Pt devem ter crescimento 2D. No caso de Pt, verificou-se um conflito com este modelo pois em alguns intervalos de temperatura (340 K < T < 450K) o crescimento foi 3D. Segundo os valores deste mesmo trabalho, Pd deveria ter crescimento 2D para todos intervalos de temperaturas pois apresentou a melhor relação entre as energias neste sentido. Contudo, isto não foi verificado em um trabalho mais recente por A. *Steltenpohl et al.* [19,20]; onde o crescimento foi 3D para Pd e Pt em um longo intervalo de temperaturas. Neste trabalho, os autores propuseram um novo modelo onde a depopulação de estados de superfície permitem decrescer a energia de barreira K_{intra} (normalmente denominada barreira de Ehrlich-

¹ Nestes metais o crescimento não é camada sobre camada pelo menos em alguns intervalos de temperatura [18]

Schwoeber (ES)); induzindo crescimento 2D. Os autores utilizaram oxigênio como agente para depopular os estado de superfície, que abaixou a energia de barreira ES no caso de Pt. Como Pd é um dos metais de transição que já tem este estado completamente depopulado [21,22], não foi observado efeito apreciável no crescimento. Esta talvez seja uma explicação física do mecanismo de atuação de um surfactante; indicando algumas pistas sobre o possível efeito da estrutura eletrônica do substrato + surfactante, no modo de crescimento por SME.

5.3.2 – Estudo RHEED do crescimento de Pd sobre Pd(111)

Com base nos trabalhos anteriores já mencionados, gostaríamos de verificar primeiramente se Pd não cresce camada sobre camada à temperatura ambiente e posteriormente verificar se Sb também atua como surfactante neste sistema. O monitoramento dinâmico do crescimento utilizou a técnica RHEED.

Os procedimentos para a preparação da experiência foram a limpeza do cristal por ciclos de bombardeamento de íons de argônio e aquecimento do substrato até produzir um padrão (LEED/RHEED) com pontos bastante pequenos e baixo espalhamento difuso (background).

Na figura 5.1 estão apresentados os padrões RHEED para o crescimento de Pd em 3 situações diferentes; sempre mantendo a taxa de evaporação de Pd igual a 0.7 ± 0.05 ML/min:

figura 5.1 coluna à esquerda :

A fig.5.1.a mostra o padrão RHEED para a superfície de Pd(111) limpo, com feixe incidente segundo uma direção equivalente a $[1, \sqrt{3}]$ da representação da fig.5.1.c. A figura 5.1.b apresenta o “profile” de 10 minutos de evaporação de Pd com substrato à temperatura ambiente.

Crescimento Homoepitaxial de Pd sobre Pd(111) e Liga de Sb sobre Pd(111)

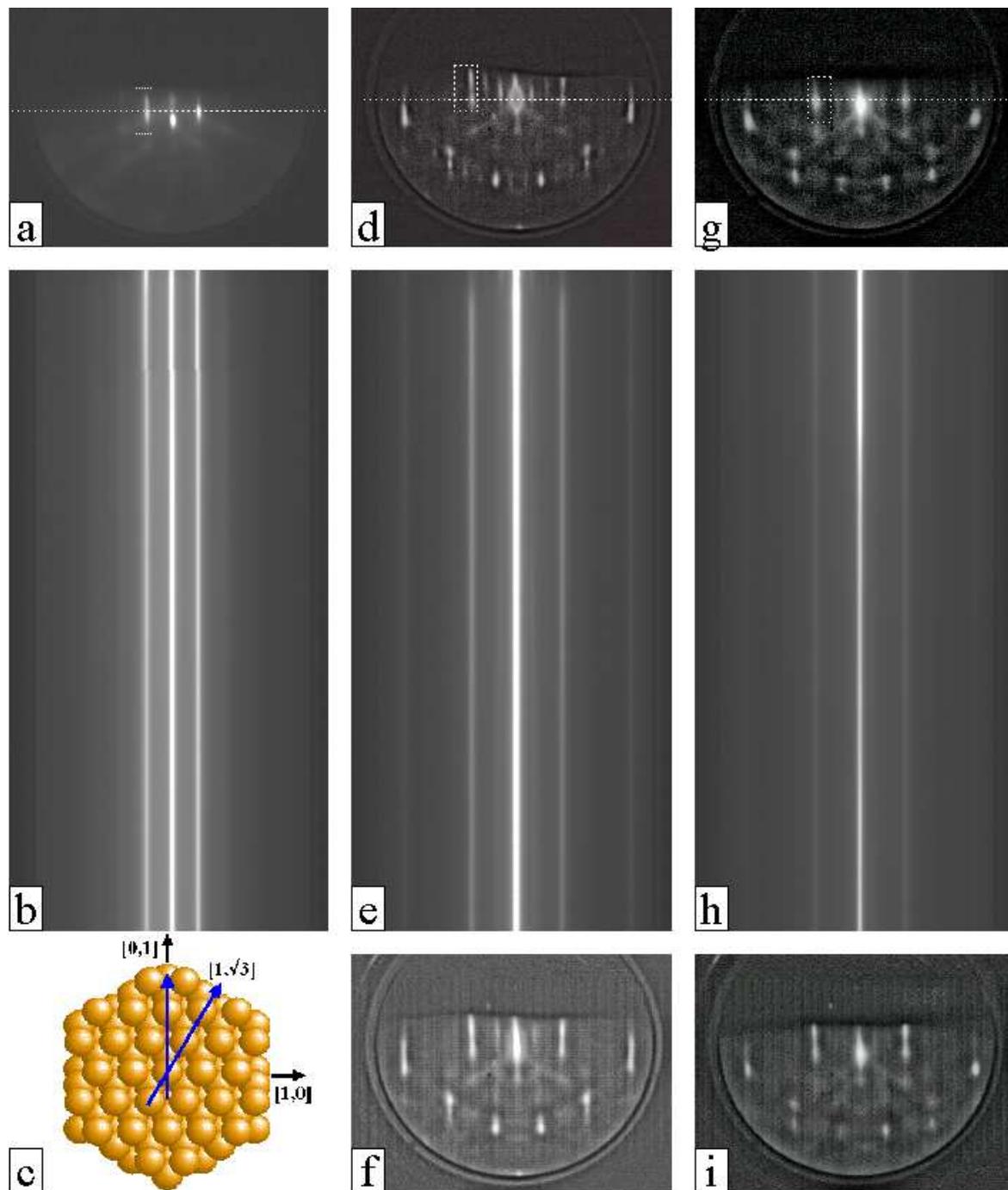


Figura 5.1 – Padrões RHEED e “profiles” para 10 min. de evaporação de Pd em cada caso. (vide texto)

figura 5.1 coluna central:

Primeiramente foi evaporado 0.5-2 ML de Sb sobre a superfície de Pd(111) à temperatura ambiente, com subsequente aquecimento a aproximadamente 250 °C. Uma superestrutura denominada Pd(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sb pode ser observada no padrão LEED (figura 5.2) e também no padrão RHEED (figura 5.1.d); ambos à temperatura ambiente. Particularmente na figura 5.1.d pode-se notar algumas estruturas sobre os círculos de Laue que são típicos da geometria ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°. Subseqüentemente foi crescido à temperatura ambiente, um filme de Pd sobre esta superestrutura por 10 minutos (“profile” na figura 5.1.e). Após a evaporação de aproximadamente 7 ML de Pd ainda existiam evidências da estrutura ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° no RHEED (figura 5.1.f). Esta era uma evidência da segregação de Sb para a superfície. As evidências do RHEED foram confirmadas pelo LEED, que revelou um padrão bastante difuso, mas apresentando as mesmas estruturas da figura 5.2.

