

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ (UFPR) - DEPARTAMENTO DE FÍSICA.

LHONIDAS DE SENNA JUNIOR

ESTUDO DO APROXIMADO QUASICRISTAL Al_5Co_2 VIA DIFRAÇÃO DE
FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X

CURITIBA
2022

LHONIDAS DE SENNA JUNIOR

ESTUDO DO APROXIMADO QUASICRISTAL Al_5Co_2 VIA DIFRAÇÃO DE
FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física, Setor de Exatas, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Jean Pereira de Abreu.

Coorientação do Prof. Dr. Alexandre Pancotti.

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Senna Junior, Lhonidas de

Estudo do aproximado quasicristal Al_5Co_2 via difração de fotoelétrons excitados por raios X / Lhonidas de Senna Junior. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Jean Pereira de Abreu.

Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Pancotti.

1. Física. 2. Fotoelétrons. 3. Raio X. 4. Quasicristais. I. Abreu, Guilherme Jean Pereira de. II. Pancotti, Alexandre. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Junior CRB-9/1797



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA - 40001016020P4

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **LHONIDAS DE SENNA JUNIOR** intitulada: **"Estudo do Aproximado Quasicristal Al₅Co₂ via Difração de Fotoelétrons Excitados por Raios X"**, sob orientação do Prof. Dr. GUILHERME JEAN PEREIRA DE ABREU, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 24 de Março de 2022.

Assinatura Eletrônica

24/03/2022 16:58:51.0

GUILHERME JEAN PEREIRA DE ABREU

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

24/03/2022 17:27:59.0

ROBERTO MAGALHAES PANIAGO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS)

Assinatura Eletrônica

24/03/2022 22:51:57.0

FABIANO BERNARDI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus por ter me mantido na trilha certa durante este projeto de pesquisa com saúde e forças para chegar até o final.

Sou grato à minha mãe, Marlene Stochinski, por toda educação que recebi e pela confiança que sempre depositou em mim. Agradeço à minha melhor amiga, companheira e noiva, Schaina A. P. Etgeton, por sempre estar ao meu lado em todos os momentos, por ter me apoiado e dado suporte para chegar a este momento. Espero retribuí-las em dobro por tudo o que fizeram e fazem por mim.

Agradeço à Universidade Federal do Paraná e a todos os professores do programa de Pós-Graduação em Física pela elevada qualidade do ensino oferecido. Agradeço ao Grupo de Física de Superfície (GFS) da UNICAMP por liberar o acesso ao *cluster*, que foi fundamental para os cálculos apresentados nessa dissertação. Agradeço também ao Professor Julian Ledieu do *Institut Jean Lamour - Mines Nancy - Université de Lorraine* - França, por ceder o cristal de Al_5Co_2 para o trabalho bem como pelas medidas de XPS.

Agradeço ao meu coorientador Alexandre Pancotti da Universidade Federal de Jataí, em ter dedicado tanto do seu tempo para nossas reuniões de 4 a 5 horas (sem parar!). Espero que continue sempre sendo esse professor excelente e cuidadoso. Desejo muito sucesso ao senhor. Claro, não poderia deixar meu orientador, Guilherme Jean Pereira de Abreu, "de lado", o professor que mesmo em momentos difíceis me ajudou. Agradeço por aceitar conduzir o meu trabalho de pesquisa e mesmo em período de pandemia, manteve-se disposto a tudo para a minha conquista do título de mestre em Física. Desejo ao senhor muito sucesso!

Por fim, agradeço ao meu colega de graduação Matheus Vieira C. R. que acabou tornando-se como um irmão, pelas trocas de ideias, ajuda mútua e que sempre torceu por mim.

RESUMO

O composto Al_5Co_2 , é um material intermetálico e, devido à sua estrutura complexa, é considerado um aproximado dos quasicristais. Também, é um bom candidato para fins catalíticos. Um único cristal de Al_5Co_2 (001) foi obtido pelo método de *Czochralski*. A composição e a estrutura atômica foram determinadas por XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) e XPD (*X-Ray Photoelectron Diffraction*), respectivamente. A técnica LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) foi aplicada afim de observar a cristalinidade da superfície da amostra. Neste estudo, foram utilizados fontes de raios X, convencional no *Institut Jean Lamour* na França e radiação Síncrotron de 350 eV, na linha PGM (*Planar Grating Monochromator*) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron para a técnica de XPD. O experimento LEED, também trabalhado na linha PGM. Para a modelagem teórica da estrutura de superfície, utilizou-se o pacote MSCD (*Multiple Scattering Calculation Diffraction*) juntamente ao algoritmo genérico. De acordo com os dados XPS, obtivemos uma superfície limpa e formada pelas áreas dos níveis do núcleo Al 2p, Al 2s e Co 2p. Os padrões LEED sugerem dois modelos de reconstrução, (1×1) e $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$. No entanto, correlacionando os resultados LEED e XPD e ainda o MSCD, a superfície é reconstruída por (1×1) e contém dois domínios rodados em 60° entre si. Além disso, quatro modelos de terminações diferentes para essa reconstrução foram testados. Os parâmetros estruturais e não estruturais, como: parâmetro de rede, a temperatura de Debye e o potencial de superfície, foram otimizados e aplicados, com os valores de 7,625 Å, 575 K e 4,6 eV, respectivamente. Por fim, o fator de confiabilidade apontou a melhor terminação com um R_a de 0,228 pertencente à camada de superfície rica em Al.

Palavras-chave: Estudo de Superfície. Aproximado. Quasicristal.

ABSTRACT

The Al_5Co_2 compound is an intermetallic material and, due to its complex structure, it is considered an approximation of quasicrystals. Also, it is a good candidate for catalytic purposes. A single crystal of Al_5Co_2 (001) was obtained by the Czochralski method. The composition and atomic structure were determined by XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) and XPD (X-Ray Photoelectron Diffraction), respectively. The LEED (Low Energy Electron Diffraction) technique was applied in order to observe the crystallinity of the sample surface. In this study, conventional X-ray sources at the Institut Jean Lamour in France and Synchrotron radiation of 350 eV were used, in the PGM (Planar Grating Monochromator) line of the National Synchrotron Light Laboratory for the XPD technique. The LEED experiment, also worked on the PGM line. For the theoretical modeling of the surface structure, the MSCD (Multiple Scattering Calculation Diffraction) package was used together with the generic algorithm. According to the XPS data, we obtained a clean surface formed by the areas of the Al 2p, Al 2s and Co 2p core levels. LEED standards suggest two reconstruction models, (1×1) and $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$. However, correlating the LEED and XPD results and also the MSCD, the surface is reconstructed by (1×1) and contains two domains rotated at 60° to each other. In addition, four different termination models for this reconstruction were tested. Structural and non-structural parameters, such as: lattice parameter, Debye temperature and surface potential, were optimized and applied, with values of 7.625 Å, 575 K and 4.6 eV, respectively. Finally, the reliability factor indicated the best termination with a R_a of 0.228 belonging to the Al-rich surface layer.

Keywords: Surface Study. Appromixate. Quasicrystal.

LISTA DE FIGURAS

1	Representação de dois eixos de rotação, pontos pretos que estão perpendicular à imagem: a) de 4 ^a ordem com a formação de novos eixos de rotação com a mesma distância de separação do par original (representados pelos pontos laranja); b) de 5 ^a ordem gerando novas distâncias que podem ser maiores ou menores, assim, não formando uma periodicidade; c) de 6 ^a ordem com a formação de novos eixos de rotação, criando uma periodicidade como em (a). Tirado de [8].	17
2	Representação da análise da microscopia eletrônica: (a) Padrão de difração obtido por Dan Shechtman; (b) Destacando a presença de círculos concêntricos contendo 10 pontos cada um e pentágonos (simetria de ordem 5). A razão entre os raios dos círculos adjacentes é de aproximadamente 1,6. Tirado de [9].	17
3	Representação do padrão de difração de um: (a) Cristal, no qual os pontos mantêm sempre a mesma distância d , ou seja, $d_1 = d_2 = d_3$; (b) Quasicristal, no qual os pontos não mantêm-se uma distância constante como no cristal, ou seja, $d_1 \neq d_2 \neq d_3$. A distância entre os pontos é uma série de <i>Fibonacci</i> e a razão entre essas $d_2/d_1 \cong d_3/d_2 \cong 1,6$, correspondem à razão áurea τ . Tirado de [9].	18
4	Diagrama de fase do sistema binário Al – Co. Retirado de [11].	20
5	Estrutura cristalina hexagonal do composto Al_5Co_2 com átomos azuis correspondentes ao Al e os vermelhos ao Co. a) Os diferentes tons do azul, correspondem aos ordenamentos distintos do Al por camada. Denominamos Al-Co, a camada que contém os átomos Al_2 , Co_1 e Co_2 ; Indicamos as camadas enrugadas (P) entre os átomos de Al_1 e Al_3 e planas (F) entre Co_1 , Co_2 e Al_2 . Adaptado de [12].	22
6	Representação do livre caminho médio inelástico de um elétron no sólido (λ) em função da sua energia cinética. Tirado de [26].	23
7	Diagrama esquemático do experimento de Transmissão Laue. O cristal se comporta como uma rede de difração tridimensional, difratando os raios X e produzindo uma série de pontos, denominada figura de Laue, em um filme fotográfico sensível a raios X. Fonte própria SENNA, L. Jr.	24
8	Diagrama esquemático do experimento de Retrorreflexão Laue. Onde o filme fotográfico fica entre a fonte de raios X e o cristal. Os feixes que são difratados na direção inversa são registrados. Fonte própria SENNA, L. Jr.	25
9	Representação da geração de raios X característicos: contendo as radiações K_β caracteriza a transição do elétron do material “alvo” da camada M para K e K_α equivale a transição do elétron da camada L para K e, por fim, o espectro de emissão discreto/característico de um anodo de molibdênio. Adaptado de [34].	26
10	Representação da geração de raios X por <i>bremssstrahlung</i> : contendo o espectro de emissão da radiação contínua correspondente ao anodo de molibdênio. Adaptado de [34].	27
11	Ilustração do momento da emissão da radiação síncrotron. Fonte própria SENNA, L. Jr.	27
12	Representação esquemática dos elementos ópticos da linha de luz do PGM. Adaptado de [35].	28

13	Representação do processo de emissão do elétron devido à incidência de um fóton (raios X) sobre o material, denominado efeito fotoelétrico. Fonte própria SENNA, L. Jr.	29
14	Demonstração da análise de nivelamento entre a amostra e o espectrômetro com relação ao nível de Fermi. Onde Φ é a função trabalho total. Fonte própria SENNA, L. Jr.	30
15	Espectro de XPS para um cristal de prata. Tirado de [41].	31
16	Ilustração do processo de emissão de elétrons de um átomo. Seguindo de acordo com a numeração: (1) A incidência do fóton excitando um elétron 1s (nível do caroço); (2) A emissão do fotoelétron devido à energia transmitida pelo fóton; (3) O elétron de uma camada mais externa preenche a vacância formada pela emissão do fotoelétron; (4) Devido ao excesso de energia, após o preenchimento da vacância, outro elétron do material é emitido. Este é denominado elétron Auger da transição KL_2L_3 . Fonte própria SENNA, L. Jr.	32
17	Exemplo de rotulação dos picos de análise XPS. Demonstrando os dubletos da prata e a razão de área entre os picos de $3p$. Fonte própria SENNA, L. Jr.	33
18	Representação esquemática do aparato para análise de XPS. Fonte própria SENNA, L. Jr.	34
19	Ilustração da geometria utilizada em um experimento de XPD com definição do ângulo polar θ e azimutal ϕ . Fonte própria SENNA, L. Jr.	36
20	Desenho esquemático dos processos envolvidos na difração de fotoelétrons. Um fotoelétron de nível interno se propaga e parte da onda de propagação é espalhada no ambiente vizinho do átomo emissor. A parte emitida diretamente e a parte espalhada são coerentes e seu padrão de interferência são registrado. Adaptado de [27, 48].	37
21	O padrão de interferência gerado por duas ondas esféricas ideais de um emissor e um espalhador com os deslocamentos de fase de espalhamento iguais a zero. Aqui, no regime de alta energia cinética do elétron, o pico da ordem zero é o mais forte, exibindo espalhamento frontal dominante. As características de espalhamento de ordem superior (longe da ordem zero) tornam-se mais intensas para energias cinéticas mais baixas. Adaptado de [27, 37].	38
22	Representação dos efeitos da barreira de potencial na superfície sobre os elétrons com suas equações de refração. Fonte própria SENNA, L. Jr. . . .	39
23	Ilustração do potencial de <i>muffin-tin</i> , com dependência radial do $V(r)$. Fonte própria SENNA, L. Jr.	44
24	Amplitudes de espalhamento atômico de níquel e oxigênio em várias energias. Para altas energias cinéticas de elétrons, as amplitudes são focadas na direção de $\theta = 0^\circ$. Tirado de [56]	45
25	(a) Representação de caminhos ópticos sobre a incidência paralela da luz em uma lente convergente. Temos também as trajetórias dos feixes de elétrons passando através de átomos. (b) Feixe paralelo incidindo em um átomo; Feixe gerado de uma fonte pontual passando por: (c) um átomo e (d) dois átomos, mas com foco frontal mais distante. Adaptado de [56]. . .	46
26	Ilustração do cluster em formato paraboloide, onde r é o raio e h é a altura. Fonte própria SENNA, L. Jr.	47

27	Ilustração dos fenômenos envolvidos no XPD e LEED no estudo da estrutura superficial. Fonte própria SENNA, L. Jr	50
28	Representação do processo de difração para: (a) duas camadas atômicas, em que a diferença de caminho corresponde à lei de <i>Bragg</i> dada pela Eq.(25). (b) uma camada atômica. Neste a diferença de caminho entre o feixe incidente e o espalhado corresponde a $\sin(\theta) = n\lambda$. Fonte própria SENNA, L. Jr.	51
29	Diagrama de difração mostrando que os pontos de máximo estão sempre sobre a esfera de <i>Ewald</i> de raio $ \vec{k}_i = 2\pi/\lambda$. Adaptado de [50].	53
30	Esquema de montagem do experimento LEED. Dentro da câmara UHV esta representado o sistema RFA. Fonte própria SENNA, L. Jr	53
31	Resultado de XPS, intensidade dos fotoelétrons em relação a energia de ligação. (a) <i>long Scan</i> da amostra Al_5Co_2 . (b), (c) e (d) correspondem as linhas de nível central Al 2p, Al 2s e Co 2p, respectivamente. Os pontos pretos representam os espectros experimentais e as linhas finas são espectros deconvoluídos.	59
32	Padrões LEED obtido para as energias de 34, 50, 80, 103 e 150 eV para o estudo de superfície do composto Al_5Co_2	60
33	Padrão experimental de XPD para o composto Al_5Co_2	61
34	Representação de um espectro de XPS do Al_5Co_2 por meio dos dados de XPD. Contendo as informações dos níveis do núcleo Al 2p com as componentes $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ representadas pela cor amarela e para o satélite do Co 3p com as componentes $3p_{3/2}$ e $3p_{1/2}$ representada pela cor laranja.	62
35	Separação das intensidades de difrações correspondentes aos elementos de satélite do Co $3p_{3/2}$ e Al $2p_{3/2}$	63
36	Camada de superfície para (a) camada P completa e os três modelos de superfície considerados: (b), (c), (d) as células unitárias básicas e reconstruídas representadas com linhas pretas. Os átomos de Al são apresentados pelos diferentes tons de azul e o Co, para a terminação F, em vermelho [12].	65
37	Resultados das três reconstruções de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Os átomos vermelhos correspondem ao Co_2 , os azuis marinho ao Al_1 , os azuis turquesa ao Al_3 e os azuis claro Al_2	65
38	Representação da visão lateral da célula unitária utilizada em [12], destacando as camadas iniciais de cada terminação.	66
39	Representação dos 4 modelos de <i>clusters</i> na orientação [001]. As esferas azuis e vermelhas correspondem aos átomos de Al e Co, respectivamente. .	66
40	A esquerda está o padrão experimental e a direita os primeiros padrões teóricos do satélite de Co $3p_{3/2}$ das 4 terminações sem otimizar.	67
41	Padrões de XPD dos 4 modelos para dois domínios em sua superfície com um ângulo de 60° entre eles.	68
42	Resultado da otimização do Ra em função do parâmetro de rede, utilizando o modelo ORIGINAL.	69
43	Resultados das otimizações para os 5 parâmetros de cada terminação. . . .	71
44	Comparação entre simulação, realizada por meio do MSCD, e os dados experimentais de XPD para quatro diferentes ângulos polares de emissão para o Co $3p_{3/2}$ emitindo para os 4 modelos. As curvas em azul indicam os resultados da simulação com o MSCD e as curvas em preto indicam os dados experimentais.	72

45	Resultado das otimizações expressas em gráficos do R_a em função: (a) da temperatura de Debye e (b) do potencial de superfície.	73
46	Comparação entre os padrões de XPD: (a)Experimental e (b)Teórico correspondente à TERMINAÇÃO – 3 otimizado e com os novos parâmetros $\Theta_D = 575$ K e $V_0 = 4,6$ eV.	74
47	Vista lateral da célula unitária. As esferas azuis representam o Al e as vermelhas o Co. Δ é o enrugamento médio nas camadas superficiais, contendo o desvio padrão dos espaçamentos com relação as terminações.	75

LISTA DE TABELAS

1	Resultados da otimização para a terminação ORIGINAL, contendo os valores da estrutura <i>bulk</i> e o desvio padrão entre os dados (σ).	70
2	Resultados da otimização para a TERMINAÇÃO – 1, contendo os valores da estrutura <i>bulk</i> e o desvio padrão entre os dados (σ).	70
3	Resultados da otimização para a TERMINAÇÃO – 2, contendo os valores da estrutura <i>bulk</i> e o desvio padrão entre os dados (σ).	70
4	Resultados da otimização para a TERMINAÇÃO – 3, contendo os valores da estrutura <i>bulk</i> e o desvio padrão entre os dados (σ).	71
5	Valores aproximados correspondentes à pressão, densidade do gás, livre caminho médio, fluxo incidente e ao tempo de limpeza, para diferentes grau de vácuo, onde ML corresponde à uma monocamada. Adaptado de [64, 73].	78

LISTA DE ABREVIACÕES

- Al — Alumínio.
- Ar — Argônio.
- BC — Banda de Condução.
- BV — Banda de Valência.
- CAE — *Constant Analyser Energy*.
- CCD — *Charge-Coupled Device*.
- Co — Cobalto.
- Cr — Cromo.
- Cu — Cobre.
- CHA — *Concentric Hemispherical Analyser*.
- CMAs — *Complex Metallic Alloys*.
- GA — *Genetic Algorithm*.
- GFS — Grupo de Física de Superfícies.
- LEED — *Low Energy Electron Diffraction*.
- LNLS — Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.
- Mg — Magnésio.
- Mo — Molibdênio.
- MSCD — *Multiple Scattering Calculation Diffraction*.
- NF — Nível de Fermi.
- Ni — Níquel.
- PED — *Photoelectron Diffraction*.
- PGM — *Planar Grating Monochromator*.
- R_a — Fator de confiabilidade.
- RFA — *Retarding Field Analyser*.
- R_p — Fator de Pendry.
- SATLEED — *Symmetrized Automated Tensor LEED*.
- Ta — Tântalo.
- Ti — Titânio.

UHV — *Ultra High Vacuum.*

XPD — *X-ray Photoelectron Diffraction.*

XPS — *X-ray Photoelectron Spectroscopy.*

XRD — *X-ray Diffraction.*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	QUASICRISTAIS	16
1.2	INTERMETÁLICOS	19
1.3	O COMPOSTO Al_5Co_2	21
2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE	23
2.1	BREVE INTRODUÇÃO AO ESTUDO DOS RAIOS X	24
2.1.1	Raios X Gerados por Fontes Convencionais	26
2.1.2	Radiação Síncrotron	27
2.2	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS	29
2.2.1	Introdução	29
2.2.2	Fenômenos Envolvidos no XPS	29
2.2.3	Descrição Experimental	33
2.3	DIFRAÇÃO DE FOTOELÉTRONS	35
2.3.1	Introdução	35
2.3.2	Descrição Experimental	36
2.3.3	Fenômenos Envolvidos no XPD	37
2.3.4	Considerações Teóricas do XPD	39
2.3.5	Espalhamento Múltiplo e Espalhamento Frontal Focado	45
2.4	PACOTE COMPUTACIONAL MSCD	46
2.5	DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA	49
2.5.1	Introdução	49
2.5.2	Fenômenos Envolvidos no LEED	51
2.5.3	Descrição Experimental	52
3	OBJETIVOS	56
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	57
4.1	SÍNTESE DO Al_5Co_2	57

4.2	MÉTODOS DE SUPERFÍCIE	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
6	CONCLUSÃO	76
A	APÊNDICE	77

1 INTRODUÇÃO

Os estudos em superfícies e nanoestruturas de materiais têm-se tornado cada vez mais presentes nas comunidades científicas e industriais, buscando aplicações tecnológicas em diversos segmentos. Assim são procurados materiais com propriedades físicas e químicas diferenciadas e bem controladas, para serem aplicados em diversas áreas, como nas engenharias, Física, Química, Medicina, Farmácia e entre outras [1]. Um exemplo destes estudos é a miniaturização dos dispositivos eletrônicos, como: filmes finos, eletrodos e dentre outros que possuem dimensões reduzidas. No entanto, essa redução da dimensão, pode ser um fator dominante nos estudos de superfícies de materiais, como por exemplo na aplicação de catálise, em que a razão entre as quantidades de átomos na superfície e no volume (*bulk*) não é desprezível, como em materiais de dimensões macroscópicas [2]. O desenvolvimento só é possível a partir do profundo conhecimento das correlações entre as propriedades físicas dos materiais, as quais, em escala atômica, são fortemente dependentes de sua estrutura de superfície [1], em que muitas delas apresentam defeitos, tais como: reconstrução, relaxação, corrugação, entre outros [1, 3].

Ao estudar as superfícies de materiais, podemos observar processos físicos e químicos, como: a fricção, catálise heterogênea, emissão de elétrons, absorção e entre outros. Com isso, abrange-se às áreas de pesquisas, desenvolvendo dispositivos magnéticos, semicondutores e spintrônicos; bem como no processo de adesão da superfície de materiais [1].

Em virtude de vários trabalhos, diversas técnicas experimentais específicas para os estudos de superfícies foram desenvolvidas, entre elas: Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* – XPS), Difração de Elétrons de Baixa Energia (*Low Energy Electron Diffraction* – LEED), Difração de Fotoelétrons Excitados por Raios X (*X-ray Photoelectron Diffraction* – XPD) entre outras.

Os estudos de superfície em cristais vêm tornando-se, cada vez mais, provocativos. Como exemplo, há os estudos dos materiais que apresentam uma estrutura ordenada, porém não periódica e, além disso, podem apresentar simetria de rotação de ordem 5, 8, 10 ou 12. Ou seja, alto grau de complexidade e condições proibidas para serem considerados como cristais. Assim, esses materiais são conhecidos como os quasicristais, apresentando elevada dureza, baixo coeficiente de atrito, baixa energia de adesão superficial e resistência à oxidação e corrosão [4].

Os materiais que possuem a combinação de dois ou mais metais em sua liga são chamados de intermetálicos. Um exemplo seria o alumínio – cobalto (Al – Co), apesar de ser uma liga estudada há tempos, ainda há dificuldades na determinação de sua estrutura, principalmente para fases ricas em Al. Essa dificuldade se dá a liga metálica complexa.

O Al pode ser considerado um material dúctil (medida do grau de deformação plástica desenvolvida até a fratura). Um metal, neste caso o AL, que sofre esse tipo de deformação,

com uma menor intensidade, é denominado como material frágil [3], fácil de se ligar a outros metais formando ligas, material maleável, resistente à corrosão e condutor de calor. O Al, geralmente, cristaliza-se em uma estrutura cúbica de face centrada e é estável de $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ até sua temperatura de fusão de $658\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5].

O Co é um elemento da família dos metais de transição, apresenta baixos estados de oxidação, possui alto nível de dureza e, portanto, pode ser usado em ligas metálicas para evitar a corrosão. Além disso, esse elemento possui duas fases cristalinas: a primeira, ε -Co, com estrutura hexagonal, é estável abaixo de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e é considerada como ferromagnética; a segunda, α -Co, possui estrutura cristalina cúbica de face centrada, é estável somente em temperaturas altas (acima de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$) e é ferromagnética até a temperatura de Curie ($1121\text{ }^{\circ}\text{C}$), após essa, torna-se paramagnético [5].

O material intermetálico Al_5Co_2 é um dos pertencente à liga Al – Co, apresentando fases ricas em Al, além de possuir ligas metálicas complexas, devido a isto, serve como um aproximador da fase decagonal quasicristalina com a menor sequência de empilhamento periódico ao longo do eixo décuplo. Logo, considerado como um aproximado dos quasicristais.

1.1 QUASICRISTAIS

No dia 8 de abril de 1982, Dan Shechtman “bateu de frente” com a comunidade científica, após a análise da liga de alumínio e manganês (esta considerada intermetálica), obtida por meio de um microscópio eletrônico, onde a sua estrutura era considerada “impossível”. A imagem mostrou que os átomos em seu cristal estavam empacotados em um padrão que não podia ser repetido [6, 7].

Os cientistas acreditavam que para um material ser considerado um cristal, os átomos empacotados deveriam possuir padrões de simetria que se repetissem periodicamente, em que as suas simetrias rotacionais de ordem 2, 3, 4 e 6 eram permitidas, enquanto as de 5^{a} , 7^{a} e todas as ordens superiores eram proibidas [8]. A Figura 1 ilustra dois eixos de rotação paralelos, indicados pelos pontos pretos, sendo de 4^{a} (a), 5^{a} (b) e 6^{a} (c) ordem de rotação. A periodicidade é verificada para a 4^{a} e 6^{a} ordem, enquanto na de 5^{a} ordem, os eixos claramente não podem coexistir, sendo incompatível com a simetria de translação e, portanto, com a cristalinidade [8].

D. Shechtman descobriu que girando a amostra no processo de análise, eixos adicionais de 5 dobras poderiam ser identificados, bem como de 2 e 3. Logo, o padrão de simetria do seu material, não era apenas de 5^{a} ordem, mas também possuía círculos concêntricos de 10 pontos, significando padrões de simetria de 10^{a} ordem (representado na Figura 2). Isso representou a violação dos conceitos sobre cristais naquela época [7–9]. No entanto, D. Shechtman foi alvo de crítica de seus colegas, entre eles o químico Linus Pauling (1901-1994), por defender sua descoberta e, assim, sendo convidado a deixar seu grupo de

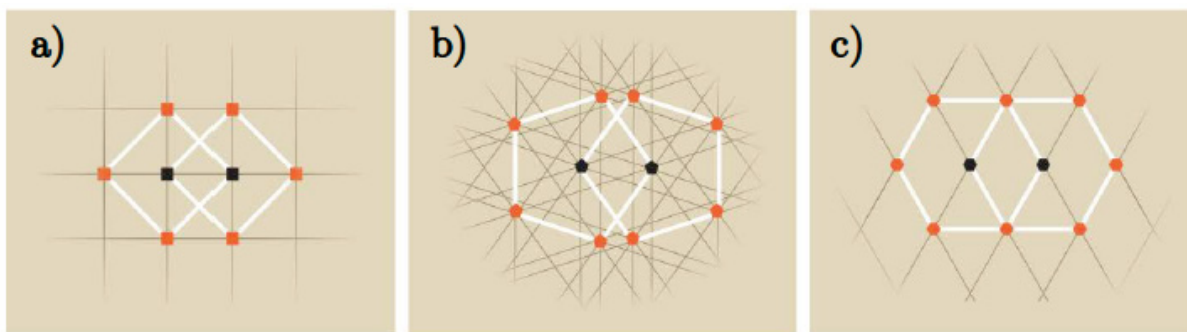


Figura 1: Representação de dois eixos de rotação, pontos pretos que estão perpendicular à imagem: a) de 4ª ordem com a formação de novos eixos de rotação com a mesma distância de separação do par original (representados pelos pontos laranja); b) de 5ª ordem gerando novas distâncias que podem ser maiores ou menores, assim, não formando uma periodicidade; c) de 6ª ordem com a formação de novos eixos de rotação, criando uma periodicidade como em (a). Tirado de [8].

pesquisa [6].

