

**Estudo da Formação das Fases FeO
e MnO Depositados na Face (111) da Prata**

Danilo Santos Cruz

Estudo da Formação das Fases FeO e MnO Depositados na Face (111) da Prata

Danilo Santos Cruz

Orientador: Caio Mário Castro de Castilho

Co-Orientador: Roberto Magalhães Paniago

Dissertação apresentada ao Colegiado do Curso de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Janeiro de 2007

Agradecimentos

Aos meus pais, Álvaro (In memorian) e Ironildes, por todos os anos de amor e dedicação.

Ao Caio, “Caio Baby”, pela orientação, pela amizade, pelo tema na área experimental, assim como pelos sábios conselhos.

A todo o pessoal do GSUMA, pelas reuniões semanais e grandes discussões.

Ao Roberto Paniago, pela amizade, paciência, confiança para “dirigir o sistema” e pelas frutíferas discussões.

Ao Edmar, “presuntinho”, pela amizade, frutíferas discussões e pela enorme ajuda enquanto estive em Belo Horizonte.

Ao Vagner, “o chefe”, pela amizade, pelas frutíferas discussões e pelo apoio em minha visita a Belo Horizonte.

Ao Elton, pelo macro no SATLEED, no Linux, pela amizade e pelo grande apoio durante a minha estadia em Belo Horizonte.

À Marcella e sua família, pela hospitalidade.

À Silvinha, pela ajuda no IDL e pela amizade.

Ao Anderson, “gargamel”, pelo macro no latex, pela amizade e pelas piadas que proporcionaram grandes risadas.

À FAPESB pelo auxílio financeiro.

Ao Programa de Pós Graduação em Física pelo apoio financeiro dado para a minha estadia em Belo Horizonte.

Resumo

Este trabalho trata da produção e caracterização de filmes ultra finos de óxidos de Ferro e de Manganês, crescidos por epitaxia de feixe molecular (MBE), sobre a superfície (111) da Prata, em condições de ultra-alto-vácuo. Os principais objetivos deste trabalho se referem à obtenção das fases FeO e MnO, orientados na direção (111) e com excelente qualidade cristalográfica e o estudo estrutural destes dois sistemas. Os óxidos foram preparados *“in-situ”* utilizando materiais de alta pureza e, através dos espectros de fotoemissão e dos padrões de difração de elétrons, investigou-se a composição e estrutura das superfícies dos filmes formados e sua cristalografia. A técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi utilizada para caracterização química dos filmes. A caracterização estrutural do filme de FeO foi efetuada mediante uma abordagem quantitativa da Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED). No que diz respeito ao MnO, foi realizado um estudo qualitativo da Difração por Elétrons Refletidos de Alta Energia (RHEED).

Abstract

This work presents aspects concerning the production and characterization of ultra thin films of Iron and Manganese oxides, grown via Molecular Beam Epitaxy (MBE) and deposited upon the (111) face of a Silver surface. This study had, as its principal aim, the obtention of the FeO and MnO phases grown along the (111) direction with high crystallographic quality and a structural study of these two systems. The oxides were prepared from high purity materials and, using photo-emission spectra and electron diffraction, composition and structural characteristics of the formed films were investigated. The X-ray photoelectron spectroscopy technique was employed for chemical characterization of the films. The structural properties of the FeO film was determined using a quantitative approach of the Low Energy Electron Diffraction. For MnO, a qualitative determination using Reflection-High Energy Electron Diffraction was employed.

Lista de Figuras

1.1	Livre caminho médio dos elétrons em função da energia cinética [6].	4
2.1	Esquema da fotoemissão	7
2.2	Emissão de elétrons Auger.	9
2.3	Espectro de fotoemissão do cristal de Ag.	10
2.4	Espectro de fotoemissão das linhas $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ de Ti^0 e $\text{Ti}^{4+}\text{O}_2^{-2}$: é possível notar a mudança na posição dos picos quando o titânio muda seu estado de oxidação [8].	14
2.5	Esquema da densidade de estados para um isolante e para um metal. A região sombreada corresponde aos estados ocupados [9].	14
2.6	Espectro de fotoemissão obtido para a banda de valência do Óxido de Vanádio para temperaturas abaixo e acima da temperatura de transição isolante-metal [10].	15
2.7	satélite do nível 2p do cobre.	17
2.8	Espectros de fotoemissão para níveis internos (4f) e de valência para o Ouro e Platina, obtidos com radiação AlK_α monocromatizada. Observa-se claramente a relação entre o grau de assimetria dos picos de fotoemissão 4f e a densidade de estados próximo ao nível de Fermi para estes metais [11]	18
2.9	Desdobramento do nível 3s do Mn^{+2} devido à interação de troca entre elétrons 3s e 3d [12]	19
3.1	O plano do papel contém os vetores de onda incidente \vec{k}_i e refletido \vec{k}_s , e a diferença $\Delta\vec{K}$ satisfaz a condição de Laue.	23

3.2	Esfera de Ewald. A origem do vetor de onda incidente não necessariamente coincide com um ponto da rede recíproca.	23
3.3	Esquema ilustrativo do arranjo experimental da técnica RHEED.	25
3.4	Relação entre o padrão RHEED e a esfera de Ewald.	25
3.5	Variação do padrão RHEED de acordo com as características da superfície.	26
3.6	Oscilações RHEED para a deposição de Ferro sobre Cu (100) a uma taxa de $2\mu\text{A}$. O tempo entre mínimos sucessivos representa o intervalo de tempo necessário para a formação de uma camada atômica.	27
3.7	Arranjo experimental da óptica LEED.	28
3.8	Padrão LEED da face Ag(111) limpa, para uma energia 138 eV.	29
3.9	Esquema indicativo do padrão de difração para elétrons espalhados em planos atômicos sucessivos com incidência normal.	30
3.10	Esquema da coleta das curvas $I(V)$ experimentais.	31
4.1	Esquema do cálculo do zero “muffin-tin”.	36
4.2	Representação do potencial “muffin-tin”, onde pode ser visualizado um pequeno degrau de potencial entre as esferas.	36
4.3	Seqüência de dois possíveis eventos de espalhamento entre dois átomos.	41
4.4	Esquema mostrando como o espalhamento múltiplo total entre duas camadas atômicas adjacentes pode ser calculado.	44
4.5	Método para o cálculo do espalhamento múltiplo levando em conta o emplilhamento entre camadas (“Layer Doubling”).	46
4.6	Método de emplilhamento entre camadas RFS.	47
4.7	Comparação entre as curvas $I(V)$ teóricas e experimentais [24].	47
4.8	Fluxograma do processo de determinação estrutural via SATLEED.	53
5.1	Sistema de UHV do Laboratório de Espectroscopia Hiperfina e Física de Superfícies da UFMG.	63
5.2	Espectro “survey” antes do annealing	65
5.3	Espectro na faixa de energia do ferro antes do annealing	66
5.4	Espectro “survey” depois do annealing.	66

5.5	Espectro na faixa de energia do ferro após o annealing.	67
5.6	Padrão LEED do substrato Ag(111) limpo, para a energia de 55eV, no caso da Prata limpa.	68
5.7	Padrão LEED obtido para o filme de FeO crescido sobre Ag(111), com uma energia de 55eV. O ponto interno deve-se a presença do filme de FeO, enquanto o externo refere-se ao substrato de Ag(111).	68
5.8	Curvas I(V) correspondentes aos feixes de primeira ordem e sua média normalizada, equivalentes ao feixe (1,0).	69
5.9	Curvas I(V) correspondentes aos feixes de segunda ordem e sua média, equivalentes ao feixe (2,0).	69
5.10	Curvas I(V) correspondentes aos feixes de segunda ordem e sua média, equivalentes ao feixe (1,1).	70
5.11	Padrão LEED para o FeO na energia de 120eV. Não há sinal de “splitting”, ocorrendo o mesmo em ampla faixa de energias	71
5.12	Padrão LEED para a Prata na energia de 120eV.	72
5.13	Disposição relativa dos átomos de “bulk” na face (111) de um cristal de FeO.	72
5.14	Vista lateral da face 111 para as posições de “bulk” de um cristal de FeO.	73
5.15	Fator R em função do parâmetro de rede.	74
5.16	Gráfico do fator R em função da razão entre os raios muffin-tin dos átomos de oxigênio e ferro. Neste caso foi considerado que o parâmetro de rede do cristal de FeO vale $4,38\text{\AA}$	75
5.17	Curvas de nível indicando a região onde ocorre o mínimo fator R em função das temperaturas de Debye de “bulk” e de superfície	76
5.18	Esquema das posições atômicas da estrutura final.	77
5.19	Curvas I(V), experimental e teórica, para o feixe (1,0).	78
5.20	Curvas I(V), experimental e teórica, para o feixe (2,0).	78
5.21	Curvas I(V), experimental e teórica, para o feixe (1,1).	79

5.22	Padrão LEED, na energia de 75 eV, referente ao sistema Ag(111)/FeO para uma cobertura de quatro camadas atômicas.	80
5.23	Espectro “survey” do filme referente a quatro camadas de MnO depositado em Ag(111) após o annealing	82
5.24	Espectro na faixa de energia do Manganês 3s após o annealing. A distância entre os picos referente ao desdobramento vale 6,10 eV	83
5.25	Espectro na faixa de energia do Manganês 2p após o annealing	83
5.26	Padrão LEED referente a quatro camadas de MnO depositado em Ag(111) para a energia de 120eV.	84
5.27	Padrão RHEED para o substrato Ag(111) limpo.	84
5.28	Padrão RHEED para 1Ml de Manganês depositado sobre a Prata (111).	85
5.29	Padrão RHEED após deposição de Oxigênio, antes do “annealing”.	85
5.30	Padrão RHEED para o filme de MnO depositado em Ag(111), imediatamente após “annealing”.	86
5.31	Perfil do padrão RHEED. Variação do parâmetro de rede lateral com os ciclos de deposição e oxidação.	87

Lista de Tabelas

2.1	Notação de raios X e Notação Espectroscópica	8
2.2	Notação Espectroscópica	11
5.1	Estrutura final. Melhores valores para parâmetros estruturais e não estruturais otimizados.	77

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Espectroscopia de Fotoelétrons	5
2.1	Introdução	5
2.2	O processo de fotoemissão	5
2.3	Notação utilizada	6
2.4	Espectroscopia Auger	8
2.5	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X	9
2.6	Instrumentação	11
2.6.1	Fonte de Raios X	11
2.6.2	Analisador de elétrons	12
2.7	Interpretação do espectro de fotoelétrons	13
2.7.1	Informações de estrutura primária	13
2.7.1.1	Desvios químicos de níveis internos (“core levels”) - Análise química	13
2.7.1.2	Estrutura da banda de valência	13
2.7.2	Informações de estrutura secundária	15
2.7.2.1	Linhas satélites e linhas fantasmas (“ghost peaks”)	15
2.7.2.2	Satélites tipo “Shake-up”	16
2.7.2.3	Satélites <i>Shake-off</i>	17
2.7.2.4	Assimetria de linhas em metais	17
2.7.2.5	Desdobramento em multipletos	18
2.7.3	Análise quantitativa do espectro	19

3	Difração de elétrons	21
3.1	Introdução	21
3.2	Rede recíproca	21
3.3	A esfera de Ewald	22
3.4	O experimento RHEED	24
3.4.1	Arranjo experimental	24
3.4.2	Aspectos gerais	24
3.4.3	Oscilações RHEED	26
3.5	O experimento LEED	27
3.5.1	Arranjo experimental	27
3.5.2	Aspectos gerais	29
3.5.3	Cálculo estrutural	30
4	Considerações teóricas sobre o espalhamento de elétrons de baixa energia.	32
4.1	Introdução	32
4.2	Cálculo das curvas I(V) por espalhamento múltiplo	33
4.2.1	O espalhamento atômico.	33
4.2.2	O espalhamento intra-camadas	40
4.2.3	O espalhamento entre camadas	44
4.3	Comparação teoria - experimento	47
4.3.1	O fator R_X	48
4.3.2	O fator R_{ZJ}	49
4.3.3	O fator R_P	50
4.4	Metodologias computacionais utilizadas na determinação estrutural via LEED	52
4.4.1	LEEDFIT	52
4.4.2	ATLP	53
4.4.3	SATLEED	53
4.5	Métodos de busca local usados em LEED	54

4.5.1	Método de Hooke e Jeeves	54
4.5.2	Método Simplex	55
4.5.3	Métodos de conjuntos de direções (Powell)	57
4.6	Métodos de busca global usados em LEED	57
4.6.1	“Simulated Annealing”	57
4.6.2	Algoritmo genético	58
4.7	Temperatura de Debye para as superfícies	59
5	Resultados	62
5.1	Introdução	62
5.2	Instrumentação	62
5.3	O Sistema Ag(111)-FeO	63
5.3.1	Preparação do Cristal de Prata	63
5.3.2	Preparação do Filme de FeO	64
5.3.3	O processo de modelamento	70
5.4	Discussão dos resultados encontrados	76
5.5	O sistema Ag(111)-MnO	80
5.5.1	Preparação do filme de MnO	81
6	Conclusões	88

Capítulo 1

Introdução

Muitas das propriedades dos corpos decorrem primordialmente do seu volume, e.g., massa total, peso, capacidade térmica, etc. No entanto, em muitos fenômenos e aplicações, os átomos da superfície desempenham um papel importante. Com o continuado desenvolvimento de produtos e processos numa escala de tamanho cada vez menor, atualmente chegando a 10^{-9} metros, novos e às vezes inesperados fenômenos são observados, com o papel da superfície sendo essencial. Com o desenvolvimento da nanotecnologia e a presença constante de nanopartículas em diversos sistemas, incluindo dispositivos eletrônicos cada vez menores, a razão entre o número de átomos da superfície e o número de átomos do dispositivo aumenta significativamente. Assim tem-se, cada vez mais, “proporcionalmente” mais átomos de superfície por unidade de volume do material. Há, portanto, a necessidade de saber quais são estes átomos, onde eles estão localizados e como se ligam aos seus vizinhos. Para o estudo da corrosão, por exemplo, é necessário compreender como esta reação química ocorre na superfície dos materiais, notadamente metálicos, a nível atômico, evidenciando assim um interesse e uma importância de natureza tecnológica.

O estudo da formação e das propriedades de óxidos como FeO (wüstita), Fe_3O_4 (magnetita), Fe_2O_3 (hematita) e MnO , crescidos em metais como Platina, Prata e Ouro, é de fundamental importância para um melhor entendimento de processos tais como o da corrosão, os associados a propriedades de gravação magnética e à catálise,

entre outros. Industrialmente os óxidos são utilizados na produção de catalisadores para várias reações como, por exemplo, síntese de amônia, deshidrogenação de buteno para butadieno. Estes óxidos apresentam propriedades físicas e químicas que dependem de sua composição química e orientação cristalográfica. Diversos óxidos são já conhecidos e utilizados para diversos fins a várias décadas. No entanto o estudo do seu papel, na forma de filmes ultra-finos, crescidos em metais, nas diversas orientações, ainda carece de aprofundamento e análise mais sistemática, dando oportunidade a que propriedades importantes possam vir a ser descobertas e melhor exploradas.

Sabe-se que as propriedades microscópicas de um sólido dependem muito de sua estrutura cristalina. Além disso, um mesmo óxido, quando em forma de filme fino e crescido em diferentes direções cristalográficas, pode apresentar propriedades também distintas, tais como magnetismo e condutividade elétrica. Isto evidencia a importância e pertinência do estudo dos óxidos crescidos sobre substratos cristalinos, e sobre as diversas faces cristalográficas.

Existem várias técnicas de crescimento de filmes de óxidos de ferro dentre as quais podemos citar: oxidação de monocristais, epitaxia de feixe molecular (MBE) assistida por oxigênio e ciclos de deposição/oxidação seqüenciais sobre superfícies metálicas. Em geral, ainda que sob as mesmas condições de crescimento, se obtém um filme que possui mais de uma fase cristalográfica. Neste trabalho relatam-se as condições de produção de filmes de óxidos de Ferro e Manganês, através da deposição do metal, seguida da oferta de O_2 . O objetivo deste trabalho é a obtenção da fase FeO e MnO sobre um substrato de Prata com orientação cristalográfica (111). Segundo a literatura [1], a fase FeO , que possui uma estrutura do tipo NaCl, e que apresenta apenas o primeiro estado de oxidação do Ferro (Fe^{2+}), é a fase mais instável, e a mesma é bastante difícil de ser obtida sem a simultânea presença das outras fases, principalmente da fase correspondente ao Fe_3O_4 .

A escolha do substrato Ag(111) deveu-se ao fato do FeO e do MnO possuírem um parâmetro de rede próximo ao do da Prata ($a_{Ag} = 0.40853 \pm 0.00013nm$ [2], $a_{FeO} = 0.430 \pm 0.003nm$ [3], $a_{MnO} = 0.444 \pm 0.003nm$ [4]). Com esta diferença de cerca de 5% no parâmetro de rede do filme, relativo ao do substrato, espera-se um crescimento

quase-pseudomórfico de FeO do MnO em $Ag(111)$, ou seja, incomensurável com $Ag(111)$ mas orientado segunda a mesma orientação.

Uma das razões que motivou o estudo de filmes de FeO e de MnO depositados em $Ag(111)$ é que o Grupo de Física de Superfícies, do Departamento de Física da UFMG, onde a parte experimental deste trabalho foi desenvolvida, já vem a mais tempo se dedicando ao estudo de óxidos. O grupo possui experiência anterior com o MnO e o FeO depositados em $Ag(100)$ [4] e [5], tendo adquirindo grande experiência no preparo e caracterização de filmes ultra-finos. Ao se explorar a literatura sobre o FeO e o MnO , observa-se que poucos trabalhos existem sobre o assunto, especialmente na forma de filmes ordenados, provavelmente devido à dificuldade de sua preparação.

A espectroscopia de fotoelétrons, excitados por raios X (XPS), é uma ferramenta que pode ser utilizada na identificação de espécies químicas e respectivos estados de oxidação [6]. Esta determinação do estado de oxidação se dá em razão de que cada uma das possíveis fases presentes na amostra pode apresentar picos satélites tipo *shake-up* ou ainda desdobramentos em multipletos. Estes satélites e desdobramentos se localizam em energias já conhecidas, o que representa uma forma de “impressão digital” da espécie química e do seu estado de oxidação [1].

Para a análise estrutural, a técnica de difração de elétrons de baixa energia (LEED) também pode fornecer um indicativo indireto da composição da amostra, através das posições dos pontos de difração e de como as intensidades difratadas dependem da energia do feixe de elétrons incidente sobre a amostra.

Conforme pode ser visto na Figura 1.1 [6], que mostra o livre caminho médio para elétrons em função da energia cinética dos mesmos, as técnicas de análise utilizadas neste trabalho “enxergam” apenas até cerca de $3nm$ de profundidade, ou seja, da ordem de 20 camadas atômicas.

Neste trabalho serão avaliados os parâmetros que são relevantes na produção dos Óxidos de Ferro e de Manganês, tais como temperatura do substrato durante a evaporação, pressão parcial de oxigênio, taxa e tempo de evaporação do metal e a temperatura e duração do processo de *annealing* após a evaporação.

Além dos parâmetros que influenciam no crescimento de um filme ordenado,

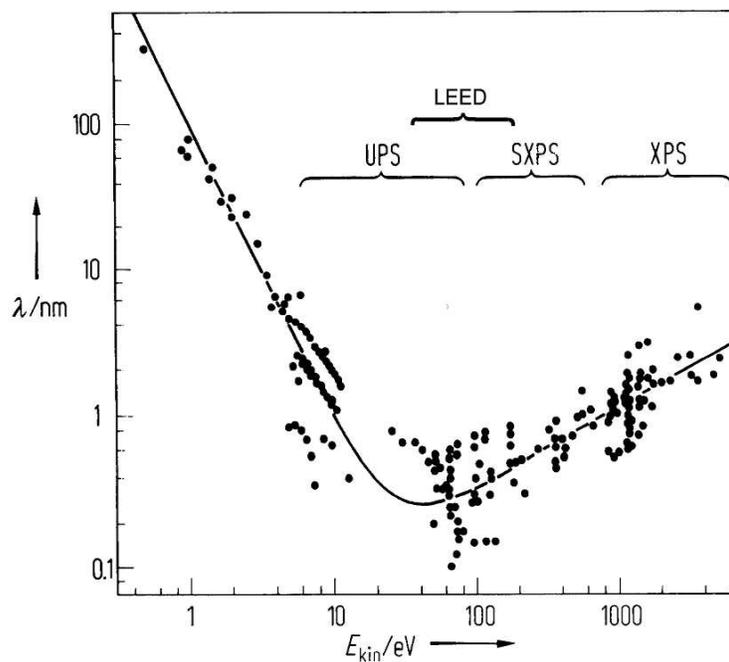


Figura 1.1: Livre caminho médio dos elétrons em função da energia cinética [6].

também será feito um estudo do estado de oxidação, mediante XPS. Além desta análise XPS, foi feito um estudo LEED quantitativo do filme de FeO depositado sobre a Prata (111) e para o MnO um estudo qualitativo RHEED, visto que foi possível monitorar seu processo de crescimento por esta técnica.

Esta dissertação contém uma discussão sobre a Espectroscopia de Fotoelétrons (Capítulo 2), uma descrição dos experimentos RHEED e LEED (Capítulo 3), uma discussão sobre aspectos teóricos associados à abordagem teórica do Espalhamento de Elétrons de Baixa Energia (Capítulo 4), sendo os resultados obtidos apresentados no Capítulo 5. Ao final apresentam-se as Conclusões a que se chegou, anexando-se uma Bibliografia relativa ao tema.

Capítulo 2

Espectroscopia de Fotoelétrons

2.1 Introdução

A espectroscopia de fotoelétrons é uma técnica experimental que permite obter várias informações a respeito de uma superfície: identificação química de componentes e a identificação do estado químico dos elementos presentes no material em estudo. Esta espectroscopia pode ser realizada usando-se, como fonte de excitação, raios-X (XPS - “X-Ray Photoelectron Spectroscopy”) e radiação ultravioleta (UPS - “Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy”). Apesar de utilizarmos raios X - uma radiação com elevada capacidade de penetração - esta técnica é útil na análise de superfícies em razão de que os elétrons (que não sofrem o espalhamento) que pretendemos explorar, estão a uma profundidade da ordem de 10 - 30 Å. Neste capítulo serão discutidos apenas detalhes da técnica XPS, pelo fato de ter sido a técnica utilizada para a obtenção dos resultados que serão discutidos no capítulo 5.

2.2 O processo de fotoemissão

Quando um fóton de raios-X incide sobre uma amostra, a interação entre ambos leva à emissão de um elétron. (ver Figura 2.1). Neste processo, um átomo no estado

fundamental absorve um fóton de energia $h\nu$ e passa para um estado excitado. A energia cinética do elétron emitido acima do nível de vácuo, pode ser expressa por:

$$E_c = h\nu - E_b - \phi \quad (2.1)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton, E_b a energia de ligação de um certo nível eletrônico e ϕ é a função trabalho (Energia perdida pelo elétron para vencer a barreira de potencial e escapar do átomo). É importante saber que os níveis de energia nos sólidos são medidos convencionalmente com respeito ao nível de Fermi, por isso, a necessidade de utilizar a função trabalho na equação 2.1. Caso as medidas das energias dos níveis sejam feitas com relação ao nível de vácuo, ϕ ($E_F - E_V = \phi$) seria desprezado. Se $h\nu$, ϕ , e E_k são conhecidos, podemos então encontrar o valor de E_b . Então, como as energias de ligação são específicas para cada espécie química, e também para cada nível atômico, temos uma técnica para avaliar a composição da superfície do sólido. Após o processo de emissão de fotoelétrons pode ocorrer emissão de um fóton, processo este conhecido como fluorescência de raios-X. Nesse processo, um elétron de uma camada superior passa a ocupar a vacância deixada pelo fotoelétron emitido, e no balanço de energia, um fóton é emitido. Uma segunda possibilidade é a emissão de elétrons Auger, processo que será discutido a seguir. Vale lembrar, que estes dois processos são competitivos, sendo a emissão de elétrons predominante em átomos leves e a emissão de fótons em átomos mais pesados. Uma explicação mais detalhada pode ser encontrada nas referências [6] e [7]

2.3 Notação utilizada

Há uma notação específica para cada tipo de espectroscopia utilizada. Em se tratando de espectroscopia fotoelétrons, é importante que a notação empregada permita identificar os diferentes níveis eletrônicos envolvidos nas transições dos átomos analisados. Para isto, contamos com dois tipos de notação, ambas originadas da

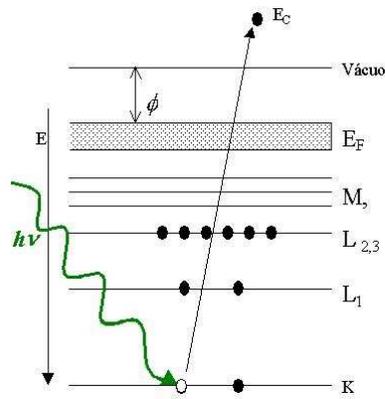


Figura 2.1: Esquema da fotoemissão

Mecânica Quântica. As duas são baseadas no acoplamento spin-órbita, que representa a soma vetorial do momento angular orbital (l) com o spin (s) de um elétron isolado. O momento angular total de um elétron é caracterizado pelo seu número quântico j , onde $j = l + s$, que pode ser semi-inteiro: $1/2, 3/2, 5/2$, etc. Para o átomo como um todo, podemos encontrar o momento angular total, ou seja, a soma de todos os momentos angulares de todos os elétrons. Temos assim um novo número quântico J , onde $J = \sum j$. Este somatório é conhecido como acoplamento $j - j$.

O acoplamento $j-j$ é adequado para descrever processos de produção de fotoelétrons (XPS), onde o estado final é um átomo ionizado apenas uma vez.