Este resultado indicava que Sb segregou muito pouco durante o processo de crescimento do filme de Pd, formando algumas ilhas com a superestrutura inicial. Ao aquecermos o substrato a aproximadamente a mesma temperatura de preparação da superestrutura; foi verificado um padrão LEED com a mesma intensidade e qualidade daquele obtido inicialmente. Isto mostra que Sb segrega para a superfície ao invés de formar liga no volume. A análise das intensidades dos picos XPS confirmou os resultados LEED descartando ainda a possibilidade da superestrutura ser devido a uma contaminação, por exemplo, de CO.

figura 5.1 coluna à direita:

Pelo fato de Sb ter segregado (em pequena quantidade) após evaporarmos 7 camadas de Pd, gostaríamos agora de verificar o que acontece quando crescemos Pd sobre a superestrutura a temperaturas elevadas (200-300°C)².

O procedimento envolveu inicialmente a evaporação de Sb sobre Pd(111) à temperatura de aproximadamente 250 °C. Após interromper a evaporação, o RHEED apresentou uma intensidade constante no tempo com um padrão característico da

² Apesar desta montagem conter um termopar no porta amostras, não foi possível medir com exatidão a temperatura no cristal. No entanto, os padrões LEED e RHEED mostraram a superestrutura de Sb do início ao fim da evaporação de Pd.

Crescimento Homoepitaxial de Pd sobre Pd(111) e Liga de Sb sobre Pd(111)

superestrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (figura 5.1.g). Em seguida evaporou-se 10 minutos de Pd sobre o cristal nestas condições (profile da figura 5.1.h). Ao final, o RHEED revelava o padrão da figura 5.1.i .

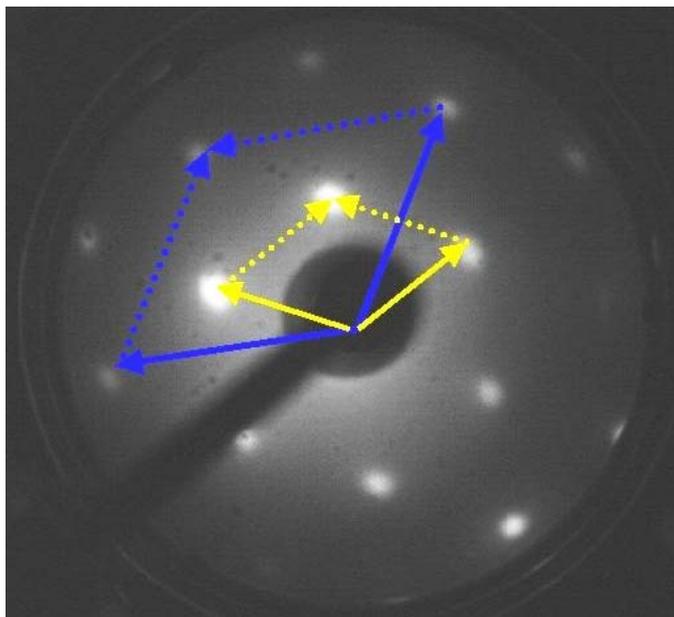


Figura 5.2 – Padrão LEED para Pd(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sb obtido à temperatura ambiente e com $E_0=50$ eV (incidência próxima da normal). Os vetores das células unitárias são indicados em azul e amarelo, respectivamente para o substrato e superestrutura.

Pelos padrões dinâmicos (profile) do RHEED não é possível verificar grandes mudanças nas estruturas como a variação no parâmetro de rede. No entanto, verificou-se que durante o processo de evaporação de Pd, Sb segregou para a superfície principalmente a altas temperaturas. Após o crescimento da figura 5.1.h verificou-se pelo LEED (à temperatura ambiente) um padrão novamente idêntico ao da figura 5.2; e a mesma relação entre os picos de Pd 3d e Sb 3d no XPS.

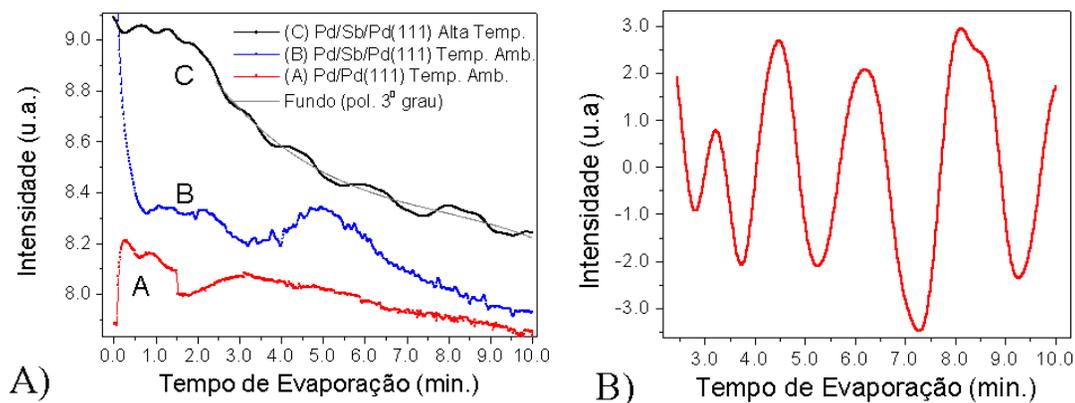


Figura 5.3 – (a) Intensidade RHEED como função do tempo de evaporação para três crescimentos distintos de Pd sobre Pd(111) (detalhes no texto). (b) Oscilações RHEED para o crescimento da curva C (subtraído fundo e suavizado com FFT-10 pontos).

O que se pode dizer então sobre o modo de crescimento nos três casos apresentados? Para responder esta questão foi feita uma análise da intensidade RHEED dos três “perfis” da figura 5.1. A figura 5.3.a mostra a intensidade integrada em uma pequena janela definida no padrão RHEED, como função do tempo de cobertura. A curva (A) corresponde a evaporação de Pd sobre Pd(111) à temperatura ambiente, (B) corresponde a evaporação de Pd sobre Pd(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sb à temperatura ambiente, e (C) corresponde a evaporação de Pd sobre Pd(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sb a altas temperaturas. Só é possível verificar oscilações da intensidade RHEED, durante todo o intervalo de crescimento, para a curva (C) (vide figura 5.3.b); indicando que neste caso o crescimento foi camada sobre camada. No entanto, verificou-se que o padrão RHEED da figura 5.1.f apresentava linhas alongadas e finas, sem a presença de pontos extras. Este é um forte indicativo de que a superfície não é muito rugosa nem apresenta ilhas 3D grandes.

Até o presente momento, esta é a primeira evidência de crescimento camada sobre camada de Pd sobre Pd(111) à temperaturas maiores que 200 K [23]. No entanto, não é possível dizer se o modo de crescimento foi realmente induzido pela combinação de Sb

presente na superfície a altas temperaturas; ou se este deve-se apenas ao aumento da temperatura.

5.4 – Determinação estrutural de Pd(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° -Sb

A capacidade de Sb atuar como surfactante no crescimento homoepitaxial de Pd sobre Pd(111) poderá ser verificada através de novos experimentos RHEED com e sem a presença de Sb na superfície e com variação de temperatura.