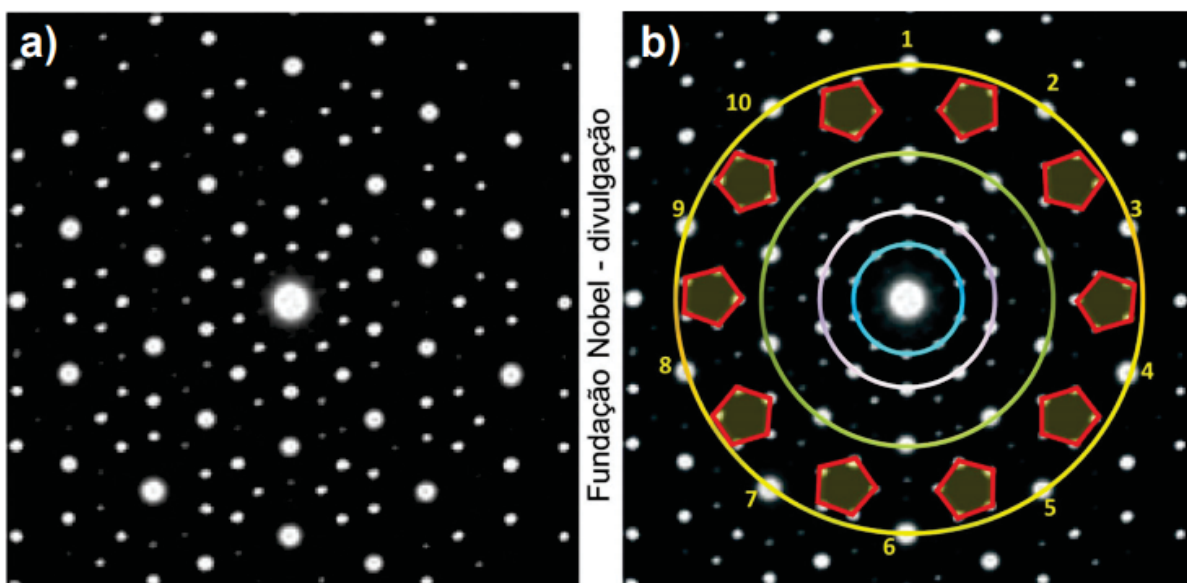


Figura 2: Representação da análise da microscopia eletrônica: (a) Padrão de difração obtido por Dan Shechtman; (b) Destacando a presença de círculos concêntricos contendo 10 pontos cada um e pentágonos (simetria de ordem 5). A razão entre os raios dos círculos adjacentes é de aproximadamente 1,6. Tirado de [9].

As imagens de microscopia do material de D. Shechtman assemelhavam-se, em nível molecular, a mosaicos árabes e correspondiam às regras matemáticas, em que os padrões eram regulares, porém nunca repetiam-se [7]. Assim, em 1984, D. Shechtman publicou seus resultados com essa analogia, fazendo com que vários cientistas fossem encorajados sobre a análise de materiais sólidos e sintéticos compostos por alumínio e manganês. Após alguns anos, os físicos Dov Levine e Paul Steinhardt cunharam o termo do material estudado por D. Shechtman, passando a ser conhecido como os *quasicrystals* (quasicristais) [6].

O termo *quasicrystal* foi resultado da observação de que ao incidir raios X sobre o material (o mesmo trabalhado por D. Shechtman), os padrões de difração regulares gerados não correspondiam a nenhuma estrutura repetida periodicamente. Demonstrando, dessa forma, a existência de estruturas cristalinas, matematicamente regulares, mas que não se repetiam[7].

A Figura 3 demonstra a diferença dos padrões de difração de um cristal (a) e um quasicristal (b). Para o cristal, os pontos do seu padrão são mantidos à mesma distância, enquanto que para o quasicristal esta cresce proporcionalmente à razão áurea τ [9].

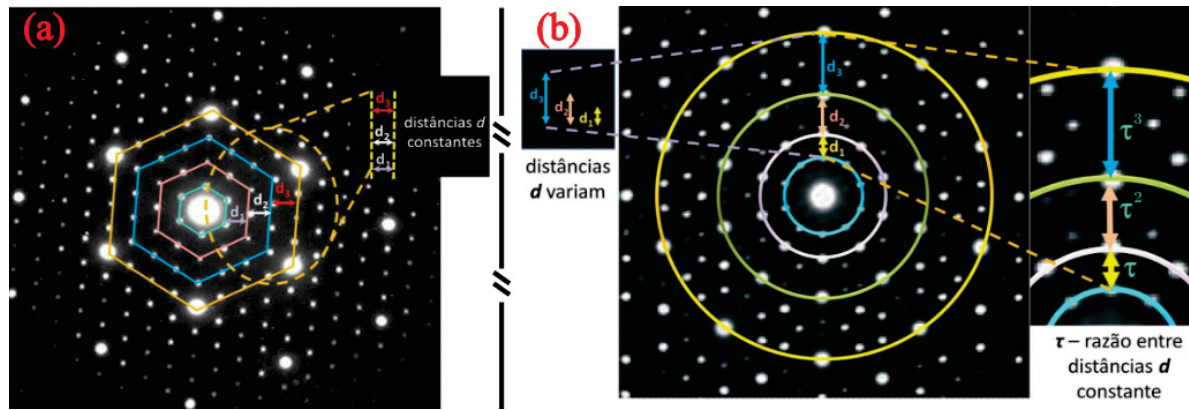


Figura 3: Representação do padrão de difração de um: (a) Cristal, no qual os pontos mantêm sempre a mesma distância d , ou seja, $d_1 = d_2 = d_3$; (b) Quasicristal, no qual os pontos não mantêm-se uma distância constante como no cristal, ou seja, $d_1 \neq d_2 \neq d_3$. A distância entre os pontos é uma série de *Fibonacci* e a razão entre essas $d_2/d_1 \cong d_3/d_2 \cong 1,6$, correspondem à razão áurea τ . Tirado de [9].

Em 2011, Dan Shechtman ganhou o Prêmio Nobel em Química devido aos seus trabalhos voltados aos quasicristais, sendo essa uma grande recompensa pela batalha contra a ciência estabelecida daquela época. Portanto, após a confirmação da existência dos quasicristais formados pela liga alumínio e manganês, permitiu-se novos estudos para diferentes ligas intermetálicas.

Os quasicristais formados por ligas intermetálicas, apesar de serem muito rígidos, podem sofrerem fraturas facilmente, assim como o vidro [8, 9], devido ao seu arranjo não periódico. Além disso, esses sólidos são maus condutores de calor, eletricidade, apresentam baixa energia superficial e, com isso, os tornam resistentes à corrosão e possuem baixo coeficiente de atrito [8]. Em resposta à sua baixa eficiência no transporte térmico, esses podem ser utilizados em materiais termoelétricos, convertendo calor em energia elétrica, sendo um substituto do Teflon, o qual também é conhecido como polímero politetrafluoretileno (PTFE). Este é um plástico de alto desempenho, podendo ser encontrado em painéis e até em aeronaves, uma vez que ele pode resistir à altas temperaturas (acima de 300 °C) e a ácidos corrosivos. [6–9].

1.2 INTERMETÁLICOS

Os compostos intermetálicos são materiais constituídos de dois ou mais elementos metálicos que formam ligas de fases metálicas, geralmente complexas, sendo que os átomos de uma fase ocupam lugares específicos na rede cristalina da outra fase [10, 11]. Como estes materiais são formados por ligações metálicas e covalentes, estes são considerados como resultados de ligação forte [10]. Muitos desses materiais apresentam estrutura cristalina e composição química semelhantes aos quasicristais.

Os intermetálicos semelhantes ao quasicristais são formados, geralmente, por células unitárias de baixa simetria, como monocínica e ortorrômbica, contendo um grande número de átomos. A principal diferença entre as fases desses materiais com os cristais é a sua simetria rotacional. Os quasicristais possuem simetria rotacional de ordem 5, 8, 10 e 12, além de conter estruturas ordenadas, porém não periódicas, sendo características proibidas para o sistema cristalino [4].

A. Calixto destaca em seu trabalho [10] alguns motivos que levam à pesquisa sobre os intermetálicos, entre eles: excelente resistência à corrosão e oxidação e baixo custo relativo na obtenção do material. Ressaltou-se também, que muitos desses materiais possuem fragilidades intrínsecas e baixa tenacidade (a capacidade de um material absorver energia e deformar permanentemente sem fraturar [3]) em respostas às altas temperaturas. Nesse sentido, os aluminetos (compostos intermetálicos à base de alumínio com metais de transição) de cobalto ricos em Al são interessantes para aplicações em altas temperaturas, pois possuem uma combinação de altos ponto de fusão, boa resistência à corrosão [11] e é um bom candidato para fins catalíticos, por exemplo a catálise heterogênea [12].

No sistema binário Al – Co, representado na Figura 4, a fase β – AlCo divide o diagrama de fases em duas partes ricas, sendo em Al ou em Co. De acordo com P. Priputen *et. al* [13], a parte rica em Co foi encontrada para consistir em apenas alguns campos, com base na solução sólida β – AlCo e α Co [13]. Em contrapartida, a parte rica em Al foi amplamente estudada, ocorrendo diversas discussões sobre a quantidade de números de fases presentes e quais suas estruturas [11, 13–17]. Na faixa de 18 – 30 %Co, pertencente à parte rica em Al, diferentes fases foram observadas, como: Al_9Co_2 ; Al_5Co_2 ; $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ possuindo uma família de fases diferentes em sua estequiometria (m – $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, O – $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, O' – $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, Y_1 – $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ e Y_2 – $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$) e Z – Al_3Co [11, 13].

O composto Al_9Co_2 possui uma estrutura monocínica, símbolo de Pearson $mP22$, grupo espacial $P2_1/c$ e com parâmetros de rede $a = 6,216 \text{ \AA}$, $b = 6,288 \text{ \AA}$, $c = 8,558 \text{ \AA}$ e $\beta = 94,772^\circ$ [13, 14].

O composto $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ apresenta uma família de fases diferentes: m – $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ de grupo espacial $C2/m$, estrutura cristalina monocínica e com parâmetro de rede $a = 15,173 \text{ \AA}$, $b = 8,109 \text{ \AA}$, $c = 12,349 \text{ \AA}$ e $\beta = 107,84^\circ$ [13]; O – $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ de grupo espacial $Pmn2_1$, estrutura cristalina ortorrômbica e com parâmetros de rede $a = 8,158 \text{ \AA}$, $b = 12,342 \text{ \AA}$,

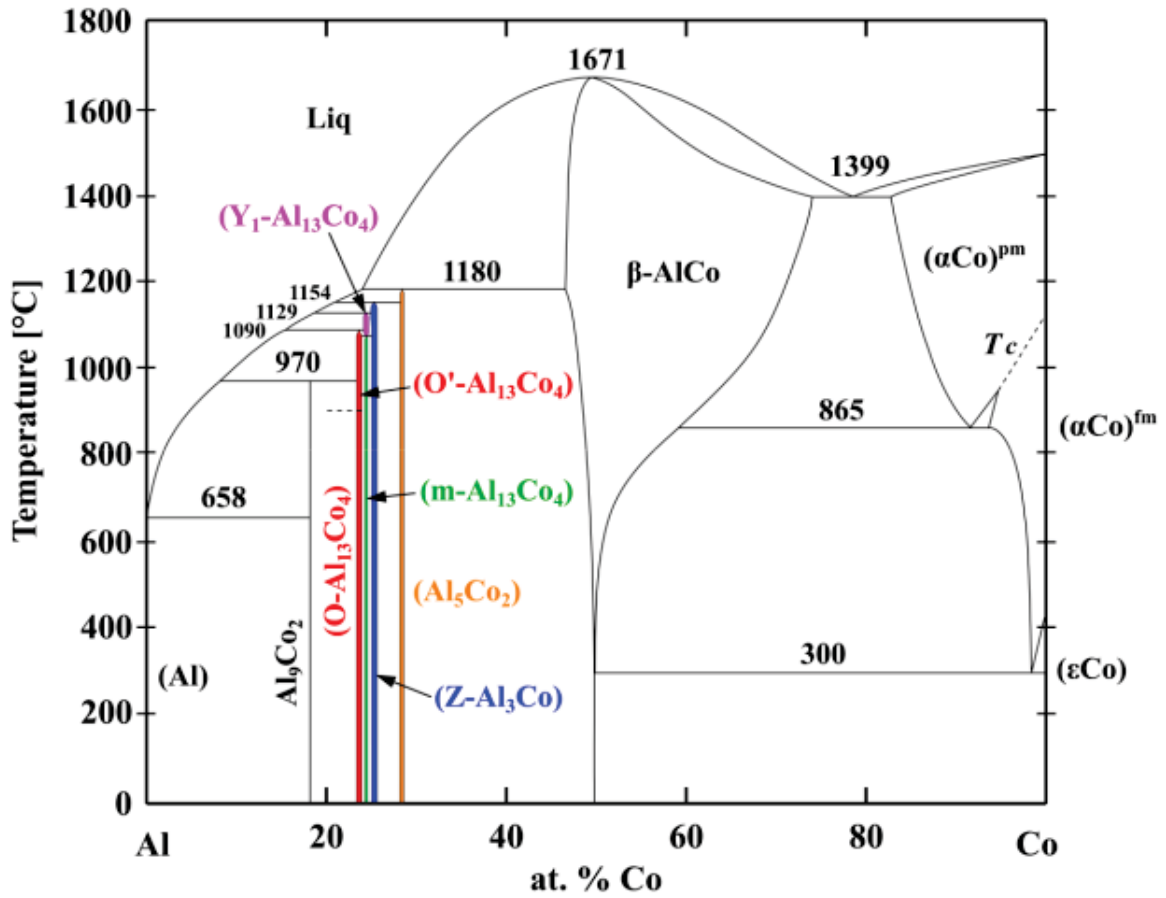


Figura 4: Diagrama de fase do sistema binário Al – Co. Retirado de [11].

$c = 14,452 \text{ \AA}$ [13, 17, 18]; $O' - Al_{13}Co_4$ de grupo espacial $Pnma$, estrutura cristalina ortorrômbica e com parâmetros de rede $a = 28,890(4) \text{ \AA}$, $b = 8,138(2) \text{ \AA}$ e $c = 12,346(1) \text{ \AA}$ [17]; $Y_1 - Al_{13}Co_4$ de grupo espacial $C2/m$, estrutura cristalina monoclinica e com parâmetros de rede $a = 17,060 \text{ \AA}$, $b = 4,106 \text{ \AA}$, $c = 7,505 \text{ \AA}$ e $\beta = 116,02^\circ$ [13]; $Y_2 - Al_{13}Co_4$ de grupo espacial $Immm$, estrutura cristalina ortorrômbica e com parâmetros de rede $a = 12,031 \text{ \AA}$, $b = 7,508 \text{ \AA}$ e $c = 15,350 \text{ \AA}$ [11, 13–17].

O composto $Z - Al_3Co$, de grupo espacial $P2/m$, tem estrutura cristalina monoclinica e com parâmetros de rede $a = 39,831 \text{ \AA}$, $b = 8,127 \text{ \AA}$, $c = 32,182 \text{ \AA}$ e $\beta = 108,03^\circ$ [11, 13].

Nesta dissertação, trabalhamos com o composto intermetálico Al_5Co_2 , o qual desempenha um papel importante no entendimento da estrutura eletrônica e das interações atômicas em Ligas Metálicas Complexas (CMAs – do inglês *Complex Metallic Alloys*) [19]. Este composto é um aproximado dos quasicristais, assim como os demais formados pela liga Al – Co ricos em Al, com a menor sequência de empilhamento periódico ao longo do eixo décuplo [19], tornando-se um bom candidato para fins catalíticos e geração de hidrogênio [11, 12].

1.3 O COMPOSTO Al_5Co_2

O composto Al_5Co_2 , pertence às fases intermetálicas mais antigas conhecidas, teve a sua primeira observação em 1908 por Gwyer [19, 20]. Aproximadamente 30 anos depois, Bradley e Cheng [21] investigaram a estrutura do composto por meio de fotografias de Debye-Scherrer de raios X (uso de radiação $\text{FeK}\alpha$). Neste estudo, a fase Al_5Co_2 foi notada na faixa composicional de $\text{Al}_{0,711-0.720} \text{Co}_{0.289-0.280}$, formando-se por reação peritética (reação invariante que envolve três fases em equilíbrio, sendo que ao aquecer uma fase sólida, a mesma transforma-se em fase líquida e outra fase sólida [3]) de AlCo e derretendo a 1455 K (1181 °C) [19, 20]. Esta investigação produziu um novo tipo de estrutura para Al_5Co_2 , símbolo de Pearson $hP28$, grupo espacial $P6_3/mmc$, $a = b = 7,671(5) \text{ \AA}$, $c = 7,608(5) \text{ \AA}$, $c/a = 0,9918$ [19, 20].

Houve várias tentativas para refinar a estrutura cristalina do Al_5Co_2 , sendo que uma delas partiu das intensidades de difração (usado radiação $\text{FeK}\alpha$) de uma estrutura de cristal único, obtida por Weissenberg, apresentada no trabalho de Newkirk *et al.* [22] em 1961, onde obtiveram uma estrutura hexagonal de grupo espacial $P6_3/mmc$ com os parâmetros de rede $a = 7.6560 \text{ \AA}$ e $c = 7.5932 \text{ \AA}$ [22]. Em 1996, Burkhardt *et al.* [15] partindo de dados de difratômetro de pó (uso de radiação $\text{CoK}\alpha_1$), obtiveram a mesma, estrutura e grupo espacial encontrada por Newkirk *et al.* [22], porém, com parâmetros de rede diferentes, sendo $a = 7.6717(4) \text{ \AA}$ e $c = 7.6052(5) \text{ \AA}$ [15]. Já em 1999, K. Yamamoto *et al.* [23], partindo de dados de difratômetro de cristal único, utilizaram os parâmetros de uma estrutura hexagonal $a = 7,664(2) \text{ \AA}$ e $c = 7,605(1) \text{ \AA}$, possibilitando o refinamento da estrutura cristalina e a reconstrução da densidade eletrônica, onde as ligações entre Al e Co do Al_5Co_2 são covalentes e localizadas com caráter fortemente iônico [23]. Embora os parâmetros de rede apresentados nos trabalhos acima diferem significativamente, as coordenadas atômicas obtidas para os átomos de cobalto são próximas e apenas as coordenadas de alumínio se desviam mais fortemente [19]. As informações acima possuem achados que estão de acordo com uma faixa de homogeneidade para a fase Al_5Co_2 .

O Al_5Co_2 é um aproximado dos quasicristais, cada célula unitária deste composto possui 28 átomos, sendo relativamente pequena em comparação com aquela dos cristais de $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$ (TM = Metal de Transição = Co ou Fe) com 102 átomos por célula unitária [11, 12]. A sua estrutura atômica se assemelha à das fases decagonais, simetria de rotação de ordem 10, com configurações atômicas pentagonais locais, pertencente ao grupo espacial $P6_3/mmc$ com parâmetros de rede $a = b = 7,6717 \text{ \AA}$, $c = 7,6052 \text{ \AA}$ e sistema cristalino hexagonal, como ilustrado na Figura 5 [12, 24].

O composto Al_5Co_2 consiste de um empilhamento periódico de camadas atômicas alternadas, sendo enrugadas (P), possuindo 7 átomos de Al por camada entre os átomos de Al_1 e Al_3 , e planas (F), possuindo 3 átomos de Al e 4 de Co, entre Co_1 , Co_2 e Al_2 . Empilhadas em um arranjo P1F2P2F1 de modo que P1 e P2, ou F1 e F2, estão relacionados

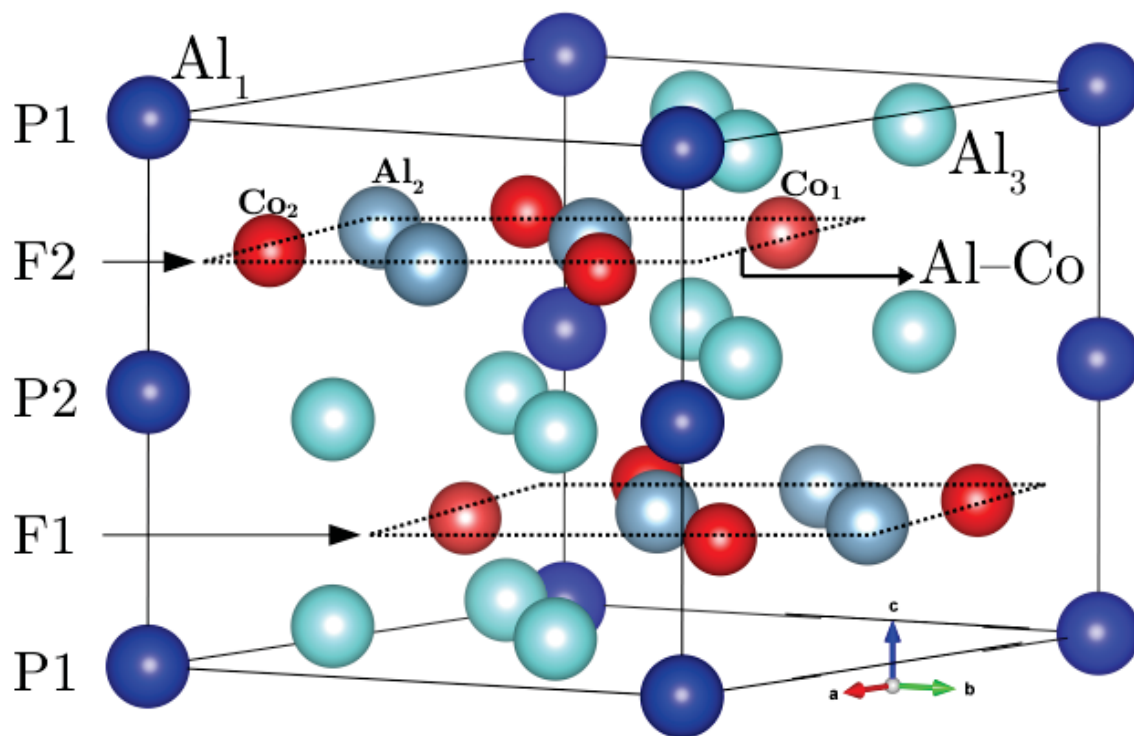


Figura 5: Estrutura cristalina hexagonal do composto Al_5Co_2 com átomos azuis correspondentes ao Al e os vermelhos ao Co. a) Os diferentes tons do azul, correspondem aos ordenamentos distintos do Al por camada. Denominamos Al-Co, a camada que contém os átomos Al₂, Co₁ e Co₂; Indicamos as camadas enrugadas (P) entre os átomos de Al₁ e Al₃ e planas (F) entre Co₁, Co₂ e Al₂. Adaptado de [12].

por uma rotação de 180° [12].

Os catalisadores heterogêneos compostos de nanopartículas, possuem conjuntos atômicos pequenos, estáveis e bem separados contendo elementos de metal de transição ativos. No entanto, a estabilidade desses conjuntos atômicos está fortemente ligada à subestrutura do *cluster* e à rede de ligações químicas 3D [12, 25]. Avanços recentes na catálise heterogênea identificaram os aluminetos de metais de transição como candidatos promissores para o desenvolvimento de materiais catalíticos baratos com desempenho melhorado [25].

Portanto, concentramos no composto intermetálico Al_5Co_2 , um bom candidato para fins catalíticos [12, 25], o qual contém uma célula unitária ideal para compreender a estrutura de superfície bidimensional, se comparada por exemplo ao $\text{Al}_{13}\text{TM}_4$, onde há maior dificuldade. Buscou-se nessa dissertação o estudo do Al_5Co_2 (001) por meio das técnicas de XPS para análise da composição química, com o objetivo de verificar a obtenção de uma superfície limpa e XPD e LEED para determinação estrutural com o auxílio da simulação *Multiple Scattering Calculation Diffraction* (MSCD). Logo esse é o primeiro estudo de superfície do aproximado de quasicristal Al_5Co_2 via técnica XPD.

2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE

O estudo de superfícies baseia-se em resoluções atômicas com foco somente nas primeiras camadas do material, já que buscamos a caracterização superficial e não volumétrica. As técnicas utilizam elétrons de baixa energia cinética, $E_K < 1000 \text{ eV}$, devido à pequena distância que os elétrons percorrem em um sólido antes de sofrerem uma colisão inelástica nesta faixa de energia, a qual está relacionada com o livre caminho médio inelástico (λ), possuindo um comportamento universal, como representado na Figura 6 [26].

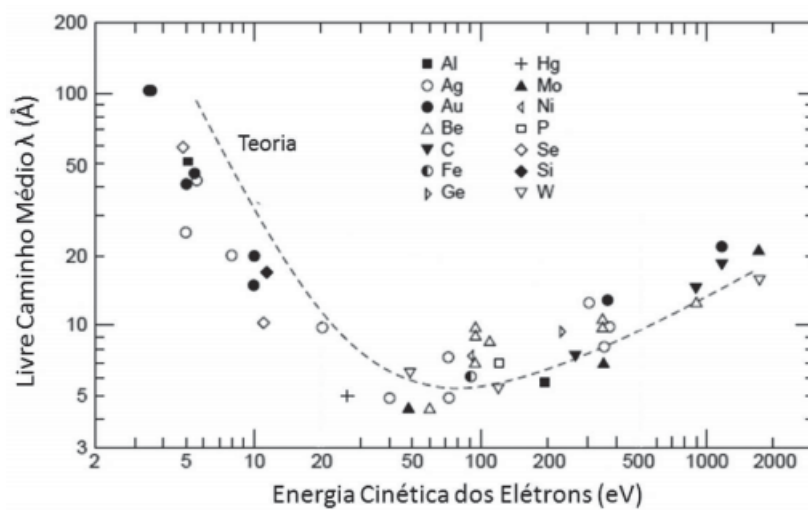


Figura 6: Representação do livre caminho médio inelástico de um elétron no sólido (λ) em função da sua energia cinética. Tirado de [26].

A Figura 6 representa o livre caminho médio inelástico dos elétrons no sólido em função da sua energia cinética. Essa curva é chamada de curva universal e descreve o comportamento para a grande maioria dos sólidos. É notável que para valores maiores que 100 eV , λ aumenta constantemente em função da energia cinética dos elétrons. Enquanto, que para energias acima de 150 eV , λ é dado por aproximadamente $0,522(E_K)^{1/2}$, o que é, para muitos casos, uma aproximação suficiente [27].

Elétrons com energia cinética entre 40 a 1000 eV percorrem dentro do sólido distâncias aproximadas entre 5 e 20 Å , obtendo informações de uma região de apenas algumas monocamadas e, assim, possibilitando o estudo da superfície sem a influência do volume [26, 28].

Dentre as diversas técnicas próprias ao estudo de superfícies, foram utilizadas nesse trabalho as técnicas de XPS para análise da composição química, com o objetivo de verificar a obtenção de uma superfície limpa, para a determinação estrutural do material utilizou-se XPD e LEED. Os raios X nessas técnicas foram gerados por meio de fontes convencionais (por exemplo alumínio ou magnésio) não polarizada, e da radiação síncrotron (qual abrange a faixa do infravermelho até os raios X) polarizada.

2.1 BREVE INTRODUÇÃO AO ESTUDO DOS RAIOS X

Os raios X foram descobertos pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, no dia 8 de novembro de 1895 e em 1901 ele ganhou o Prêmio Nobel de Física pela descoberta. Os raios X são radiações eletromagnéticas que correspondem a uma faixa do espectro eletromagnético que vai de 0,01 a 10 nm. Os raios X podem ser gerados, por vários processos e sendo um deles por um feixe de elétrons acelerados por uma diferença de potencial da ordem de quilo volts (kV), incidindo sobre um alvo metálico (ânodo). Nesse processo, ao atingirem o alvo, os elétrons excitam os elétrons do ânodo, os quais recebem energia suficiente para serem emitidos do material deixando vacâncias, conhecido como "buracos", e os elétrons de camadas mais externa tende a completar os "buracos" e por consequência ocorre a emissão de raios X [29].

Em 1914, Max von Laue ganhou o Prêmio Nobel em Física por montar um experimento no qual um feixe de raios X incidia em um cristal e por trás deste havia uma chapa fotográfica, como é ilustrado na Figura 7 [30]:

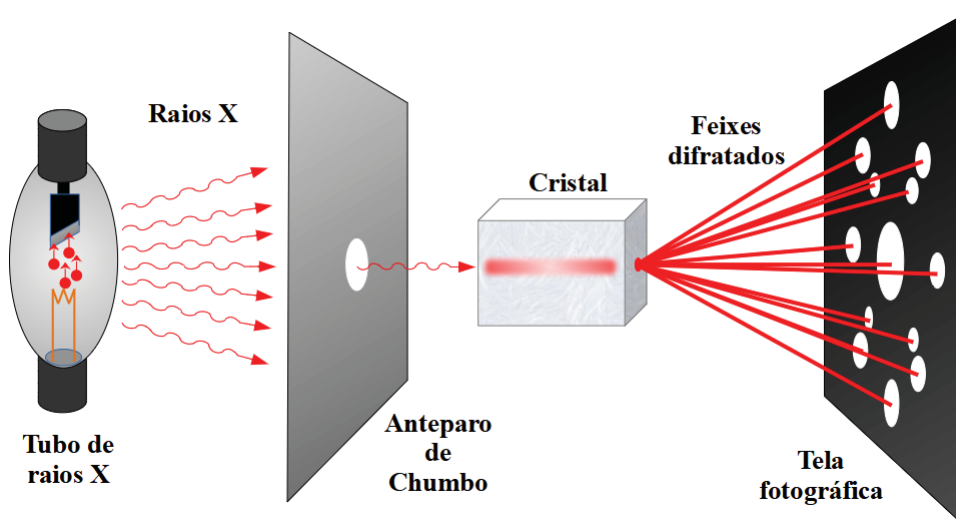


Figura 7: Diagrama esquemático do experimento de Transmissão Laue. O cristal se comporta como uma rede de difração tridimensional, difratando os raios X e produzindo uma série de pontos, denominada figura de Laue, em um filme fotográfico sensível a raios X. Fonte própria SENNA, L. Jr.