A nomenclatura para o acoplamento $j-j$ é baseada no número quântico principal n e nos números quânticos l e j . Na notação tradicional de raios-x, para estados com $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, associa-se a cada um destes níveis uma letra maiúscula designativa da camada eletrônica, K, L, M, \dots ,

- $n = 1 \Rightarrow K$,
- $n = 2 \Rightarrow L$

e assim por diante. Aos estados com as várias combinações de $l = 1, 2, 3, 4, \dots$ e $j = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, \dots$ são dados os sufixos $1, 2, 3, 4, \dots$ (ver tabela 2.1)

A nomenclatura espectrocópica é equivalente à de raios X, sendo porém mais obviamente relacionada aos números quânticos. Nesta, o número quântico principal

Números Quânticos			Sufixo do raio X	Notação de raio X	Notação espectroscópica
n	l	j			
1	0	1/2	1	K	$1s_{1/2}$
2	0	1/2	1	L_1	$2s_{1/2}$
2	1	1/2	2	L_2	$2p_{1/2}$
2	1	3/2	3	L_3	$2p_{3/2}$
3	0	1/2	1	M_1	$3s_{1/2}$
3	1	1/2	2	M_2	$3p_{1/2}$
3	1	3/2	3	M_3	$3p_{3/2}$
3	2	3/2	4	M_4	$3d_{3/2}$
3	2	5/2	5	M_5	$3d_{5/2}$
etc.	etc.	etc.	etc.	etc.	etc.

Tabela 2.1: Notação de raios X e Notação Espectroscópica

aparece primeiro. Então, estados com $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ são denominados s,p,d,f,... respectivamente;

- $l = 0 \Rightarrow s$,
- $l = 1 \Rightarrow p$

acrescentando-se o número quântico principal n e finalmente o valor de j como sufixo. Como exemplo, o estado $n = 2, l = 1$, e $j = \frac{1}{2}$ será chamado de $2p_{1/2}$

2.4 Espectroscopia Auger

A espectroscopia Auger consiste na emissão de elétrons de baixa energia cinética (10 a 2000 eV) por átomos que apresentam inicialmente uma vacância (ausência de elétron) em alguma camada eletrônica interna. Este “buraco” é comumente criado utilizando uma colisão de elétrons ou fótons com o átomo.

Um átomo, com um “buraco” em uma de suas camadas eletrônicas internas, deve relaxar de maneira a alcançar um estado de menor energia. Esta relaxação pode ser alcançada através da emissão Auger, que é um processo não radioativo. Nesse processo, o “buraco” em uma camada interna é preenchido por um elétron de uma camada mais externa, ficando a diferença de energia entre os dois níveis disponível

como energia cinética em excesso que pode ser fornecida a um outro elétron, do mesmo nível ou de um mais externo, para que este seja ejetado para fora do átomo. O átomo fica então duplamente ionizado (ver Figura 2.2).

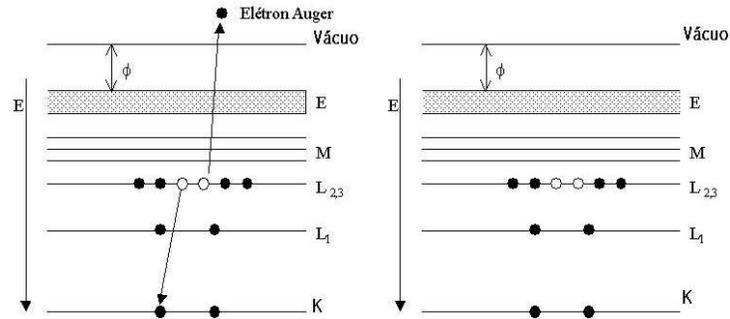


Figura 2.2: Emissão de elétrons Auger.

2.5 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

Fazendo-se incidir sobre um material um feixe de raios X, coletam-se os elétrons emitidos, o que fornece um espectro semelhante ao da Figura 2.3.

O espectro obtido apresenta uma intensidade basal, resultante dos elétrons de fundo (“background”), i.e., elétrons que sofreram espalhamento inelástico e uma série de picos. O sinal de fundo aumenta na região de baixa energia cinética (ou alta energia de ligação), apresentando também aumentos em forma de “degrau” no lado de baixa energia cinética de cada pico característico de fotoemissão. Quando a fonte de raios X não é monocromática, como no caso da Figura 2.3, há uma contribuição adicional para o sinal de fundo. Neste caso, o total da radiação X consiste em uma distribuição contínua, originada pela desaceleração dos elétrons no interior do anodo (“Bemsstrahlung”), à qual se sobrepõem linhas associadas às transições características dos átomos do material que constitui o alvo (anodo) do canhão. Todas as frequências de raios X dão origem à emissão de fotoelétrons com energia cinética dada por (2.1).

Os picos XPS observados são característicos do material que está sendo analisado

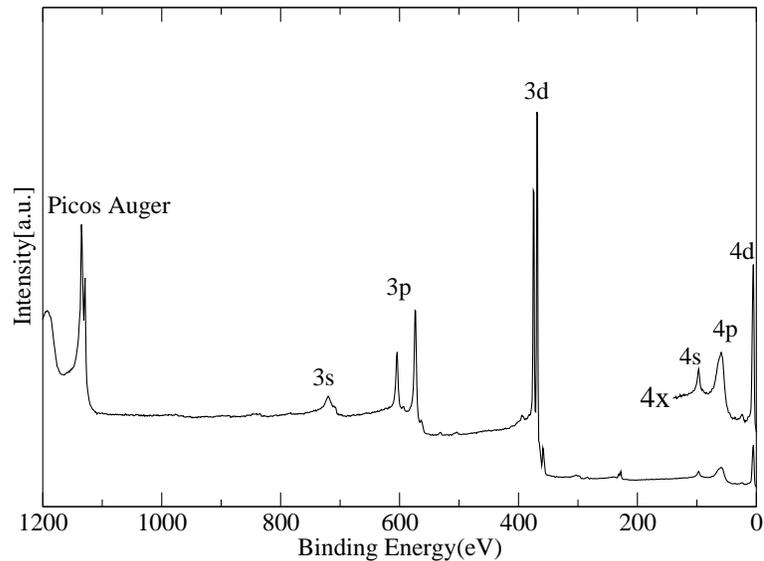


Figura 2.3: Espectro de fotoemissão do cristal de Ag.

e correspondem a elétrons oriundos dos níveis mais internos do átomo (“core levels”). Encerram assim informações a respeito da estrutura eletrônica dos átomos constituintes da amostra.

Os picos característicos dos níveis internos (“core levels”) apresentam intensidades e larguras associadas não só à espécie química como ao próprio nível, sendo a sua largura medida a meia altura da sua intensidade. Cada nível energético apresenta dubletos (com exceção dos níveis s), resultado do acoplamento spin-órbita. Em razão do spin do elétron poder ser adicionado a, ou subtraído de, l ($|l - s| < j < l + s$), dois estados então restam possíveis para $l > 0$, caracterizados pelo número quântico j resultante. A diferença em energia entre os dois estados reflete o fato de que os momentos angulares do elétron, orbital e de spin, podem estar paralelos ou anti-paralelos. Essa separação pode ser de vários elétronvolts e aumenta com o número atômico Z para uma determinada subcamada (n, l constantes) ou com a diminuição de l , para n constante. Isto pode ser visto no exemplo da Figura 2.3, onde a diferença é maior para 3p do que para 3d. As intensidades relativas e, conseqüentemente, as áreas abrangidas pelos picos de dubleto, refletem a razão entre os números de ocupação dos

níveis com degenerescência. A ocupação é calculada mediante o momento angular total ($2j+1$). A razão entre as áreas dos picos e as designações (nl_j) são apresentadas na tabela a seguir [6].

parâmetros do desdobramento spin-órbita		
subcamada	valores de j	razão entre as áreas
s	$\frac{1}{2}$	—
p	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$	1:2
d	$\frac{3}{2}, \frac{5}{2}$	2:3
f	$\frac{5}{2}, \frac{7}{2}$	3:4

Tabela 2.2: Notação Espectroscópica

2.6 Instrumentação

A instrumentação necessária para a espectroscopia de fotoelétrons produzidos por raios X consiste basicamente de uma fonte de Raios X, um analisador de elétrons e um manipulador de amostras, todos em ambiente de ultra alto vácuo, ou seja, em uma câmara com pressão da ordem de 10^{-9} - 10^{-10} mbar.

2.6.1 Fonte de Raios X

O canhão de raios X consiste em um anodo a potencial elevado positivo (5 a 20KeV) e um filamento a potencial nulo. Usualmente dispõe-se no equipamento de dois anodos, alternativamente utilizados, cada um constituído de um material diferente, de modo a se obter fótons de diferentes energias. Os elétrons do filamento são acelerados em direção ao anodo e, ao atingirem este, provocam a emissão das linhas de raios X características do material que constitui o alvo. Não só as linhas correspondentes a transições internas do material do anodo (fluorescência de raios X) são emitidas, mas também fótons gerados pela desaceleração dentro do anodo num processo de radiação contínua (“Bremsstrahlung”).

Para a escolha do material que será utilizado como anodo, i. e. a fonte de raios X, é preciso levar em consideração basicamente dois fatores, que dependem de características do analisador e do material a ser investigado:

- A largura de linha produzida, que é responsável pela resolução da medida (além do analisador de elétrons) e que portanto deve ser a menor possível ;
- A energia do raio X produzido, que deve ser maior que a energia dos níveis que serão excitados.

Poucos materiais possuem características que possam atender a estas demandas. Os mais utilizados são o alumínio e o magnésio, com as linhas de emissão $Al - K\alpha$ e $Mg - K\alpha$, que possuem energias de 1486.6 eV e 1253.6 eV, respectivamente e larguras de linha da ordem de 0,8 eV.

No exemplo da Figura 2.3, a radiação incidente utilizada foi a emissão $Al - K\alpha$ (1486.6 eV), que é suficientemente energética para permitir a observação até do nível 3s em diante.

2.6.2 Analisador de elétrons

Os fotoelétrons emitidos podem ser caracterizados pela sua energia e pela sua intensidade como função desta energia, i.e. o número de elétrons que apresenta a mesma energia (intensidade de linha). O analisador de elétrons deve ter a capacidade de distinguir elétrons de energias diferentes, e o sistema de detecção, a de converter os elétrons que chegam em um sinal proporcional ao seu número (intensidade). Atualmente existem vários tipos de analisadores, sendo o mais utilizado o denominado CHA (“Concentric Hemispherical Analyser”). Neste, os elétrons podem ser retardados por um sistema de lentes eletrostáticas antes de penetrarem na região do hemisfério do analisador. Reduzindo-se a energia dos elétrons, antes de atingirem o hemisfério, consegue-se uma maior resolução em energia [7].

2.7 Interpretação do espectro de fotoelétrons

Um grande número de informações pode ser obtido através da análise de um espectro de fotoelétrons. Um espectro deste tipo contém intrinsecamente linhas Auger e outros tipos de estruturas que serão tratados a seguir. Estas informações podem ser divididas em duas categorias: Informações de estrutura primária e de estrutura secundária.

2.7.1 Informações de estrutura primária

Nesta categoria incluem-se as informações obtidas pela análise dos deslocamentos em energia dos picos XPS característicos, também denominados de desvios químicos, e pela estrutura da banda de valência obtida.

2.7.1.1 Desvios químicos de níveis internos (“core levels”) - Análise química

Átomos de um mesmo elemento químico, em diferentes ambientes químicos, dão origem a picos XPS com energias de ligação ligeiramente diferentes. Esta diferença é chamada de desvio químico (“chemical shift”). Quando átomos de uma mesma espécie química estão presentes em um material, em diferentes estados de oxidação, devido às ligações químicas a que estão submetidos, as energias de ligação observadas serão diferentes para cada tipo de átomo. Um exemplo pode ser verificado na Figura 2.4

2.7.1.2 Estrutura da banda de valência

Os níveis de valência são ocupados por elétrons com energia de ligação entre 0 e 20eV. Estes orbitais são delocalizados, no caso de metais, e responsáveis pelas ligações químicas (banda de valência). O espectro coletado nesta região de energia

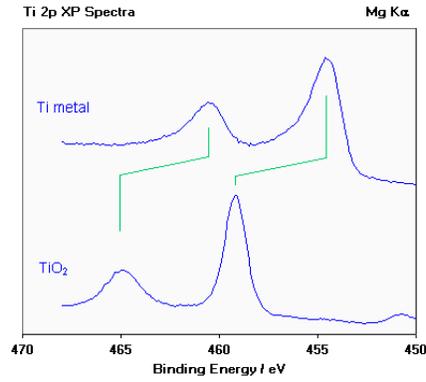


Figura 2.4: Espectro de fotoemissão das linhas $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ de Ti^0 e $Ti^{4+}O_2^{-2}$: é possível notar a mudança na posição dos picos quando o titânio muda seu estado de oxidação [8].

consiste em um grande número de níveis bem próximos, dando origem a uma banda eletrônica. Duas situações distintas ocorrem, segundo o comportamento elétrico do material, se isolantes ou condutores.

Vale observar que, no caso de um isolante, a banda de valência (níveis preenchidos) é separada da banda de condução (níveis não ocupados), enquanto no condutor existe uma superposição (“overlap”) entre estas duas bandas e o estado ocupado de maior energia, i. e. o nível de Fermi (ver Figura 2.5).

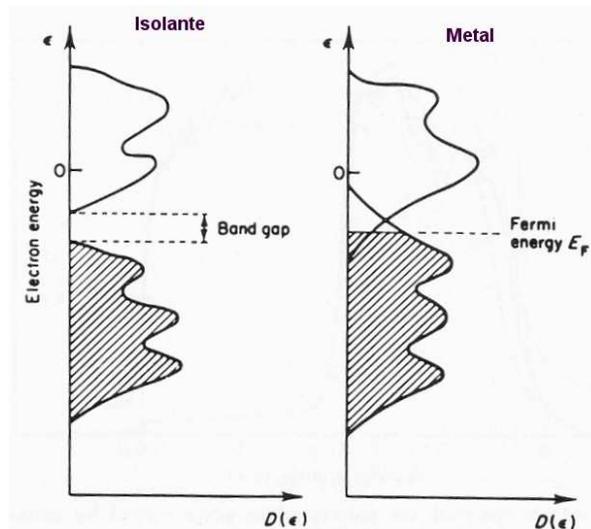


Figura 2.5: Esquema da densidade de estados para um isolante e para um metal. A região sombreada corresponde aos estados ocupados [9].

Consideremos, à guisa de exemplo, o caso do óxido de vanádio (VO_2). Trata-se de um isolante a temperatura ambiente, que sofre uma transformação estrutural a 65 C, tornando-se condutor . Na Figura 2.6 é possível observar através do espectro de fotoemissão que à temperatura ambiente, existe um “gap” de energia a baixa temperatura o que caracteriza o VO_2 como um isolante .

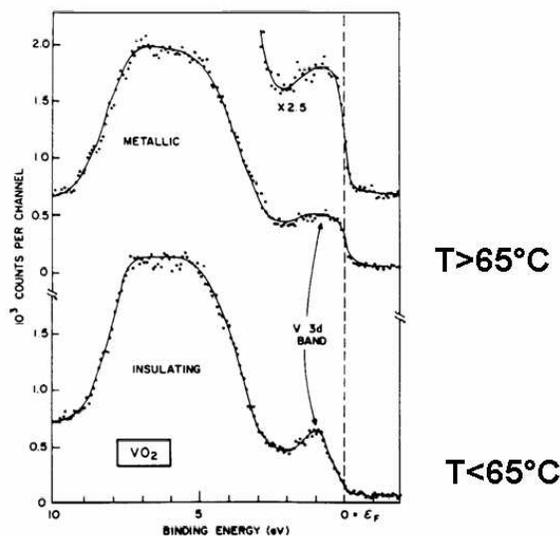


Figura 2.6: Espectro de fotoemissão obtido para a banda de valência do Óxido de Vanádio para temperaturas abaixo e acima da temperatura de transição isolante-metal [10].

2.7.2 Informações de estrutura secundária

2.7.2.1 Linhas satélites e linhas fantasmas (“ghost peaks”)

Primeiramente devemos identificar as fontes geradoras de picos de pequenas intensidades que podem aparecer no espectro XPS. A primeira consiste no fato de que as fontes de raios X não são monocromáticas. Além da radiação proveniente do processo contínuo de desaceleração dos elétrons e da linha principal $K_{\alpha 1,2}$, os alvos de magnésio e/ou alumínio normalmente produzem uma série de linhas de menor intensidade, chamadas de linhas satélites de raios X. Podemos, pelo exame da Figura

2.3, constatar pequenos picos logo abaixo, em energia de ligação, dos picos 3d e 3p. Isto pode ser compreendido analisando a natureza das transições envolvidas. No caso da linha $K_{\alpha 1,2}$ (um dubleto não resolvido) trata-se de $2p_{3/2} \Rightarrow 1s$. As linhas satélites provêm das transições menos prováveis como, por exemplo, da banda de valência $\Rightarrow 1s$ ou transições que ocorrem em um átomo multiplamente ionizado, como $K_{\alpha 3,4}$ [6].

Os chamados fantasmas de raios X podem ter origem em impurezas contidas no anodo - fonte de raios X. O caso mais comum é o de impureza de Al contida no anodo de Magnésio. Isto pode produzir alguma intensidade da linha $AlK_{\alpha 1,2}$ em uma fonte que, em princípio, seria exclusivamente MgK_{α} . Uma outra razão para o surgimento destas linhas fantasmas decorre de um possível desgaste no filme utilizado como fonte no anodo. Em geral temos um filme, de Al ou de Mg, depositado num suporte, usualmente Cobre. Com o uso, este filme pode sofrer desgaste, sendo então possível o aparecimento de linhas decorrentes de transições características do Cobre. Uma outra possibilidade decorre de um eventual uso de uma janela de Alumínio no controle do diâmetro do feixe, podendo assim também resultar na presença de linha do tipo $AlK_{\alpha 1,2}$, numa situação onde o alvo é de Mg. Por fim, há a possibilidade de parcial oxidação do filme constituinte do anodo. Isto pode resultar em linhas associadas a OK_{α} , que tem sua origem em camadas de óxido presentes no alvo.

2.7.2.2 Satélites tipo “*Shake-up*”

Os elétrons de valência, ligados a um átomo que teve um de seus elétrons mais internos arrancado (elétrons responsáveis pelo pico principal de XPS) sofrem uma perturbação que leva a uma reorganização da camada de valência. Esta reorganização pode envolver a excitação de um elétron, ou sua “promoção” para um nível não preenchido e de mais alta energia (nível “*shake-up*”). Esta energia necessária à promoção do elétron de valência vem de uma perda de energia dos elétrons associados ao pico principal. Assim, observa-se a presença de um pico de energia distinta da associada ao pico principal, justamente correspondendo àqueles elétrons que tiveram parte da sua energia utilizada na promoção de elétrons de valência. Este pico secundário

(satélite “*shake-up*”) é assim denominado porque distinto do pico principal, uma vez que surge a partir de um processo que envolve elétrons da camada de valência (ver Figura 2.7). Alguns picos “*shake-up*” possuem intensidade que chegam a 10% do pico principal.

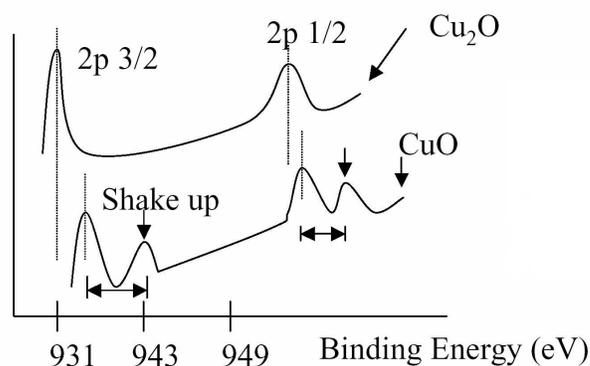


Figura 2.7: satélite do nível 2p do cobre.

2.7.2.3 Satélites *Shake-off*

No processo “*shake-off*” tem-se a ionização completa de um átomo na camada de valência. Estes picos são de mais difícil identificação. Uma das suas características é a energia que separa o pico “*shake-off*” do pico primário, é, em geral, maior que a separação observada no pico “*shake-up*”. Via de regra, esses picos possuem intensidade maior que os picos “*shake-up*”, mas não são tão bem resolvidos, posto que oriundos da banda de valência, portanto sem uma energia inicial bem definida. Frequentemente se apresentam como ombros do pico principal, no lado da energia cinética mais baixa.

2.7.2.4 Assimetria de linhas em metais

Em um metal sólido existe uma distribuição de níveis não preenchidos, acima do nível de Fermi, os quais estão “disponíveis” para eventos do tipo “*shake-up*” que

acompanham a emissão de elétrons de níveis internos (“core levels”). Em metais, estes níveis podem estar muitíssimo próximos. Neste caso então, em vez de satélites “*shake-up*” discretos, na parte de mais baixa energia cinética em relação ao pico primário, este apresenta um alargamento da linha à esquerda e uma conseqüente assimetria. Quanto maior a densidade de estados na proximidade do nível de Fermi, mais facilmente o efeito é observado, como pode ser visto na Figura 2.8.

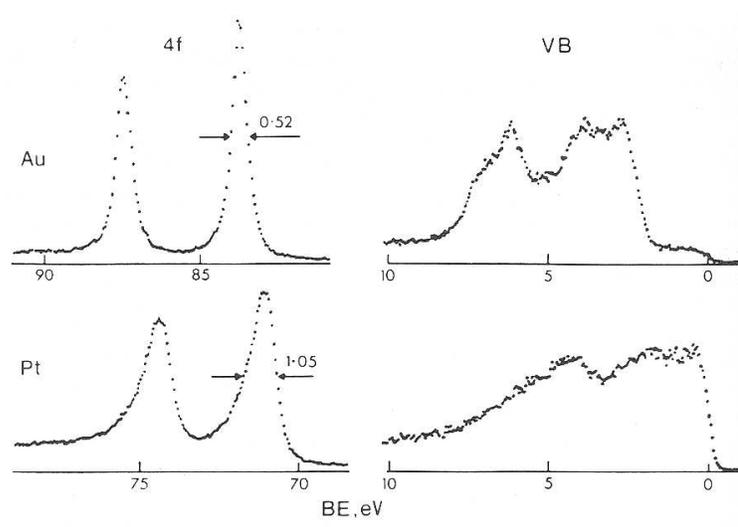


Figura 2.8: Espectros de fotoemissão para níveis internos (4f) e de valência para o Ouro e Platina, obtidos com radiação AlK_{α} monocromatizada. Observa-se claramente a relação entre o grau de assimetria dos picos de fotoemissão 4f e a densidade de estados próximo ao nível de Fermi para estes metais [11]

2.7.2.5 Desdobramento em multipletos

O desdobramento em multipletos, de picos associados a níveis internos, pode ocorrer quando o sistema possui elétrons desemparelhados nos níveis da última camada. Um exemplo ilustrativo ocorre com os elétrons 3s do íon Mn^{+2} . Após a emissão de um elétron 3s, há a possibilidade de que o elétron s restante se encontre ou não numa condição de desemparelhamento com os 5 elétrons d restantes na camada. A configuração existente, em razão da interação de troca (“exchange”), afeta a energia com que o elétron é emitido. Resulta assim em uma menor energia para o caso do

spin anti-paralelo, dando origem a um duplete (ver Figura 2.9).

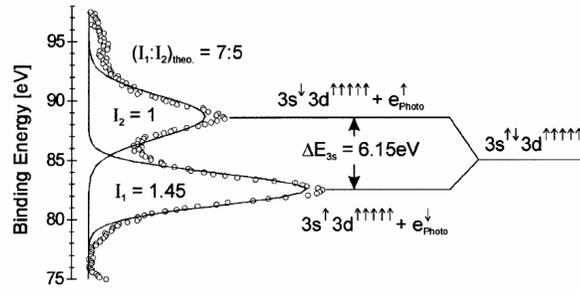


Figura 2.9: Desdobramento do nível 3s do Mn^{+2} devido à interação de troca entre elétrons 3s e 3d [12]

O desdobramento em multipletos para níveis diferentes do nível s é mais complexo, em razão do acoplamento entre os momentos angulares orbitais e de spin. O desdobramentos em multipletos é mais facilmente observado para os níveis 4s de metais do tipo terra rara, uma vez, que neste caso, temos desemparelhamento com os níveis 4f.

2.7.3 Análise quantitativa do espectro

A análise quantitativa do espectro XPS pode fornecer importantes informações a respeito das espécies químicas presentes em uma superfície [6]. Informações tais como a concentração relativa dos elementos presentes e a espessura do filme de um elemento depositado sobre um substrato de natureza distinta, ilustram bem a aplicação da técnica. Esta análise quantitativa se baseia no fator de sensibilidade dos elementos, fator este que influencia na intensidade de emissão de fotoelétrons na técnica XPS.

Seja um substrato B que, posteriormente, deseja-se que o mesmo seja coberto por um filme de um material A de espessura d_A a ser determinada. O cálculo da espessura pode ser feito comparando-se medidas de fotoemissão realizadas antes e após a deposição. Seja I_B^∞ a intensidade de uma linha XPS para o caso do substrato limpo, e I_B a intensidade após a deposição do elemento A . A determinação da espessura é feita a partir da seguinte equação:

$$I_B = I_B^\infty \exp[-d_A/(\lambda_A(E)\cos\theta)] \quad (2.2)$$

onde λ_A é o comprimento de atenuação para o elemento A, associado ao livre caminho médio, θ é o ângulo entre a normal à superfície e a direção na qual os elétrons são emitidos.

Para determinarmos a fração atômica, X_A , de um elemento A, em uma amostra contendo vários outros elementos, é necessário levar em conta os fatores de sensibilidade (S_α) dos materiais, o que conduz à equação:

$$X_A = \frac{I_A/S_A}{\sum_\alpha I_\alpha/S_\alpha}, \quad (2.3)$$

onde $\alpha = (A, B, \dots)$, I_A e I_α são as áreas dos picos dos elementos, S_A e S_α são os fatores de sensibilidade de A e α respectivamente [6].

Capítulo 3

Difração de elétrons

3.1 Introdução

Devido à natureza ondulatória das partículas subatômicas, a interação entre elas e a matéria pode ser empregada para a análise estrutural de materiais cristalinos mediante difração. Todavia, para que a “resposta”, contida no espalhamento da partícula/radiação que incide sobre a amostra, contenha essencialmente informações sobre a superfície, a interação entre o feixe incidente e a amostra deve limitar-se às camadas mais externas. A Difração por Elétrons Refletidos de Alta Energia (Reflection High Energy Electron Diffraction - RHEED) e a Difração de Elétrons de Baixa Energia (Low Energy Electron Diffraction - LEED) são ferramentas importantes para o estudo da dinâmica de crescimento e análise estrutural de superfícies. Neste capítulo serão discutidos aspectos experimentais das técnicas RHEED e LEED.