Por outro lado, mostrou-se aqui que Sb não tem tendência de difundir para o volume. É mais apropriado pensar que o mesmo sempre tenderá a segregar para a superfície. No entanto, este formará liga na superfície ou não? Qual tipo de estrutura ocorre neste sistema? A resposta para estas questões é de fundamental importância para possíveis modelamentos da estrutura eletrônica por cálculos de primeiros princípios; onde as posições atômicas serão previamente fornecidas. Através da análise da estrutura eletrônica para diferentes situações geométricas poderemos obter maiores informações sobre o possível efeito surfactante de Sb neste sistema (É importante lembrar que a energia de superfície e as diferentes barreiras de segregação, são funções diretas da estrutura geométrica).

Apesar do padrão LEED mostrar uma superestrutura ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, existe um grande número de modelos compatíveis com este padrão. Somente uma análise das curvas IxV ou outros métodos de determinação estrutural podem distinguir qual estrutura realmente se formou. Utilizamos para tanto, novamente a técnica de difração de fotoelétrons.

Sobre uma superfície limpa de Pd(111) previamente recristalizada foi evaporado Sb a partir de uma célula de Knudsen (figura 3.3.b) . Após um tratamento térmico a aproximadamente 250 °C por 30 minutos, obteve-se a superestrutura desejada e homogênea sobre toda a área do cristal. Durante a rampa de aquecimento (30 – 250 °C) não foi observado no LEED, nenhuma outra fase ordenada além da ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°.

Excitamos o material com radiação síncrotron proveniente da linha SGM, monocromatizada para a energia de 650 eV, gerando fotoelétrons com energia cinética de 315 eV para o Pd 3d , e 122 eV para o Sb 3d_{5/2} . Devido à baixa concentração de Sb na

superfície (0.33 ML é a concentração ideal para formação de uma superestrutura compatível com a geometria do padrão LEED), a medida dos dados de PED para Sb foi prejudicada, pois demandava um tempo muito grande para se obter uma boa relação sinal-ruído. No caso de Sb estar realmente somente na primeira camada, os dados de difração que contêm informações relevantes a respeito da estrutura são provenientes de ângulos polares de emissão $\theta > 70^\circ$. Infelizmente, o sinal de fotoelétrons para ângulos de emissão razantes à superfície é muito menor que para ângulos próximos à emissão normal. A curva azimutal para o maior ângulo polar medido ($\theta = 75^\circ$) levou 3 horas para ser efetuada. O longo tempo de aquisição impossibilitou coletarmos dados em ângulos mais razantes. Para a amostra à temperatura ambiente, foram obtidas as curvas azimutais de PED num intervalo total de 120° em passos de 3° , variando o ângulo polar da amostra de $15^\circ \leq \theta \leq 75^\circ$ em passos de 5° .

Apesar dos dados de Sb estarem com muito ruído (figura 5.4), este foi útil na determinação estrutural quando testamos dois dos modelos mais prováveis .

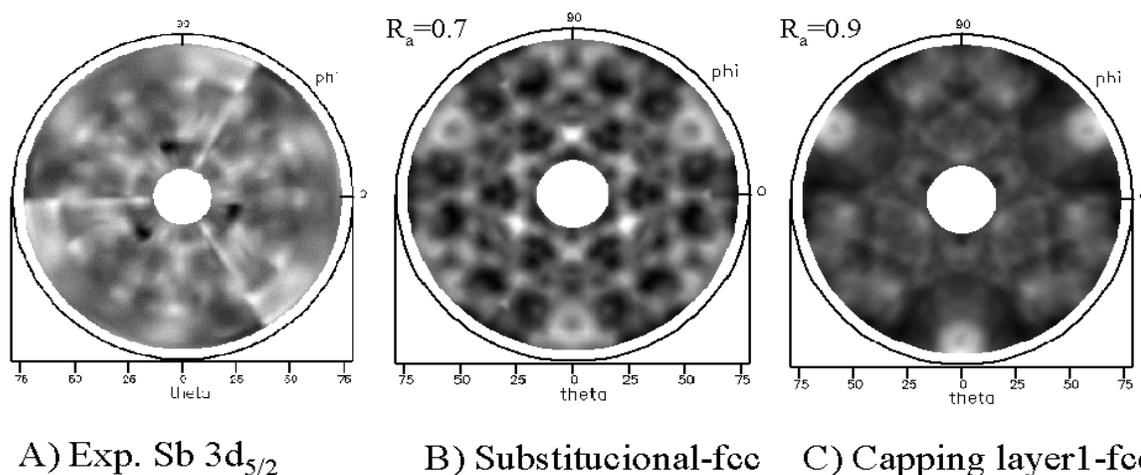


Figura 5.4 – Padrões de difração de fotoelétrons no intervalo polar de $15^\circ \leq \theta \leq 75^\circ$ para Sb $3d_{5/2}$ excitados com $h\nu = 650$ eV. (A) Experimento ; (B) modelo substitucional-fcc; (C) modelo de Capping layer 1-fcc (veja texto para detalhes).

Crescimento Homoepitaxial de Pd sobre Pd(111) e Liga de Sb sobre Pd(111)

Segue abaixo os principais modelos compatíveis com o padrão LEED observado:

- top – primeira camada contendo apenas átomos de Sb em uma geometria $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0$, ocupando sítios sobre os átomos de Pd;
- overlayer-fcc – a mesma estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0$ na primeira camada, com os átomos ocupando sítios hollow-fcc;
- overlayer-hcp – nesta situação os átomos de Sb ocupam sítios hollow-hcp produzindo falha de empacotamento na direção perpendicular à superfície (CBCABCABC...);
- substitucional-fcc – a primeira camada forma uma liga substitucional ordenada de Pd₂Sb com a geometria $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0$ (célula unitária contendo 1 átomo de Sb e 2 átomos de Pd), cuja a forma de empacotamento é fcc (ABCABCABC...)
- Substitucional –hcp – a mesma situação anterior, mas apresentando falha de empacotamento na última camada (CBCABCABC...).
- substitucional-fcc 2 – a mesma situação da substitucional-fcc com concentrações diferentes na liga : PdSb₂;
- substitucional-hcp 2 – a mesma situação da substitucional-hcp com concentrações diferentes na liga : PdSb₂;
- Capping layer 1 – 1 ML de Pd na primeira camada com liga substitucional ordenada na segunda camada (Pd₂Sb ou PdSb₂) com empacotamento fcc ou hcp;
- Capping layer 2 – 1 ML de Sb na primeira camada com liga substitucional ordenada na segunda camada (Pd₂Sb ou PdSb₂) com empacotamento fcc ou hcp;
- Multi-layer – 1ML de Sb na segunda camada com todas os 7 primeiros modelos como primeira camada.

O modelamento teórico utilizou o pacote MSCD (convencional), usando um cluster com formato de parabolóide de revolução, com raio de 10 Å e profundidade 12 Å, com um total de 209 átomos distribuídos em 6 camadas. As simulações foram feitas primeiramente envolvendo os dados de Pd 3d com parâmetros estruturais iguais ao do Pd no volume e não estruturais iguais aos encontrados para Pd(111).

O modelo top apresentou fator $R_a \sim 1$. As simulações para os modelos overlayer-fcc, overlayer-hcp, substitucional-fcc, e substitucional-hcp são apresentados com os respectivos fatores R_a na figura 5.5 .