Ao verificar a chapa fotográfica, Laue observou que se formava um padrão de difração quando raios X atravessavam o cristal, que era característico da estrutura do cristal. A difração de raios X faz com que as ondas se encontrem em alguns pontos, interagindo entre si e gerando interferências construtivas e destrutivas. A técnica de difratometria de raios X (*X-ray Diffraction* – XRD) é uma das metodologias de identificação e caracterização estrutural de compostos cristalinos mais utilizadas. Esta permite a identificação das estruturas atômicas que compõem tais materiais cristalinos e desvenda informações inerentes aos parâmetros estruturais do material.

O estudo de um plano específico da superfície de um cristal é determinado pelo método de retrorreflexão de Laue, consistindo em analisar um grupo de pontos de difração produzidos no filme, relacionada com a orientação do cristal. A vantagem deste método é que não há necessidade de uma preparação especial da amostra ou uma restrição de espessura. Enquanto, o método de transmissão necessita de amostras finas com pequena absorção [31, 32].

Uma vez que a orientação da amostra deve ser determinada a partir da localização das manchas de Laue no filme, é necessário orientá-la em relação ao filme de alguma maneira conhecida. Pois, em caso de cristais de formato irregular, por exemplo um octaedro, a dificuldade de fixar a orientação em relação à do filme aumenta.

A determinação da orientação do cristal pode ser realizada ao considerar a normal para os planos que causam cada ponto no filme fotográfico, pois a normal do plano sempre divide o ângulo entre os feixes incidentes e difratados. As direções dos planos normais podem ser plotados em uma projeção estereográfica. Assim, determinando os ângulos entre eles medidos e os planos identificados por comparação com uma lista de ângulos interplanares conhecidos para o cristal em estudo [32].

No método de retrorreflexão de Laue, os planos de uma zona são como vigas que desenham uma superfície cônica, na qual o eixo é da zona e é inclinado em relação ao feixe transmitido formando um ângulo de semi-vértice (ϕ). Se ϕ não exceder 45° , o cone não cruzará um filme colocado na região de reflexão posterior; se o ϕ estiver entre 45° e 90° , o cone cruzará o filme em uma hipérbole; e, se ϕ for igual a 90° , o intersecção é uma linha reta que passa pelo feixe incidente. Se ϕ exceder 90° , o cone muda para uma posição abaixo do feixe transmitido e cruza a metade inferior do filme, como pode ser visto na Fig.8 de cabeça para baixo [31, 32].

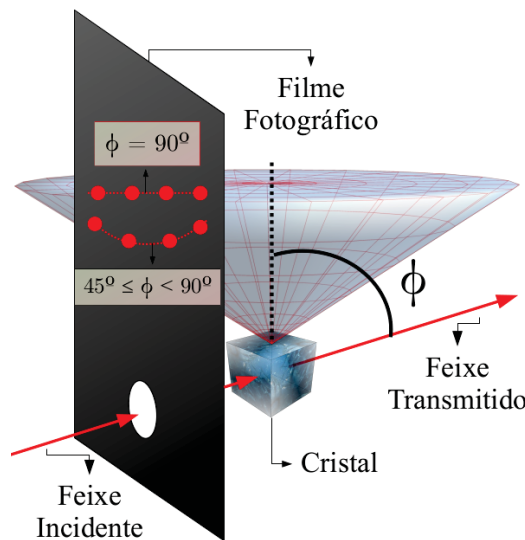


Figura 8: Diagrama esquemático do experimento de Retrorreflexão Laue. Onde o filme fotográfico fica entre a fonte de raios X e o cristal. Os feixes que são difratados na direção inversa são registrados. Fonte própria SENNA, L. Jr.

2.1.1 Raios X Gerados por Fontes Convencionais

Para a geração dos raios X uma diferença de potencial é aplicada entre o cátodo e o ânodo, de forma a acelerar elétrons na direção de uma placa de Cobre (Cu), Alumínio (Al), Magnésio (Mg), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Molibdênio (Mo) ou de outros “alvos”. A interação entre o feixe de elétrons e o alvo, resulta em dois processos de liberação de raios X, o característico (transição eletrônica), conhecido pelo seu espectro discreto, e por *bremssstrahlung* (freamento do elétron), conhecida pelo seu espectro contínuo, representados nas figuras 9 e 10, respectivamente.

O processo de geração de raios X característico (representado na Figura 9) produz um espectro, como o seu próprio nome já diz, característico. Este ocorre devido ao elétron incidente que possui uma energia maior do que a de ligação do elétron do material, pertencente a camada K, colidir e “expulsar” o elétron do átomo do material, deixando assim o átomo ionizado por alguns instantes. Elétrons de diferentes níveis do átomo podem, dependendo da probabilidade de transição, ocupar esta vaga eletrônica na camada K. Quando isso ocorre, um fóton é emitido devido à diferença entre os níveis de energia. Este fóton é nomeado de acordo com os níveis em que ocorre a transição, por exemplo K_α e K_β [33, 34] como representado na Figura 9.

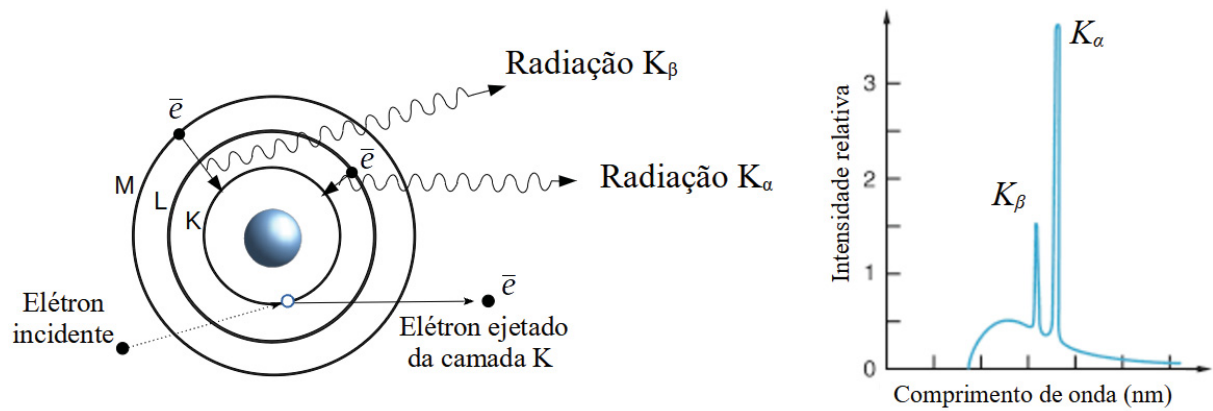


Figura 9: Representação da geração de raios X característicos: contendo as radiações K_β caracteriza a transição do elétron do material “alvo” da camada M para K e K_α equivale a transição do elétron da camada L para K e, por fim, o espectro de emissão discreto/característico de um anodo de molibdênio. Adaptado de [34].

O processo de geração de raios X por *bremssstrahlung* (do alemão, freagem), representado na Figura 10 produz um espectro contínuo devido a desaceleração dos elétrons incidentes quando estes passam próximas aos núcleos dos átomos do alvo carregados positivamente. Essas freagens provocam perdas de energias por meio da emissão de uma radiação eletromagnética (raios X) de diferentes comprimentos de onda [33, 34].

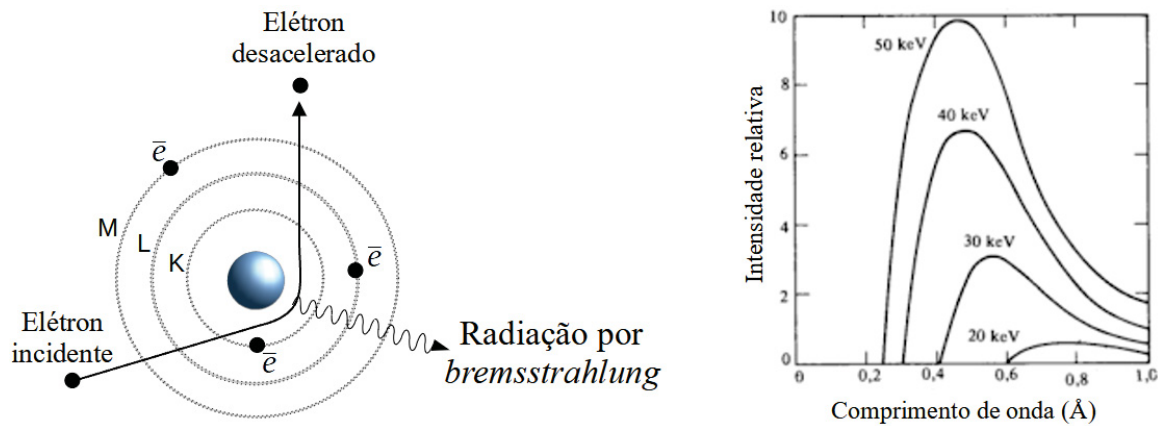


Figura 10: Representação da geração de raios X por *bremsstrahlung*: contendo o espectro de emissão da radiação contínua correspondente ao anodo de molibdênio. Adaptado de [34].

2.1.2 Radiação Síncrotron

A radiação síncrotron é gerada por elétrons acelerados até uma velocidade muito próxima à da luz, sendo comprimidos em um feixe de espessura fina (próximo à um fio de cabelo) onde percorrem, por exemplo, um polígono de 518,4 metros de circunferência [35] (descrição relacionada ao LNLS, localizado na cidade de Campinas em São Paulo), chamado de anel de armazenamento de elétrons [36]. Esse feixe fica circulando em órbitas estáveis, por meio de eletroímãs, por várias horas em um ambiente UHV [35]. Quando os elétrons são desviados em resposta aos campos magnéticos que foram orientados em uma certa direção, o feixe sofre uma aceleração centrípeta e, por consequência, este emite uma radiação eletromagnética (como ilustrado na Figura 11) chamada de luz síncrotron.

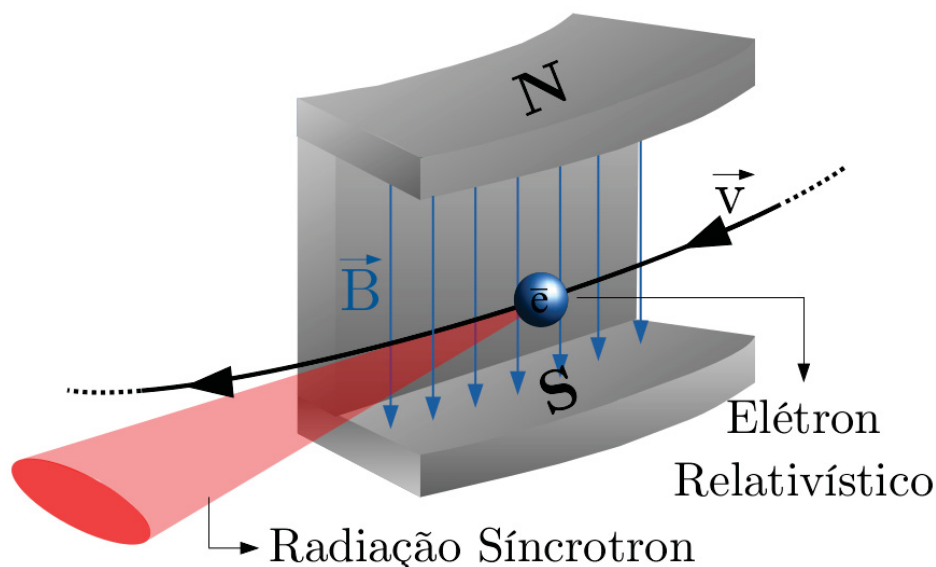


Figura 11: Ilustração do momento da emissão da radiação síncrotron. Fonte própria SENNA, L. Jr.

Logo após a emissão, essa radiação incide em filtros que selecionam o tipo de radiação do espectro eletromagnético de interesse, sendo contínuo do infravermelho até a faixa dos raios X [36], ou seja, tornando possível a escolha de acordo com cada tipo de análise. Essa radiação é emitida em pulsos curtos que podem ser usados para estudar a resposta dinâmica de um sistema, tornando-se útil nas informações de propriedades eletrônicas, magnéticas, além das possíveis aplicações em materiais orgânicos e inorgânicos podendo revelar características de sua estrutura molecular e atômica [35, 36].

As experiências com os luz síncrotron foram realizadas no LNLS, Campinas, Brasil. Como fonte de radiação monocromática utilizou-se a linha de luz PGM. A Figura 12 ilustra o esquema experimental, o qual opera na faixa de energia de raios X moles (100 a 1500 eV) e possui uma resolução ($E/\Delta E$) da ordem de 1000 a 25000.

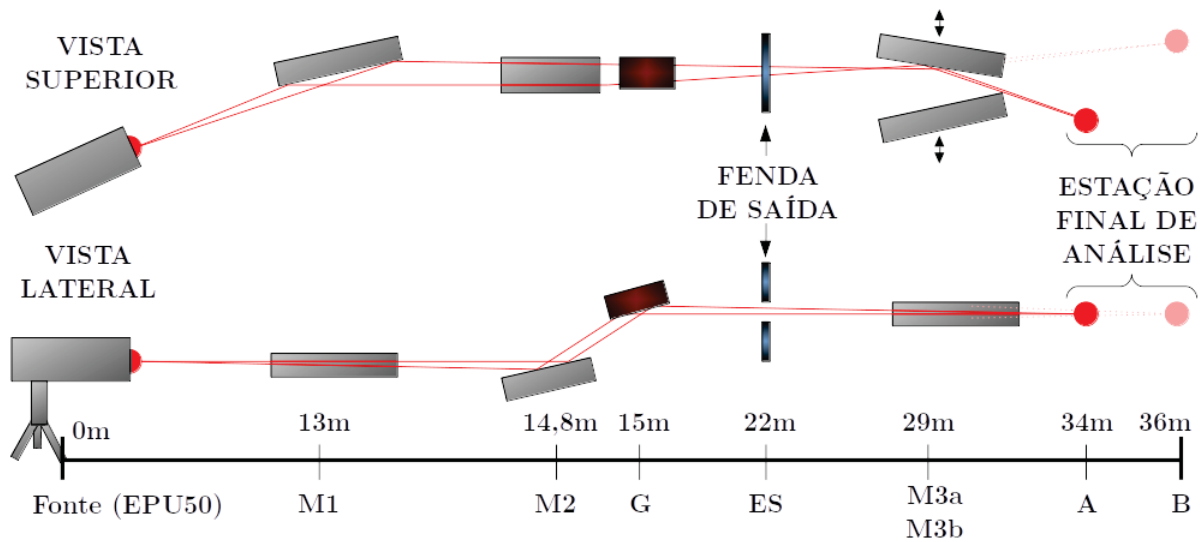


Figura 12: Representação esquemática dos elementos ópticos da linha de luz do PGM. Adaptado de [35].

A Figura 12 ilustra os componentes ópticos da linha de luz PGM. A luz síncrotron da linha passa por um ondulador de polarização elíptica com um período de 50 mm (EPU50), a qual permite que a polarização linear do fóton seja alternada entre horizontal, vertical e, também circular.

O feixe de radiação síncrotron incide no espelho toroidal (M1), o qual é revestido de ouro (Au) e refrigerado devido ao excesso de radiação incidente. Em seguida, é direcionado para um monocromador de grade plana padrão (PGM) equipado com uma grade de difração de espaçamento variável de 1500 l/mm (VLS). A energia é selecionada por meio de uma fenda de saída e refocalizada sobre a amostra por dois espelhos toroidais (M3a e M3b) em que estes podem alterar as distâncias de análise entre 34 a 36 metros, representados por A e B, respectivamente, na Figura 12 [35].

2.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS

2.2.1 Introdução

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) baseia-se na análise de elétrons emitidos de um determinado nível eletrônico em resposta à excitação dos átomos causada pela incidência de raios X sobre a amostra. Este processo é denominado como efeito fotoelétrico, descoberto por F. Hertz em 1887, esclarecido por Albert Einstein em 1905 e o qual foi agraciado com a medalha do Prêmio Nobel de Física em 1921 pelos seus trabalhos [37, 38].

Em 1954, Kai Siegbahn em *Uppsala*/Suécia registrou o primeiro espectro XPS para o cristal cloreto de sódio e demonstrou que o experimento era sensível a deslocamentos químicos. Em resultado aos trabalhos de XPS, K. Siegbahn foi contemplado com o Prêmio Nobel de Física em 1981 [37, 38].

2.2.2 Fenômenos Envolvidos no XPS

Nessa técnica, um feixe de raios X (fótons com energia $h\nu$) incide sobre uma amostra e induz a emissão de elétrons desta, denominados de fotoelétrons, os quais são coletados e analisados [37]. A Figura 13 representa o processo de fotoemissão.

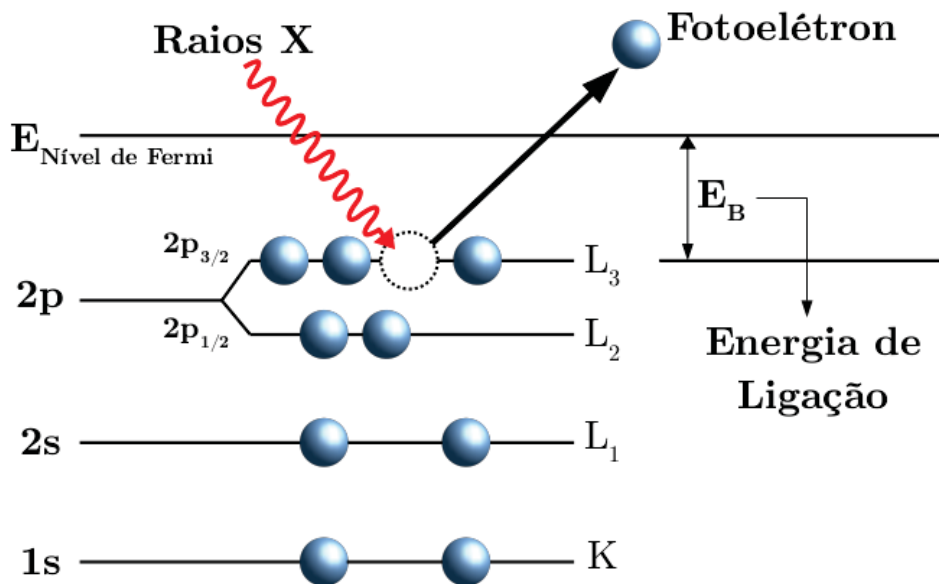


Figura 13: Representação do processo de emissão do elétron devido à incidência de um fóton (raios X) sobre o material, denominado efeito fotoelétrico. Fonte própria SENNA, L. Jr.

A energia transportada pelo fóton de raios X ($h\nu$) é absorvida pelo átomo da amostra, induzindo a emissão de fotoelétrons, ou seja, elétrons emitidos da material [37]. Nesse caso, a energia com que esses fotoelétrons são ejetados é representada pela seguinte equação:

$$E_K^V(nlj) = h\nu - E_B^V(nlj) - \phi_A, \quad (1)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton de raios X, E_B^V é a energia de ligação do elétron em relação ao vácuo, correspondente a energia necessária para arrancar um elétron de certo nível com número quântico principal n , momento angular orbital l , momento angular total j , ϕ_A é a função trabalho da amostra, a qual está relacionada com a energia necessária para o elétron escapar da superfície e E_K^V corresponde à energia cinética dos fotoelétrons que são detectados em relação ao nível de vácuo [26, 38, 39]. A Figura 14 demonstra em detalhes a Eq.(1).

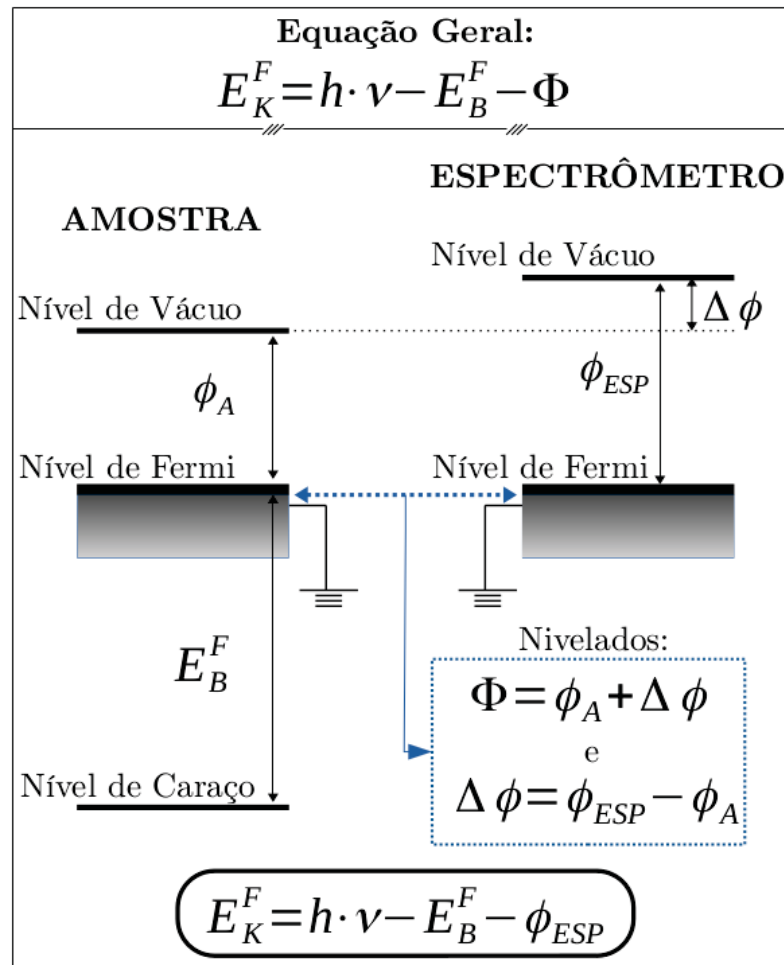


Figura 14: Demonstração da análise de nivelamento entre a amostra e o espectrômetro com relação ao nível de Fermi. Onde Φ é a função trabalho total. Fonte própria SENNA, L. Jr.

A energia de ligação referente a cada nível eletrônico e para todos os elementos são únicas e conhecidas [26]. Portanto, conhecida a energia do feixe incidente podemos medir a E_K do fotoelétron, obtendo-se o espectro característico que nos fornecerá todas as informações para a determinação dos elementos contidos na superfície do material e em quais estados químicos esses se encontram [26].

Então, é necessário a determinação precisa de E_K dos fotoelétrons e a utilização de um referencial energético adequado para a determinação da mesma. Devido à impossibilidade experimental de se medir diretamente a energia cinética dos fotoelétrons em relação ao nível de vácuo, normalmente mede-se a energia cinética em relação ao nível de Fermi (NF). Portanto, ao trabalhar com amostras condutoras, o espectrômetro e a amostra são usualmente aterrados [40]. Em consequência, teremos ambos nivelados ao mesmo valor energético correspondente ao nível de Fermi, o qual é localizado entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC).

Por meio da Figura 14, notamos que a função trabalho será apenas com relação ao espectrômetro, logo a Eq.(1) torna-se:

$$E_K^F(nlj) = h\nu - E_B^F(nlj) - \phi_{ESP} , \quad (2)$$

onde ϕ_{ESP} é a função trabalho do espectrômetro e F indica que o valor é em relação ao nível de Fermi [37–40]. Ao trabalhar com a amostra não condutora, essa não será suficiente para a compensação da carga positiva criada durante o processo de fotoemissão, tornando-se necessário a neutralização dessa carga e consequentemente a Eq.(2) deve ser modificada [40].

Os picos de XPS são característicos de cada material, isso devido ao banco de dados já determinado, o qual permite identificar o elemento do material em estudo e obter informações da estrutura eletrônica dos átomos [41]. Por meio de uma análise detalhada das intensidades dos picos, a concentração relativa de cada elemento presente na superfície pode ser determinada [26]. A Figura 15 representa um espectro de XPS da prata.

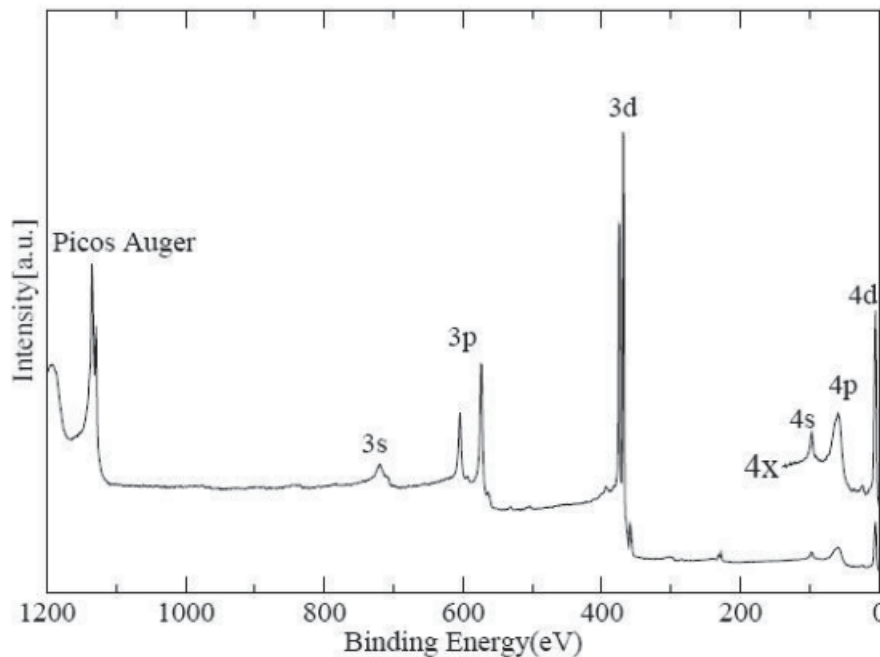


Figura 15: Espectro de XPS para um cristal de prata. Tirado de [41].

O espectro da Figura 15 apresenta também picos de emissão Auger, esses são formados devido a coleta simultânea de elétrons de Auger.

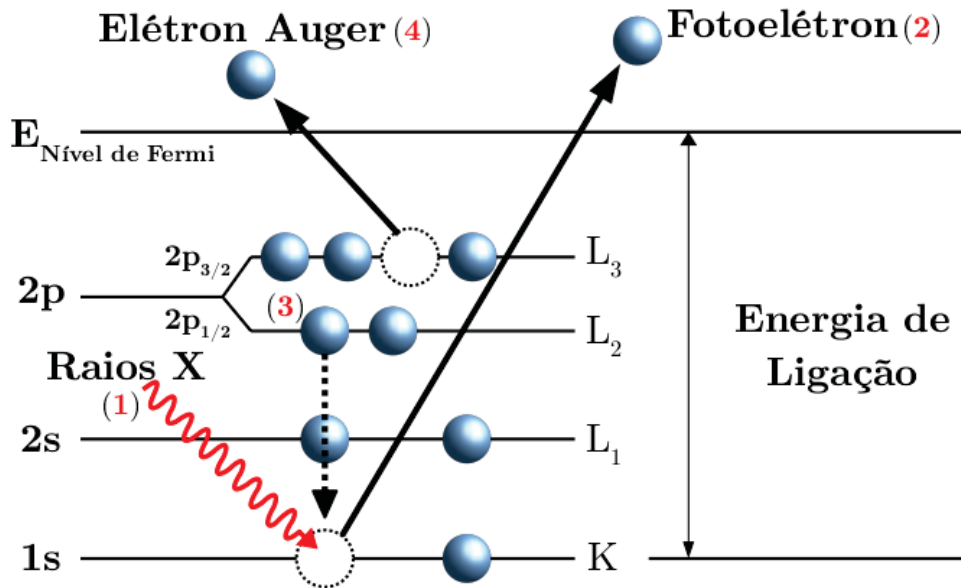


Figura 16: Ilustração do processo de emissão de elétrons de um átomo. Seguindo de acordo com a numeração: (1) A incidência do fóton excitando um elétron 1s (nível do caroço); (2) A emissão do fotoelétron devido à energia transmitida pelo fóton; (3) O elétron de uma camada mais externa preenche a vacância formada pela emissão do fotoelétron; (4) Devido ao excesso de energia, após o preenchimento da vacância, outro elétron do material é emitido. Este é denominado elétron Auger da transição KL_2L_3 . Fonte própria SENNA, L. Jr.

Quando o elétron, pertencente ao no nível de maior energia de ligação (caroço), é emitido, este deixa uma vacância no átomo do material (denominada como buraco). Logo, o elétron que está no estado de menor energia tende a preencher este buraco e, assim, a diferença de energia entre os dois níveis possibilita a ionização do átomo. Por consequência, o elétron, de um nível mais externo, ganha energia suficiente para ser emitido para fora do átomo, sendo este chamado de elétron Auger. Esse processo está ilustrado na Figura 16 [26, 41].