3.2 Rede recíproca

Antes de iniciar a discussão das técnicas de difração de elétrons, é importante observar alguns conceitos da Física do Estado Sólido aplicados à cristalografia de elétrons. Um conceito fundamental neste ponto é a construção da rede recíproca.

Para definir a rede recíproca, considera-se a onda plana $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ e um conjunto de pontos \vec{R} que constitui a rede de Bravais. Para um \vec{k} geral a onda plana correspondente não terá a periodicidade da rede de Bravais, mas para uma certa escolha do vetor de onda esta periodicidade ocorrerá. O conjunto de todos os vetores de onda \vec{K} que “resulta” em ondas planas com a periodicidade da rede de Bravais é chamado de rede recíproca. Analiticamente, \vec{K} pertence à rede recíproca da rede de Bravais correspondentes aos pontos \vec{R} , e que obedecem a relação:

$$e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (3.1)$$

Fatorando a relação 3.1 e eliminando o termo $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$, a rede recíproca fica caracterizada como o conjunto de vetores de onda \vec{K} que satisfazem

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1 \quad (3.2)$$

para todo \vec{R} da rede de Bravais.

Nota-se que a rede recíproca está definida em relação a uma rede de Bravais particular.

3.3 A esfera de Ewald

A construção de Ewald é uma representação geométrica da conservação de energia para um espalhamento elástico. Seja o caso em que um feixe de elétrons, na forma de uma onda plana $e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}}$, incida sobre uma amostra, sendo posteriormente espalhado, também na forma de onda plana $e^{i\vec{k}_s\cdot\vec{r}}$, pelo potencial periódico da rede cristalina (ver Figura 3.2).

Supondo-se que os vetores de onda incidente (\vec{k}_i) e espalhado (\vec{k}_s) satisfaçam a condição de Laue [13, 14], ou seja, que $\Delta\vec{K} = \vec{k}_s - \vec{k}_i$ seja um vetor da rede recíproca. Devido ao fato do espalhamento ser elástico, o que implica numa conservação de energia, tem-se que \vec{k}_i e \vec{k}_s possuem a mesma amplitude. Sendo $\vec{k}_s = \vec{k}_i + \Delta\vec{K}$ tem-se

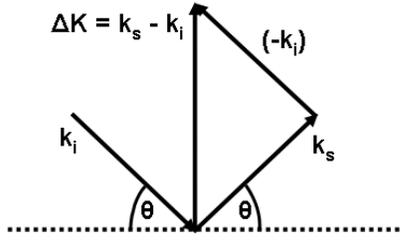


Figura 3.1: O plano do papel contém os vetores de onda incidente \vec{k}_i e refletido \vec{k}_s , e a diferença $\Delta\vec{K}$ satisfaz a condição de Laue.

que a diferença de fase entre o feixe incidente e o espalhado, $\Delta\vec{k}$, deve ser igual a um vetor da rede recíproca \vec{G}_{hkl} [14].

A construção da esfera de Ewald associa a simultânea conservação de energia e de momentum. Assim, traça-se uma esfera com raio igual ao módulo do vetor de onda da radiação incidente, de modo que a extremidade (ponta) do vetor de onda coincida com um ponto da rede recíproca. Todos os vetores de onda, a partir da origem e extremo sobre a superfície esférica correspondem à conservação de energia. Aqueles pontos da rede recíproca, além do primeiro, interceptados pela superfície esférica, correspondem às direções para as quais o momentum é conservado. Em outras palavras, isto implica que tanto a onda incidente como a onda espalhada têm os extremos de seus vetores de onda sobre uma esfera de raio $|\mathbf{k}_i|$, denominada de esfera de Ewald e ilustrada na figura 3.2 [15].

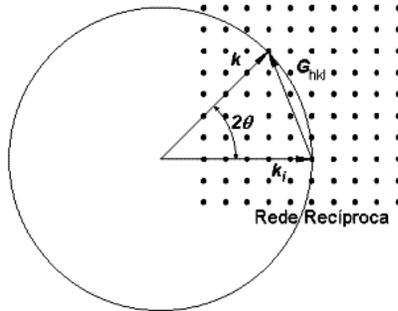


Figura 3.2: Esfera de Ewald. A origem do vetor de onda incidente não necessariamente coincide com um ponto da rede recíproca.

3.4 O experimento RHEED

3.4.1 Arranjo experimental

O arranjo experimental necessário para a técnica RHEED é bastante simples e consta basicamente de:

- Canhão de elétrons de alta energia (10 - 30 KeV);
- Tela fluorescente;
- Câmara utilizada para coleta do padrão;
- Placa de aquisição e *software* para tratamento de imagem.

O equipamento RHEED utilizado neste trabalho é o modelo NEK-1025-R da firma *STAIR Instrumente*, com “software” de análise (KSA400) da firma *k-Space Associates*.

3.4.2 Aspectos gerais

A técnica RHEED é utilizada para o estudo e acompanhamento do crescimento de estruturas bem ordenadas em superfícies. Nesta técnica, tem-se um feixe de elétrons, com energia entre 10 e 30 keV, incidindo sobre a superfície do cristal de maneira rasante, com ângulo entre feixe e plano da superfície de aproximadamente 2° , conforme mostrado na Figura 3.3.

Devido a esta incidência rasante, a penetração dos elétrons incidentes é bastante reduzida, levando a que o padrão de difração seja formado apenas por elétrons que foram espalhados nas primeiras camadas. Isto torna o uso da técnica adequado para estudos de superfície. Se a superfície do material não é absolutamente plana, o espalhamento nas rugosidades torna o padrão de difração mais difuso, comparado à situação onde a mesma superfície fosse perfeitamente plana. Como visto na seção

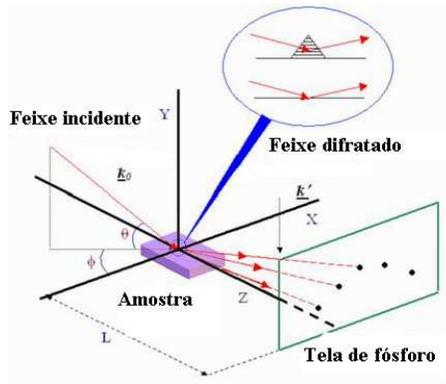


Figura 3.3: Esquema ilustrativo do arranjo experimental da técnica RHEED.

3.2, o padrão RHEED formado corresponde aos pontos em que o vetor de onda do elétrons espalhados toca a superfície da esfera de Ewald. No caso de superfícies, não se tem uma periodicidade na direção perpendicular à superfície, o que corresponderia, no caso limite, a uma periodicidade infinita, ocasionando que, numa direção, os pontos da rede recíproca resultem num contínuo. A rede assim corresponde a um conjunto de linhas. Um esquema da formação do padrão RHEED é conforme mostrado na Figura 3.4.

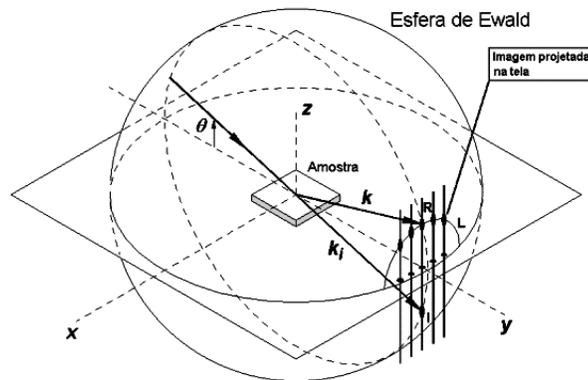


Figura 3.4: Relação entre o padrão RHEED e a esfera de Ewald.

O padrão RHEED obtido no experimento pode se apresentar de diferentes formas, de acordo com a qualidade cristalográfica da superfície, conforme mostrado na Figura 3.5 e discutido a seguir:

- a) No caso de se estudar uma superfície monocristalina e perfeitamente ordenada, temos um padrão formado por pontos na tela, alinhados em semi-círculo;
- b) No caso de uma superfície policristalina, devido às diversas orientações dos

domínios cristalinos, teremos um padrão formado por semi-círculos contínuos;

c) Este caso refere-se a um padrão de difração por transmissão. A difração por transmissão, ao contrário da difração por reflexão, ocorre numa rede recíproca tridimensional e conduz a uma imagem de pontos na tela e não de listas. Isto ocorre porque, neste caso, a esfera de Ewald intercepta pontos de uma rede tridimensional e não colunas de uma rede bidimensional.

d) Por último, tem-se o caso de uma superfície que apresenta degraus e terraços. O padrão é formado por linhas (ou pontos alongados), que são decorrentes da dimensão finita dos vários terraços que estão a alturas diferentes. O comprimento das linhas é inversamente proporcional ao tamanho médio dos terraços.

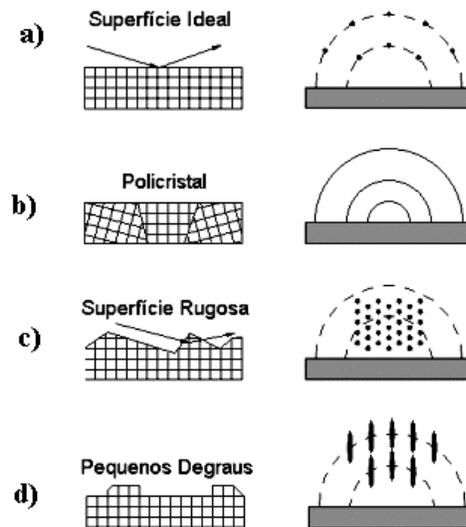


Figura 3.5: Variação do padrão RHEED de acordo com as características da superfície.

3.4.3 Oscilações RHEED

Como decorrência do fato do padrão RHEED ser obtido através de elétrons que incidem de forma rasante à superfície, esta técnica é útil para se monitorar o crescimento de filmes finos e ultra-finos, desde que este crescimento ocorra de maneira epitaxial e no modo “camada por camada”. Se esse é de fato o tipo de

crescimento, observa-se que a intensidade do feixe especular oscila periodicamente durante a deposição, de modo que o período de oscilação é igual ao tempo de crescimento de uma camada. Isso permite a determinação da espessura mesmo de filmes compostos por mais de uma espécie química, desde que seja calibrada previamente a evaporação de pelo menos um dos elementos [15]. Como exemplo, tem-se a oscilação observada para o Fe/Cu(100) (ver Figura 3.6) [16].

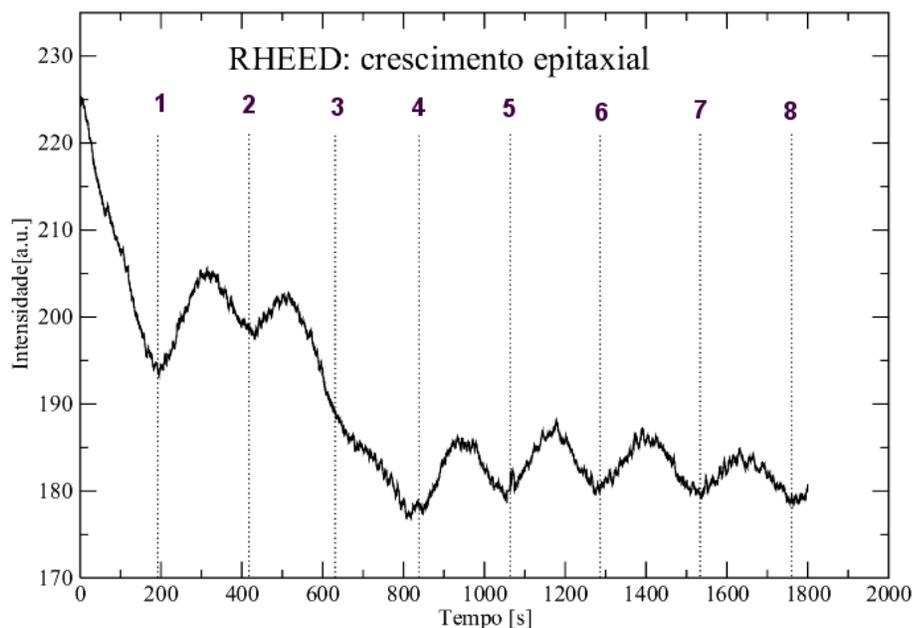


Figura 3.6: Oscilações RHEED para a deposição de Ferro sobre Cu (100) a uma taxa de $2\mu\text{A}$. O tempo entre mínimos sucessivos representa o intervalo de tempo necessário para a formação de uma camada atômica.

3.5 O experimento LEED

3.5.1 Arranjo experimental

Um esquema simplificado para o arranjo experimental desta técnica está mostrado na Figura 3.7. Conforme o esquema, dispõe-se de um canhão que funciona por emissão

termo-iônica, produzindo um feixe monocromático de elétrons de energia entre 20 e 700 eV, que incide perpendicularmente, ou bem próximo disso, à amostra. Os elétrons retro-espalhados¹ passam pela grade G_1 que está aterrada. Em seguida passam pelas grades G_2 e G_3 , que possuem um potencial negativo que filtra os elétrons que sofreram espalhamento inelástico, i. e., possuem energia menor que o feixe incidente. Os elétrons restantes, que sofreram apenas espalhamento elástico, passam então por G_4 , que também está aterrada e, a partir daí, são acelerados em direção à tela fluorescente.

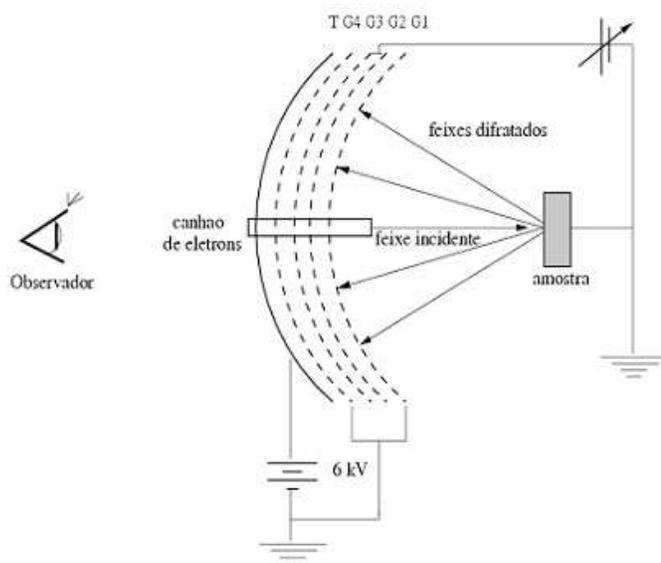


Figura 3.7: Arranjo experimental da óptica LEED.

Pelo fato do livre caminho médio destes elétrons na amostra ser de poucas monocamadas, o padrão de difração que é formado na tela é composto apenas por elétrons que sofrem espalhamento elástico nas primeiras camadas do sólido [15, 17]. Formam-se na tela fluorescente pontos brilhantes correspondentes ao padrão LEED típico. Um destes padrões pode ser visualizado na Figura 3.8.

¹Espalhados para trás e entre estes escolhidos apenas aqueles que sofreram espalhamento elástico.

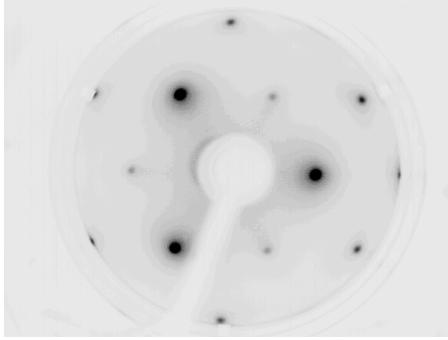


Figura 3.8: Padrão LEED da face Ag(111) limpa, para uma energia 138 eV.

3.5.2 Aspectos gerais

A difração de elétrons de baixa energia pode ser considerada uma técnica de análise de superfícies devido ao fato dos elétrons possuírem uma seção de choque muito elevada quando comparada, por exemplo, à dos raios-X. Sendo assim, os elétrons que atingem o sólido conseguem penetrar por apenas algumas camadas atômicas até serem espalhados. Se estes elétrons incidem sobre um sólido cristalino, ocorrerá interferência entre elétrons espalhados em distintos planos atômicos e também interferência entre elétrons espalhados por átomos de um mesmo plano. Em sendo formado um padrão de difração, tem-se também que o espalhamento obedece à Lei de Bragg. Considerando apenas a interferência construtiva de elétrons espalhados em um mesmo plano, e assumindo uma incidência normal, como indicado na Figura 3.9, a condição de difração é expressa por:

$$d = n\lambda = a \sin\theta, \quad (3.3)$$

onde λ é o comprimento de onda, n é um número inteiro que indica a ordem de difração, d é a diferença entre os caminhos ópticos de feixes difratados em planos consecutivos, a é a distância entre os planos e θ é o ângulo com o qual os elétrons são retro-espalhados em relação ao eixo de incidência.

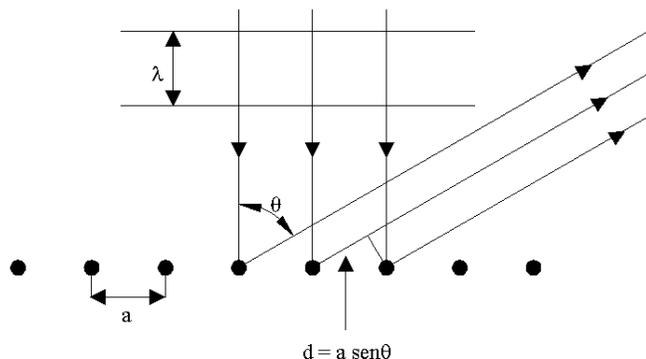


Figura 3.9: Esquema indicativo do padrão de difração para elétrons espalhados em planos atômicos sucessivos com incidência normal.

Uma dificuldade adicional que aparece na difração de elétrons é que ao padrão cinemático, já descrito, se somam efeitos devido aos elétrons que sofreram espalhamento múltiplo. Uma discussão mais delhada a este respeito será apresentada no capítulo seguinte.

3.5.3 Cálculo estrutural

O cálculo estrutural é feito a partir das curvas $I(V)$, ou seja, da intensidade (I) dos pontos de difração em função da energia do feixe de elétrons (eV), coletadas diretamente no experimento (ver Figura 3.10). Ao se variar a energia dos elétrons incidentes na amostra, varia-se o módulo do vetor de onda \mathbf{k} , variando também o padrão de difração. Assim varia também o raio da esfera de Ewald, como visto na seção 3.2. Posteriormente, comparam-se as curvas experimentais com curvas resultantes de um cálculo teórico, obtido através de processo computacional para modelos previamente escolhidos. A parte mais complexa deste procedimento é a obtenção das curvas teóricas que reproduzam as curvas experimentais, uma vez que a quantidade de parâmetros envolvidos é muito grande. Para se saber o quão próximo do resultado experimental está o resultado teórico, define-se um fator de confiabilidade R , que varia entre 0 e 1. Quanto mais próximo de zero estiver o valor de R maior será a semelhança entre os dois conjuntos de curvas, o que corresponde a um modelo

estrutural teórico que se supõe próximo da estrutura verdadeira. Uma discussão mais completa deste assunto será feita no capítulo seguinte.

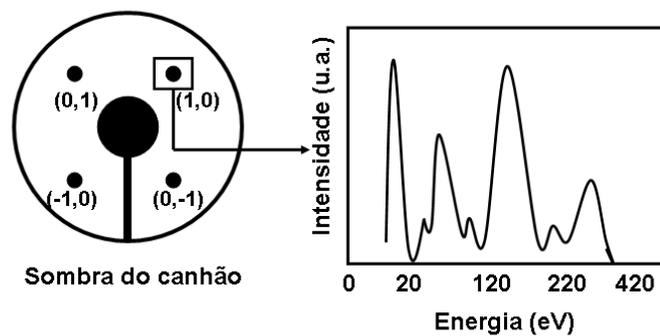


Figura 3.10: Esquema da coleta das curvas $I(V)$ experimentais.

Capítulo 4

Considerações teóricas sobre o espalhamento de elétrons de baixa energia.

4.1 Introdução

As intensidades dos feixes difratados, coletados experimentalmente, contêm toda a informação necessária para se determinar a estrutura da superfície, como também informações sobre parâmetros não estruturais, como a temperatura de Debye e as amplitudes de vibração térmica dos átomos.

Um adequado tratamento da informação disponível, contida nas curvas $I(V)$, não é contudo trivial. As forças que atuam sobre os elétrons difratados, em razão da rede cristalina, são de determinação complexa. Os elétrons são espalhados mais de uma vez na região que compreende os primeiros planos da superfície, caracterizando assim um processo de espalhamento múltiplo [18, 19]. Este processo de espalhamento múltiplo, a que estão sujeitos os elétrons, ocorre em átomos de um mesmo plano - espalhamento intra-planar -, bem como entre átomos pertencentes a planos distintos - espalhamento inter-planar. Em consequência da elevada seção de choque dos elétrons, o que leva a este forte espalhamento, os elétrons penetram pouco no interior do

cristal, o que confere à técnica LEED a sua sensibilidade para efeitos de superfície. O processo de espalhamento múltiplo impossibilita a utilização de métodos diretos na determinação estrutural de superfícies, diferentemente do que ocorre com os raios X, quando é possível estabelecer uma relação entre a amplitude de difração e a estrutura da amostra. Assim, uma metodologia indireta é utilizada, que consiste na comparação entre curvas, experimentais e teóricas, da intensidade espalhada versus energia (curvas $I(V)$), para os feixes difratados. Esta comparação é realizada através do uso de um fator de correlação, ou fator R, que é capaz de quantificar o grau de concordância entre os dois conjuntos de curvas [18]. Através da minimização do fator R, pela variação de um conjunto de parâmetros necessários ao cálculo teórico, torna-se possível determinar a estrutura que melhor se ajusta aos dados experimentais.

Neste capítulo será feita uma breve discussão sobre os cálculos das curvas $I(V)$, considerando o espalhamento múltiplo, e o processo de comparação teoria-experimento associado à determinação estrutural.

4.2 Cálculo das curvas $I(V)$ por espalhamento múltiplo

O procedimento de cálculo das curvas $I(V)$ é complexo, pelo fato de envolver o espalhamento múltiplo, ou espalhamento dinâmico, compreendendo as seguintes etapas: i) espalhamento atômico; ii) espalhamento intra-camadas e iii) espalhamento entre camadas. Os detalhes da teoria envolvida em cada uma das três etapas serão apresentados nos itens a seguir [20, 21]. A execução destas etapas produzirá um conjunto de intensidades dos feixes difratados em função da energia ($I(V)$) do feixe incidente, para um determinado modelo da superfície, previamente concebido.

4.2.1 O espalhamento atômico.

Nesta etapa o potencial do sólido é obtido através da superposição de potenciais atômicos. O sólido é “dividido” em duas regiões, com o potencial em cada uma delas

sendo determinado de modo distinto. No entorno de cada núcleo atômico, há uma região esférica onde o potencial é determinado mediante uma média com simetria esférica. As várias esferas, que podem ou não se tocar, deixam uma porção intersticial onde o potencial é assumido como constante. Este tratamento é denominado de aproximação “muffin-tin” [20].

O cálculo do espalhamento dos elétrons por cada átomo individual é calculado utilizando o potencial atômico “muffin-tin” e realizado através do método de ondas parciais, devido à simetria esférica da aproximação utilizada. O processo de espalhamento será descrita por um conjunto de parâmetros, dependentes da energia e denominados de “phase-shifts” (diferenças de fase).

Como dito, no interior de uma esfera de raio r_{mt} (raio “muffin-tin”), o potencial é calculado e imposto ser esféricamente simétrico, enquanto fora deste raio apresentará um valor constante (chamado como zero “muffin-tin”). Associado ao núcleo consideram-se os elétrons mais internos, definindo o que se chama de caroço (“core”), resolvendo-se então as equações associadas aos elétrons de valência apenas. Os elétrons do “core” parcialmente blindam a carga nuclear e, em razão disto, este potencial, que varia segundo a espécie química, apresenta uma fraca influência em caroços vizinhos.

Para o cálculo do potencial atômico leva-se em conta a interação coulombiana entre elétrons e o caroço. A densidade local de carga é dada pela soma do quadrado do módulo das funções de onda dos níveis eletrônicos ocupados, i.e.:

$$\rho_o = \sum_i |\Psi_i|^2 \quad (4.1)$$

onde a soma em i é realizada sobre todos os níveis ocupados de maneira a se obter uma densidade total média com simetria esférica.

O potencial equivalente será obtido através da equação de Poisson

$$\nabla^2 U_C(r) = -8\pi\rho_o. \quad (4.2)$$

O potencial total equivalente será dado pela soma do potencial do núcleo, com carga Z , e da contribuição dos elétrons:

$$V_C(r) = \frac{2Z}{r} - U_C(r). \quad (4.3)$$

Ao potencial coulombiano total de um átomo deve-se adicionar uma contribuição dos átomos vizinhos. Pela aproximação “muffin-tin”, o resultado da soma das contribuições dos átomos vizinhos em torno de um átomo dará origem a uma função de simetria esférica. Contribuições não esféricas são consideradas a se anular por isso são ignoradas. O potencial $V_{CT}(r)$ para um átomo será:

$$V_{CT}(r) = V_C(r) + \sum_i^{\text{vizinhos}} V_0(a_i|r) \quad (4.4)$$

onde $V_0(a_i|r)$ corresponde à contribuição esférica do potencial de um átomo vizinho situado a uma distância a_i . Determinada a distribuição radial do potencial dentro da esfera muffin-tin, necessita-se agora considerar a região de potencial constante entre as esferas, como mostrado na Figura 4.1. Poderíamos considerar, por exemplo, que o potencial na região intersticial, o chamado zero muffin-tin, tivesse simplesmente o mesmo valor do potencial esférico na região limite, ou seja, em r_{mt} , mas se esta hipótese for considerada, teríamos um fluxo de carga através do cristal, o que não acontece. O esquema proposto por Mattheiss [20], assegura a conservação da carga elevando o potencial a um nível adequado (ver Figura 4.2).