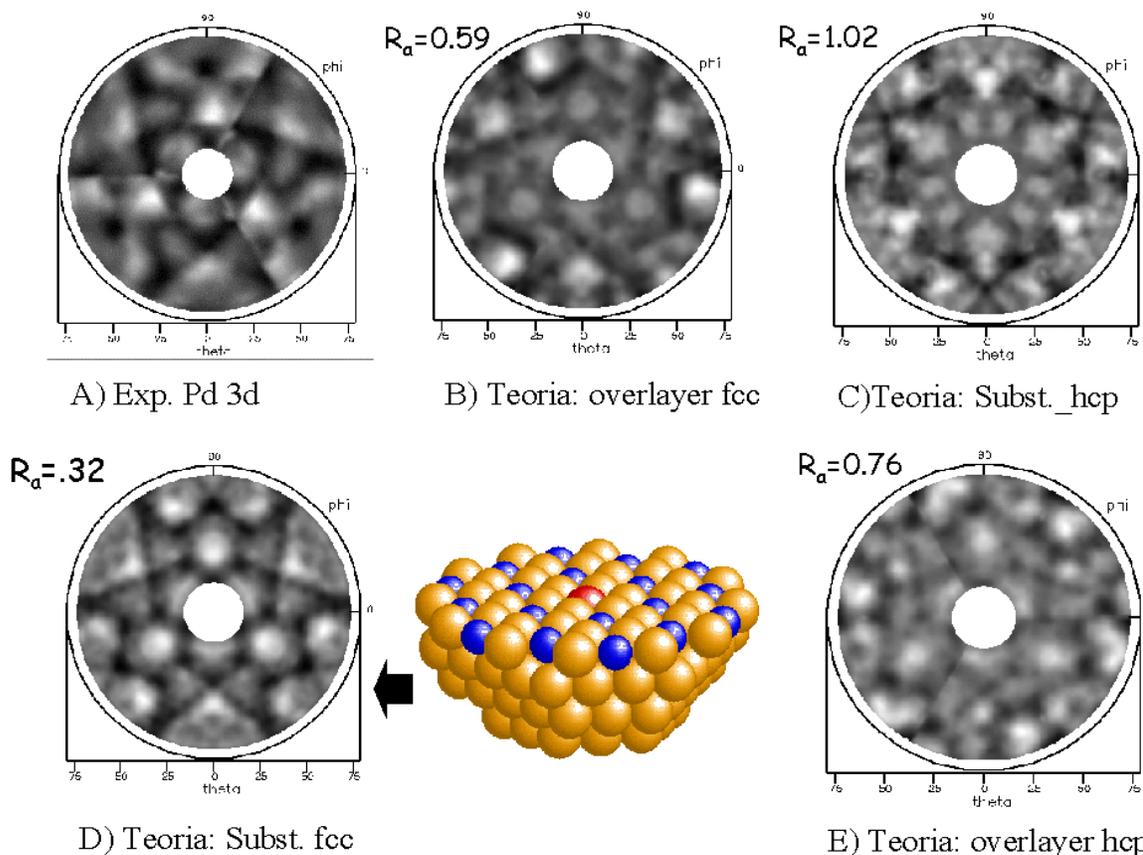


Figura 5.5 - Comparação teoria – experimento para os padrões de PED do sistema Pd(111)+Sb($\sqrt{3}$). O fator R_a e a comparação visual mostra uma boa concordância entre o modelo (D) Substitucional_fcc e (A) dados experimentais. O modelo de “cluster” utilizado na simulação (D) é mostrado com os átomos de Pd em laranja e os átomos de Sb em azul (o átomo em vermelho representa o Sb emissor).

O modelo com menor fator R_a foi o substitucional-fcc. Este resultado é bastante interessante já que para sistemas semelhantes como Sb sobre Ag(111) [14] e Sb sobre Cu(111) [24], vários estudos experimentais e teóricos encontram o modelo substitucional-hcp (maiores detalhes sobre estas duas geometrias serão discutidos na próxima seção).

Crescimento Homoepitaxial de Pd sobre Pd(111) e Liga de Sb sobre Pd(111)

Os cinco últimos modelos listados aqui, apresentaram sempre fator $R_a > 0.43$. Destes, o menor valor ($R_a=0.43$) foi para o substitucional-fcc 2, que assume uma liga com o dobro de concentração de Sb (PdSb_2) na primeira camada; no entanto, o fator R_b relativo à intensidade dos picos (veja definição no capítulo 3) foi praticamente o dobro ($R_b=0.62$) do encontrado para o melhor modelo (substitucional-fcc $R_b=0.35$).

Determinado o modelo substitucional-fcc, foi feito um refinamento nos parâmetros estruturais e não estruturais usando os dados para Pd 3d como emissor. Deixando relaxar o parâmetro de rede paralelo à superfície das duas primeiras camadas de átomos, verificou-se um mínimo nos fatores R_a para o valor dado pelo volume de Pd(111), resultado já esperado para a superfície (111) destes metais. A relaxação na direção perpendicular à superfície foi feita em duas etapas:

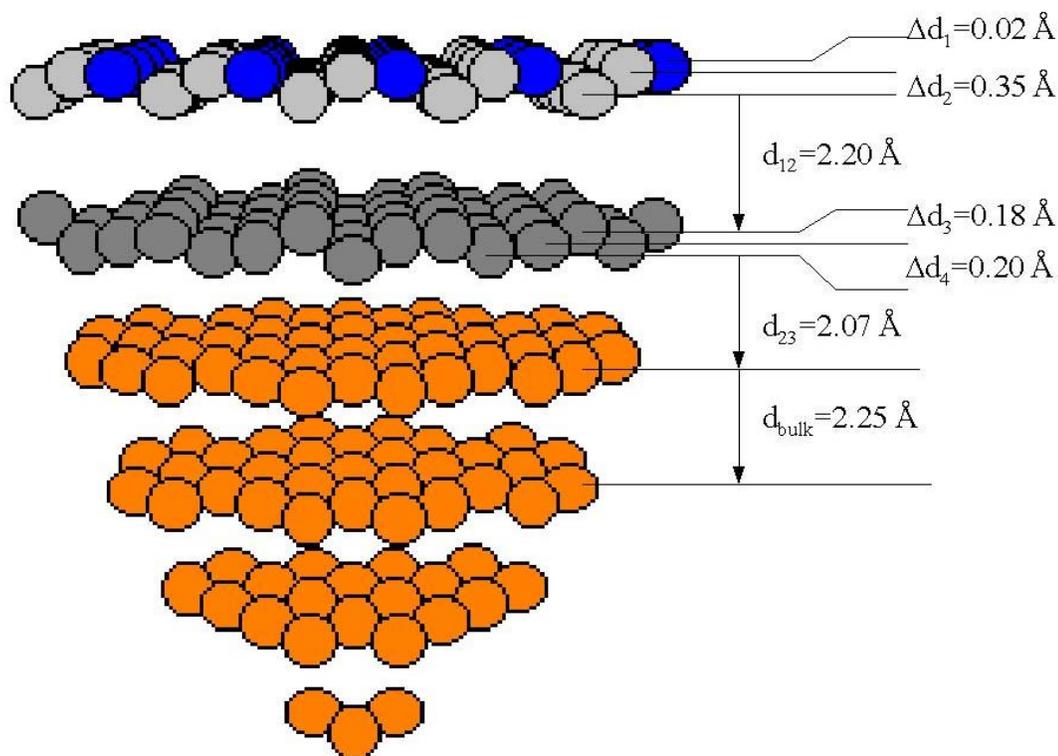


Figura 5.6 – Representação para o cluster substitucional-fcc após relaxação. Em azul estão representados os átomos de Sb; em cinza os átomos de Pd da primeira e segunda camada; e em laranja os átomos de Pd do volume.