Os picos dos fotoelétrons são rotulados segundo os números quânticos do nível do qual o elétron origina-se [39] (a Figura 17 ilustra um exemplo de rotulação).

Um elétron com números quânticos do momento angular l (s , p , d , f etc) e do momento angular de spin s , possui o número quântico do momento angular orbital total $j = l + s$, onde para cada nível com $j \geq 1$ tem dois subníveis, sendo $s = \frac{1}{2}$ e $s = -\frac{1}{2}$ (correspondentes ao *spin up* e *spin down*), ou seja, para cada pico p , d ou f , temos dois picos observáveis conhecidos como dubletos. A distância entre os dois picos é conhecida como interação spin-órbita [39]. Já a intensidade relativa dos picos pode ser determinada utilizando $2j + 1$ [37] e, assim, obtemos a razão de área específica com base na degenerescência de cada estado de *spin*.

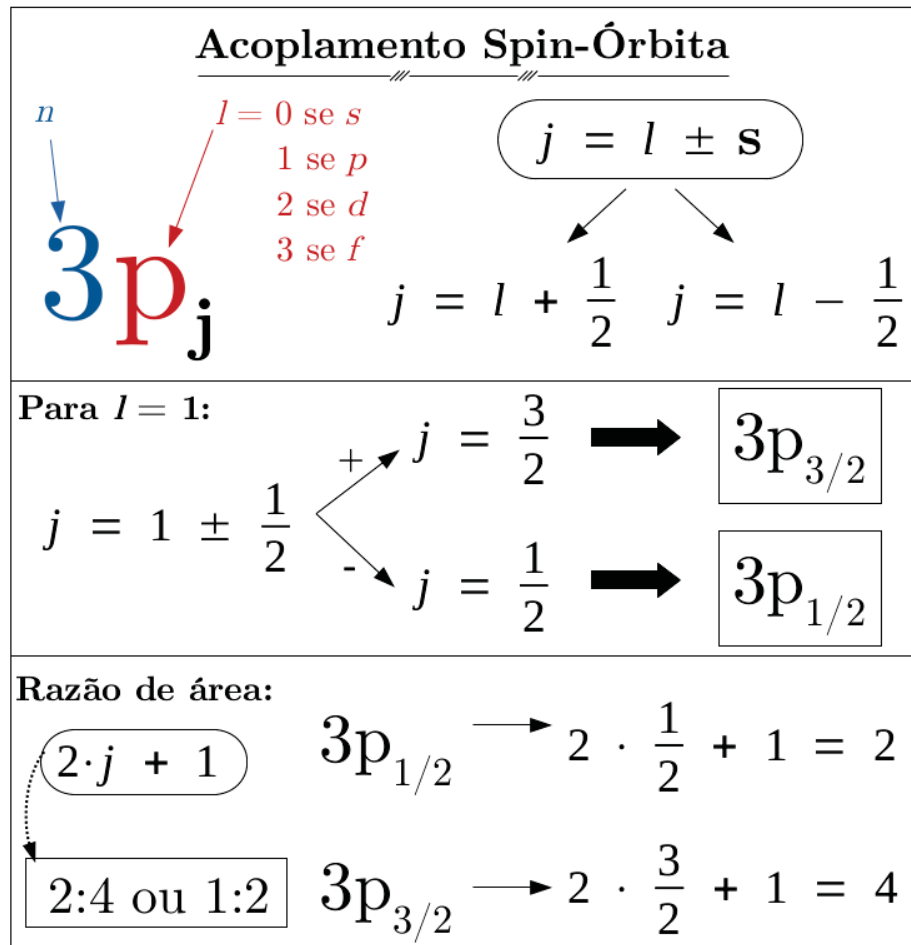


Figura 17: Exemplo de rotulação dos picos de análise XPS. Demonstrando os dubletos da prata e a razão de área entre os picos de $3p$. Fonte própria SENNA, L. Jr.

A Figura 17 ilustra a rotulação de um dos picos da Figura 15, neste caso o pico $3p$. Portanto, temos que o número quântico principal é $n = 3$, o número quântico do momento angular orbital é $l = 1$, o momento angular de spin é $s = \pm \frac{1}{2}$ e o momento angular orbital total pode ser $j = 1 - \frac{1}{2} = 1/2$ e $j = 1 + \frac{1}{2} = 3/2$ correspondentes aos picos $3p_{1/2}$ e $3p_{3/2}$, respectivamente. As intensidades dos picos de um dado dubleto mantêm teoricamente uma relação entre si: no pico de $\frac{1}{2}$ temos $2 \cdot j + 1 \rightarrow 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$ e de $\frac{3}{2}$ temos $2 \cdot j + 1 \rightarrow 2 \cdot \frac{3}{2} + 1 = 4$. Logo, entre os picos do dubleto $3p$ da prata é $2 : 4$ e a razão é $\frac{1}{2}$ (correspondendo a 2 elétrons no nível $3p_{1/2}$ e 4 elétrons no nível $3p_{3/2}$).

2.2.3 Descrição Experimental

Nos aparatos para análise de XPS, uma das exigências básicas é de trabalhar-se em regime de UHV. Geralmente, utiliza-se fontes de raios X convencionais, como o alumínio (radiação K_α com energia de 1486,6 eV) ou magnésio (radiação K_α com energia de 1253,6 eV) [26, 37, 38]. Para a possibilidade de variação da energia de excitação, é comum utilizar ambas as fontes. A geração dos raios X foi discutida anteriormente.

Com o uso de fontes de raios X convencionais, como exemplo: cobre ou molibdênio, estamos na maioria das vezes suscetíveis a uma única energia cinética do fotoelétron. No entanto, com o uso de radiação síncrotron temos a possibilidade de variar a energia do fóton excitador, o qual torna possível a escolha da energia cinética do fotoelétron e, consequentemente o livre caminho médio do elétron dentro do sólido [42] (Figura 6 ilustra a curva universal). Assim, podemos obter informações de acordo com o interesse em determinado número de camadas atômicas.

Os raios X são direcionados para um pequeno ponto na superfície da amostra. Após esta interação, fotoelétrons são emitidos e detectados pelo analisador em termos de energia cinética, conhecido como analisador hemisférico CHA (*Concentric Hemispherical Analyser*) e, após a coleta dos sinais, esses são convertidos em formas gráficas e produzidas no computador.

O regime de UHV é obtido por meio de um sistema de bombeamento, o qual inclui bombas mecânicas, turbo moleculares, iônica e de sublimação de Ti (Titânio). Esse sistema é composto por duas câmaras isoladas por uma válvula [38, 42] (todo a experimentação está esquematizada na Figura 18):

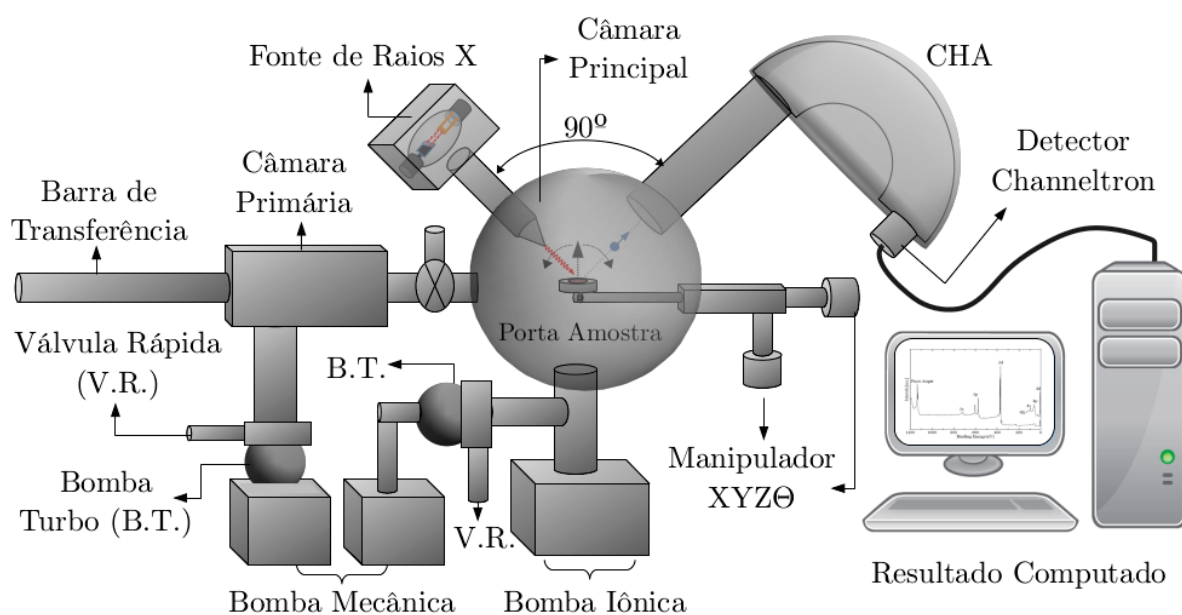


Figura 18: Representação esquemática do aparato para análise de XPS. Fonte própria SENNA, L. Jr.

A primeira, câmara primária, é dedicada à transferência de amostras da atmosfera para a segunda câmara, denominada câmara principal, sem quebrar o vácuo desta [38]. Essa contém, na parte inferior, um sistema de bombeamento composto por duas bombas turbo moleculares e com um bombeamento primário por bombas mecânicas. Esse sistema possibilita chegar a pressões da ordem de 10^{-8} Torr [38, 42, 43].

A câmara principal é bombeada isoladamente, por meio de uma bomba iônica (*Pekin-Elmer* de 270 l/s que propicia uma pressão no sistema de cerca de 5.0×10^{-10} Torr [38]).

Essa câmara é dedicada para análise das amostras, estando equipada com um tubo de raios X; um manipulador $XYZ\Theta$, contendo um porta amostra, que permite um ajuste nas três direções, além da possibilidade de girar em torno de um eixo perpendicular ao plano formado entre o analisador de energia e a fonte de raios X (representado na Figura 18) e um analisador hemisférico concêntrico CHA equipado com um detector de elétrons do tipo *channeltron* (o qual consiste de um tubo capilar, geralmente de vidro onde cria-se sobre sua superfície interna uma camada altamente resistiva e boa emissora de elétrons secundários [39]), onde o CHA faz um ângulo de 90° em relação ao eixo da fonte de raios X [42]. Ainda no porta amostra, pode conter um sistema de aquecimento, realizado por “*electron-beam*” [38], com o propósito de obter uma superfície limpa na amostra. O uso do bombardeamento de íons de gases inertes, como por exemplo o Argônio (Ar^+), sobre a superfície da amostra sempre é utilizado [39].

O experimento utiliza o modo de aquisição CAE (*Constant Analyser Energy*) para garantir que a energia cinética final dos elétrons, que chegam à fenda de entrada dos hemisférios, sejam sempre a mesma, certificando que a resolução seja constante ao longo de todos os espectros [42]. A resolução final dos espectros de XPS depende da resolução do feixe de fótons, usados para excitar a amostra. Nos casos que utilizamos fontes de raios X convencionais e radiação síncrotron, a forma de linha será uma convolução da largura de linha natural (Lorentziana) com a largura do feixe incidente (Gaussiana para Síncrotron e Lorentziana para raios X convencional) com a largura devido ao analisador de elétrons (Gaussiana). [42, 43].

2.3 DIFRAÇÃO DE FOTOELÉTRONS

2.3.1 Introdução

A técnica de difração de fotoelétrons (*Photoelectron Diffraction* – PED) foi desenvolvida por volta de 1970 com as contribuições de Siegbahn e Fadley, obtendo informações de espectroscopia para diferentes ângulos de fotoelétrons emitidos. Ao analisar o espectro, observaram uma forte modulação de sua intensidade devido aos efeitos de difrações dos fotoelétrons [26]. Por consequência ao espalhamento múltiplo sofridos por esses fotoelétrons, a análise direta torna-se difícil, sendo necessário o desenvolvimento de uma formulação teórica. Kai Siegbahn *et. al.* [44], em 1970, construíram uma teoria que era capaz de modelar os resultados de PED trabalhando com dados de alta energia e a teoria para bandas de Kikuchi [45]. A. Liebsch [46], em 1974, realizou os primeiros cálculos envolvendo espalhamento múltiplo. Em 1986, Barton, Robey e Shirley [47] propuseram uma formulação teórica para a análise desses padrões de difração baseando-se na propagação de ondas esféricas e efeitos de espalhamento múltiplo. Atualmente, a aproximação de ondas esféricas propagantes e o modelo de *cluster* é o mais adequado [26].

A técnica PED ou XPD, quando no regime de raios X, nos permite analisar a geometria

da superfície em torno de um emissor escolhido. Esta técnica oferece todas as vantagens do XPS e adiciona informações estruturais do material por meio dos efeitos de difração dos fotoelétrons. Partindo da profundidade de escape do fotoelétron (a qual pode ser variável em resposta a diferentes energias dos fótons ou ângulos referente a normal da superfície) e de seu espectro, pode ser escolhido um sinal específico do átomo, afim de investigar separadamente a estrutura local em torno de um determinado elemento [27], de forma a compreender o arranjo atômico, direções e distâncias de ligações, propriedades físicas e químicas e entre outros. Além de operar com um curto alcance (devido ao livre caminho médio), com comprimento de coerência entre 5 a 50 Å [26], podendo estudar uma grande variedade de materiais, como: camadas adsorvidas, sistemas periódicos, quasicristais, sistema ordenados ou não, aglomerados de átomos e entre outros [43].

2.3.2 Descrição Experimental

O experimento do XPD é bastante similar ao de XPS, representado na Figura 18 e descrito anteriormente, no qual temos um feixe de raios X incidindo sobre a amostra e, por consequência, fotoelétrons são emitidos e capturados pelo analisador (CHA). No entanto, a principal diferença entre essas técnicas é o conjunto de ângulo utilizados em XPD. Os fotoelétrons são emitidos da amostra para diferentes ângulos polar (θ) e azimutal (ϕ). O ângulo polar θ é definido entre a normal da amostra e o eixo do analisador, enquanto o azimutal ϕ é a própria rotação da amostra no plano (Ilustrado na Figura 19).

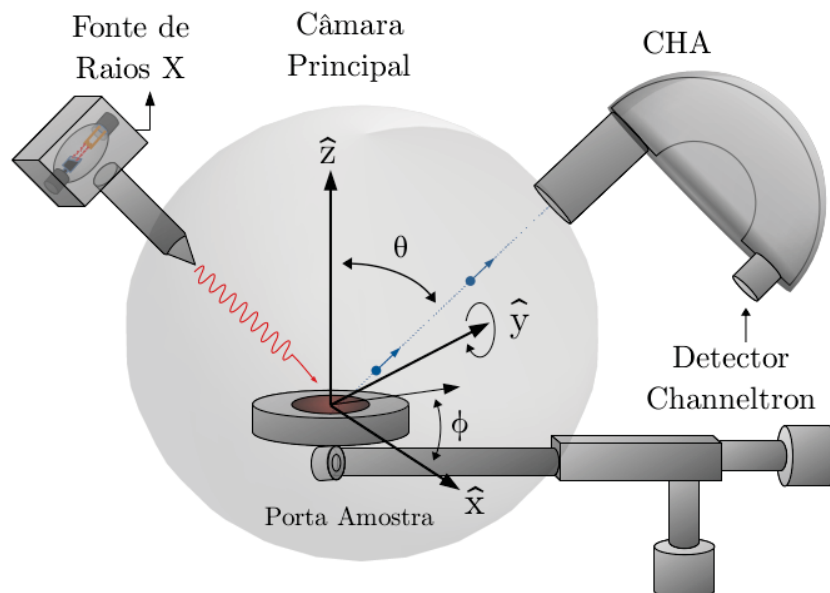


Figura 19: Ilustração da geometria utilizada em um experimento de XPD com definição do ângulo polar θ e azimutal ϕ . Fonte própria SENNA, L. Jr.

Neste experimento, há dois modos de aquisição de dados: o primeiro é o modo de varredura angular, onde mantemos constante a energia do feixe de fótons (raios X) e a coleta da intensidades dos fotoelétrons difratados e obtida para diferentes ângulos polar

e azimutal. Podendo girar o analisador com respeito à amostra, ou de forma equivalente, movendo a amostra com respeito ao analisador [43]. Já o segundo é o modo de varredura em energia (onde neste fazemos o inverso do modo de varredura angular), mantemos a amostra e o detector fixos, no entanto, a energia do feixe incidente é variada, normalmente feita por um monocromador da radiação proveniente de um síncrotron [26, 43].

2.3.3 Fenômenos Envolvidos no XPD

Os fotoelétrons possuem informações como o tipo de ligação química entre os átomos e uma amplitude de onda eletrônica emitida, a qual é proporcional a $1/r$, em que r denota a distância até os emissores. Esta proporcionalidade é a razão pela qual a difração de fotoelétrons é uma sonda estrutural local e também explica o porque estruturas de longo alcance são menos acessíveis a este tipo de técnica. Portanto, o ambiente vizinho mais próximo do emissor é um fator estrutural dominante que molda o padrão de difração de fotoelétrons [27, 42].

A Figura 20 representa, esquematicamente, o processo básico envolvido na difração de fotoelétrons.

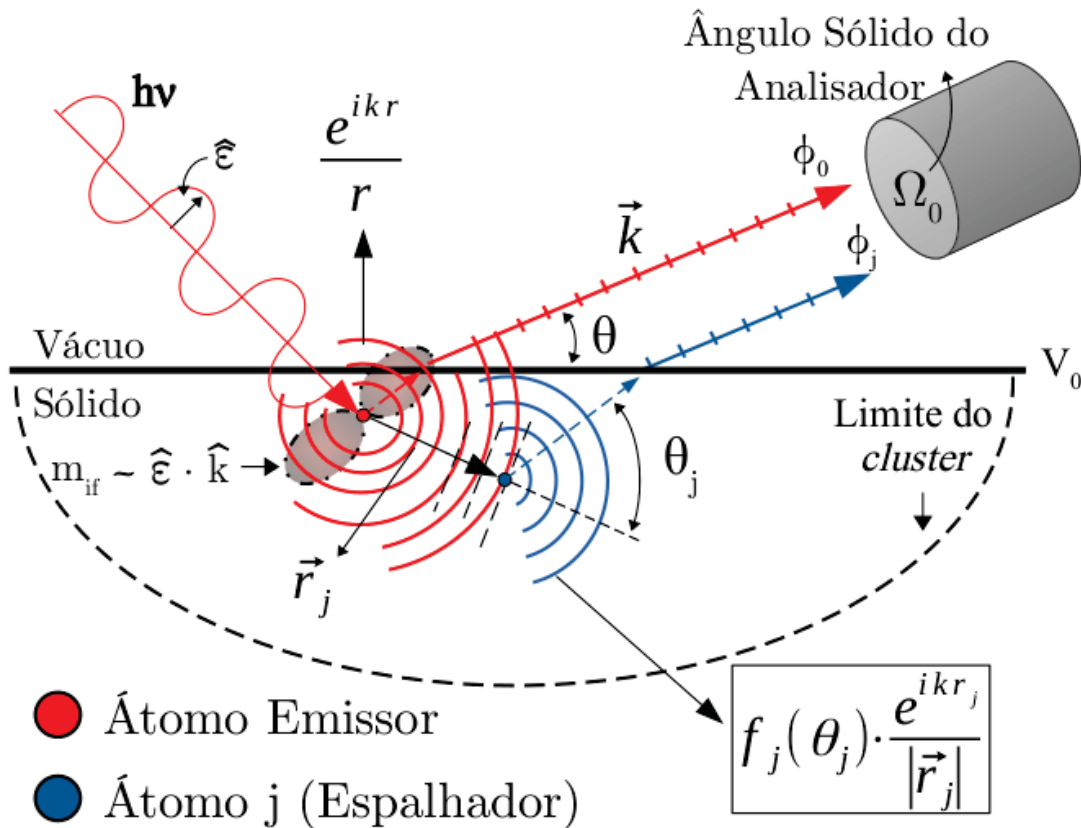


Figura 20: Desenho esquemático dos processos envolvidos na difração de fotoelétrons. Um fotoelétron de nível interno se propaga e parte da onda de propagação é espalhada no ambiente vizinho do átomo emissor. A parte emitida diretamente e a parte espalhada são coerentes e seu padrão de interferência são registrado. Adaptado de [27, 48].

Um fóton de raios X que excita o elétron, pertencente ao nível do caroço, gera um fotoelétron, o qual possui dualidade onda-partícula, propagando-se como uma onda esférica ao redor do átomo emissor e podendo ser espalhado elasticamente no átomo vizinho mais próximo, gerando-se assim uma onda secundária partindo do átomo vizinho. Ambas as ondas, tanto a do emissor quanto a dos átomos vizinhos, propagam-se e interferem no detector. Essas possuem o mesmo comprimento de onda, porém, com fases diferentes. No detector, seu padrão de interferência é registrado em função do ângulo de emissão e/ou da energia cinética do elétron. Esse padrão de interferência pode ser gerado por processos de espalhamento único e múltiplo. A interferência coerente das componentes espalhadas com a componente diretamente emitida, trazem informações sobre a posição relativa do átomo emissor e espalhador [27, 37, 42].

No padrão de interferência, devido ao arranjo atômico no sólido, em certos ângulos de emissão de fotoelétrons haverá interferência construtiva, provocando um aumento abrupto da intensidade. Este é representado na Figura 21, de forma esquemática e idealizada, a ocorrência de um padrão de difração por meio de duas ondas esféricas em propagação, em que as vermelhas correspondem a onda primária e as azuis há onda secundária. Para simplificar, o deslocamento de fase de espalhamento foi assumido como zero.

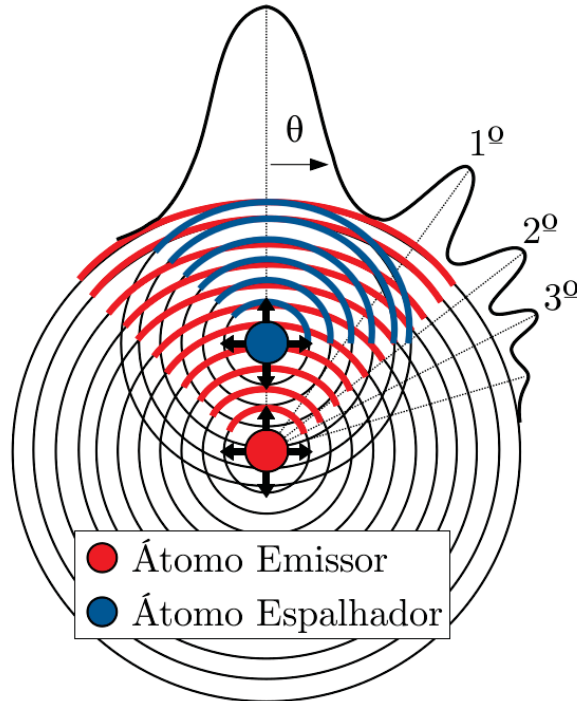


Figura 21: O padrão de interferência gerado por duas ondas esféricas ideais de um emissor e um espalhador com os deslocamentos de fase de espalhamento iguais a zero. Aqui, no regime de alta energia cinética do elétron, o pico da ordem zero é o mais forte, exibindo espalhamento frontal dominante. As características de espalhamento de ordem superior (longe da ordem zero) tornam-se mais intensas para energias cinéticas mais baixas. Adaptado de [27, 37].

O fotoelétron, antes de sair da superfície do material, percorre um caminho dentro

do sólido. Quando este sofre colisões não elásticas dá-se origem a um fundo de elétrons secundários, cuja intensidade depende da energia cinética do elétron. Portanto estes elétrons precisam ser removidos da contribuição dos elétrons elásticos para facilitar a análise dos espectros. A Figura 6, chamada de curva universal, representa o livre caminho médio em função da energia cinética para vários materiais [42], a qual nos baseamos para selecionar a energia necessária para estudar as primeiras camadas atômicas.

O fotoelétron ao sair do material, perde energia devido ao potencial interno formado pela soma da função trabalho e a largura de banda de valência [28, 42, 43]. Isso pode alterar a direção do fotoelétron, o qual será refratado a partir do ângulo normal à superfície, sendo semelhante ao efeito óptico da Lei de Snell representado na Equação 3 e pela Figura 22:

$$\tan(\theta_{out}) = \frac{\sqrt{\sin(\theta_{in})^2 - (V_0/E_K)}}{\cos(\theta_{in})}, \quad (3)$$

onde V_0 é o potencial interno, E_K corresponde a energia cinética do elétron dentro do sólido e θ_{in} e θ_{out} são os ângulos polares, com respeito à superfície, interno e externo do material, respectivamente. Podemos trabalhar com um modelo de primeira ordem de barreira de superfície com altura V_0 [28, 42, 43], representado na Figura 22.

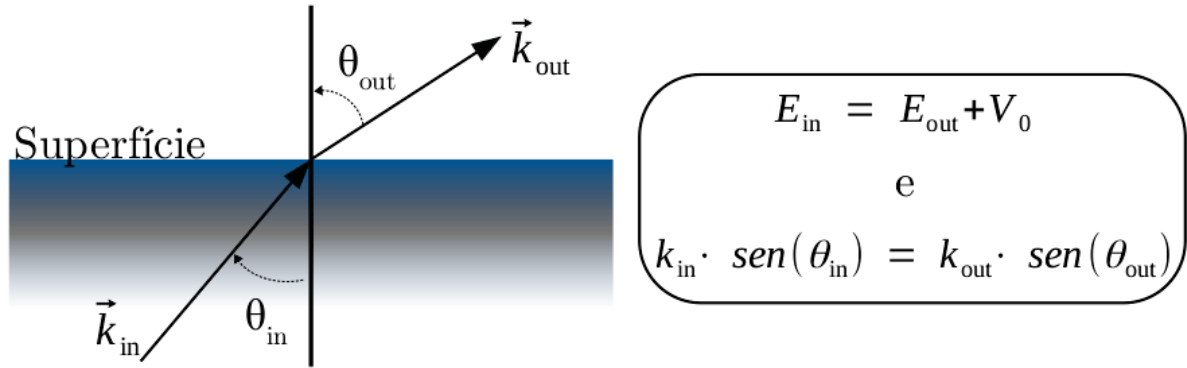


Figura 22: Representação dos efeitos da barreira de potencial na superfície sobre os elétrons com suas equações de refração. Fonte própria SENNA, L. Jr.

Em que E é a energia cinética, $\vec{k}$ é o número de onda e as nomenclaturas “in” e “out” indicam dentro e fora do material, respectivamente.

2.3.4 Considerações Teóricas do XPD

Descrição da Mecânica Quântica

A interação luz-matéria foi descrita pela equação de Schrödinger aplicando um campo elétrico com potencial vetorial $\vec{A}(\vec{r}, t)$, não relativístico, em uma função de onda eletrônica $\psi(\vec{r}, t)$ [48, 49]:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left[\frac{1}{2m} \left(\vec{p}(\vec{r}) - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t) = H \psi(\vec{r}, t), \quad (4)$$

onde $V(\vec{r})$ é o potencial não perturbado. Considerando que o H hamiltoniano se divide em uma parte não perturbada $H_0 = \frac{\vec{p}(\vec{r})^2}{2m} + V(\vec{r})$ e um termo de interação H_{int} ($H = H_0 + H_{int}$) e assumindo campos elétricos fracos ($\vec{A}^2(\vec{r}, t) \approx 0$) e levando em conta o calibre de Coulomb ($\vec{p}(\vec{r}) \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) \propto \nabla \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) = 0$) [48–50], temos:

$$H = \frac{\vec{p}(\vec{r})^2}{2m} + V(\vec{r}) - \frac{e}{mc} \vec{A}(\vec{r}, t) \cdot \vec{p}(\vec{r}) = H_0 + H_{int}, \quad (5)$$

$$H_{int} = -\frac{e}{mc} \vec{A}_0(\vec{r}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \vec{p}(\vec{r}). \quad (6)$$

O potencial vetorial $\vec{A}(\vec{r}, t)$ pode ser descrito como uma onda plana $\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0(\vec{r}) \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \cdot \hat{\varepsilon}$, onde $\hat{\varepsilon}$ é a polarização e $\vec{k}$ o vetor de onda da luz. Devido à hipótese de campo fraco, a teoria de perturbação dependente do tempo fornece a taxa de transição (W_{if}) entre um estado inicial $\psi_i(\vec{r}, t)$ (antes da excitação) e um estado eletrônico final $\psi_f(\vec{r}, t)$ (após a excitação) pela regra de ouro de Fermi [48–50]:

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | H_{int} | \psi_i \rangle|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - h\nu). \quad (7)$$

A função δ garante conservação de energia nas transições permitidas. Para comprimentos de onda grandes o suficiente são assumidos de forma que $\vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$, logo $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 1$. Nas técnicas apresentadas na dissertação, procuramos estudar a superfícies de materiais, portanto as distâncias $\vec{r}$ relevantes são da ordem dimensões atômicas. Assim, como analisado por M. Greif [48], apenas o primeiro termo da expansão de Taylor da exponencial $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ é usado, correspondendo à aproximação de dipolo. Além disso, M. Greif [48] demonstrou o resultado para o elemento da matriz de transição (M_{if}) na forma de dipolo típico usando o operador de posição $\hat{\mathbf{r}}$:

$$M_{if} = -\frac{ie(E_f - E_i)}{c} \frac{1}{\hbar} \vec{A}_0(\hat{\mathbf{r}}) e^{-i\omega t} \langle \psi_f | \hat{\mathbf{r}} | \psi_i \rangle. \quad (8)$$

Utilizando as Eqs. (8) e (7), a taxa de transição W_{if} torna-se:

$$W_{if} \propto A_0^2 \omega_{if} |\langle \psi_f | \hat{\varepsilon} \cdot \vec{r} | \psi_i \rangle|^2 \propto I, \quad (9)$$

sendo I a intensidade da onda eletromagnética. Para expressar explicitamente a direção de polarização que é paralela ao campo vetorial, o vetor unitário $\hat{\varepsilon}$ é introduzido $\vec{A} = A_0 \hat{\varepsilon}$.