O zero muffin-tin pode ser obtido através do cálculo da média do potencial esférico na região entre o raio “muffin-tin” (r_{mt}) e o raio médio (raio de Wigner-Seitz) do átomo no espaço livre do cristal que denotaremos de r_0 [19]:

$$V_{medio} = 3 \int_{r_{mt}}^{r_0} \frac{V_{CT}(r)r^2}{r_0^3 - r_{mt}^3} dr. \quad (4.5)$$

Por fim, acrescenta-se ao potencial $V_{CT}(r)$ o termo correspondente às interações de “exchange”, que surgem das propriedades eletrônicas de anti simetria baseadas no principio da exclusão de Pauli. Utilizando uma aproximação local, baseada na densidade total eletrônica ρ , tem-se:

$$V_X = \alpha V_X^{Slater}(r) \quad (4.6)$$

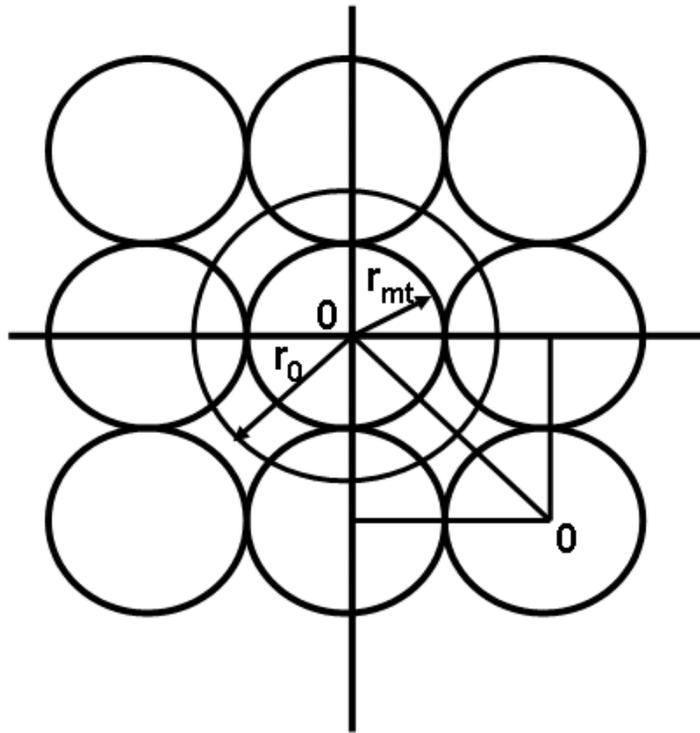


Figura 4.1: Esquema do cálculo do zero “muffin-tin”.

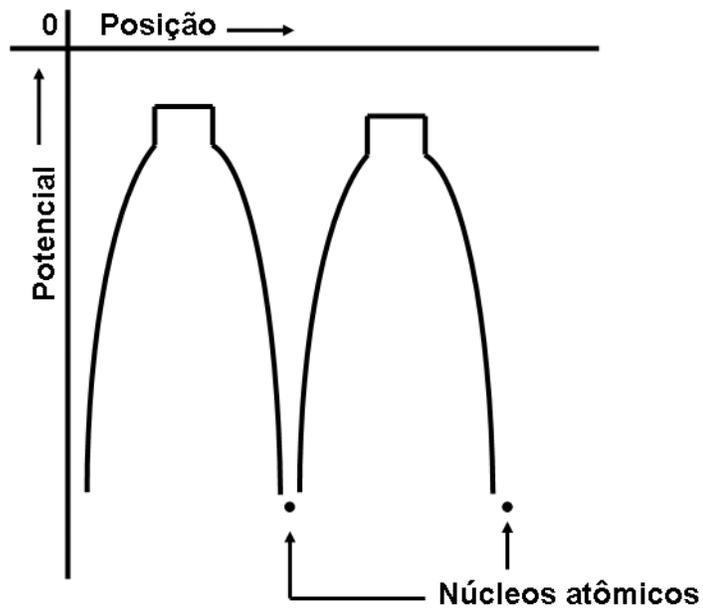


Figura 4.2: Representação do potencial “muffin-tin”, onde pode ser visualizado um pequeno degrau de potencial entre as esferas.

onde,

$$V_X^{Salter}(r) = -3\left(\frac{3\rho(r)}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4.7)$$

Usualmente adota-se o valor 0,67 para o parametro α obtido da aproximação KSG (Kohn-Sham-Gaspar) [22].

Os elétrons do feixe incidente sobre a amostra tem que atravessar uma barreira de potencial devido à mudança de meio, do vácuo para o cristal. Um processo de refração análogo ao que ocorre com a luz quando atravessa uma interface de separatriz de dois meios. Este potencial é comumente chamado de potencial interno (V_{0R}) e a ele é atribuído um valor constante, que é otimizado no processo de comparação entre as curvas $I(V)$ teóricas e experimentais.

No experimento LEED para a coleta das curvas $I(V)$, busca-se coletar os elétrons espalhados elasticamente. Apesar disso, o espalhamento inelástico “remove” elétrons do feixe, de modo que isto se reflete no alargamento dos picos [19]. Em um cálculo LEED, estes processos inelásticos são incorporados através do acréscimo de uma componente imaginária ao potencial interno, termo adicional este denominado de potencial óptico (V_{0I}):

$$V_0 = V_{0R} + iV_{0I} \quad (4.8)$$

A componente complexa do potencial pode ser determinada experimentalmente, através do ajuste da largura dos picos de difração coletados. Observa-se que este potencial varia pouco com a energia [23, 25]. Apresenta, contudo, uma variação considerável de uma espécie química para outra, como no caso dos semicondutores que, em geral, apresentam um valor mais alto do que o que se observa para metais.

A simetria esférica do potencial, no interior das esferas “muffin-tin”, permite usar o método de ondas parciais [26] para o espalhamento. Fora da esfera “muffin-tin” as soluções da equação de Schrödinger serão as funções esféricas de Hankel de primeiro e de segundo tipo [19], onde $l = 0, 1, 2, \dots$ é o número quântico referente ao momento angular:

$$j_l(kr) = \frac{1}{2}[h_l^1(kr) + h_l^2(kr)] \quad (4.9)$$

onde j_l é a função esférica de Bessel e $k = [E + V_{0R}]^{1/2}$, com V_{0R} sendo o potencial interno. Sua forma assintótica é:

$$j_l(kr)_{r \rightarrow \infty} \approx i^{-(l+1)} \frac{e^{ikr}}{kr} - i^{(l+1)} \frac{e^{-ikr}}{kr}. \quad (4.10)$$

Nesta forma, fica claro que j_l se comportará como a soma de uma onda transmitida e outra refletida cujas magnitudes são iguais. Porém a onda refletida apresentará uma diferença de fase (“Phase Shift”) em relação à onda transmitida, devido ao espalhamento pelo potencial atômico. A relação acima pode ser escrita de tal modo que a diferença de fase δ_l apareça explicitamente:

$$j_l(kr) = \frac{1}{2}[e^{i2\delta_l} h_l^1(kr) + h_l^2(kr)]. \quad (4.11)$$

Deste modo, o processo de espalhamento gera uma onda espalhada:

$$\frac{1}{2}[e^{i2\delta_l} - 1]h_l^1(kr) \quad (4.12)$$

que é a diferença entre as equações 4.11 e 4.9. Assim, o processo de espalhamento será descrito, para diferentes valores do momento angular l , em termos de uma matriz de espalhamento atômico t , cujo elemento t_l será dado por:

$$t_l = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{1}{2ik} [e^{i2\delta_l} - 1] = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{1}{2ik} \sin \delta_l e^{i\delta_l}. \quad (4.13)$$

O cálculo das diferenças de fase se baseia na continuidade das soluções da equação de Schrödinger na interface da esfera “muffin-tin”. A solução não pode ser encontrada analiticamente, por isto ela é obtida através de uma integração numérica da equação de Schrödinger. Esta impossibilidade deve-se às características do modelo do potencial “muffin-tin”, que iguala simultaneamente as amplitudes e as derivadas das soluções, dentro e fora da esfera. Para contornar tal problema usa-se a continuidade das derivadas logarítmicas na interface, ou seja, no ponto r_{mt} . Deste modo, expressando

a solução da parte radial da equação de Schrödinger, no interior da esfera, por $R_l(r)$ e a equação 4.11 como a solução na região intersticial, tem-se:

$$\frac{R_l'(r_{mt})}{R_l(r_{mt})} = \frac{e^{i2\delta_l} h_l^{1'}(kr_{mt}) + h_l^{2'}(kr_{mt})}{e^{i2\delta_l} h_l^1(kr_{mt}) + h_l^2(kr_{mt})} \quad (4.14)$$

onde o sinal (') corresponde à primeira derivada em relação a r . As diferenças de fase são determinadas através da seguinte relação:

$$\delta_l = \frac{1}{2i} \ln \left[\frac{L_l h_l^2 - h_l^{2'}}{h_l^{1'} - L_l h_l^1} \right] \quad (4.15)$$

onde L_l é a derivada logarítmica da solução da equação de Schrödinger dentro da esfera “muffin-tin”.

As esferas “muffin-tin”, uma vez que representam os núcleos atômicos juntamente com os elétrons mais internos, sofrem vibrações térmicas em torno de suas posições médias. Por esta razão, se faz necessário considerar efeitos de temperatura sobre as diferenças de fase, o que provoca uma redução na intensidade dos feixes difratados e, conseqüentemente, um aumento da intensidade de fundo (“background”) [21]. A amplitude do espalhamento atômico, devido ao potencial esférico, sem inclusão do efeito da temperatura, pode ser escrito na forma [18]:

$$f(\theta) = -4\pi \sum_l (2l + 1) t_l P_l(\cos\theta) \quad (4.16)$$

onde θ é o ângulo entre a direção da onda incidente e a direção de espalhamento, P_l são os polinômios de Legendre e t_l é dado por 4.13. Multiplicando $f(\theta)$ pelo fator de Debye-Waller, e^{-M} , incluem-se os efeitos de vibração térmica nas amplitudes de espalhamento [18, 19]:

$$f(\theta)e^{-M} = -4\pi \sum_l (2l + 1) t_l(T) P_l(\cos\theta). \quad (4.17)$$

Supondo que os átomos da rede cristalina vibrem de maneira isotrópica, tem-se que o fator de Debye-Waller será dado por:

$$M = \frac{1}{2} \langle (\delta \vec{k} \delta \vec{r})^2 \rangle = \frac{1}{6} |\delta \vec{k}|^2 \langle (\delta \vec{r})^2 \rangle. \quad (4.18)$$

Pode-se determinar então os elementos da nova matriz de espalhamento, dependente da temperatura, a partir de [18]:

$$t_l = \sum_{l'l''} = i^{l'} \exp[-2\alpha(E + V_{0R})] j_{l'}[-2\alpha(E + V_{0R})] t_{l''} \\ X \left[\frac{4\pi(2l' + 1)(2l'' + 1)}{(2l + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \int Y_{l''0}(\Omega) Y_{l'0}(\Omega) Y_{l0}(\Omega) d\Omega \quad (4.19)$$

onde $\alpha = (m/\hbar^2) \langle (\delta \vec{r})^2 \rangle$, sendo $\langle (\delta \vec{r})^2 \rangle$ a amplitude quadrática média das vibrações, m é a massa atômica expressa em unidades atômicas, e os $Y(\Omega)$ são os harmônicos esféricos [26]. A integral acima é realizada sobre o ângulo sólido total.

Substituindo t_l por $t_l(T)$ na equação 4.13 obtém-se a diferença de fase dependente da temperatura:

$$\delta_l(T) = \frac{1}{2i} \ln \left[1 - \frac{4k_{im}}{\hbar^2} t_l(T) \right] \quad (4.20)$$

4.2.2 O espalhamento intra-camadas

A seção anterior mostra que o espalhamento de um feixe de elétrons por um único átomo é descrito pela matriz de espalhamento t , expressa pela equação 4.13.

Os coeficientes de reflexão e de transmissão, para cada camada atômica, são calculados através do espalhamento múltiplo dos elétrons entre os átomos no arranjo periódico bidimensional, a partir dos dados de espalhamento atômico obtidos na seção anterior. No caso de mais de uma espécie atômica, presente na célula unitária, planos distintos serão considerados, com cada plano contendo apenas átomos de uma mesma espécie, ainda que possam, geometricamente, coincidir.

Nesta seção será analisado o efeito do espalhamento pelos vários átomos de um mesmo plano, de uma mesma camada atômica. Matematicamente, o feixe espalhado

será representado por uma onda esférica, de momento angular $L' = (l', m')$, centrada na posição \vec{r}_1 do primeiro átomo do plano e se propagando para o segundo átomo, cuja posição é \vec{r}_2 . O propagador será dado por uma função de Green [19]:

$$G_{LL'}^{21} = -4\pi i \frac{2m_e}{\hbar^2} k \sum_{L_1} i_1^{l'} a(L, L', L_1) h_{l_1}^1(k|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) Y_{L_1}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \quad (4.21)$$

onde m_e é a massa do elétron, e a soma em L_1 se estende sobre todos os valores de l_1 e de m_1 , compatíveis com $L = (l, m)$ e $L' = (l', m')$, na faixa $|l - l'| \leq l_1 \leq l + l'$ e $m + m' = m_1$. Os coeficientes de Clebsh-Gordan, $a(L, L', L_1)$, são calculados a partir da seguinte relação:

$$a(L, L', L_1) = \int Y_L^*(\Omega) Y_{L'}^*(\Omega) Y_{L_1}(\Omega) d\Omega \quad (4.22)$$

onde a integral é realizada sobre o ângulo sólido total.

Quando o propagador atua sobre a amplitude de espalhamento atômico, expressa pela matriz t , tem-se como resultado uma onda esférica que, incidindo no primeiro átomo com momento angular $L' = (l', m')$, é espalhada na direção do segundo átomo, conservando o momento angular. Isto ocorre devido à simetria esférica do potencial espalhador. Quando esta onda encontra o segundo átomo ela será tratada como uma onda incidente, e será novamente espalhada. Torna-se então possível combinar vários eventos de espalhamento múltiplo entre os dois átomos, que se sucedem sequencialmente (ver Figura 4.3).

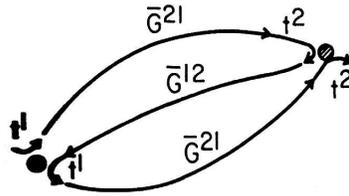


Figura 4.3: Sequência de dois possíveis eventos de espalhamento entre dois átomos.

Chamando de t^1 e t^2 as matrizes de espalhamento, do primeiro e do segundo

átomos, respectivamente, e de G^{12} e G^{21} os propagadores nos dois sentidos, podemos expressar a amplitude de uma sucessão de espalhamentos como: $t^2 G^{21} t^1 G^{12} t^2 G^{21} t^1$, utilizando a notação matricial. As matrizes de espalhamento total, T^1 e T^2 , são dadas pela soma das amplitudes de espalhamento de todos os caminhos possíveis que terminam nos átomos 1 e 2 [18, 19], ou seja:

$$T^1 = t^1 + t^1 G^{12} t^2 + t^1 G^{12} t^2 G^{21} t^1 + t^1 G^{12} t^2 G^{21} t^1 G^{12} t^2 + \dots \quad (4.23)$$

$$T^2 = t^2 + t^2 G^{21} t^1 + t^2 G^{21} t^1 G^{12} t^2 + t^2 G^{21} t^1 G^{12} t^2 G^{21} t^1 + \dots \quad (4.24)$$

As relações acima podem ser escritas como um conjunto de equações auto-consistentes, i.e., uma em função da outra e vice-versa:

$$T^1 = t^1 + t^1 G^{12} T^2 \quad (4.25)$$

$$T^2 = t^2 + t^2 G^{21} T^1. \quad (4.26)$$

As relações acima podem ser extendidas para todo o plano, de modo a incluir todo o arranjo periódico de átomos, infinito em duas dimensões. Como todos os átomos de um mesmo plano são idênticos, a difração de uma onda esférica será descrita pela mesma matriz de espalhamento para todos os átomos. A matriz de espalhamento associada ao plano periódico e representada por τ , será dada então por [18, 19]:

$$\tau = t + t \left[\sum_n G^{in} \right] \tau \quad (4.27)$$

onde o índice n refere-se a cada átomo da rede e G^{in} é o propagador entre os átomos i e n .

Finalmente, uma nova função de Green pode ser definida de tal modo que inclua a soma sobre todos os átomos, i.e., sobre todos os valores de i , levando a:

$$\tau = (1 - tG)^{-1} t = t(1 - tG)^{-1}. \quad (4.28)$$

As equações acima resolvem o problema do espalhamento múltiplo por um plano periódico de átomos, levando em conta a contribuição de um número infinito de átomos e envolvendo infinitas ordens de espalhamento.

Um feixe de elétrons incidindo sobre um plano, constituído de uma distribuição periódica de átomos, é espalhado em várias direções e a intensidade desses feixes incidentes devem, em princípio, ser conhecidas. É assim necessário estabelecer uma relação entre a matriz de difração, que depende do feixe incidente, com a matriz de espalhamento $t_{LL'}$ e uma que forneça a amplitude de espalhamento entre duas ondas planas $k_{in}^{\vec{}}$ e $k_{out}^{\vec{}}$. Tal relação é dada por:

$$M_{out,in} = -\frac{8\pi^2 i}{A k_{out}^{\vec{}}} \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{LL'} Y_L(k_{out}^{\vec{}}) t_{LL'} Y_{L'}^*(k_{in}^{\vec{}}) \quad (4.29)$$

onde A é a área da célula unitária bidimensional. Utilizando a matriz de espalhamento 4.28 na equação 4.29, obtemos a amplitude de difração entre duas ondas planas para uma camada atômica simples:

$$M_{g'\vec{g}}^{\pm,\pm} = -\frac{16\pi^2 i m}{A k_{g_z}^{\pm} \hbar^2} \sum_{LL'} Y_L(k_{g'}^{\vec{\pm}}) \tau_{LL'} Y_{L'}^*(k_{\vec{g}}^{\pm}) + \delta_{g'\vec{g}} \delta_{\pm\pm} \quad (4.30)$$

onde os deltas de Kronecker são relativas às ondas planas transmitidas sem mudanças de direção.

A partir da matriz de espalhamento, τ , é possível descrever a reflexão e a transmissão total, através das matrizes r e t , da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} r^{+-} &= M^{+-} \\ r^{-+} &= M^{-+} \\ t^{++} &= M^{++} \\ t^{--} &= M^{--} \end{aligned} \quad (4.31)$$

onde as matrizes $M^{\pm\pm}$ podem ser obtidas de 4.30 e os sinais $+$ e $-$ correspondem

ao sentido da propagação.

4.2.3 O espalhamento entre camadas

O cálculo do espalhamento, entre camadas atômicas simples, será realizado através do método da matriz de transferência, que fornece o resultado do espalhamento de um determinado feixe em uma camada para distintos feixes que incidirão em outras camadas.

Uma vez estabelecidas as matrizes associadas à reflexão e à transmissão de um feixe de elétrons incidentes em uma camada atômica, resta calcular as matrizes correspondentes ao efeito conjunto de duas camadas adjacentes, A e B (ver Figura 4.4). Os propagadores entre as duas camadas, uma vez que na região há um potencial constante, são do tipo onda plana, $P_{\vec{g}}^{\pm} = \exp(\pm i\vec{k}_{\vec{g}}^{\pm} \cdot \vec{r}_{BA})$ e, para efeito de cálculo, serão definidos dois planos, 1 e 2. O primeiro deles situado antes da camada A e o segundo após a camada B.

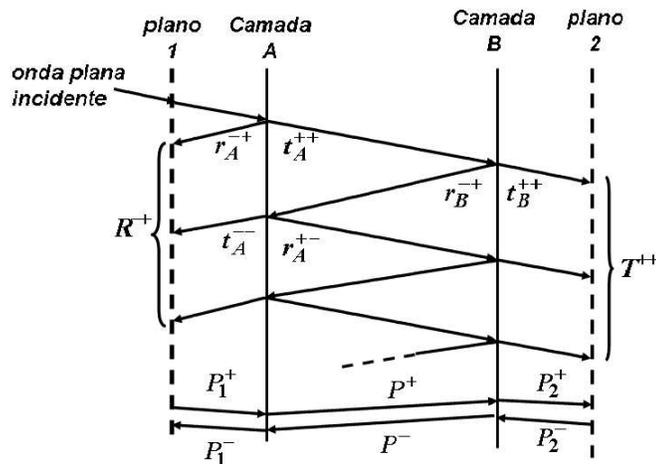


Figura 4.4: Esquema mostrando como o espalhamento múltiplo total entre duas camadas atômicas adjacentes pode ser calculado.

Sejam P_1^{\pm} , P^{\pm} e P_2^{\pm} os propagadores entre o plano 1 e a camada A, entre as camadas A e B e entre a camada B e o plano 2, respectivamente. A refletividade entre

entre o par de camadas A + B, em notação matricial, é dada por:

$$\begin{aligned}
R^{-+} &= P_1^- r_A^{-+} P_1^+ + P_1^- t_A^{--} P^- r_B^{-+} P^+ t_A^{++} P_1^+ \\
&\quad + P_1^- t_A^{--} P^- r_B^{-+} P^+ r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+ t_A^{++} P_1^+ + \dots \\
&= P_1^- [r_A^{-+} + t_A^{--} P^- r_B^{-+} P^+ (I - r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+)^{-1} t_A^{++}] P_1^+ \quad (4.32)
\end{aligned}$$

onde I é a matriz identidade.

Conforme a equação acima, o espalhamento múltiplo entre duas camadas pode ser descrito por uma série geométrica de infinitos termos, cuja soma converge para a uma expressão exata. Fazendo os planos 1 e 2 coincidirem com as camadas A e B, obtém-se as seguintes relações para a refletividade e a transmissibilidade dos feixes nos dois sentidos:

$$R^{-+} = r_A^{-+} + t_A^{--} P^- r_B^{-+} P^+ (I - r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+)^{-1} t_A^{++} \quad (4.33)$$

$$T^{++} = t_B^{++} P^+ (I - r_A^{+-} P^- r_B^{-+} P^+)^{-1} t_A^{++} \quad (4.34)$$

$$R^{+-} = r_B^{+-} + t_B^{++} P^+ r_A^{+-} P^- (I - r_B^{-+} P^+ r_A^{+-} P^-)^{-1} t_B^{--} \quad (4.35)$$

$$T^{--} = t_A^{--} P^- (I - r_B^{-+} P^+ r_A^{+-} P^-)^{-1} t_B^{--} \quad (4.36)$$

As matrizes de reflexão e de transmissão para mais de duas camadas podem ser determinadas a partir de sucessivos agrupamentos do tipo duas camadas, usando portanto a mesma metodologia para duas camadas. Devido ao baixo valor do livre caminho médio do elétron dentro de um sólido, cujo efeito está representado pela parte imaginária do potencial, o cálculo converge para cerca de dez camadas atômicas. Alguns métodos foram desenvolvidos para calcular essas matrizes, representativas de um conjunto de camadas, como por exemplo os métodos “Layer Doubling” (LD) e “Renormalized Forward Scattering” (RFS). Quando camadas idênticas são empilhadas, pode-se usar o método LD, desenvolvido por Pendry [19]. Neste método, a espessura do bloco de camadas empilhadas dobra a cada iteração, i.e., a cada agrupamento

de duas camadas. Neste processo de agrupamento, o passo n combina dois blocos idênticos, com 2^{n-1} camadas cada um, em um bloco com 2^n camadas (ver Figura 4.5).

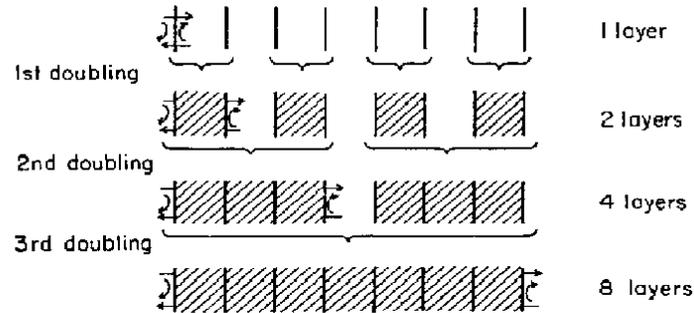


Figura 4.5: Método para o cálculo do espalhamento múltiplo levando em conta o empilhamento entre camadas (“Layer Doubling”).

Camadas essencialmente diferentes podem ser adicionadas. Para isto é necessário calcular, separadamente, as matrizes de espalhamento para cada uma destas camadas e então empregar o método de cálculo para duas camadas, conforme já descrito.

O espalhamento múltiplo para um bloco de camadas atômicas, como mencionado, pode ser, alternativamente, calculado através do método conhecido como RFS [19]. Este método se baseia no princípio de que a onda transmitida por uma camada atômica, após incidência normal, pode ser descrita por ondas planas modificadas e transmitidas com diferentes ângulos de espalhamento (ver Figura 4.6).

O termo de primeira ordem leva em conta todos os caminhos correspondentes a apenas uma reflexão, para um número qualquer de camadas. O termo de segunda ordem considera todos os caminhos correspondentes a duas reflexões e assim por diante. A metodologia RFS utiliza tipicamente 12 a 15 camadas, e de 3 a 4 ordens de iteração para atingir a convergência. Desse modo, o método apresenta uma economia computacional, quando comparado com o método “Layer Doubling”.

Esses dois métodos tem sido usados em códigos computacionais que determinam as intensidades dos feixes difratados, com o objetivo de simular o processo de espa-

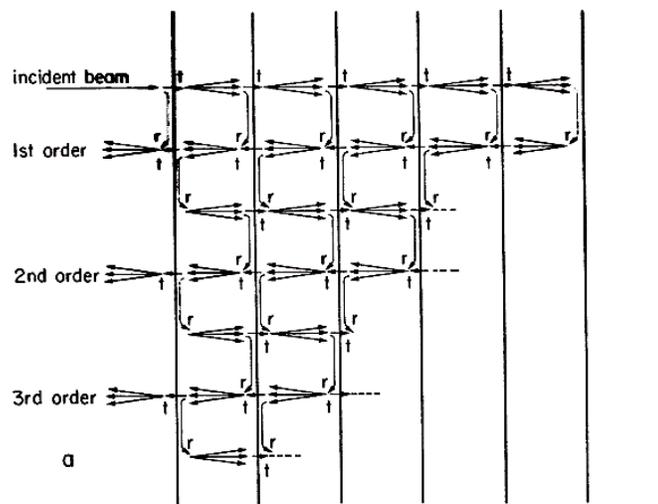


Figura 4.6: Método de empenhamento entre camadas RFS.

lhamento que os elétrons sofrem ao interagir com as primeiras camadas superficiais da amostra.