Primeiramente procurou-se um mínimo no fator R_a como função das distâncias entre camadas d_{12} e d_{23} , mantendo todos os átomos coplanares nas respectivas camadas. Nesta situação produziu-se um mínimo com fator $R_a = 0.3325$ para a estrutura que considerou $d_{12} = 2.20 \text{ \AA}$ ($\Delta d_{12} = -2.2 \%$) e $d_{23} = 2.22 \text{ \AA}$ ($\Delta d_{23} = -1.3 \%$). No entanto este mínimo não está bem definido. Não existe razão para os átomos estarem coplanares. De fato, para Sb sobre Ag(111) [14] encontrou-se que os átomos de Sb não ficam coplanares com os de Ag.

Um segundo refinamento permitiu que todos os 3 átomos da célula unitária da primeira e segunda camadas movessem livremente na direção perpendicular à superfície. Encontramos um mínimo no fator $R_a = 0.27$ para a reconstrução apresentada em detalhes na figura 5.6. Considerando d_{12} e d_{23} definidos na figura 5.6, houve uma relaxação respectivamente de -2.2% e -8% .

5.5 – Estrutura eletrônica de Sb sobre Pd(111)

Paralelamente ao estudo estrutural da superfície de Sb sobre Pd(111) através de difração de fotoelétrons, iniciou-se um estudo da estrutura eletrônica da liga por XPS, UPS e cálculos de primeiros princípios usando a teoria DFT.

No caso de realmente ter ocorrido formação de liga, espera-se que os espectros de fotoemissão de um nível de caroço seja afetado, por exemplo com o deslocamento químico. A figura 5.7 mostra o espectro XPS para Pd 3d da superfície limpa e para a superestrutura de Sb sobre Pd(111). Verificou-se um deslocamento de $+0.2 \text{ eV}$ na posição do pico $3d_{5/2}$ do Pd na liga em relação ao valor do mesmo na superfície limpa Pd(111). Uma segunda diferença interessante entre estes espectros está na quase completa supressão do satélite de shake-up do Pd $3d_{3/2}$ (deslocado deste pico de -6.0 eV).

Nos metais de transição, os níveis d (orbital localizado) pertencentes à banda de valência estão quase completos (Ni e Pd), espera-se a formação de satélites de shake-up como efeito de blindagem metálica durante o processo de emissão de elétrons no regime da aproximação abrupta [25-27]. No estado fundamental (antes da ionização de um nível de caroço) a configuração dos átomos será: Pd ($3d^{10}4d^95s^1$). Após a ionização de um nível de caroço (por exemplo o 3d), gera-se um potencial extra de atração onde os orbitais tendem a

Crescimento Homoepitaxial de Pd sobre Pd(111) e Liga de Sb sobre Pd(111)

relaxar suas energia, para blindar a vacância criada; neste sentido, elétrons de condução deverão também blindar esta vacância preenchendo os estados (abaixo do nível de Fermi).

Um modelo bastante simples de se imaginar o processo é considerar que o orbital 4d fica totalmente abaixo do nível de Fermi devido à relaxação. Espera-se uma blindagem metálica da vacância neste nível por elétrons “sp” da banda de condução apresentando a configuração final: Pd ($3d^9 4d^{10} 5s^1$). A blindagem também poderá ser feita preenchendo o estado 5s; neste caso a configuração do estado final será: Pd ($3d^9 4d^9 5s^2$). O primeiro caso representa o estado de maior probabilidade (linha principal) e o segundo a linha satélite (shake-up).

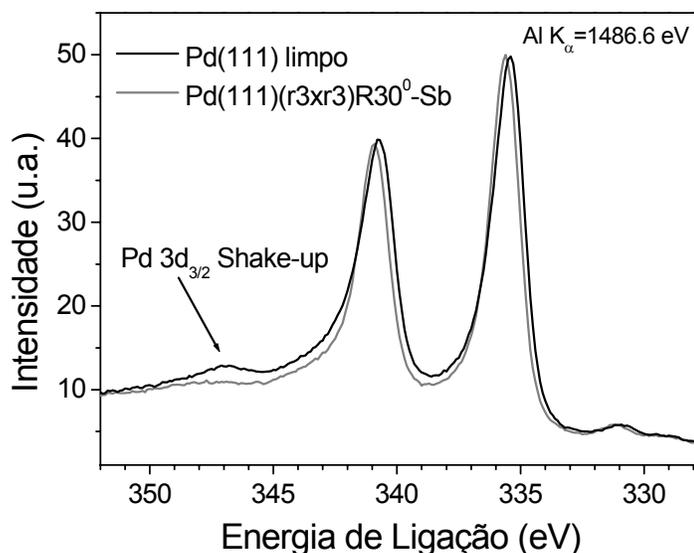


Figura 5.7 – XPS para Pd 3d excitado com Al K α ($h\nu=1486.6$ eV). Em preto o espectro para Pd(111) limpo e em cinza o espectro para a superestrutura Pd(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30⁰-Sb

No caso da formação de liga, uma redistribuição de cargas, internas ao átomo de Pd; ou uma transferência de carga de Sb para os orbitais da banda de valência de Pd podem estar suprimindo o efeito de shake-up visto no espectro da figura 5.7. No entanto, sem um estudo mais aprofundado da estrutura eletrônica, com modelamento teórico, é difícil dizer o que realmente produziu a supressão do satélite.

Os espectros de UPS da banda de valência obtidos por radiação proveniente de uma lâmpada de He (figura 5.8), mostram além do deslocamento químico, uma grande mudança

na estrutura eletrônica devido a presença de Sb na superfície. Pode-se notar uma depopulação dos estados próximos ao nível de Fermi. A análise direta dos espectros UPS é complicada pois esta pode ser devido a uma hibridização dos estados de Sb e Pd; um efeito estrutural; ou ainda um simples efeito de diferença de seção de choque para Pd e Sb.

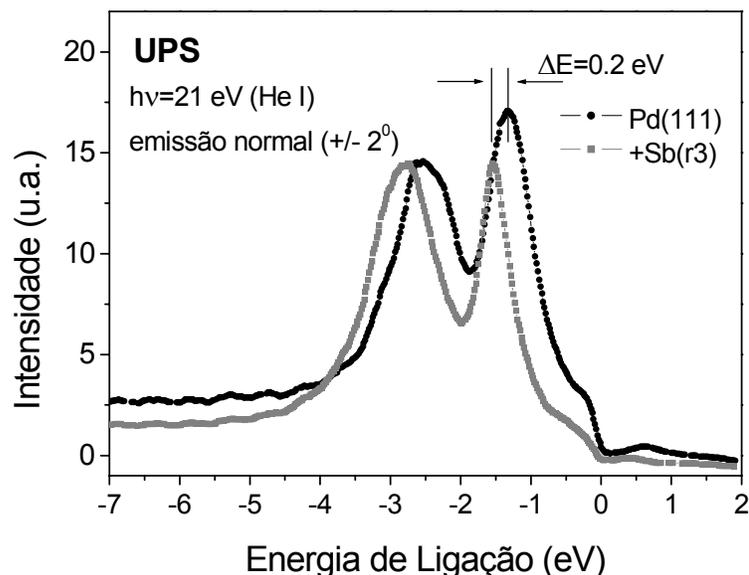


Figura 5.8 – UPS excitado por He I da banda de valência (emissão normal) de Pd(111) (curva em preto) e Pd(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sb (curva em cinza).