Regras de Seleção de Dipolo

O elemento da matriz de transição pode ser escrito em termos de integrais [42, 48]:

$$M_{if} \propto \int_{-\infty}^{\infty} d^3x \psi_i^*(\vec{r}) \vec{r} \psi_f(\vec{r}) , \quad (10)$$

para ter um valor diferente de zero, a integral deve ter um integrando que tenha simetria de inversão uniforme sobre o ponto de origem $\vec{r} = 0$. Assim, com $\vec{r}$ sendo uma função antissimétrica, o produto de ψ_i e ψ_f deve ser antissimétrico também. A paridade do estado inicial e final deve ser diferente. Assim, a paridade (p) das funções de onda, como nos harmônicos esféricos $Y_{l,m}$, são definidas pelo número quântico de momento angular (l), $p = (-1)^l$. Em combinação com a conservação do momento angular em um processo de absorção de fótons (o número quântico do momento angular de fótons linearmente polarizados é $l = \pm 1$), isso leva às seguintes regras de seleção de transição na aproximação dipolo para funções de onda eletrônicas [48]:

$$l_f = l_i \pm 1 . \quad (11)$$

As regras de seleção podem ser encontradas para $\Delta s = 0$, onde s é o número quântico de spin [37, 42] e para Δm . Assumindo luz polarizada linearmente na direção z , o elemento de matriz em coordenadas polares torna-se:

$$M_{if} \propto \int_{-\infty}^{\infty} d^3r \psi_i^*(r, \theta, \phi) r \cos(\theta) \psi_f(r, \theta, \phi) , \quad (12)$$

$$M_{if} \propto \int_0^{2\pi} d\phi e^{i(m_f - m_i)\phi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\pi} dr d\theta r^2 \sin(\theta) \psi_i^*(r, \theta) r \cos(\theta) \psi_f(r, \theta) . \quad (13)$$

A primeira integral na Eq.(13) só é diferente de zero se:

$$\Delta m_l = m_f - m_i = 0 . \quad (14)$$

As regras de seleção informam quais são as transições eletrônicas de dipolo elétrico permitidas. Se os critérios, para um dado nível eletrônico inicial e final, não forem satisfeitos, a transição dipolar não poderá existir.

Teoria de Espalhamento Único

O formalismo da teoria de espalhamento único é essencial para compreender e prever quantitativamente os padrões de difração de fotoelétrons. O qual tem a funcionalidade de

calcular a intensidade do fotoelétron I dependente do ângulo. A teoria a ser apresentada, foi desenvolvida para a emissão dos níveis do núcleo ao invés de estados de valência levemente ligados [48, 51].

O problema de espalhamento é resolvido calculando a intensidade com a regra de ouro de Fermi, a qual implica resolver o elemento da matriz de transição:

$$I \propto \left| \left\langle \psi_f(\vec{r}, \vec{k}) \left| \hat{\varepsilon} \cdot \vec{r} \right| \psi_{i,nlm}(\vec{r}) \right\rangle \right|^2, \quad (15)$$

com $|\psi_{i,nlm}(\vec{r})\rangle$ como estado inicial e $|\psi_f(\vec{r}, \vec{k})\rangle$ como estado final [48, 51].

A função de onda de estado final em espalhamento único pode ser descrita como sendo a superposição de uma onda direta $\phi_0(\vec{r}, \vec{k})$ e todas as ondas espalhadas individualmente $\phi_j(\vec{r}, \vec{r}_j \rightarrow \vec{k})$ que resultam da emissão inicial ϕ_0 em direção a um dispersor j em $\vec{r}_j$ e, em seguida, espalhamento subsequente de modo a emergir da superfície na direção de $\vec{k}$, tornando-se $\phi_j(\vec{r}, \vec{k})$ [51], em que $|\psi_f(\vec{r}, \vec{k})\rangle$ consiste em uma onda plana e a soma das ondas esféricas que chegam em cada local do dispersor j . A Figura 20 demonstra todo o processo de interação.

$$|\psi_f(\vec{r}, \vec{k})\rangle = \phi_0(\vec{r}, \vec{k}) + \sum \phi_{l_f,j}(\vec{r}, \vec{k}), \quad (16)$$

O termo $\vec{k}$, nas Eqs. (16) e (15), representa o vetor de onda do fotoelétron no vácuo, cujo o módulo poder ser escrito em função de sua energia cinética (eV) como:

$$|\vec{k}| = k = 0,512331\sqrt{E_K}, \quad (17)$$

onde E_K é a energia cinética com que o fóton chega ao analisador.

Podemos descrever a técnica de XPD em três etapas:

- A primeira trata-se da excitação eletrônica: Em consequência às regras de transição do dipolo para o caso em que a polarização da luz é paralela ao eixo z (ou seja, linear), a função de onda do elétron emitido pode ter dois números quânticos l diferentes $|l_i \pm 1, m\rangle$ e consequentemente $\Delta m = 0$ [43, 48, 51].

As ondas l de saída terão amplitudes diferentes proporcionais ao elemento da matriz de transição radial $R_{l_f} = R_{l_i} \pm 1$, em que R é proporcional à integral de sobreposição entre a parte radial de $|\psi_i\rangle$ e $|\psi_f\rangle$ e, cada onda l terá uma fase $\delta_{l_f} = \delta_{l_i} \pm 1$ [48].

Resumindo, o elemento da matriz de cada fonte de onda com os números quânticos l e m pode ser descrito como [48, 52]:

$$m_{if}(\vec{k}) = CR_{l_f}e^{\delta_{l_f}}Y_{l_f,m}(\vec{k}), \quad (18)$$

onde C é um coeficiente de *Gaunt*. Nota-se a proporcionalidade $m_{if}(\vec{k}) \propto Y_{l_f, m}(\vec{k})$. Como consequência, átomos dispersores experimentarão diferentes amplitudes de onda, dependendo de sua posição relativa com relação à polarização da luz [48].

- A segunda etapa segue a propagação das ondas através do sólido. Cada onda é expressa como a soma coerente da onda direta emitida a partir de um nível central localizado e todas as ondas isoladas espalhadas por todos os átomos que cercam o fotoemissor. Essas ondas, diretas e dispersas, possuem caminhos diferentes até o detector. A única expressão de espalhamento fornece a distribuição da intensidade do fotoelétron [48]:

$$I(\vec{k}) \propto \sum_{m=-l_i}^{m=l_i} \left| \sum_{l_f=-l_i-1, l \neq l_i}^{l_i+1} \left(m_{if}(\vec{k}) e^{\frac{-L_0}{2\lambda_i}} + \sum_j m_{if}(\vec{k}_{\vec{r}_j}) e^{\frac{-L_j}{2\lambda_i}} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \frac{f_j(\theta_j)}{r_j} e^{ikr_j[1-\cos(\theta_j)]} \cdot W_j \right) \right|^2 + TDS. \quad (19)$$

As ondas são exponencialmente amortecidas em seus caminhos específicos L_0 e L_j com λ_i , o livre caminho médio inelástico, como uma constante de amortecimento. O termo $f_j(\theta_j)$, é fator de espalhamento atômico complexo, o qual depende do ângulo (θ_j) do j -ésimo espalhador, e $\vec{r}_j$ é o vetor para o j -ésimo espalhador. O índice j percorre todos os átomos do sólido, excluindo o fotoemissor. A expressão $e^{ikr_j[1-\cos(\theta_j)]}$ é responsável pela sensibilidade estrutural da difração, é a diferença de caminho entre a onda direta e espalhada. O fator W_j de *Debye-Waller* (Eq.(20)) e o TDS (termo de espalhamento térmico, mostrado em [50]) contabiliza os efeitos de vibrações térmicas dos átomos na rede [42, 48, 51].

$$W_j = e^{-\kappa^2[1-\cos(\beta)]\sigma_c^2}. \quad (20)$$

Na Eq.20, temos que σ_c^2 é o deslocamento quadrático médio entre dois centros espalhadores, κ é a constante de *Boltzmann* e β é o ângulo de detecção do fotoelétron [28, 42].

Na Eq.(19), as somas sobre m e l correspondem às ondas emitidas com diferentes números quânticos.

- Finalmente, a terceira etapa trata-se da refração devido ao potencial de superfície V_0 , similar a Lei de Snell conforme a Eq.3, onde as ondas são detectadas sob o ângulo de emissão refratada fora do cristal θ .

Espalhamento de Elétrons em Potenciais de Coulomb

Um processo fundamental na difração de fotoelétrons é o espalhamento de elétrons nos átomos dentro do sólido. Estes espalhamentos são provocados por meio do potencial espalhador de cada átomo. Para entender melhor sobre este, usamos a aproximação do potencial de *muffin-tin*, ilustrada na Figura 23.

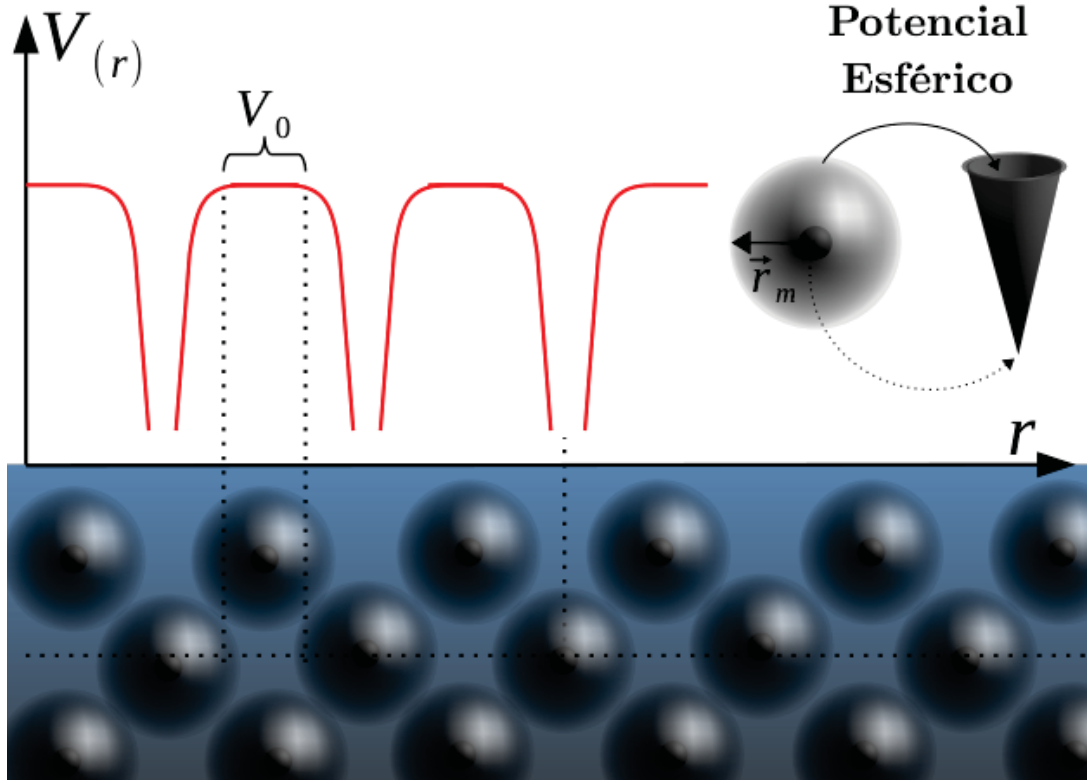


Figura 23: Ilustração do potencial de *muffin-tin*, com dependência radial do $V(r)$. Fonte própria SENNA, L. Jr

Nessa aproximação, o potencial interno do material é dividido pelos potenciais individuais de cada átomo, em que cada um é responsável por gerar poços de potencial esférico ao seu redor. Logo, os átomos são considerados como esferas, denominadas esferas de *muffin-tin*, que se tocam, mas que não se sobrepõem. Na região externa a essas esferas, o potencial assume um valor constante (V_0), devido aos elétrons de valência dos átomos. Já o potencial dentro das esferas *muffin-tin*, correspondem ao núcleo e os elétrons de nível de caroço do átomo, os quais estão ligados fortemente [26, 48].

Portanto, pode ser mostrado que a amplitude $f(\theta)$ da onda espalhada devido a cada centro espalhador, ao considerar a aproximação de onda esférica, é dada por [26, 48, 51]:

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin(\delta_l) P_l(\cos \theta) = |f(\theta)| e^{i\phi(\theta)}, \quad (21)$$

onde k é o valor absoluto do vetor de onda, $|f(\theta)|$ é o valor absoluto da amplitude de espalhamento dependente do ângulo, $\phi(\theta)$ é a mudança de fase da onda de elétron de

saída e $P_l(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre dependente do ângulo θ .

Nesta análise teórica do XPD, usamos a aproximação do fator de espalhamento para o caso de ondas planas, a qual é usada com sucesso na maioria dos casos. No entanto, existem na literatura [43, 53–55] teorias feitas com fatores de espalhamento de ondas esféricas que seria válido para qualquer distância entre os centros espalhadores. Porém, os cálculos tornam-se mais complexos e fisicamente menos transparente [42].

2.3.5 Espalhamento Múltiplo e Espalhamento Frontal Focado

Na explicação dos espalhamentos, utilizamos o trabalho de M. L. Xu *et. al* [56], onde a Figura 24, demonstra a amplitude de espalhamento $f(\theta)$ correspondentes aos átomos de níquel e oxigênio para diferentes energias.

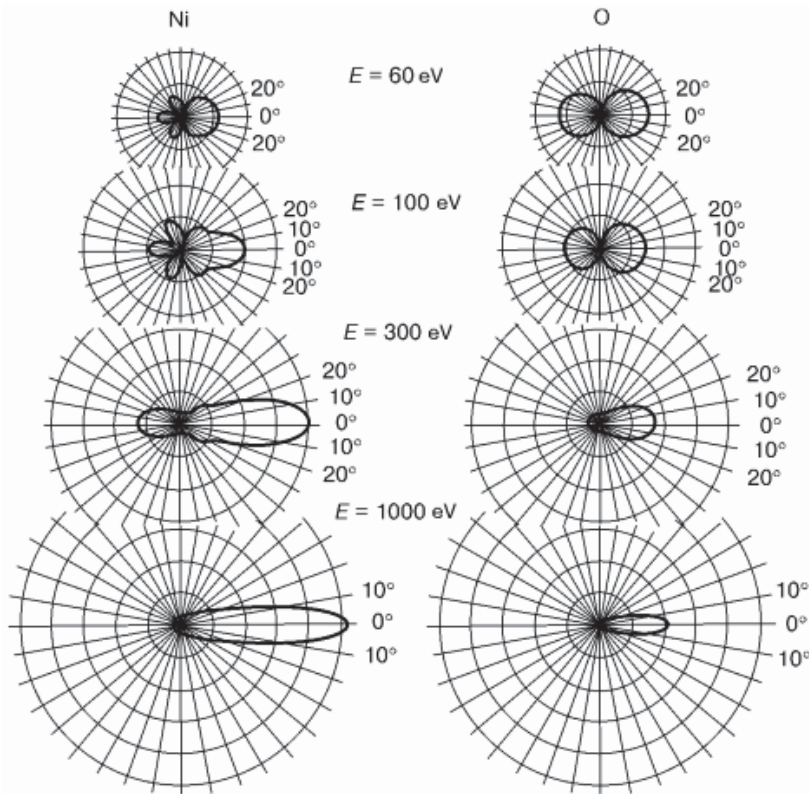


Figura 24: Amplitudes de espalhamento atômico de níquel e oxigênio em várias energias. Para altas energias cinéticas de elétrons, as amplitudes são focadas na direção de $\theta = 0^\circ$. Tirado de [56]

Nota-se que para energias de $E \leq 300 \text{ eV}$ há a probabilidade do elétron ser espalhado para várias direções, incluindo para trás, definido como $\theta = 180^\circ$. Este elétron, espalhado com $\theta = 180^\circ$, é chamado de retroespalhamento. Conforme há o aumento da energia cinética dos elétrons ($E > 300 \text{ eV}$), a probabilidade de ocorrer o espalhamento em várias direções é menor, assim sobressaindo o espalhamento em $\theta = 0^\circ$ e esse é denominado espalhamento frontal focado (*forward focused*) [27, 28, 56].

As propriedades de espalhamento de elétrons através de átomos, podem ser representadas pela Figura 25, em que o potencial atrativo do átomo atua na trajetória do elétron como uma lente eletrostática convergente.

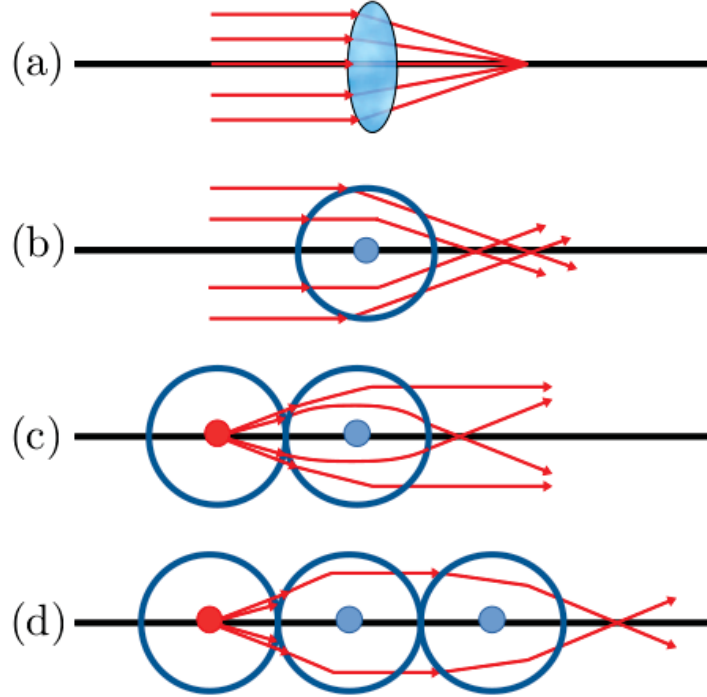


Figura 25: (a) Representação de caminhos ópticos sobre a incidência paralela da luz em uma lente convergente. Temos também as trajetórias dos feixes de elétrons passando através de átomos. (b) Feixe paralelo incidindo em um átomo; Feixe gerado de uma fonte pontual passando por: (c) um átomo e (d) dois átomos, mas com foco frontal mais distante. Adaptado de [56].

No caso de três átomos na cadeia, há um pico central de dispersão frontal, sendo ligeiramente mais nítido do que os quais possuem dois ou quatro átomos. Porém, este perde intensidade em resposta à desfocagem pois a focalização dos elétrons ocorre no segundo átomo da cadeia (como ilustrado na Figura 25).

Este desfocar talvez seja o efeito mais importante de espalhamento múltiplo em cadeias. As teorias de espalhamento único preveem grandes picos frontais que podem ser reduzidos drasticamente pela desfocagem, e até mesmo destruídos completamente em cadeias mais longas [56].

2.4 PACOTE COMPUTACIONAL MSCD

A técnica XPD nos fornece informações estruturais do material analisado. Porém, a leitura desses dados experimentais necessita do auxílio de uma simulação/programação, devido aos cálculos não triviais correspondentes aos espalhamentos múltiplos. Portanto, utilizamos o pacote computacional *Multiple Scattering Calculation Diffraction* (MSCD) desenvolvido por Chen, Van Hove e vários colaboradores [57], baseado no método de *clus-*

ter. Este programa simula o padrão de difração de fotoelétrons elementares e específicos do estado de uma superfície, baseando-se na teoria de espalhamento múltiplo com a representação separável *Rehr-Albers* de propagadores de ondas esféricas e é usado para produzir estruturas, ou seja, dados teóricos que melhor se ajustem aos dados experimentais [57–59].

Um grande desafio no estudo de superfícies de quasicristais por XPD quantitativo, reside em como modelar o *cluster* para cálculos MSCD. Normalmente, o MSCD é aplicado a estruturas de superfície periódicas [58]. Mas para os quasicristais, tanto a superfície quanto as camadas mais profundas são aperiódicas. Portanto, a escolha de *clusters* (Figura 26) adequados para cálculos de MSCD deve ser feita cuidadosamente.

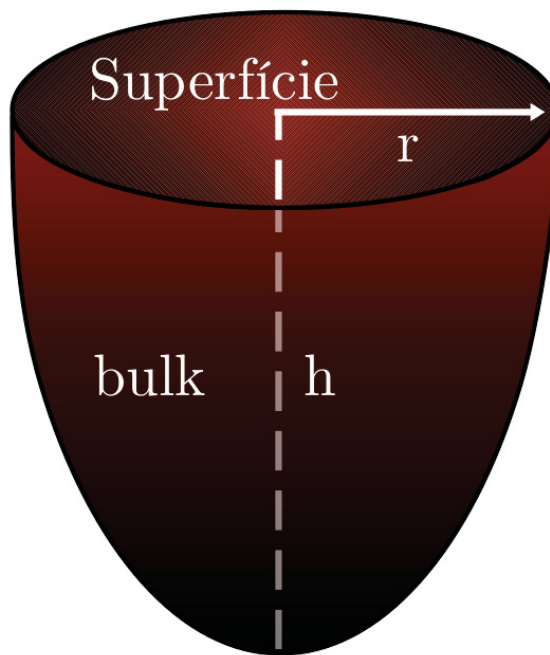


Figura 26: Ilustração do cluster em formato parabolóide, onde r é o raio e h é a altura. Fonte própria SENNA, L. Jr

O *cluster* deve ter um tamanho tanto em raio e profundidade, como representado na Figura 26, pois o cálculo do MSCD realiza uma geometria parabolóide. Assim, as dimensões devem ser da ordem do livre caminho médio do material (correspondente à distância física média que o elétron percorre dentro do sólido sem colidir/espalhar com outro átomo da rede).

O modelo do MSCD pode realizar a análise teórica de padrões de difração tanto no modo energético quanto no modo angular. Em ambos os modos de medida, deve ser fornecido ao programa os seguintes parâmetros de entrada: as matrizes de espalhamento radiais, podendo ser de superfície ou *bulk*; as diferenças de fases (*phase shifts*) para *bulk* e superfície e os dados experimentais. Deve ser indicado quais são os átomos emissores, caso o sistema possua mais de um tipo de átomo no *cluster*, além de realizar a análise de cada elemento químico por vez.

Os arquivos *phase shifts* estão relacionados com a maneira com que o elétron espalha-se no cristal (neste caso consideramos o potencial de *muffin-tin*) e as matrizes de espalhamento radiais correspondem a probabilidade de transição do fotoelétron dentro do átomo (sendo do estado ligado para o contínuo).

Os parâmetros não estruturais presentes no modelo são: o nível e subnível do caroço dos fotoelétrons analisados; o valor do vetor de onda para cada tipo de átomo; a ordem de espalhamento a ser considerada (normalmente com valor 8 e sendo o máximo 10 [50, 57]); a ordem da representação de *Rehr* e *Albers* (valor máximo 4, corresponde à matrizes de amplitude de espalhamento de dimensão (15×15) [50, 57]); o ângulo de aceitação do detector; os valores iniciais e finais dos ângulos polares e azimutais e os passos dos mesmos; o ângulo de polarização do fóton incidente (sendo só permitida a polarização linear); a temperatura de *Debye* do *cluster*; a temperatura na qual a experiência foi realizada; o potencial interno ou de superfície; as informações referentes aos átomos presentes na amostra, como número de valência, peso molecular/atômico, a banda do gap de energia; o parâmetro de rede e, por fim, as informações referentes as posições e distâncias atômicas. Ao fim da execução da simulação, o programa nos fornece um arquivo com o padrão de difração teórico.

A comparação entre os dados teóricos e experimentais são realizados por meio do fator R_a da simulação, conhecida como grau de concordância ou fator de confiabilidade [57], definida por:

$$R_a = \sum_i \frac{(\chi_c^i - \chi_e^i)^2}{(\chi_c^i)^2 + (\chi_e^i)^2}, \quad (22)$$

onde χ_c^i e χ_e^i são curvas calculadas e experimentais, respectivamente. Quanto mais próximo de zero for R_a melhor a concordância com o experimento [37, 43, 57].

As intensidades de fotoemissão de diferentes ângulos polares e azimutais são normalizadas pela função χ , dada por:

$$\chi(\vec{k}, \theta, \phi) = \frac{I(\vec{k}, \theta, \phi) - I_0(\vec{k}, \theta, \phi)}{I_0(\vec{k}, \theta, \phi)}, \quad (23)$$

onde $I(\vec{k}, \theta, \phi)$ representa a intensidade em função da distribuição angular, $I_0(\vec{k}, \theta, \phi)$ é uma média sobre todos os ângulos ϕ para um dado ângulo θ , representando o *background* no experimento [43, 57–59].

Os modelos com estruturas atômicas distintas que apresentarem valores do fator de confiabilidade praticamente idênticos ou padrões de difração de difícil distinção visual, realizaremos a análise do valor do R_a em função do ângulo polar (θ). Assim, podemos decidir qual o melhor modelo de acordo com aquele com maior quantidade de pontos com baixos valores de R_a em função de θ [42].

A medida da incerteza da qualidade associada ao valor numérico do R_a , pode ser estimada pela equação 24, apresentada por M. V. Hove *et al.* [57].

$$Var(R_{min}) = R_{min} \cdot \sqrt{\frac{2}{N}}, \quad (24)$$

onde R_{min} é o fator R_a mínimo e N é o numero de curvas experimentais polares.

A otimização estrutural dos modelos propostos, i.e. distâncias interplanares e laterais, realiza-se por meio de programas baseados em um Algoritmo Genético (*Genetic Algorithm* – GA) [42, 60, 61]. O GA é inspirado em biologia evolucionária, tais como, elitismo, seleção, mutação e recombinação [42, 60, 61]. É muito útil quando aplicado para a otimização de problemas que requerem uma extensiva procura em um espaço de parâmetros que apresentam vários mínimos locais e também em casos que contém muitos parâmetros a serem procurados, o que corresponde à complexidade de um aproximado dos quasicristais.

O GA juntamente ao MSCD, tornam-se um método altamente eficiente na busca de mínimos globais na otimização dos parâmetros que melhor ajustam-se às intensidades de difração de fotoelétrons experimentais às teóricas, abordando a teoria de espalhamento múltiplo [60, 61].

2.5 DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA

2.5.1 Introdução

A técnica difração de elétrons de baixa energia (*Low Electron Energy Diffraction* – LEED) é uma das técnicas mais antigas dentre as empregadas em estudos de superfícies de materiais e continua sendo uma das mais utilizadas. Em 1927, C. J. Davisson e L. H. Germer realizaram um experimento que trouxe muita repercussão, em que neste incidiam um feixe de elétrons sobre um cristal de níquel e, em resultado, apresentando pontos de máximos e mínimos nas intensidades refletidas demonstrando, assim, o comportamento ondulatório dos elétrons, denominadas “ondas de *Broglie*” descobertas por Louis Victor Pierre Raymond de Broglie o qual ganhou o Prêmio Nobel de Física em 1929 [42, 43, 62, 63]. Em 1937, C. J. Davisson e G. P. Thomson foram laureados com o Prêmio Nobel de Física pela descoberta experimental da difração de elétrons por cristais.

Portanto, após a descoberta de que os elétrons poderiam apresentar comportamento ondulatório, foi reconhecido a potencialidade da nova técnica para a determinação da estrutura de superfícies.

No entanto, para que a utilização desta técnica se tornasse confiável, foi necessário o desenvolvimento dos processos tanto experimentais quanto teóricos. Pois, para um material possuir uma superfície adequada para o estudo, deseja-se que esta esteja limpa e mantenha-se intacta durante o período da análise [63]. Assim, a amostra deve estar em um vácuo livre de contaminação. Porém, este regime só foi obtido após o ano de 1960,

onde a utilização de UHV começou a ser usado em estudos de estrutura de superfícies. Até então, seus resultados eram mais qualitativos, devido à ausência de modelos teóricos que as descrevessem.

A maioria dos experimentos de ciência de superfície, necessitam de vários fatores que exigem um ambiente de alto vácuo. No caso de espectroscopia, o livre caminho médio da sonda e das partículas detectadas (íons, átomos, elétrons) no ambiente de vácuo deve ser significativamente maior do que as dimensões do aparelho, para que essas partículas possam viajar para a superfície e da superfície para o detector sem colidir com moléculas de gases residuais [64].