4.3 Comparação teoria - experimento

A determinação estrutural via LEED é um processo que requer a comparação entre as curvas $I(V)$ teóricas, geradas através de um cálculo de espalhamento múltiplo, e aquelas coletadas durante a realização do experimento (ver Figura 4.7).

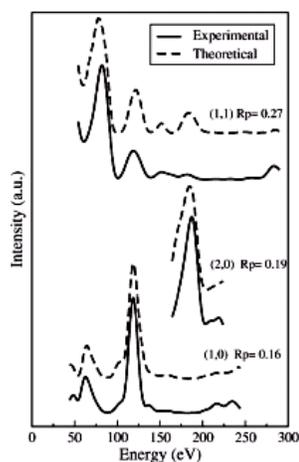


Figura 4.7: Comparação entre as curvas $I(V)$ teóricas e experimentais [24].

Vários modelos teóricos para a superfície são propostos e, para isto, um conjunto

de valores para uma série de parâmetros estruturais e não estruturais precisa ser estabelecido. As curvas teóricas são muito sensíveis aos valores dos parâmetros e, é justamente este fato, que dá suporte à conclusão de que uma adequada reprodução teórica das curvas experimentais leva à determinação estrutural. É portanto necessário estabelecer um processo de busca, i.e., uma metodologia pela qual, variando-se os valores dos parâmetros, se busque uma melhor coincidência entre os dois conjuntos de curvas $I(V)$. Esta coincidência é caracterizada pelas posições e pelas alturas dos picos das curvas. Se faz pois necessário o uso de um método de comparação eficiente, objetivo e quantitativo, que constitua uma medida do grau de concordância entre as curvas. Existem vários critérios de comparação indicando o grau de coincidência entre curvas. Alguns valorizam mais as posições dos picos, enquanto outros dão maior ênfase às derivadas e outros onde as intensidades relativas dos picos possuem maior peso. Assim, um grande número de fatores R tem sido proposto, cada um ressaltando de maneira mais efetiva uma determinada característica das curvas. O ajuste da posição dos picos traz informações a respeito de parâmetros estruturais. Portanto, um fator R que compare de maneira eficiente esta característica seria o mais indicado na determinação estrutural. Já altura dos picos de intensidade é sensível a um parâmetro não estrutural, a temperatura de Debye das primeiras camadas atômicas. Dentre os fatores R propostos ressaltam três dos mais representativos, o fator R_X [18], o fator R_{ZJ} de Zanazzi-Jona [27] e o fator R_P de Pendry [28].

4.3.1 O fator R_X

O fator R_X , pela sua própria definição, leva em conta apenas as alturas relativas dos picos, sendo assim mais adequado para a determinação de parâmetros não estruturais, sendo definido como:

$$R_X = A_1 \int |I_e - cI_t| dE \quad (4.37)$$

ou, alternativamente:

$$R_X = A_2 \int (I_e - cI_t)^2 dE. \quad (4.38)$$

Os subíndices “e” e “t” indicam intensidades, experimental e teórica, respectivamente. A integração é feita sobre o intervalo de energia comum às duas curvas e as constantes A_1 , A_2 e “c” tornam R_X adimensional e normalizado. Estas constantes são dadas por:

$$A_1 = \frac{1}{\int I_e dE} \quad (4.39)$$

$$A_2 = \frac{1}{\int I_e^2 dE} \quad (4.40)$$

$$c = \frac{\int (I_e dE)}{\int I_t dE}. \quad (4.41)$$

4.3.2 O fator R_{ZJ} .

O fator R_{ZJ} enfatiza a importância de se analisar a posição dos picos de intensidade, sendo assim mais apropriado para a determinação de parâmetros estruturais. Ele leva em conta as derivadas primeira (') e de segunda (") ordem das curvas $I(V)$ em relação à energia e é definido por:

$$R_{ZJ} = A_{ZJ} \int \omega(E) |I'_e - cI'_t| dE \quad (4.42)$$

onde $\omega(E)$ é uma função peso definida como:

$$\omega(E) = \frac{|I_e'' - cI_t''|}{|I_e'| + |I_e'|_{max}} \quad (4.43)$$

onde $|I_e'|_{max}$ é o valor máximo absoluto que a primeira derivada pode assumir, incluído na definição para evitar valores muito altos de $\omega(E)$ quando $I_e' \rightarrow 0$. A constante “c” é dada pela mesma relação usada no cálculo do fator R_X , a equação 4.41, enquanto a constante A_{ZJ} é definida como:

$$A_{ZJ} = \frac{37.04}{\int I_e dE} \quad (4.44)$$

onde o fator 37.04 é o recíproco para o valor médio de R_{ZJ} para curvas completamente diferentes.

O fator R_{ZJ} , contudo, apresenta algumas limitações. A primeira delas é a de requerer o cálculo da derivada de segunda ordem, o que aumenta o tempo computacional e a influência de ruídos presentes nos dados. Além disso, os picos de baixa intensidade, que podem conter tanta informação a respeito do arranjo estrutural quanto os picos de alta intensidade, são pouco enfatizados na comparação.

4.3.3 O fator R_P .

O fator R_P foi proposto com o intuito de tratar todos os picos por igual, i.e., com a mesma importância relativa, extraindo assim mais informações estruturais contidas nas curvas de intensidade. Na definição deste fator, parte-se da suposição de que as curvas $I(V)$ podem ser descritas como uma série de Lorentzianas, do tipo:

$$I(E) = \sum_{j=1}^N \frac{A_j}{(E - E_j)^2 + V_{0i}^2} \quad (4.45)$$

onde N é o número de picos, A_j é a amplitude do pico centrado na energia E_j e V_{0i} é a parte imaginária do potencial. O fator R_P para um número n de pares de curvas é definido como:

$$R_P = \frac{\sum_{i=1}^n \int (Y_e^i - Y_t^i)^2 dE}{\sum_{i=1}^n \int [(Y_e^i)^2 - (Y_t^i)^2] dE} \quad (4.46)$$

onde a função Y é definida como:

$$Y = \frac{L}{(1 + V_{0i}^2 L^2)} \quad (4.47)$$

sendo que $L = I/I'$ é a derivada logarítmica de $I(E)$.

Devido às características citadas anteriormente, os fatores R_X e R_P tem sido os mais utilizados pelos atuais programas de determinação estrutural via LEED.

Em resumo, a análise estrutural via LEED é levada a cabo em duas etapas. Inicialmente fazendo-se a coleta das curvas $I(V)$ experimentais e, em seguida, realizando-se cálculos de espalhamento múltiplo para possíveis modelos para a superfície, gerando assim vários conjuntos de curvas teóricas. Usando um determinado fator de confiabilidade, faz-se a comparação entre as curvas teóricas e experimentais, variando-se os parâmetros necessários ao cálculo, até que se encontre um modelo que apresente uma boa concordância entre a teoria e o experimento, concordância esta medida através do fator R . No caso de sistemas complexos, que requerem um elevado número de parâmetros, este processo pode ser bem demorado. Daí a necessidade de se desenvolver métodos que possam automatizar os processos de busca. Nas próximas seções serão apresentados alguns métodos de otimização desenvolvidos com esse propósito.

4.4 Metodologias computacionais utilizadas na determinação estrutural via LEED

Como visto, a determinação de superfícies via LEED se dá através da comparação entre as curvas $I(V)$ experimentais e teóricas. Na seção anterior foi mostrado que o fator R quantifica a concordância entre os dois conjuntos de curvas. Deste modo, o que se faz é encontrar uma estrutura que, através do cálculo de espalhamento múltiplo, possa resultar em curvas teóricas que, comparadas com as experimentais, apresentem o menor fator R possível. Em outras palavras, deve-se buscar minimizar o fator R em função de parâmetros estruturais e não estruturais relativos ao sistema em estudo. Como o número de estruturas a serem testadas cresce com a complexidade do problema, se faz necessário utilizar procedimentos que possam determinar as curvas $I(V)$ teóricas a partir de uma estrutura inicial e possam, pela sistemática variação dos parâmetros, buscar, dentro de uma série de estruturas possíveis, aquela que apresente um fator R tido como aceitável. A seguir serão brevemente apresentados alguns códigos computacionais que foram desenvolvidos com essa finalidade. Nas próximas seções alguns métodos de busca, local e global, utilizados na minimização do fator R serão discutidos.

4.4.1 LEEDFIT

O LEEDFIT é um conjunto de programas desenvolvido pelo grupo de Física de Superfícies da Universidade de Munique [29, 30] para a determinação estrutural de superfícies. O cálculo dinâmico é feito através da aproximação “Layer Doubling” na determinação do espalhamento entre camadas. Embora esse método exija mais tempo computacional que outros existentes, ele pode ser aplicado em uma maior variedade de situações [31], não sendo portanto muito restritivo. Assim, o programa LEEDFIT possui a vantagem de poder ser utilizado em quase todos os tipos de estrutura.

4.4.2 ATLP

O “Automated Tensor LEED Program” (ATLP) é um conjunto de programas desenvolvido por A. Barbieri, P.J.Rous, A.Wander e M.A. Van Hove [32, 33] para a determinação estrutural de superfícies através da aproximação Tensor LEED [34]. O código é dividido em dois programas: o primeiro, denominado TLEED1, é responsável pelo cálculo das intensidades difratadas pela estrutura de referência, com o cálculo do espalhamento entre camadas sendo feito através do método RFS. O segundo, denominado TLEED2, calcula as curvas $I(V)$ para várias estruturas teste criadas a partir da estrutura de referência e as compara com as curvas experimentais através do fator R. O ATLP minimiza o fator R através do método simplex (detalhes na seção 4.5.2)

4.4.3 SATLEED

O “Symetrized Automated Tensor LEED” é um conjunto de programas desenvolvido por M.A. Van Hove e A. Barbieri a partir do ATLP [35]. No entanto, o SATLEED se restringe à incidência normal. Assim como o ATLP, o SATLEED é dividido em dois programas (ver Figura 4.8): TLEED1 e TLEED2.

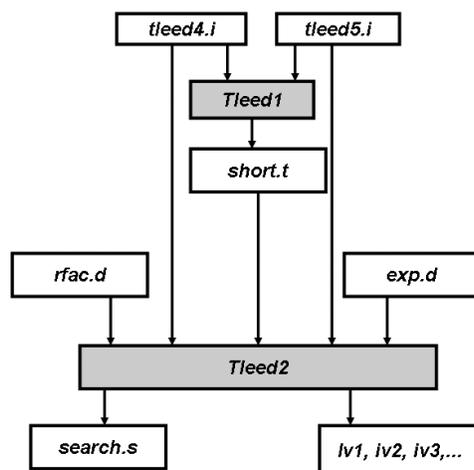


Figura 4.8: Fluxograma do processo de determinação estrutural via SATLEED.

O TLEED1, cuja função é calcular as intensidades difratadas pela estrutura de referência, é alimentado por dois arquivos de entrada: o *tleed4.i*, que contém as informações necessárias para o cálculo dos tensores de espalhamento [31] e para o processo de minimização, e o *tleed5.i* que contém as informações necessárias para o cálculo dinâmico das intensidades LEED para a estrutura de referência. Neste último caso estão incluídas as diferença de fase, os dados estruturais da superfície, o potencial óptico e a temperatura de Debye. A saída dos resultados gerados pelo TLEED1 é feita via dois arquivos: o *tleed.o*, que é um arquivo de acompanhamento, e o *short.t*, que contém os tensores de espalhamento.

O TLEED2 calcula as curvas $I(V)$ para várias estruturas teste criadas a partir da estrutura de referência e as compara com as curvas experimentais, através do fator R. Utiliza como entrada os arquivos *tleed4.i* e o *tleed5.i*, que são comuns ao TLEED1. O TLEED2 requer mais três arquivos de entrada: o *rfac.d*, o *exp.d* e *short.t*. O primeiro, entre outras coisas, permite escolher o tipo de fator R a ser utilizado. O segundo arquivo contém as curvas $I(V)$ experimentais, que serão usadas na comparação, e o último é um arquivo de saída do TLEED1, descrito anteriormente. Os arquivos de saída mais importantes do TLEED2 são o *search.s* e o *IV.D*. O *search.s* contém as informações sobre todas as estruturas testadas, ou seja, os deslocamentos dos átomos em relação à estrutura de referência, o fator R e a parte real do potencial que corresponde à situação de mínimo. Os arquivos $IV(\text{número de feixes}).D$ contém as curvas $I(V)$ correspondentes à melhor estrutura do conjunto calculado durante o processo de exploração do espaço de parâmetros.

4.5 Métodos de busca local usados em LEED

4.5.1 Método de Hooke e Jeeves

O método de Hooke e Jeeves [36] explora a forma local da hipersuperfície constituída pelo valor do fator R como função dos parâmetros necessários ao cálculo teórico. Na tentativa de determinar um mínimo para o fator R, avalia a melhor direção

ao longo da qual o ponto no hiper-espaço deve se mover de maneira a reduzir o valor do fator R. A busca então prossegue nessa direção até que não seja mais possível diminuir o valor do fator R. Este esquema de busca será então repetido a partir do último ponto alcançado.

Este método utiliza de uma sucessão de movimentos simples, conhecidos como movimentos exploratórios e movimentos padrão, para encontrar as direções mais adequadas aos movimentos a serem executados pelo algoritmo durante o processo de busca.

No processo de busca um ponto inicial, chamado de ponto base, é escolhido e o valor da função nesta abscissa é calculado. Em seguida um movimento exploratório é realizado em torno do ponto base, de maneira a se obter informação sobre a função na vizinhança deste ponto. O processo exploratório examina cada variável a ser otimizada através da adição de um incremento e do cálculo do valor da função neste ponto. Se este novo valor for menor que o anterior (a função no ponto base), o ponto inicial será substituído pelo novo ponto (ponto inicial mais o incremento). Se nenhum decréscimo no valor da função ocorrer, um passo de mesmo tamanho e no sentido contrário será tentado e subsequentemente aceito se houver melhora na função. Não havendo melhora em nenhum dos dois passos, o valor inicial da variável em questão será mantida e uma nova variável será considerada. A seqüência de movimentos exploratórios terminará quando todas as variáveis tiverem sido investigadas.

Um movimento padrão é realizado com o objetivo de acelerar o processo de busca e é invariavelmente seguido por uma nova seqüência de movimentos exploratórios os quais, por sua vez, terão a finalidade de encontrar uma nova direção favorável ao processo de busca ao longo do qual será realizado um novo movimento padrão.

4.5.2 Método Simplex

O algoritmo simplex difere substancialmente dos demais algoritmos de busca pelo fato da maior parte dos demais métodos de busca local, para a minimização multidimensional, fazerem o uso explícito de um algoritmo de otimização unidimensional

como parte de sua “estratégia” computacional, ou seja, a otimização multidimensional é realizada através de uma seqüência de otimizações unidimensionais. O método simplex envolve uma “estratégia” auto-consistente de otimização multidimensional, na qual nenhum processo de otimização ocorre.

O método simplex requer apenas o cálculo da função a ser otimizada, não envolvendo nenhum cálculo de derivadas. Este método não apresenta uma alta eficiência, em termos de números de vezes em que a função é calculada, quando comparada a outros métodos como o de conjunto de direções. Entretanto o simplex é o método mais indicado nos casos em que se necessite de uma rápida implementação de um algoritmo de busca, em que o esforço computacional envolvendo o cálculo da função é pequeno.

Um simplex consiste em uma figura geométrica, num espaço de N dimensões, possuindo $N+1$ pontos (vértices). Os segmentos de reta que conectam estes vértices constituem arestas e conjuntos de três destes vértices definem as faces poligonais. Em duas dimensões um simplex constitui-se em um triângulo, enquanto que em três dimensões este se apresenta como um tetraedro. O simplex utilizado no algoritmo é não degenerado, ou seja, define um volume N -dimensional finito no espaço de parâmetros explorado.

A cada passo do processo de busca, o vértice do simplex ao qual corresponde o maior valor do fator R , se move em direção à face oposta do simplex, numa tentativa de obter um ponto com fator R mais baixo. Estes passos são chamados de reflexões, e são construídos de maneira a conservar o volume do simplex. Em seguida a estas reflexões, quando possível, o método expandirá o simplex em uma outra direção de maneira a executar passos maiores. Quando o algoritmo atingir uma região do tipo “vale”, o simplex se contrai na direção transversa ao vale e tenta se deslocar para pontos mais baixo.

O método simplex vem sendo empregado em códigos computacionais destinados à determinação estrutural via LEED pelos grupos de Berkeley [37] e Cambridge [38].

4.5.3 Métodos de conjuntos de direções (Powell)

Um grupo de algoritmos que tem se mostrado bastante eficiente no processo de busca em LEED corresponde aos métodos de conjuntos de direções. Estes métodos são parte dos chamados “método de direções conjugadas”, métodos que usam uma aproximação quadrática para se chegar ao mínimo da função [39]. No método Powell [39], todas as direções de busca são igualmente tratadas, conservando a convergência quadrática do método. Estes métodos executam a minimização da função ao longo de direções independentes que são atualizadas à medida que o processo de busca prossegue. A minimização, ao longo de cada direção, é realizada independentemente, através de um método de minimização unidimensional. O algoritmo de Powell vem sendo utilizado em várias determinações estruturais realizadas através dos conjuntos de programas LEED desenvolvidos pelo grupo de Berkeley [37].

4.6 Métodos de busca global usados em LEED

4.6.1 “Simulated Annealing”

O algoritmo conhecido como “Simulated Annealing” simula o processo de cristalização através de “annealing” com resfriamento gradual [40]. Sua principal característica é a de permitir grandes mudanças aleatórias nas estruturas que estão sendo testadas. Devido a estas mudanças aleatórias, o algoritmo permite que o sistema explore vários mínimos dentro do espaço de parâmetros. Através desses “saltos” aleatórios, o “Simulated Annealing” é capaz de, em princípio, encontrar o mínimo global dentro de uma certa região do espaço de parâmetros.

O mecanismo central do “simulated annealing” é o critério de Metropolis, que controla a probabilidade de um movimento ser aceito ou não durante a busca. Partindo de um ponto inicial A, um passo aleatório é escolhido, levando a um novo ponto B. A mudança no valor da função custo é então calculada. Se a mudança na

função custo for negativa o movimento será aceito. Se a mudança for positiva então o movimento poderá ser aceito com uma probabilidade dada pela distribuição de Boltzmann. Esta probabilidade é controlada por um parâmetro adimensional T (uma temperatura artificial), que é gradualmente reduzido durante o processo de busca.

Uma deficiência deste algoritmo é a “falta de memória” com relação a estruturas testadas anteriormente. Sendo assim, durante a exploração do espaço de parâmetros, o método pode voltar várias vezes a um mínimo já visitado, desperdiçando portanto um considerável tempo computacional. Este problema, no entanto, pode ser resolvido comparando a estrutura prestes a ser testada com as já previamente analisadas, com dados armazenados em disco ou na memória.

4.6.2 Algoritmo genético

O algoritmo genético (GA) é um método de otimização global baseado na teoria da evolução das espécies. Neste método, os parâmetros estruturais e não estruturais associados ao cálculo das curvas $I(V)$ para a superfície em estudo, são codificados em cadeias binárias, como “cromossomos”. A partir de uma população inicial, que corresponde a um certo conjunto de valores para os parâmetros, os melhores indivíduos, ou seja, as estruturas que apresentam o menor fator R , são selecionados para participar do mecanismo de evolução que dão origem a uma nova geração.

No início do processo de busca deve ser criada, de maneira aleatória, uma população inicial consistindo em um certo número de cromossomos que corresponderá à primeira geração. Em seguida, utilizando uma regra de seleção que combina aleatoriedade e uma certa preferência por cromossomos que apresentem um valor alto para a função custo, processo chamado de elitismo, alguns pares de cromossomos serão selecionados para serem os “pais” na criação de uma nova geração. Através da recombinação (“crossover”) dois pais produzem dois novos cromossomos. Desta maneira, cada um dos cromossomos pais passará alguma informação para a próxima geração. Um novo cromossomo será composto pela primeira parte da cadeia de “bits” e da segunda parte da cadeia do outro. Em seguida à recombinação, alguns dos

“bits” dos novos cromossomos são aleatoriamente invertidos de maneira a se simular o processo de mutação que ocorre na natureza.

Este procedimento de produzir novas gerações será repetido até que um certo critério de convergência seja atingido.

Este método apresenta a vantagem de investigar o espaço de busca em vários pontos ao mesmo tempo, pois trabalha com populações. Além disso, ele possui memória em relação a estruturas estudadas anteriormente, pois guarda informações a respeito em segmentos de sua cadeia binária.

4.7 Temperatura de Debye para as superfícies

Quando uma superfície é criada, por exemplo como num processo de clivagem, parte do sólido é removido, dando origem a uma região de transição, entre sólido e meio externo, com propriedades diferentes das de volume (propriedades de “bulk”). Uma das propriedades que se altera é a maneira pela qual os átomos que compõem a superfície respondem à variação de temperatura.

A expansão volumétrica de um cristal, em função da temperatura, é uma grandeza bem determinada experimentalmente a partir da difração de raios-X. A variação nos parâmetros de rede de um cristal, apresenta em geral uma dependência linear em um determinado intervalo de temperatura. Dado um parâmetro de rede de “bulk”, l_0 , a uma certa temperatura, T_0 , o valor deste parâmetro em uma outra temperatura, T , pode ser obtido através da equação:

$$l = l_0(1 + \alpha_b \Delta T) \quad (4.48)$$

onde α_b é o coeficiente de expansão linear e ΔT a variação de temperatura sofrida pelo sólido. Este coeficiente, α_b , varia de material para material, estando disponível em tabelas da literatura [41].

Uma vez que os átomos da superfície estão, em princípio, mais “livres”, a

expansão da superfície deve ser maior que a do “bulk”. Considerando a expansão apenas na direção perpendicular à superfície, é possível definir um coeficiente de expansão da superfície como [42]:

$$\alpha_s = \frac{1}{d} \frac{\Delta d}{\Delta T} \quad (4.49)$$

onde d é o espaçamento perpendicular entre camadas. A partir de cálculos teóricos para estes coeficientes, pode-se encontrar a seguinte relação para o limite de altas temperaturas [42].

$$\frac{\alpha_s}{\alpha_b} \simeq \frac{\langle \Delta r_{\perp}^2 \rangle_s}{\langle \Delta r_{\perp}^2 \rangle_b} = \frac{\Theta_{Db}^2}{\Theta_{Ds}^2} \quad (4.50)$$

onde $\langle \Delta r_{\perp}^2 \rangle_s$ e $\langle \Delta r_{\perp}^2 \rangle_b$ são as amplitudes quadráticas médias de vibração e Θ_{Ds} e Θ_{Db} são as temperaturas de Debye de superfície e de “bulk”, respectivamente.

Nota-se, a partir da equação 4.50, que a temperatura de Debye é um parâmetro não estrutural que está relacionado com as vibrações da rede. Este parâmetro nos fornece informações de quão rígida é a rede, ou seja, quanto maior for a temperatura de Debye mais fortemente os átomos estão ligados e, conseqüentemente, menor é a vibração térmica dos mesmos.

Uma vez que a temperatura de Debye associada ao volume para vários compostos já é conhecida da literatura, pode-se calcular as amplitudes de vibração, para estimar a temperatura de Debye da superfície, como uma função da de “bulk”. Supondo que os átomos do cristal são osciladores harmônicos, o problema se reduz à determinação da constante de força σ . Se σ é a constante de força para a interação entre dois átomos, tem-se que:

$$\langle \Delta r^2 \rangle = \frac{kT}{\sigma}. \quad (4.51)$$

Como uma primeira estimativa da influência da superfície, será usado o fato de que os átomos da primeira camada da superfície possuem metade do número de vizinhos (na direção perpendicular) que os átomos de “bulk”. Sendo assim, pode-se supor que $\sigma_s = \frac{1}{2}\sigma_b$. Consequentemente, espera-se que:

$$\langle \Delta r_{\perp}^2 \rangle_b \simeq 2 \langle \Delta r_{\perp}^2 \rangle_s. \quad (4.52)$$

Substituindo a eq. 4.52 na eq. 4.50, encontra-se que, no limite de altas temperaturas,

$$\Theta_{Ds} \simeq \frac{1}{\sqrt{2}} \Theta_{Db}. \quad (4.53)$$

Com base na equação acima, espera-se que a temperatura de Debye da superfície seja menor que a de “bulk”. Vale a pena ressaltar que nestes cálculos não foram consideradas influências de efeitos anarmônicos.

Quando a temperatura da superfície é aumentada em um experimento LEED, as mudanças mais óbvias são:

- a) alargamento gradativo dos “pontos” de difração;
- b) diminuição das intensidades difratadas;
- c) aumento da intensidade de fundo (“background”) entre os pontos de difração.

Estes efeitos são consequência direta da desordem posicional provocada pelas vibrações térmicas dos átomos.

Capítulo 5

Resultados

5.1 Introdução

Este trabalho discute a formação de camadas ordenadas de óxidos de Ferro e de Manganês sobre um substrato de Prata, em particular sobre a face Ag(111).

Será sinteticamente apresentada a instrumentação utilizada, descritos os processos de limpeza, preparação inicial e deposição relativos às amostras empregadas e apresentados e discutidos os resultados das medidas realizadas utilizando as técnicas XPS, RHEED e LEED.

5.2 Instrumentação

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Espectroscopia Hiperfina e Física de Superfícies da Universidade Federal de Minas Gerais. O laboratório dispõe de um sistema de ultra-alto vácuo (Ultra-High Vacuum - UHV) (ver Figura 5.1) com recursos para preparação de filmes finos e uma variedade de técnicas de análise *in-situ*. Destas, foram utilizadas a câmara de preparação de amostras, a câmara de

análise XPS, a óptica LEED, a óptica RHEED, e a câmara de tratamento térmico (*annealing*).