Um possível esclarecimento da estrutura eletrônica de valência, pode ser obtido por cálculos de primeiros princípios usando a Teoria do Funcional Densidade (DFT) [28]. Os cálculos aqui apresentados, utilizaram o código de computador FHI98md [31], que é baseado em um procedimento iterativo para obter a estrutura eletrônica do estado fundamental do material. Este utiliza um formalismo de pseudo-potencial expandido em ondas planas. Os pseudo-potenciais utilizados consideraram o funcional LDA-(PW/TM) (Local Density Approximation – Perdew-Wang/Troullier-Martins (norma conservada) [29,30]) gerados pelo código fhi98PP [31].

O potencial gerado foi testado usando métodos convencionais (transferibilidade, propriedades de espalhamento, energias de excitação -- veja manual do programa [31,32]) e também na descrição das propriedades estruturais e eletrônicas (DOS) do volume de Pd e

Crescimento Homoepitaxial de Pd sobre Pd(111) e Liga de Sb sobre Pd(111)

Sb. Alguns parâmetros fundamentais para a descrição das propriedades estruturais e eletrônicas de um material neste tipo de cálculo são: número de ondas planas em que os estados são expandidos (controlado pela energia de corte, E_{cut}) e número de pontos \mathbf{k} não equivalentes dentro da primeira zona de Brillouin³. A partir da energia de corte igual a $E_{\text{cut}}=544$ eV e “sampling” homogêneo do número de pontos \mathbf{k} igual a $6 \times 6 \times 6$, produziu um mínimo na energia total do volume de Pd e Sb, para valores estruturais muito próximos aqueles encontrados experimentalmente. No caso de Pd encontramos parâmetro de rede $a=3.93$ Å (exper. 3.89 Å) e bulk modulus=1.8 Mbar (exper. 1.7 Mbar). Para Sb foi encontrado $a=4.307$ Å (exp. 4.304 Å) e bulk modulus=0.42 Mbar (exp. 0.39 Mbar). É conhecido da literatura que o funcional LDA superestima os parâmetros estruturais.

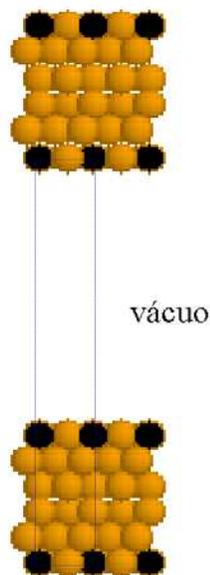


Figura 5.9 – Representação de um “slab” para a estrutura Pd(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sb (substitucional –fcc) com 18 átomos por célula unitária. Os átomos de Pd são representados em laranja, enquanto os de Sb são representados em preto

No caso da superfície, foram considerados modelos de “slab” (vide figura 5.9). A superfície de Pd(111) considerou um total de 9 camadas, $E_{\text{cut}}=60$ eV, \mathbf{k} -points = $6 \times 6 \times 1$ e

³ Em um sistema periódico, integrais no espaço real devem ser feitas em um espaço infinitamente estendido. No espaço recíproco, estas integrais são resolvidas mais facilmente dentro da primeira zona de Brillouin como uma consequência direta do teorema de Bloch.

$z=31.7\text{\AA}$. A densidade de estados desta superfície compara-se razoavelmente a espectros experimentais da banda de valência do Pd(111) obtida no limite de raio-x (XPS) e com outros cálculos presentes na literatura [33]. No caso das propriedades estruturais desta superfície, após permitir uma relaxação das posições atômicas, encontrou-se uma expansão da primeira distância interplanar, $\Delta d_{12}=+1.8\%$ em relação ao volume (este resultado concorda com o encontrado por PED no capítulo - 4 e outros valores presentes na literatura).

O modelamento da superestrutura Sb sobre Pd(111), requer 3 átomos por célula unitária de uma camada do “slab” (18 átomos para um total de 6 camadas atômicas). Pelo fato de Pd ser um metal de transição com 10 elétrons no estado d localizado na banda de valência, a descrição deste metal por métodos de pseudo-potencial é computacionalmente muito custoso e demorado ⁴.

Um primeiro modelamento da estrutura Sb sobre Pd(111) foi feito : usando 6 camadas de átomos, $E_{\text{cut}}=544\text{ eV}$, $k=6\times 6\times 1$, $z_{\text{slab}}= 22.2\text{ \AA}$ (um vácuo entre os "slabs" igual a 6 camadas). Foram testadas 6 geometrias daquelas apresentadas na seção anterior: overlayer-fcc, overlayer-hcp, substitucional-fcc, substitucional-hcp, capping layer 1-fcc, capping layer 1-hcp (capping layer corresponde a uma liga substitucional Pd₂Sb nas duas geometrias, fcc ou hcp, recoberta por 1 camada de Pd). A tabela I mostra a energia por átomo nos 6 diferentes modelos. Pode-se dizer com segurança que os modelos overlayer não são favoráveis. No entanto, é mais difícil de se decidir pelo modelo substitucional ou capping layer , visto que a diferença entre eles é da ordem de 26 meV (favorável à substitucional). Do ponto de vista de empacotamento, o cálculo aponta para o modelo substitucional-hcp. No entanto a diferença entre hcp e fcc em todos os casos foi muito pequena, na ordem de 3meV. O mesma indicação de falha hcp ocorreu para o modelamento da superfície de Pd(111).

O cálculo aqui apresentado prevê a tendência de segregação de Pd para a superfície, encontrando como melhor estrutura a liga substitucional. No entanto falha em todos os casos na previsão do tipo de empacotamento (fcc ou hcp).

⁴ Este cálculo foi realizado utilizando 1.3 Gbytes de memória levando aproximadamente 360 horas de 100% do processamento de um Atron de 1.2 GHz em plataforma Linux, para atingir a convergência em energia (sem considerar relaxação da estrutura).

Estrutura	N ^o átomos	Energia/átomo (eV)
substitucional-fcc	18	-743.788
substitucional-hcp	18	-743.791
capping layer-fcc	18	-743.762
capping layer-hcp	18	-743.766
overlayer –fcc	16	-739.324
overlayer –hcp	16	-739.323

Tabela I- Comparação entre a energia total por átomo para diferentes estruturas. Em todos os casos foram utilizados o valor de parâmetro de rede encontrado para o volume, $z=22.22\text{Å}$, $E_{\text{cut}}=544\text{ eV}$, e k-sampling (6x6x1).

Escolhido o modelo substitucional-fcc (que previamente já havia sido encontrado por PED), foi refinado o cálculo considerando 6 camadas de átomos, $E_{\text{cut}}=816\text{ eV}$, $k=6\times 6\times 1$, $z_{\text{slab}}=31.7\text{ Å}$; e permitindo relaxação da estrutura. Os resultados preliminares mostraram uma relaxação com mesmo tipo de reconstrução daquela da figura 5.6; concordando com os resultados previamente obtidos por PED.

A densidade de estados calculada para a superestrutura e para a superfície de Pd (111) (ambas relaxadas) são apresentadas na figura 5.10. Não foi possível distinguir grandes mudanças na forma de linha para as duas estruturas. O deslocamento químico encontrado em XPS e UPS de 0.2 eV também não aparece neste cálculo. O mesmo não levou em conta no entanto, nenhuma redistribuição de cargas para Pd ou Sb; nem tampouco considera os efeitos de estado inicial e final da fotoemissão. Um possível melhoramento do cálculo no futuro, será considerar diferentes configurações da banda de valência de Pd e Sb (simulando a formação de liga) e um funcional como o GGA-PBE (General Gradient Approximation – Perdew-Burke-Ernzerhof [34]), que poderá ser mais apropriado para metais com estado d localizados na banda.