Para a obtenção de uma superfície limpa, ou seja, sem a presença de gases que possam contaminar a medida de análise LEED, utiliza-se uma câmara com ambiente de UHV, com a pressão de aproximadamente à 10^{-10} Torr, onde a superfície da amostra em estudo mantém-se limpa por 10^4 segundos (pode ser consultado na Tabela 5 no Apêndice A), conhecido por tempo de formação de uma monocamada indesejada, como: oxigênio, monóxido de carbono, água e entre outros. Este tempo é ideal para obter análises de materiais sem a contaminação de gases residuais [39, 64]. Mais informações sobre o UHV, encontram-se no Apêndice A.

Com os avanços experimentais, teóricos e computacionais, a técnica LEED tornou-se confiável e de grande sucesso na determinação estrutural de superfícies. Porém, esta técnica, não fornece informações químicas e não distingue as posições particulares de cada tipo de átomos, como na técnica de XPD mencionado anteriormente. Devido ao livre caminho médio dos elétrons, LEED é sensível às primeiras camadas atômicas da superfície. A Figura 27 ilustra a diferença de análise entre XPD e LEED.

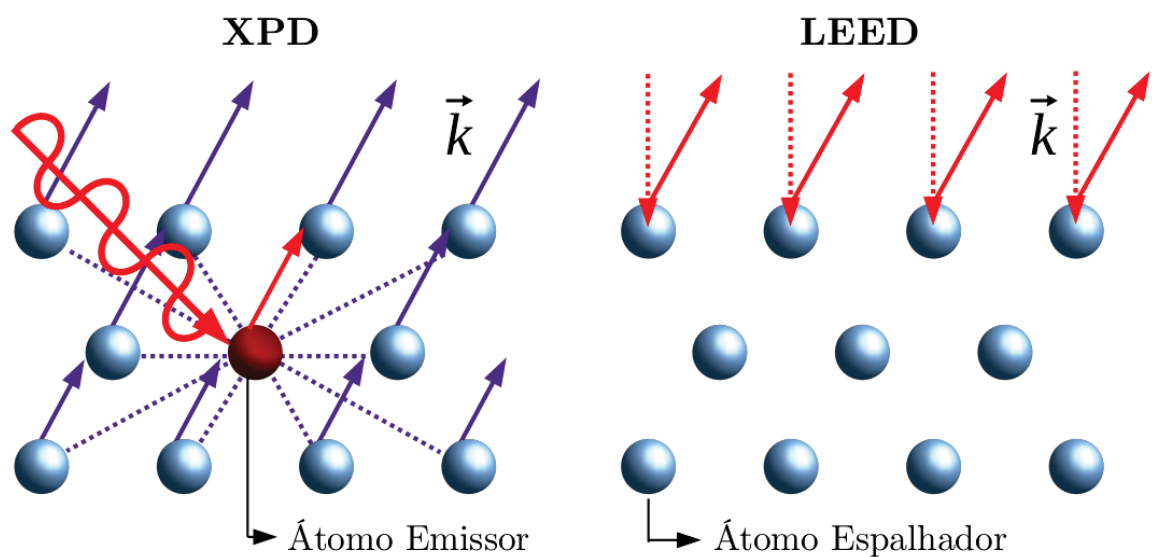


Figura 27: Ilustração dos fenômenos envolvidos no XPD e LEED no estudo da estrutura superficial. Fonte própria SENNA, L. Jr

As vantagens pela qual o LEED é uma técnica tão comum em laboratórios para estudo

de superfície, corresponde ao custo relativamente barato, simples de executar em uma câmara UHV e precisa-se de uma base matemática não tanto avançada para interpretar as imagens de difração [65, 66].

2.5.2 Fenômenos Envolvidos no LEED

A Figura 28(a) representa o fenômeno envolvido no experimento de XRD, apresentando uma diferença de caminho entre os feixes 1 e 2. Quando esta for múltiplo inteiro (n) de λ , teremos interferências construtiva e destrutiva no padrão coletado.

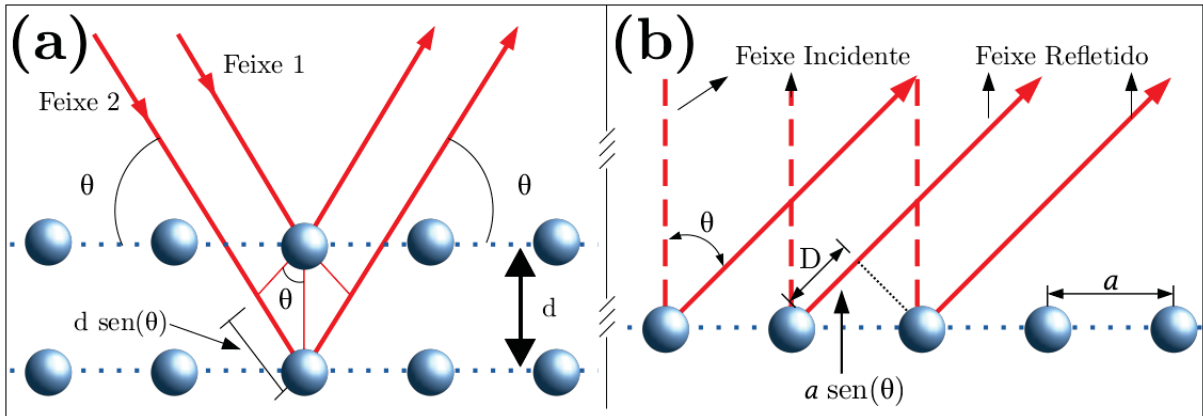


Figura 28: Representação do processo de difração para: (a) duas camadas atômicas, em que a diferença de caminho corresponde à lei de Bragg dada pela Eq.(25). (b) uma camada atômica. Neste a diferença de caminho entre o feixe incidente e o espalhado corresponde a $a \sin(\theta) = n\lambda$. Fonte própria SENNA, L. Jr.

De acordo com a Figura 28(a), a diferença de caminho óptico percorrido pelos feixes 1 e 2 nos planos superior e inferior com distância " d " entre eles, é determinada por $2d \sin(\theta)$, conhecida por lei de Bragg, dada por:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin(\theta) ; \quad n = 0, 1, 2, 3... \quad . \quad (25)$$

Ao considerar o processo para uma única camada atômica, Figura 28(b), em que a diferença de caminho entre os feixes incidente e refletido/espalhado serão representados como pontos brilhantes no padrão de LEED, em resposta as interferências construtivas. Logo a lei de Bragg torna-se:

$$n \cdot \lambda = a \sin(\theta) = D , \quad (26)$$

onde D é a diferença de caminho, θ é o ângulo formado entre o feixe incidente normal à superfície e o feixe de elétrons retro espalhado e a é o parâmetro de rede do cristal sob estudo.

Ao considerar o feixe incidente sobre a superfície do material em forma de uma onda

plana $e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$, este produzirá espalhamentos elásticos devido ao potencial elétrico periódico da rede cristalina, onde $|\vec{k}_i| = 2\pi/\lambda$ é o módulo do vetor de onda do feixe incidente, que atinge diferentes pontos r da amostra, em diferentes fases. Devido ao espalhamento elástico, as ondas espalhadas também terão a forma de $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$, onde $|\vec{k}| = |\vec{k}_i|$. A dimensão do vetor $\vec{k}$ é o inverso do vetor posição $\vec{r}$, e o espaço dos vetores $\vec{k}$ é designado como espaço recíproco [62].

No sistema tridimensional, o feixe incidente tem o vetor $\vec{k}_i$ e é espalhado em um feixe com vetor $\vec{k}$, por consequência a conservação da energia, temos $k_i^2 = k^2$. Porém, pela conservação de momento, teremos a adição de um vetor:

$$\vec{k} = \vec{k}_i + \vec{g}_{hkl}, \quad (27)$$

onde $\vec{g}_{hkl}$ é o vetor da rede recíproca em termos dos índices de *Miller* (hkl) e pode ser escrito com relação aos vetores primitivos:

$$\vec{g}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (28)$$

onde $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ e $\vec{c}^*$ são os vetores primitivos de translação da rede recíproca correspondentes aos vetores de translação da rede real $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$, ou seja:

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}, \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V}, \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}, \quad V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}). \quad (29)$$

Como o momento deve ser conservado, na condição de difração temos que $\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_i = \vec{g}_{hkl}$, ou seja, a diferença de fase entre o feixe incidente e o espalhado, $\Delta\vec{k}$, deve ser igual a um vetor da rede recíproca $\vec{g}_{hkl}$ [62]. Desta forma os extremos dos vetores de onda da onda incidente e da onda espalhada devem estar sobre a superfície de uma esfera de raio $|\vec{k}_i|$, chamada esfera de *Ewald*, representado na Figura 29.

A esfera de *Ewald*, leva em conta a conservação de energia durante o espalhamento elástico, pois $(|\vec{k}_i|^2 = |\vec{k}|^2)$, onde o seu raio é igual ao módulo do vetor de onda do feixe incidente. Os pontos da rede recíproca (bidimensional) que interceptam a superfície esférica correspondem às direções que satisfazem à condição de difração [50, 62].

2.5.3 Descrição Experimental

O experimento LEED é realizado em um ambiente de UHV, onde elétrons de baixa energia, em torno de 30 a 400 eV [65], são emitidos de um canhão de elétrons por efeito termiônico, no qual o filamento de tungstênio é geralmente usado, sendo aquecido até temperaturas da ordem de 2500 K, temperatura responsável pela resolução do feixe de energia. O feixe de elétrons incide sobre a superfície do material e, em seguida, difratam-se

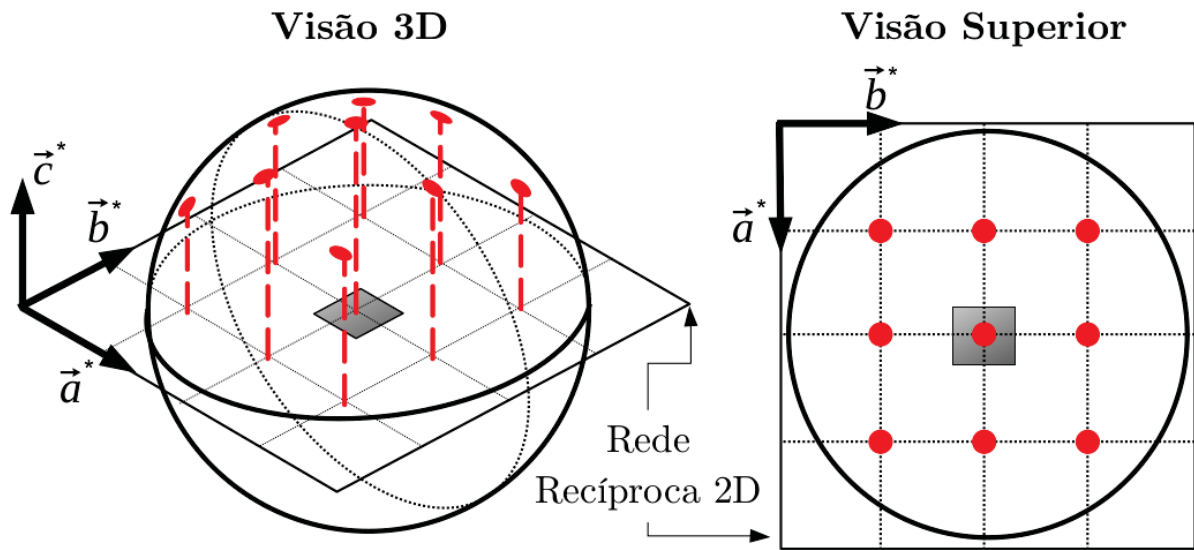


Figura 29: Diagrama de difração mostrando que os pontos de máximo estão sempre sobre a esfera de Ewald de raio $|\vec{k}_i| = 2\pi/\lambda$. Adaptado de [50].

no material adquirindo informações correspondente a ela, como a ordem de longo alcance da estrutura da superfície.

A detecção dos elétrons, normalmente, é realizada por um *Retarding Field Analyser* (RFA) dentro da câmara UHV conforme ilustrado na Figura 30. Esse sistema é composto por uma tela fluorescente e quatro grades metálicas, sendo todas hemisféricas e concêntricas, onde a tela posta de frente para a amostra e as grades ficando entre elas. Estas grades possuem a função de remover efeitos devido a influências externas sobre o feixe espalhado, como um campo elétrico, e de evitar que elétrons espalhados inelasticamente cheguem até a tela fluorescente, sendo selecionados somente para os quais o espalhamento é elástico, ou seja, aqueles que, após espalhamento, possuem energia cinética igual àquela dos elétrons do feixe incidente.

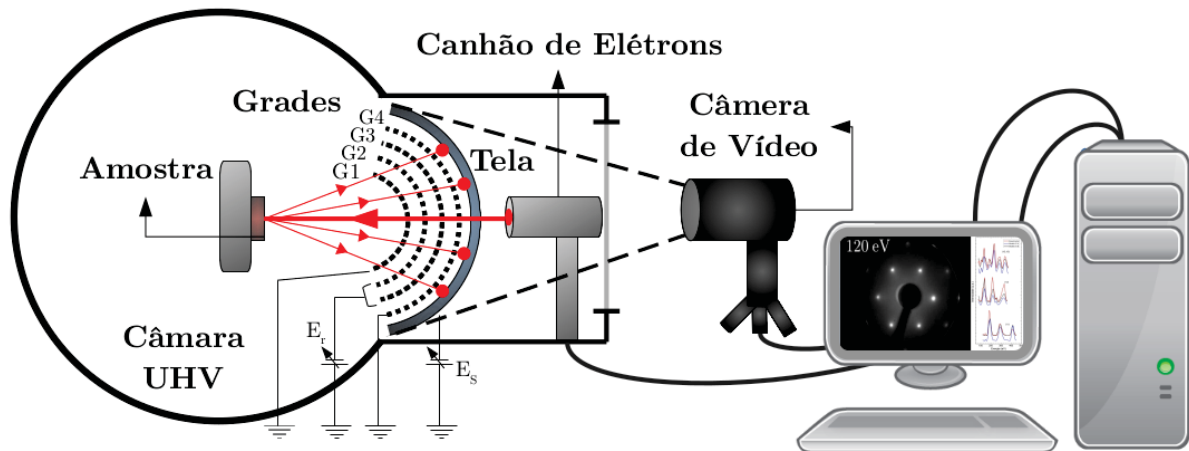


Figura 30: Esquema de montagem do experimento LEED. Dentro da câmara UHV esta representado o sistema RFA. Fonte própria SENNA, L. Jr

O campo elétrico indesejado é eliminado devido ao aterramento da primeira (G1) e última grande (G4), além da amostra. Já os efeitos inelásticos são eliminados ao se aplicar um potencial negativo (E_r) nas duas grades internas (G2 e G3), conhecidas como grades supressoras. Finalmente, deve ser aplicado um potencial positivo (E_s) na tela fluorescente, da ordem de 5 kV, para tornar visível o feixe de elétrons espalhados elasticamente.

A coleta dos dados LEED é realizada por meio do uso de uma câmera de vídeo de dispositivo CCD (*Charge-Coupled Device*), conectada ao computador. As imagens (padrões de difração) LEED para cada passo dado em energia do feixe incidente são armazenados em disco rígido [62].

A trajetória de cada feixe na imagem em função da energia, é determinada delimitando-se uma área ao redor do ponto desejado, da qual a intensidade será calculada por meio de um *software*, o qual realizará simultaneamente uma subtração do *background* [42, 62], então, esse ponto, será acompanhado por todo intervalo de energia ou então até sua total extinção e, assim, extraíndo a curva de intensidade em função da energia ($I \times V$).

Na sequência é feita a simulação de uma estrutura cristalográfica para o sistema, de modo parecido àquele apresentado para o XPD. Ambos os cálculos são similares, distinguindo-se principalmente quanto ao *software* aplicado em cada situação. Para o LEED o *software* padrão é o *Symmetrized Automated Tensor Low Energy Electron Diffraction* – SATLEED, também, desenvolvido pelo mesmo grupo que desenvolveu o MSCD [55] e, por último, aqui temos um fator de confiabilidade denominado R_p – fator de Pendry [67].

O fator R_p é calculado considerando os picos das curvas $I \times V$ como um conjunto de Lorentzianas e a equação que define o fator é:

$$I(E) = \sum_{j=1}^n \frac{A_j}{(E - E_j)^2 + V_{oi}^2}, \quad (30)$$

onde A_j é a intensidade do pico na energia E_j e V_{oi} é a parte imaginária do potencial óptico, a qual determina a atenuação do feixe de elétrons no sólido e, na maioria dos materiais, é aproximadamente independente da energia, acima de 30 eV, assume um valor de cerca de -4 eV [67].

A sensibilidade à posição dos picos é obtida pela derivada logarítmica:

$$L = \frac{I'(E)}{I(E)}. \quad (31)$$

Para N pares de curvas teóricas e experimentais, o R_p é definido por:

$$R_p = \frac{\sum_{k=1}^N \int (Y_{Nexp}^k - Y_{Nth}^k)^2 dE}{\sum_{k=1}^N \int [(Y_{Nexp}^k)^2 + (Y_{Nth}^k)^2] dE}, \quad (32)$$

onde os índices *exp* e *th* representam os experimentais e teóricos, respectivamente e a função Y é:

$$Y = \frac{L}{1 + V_{ot}^2 L^2} . \quad (33)$$

O fator R_p de Pendry é o mais amplamente utilizado na determinação estrutural via LEED [26, 41, 62].

3 OBJETIVOS

Obter a composição e caracterizar a superfície do composto Al_5Co_2 com orientação no plano (001) por meio das técnicas de XPS, LEED, XPD e a simulação MSCD.

- Verificar a limpeza e a composição da superfície do Al_5Co_2 via XPS preparado pelo método de *Czochralski*;
- Investigar a reconstrução da superfície do composto Al_5Co_2 no plano (001) por meio do LEED e
- Caracterização da superfície por meio dos dados experimentais, obtido por XPD, e teóricos, utilizando o MSCD.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O trabalho foi desenvolvido na linha de luz PGM (*Planar Grating Monochromator*) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas-SP, e no *Institut Jean Lamour - Mines Nancy - Université de Lorraine* - França.

A verificação da composição química e limpeza da superfície, do aproximado dos quasi-cristal Al_5Co_2 (001), foram realizadas por meio da técnica de XPS no *Institut Jean Lamour* pelo colaborador Julian Ledieu. Enquanto a determinação de um padrão de superfície foi realizada por meio das técnicas de XPD e uma ótica LEED, dispostos na linha PGM do LNLS, com utilização da câmara de ultra-alto vácuo do Grupo de Física de Superfícies (GFS) da UNICAMP (Universidade Estadual de Campinas). Esse trabalho experimental foi realizado pelos professores Guilherme Jean Pereira de Abreu e Alexandre Pancotti, enquanto o cálculo da estrutura cristalográfica foi realizado por mim utilizando o *cluster* do GFS da UNICAMP por meio da simulação MSCD.

4.1 SÍNTESE DO Al_5Co_2

O crescimento de cristal único pode ser obtido por meio de uma solução rica em Al a uma temperatura abaixo de sua transformação peritética (reação em que uma fase líquida e outra sólida se transformam, no resfriamento, em uma outra fase sólida distinta [3].) em 1152,85 °C (1426 K). A composição inicial da solução rica em Al foi selecionada de acordo como o diagrama de fase ($\text{Al}_{76}\text{Co}_{24}$) [12]. Uma solução homogênea foi primeiro preparada pesando precisamente as peças metálicas até a composição desejada e pré-fundido sob atmosfera de Argônio (Ar) usando um forno de indução. Após isso, a massa de metal pré-fundido, chamado de lingote, foi colocada em um cadinho de alumina no forno *Czochralski*, inicialmente evacuado a uma pressão de 10^{-6} mbar e preenchido com 700 mbar de Ar. Usou-se um pequeno cristal único com orientação indefinida como sendo uma semente. Esse foi colocado em contato com a solução líquida, metal pré-fundido, a uma temperatura de 1126,85 – 1152,85 °C (1400–1426 K) e então puxado a uma taxa de 2 mm/h. Isso resultou no crescimento de um único cristal de vários cm de comprimento e cerca de 1 cm de diâmetro. Usando o método de retrorreflexão *Laue*, obteve-se uma amostra com uma superfície orientada perpendicularmente ao eixo [001] e posteriormente essa foi cortada do lingote.

4.2 MÉTODOS DE SUPERFÍCIE

A superfície do Al_5Co_2 (001) primeiramente foi polida com pasta de diamante até 0,25 μm , em seguida montada em uma placa de Tântalo (Ta) e posteriormente inserida no sistema UHV com uma pressão de base de 2.10^{-10} mbar.

A composição e limpeza da superfície foram verificadas por XPS usando uma fonte de

raios X Mg $K\alpha$ não monocromática. A estrutura da superfície foi investigada por LEED e sondada por XPD usando fonte de radiação síncrotron do LNLS.

O experimento LEED foi realizado em um sistema UHV com pressão de base 1×10^{-10} mbar, equipado com algumas instalações padrão para preparação de amostras como evaporadores, recozimento e resfriamento. Portanto, o aproximado dos quasicristais Al_5Co_2 , preparado pelo método de *Czochralski*, cortado na direção (001) e polido, foi preparado por ciclos de *Sputtering*, correspondendo à pulverização catódica com energia de 1,5 keV de íons Argônio por 30 minutos, uma corrente de 30 mA e ciclos de *annealing*, correspondendo à processos de recozimentos que variaram de 660 °C até 900 °C por 1 hora para cada temperatura. Este procedimento foi repetido até que as imagens LEED mostraram um padrão definido em temperatura ambiente.

Em seguida, as medidas XPD foram realizadas por meio do modo angular, mantendo a energia de excitação de 350 eV constante, porém variando os ângulos polar (θ) de 9° até 69° e azimutal (ϕ) de 30° até 210°, ambos com passos de 3°. Assim, o detector coletou as energias dos fotoelétrons de aproximadamente 288,8 eV, garantindo que apenas átomos das primeiras camadas estarão contribuindo para a difração.

A simulação foi realizada no *cluster* do GFS da UNICAMP, por meio do terminal do sistema operacional *Linux*. Os cálculos aqui apresentados foram realizados no *cluster* Super1, o qual contém todos os pacotes necessários para a realização da simulação do MSCD incluindo o algoritmo genético (*Genetic Algorithm* – GA). O GA foi desenvolvido por M. L. V. Alvarenga *et al.* [60, 61] e é extremamente útil durante a otimização da estrutura, pois realiza de forma automática a procura por mínimos locais no espaço de parâmetros. Outro ponto importante é o próprio GA capaz de otimizar simultaneamente vários parâmetros independentes. Assim, que foi necessário a utilização de condições iniciais do Al_5Co_2 (001) como: parâmetro de rede, as posições e distâncias atômicas, os valores do potencial de superfície, temperatura de Debye dentre outras condições para a construção dos modelos teóricos. Uma vez criados, o MSCD compara estes modelos aos resultados experimentais de XPD, nos fornecendo a concordância entre ambos por meio do R_a .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química do Al_5Co_2 foi estudada por meio da técnica de XPS, realizado no *Institut Jean Lamour* em uma câmara UHV e uma fonte de Mg K_α . A subtração dos satélites Mg K_α e o *background Shirley* foram aplicados no espectro. Os resultados são mostrados na Figura 31.

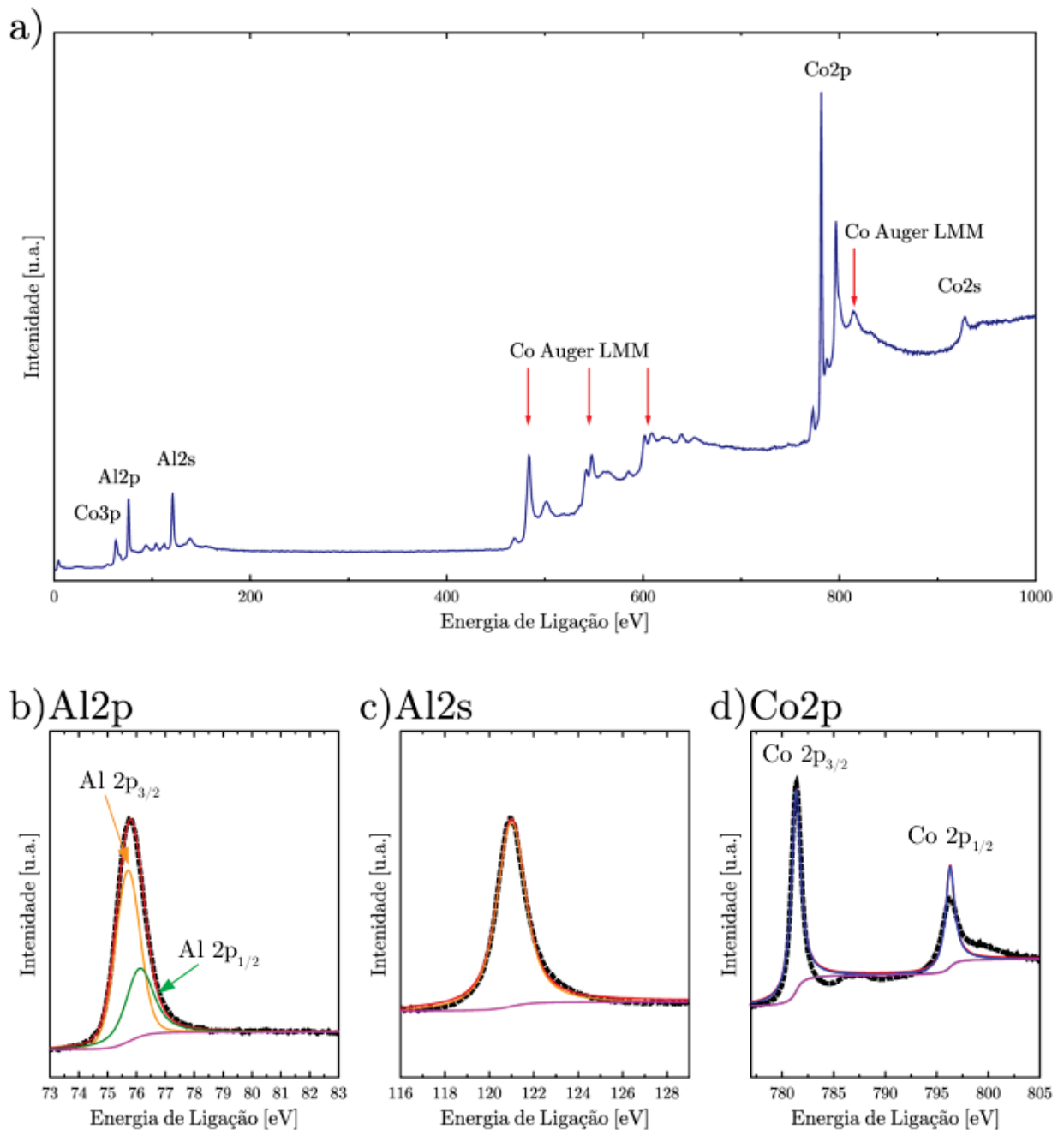


Figura 31: Resultado de XPS, intensidade dos fotoelétrons em relação a energia de ligação. (a) *long Scan* da amostra Al_5Co_2 . (b), (c) e (d) correspondem as linhas de nível central Al 2p, Al 2s e Co 2p, respectivamente. Os pontos pretos representam os espectros experimentais e as linhas finas são espectros deconvoluídos.

A verificação de impurezas e a composição química são apresentadas na Figura 31(a), onde temos uma superfície limpa livre de carbono e possivelmente formada por Al_5Co_2 a qual é derivada da área dos níveis do núcleo Al 2p, Al 2s e Co 2p próximos às energias de 75,8 eV, 121,5 eV e 781,3 – 795,2 eV, respectivamente. O Al 2p, Figura 31(b), foi ajustado por duas curvas Lorentzianas assimétricas separadas por 0,41 eV para contabilizar os componentes $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ e Al 2s somente por uma curva Lorentziana, Figura 31(c). Enquanto o Co 2p, Figura 31(d), foi ajustado por duas curvas Lorentzianas assimétricas separadas por 15 eV, correspondentes às componentes $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$. Além disso, é possível notar os picos correspondentes ao espalhamentos de fotoelétrons secundários (Figura 31(a)), denominados elétrons Auger LMM do Co.

A análise da reconstrução de superfície realizou-se por meio dos resultados LEED, obtido na linha PGM, para 5 diferentes energias do feixe incidente, sendo 34 eV, 50 eV, 80 eV, 103 eV e 150 eV, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 32.