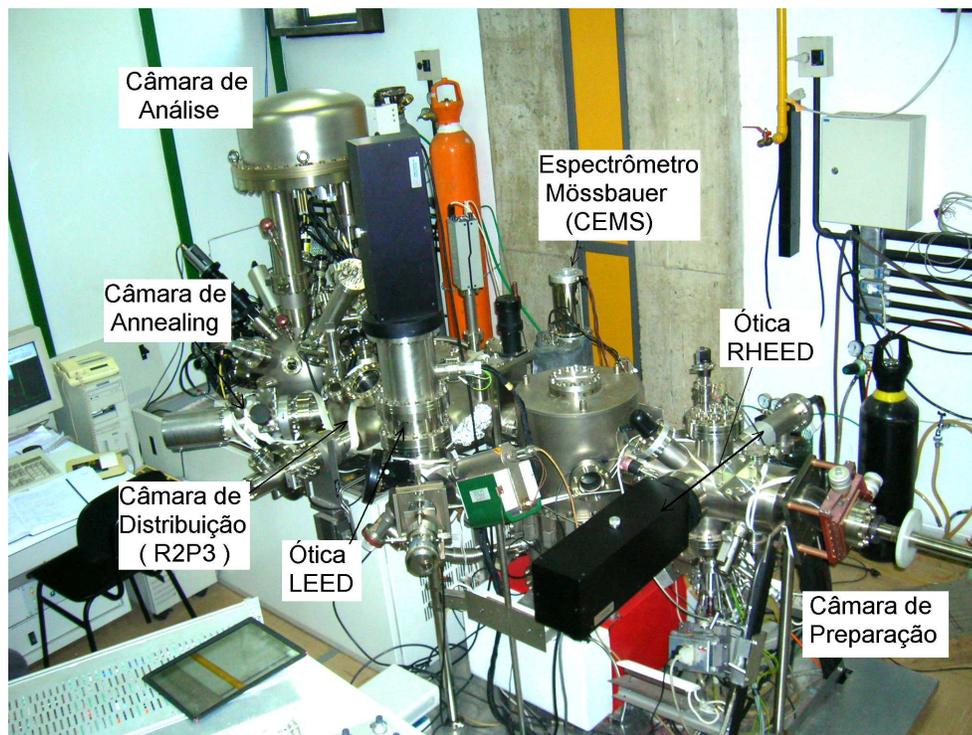


Figura 5.1: Sistema de UHV do Laboratório de Espectroscopia Hiperfina e Física de Superfícies da UFMG.

5.3 O Sistema Ag(111)-FeO

5.3.1 Preparação do Cristal de Prata

O cristal de Prata utilizado foi adquirido da firma MONOCRYSTALS com 99,999% de pureza nominal, com polimento, segundo a especificação do fornecedor, de 1μ . Como o cristal não havia sido previamente utilizado, foi necessário realizar uma limpeza da superfície, mediante sucessivos ciclos de bombardeamento (*“sputtering”*), utilizando Argônio com energia de 1,5KeV, e *“annealing”*. Apesar desse *“procedimento padrão”* para amostras nas condições de fornecimento, foi necessário realizar um

adicional polimento eletroquímico, pois não foi possível obter um padrão LEED satisfatório, capaz de atestar a regularidade estrutural da amostra limpa, a despeito de, mediante XPS, ter sido possível constatar que a amostra não apresentava contaminantes. A solução utilizada neste polimento foi preparada segundo uma receita anteriormente utilizada para o mesmo material [43], composta por 5 gr. de nitrato de ferro($\text{Fe}(\text{NO}_3)$), 50 ml de água deionizada e 20 ml de álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Após constatar-se uma satisfatória limpeza e regularidade para a superfície do cristal, mediante XPS e a obtenção de um padrão LEED, deu-se início ao crescimento dos filmes. Estes são crescidos na câmara de preparação por MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) e caracterizados com as técnicas discutidas nos capítulos anteriores.

5.3.2 Preparação do Filme de FeO

Com o cristal da Prata (111) limpo, procedeu-se a evaporação com o intuito de se obter um filme ordenado de $\text{FeO}(111)$. Para isso evaporou-se, alternadamente, ^{57}Fe , e em seguida foi ofertado Oxigênio. Este processo de crescimento foi escolhido por se saber previamente da literatura [44] que o FeO , uma vez que possui a estrutura cristalina do tipo “*Rocksalt*” [45], possui camadas alternadas de Ferro e de Oxigênio. As condições de crescimento foram as de uma pressão de Oxigênio de 1.10^{-7} mbar, temperatura ambiente para o substrato (300 K) e o tempo de evaporação e oxidação com quatro etapas de (500seg Fe^{57} + 480seg O_2). Para que se pudesse obter a evaporação do Ferro, a uma taxa de $1\mu\text{A}$ (corrente de íons medida pela eletrônica), foi necessária uma tensão de aceleração de 800 V entre o cadinho e o filamento da evaporadora, e uma corrente de emissão de 40 mA, ou seja uma potência de 32W.

Embora ocorram oscilações RHEED no crescimento de Ferro sobre o Cobre [16] e os valores da taxa e do tempo de crescimento de uma camada atômica tenham sido utilizados para o crescimento do FeO sobre a Prata (100) [16], não foi possível utilizar as mesmas condições para a produção do FeO sobre a face 111 da Prata. O tempo utilizado para o crescimento deste filme foi encontrado através da técnica XPS, pela relação 2.2.

O motivo de evaporar-se apenas um máximo de quatro camadas do óxido (oito camadas atômicas) é que, conforme a literatura [1], para um número de camadas superior a estas, obtém-se Fe_3O_4 . Um número superior de camadas, seguido de “annealing” e temperatura elevada, leva a uma coexistência de Fe_2O_3 e Fe_3O_4 .

Após o crescimento de 4 ML do óxido, as medidas dos espectros XPS fornecem os resultados mostrados nas Figuras 5.2 e 5.3. Isto possibilita que sejam analisadas as quantidades de Ferro e de Oxigênio depositados e, além disso, a realização de uma discussão sobre as propriedades eletrônicas do material.

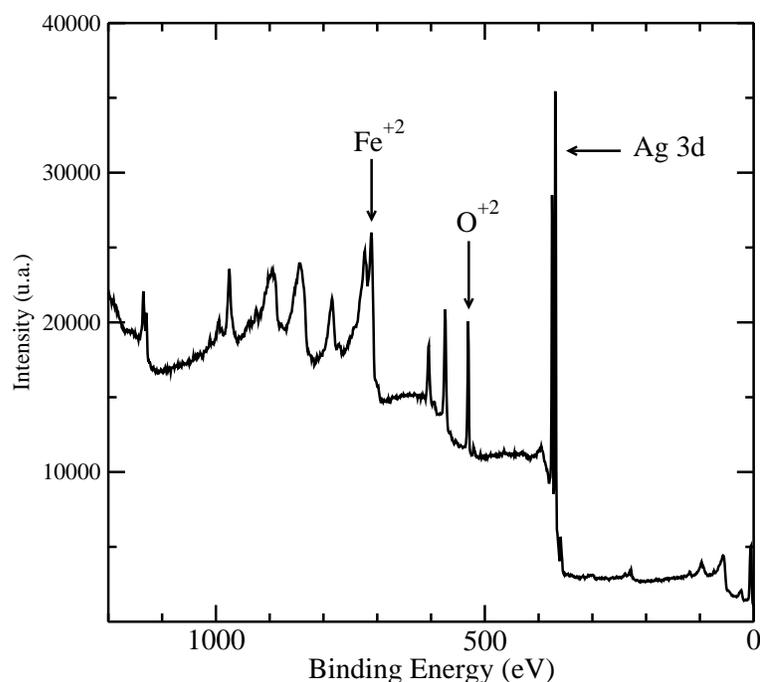


Figura 5.2: Espectro “survey” antes do annealing

Após a tomada do espectro do XPS procedeu-se a um annealing de 35W durante 5 min, o que corresponde a, aproximadamente, uma temperatura de $475 \pm 50\text{C}$. Esta temperatura foi medida através de um pirômetro Raytek modelo BAKR321MSCL2B. Após o tratamento térmico, foi feito um novo XPS, conforme mostrado nas Figuras 5.4 e 5.5.

Comparando-se as Figuras 5.2 e 5.4 nota-se que o “annealing” praticamente

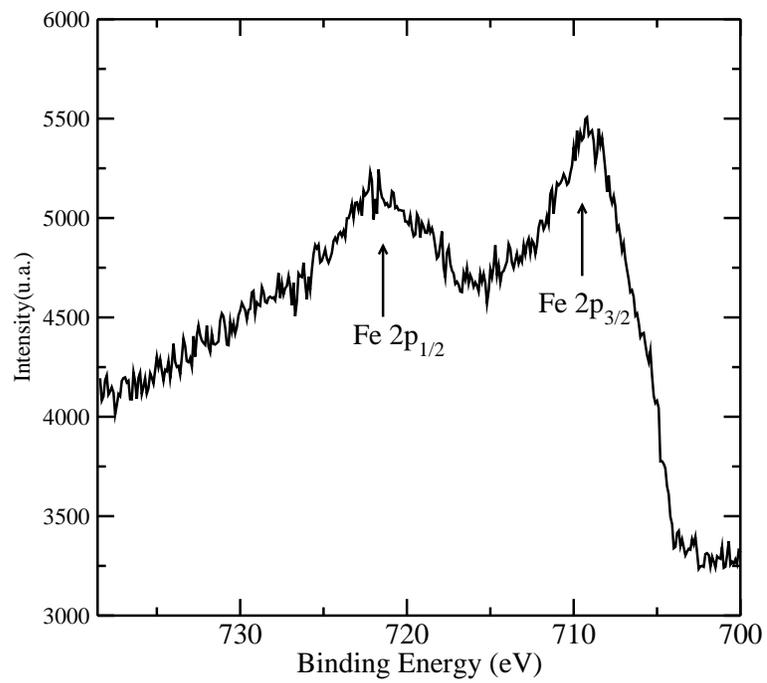


Figura 5.3: Espectro na faixa de energia do ferro antes do annealing

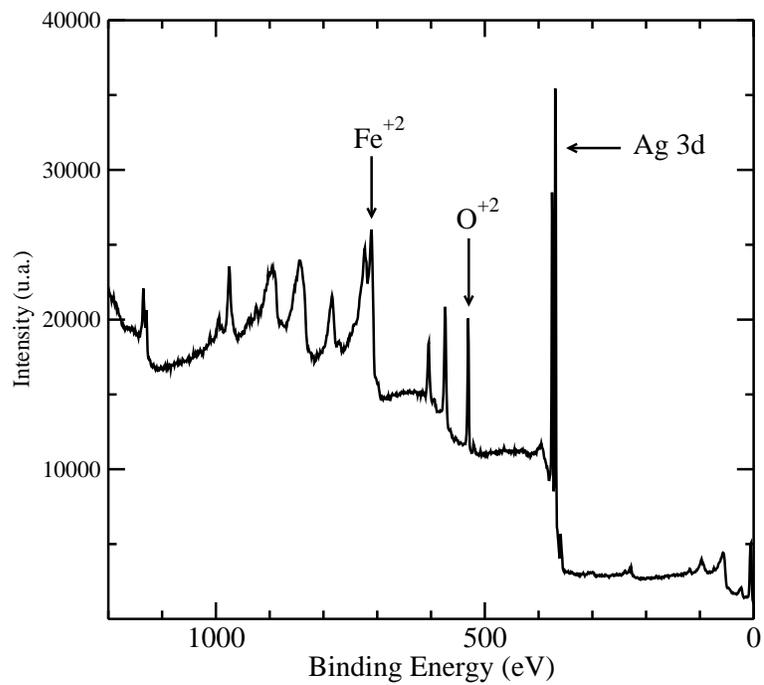


Figura 5.4: Espectro “survey” depois do annealing.

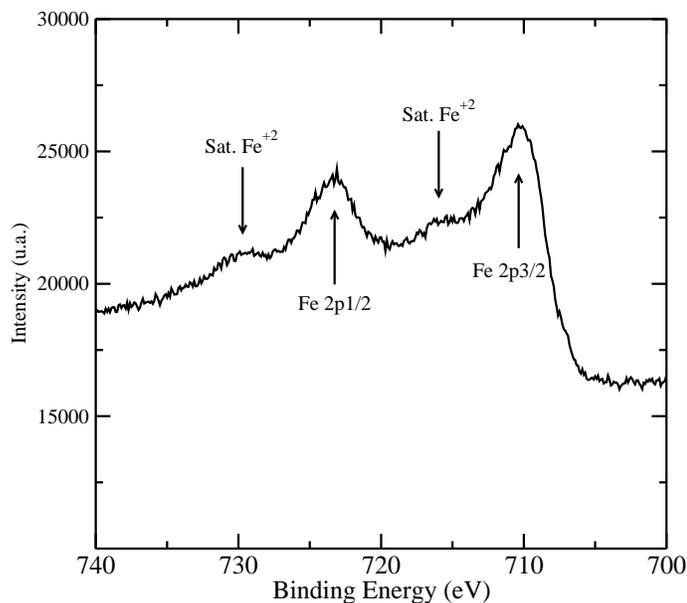


Figura 5.5: Espectro na faixa de energia do ferro após o annealing.

não diminui a quantidade de Ferro e de Oxigênio depositados, mostrando que o aquecimento da amostra não foi excessivo. Através da comparação dos espectros 5.3 e 5.5, que correspondem à faixa de energia do Fe - 2p, é possível constatar que o satélite do tipo “*Shake-up*” fica melhor resolvido após o annealing. Este satélite indica que o Ferro se encontra no estado de oxidação Fe^{+2} , o que sugere que o material em estudo contém apenas FeO. É importante lembrar que a eventual ocorrência de algum vestígio de Fe_3O_4 resultaria na presença de satélites associados ao Fe^{+2} e Fe^{+3} . Similarmente, no caso do Fe_2O_3 , resultaria em um satélite associado ao Fe^{+3} apenas [16]. Vale mencionar que se a Figura 5.5 apresentasse um satélite referente ao Fe^{+3} , este apareceria próximo dos 718eV.

Subsequente ao segundo XPS, foi produzida uma imagem LEED do filme. Nesta, com a incidência normal dos elétrons, foi possível verificar a existência de um padrão correspondente a uma estrutura uniforme e periódica, distinta do padrão obtido para a Prata limpa, conforme pode ser verificado pelo exame das Figuras 5.6 e 5.7.

Posteriormente coletou-se as sucessivas imagens dos padrões LEED, para um intervalo de energia do feixe dos elétrons incidentes entre 30 e 400eV, em passos de 2 em 2 eV, e posterior coleta das curvas $I(V)$. Estas curvas, para feixes individuais equivalentes e suas médias, são mostradas nas Figuras 5.8, 5.9 e 5.10.

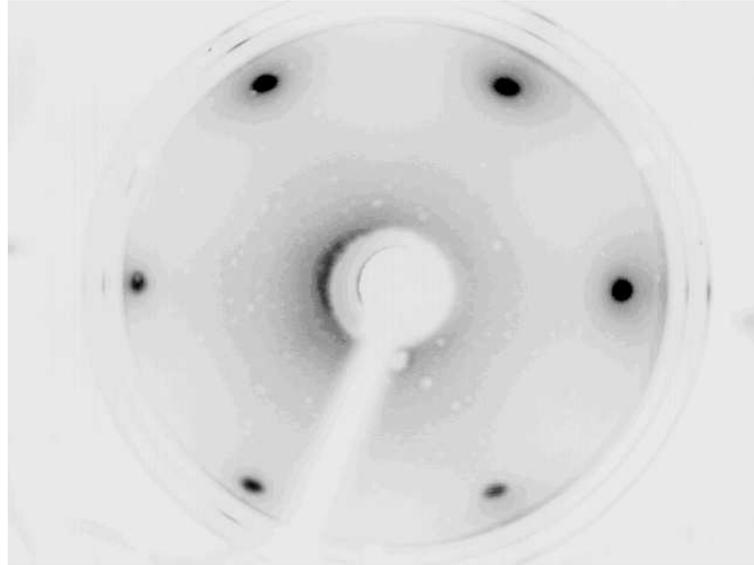


Figura 5.6: Padrão LEED do substrato Ag(111) limpo, para a energia de 55eV, no caso da Prata limpa.

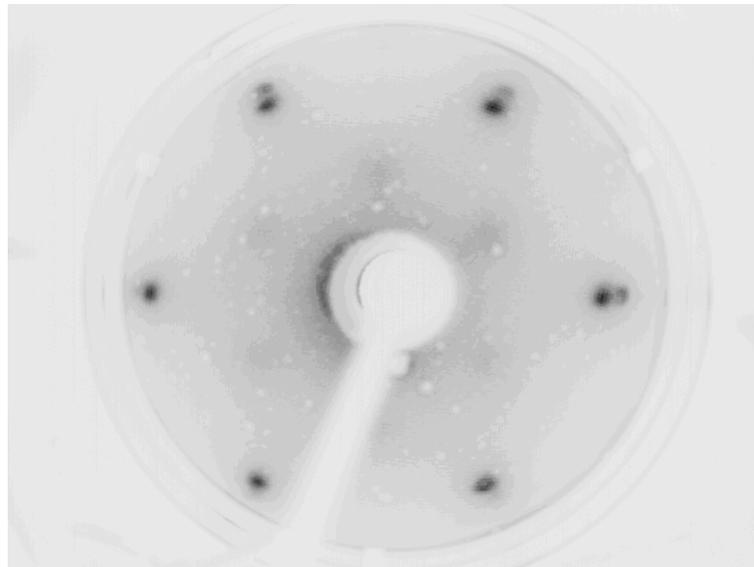


Figura 5.7: Padrão LEED obtido para o filme de FeO crescido sobre Ag(111), com uma energia de 55eV. O ponto interno deve-se a presença do filme de FeO, enquanto o externo refere-se ao substrato de Ag(111).

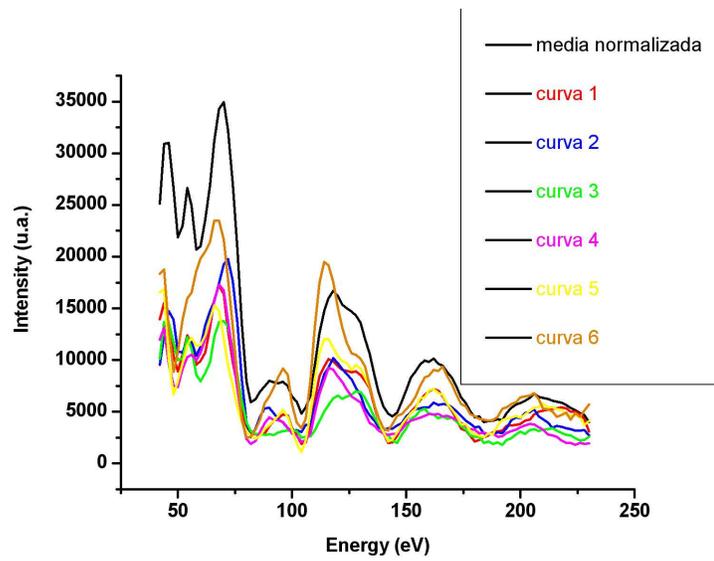


Figura 5.8: Curvas $I(V)$ correspondentes aos feixes de primeira ordem e sua média normalizada, equivalentes ao feixe (1,0).

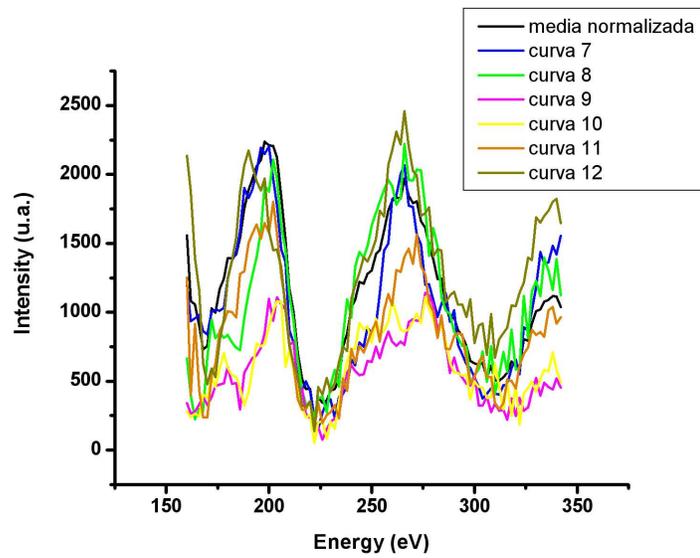


Figura 5.9: Curvas $I(V)$ correspondentes aos feixes de segunda ordem e sua média, equivalentes ao feixe (2,0).

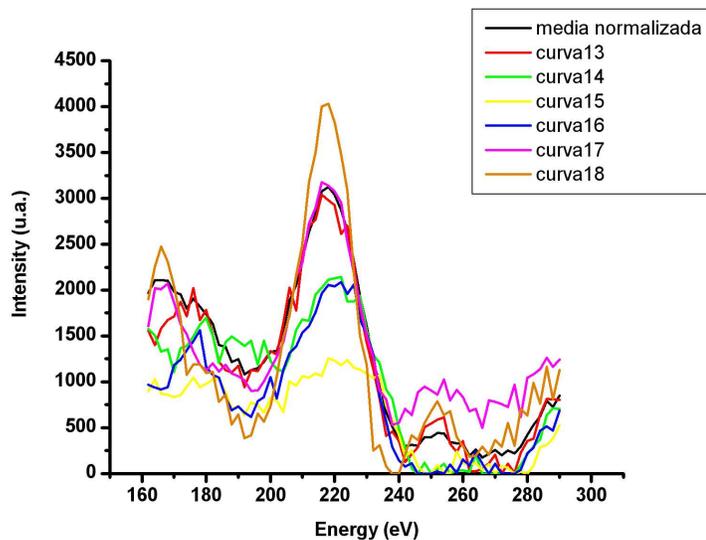


Figura 5.10: Curvas $I(V)$ correspondentes aos feixes de segunda ordem e sua média, equivalentes ao feixe (1,1).

É importante observar que as Figuras 5.6 e 5.7 sugerem que o padrão LEED formado é do tipo 1×1 . No entanto, as Figuras 5.12 e 5.11 indicam uma simetria distinta comparando-se o caso da superestrutura com a do substrato. Assim, a simetria do sistema indica que sejam coletados os vários feixes associados aos pontos simétricos na rede recíproca para, a partir destes, ser feita uma média. Por fim, estas médias são normalizadas com relação à corrente do canhão de elétrons e suavizadas mediante interpolação, para então serem usadas na análise.

5.3.3 O processo de modelamento

O primeiro passo no processo de modelamento teórico, destinado à obtenção das curvas $I(V)$, é o cálculo dos “phase shifts”. Como será discutido a seguir, foi assumido ser o filme de FeO suficientemente espesso, de modo que se possa desprezar a influência do substrato. Um “slab”, contendo apenas Ferro e Oxigênio, é então montado e as posições adotadas para os átomos foram aquelas de “bulk”. Para a realização desta etapa foi utilizado um programa associado ao “método de simetrização do tensor automatizado LEED - SATLEED ” [35]. Os elementos foram considerados como neutros, em razão de limitações no programa computacional destinado à determinação dos “phase shifts”, havendo evidência teórica de que isto não afeta significativamente

os resultados [46].

Um aspecto importante a ser considerado é que, mesmo sendo possível perceber, no padrão LEED, um pequeno “*splitting*” (ver Figura 5.7), foi considerado que o filme era espesso o suficiente para que não houvesse significativa influência do substrato na análise LEED. Um argumento de suporte para isto decorre do fato de que o “*splitting*” só é observado para baixas energias. Para energias mais altas isto desaparece completamente, como pode ser visto pelo exame da Figura 5.11.

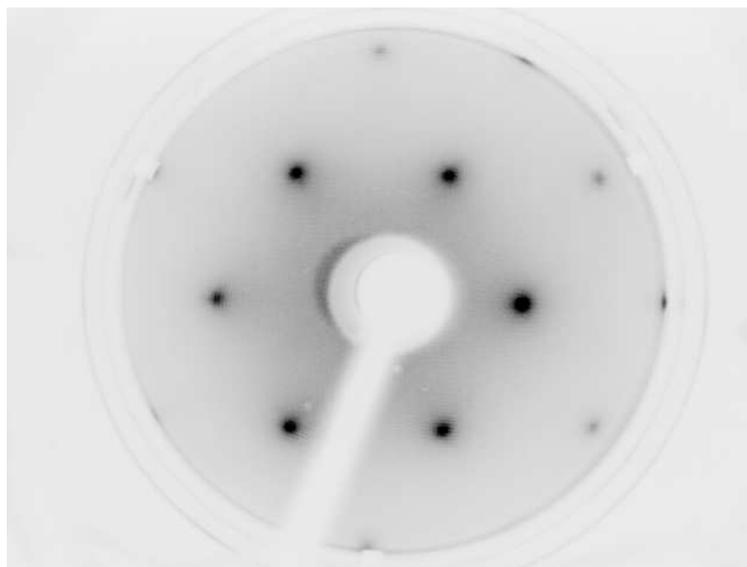


Figura 5.11: Padrão LEED para o FeO na energia de 120eV. Não há sinal de “*splitting*”, ocorrendo o mesmo em ampla faixa de energias

Este “*splitting*” aparece mais pronunciadamente após o “*annealing*”. A interpretação para isto é de que, ao aquecer-se o filme, há uma coalescência de ilhas do FeO, o que favorece o aumento do sinal do substrato. Um acontecimento observado durante o experimento é o fato do sistema não “responder bem” a procedimentos de “*annealing*” muito elevados e sucessivos, o que leva a um aumento no “*splitting*” e a uma aparente difusão do Ferro para o interior do substrato de Prata.

O resultado do programa que calcula os “*phase shifts*”, bem como as curvas $I(V)$ coletadas experimentalmente e numericamente tratadas, conforme já mencionado, constituem dados de entrada para o programa que determina as curvas $I(V)$ teóricas.