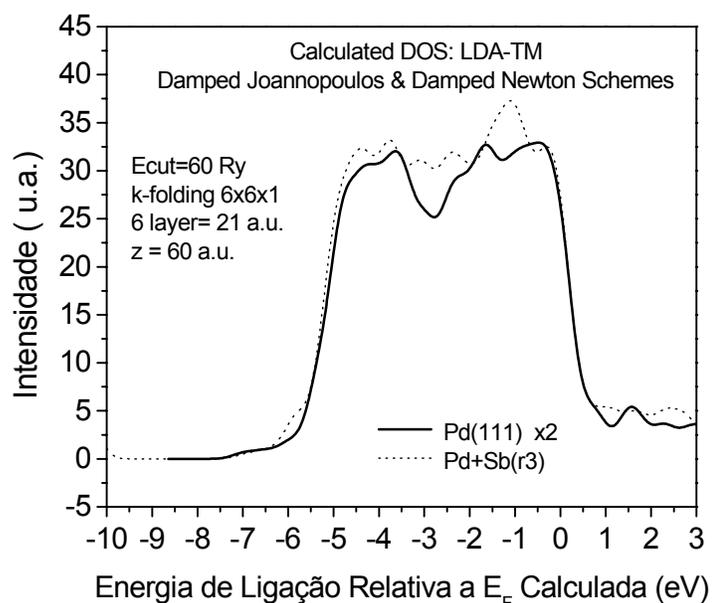


Figura 5.10 – Densidade de estados calculadas para Pd(111) (linha preta) e superestrutura de Sb sobre Pd(111) (pontilhado) usando o funcional LDA (vide texto para detalhes).

5.6 - Conclusões

O estudo por RHEED do crescimento homoepitaxial de Pd sobre Pd(111) em condições “naturais”, confirmou que o mesmo cresce no regime de ilhas 3D. Apresentamos Sb como um possível candidato a atuar como surfactante no crescimento SME deste material. Dados de XPS, LEED e RHEED mostraram que Sb segrega moderadamente para a superfície de Pd(111) quando o crescimento é feito à temperatura ambiente. Este resultado também foi apontado por considerações energéticas de cálculos DFT no limite de $T=0$.

Para temperaturas do substrato em torno de 200°C , Sb segregou fortemente para a superfície após o crescimento de várias ML de Pd. Este resultado pode ser confirmado pelos dados de RHEED, LEED e XPS. Pela primeira vez foi observado a mudança no modo de crescimento de 3D para 2D (camada sobre camada). No entanto, não é possível ainda garantir que o crescimento 2D é devido à temperatura do substrato combinado com a presença de Sb como surfactante. Uma extrapolação dos dados apresentados por *Steltenpohl*

Crescimento Homoepitaxial de Pd sobre Pd(111) e Liga de Sb sobre Pd(111)

e *Memmel* indicam fortemente que somente o fator temperatura não produzirá crescimento camada sobre camada para $T > 250$ K.

Este, até onde sabemos, é o primeiro estudo de Sb sobre Pd(111). Do ponto da estrutura de superfície, foi possível verificar que Sb não difunde para o volume, formando sim uma “genuína” liga bidimensional. Em um grande intervalo de coberturas de Sb sobre Pd(111) e para várias temperaturas de aquecimento que variou de ambiente a aproximadamente 250 °C, foi verificado apenas a superestrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Por difração de fotoelétrons determinou-se que esta é uma liga substitucional ordenada de Pd₂Sb, que ocorre apenas na primeira camada, e que segue o empilhamento natural fcc do volume.

O resultado de PED aqui apresentado é de fundamental importância quando comparado à determinação obtida por DFT. No caso de Sb sobre Ag(111) e Sb sobre Cu(111), uma série de estudos estruturais (teóricos e experimentais) concluíram pela falha de empacotamento na última camada (hcp). Os estudos por cálculos DFT, aqui apresentados, levaram à mesma conclusão de falha de empacotamento (hcp) também no caso de Sb sobre Pd(111). No entanto, este resultado é diretamente oposto ao encontrado por PED.

5.7 - Referências

- [1] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett **74**, 434 (1995)
- [2] B.E. Kane; Nature **393**, 133 (1999)
- [3] J.L. O’Brien, S.R. Schofield, M.Y. Simmons, R.G. Clark, A.S. Dzurak, N.J. Curson, B.E. Kane, N.S. McAlpine, M.E. Hawley, and G.W. Brown; Phys. Rev. B **64**, 161401R (2001)
- [4] Z. Zhang and M.G. Lagally; Phys. Rev. Lett. **72**, 693 (1994)
- [5] E. A. Soares, *Estudo dos Sistemas Ag(111), Ag(111)-Sb, CdTe(110) e InSb(110) via Difração de Elétrons Lentos (LEED)*, Tese de Doutorado, UFMG, 1998
- [6] M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxiras, and R. M. Tromp; Phys. Rev. Lett **63**, 632 (1989)
- [7] D.J. Eaglesham, F.C. Unterwald, and D.C. Jacobson; Phys. Rev. Lett **70**, 966 (1993)
- [8] R.M. Tromp, and M.C. Reuter; Phys. Rev. Lett **68**, 954 (1992)

- [9] H.J. Osten, J.Klott, G. Lippert, E. Bugiel, and S. Higuchi; J. Appl. Phys. **74**, 2507 (1993)
- [10] Rodrigues W.N., Etagens V.H., Sauvage-Simkin M., Rossi G., Sirotti F., Pinchaux R. e Rochet F., Solid State Com., 95 (1995) 873.
- [11] R. H. Miwaa, A. C. Ferraz, W. N. Rodriguez and H. Chacham, Surf. Sci. **415**, 20 (1998)
- [12] A. A. van der Vegt, H.M. van Pinxteren, M. Lohmeier, E. Vlieg, e J.M.C. Thornton; Phys. Rev. Lett. **68**, 3335 (1992).
- [13] S. Oppo, V. Fiorentini e M. Scheffler; Phys. Rev. Lett. **71**, 2437 (1993).
- [14] E.A. Soares, C. Bittencourt, V.B. Nascimento, V.E. de Carvalho, C.M.C. de Castilho, C.F. McConville, A.V. de Carvalho e D.P. Woodruff; Phy. Rev. B **61**, 13983(2000).
- [15] S. Esch, M. Hohage, Th. Michely, G. Comsa; Phys. Rev. Lett. **72**, 518 (1994)
- [16] M. Jiang, and Y-J. Zhao; Phys. Rev. B **57**, 10054 (1998).
- [17] Scheffler M, Fiorentini V. e Oppo S., em Surface Science, Principles and Current Applications, Springer (1996).
- [18] Y. Li, A. E. DePristo; Surf. Sci. **351**, 189 (1996)
- [19] A. Steltenpohl, N. Memmel; Surf. Sci. **402-404**, 277 (1998)
- [20] A. Steltenpohl, N. Memmel; Phys. Rev. Lett. **84**, 1728 (2000)
- [21] N. Memmel and E. Bertel, Phys. Rev. Lett. **75**, 485 (1995)
- [22] N.V. Smith, C. T. Chen, and M. Weinert; Phys. Rev. B **40**, 7565 (1989)
- [23] A. de Siervo, R. Paniago, E.A. Soares, and R. Landers (a ser publicado)
- [24] D.P. Woodruff and J. Robinson; J. Phys: Cond. Matter **12**, 7699 (2000) e suas ref.
- [25] A. de Siervo, *Estudo dos Elementos de Quinto Período por Espectroscopias de Elétrons (XPS/Auger)*, Tese de Mestrado, IFGW-Unicamp (1998);
<http://www.ifi.unicamp.br/~asiervo>
- [26] 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)
- [27] G.G. Kleiman, Appl. Surf. Sci. 11-12, 267 (1982) [e suas referências]
- [28] K. Ohno, K. Esfarjani, and Y. Kawazoe, in *Computational Materials Science-from ab initio to Monte Carlo Methods*, Spring Series in Solid-State_Sciences, Springer-Verlag,