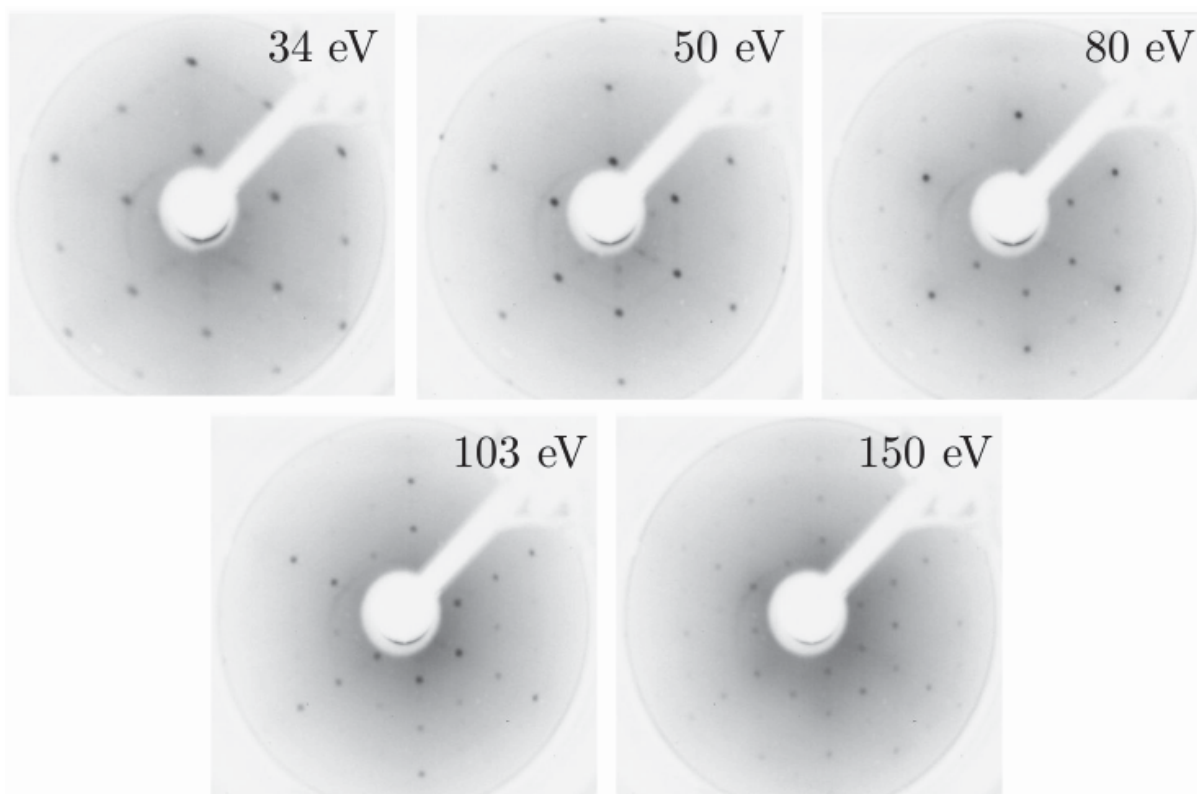


Figura 32: Padrões LEED obtido para as energias de 34, 50, 80, 103 e 150 eV para o estudo de superfície do composto Al_5Co_2 .

O composto Al_5Co_2 consiste de um empilhamento periódico de camadas atômicas alternadas, sendo enrugadas (P) entre os átomos de Al_1 e Al_3 e planas (F) entre Co_1 , Co_2 e Al_2 . Empilhadas em um arranjo P1F1P2F2 de modo que P1 e P2, ou F1 e F2, estão relacionados por uma rotação de 180° , como comentado anteriormente. Porém, cada uma das duas terminações enrugadas produziria um padrão de difração com simetria tripla e uma superfície com metade de cada terminação ($\text{P1} + \text{P2}$ ou $\text{F1} + \text{F2}$) produziria um

padrão de difração com simetria seis vezes, o que explicaria o observado na Figura 32.

Obtivemos um padrão LEED bem definido ao longo de todo o intervalo. Indicando uma boa cristalinidade da superfície da amostra. Portanto, baseando-se nas informações dos padrões e em informações prévias da literatura, podemos imaginar duas reconstruções que seriam compatíveis com essa superfície. Uma seria a reconstrução (1×1) e a outra $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [12]. Então, realizamos a medida de XPD e a construção do MSCD para as reconstruções propostas.

O experimento de XPD foi realizado por meio do modo angular, mantendo a energia de excitação de 350 eV constante, porém variando os ângulos polar e azimutal. Assim, obtivemos o seguinte padrão experimental, ilustrado em uma plotagem das intensidades dos fotoelétrons coletadas sobre área de superfície do material em função dos ângulos θ e ϕ :

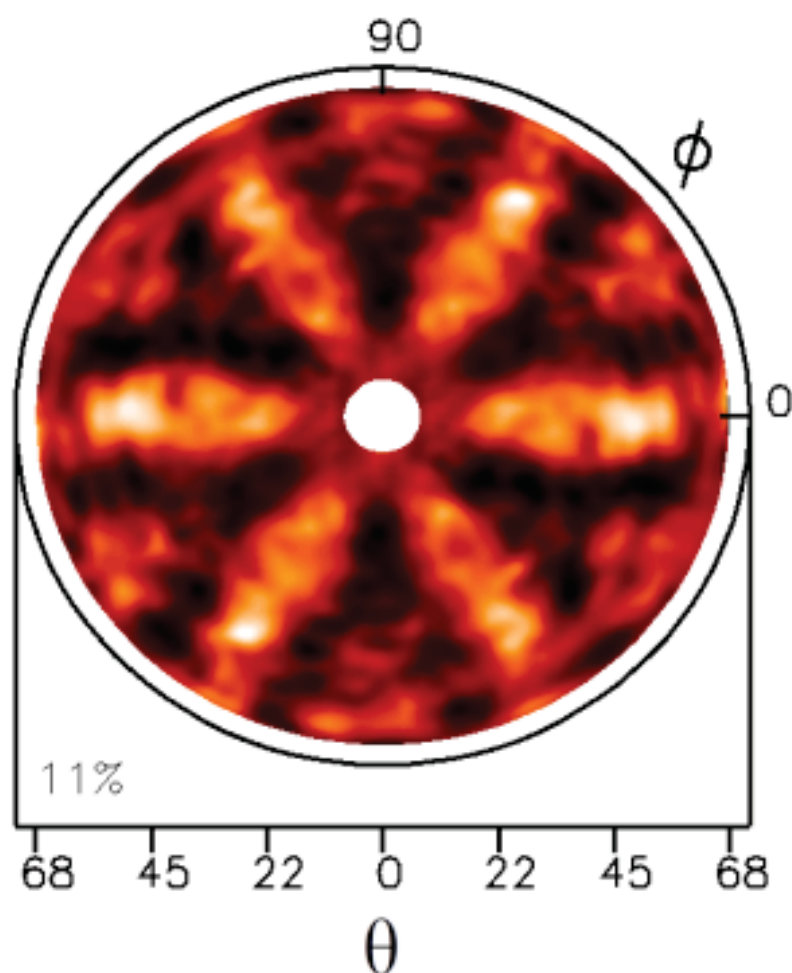


Figura 33: Padrão experimental de XPD para o composto Al_5Co_2 .

Ao analisar cuidadosamente este padrão, notamos que há a contribuição da difração tanto do Al quanto Co. Portanto, utilizamos os dados de XPD e retiramos as informações de intensidade do fotoelétrons e energia de ligação referente a um ângulo polar aleatório. Realizamos então a deconvolução de um dado do XPD, mostrado na Figura 34.

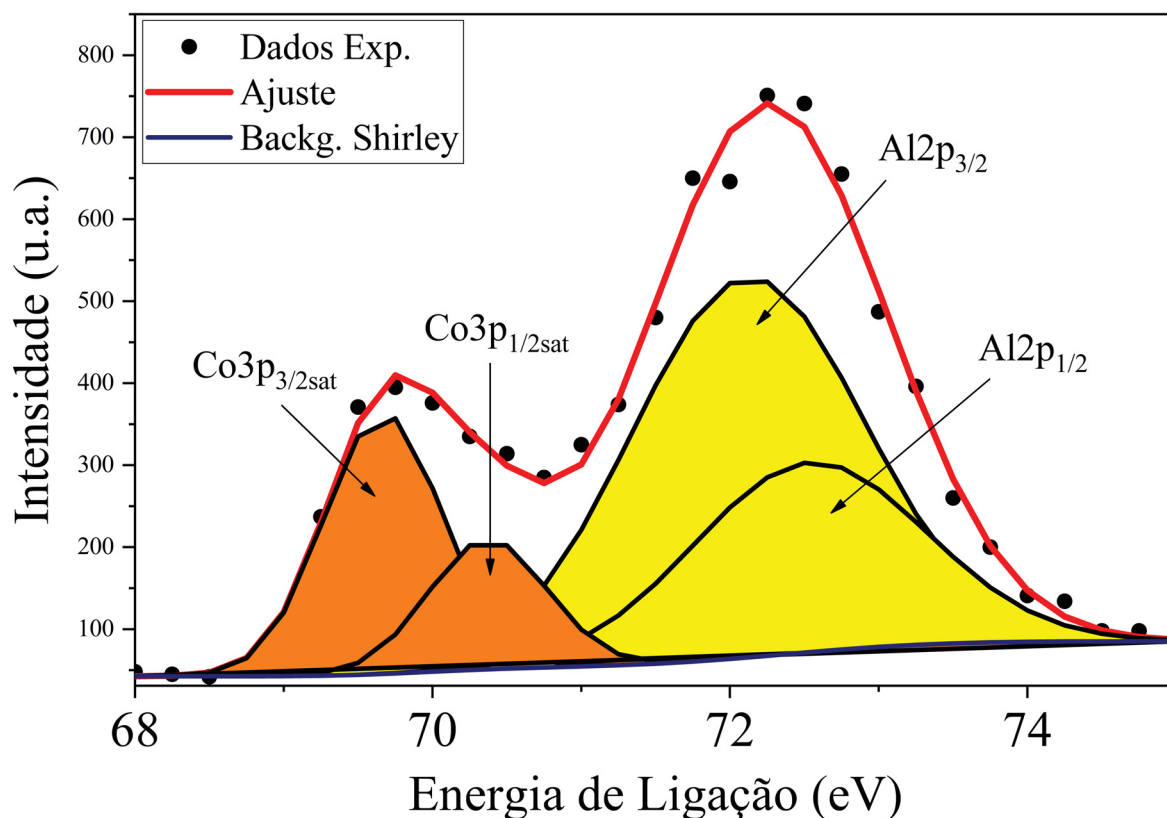


Figura 34: Representação de um espectro de XPS do Al_5Co_2 por meio dos dados de XPD. Contendo as informações dos níveis do núcleo Al 2p com as componentes $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ representadas pela cor amarela e para o satélite do Co 3p com as componentes $3p_{3/2}$ e $3p_{1/2}$ representada pela cor laranja.

É possível notar que no espectro de XPS da Figura 34 há a contribuição do Al 2p e também do satélite de Co 3p. Esta observação coincide com o resultado do trabalho de Verdier *et al.*[68], que obtiveram os mesmos picos com as energias de ligação muito próximas, sendo que para o Al foram $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ em 74,3 eV e 73,3 eV, respectivamente e para o satélite de Co foram $3p_{3/2}$ e $3p_{1/2}$ em 71,3 eV e 69,3 eV, respectivamente [68].

De acordo com o trabalho de Frost *et al.* [69] podemos dizer que o pico satélite do Co 3p (Figura 34) é do tipo *shake up*. O qual corresponde a efeitos dos estados finais que se originam quando o fotoelétron concede energia a um outro elétron do átomo. Este elétron vai para um estado não ocupado (*shake up*) de maior energia. Como consequência, o fotoelétron perde energia cinética e aparece a um maior valor de energia de ligação no espectro [39, 69].

Em seguida, após a observação dos níveis Al 2p e satélite de Co 3p, separamos as componentes de maior área, ou seja, Al $2p_{3/2}$ e Co $3p_{3/2}$. Assim, obtivemos dois padrões, representados na Figura 35.

De acordo com os padrões da Figura 35 e suas anisotropias, é possível notar que o padrão de Co é o melhor difratado com 56% de anisotropia, enquanto o Al possui 8%.

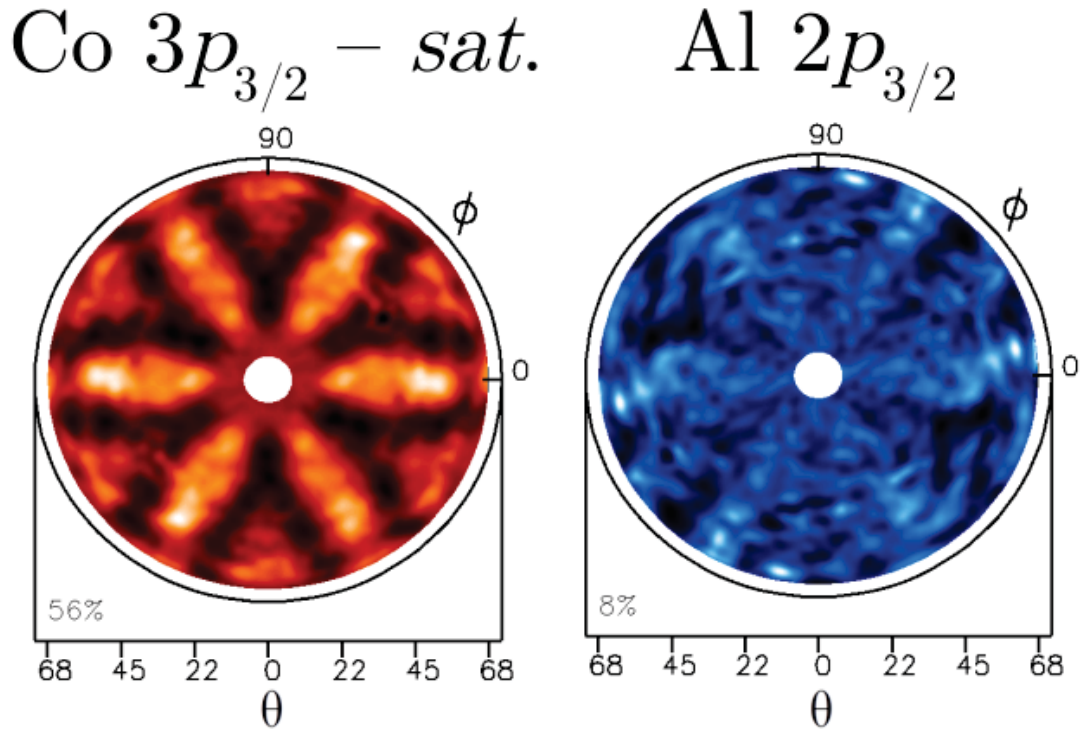


Figura 35: Separação das intensidades de difrações correspondentes aos elementos de satélite do Co $3p_{3/2}$ e Al $2p_{3/2}$.

Então, decidimos trabalhar com o padrão de satélite de Co $3p_{3/2}$, já que para o de Al não obtivemos um padrão “nítido”. Acreditamos que seja resposta de uma superfície rica em Al, assim, causando sobreposições de intensidades.

A construção do modelo de MSCD, baseado no padrão experimental do satélite do Co $3p_{3/2}$ (representado na Figura 35), realizou-se por meio da análise da linha $3p_{3/2}$ satélite do cobalto e também a linha $2p_{3/2}$ do alumínio para assim montarmos os arquivos de entrada (*inputs*). O MSCD recebeu os *inputs*, tais como: as matrizes de espalhamento radiais, as diferenças de fases (*phase shifts*) e os dados experimentais do XPD, de acordo com a energia do feixe de raios X de 350 eV, em que os átomos de Co foram considerados como os emissores.

A montagem do modelo de MSCD consistiu em inserir os parâmetros não estruturais, como:

- O nível e subnível do caroço dos fotoelétrons analisados, $2p_{3/2}$ para o Al e $3p_{3/2}$ correspondente ao Co;
- Os valores do vetor de onda com relação aos átomos de Al ($\vec{k}_{Al}$) e Co ($\vec{k}_{Co}$). Esses dependem da energia de excitação usada. Portanto, para $h\nu = 350$ eV os valores foram $\vec{k}_{Al} = 8,52 \text{ m}^{-1}$ e $\vec{k}_{Co} = 8,71 \text{ m}^{-1}$;
- Consideramos que o fotoelétron sofre até 8 espalhamentos para depois sair para o contínuo, conhecido como a ordem de espalhamento;

- Consideramos a ordem da representação de *Rehr* e *Albers* com o valor 4;
- O ângulo de abertura do detector foi de 3°;
- O ângulo θ com valor inicial 9°, final 69° e com o passo de 3°;
- O ângulo ϕ com valor inicial 30°, final 210° e com o passo de 3°;
- A temperatura de *Debye* do *cluster* sendo de 600 Kelvin [12];
- A temperatura 300 Kelvin para a qual a experiência foi realizada;
- O potencial interno ou de superfície (V_0) inicial utilizado foi 6,40 eV;
- A banda do *gap* de energia para este material é zero;
- O parâmetro de rede inicial utilizado foi 7,656 Å[12] e
- As informações referentes aos átomos presentes na amostra, como número de valência, densidade e peso molecular/atômico foram 33 elétrons, 4,34 g/cm³ e 252,78 g/mol, respectivamente.

Utilizamos o artigo de Meier *et al.* [12] e seu CIF *ICSD_CollCode109470*, como uma “condição inicial” para informações referentes as posições atômicas de cada átomo e as distâncias entre as camadas físicas. A sua célula unitária é representada na Figura 5.

Como discutido nos resultados LEED, há duas possíveis reconstruções de superfície. Portanto, primeiramente realizamos a reconstrução $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, já que esta é a utilizada por Meier *et al.* [12], cujos resultados foram obtidos com o mesmo cristal (Al_5Co_2 (001)). Posteriormente, realizamos a reconstrução (1×1) .

De acordo com o Meier *et al.* [12], são sugeridas três terminações da reconstrução $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ que são apresentados na Figura 36. Ao longo da direção [001], do composto Al_5Co_2 , consiste um empilhamento periódico de camadas atômicas alternadas planas (F) e enrugadas (P) [12].

O primeiro modelo é uma superfície terminada em P com átomos de Al_3 por célula unitária reconstruída mostrada na Figura 36(a), denominado $\text{P}_{6\text{Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30}$. O segundo modelo consiste em uma superfície terminada em P com 15 átomos de Al_3 ausentes por célula unitária reconstruída, chamada $\text{P}_{15\text{Al miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30}$ (Figura 36(b)). Por fim, a terceira consiste em uma superfície terminada em F com 6 átomos de Al_2 e 9 átomos de Co_2 ausentes (Figura 36(c)). Este terceiro modelo é denominado $\text{F}_{15\text{Al\&Co miss}}^{(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30}$.

Portanto, de acordo com as três terminações da reconstrução $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ apresentadas, realizamos a montagem do MSCD e as análises do XPD para estas. A representação da camada superficial dos três modelos são apresentadas na Figura 37.

É possível notar que há uma boa concordância na construção teórica entre os resultados da Figura 37 com os de Meier *et al.* [12] (Figura 36). No entanto, a reconstrução $(\sqrt{3} \times$

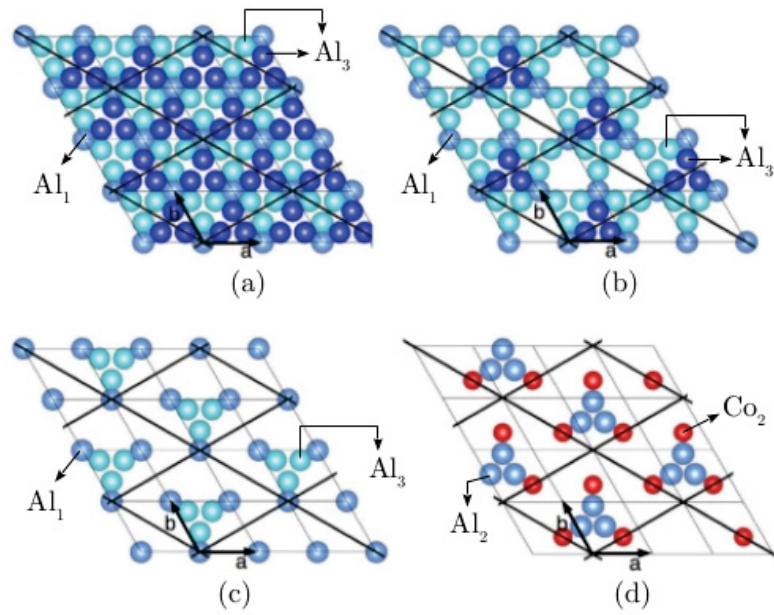


Figura 36: Camada de superfície para (a) camada P completa e os três modelos de superfície considerados: (b), (c), (d) as células unitárias básicas e reconstruídas representadas com linhas pretas. Os átomos de Al são apresentados pelos diferentes tons de azul e o Co, para a terminação F, em vermelho [12].

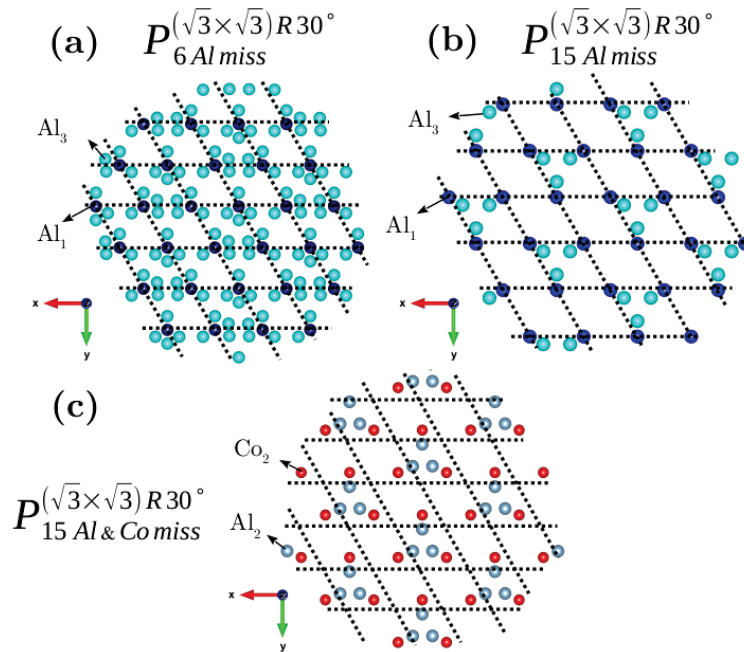


Figura 37: Resultados das três reconstruções de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Os átomos vermelhos correspondem ao Co_2 , os azuis marinho ao Al_1 , os azuis turquesa ao Al_3 e os azuis claro Al_2 .

$\sqrt{3})R30^\circ$, em nosso trabalho, não foi compatível com o resultado experimental. Os padrões de XPD divergiram muito, ou seja, o fator de confiabilidade superou o valor de $R_a = 1$ e também visualmente não apresentou semelhança com o padrão experimental da Figura 35.

Em seguida, realizamos a reconstrução (1×1) para quatro modelos com terminações diferentes para a análise do padrão experimental, ou seja, construímos os modelos para *inputs* no MSCD com estruturas de superfícies diferentes, podendo começar a partir da 1^a, 2^a 3^a ou até da 4^a camada física (ilustrada na Figura 38).

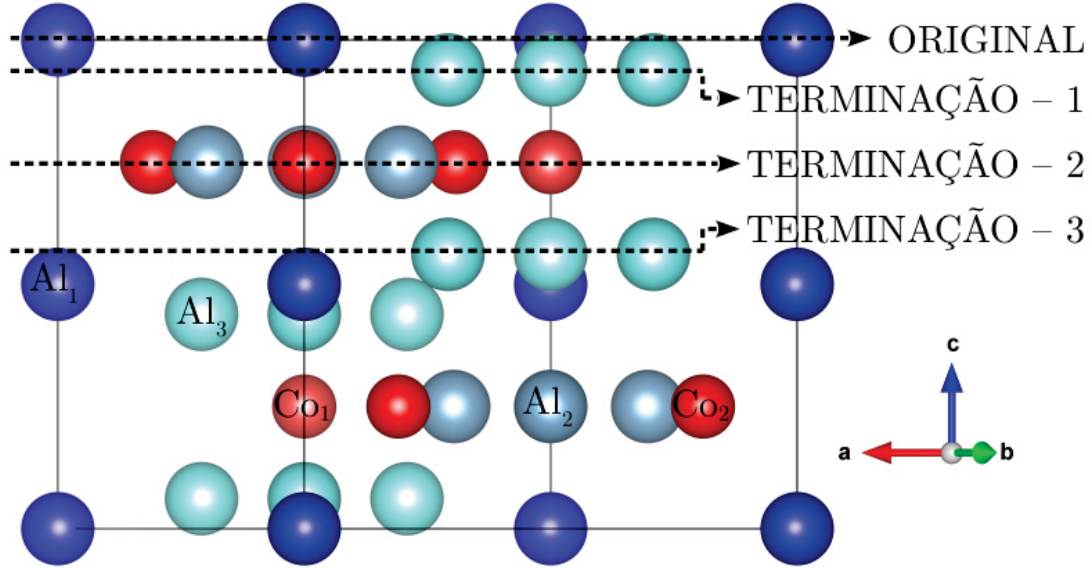


Figura 38: Representação da visão lateral da célula unitária utilizada em [12], destacando as camadas iniciais de cada terminação.

As quatro terminações estão ilustradas na Figura 39, contendo os átomos no formato *cluster*.

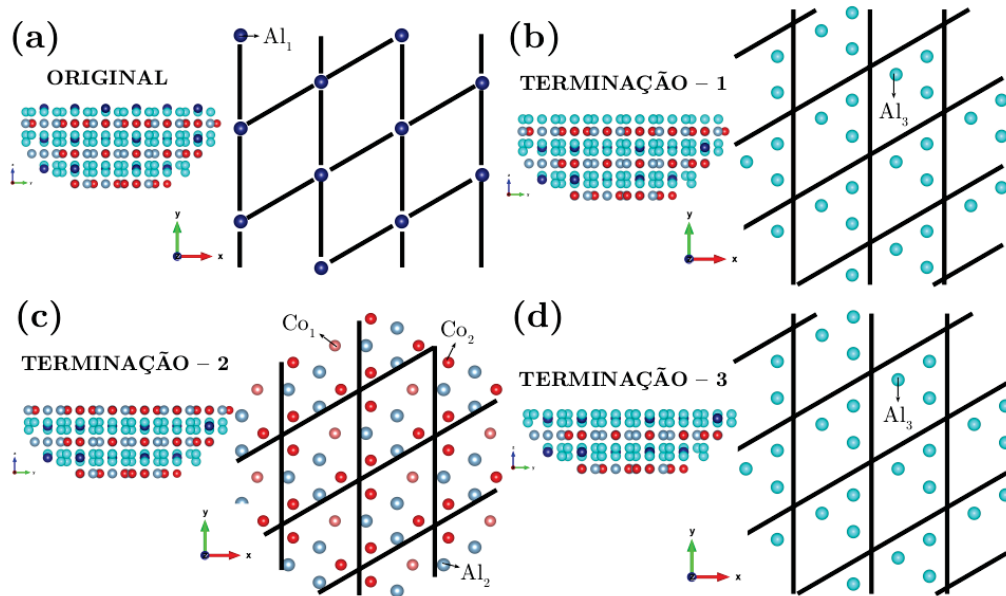


Figura 39: Representação dos 4 modelos de *clusters* na orientação $[001]$. As esferas azuis e vermelhas correspondem aos átomos de Al e Co, respectivamente.

O primeiro modelo foi construído com a estrutura “completa”, denominada como ORIGINAL, onde sua 1^a camada é formada pelos átomos de Al₁ (Figura 39(a)). No segundo

modelo, denominado de TERMINAÇÃO – 1 (Figura 39(b)), retiramos a 1ª camada física do nosso *cluster* ORIGINAL, e sua superfície forma-se por átomos de Al₃. O terceiro modelo, corresponde a retirada da 1ª e 2ª camada física do *cluster* ORIGINAL, contendo a combinação de 3 átomos, Al₂, Co₁ e Co₂, sendo chamada de TERMINAÇÃO – 2 (Figura 39(c)). Por fim, no quarto modelo, denominado por TERMINAÇÃO – 3 (Figura 39(d)), retiramos a 1ª, 2ª e a 3ª camada física do *cluster* ORIGINAL, no qual a sua superfície coincide com a TERMINAÇÃO – 1, porém as camadas mais internas diferem-se, sendo uma superfície rica em Al.

A Figura 40, representa os primeiros padrões teóricos de XPD, não otimizados, fornecidos pelo programa MSCD para as 4 terminações utilizadas.