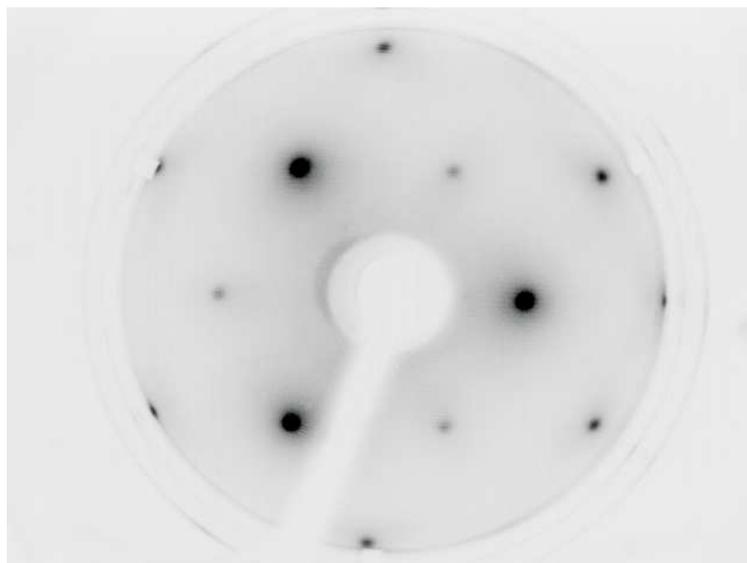


Figura 5.12: Padrão LEED para a Prata na energia de 120eV.

No caso, utilizou-se o código SATLEED.

Sabendo que a estrutura cristalina de “bulk”, para o FeO é do tipo “*Rocksalt*” e admitindo que o filme tenha crescido epitaxialmente sobre a face (111) de Ag, montou-se a estrutura inicial para o processo de busca segundo o modelo representado na Figura 5.13.

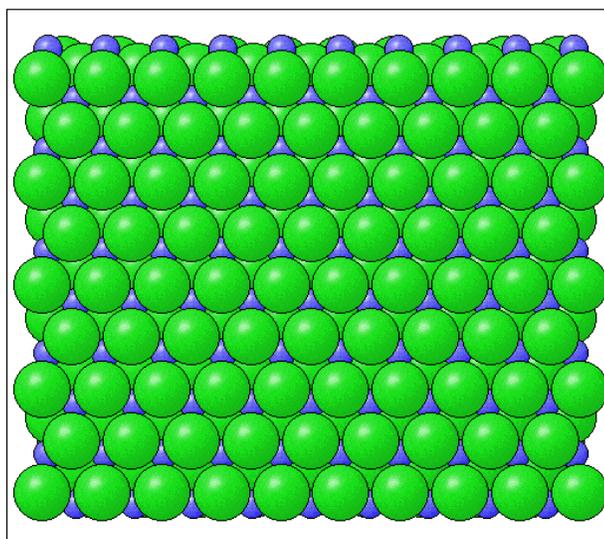


Figura 5.13: Disposição relativa dos átomos de “bulk” na face (111) de um cristal de FeO.

Baseando-se numa comparação entre as Figuras 5.13, 5.7 e 5.11, percebe-se

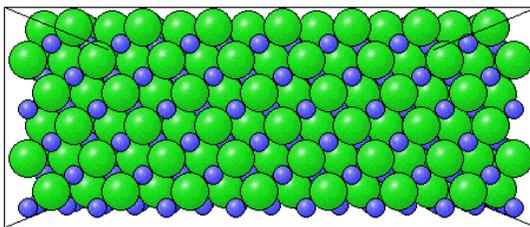


Figura 5.14: Vista lateral da face 111 para as posições de “bulk” de um cristal de FeO.

que todas apresentam uma simetria C_3 com um “mirror plane” em $y = 0$. Assim esta simetria foi explorada no cálculo via SATLEED.

Considerando o procedimento experimental onde, alternadamente, era depositada uma camada atômica de Ferro e em seguida ofertava-se oxigênio, encerrando-se o processo com a deposição deste último, esperava-se que a estrutura apresentasse uma terminação em Oxigênio. Observa-se na Figura 5.14 que, na direção perpendicular à face 111 do cristal de FeO, temos planos alternados de Ferro e de Oxigênio. Com estas considerações, foi feito um cálculo LEED para uma estrutura supostamente terminada em Oxigênio. Os resultados encontrados, com a variação dos parâmetros usuais, sugeriram que a estrutura não teria a suposta terminação, visto que o melhor fator de confiabilidade (fator R_P) obtido para esta estrutura foi igual a 0,45. Várias tentativas com a terminação em Oxigênio foram tentadas, não sendo possível reduzir mais o valor do fator R_P . O fato da estrutura não ser terminada em Oxigênio, contrariamente à da hipótese inicial e ao que sugeriam as medidas XPS, parece se dever ao fato dos elétrons do canhão LEED “arrancarem” os átomos de oxigênio da região de incidência [47].

Em razão da argumentação acima, decidiu-se por assumir uma possível terminação em Ferro. Para este modelamento foram adotados os mesmos procedimentos que no caso anterior, exceção do último, i. e.:

- Um “grid” de valores para o parâmetro de rede;
- Um “grid” de distintos valores para o raio “muffin-tin”;
- Um “grid” de valores para a temperatura de Debye.

A necessidade do primeiro procedimento decorre da grande diversidade dos valores para este dado constantes da literatura [1, 3], resultado de diferentes concentrações relativas de Ferro e Oxigênio. Adotou-se assim o “grid” do parâmetro de rede com um passo de $0,04 \text{ \AA}$ e valores entre $4,20 \text{ \AA}$ e $4,48 \text{ \AA}$. A faixa de valores escolhidos para o parâmetro de rede abrange os valores constantes da literatura e, no gráfico construído, além de pontos do “grid”, contém pontos referentes a um refinamento feito na região do mínimo. Os resultados encontrados para o R_P em função do parâmetro de rede estão apre-

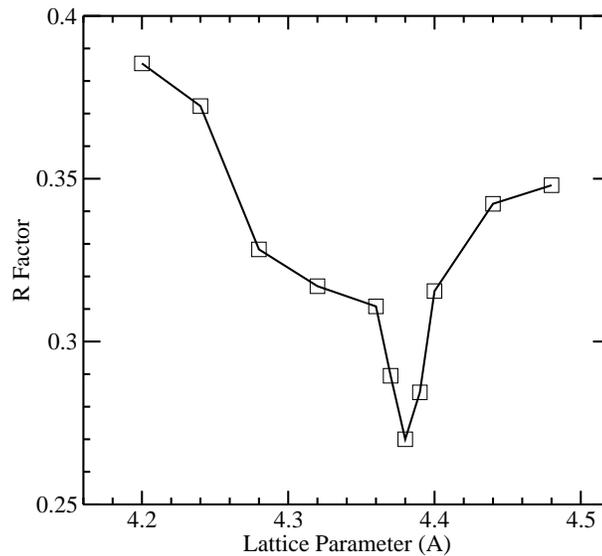


Figura 5.15: Fator R em função do parâmetro de rede.

Durante a realização do “grid” acima, a razão entre os raios “muffin-tin” dos átomos de cada elemento foi mantida constante. Vale ressaltar que os pontos na região de mínimo foram otimizados e os demais foram mantidos fixos.

O exame do gráfico (ver Figura 5.15) possibilita notar que o valor do parâmetro de rede (a_0) que minimiza o fator R situa-se na vizinhança de $4,38 \text{ \AA}$.

Uma vez encontrado o parâmetro de rede que, na escala explorada, minimiza o fator de confiabilidade, o passo seguinte é buscar a melhor razão entre os raios “muffin-tin” para os átomos de Oxigênio e Ferro, pelo que se estabelece um novo “grid” para uma nova busca. Este “grid” foi construído para uma faixa compreendida entre $R_O^{muff} = 2,2R_{Fe}^{muff}$ até $R_O^{muff} = 0,5R_{Fe}^{muff}$ com o fator multiplicativo variando

de 0,1 em 0,1. A variação do fator R, como função da razão entre os raios “muffin-tin”, é mostrada na Figura 5.16.

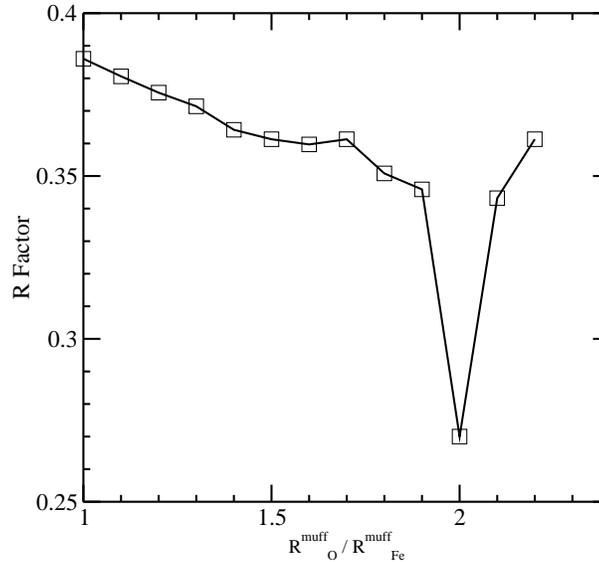


Figura 5.16: Gráfico do fator R em função da razão entre os raios muffin-tin dos átomos de oxigênio e ferro. Neste caso foi considerado que o parâmetro de rede do cristal de FeO vale $4,38\text{\AA}$

Procedimento similar foi feito para os vários parâmetros de rede do “grid” anterior, o que equivale a uma nova Figura tipo a Figura 5.16 para cada parâmetro de rede utilizado. Esta exploração confirmou, para as condições do experimento, um melhor parâmetro de rede para o Óxido de Ferro como sendo $4,38\text{\AA}$ e a melhor razão entre os raios “muffin-tin” dos átomos como sendo 2,0.

A etapa seguinte constou de avaliar o potencial óptico. Sabe-se da literatura [19] que o potencial óptico, V_{0i} é da ordem de metade do valor da média da largura a meia altura dos picos (FWHM - full width half maximum). Assim, escolhendo-se nas curvas $I(V)$ picos que não apresentam sinais de superposição, encontramos um valor médio para V_{0i} como sendo - 7 eV. Este valor foi confirmado como o melhor, visto que, foram testados outros valores nesta vizinhança.

A etapa final do modelamento constou da realização de um “grid” de valores para a temperatura de Debye (θ). No início dos cálculos foi utilizado um valor de 450

K, tanto para superfície quanto para “bulk, pois este é o valor encontrado na literatura para o valor de θ para o volume do Fe [48]. Um “grid” bidimensional foi construído entre 300 e 700K, com passo de 25K. O mínimo valor do fator de confiabilidade, ao se variar θ_S e θ_B situa-se numa região é pouco pronunciado (ver Figura 5.17). Isto levou à adoção de um valor de 400K, tanto para a superfície como para o volume.

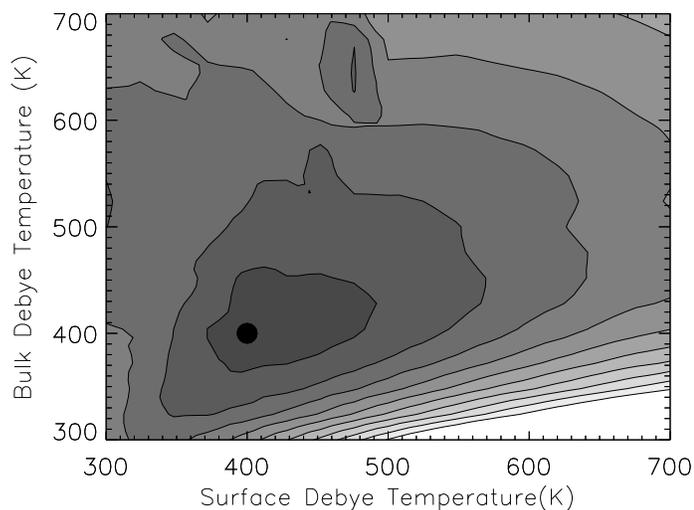


Figura 5.17: Curvas de nível indicando a região onde ocorre o mínimo fator R em função das temperaturas de Debye de “bulk” e de superfície

5.4 Discussão dos resultados encontrados

Realizadas as etapas descritas, com o exame dos dados constantes da Tabela 5.1 e da Figura 5.18, é possível discutir qual a estrutura de um filme de FeO depositado sobre a face Ag(111). O menor fator de confiabilidade encontrado para o sistema FeO-Ag(111) foi de 0,27, resultado este obtido a partir das médias dos fatores R de cada feixe. As curvas correspondentes e respectivos valores de R_P podem ser vistos nas Figuras 5.19, 5.20 e 5.21.

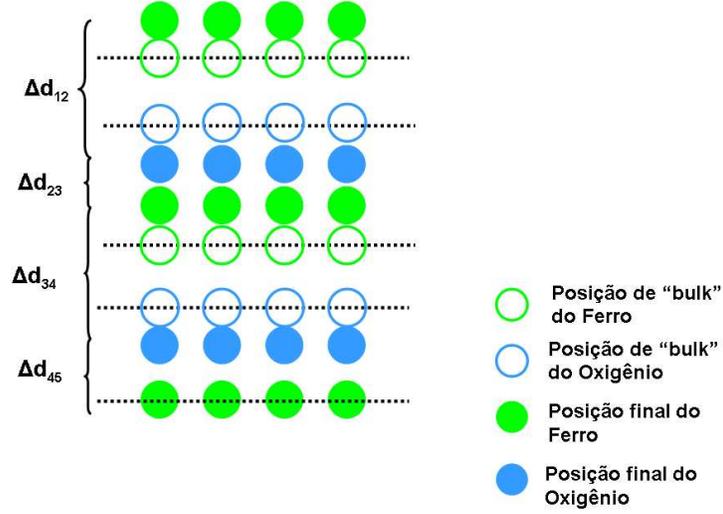


Figura 5.18: Esquema das posições atômicas da estrutura final.

Parameter	Final Value
d_{12}	$-0.06 \pm 0,27 \text{ \AA}$
d_{23}	$0.24 \pm 0,04 \text{ \AA}$
d_{34}	$-0.05 \pm 0,15 \text{ \AA}$
d_{45}	$0.13 \pm 0,05 \text{ \AA}$
a_{bulk}^0	$4,38 \pm 0,07 \text{ \AA}$
Θ_{bulk}	$400 \pm 100 K$
$\Theta_{surface}$	$400 \pm 90 K$
$FinalR_P$	$0,27 \pm 0,08$

Tabela 5.1: Estrutura final. Melhores valores para parâmetros estruturais e não estruturais otimizados.

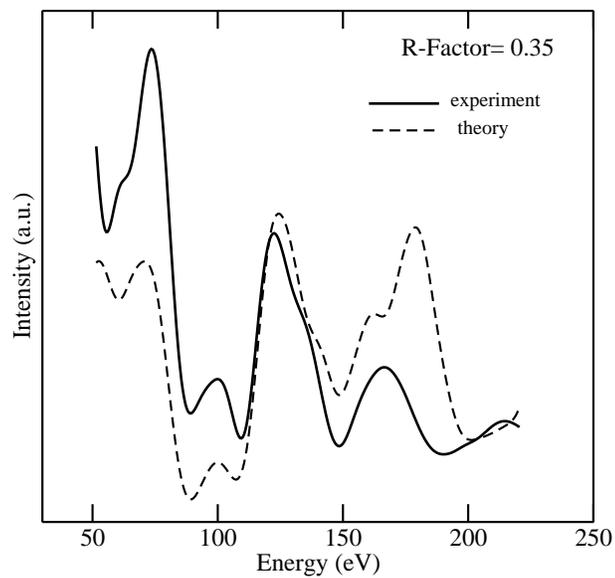


Figura 5.19: Curvas $I(V)$, experimental e teórica, para o feixe (1,0).

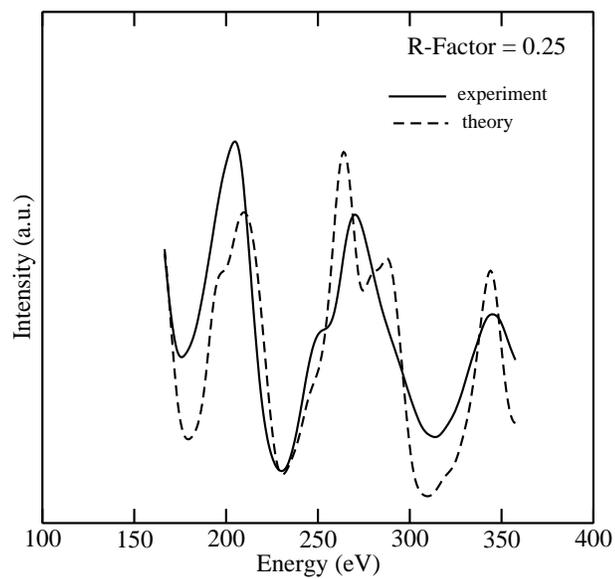


Figura 5.20: Curvas $I(V)$, experimental e teórica, para o feixe (2,0).

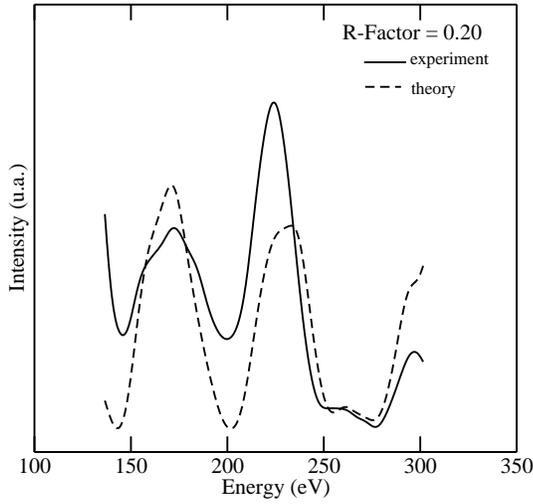


Figura 5.21: Curvas $I(V)$, experimental e teórica, para o feixe (1,1).

Note que os parâmetros d_{12} , d_{23} , d_{34} e d_{45} mostrados na Tabela 5.1 referem-se as as relaxações das quatro primeiras camadas do filme de FeO. Já os parâmetros Δd_{12} , Δd_{23} , Δd_{34} e Δd_{45} descritos na Figura 5.18 referem-se as distâncias interplanares finais das quatro primeiras camadas do Óxido de Ferro. Observando a Tabela 5.1 e a Figura 5.18, torna-se necessário explicar que o sistema de coordenadas utilizado durante os cálculos tem sua origem no plano de superfície, crescendo na direção do “bulk”.

O erro associado à determinação do (ΔR_P) pode ser determinado por:

$$\Delta R_P = R_{Pmin} \left(\frac{8v_{oi}}{\Delta E} \right)^{1/2} \quad (5.1)$$

onde ΔE corresponde ao intervalo de energia das curvas $I(V)$. O valor de ΔR_P encontrado, neste caso, foi de 0,08. Este erro poderia ser menor, não fosse o fato de apenas tres curvas poderem ter sido coletadas, nas condições experimentais disponíveis. Isto fez com que o intervalo de energia total fosse pequeno, neste caso igual a 540eV.

Também vale mencionar que houve uma tentativa em produzir filmes com menos de oito camadas atômicas, porém não foi possível realizar um estudo LEED quantitativo. Isto deu-se pelo fato do padrão LEED encontrado não possuir uma qualidade suficiente para a coleta das curvas $I(V)$. Um outro aspecto é que o padrão encontrado apresentava uma estrutura do tipo “Moiré” [19], isto ocorre devido a diferenças entre o parâmetro de rede do substrato (ver Figura 5.22). Assim, não seria

possível coletar as curvas referentes aos pontos de difração do filme de FeO devido a limitações no programa de aquisição das curvas.

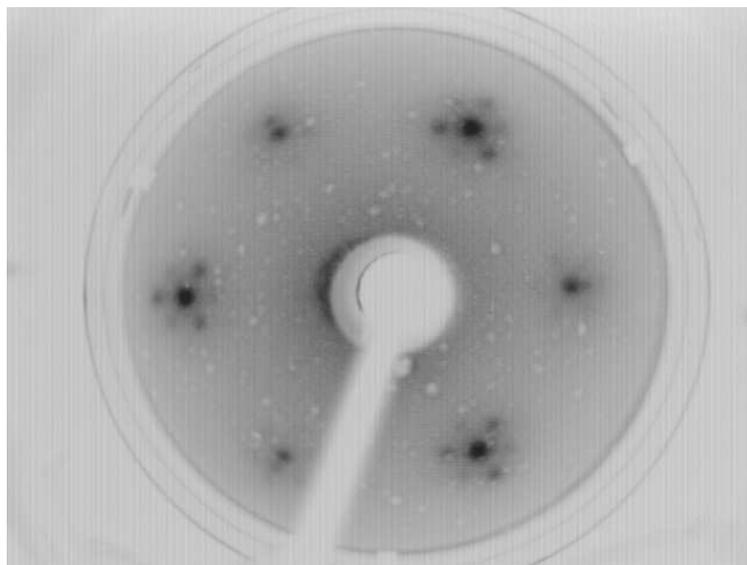


Figura 5.22: Padrão LEED, na energia de 75 eV, referente ao sistema Ag(111)/FeO para uma cobertura de quatro camadas atômicas.

5.5 O sistema Ag(111)-MnO

Neste trabalho exploramos também a formação de um filme de MnO depositado na mesma face anterior, i. e., Ag(111). Sabe-se que o espectro XPS de um filme de MnO depositado sobre a face Ag(100) apresenta satélites do tipo *Shake-Up* referente ao Mn^{+2} . Uma outra informação conhecida para este sistema é que o orbital 3s do Mn apresenta um desdobramento com energia de separação entre os picos de aproximadamente 6,1eV [12]. Um dos objetivos então deste trabalho é o de verificar se um comportamento similar ocorre também com o filme depositado na face (111). Buscava-se também a determinação estrutural do filme, via LEED.

Antes de realizar a deposição do filme de MnO procedeu-se à limpeza do substrato. Este processo foi feito com sucessivos ciclos de “sputtering”, mediante o bombardeio de Ar com energia de 1,5KeV, e de “annealing”. O grau de limpeza e

eventual contaminação do cristal foi efetuado via XPS e a ordem cristalográfica da superfície constatada mediante LEED. Uma vez constatadas as condições de limpeza e de cristalinidade superficial como satisfatórias, deu-se início ao processo de crescimento do filme.

5.5.1 Preparação do filme de MnO

As condições de crescimento do filme, após várias tentativas, foram as de uma pressão parcial de Oxigênio de 2.10^{-8} mbar, temperatura ambiente para o substrato (300 K) e o tempo de evaporação com quatro etapas de (100seg Mn + 120seg O₂). Para que se pudesse obter a evaporação do Manganês a uma taxa de $0,75\mu\text{A}$ foi necessária uma tensão de 800 V no filamento da evaporadora, e uma corrente de emissão de 18mA (15W).

Uma questão inicial, necessária ao processo de crescimento do filme, diz respeito ao tempo necessário para o crescimento de uma monocamada e taxa de evaporação. Como não foi possível se obter oscilações utilizando RHEED, o que seria uma alternativa, outros caminhos foram testados. Um deles foi tentar utilizar um tempo e uma taxa semelhantes aos anteriormente utilizados para uma deposição sobre a face Ag(100) [4]. Como esta tentativa se mostrou inadequada, buscou-se uma alternativa através do XPS, utilizando a equação 2.2, mediante a qual, pela comparação das intensidades XPS com o substrato limpo e após deposição, é possível inferir a espessura. Dispondo do valor associado à espessura, é possível se obter uma estimativa para o tempo necessário ao crescimento de uma camada.

Foram a seguir feitas medidas XPS de modo a caracterizar o filme de MnO depositado em Ag(111). Estas medidas foram realizadas antes e depois de um processo de “annealing”. O espectro XPS obtido depois do annealing é mostrado na Figura 5.23.

A análise das figuras mencionadas leva à conclusão de que o MnO crescido em Ag(111) também apresenta um desdobramento do nível 3s (ver Figura 5.24), com uma energia de separação entre os picos presentes de aproximadamente 6,1 eV. Além

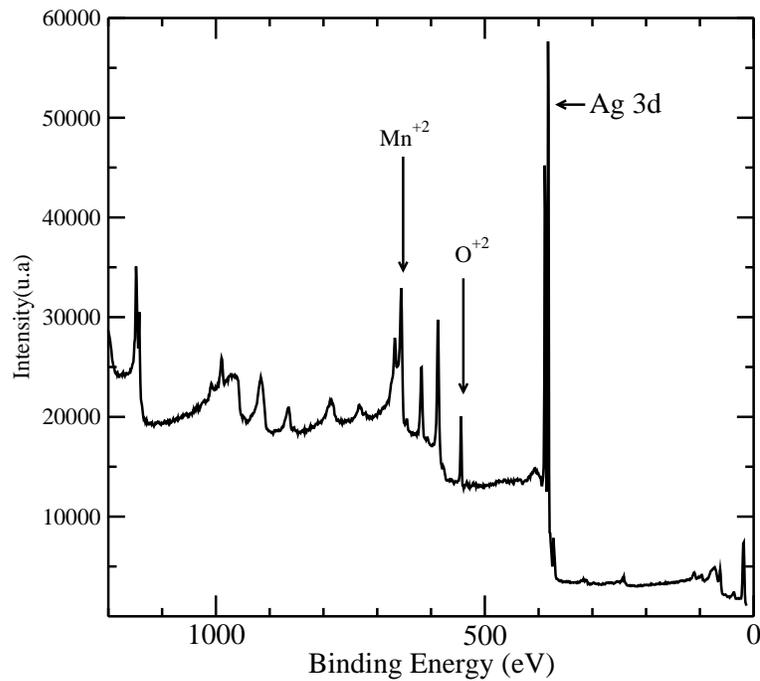


Figura 5.23: Espectro “survey” do filme referente a quatro camadas de MnO depositado em Ag(111) após o annealing

disso, apresenta um satélite tipo “shake-up” referente ao Mn^{+2} (ver Figura 5.25), como ocorre no caso de deposição sobre Ag(100). Estes dados parecem confirmar que, de fato, o filme estudado é composto apenas de MnO.