Crescimento Homoepitaxial de Pd sobre Pd(111) e Liga de Sb sobre Pd(111)

- Berlin-Heidelberg (1999); M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos: *"Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations"*, Reviews of Modern Physics **64** 1045 (1992).
- [29] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang; Phys. Rev. B **54**, 16533 (1996); J.P. Perdew, K.A. Jackson, M.R. Pederson, P.J. Singh, C. Fiolhais; Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992)
- [30] N. Troullier, J.L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991)
- [31] <http://www.fhi-berlin.mpg.de/th/fhi98md/> ; M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer and M.Scheffler: *"Density-functional theory calculations for polyatomic systems:Electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics"*, Comp. Phys. Commun. **107**, 187 (1997).
- [32] M. Fuchs and M. Scheffler; Comput. Phys. Commun. **119**, 67 (1999)
- [33] J.-S. Kang, D.W. Hwang, J.H. Hong, J.I.Jeong, H.K. An, Y.P. Lee, J.J. Lee, K.H. Kim, J. Magnet. Mater. **150**, 323 (1995) [e suas referências]
- [34] J.P.Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof; Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)

Conclusões e Perspectivas

“*A superfície foi inventada pelo diabo*”, disse o grande físico Wolfgang Pauli. A frustração de Pauli, veio do fato da superfície servir como intermediária entre um sólido e o mundo. No caso de muitos sólidos, a sua natureza periódica permitiu o desenvolvimento de uma série de modelos teóricos e técnicas experimentais que possibilitam a compreensão de suas propriedades características de volume; no entanto, o mesmo não pode ser dito sobre a superfície. Na superfície, as estruturas são mais complexas, diferentes daquelas do interior dos materiais, freqüentemente fugindo ao senso comum, e difícil de ser estudada teórica ou experimentalmente. Apesar das dificuldades em se estudar a superfície, uma série de modelos teóricos e técnicas experimentais, vêm sendo desenvolvidos ao longo das últimas décadas. Não existe, no entanto, uma técnica experimental ou método teórico-computacional, capaz de obter por si só, informações suficientes para descrever uma superfície. Uma das mais recentes e completa técnica para estudo da superfície, é a difração de fotoelétrons.

Nesta tese, demonstramos a grande aplicabilidade de difração de fotoelétrons na determinação estrutural de superfícies, incluindo exemplos como: superfície metálica limpa [Pd (111)], ligas metálicas aleatórias [ligas de PdCu em Cu(111) e Pd(111)] e uma liga genuinamente de superfície (o caso ordenado de Sb sobre Pd(111)).

Uma primeira etapa para composição das ligas foi o estudo do crescimento por MBE dos filmes em diferentes substratos e condições termodinâmicas. Para tanto utilizou-se com sucesso as técnicas XPS e RHEED.

Particularmente para as ligas de PdCu, verificou-se que as mesmas são substitucionais aleatórias na face (111) dos cristais de Pd e Cu; apresentando no entanto diferentes comportamentos de crescimento e difusão de material em cada caso. Os

resultados de determinação estrutural das ligas de PdCu, que aparecem neste trabalho, são os primeiros da literatura até onde pudemos verificar. Pela primeira vez também foi demonstrada a utilização de difração de fotoelétrons com aproximação ATA e AOC para estudo de sistemas aleatórios.

No caso do crescimento homoepitaxial de Pd sobre Pd(111) alguns trabalhos teóricos e experimentais mostraram que o mesmo não é camada sobre camada para uma vasta região de temperaturas. Uma possibilidade de conseguir crescimento 2D é a utilização de técnicas envolvendo um agente surfactante (SME). Mostramos neste trabalho a observação pela primeira vez do modo de crescimento camada sobre camada de Pd sobre Pd(111) a “altas” temperaturas quando utilizamos Sb como agente surfactante.

Uma condição para um elemento ser surfactante é a alta segregação para a superfície. Neste contexto, estudou-se pela primeira vez a liga ordenada de superfície Pd(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sb. Pelos experimentos RHEED, LEED, XPS e PED foi possível mostrar que Sb segrega para a superfície; e que a liga se forma apenas na primeira camada do material, sendo do tipo substitucional e seguindo o empilhamento natural do substrato (fcc).

Olhando para as possibilidades futuras de trabalho que não puderam ser realizadas nesta tese, podemos enumerar:

1. No caso do crescimento de Pd sobre Cu(111) à temperatura ambiente, verificou-se por RHEED um “estranho” comportamento do parâmetro de rede paralelo à superfície ($a_{||}$). Uma das possíveis explicações para a variação linear de $a_{||}$ com a cobertura (durante o intervalo de apenas 1 ML) é a formação de liga com uma possível verificação da Lei de Vegard para superfície. Neste caso, faz-se necessário novas experiências de crescimento, com possível análise estrutural por LEED e ou PED em diferentes coberturas no intervalo de 0 à 1 ML.
2. Ainda para Pd sobre Cu, resultados de STM e evidências de PED neste trabalho, indicaram a possibilidade de exclusão de Pd como primeiros vizinhos de Pd na liga aleatória de superfície, sem no entanto apresentar estruturas ordenadas. Seria muito interessante um trabalho de dinâmica molecular, ou mesmo difração de fotoelétrons com melhorias no método AOC para investigar este comportamento. Da mesma forma,

Conclusões e Perspectivas

modelos teóricos de energia total (DFT por exemplo), poderiam lançar maiores informações sobre a diferença de energia existente entre ligas ordenadas e não ordenadas de mesma concentração; e se existe ou não, a possibilidade de formação de ligas ordenadas de PdCu em Cu(111) ou Pd(111).

3. Na mesma direção, cálculos de difusão por dinâmica molecular ou Monte Carlo, poderiam confirmar a existência de uma barreira de difusão na segunda camada, encontrada neste trabalho para o caso de Cu sobre Pd(111).
4. Novas investigações da liga de superfície Sb sobre Pd(111) necessitam ser realizadas. Do ponto de vista estrutural, seria interessante repetir o experimento de PED utilizando Sb como emissor. No caso de determinação estrutural via cálculo *ab initio DFT*, estão programados os refinamentos da estrutura com um maior número de camadas e com um segundo funcional (GGA-PBE). Um estudo angular da estrutura de banda de valência por ARUPS e medidas de alta resolução da banda de valência no regime próximo à XPS (DOS) permitiram a comparação com os cálculos teóricos.
5. No caso do crescimento SME de Pd sobre Pd(111) utilizando Sb como agente surfactante, será interessante uma investigação mais detalhada da influência da temperatura no crescimento.