O passo seguinte foi a tentativa da obtenção de um padrão LEED para o qual fosse possível coletar as curvas $I(V)$, possibilitando assim a realização de um estudo quantitativo. No entanto, as imagens obtidas não apresentaram as condições necessárias para isto. Como pode ser visto na Figura 5.26, não se conseguiu obter um padrão adequado, uma vez que as imagens apresentavam-se difusas, os pontos de difração com pouca intensidade e, em alguns casos, não foi possível sequer uma visualização.

Frustrada a possibilidade de determinação estrutural via LEED, foi realizado um experimento RHEED, numa tentativa de realização de um estudo qualitativo do filme de MnO depositado em Ag(111). O experimento foi realizado durante o processo de crescimento descrito acima. Durante o crescimento notou-se que o padrão RHEED tinha a sua qualidade “piorada”, à medida em que o Manganês era depositado, melhorando quando era ofertado Oxigênio. Isto é percebido comparando se as Figuras 5.27, 5.28 e 5.29.

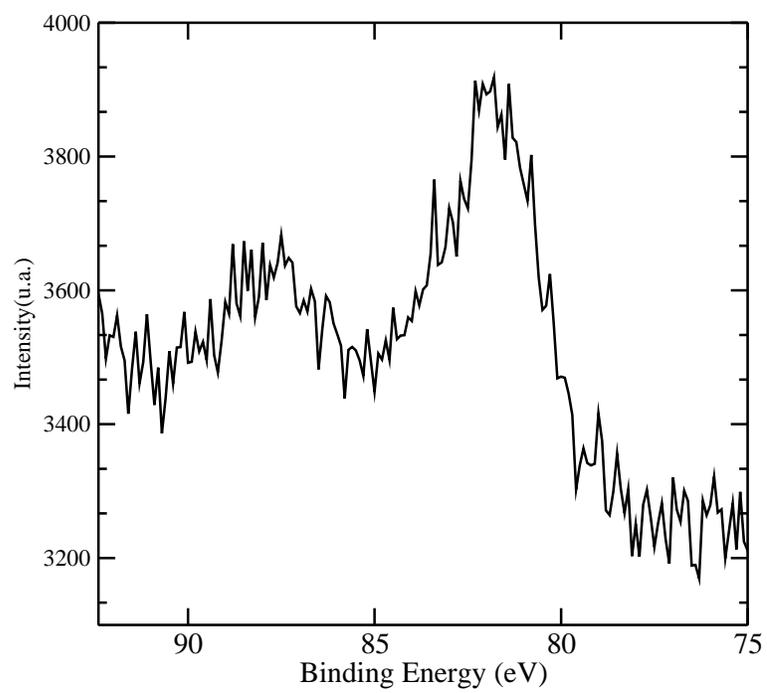


Figura 5.24: Espectro na faixa de energia do Manganês 3s após o annealing. A distância entre os picos referente ao desdobramento vale 6,10 eV

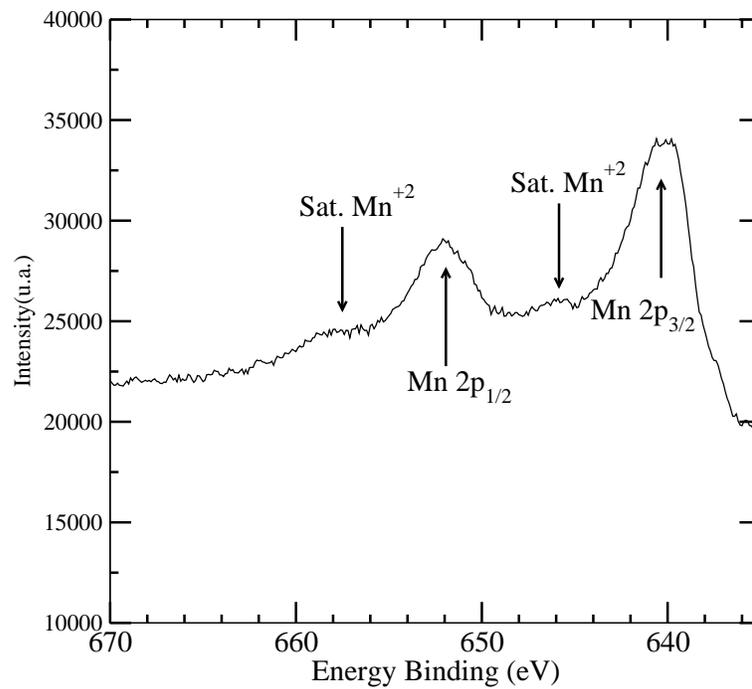


Figura 5.25: Espectro na faixa de energia do Manganês 2p após o annealing

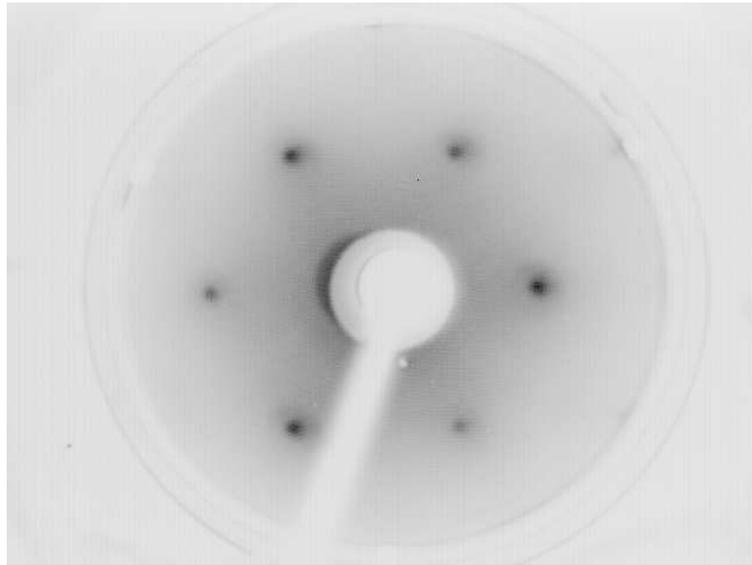


Figura 5.26: Padrão LEED referente a quatro camadas de MnO depositado em Ag(111) para a energia de 120eV.

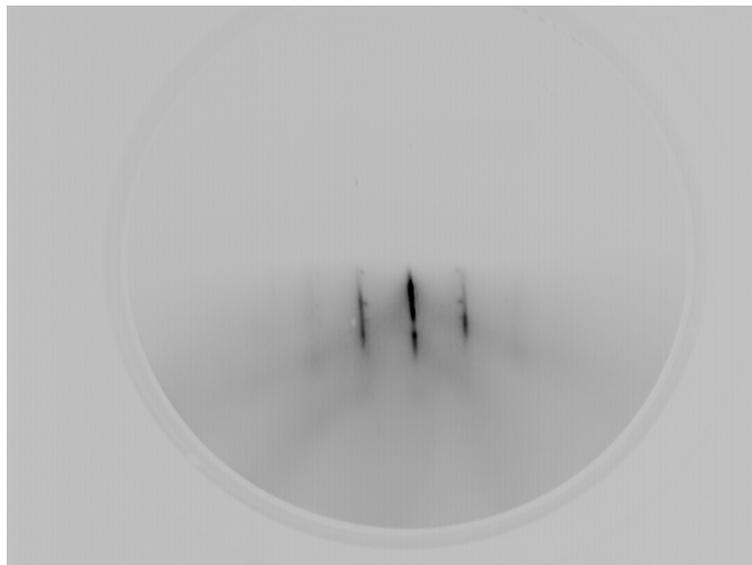


Figura 5.27: Padrão RHEED para o substrato Ag(111) limpo.

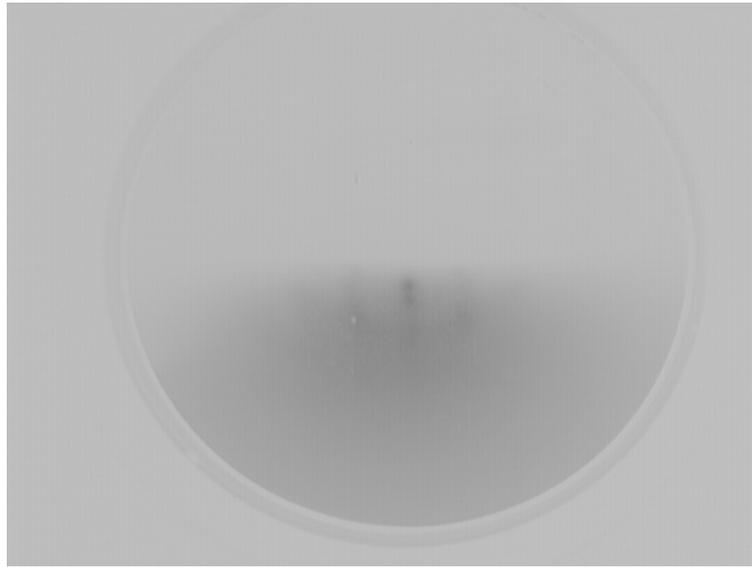


Figura 5.28: Padrão RHEED para 1ML de Manganês depositado sobre a Prata (111).

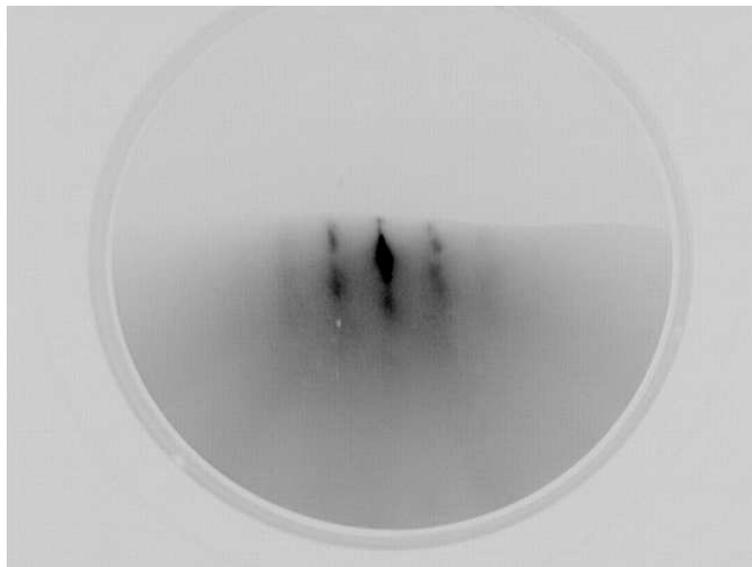


Figura 5.29: Padrão RHEED após deposição de Oxigênio, antes do “annealing”.

Através da comparação dos padrões RHEED mencionados, nota-se que o Manganês inicialmente depositado sobre a prata não cresce de maneira ordenada. No entanto, ao se “ofertar” Oxigênio ao sistema, percebe-se um certo grau de ordenamento do MnO sobre a Prata (111), que, mesmo não sendo capaz de resultar num padrão LEED mais nítido, é capaz de apresentar um padrão RHEED de qualidade bastante razoável.

Depois de crescido uma camada de MnO, foi realizado um annealing de 35Wx5min (475C), o que aparentemente ocasionou a coalescência de ilhas do filme de MnO. Este fato pode ser constatado na Figura 5.30, através da comparação dos padrões RHEED, para a Prata limpa e após formação do MnO.

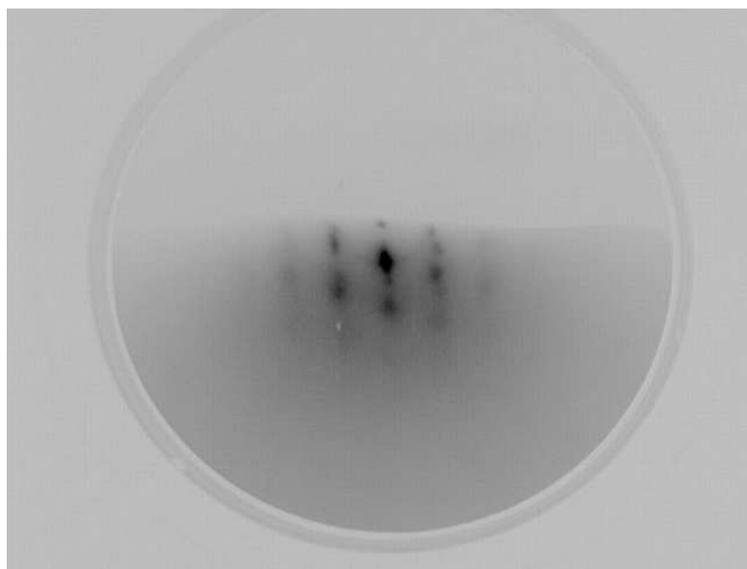


Figura 5.30: Padrão RHEED para o filme de MnO depositado em Ag(111), imediatamente após “annealing”.

Um outro dado importante é que, após a deposição de 1ML de Mn o parâmetro de rede lateral de superfície diminui (ver Figura 5.31) e após a oferta de O₂ (oxidação) o parâmetro de rede se torna próximo ao esperado para o MnO ($a_{MnO} \approx 4,42 \pm 0,02$ Å).

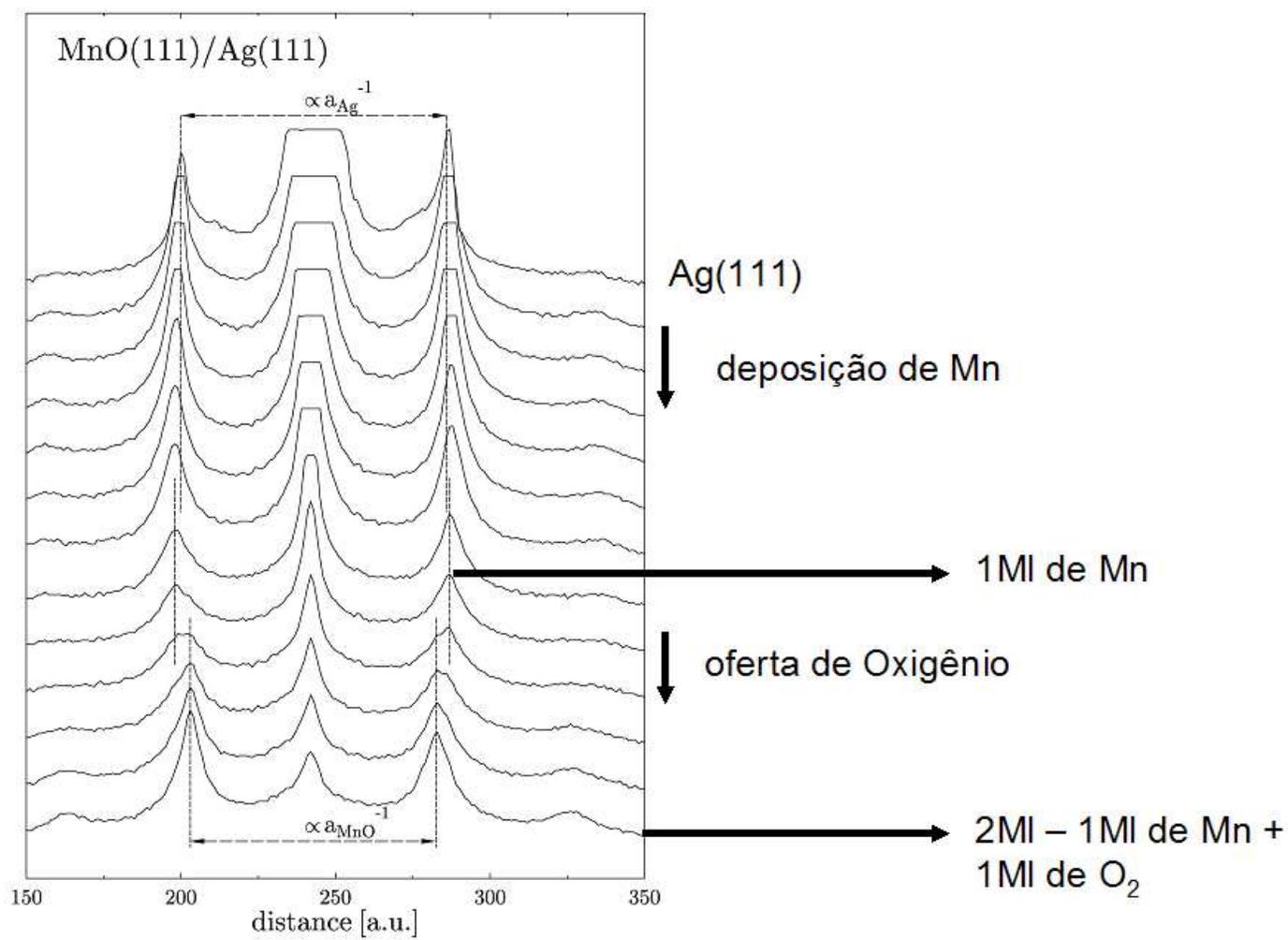


Figura 5.31: Perfil do padrão RHEED. Variação do parâmetro de rede lateral com os ciclos de deposição e oxidação.

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho discute-se o crescimento epitaxial de filmes finos de Óxido de Ferro e de Óxido de Manganês depositados sobre a face (111) da Prata. Os filmes foram produzidos em UHV num processo de ciclos de deposição/oxidação e em seguida submetidos a um tratamento térmico (“annealing”) de 35W x 5min (475C).

No caso do FeO observou-se que esta temperatura é a ideal para o ordenamento do filme, sem contudo provocar a coalescência de ilhas do filme crescido. Nestas condições é possível estudar o filme sem influência do substrato.

Neste trabalho foi utilizada a espectroscopia de fotoelétrons por excitação de raios -X (XPS) para a caracterização dos filmes. Para o caso do filme de FeO, a presença de satélites do tipo “shake-up”, das linhas Fe-2p₁ e Fe-2p₃, associadas a Fe⁺², sugere que o filme em estudo seja FeO e não Fe₃O₄ ou Fe₂O₃. No caso do MnO, a análise XPS também revelou a presença de satélites “shake-up” do Mn-2p, estes associados ao Mn⁺², o que sugere que o filme em estudo é MnO e não outro, dentre vários óxidos que este metal forma. Além disso, o espectro na faixa de energia do Mn-3s apresenta um desdobramento em multipletto, onde a energia de separação dos picos corresponde a 6,1eV, o que caracteriza a presença de Manganês no estado Mn⁺².

Além da técnica XPS, foi utilizada a Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) para a determinação estrutural da superfície de FeO depositado em Ag(111). Uma boa concordância entre as curvas obtidas teoricamente e as do experimento foi constatada. Isto pode ser numericamente representado por um fator de confiabilidade,

R_P , igual 0.27. Os resultados mostram que estrutura é quase “bulk terminated” apresentando pequenas relaxações nas quatro primeiras camadas. Além disso, a estrutura possui a última camada como sendo constituída de Ferro, contrariando a sugestão resultante da seqüência do experimento. Isto foi interpretado como devido ao fato dos elétrons LEED “arrancarem” os átomos de oxigênio na região mais externa, ou seja da última camada atômica.

No caso do MnO não se conseguiu um padrão LEED com a necessária qualidade para a coleta de curvas $I(V)$.

Outra técnica utilizada para a caracterização do MnO crescido em Ag(111) foi a Difração por Elétrons Refletidos de Alta Energia (RHEED). Esta técnica foi utilizada para o acompanhamento do crescimento do filme, onde foi possível observar que, à medida que o Manganês era depositado, havia uma “piora” do padrão de difração o que indica que o Mn não cresce de forma ordenada sobre o cristal de Prata. Porém, ao ser ofertado o Oxigênio, isto provocava uma “melhora” do padrão, resultado de um melhor grau de ordenamento do filme. Ainda, foi possível concluir que, à medida que o Óxido de Manganês crescia, havia uma tendência do filme no sentido de “relaxar” para o parâmetro de rede do MnO - bulk.

Referências Bibliográficas

- [1] G.D.Waddill and O. Ozturk, Surf.Sci., **575**, 35,(2005)
- [2] Lin-gun Liu and W. A. Bassett, J. Appl. Phys., **44**,1475,(1973)
- [3] M.Ritter, W.Ranke and W. Weiss, Phys.Rev.B **57**, 7240,(1998)
- [4] E. A Soares, R.Paniago, E.L.Lopes, G.J.P.Abreu and H.D.Pfannes
Phys.Rev.B,**73**,035419 (2005)
- [5] E.L.Lopes, G.J.P. Abreu, R. Paniago, E.A. Soares, V.E. de Carvalho, H.-D.
Pfannes, Atomic geometry determination of FeO(001) grown on Ag(001) by low
energy electron diffraction, já está disponível na página da Surface Science, logo
se terá volume e página.
- [6] D. Briggs and M.P.Seach *Practical Surface Analysis* (Wiley, 1990).
- [7] Von Braun Nascimento, *Automação de um Espectrômetro para Espectroscopia de
Elétrons e Estudo da Face(0001)do Bi₂Se₃*, Dissertação de Mestrado (UFMG,
1997).
- [8] <http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/>
- [9] Orchard A. F. Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy”,
Ed. D. Briggs, Heyden e Son, Londres, p.49.
- [10] Wertheim G. K., J. Franklin Institute, **298**, 289 (1974).
- [11] A. Barrie, P. Swift and D. Briggs, Preprints, 27th Pittsburgh Conference on
Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Cleveland, USA (1976).

- [12] F. Müller, R. Massi, D.Reinicke, P.Steiner, S. Hufner, and K.Stöwe, Surf.Sci., **520**, 158, 2002.
- [13] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, *Introduction to Solid State Physics*, (Saunders College Publishing 1976).
- [14] C. Kittel, *Solid State Physics*, (John Wiley e Sons, 1978).
- [15] M. Prutton: *Introduction to Surface Physics*, (Oxford Science Publications, 1995).
- [16] Guilherme Jean Pereira de Abreu, Estudo “*in-situ*” de filmes ultrafinos de Óxidos de Ferro sobre Ag(100) por técnicas de superfície, Dissertação de Mestrado, UFMG, (2006).
- [17] C. M. C. de Castilho, V. B. Nascimento, E. A. Soares, A. S. C. Esperidio, F. B. Mota, V. E. de Carvalho, Revista Brasileira de Ensino de Física, **27**, 527-543 (2005).
- [18] M.A.Van Hove, W.H. Weinberg e C.M.Chan, Low Energy Electron Diffraction - Experiment, Theory and Surface Structure Determination, Springer, Berlim, 1986.
- [19] J. B. Pendry, *Low energy electron diffraction: the theory and its application to determination of surface structure*, (London ; New York : Academic, 1974).
- [20] T. Loucks, Augmented Plane Wave Method (Benjamin, New York, 1976).
- [21] Von Braum Nascimento, Processos de Otimização na Análise LEED e Estudo da Estrutura dos Sistemas Ag(110) e Ag(111)/Sb, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG, 2001.
- [22] R.Gaspar, Act.Phys.Aca.Sci.Hung.3(1954), 1263
- [23] S.Y.Tong e T.N.Rhdin, Phys.Rev.Lett,**26**, (1971), 711.

- [24] V. B. Nascimento, R. Paniago, A. de Siervo, C. M. C. de Castilho, R. Landers, E. A. Soares e V. E. de Carvalho, Structural Study of the Ag(110)c(2x2)-Sb Phase by Low Energy Electron Diffraction, *Surface Science*, 572, (2-3), 337-346, (2004)
- [25] S.Andersson, B.Kasemo, J.B.Pendry e M.A.Van Hove, *Phys.Rev.Lett*,**31**, (1973), 595.
- [26] J.J.Sakurai, *Modern Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, Reading, Massachusetts), (1994)
- [27] Zanazzi E and Jona F, *Surf. Sci.*, **62**, 61-80, (1977)
- [28] J B Pendry, *J. Phys. C* 13, 937,(1980).
- [29] Over H., Moritz W. e Ertl G., *Phys.Rev. Lett.*, **70**, (1993), 315
- [30] Kleinle G., Moritz W. e Ertl G., *Surf. Sci.*, **238**, (1990), 119
- [31] Edmar A. Soares, Estudo da Estrutura Atômica da superfície (110) do InSb através do “Automated Tensor LEED program”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG, (1994).
- [32] Rous P. J., Van Hove M.A. e Somorjai G.A., *Surf. Sci.*,**226**,15,(1990)
- [33] Van Hove M.A., Moritz W.,Over H.,Rous P. J., Wander A., Barbieri A., Materer N., Stark U.,Somorjai G.A., *Surf. Sci. Rep.*,**19**,191,(1993)
- [34] Rous P J e Pendry J B, *Computer Phys. Commun.*, 54, 137, (1989).
- [35] Barbieri Van Hove, SATLEED package,
<http://electron.lbl.gov/leedpack/leedpack.html>
- [36] R. Hooke e T. A. Jeeves, *J. Assn. Comp. Mach.* 8(1961), 212.
- [37] <http://electron.lbl.gov/leedpack/leedpack.html>
- [38] G. Held et al, *J. Chem. Phys.*, **105**, 11305, (1996).

- [39] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky e W.T. Vetterling, numerical Recipes in Fortran, Cambridge Univ. Press, (1989).
- [40] Correia, E. dos R., Nascimento, V. B., de Castilho, C. M. C., Soares, E. A. e de Carvalho, V. E.; J.Phys.: Condens. Matter, **17**, 1, (2005).
- [41] Handbook of X Ray Analysis of Olycrystalline Materials; Lev Iosifovich Mirkin, Consultants Bureau, New York, (1964)
- [42] Clarke J L Surface Cristallography - An Introducton to Low Energy Electron Diffraction (John Wiley-Songs), (1985).
- [43] R. Paniago, Höchstaufgelöste Photoelektronen Spectroskopie an Proben temperatur und Physisorbierter Edelgase, Tese de Doutorado, Kassel Universitat (1996).
- [44] Manabu Kiguchi, Shiro Entani, Koichiro Saike, Takayuki Goto and Atsushi Koma Phys. Review B, **68**, 115402, (2003)
- [45] www.weblelements.com
- [46] A. Barbieri, W. Weiss, M. A. Van Hove, Somorjai G.A., Surf. Sci., **302**, 259, (1994)
- [47] H. C. Poon, et.al. Surf. Sci., **600**, 2505-2509 (2006)
- [48] S.Stolen, R.Glöckner, F.Gronvold, T.Atake and S.Izumizawa, American Mineralogist **81**, 973, (1996). .