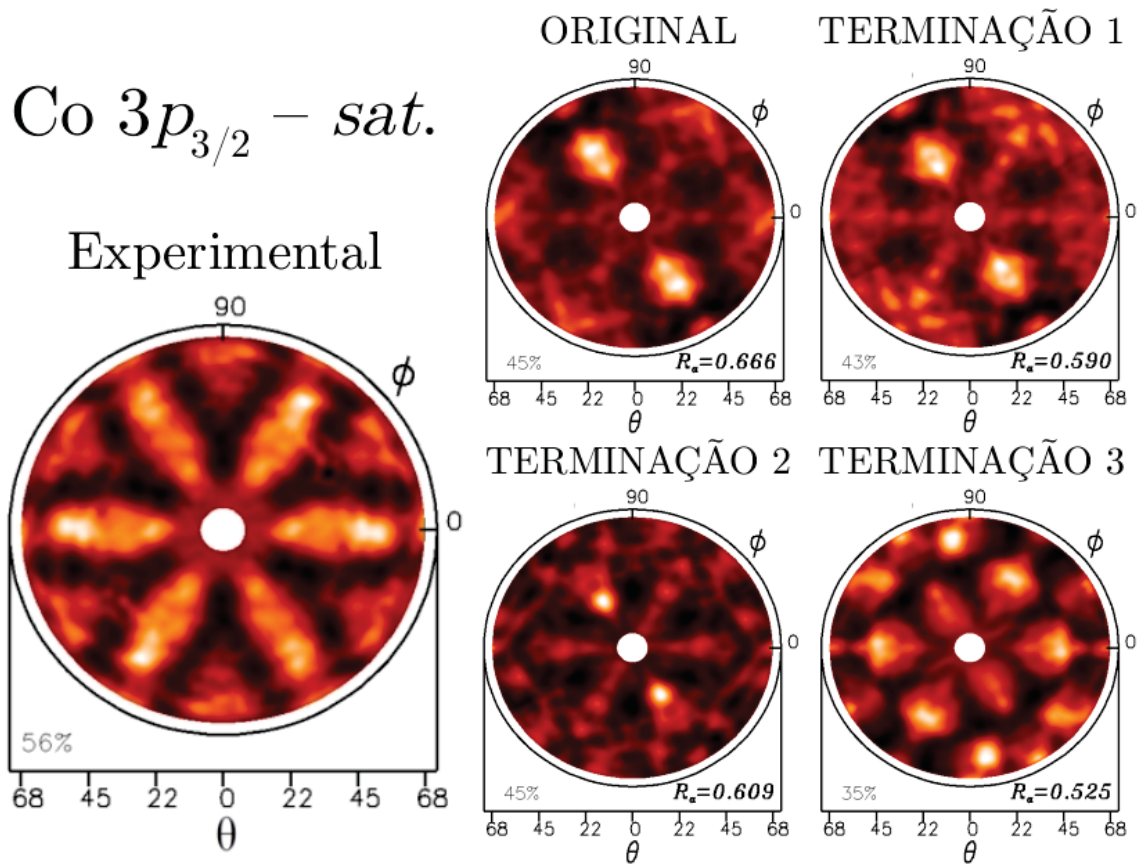


Figura 40: A esquerda está o padrão experimental e a direita os primeiros padrões teóricos do satélite de Co $3p_{3/2}$ das 4 terminações sem otimizar.

Nota-se que o valor de R_a é relativamente alto, sendo este o fator de confiabilidade, em que quanto mais próximo de zero, maior a concordância entre os dados teóricos e experimentais.

O modelo de TERMINAÇÃO – 3, apresentou uma melhor concordância entre os dados teóricos e experimentais, até o momento, de acordo com a Figura 40. No entanto, o seu padrão apresentou intensidades consideravelmente diferentes, comparada com o dado experimental.

Portanto, como estamos trabalhando com um material considerado como um aproximado dos quasicristais, este podendo possuir estrutura ordenada porém não periódica, decidimos realizar o teste de adicionar um segundo domínio na superfície de cada modelo, estando em uma rotação de 60° entre eles. Assim, seria possível explicar o padrão de 6 pontos de intensidades no resultado da imagem LEED. Os padrões são representados na Figura 41.

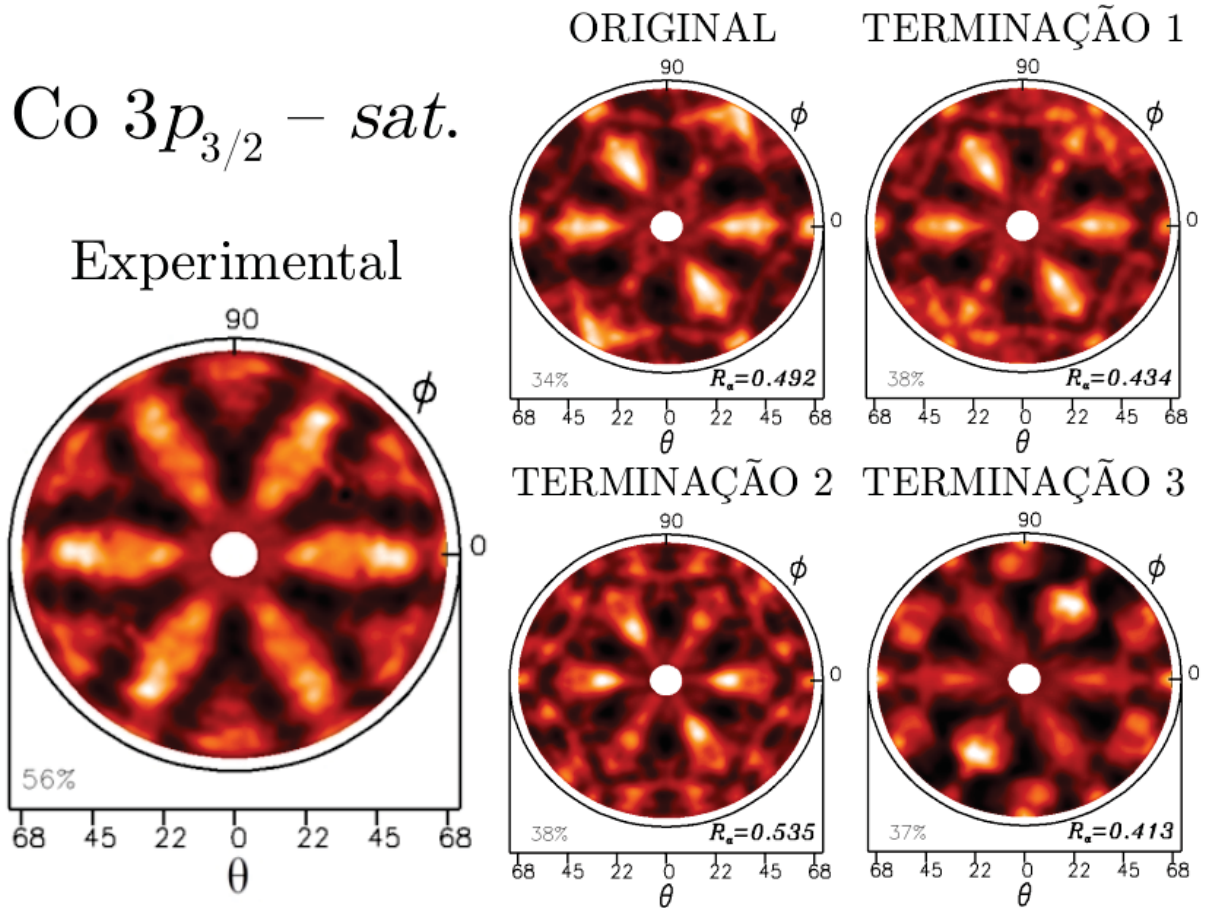


Figura 41: Padrões de XPD dos 4 modelos para dois domínios em sua superfície com um ângulo de 60° entre eles.

É possível notar a aparição de 6 pontos de intensidade nos padrões que assemelham-se ao experimental e, também, o valor do fator de confiabilidade (R_a) para os modelos diminuiu em torno de 0,1 do seu valor. Logo, podemos dizer que há um segundo domínio na superfície da amostra em estudo e estes estão rotacionados em um ângulo de 60° entre si.

O valor do parâmetro de rede inicial usado foi de $7,656 \text{ \AA}$. No entanto, decidimos realizar a otimização deste, para notar se haveria alguma mudança no valor do parâmetro, consequentemente, a diminuição ou aumento no valor do R_a . A otimização é um processo de refinamento, ou seja, fornecemos os dados experimentais e um valor inicial, neste caso o parâmetro $7,656 \text{ \AA}$, e o programa de Algoritmo Genérico (*Genetic Algorithm* – GA) nos

fornece o melhor valor que se adapta aos dados experimentais. Portanto, utilizamos o modelo ORIGINAL para esse processo. O resultado está representado em um gráfico do R_a em função do parâmetro de rede, ilustrado na Figura 42.

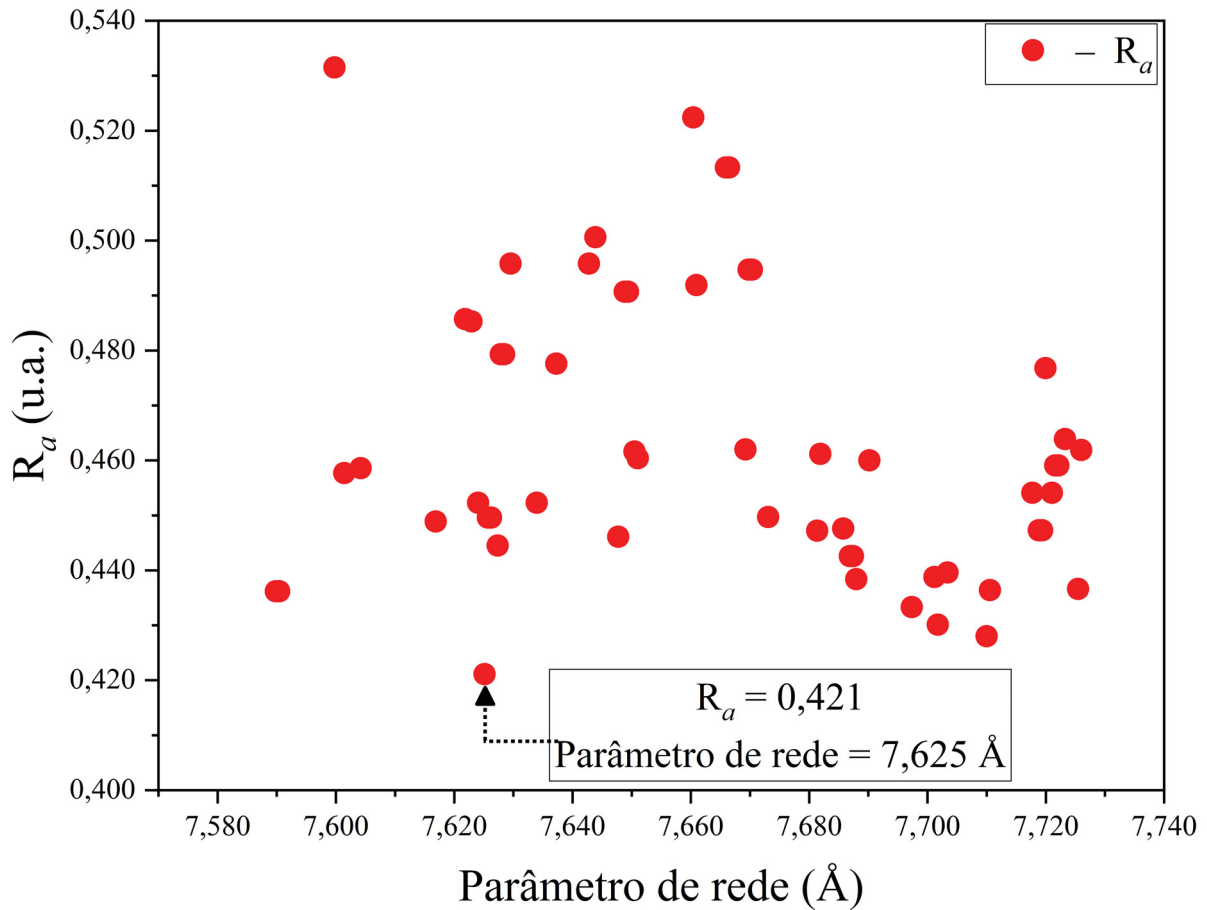


Figura 42: Resultado da otimização do R_a em função do parâmetro de rede, utilizando o modelo ORIGINAL.

De acordo com a Figura 42, notamos que o melhor $R_a = 0,421$, corresponde ao nosso novo parâmetro de rede de 7,625 Å para os 4 modelos de terminações diferentes.

Em seguida, realizamos a otimização de 5 parâmetros para cada terminação, sendo as 5 primeiras distâncias entre camadas físicas. Por exemplo, no modelo ORIGINAL as distancias otimizadas foram entre: Al_1 e Al_3 (d_{12}), Al_3 e $Al-Co$ (d_{23}), $Al-Co$ e Al_3 (d_{34}), Al_3 e Al_1 (d_{45}) e, por fim, Al_1 e Al_3 (d_{56}), onde $Al-Co$, corresponde à camada que possui Al_3 , Co_1 e Co_2 . Este mesmo raciocínio usou-se para as outras 3 terminações.

Os resultados das otimizações estão representados nas tabelas abaixo. Colocamos os valores da estrutura *bulk* (de acordo com a célula unitária da Figura 5) correspondente a cada terminação e utilizamos a Equação 24 para encontrar o erro do R_a .

Tabela 1: Resultados da otimização para a terminação ORIGINAL, contendo os valores da estrutura *bulk* e o desvio padrão entre os dados (σ).

Distâncias entre camadas (Å)	<i>Bulk</i>	ORIGINAL	σ
d_{12}	0,451	0,937	$\pm 0,344$
d_{23}	1,427	2,369	$\pm 0,667$
d_{34}	1,427	1,556	$\pm 0,091$
d_{45}	0,450	0,478	$\pm 0,019$
d_{56}	0,451	0,745	$\pm 0,208$
R_a	0,492$\pm$0,034	0,352$\pm$0,014	

Tabela 2: Resultados da otimização para a TERMINAÇÃO – 1, contendo os valores da estrutura *bulk* e o desvio padrão entre os dados (σ).

Distâncias entre camadas (Å)	<i>Bulk</i>	TERMINAÇÃO – 1	σ
d_{12}	1,427	2,249	$\pm 0,582$
d_{23}	1,427	1,426	$\pm 0,001$
d_{34}	0,450	0,991	$\pm 0,382$
d_{45}	0,450	0,198	$\pm 0,179$
d_{56}	1,427	1,307	$\pm 0,085$
R_a	0,434$\pm$0,029	0,296$\pm$0,021	

Tabela 3: Resultados da otimização para a TERMINAÇÃO – 2, contendo os valores da estrutura *bulk* e o desvio padrão entre os dados (σ).

Distâncias entre camadas (Å)	<i>Bulk</i>	TERMINAÇÃO – 2	σ
d_{12}	1,427	1,664	$\pm 0,168$
d_{23}	0,450	0,832	$\pm 0,270$
d_{34}	0,451	0,772	$\pm 0,227$
d_{45}	1,427	1,427	$\pm 0,000$
d_{56}	1,427	1,427	$\pm 0,000$
R_a	0,535$\pm$0,013	0,463$\pm$0,010	

Tabela 4: Resultados da otimização para a TERMINAÇÃO – 3, contendo os valores da estrutura *bulk* e o desvio padrão entre os dados (σ).

Distâncias entre camadas (Å)	<i>Bulk</i>	TERMINAÇÃO – 3	σ
d_{12}	0,450	0,300	$\pm 0,106$
d_{23}	0,451	0,451	$\pm 0,000$
d_{34}	1,427	0,907	$\pm 0,367$
d_{45}	1,427	1,592	$\pm 0,117$
d_{56}	0,450	0,453	$\pm 0,002$
R_a	0,413$\pm$0,011	0,229$\pm$0,007	

No término das otimizações, geramos os padrões teóricos de XPD para as 4 terminações, sendo representados na Figura 43.

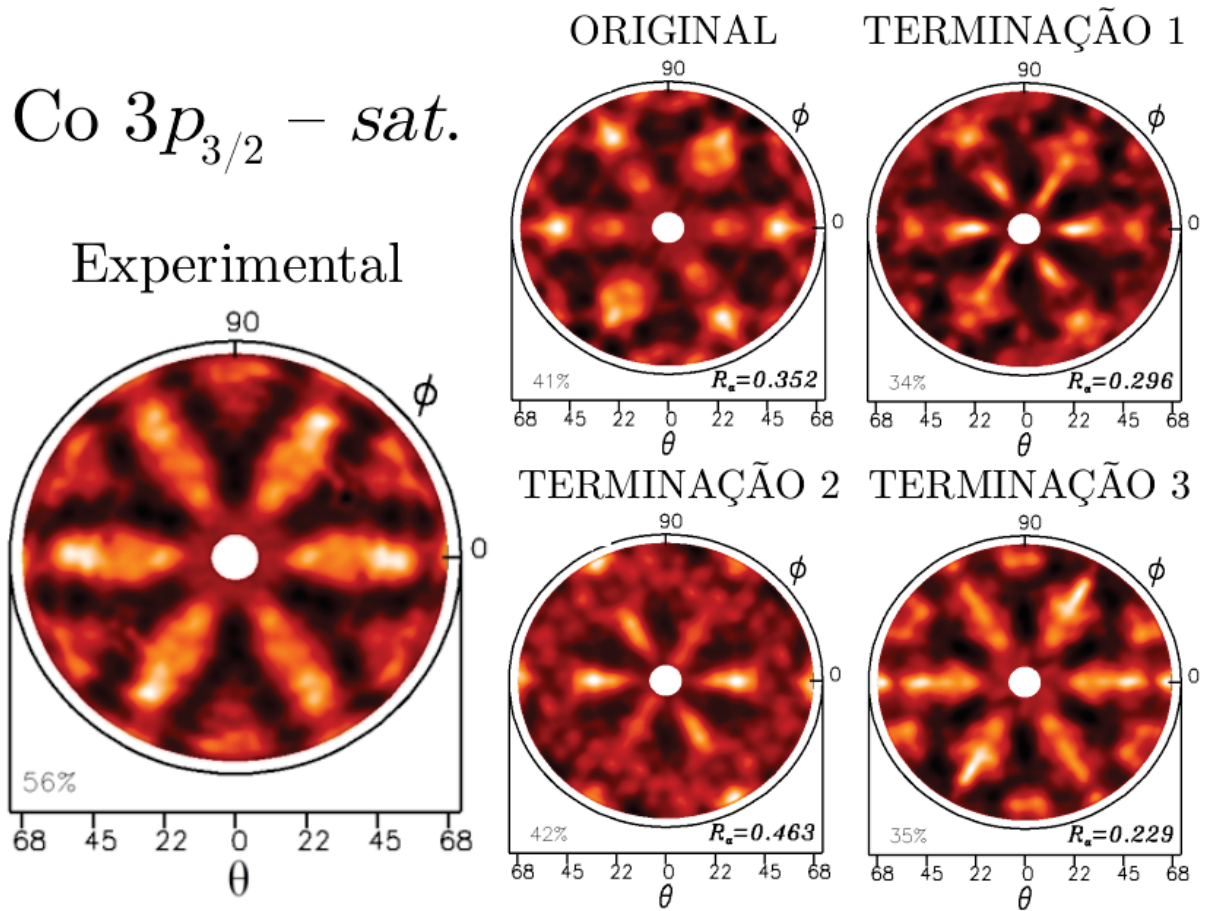


Figura 43: Resultados das otimizações para os 5 parâmetros de cada terminação.

Ao comparar os resultados ilustrados nas figuras 41 e 43, é possível notar que para o modelo de TERMINAÇÃO – 2, o R_a diminuiu em torno de 0,07. Enquanto os modelos

ORIGINAL e TERMINAÇÃO – 1, apresentaram uma redução em torno de 0,14 no valor do R_a . Já para a TERMINAÇÃO – 3, a diminuição foi em torno de 0,18. Nesse caso seu padrão teórico de XPD apresenta uma boa concordância com o experimental, tanto computacional (como observado na Tabela 4) quanto visual, comparado com as outras terminações.

Para ilustrar ainda mais a concordância, apresentamos na Figura 44 uma comparação entre curvas teóricas, fornecidas pela simulação, e experimentais já otimizadas para cada terminação. Escolhemos quatro diferentes ângulos polares que realizaram a varredura de 30° à 210° e consideramos o Co $3p_{3/2}$ emitindo.

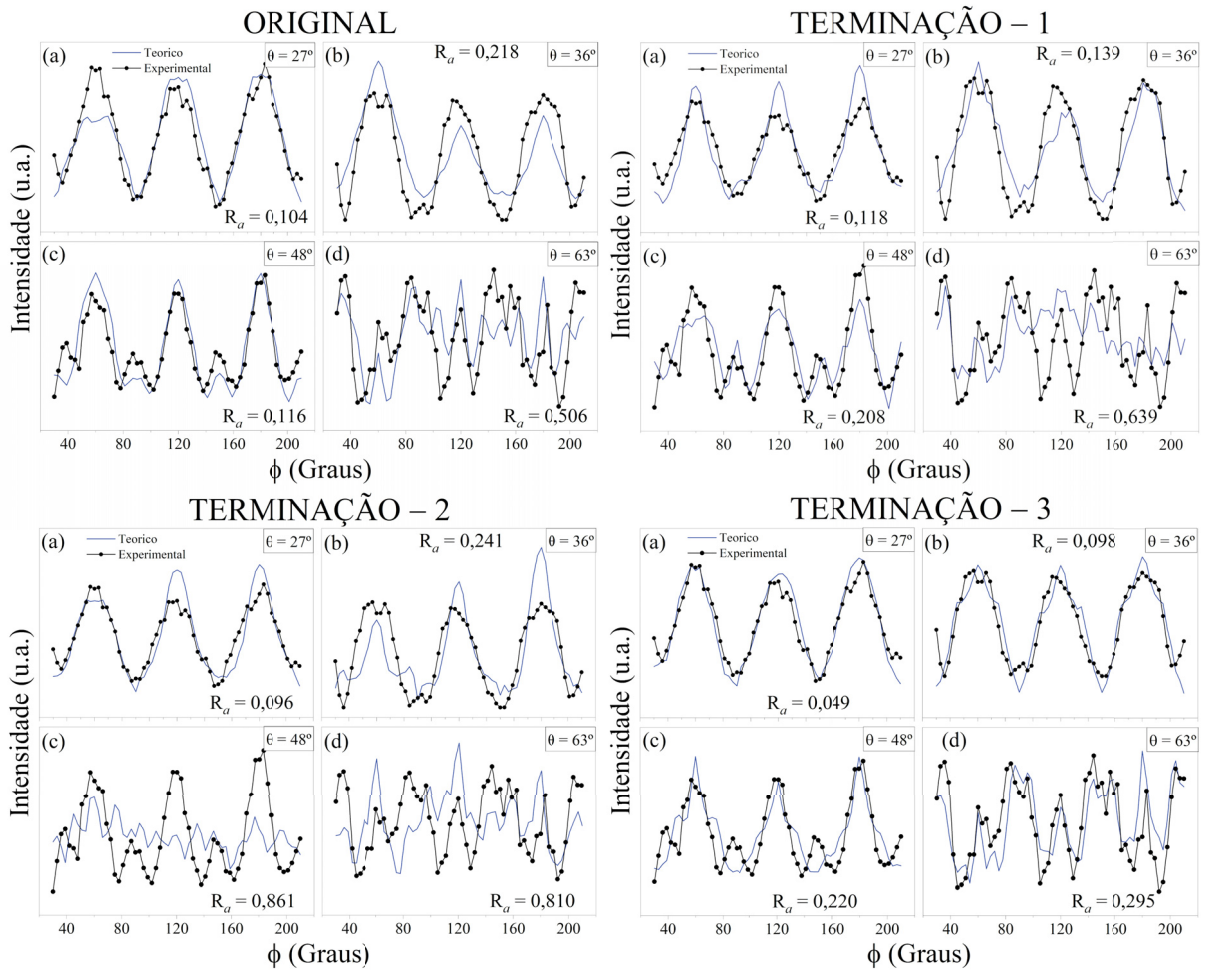


Figura 44: Comparação entre simulação, realizada por meio do MSCD, e os dados experimentais de XPD para quatro diferentes ângulos polares de emissão para o Co $3p_{3/2}$ emitindo para os 4 modelos. As curvas em azul indicam os resultados da simulação com o MSCD e as curvas em preto indicam os dados experimentais.

Notamos que para ângulos de 27° e 36° , os quais trazem mais informação estrutural da superfície, obtemos fatores de confiabilidade baixos. Por exemplo, para a TERMINAÇÃO – 3 em $\theta = 27^\circ$ e 36° , obtivemos R_a de 0,049 e 0,098, respectivamente.

Tanto o modelo ORIGINAL quanto o TERMINAÇÃO – 3, apresentaram um valor de R_a baixo e, relativamente, bom. Isso confirma ainda mais o estudo de Alarcón *et al.*[70]

no caso da superfície (001) para o composto Al_5Co_2 , onde a camada atômica mais rica em Al é preferida como terminação de superfície ao invés de camadas de Al-Co misturadas [70].

Ao notar que a TERMINAÇÃO – 3 é preferível como terminação de superfície do Al_5Co_2 (001), de acordo com R_a encontrado nas figuras 43 e 44, decidimos realizar a otimização da temperatura de Debye (Θ_D) e do potencial de superfície (V_0) para este modelo. Os resultados estão representados na Figura 45.

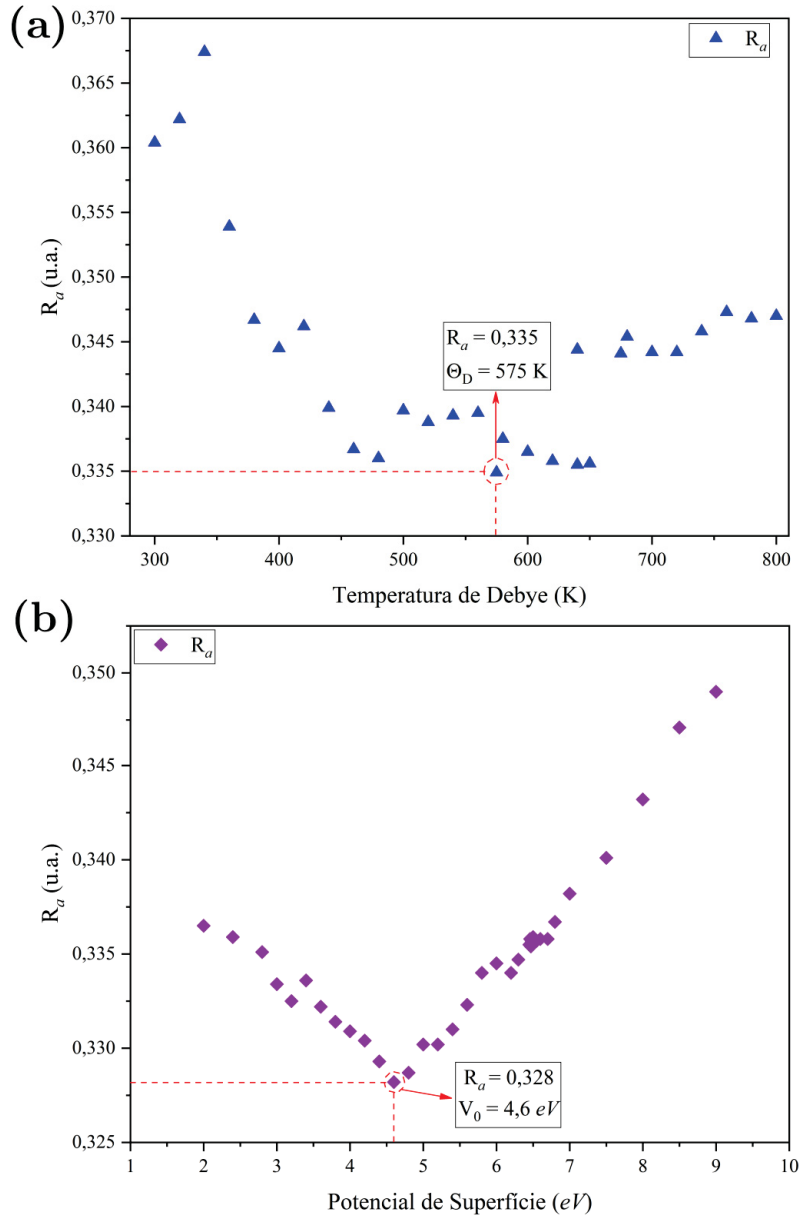


Figura 45: Resultado das otimizações expressas em gráficos do R_a em função: (a) da temperatura de Debye e (b) do potencial de superfície.

De acordo com a Figura 45, notamos que ambos os gráficos, (a) e (b), possuem um formato similar à uma parábola, em que o seu mínimo nos fornece o menor valor do fator de confiabilidade para o melhor parâmetro que se adapta à estrutura.

A temperatura de Debye e o potencial de superfície passam a ser usados como 575 K e 4,6 eV, respectivamente. O valor de $\Theta_D = 575$ K aproxima-se dos valores encontrados por Meier *et al.* [12], em que obtiveram $\Theta_D = 600$ K por meio dos dados experimentais (obtido do calor específico do composto Al_5Co_2 com relação ao aquecimento) e $\Theta_D = 550$ K por cálculos utilizando a equação do modelo de Debye [12].

Ao inserir os novos parâmetros não estruturais, $\Theta_D = 575$ K e $V_0 = 4,6$ eV, realizamos a construção do padrão de XPD para a TERMINAÇÃO – 3, a qual contém o menor valor do R_a , apresentado na Figura 43. O resultado está ilustrado na Figura 46.

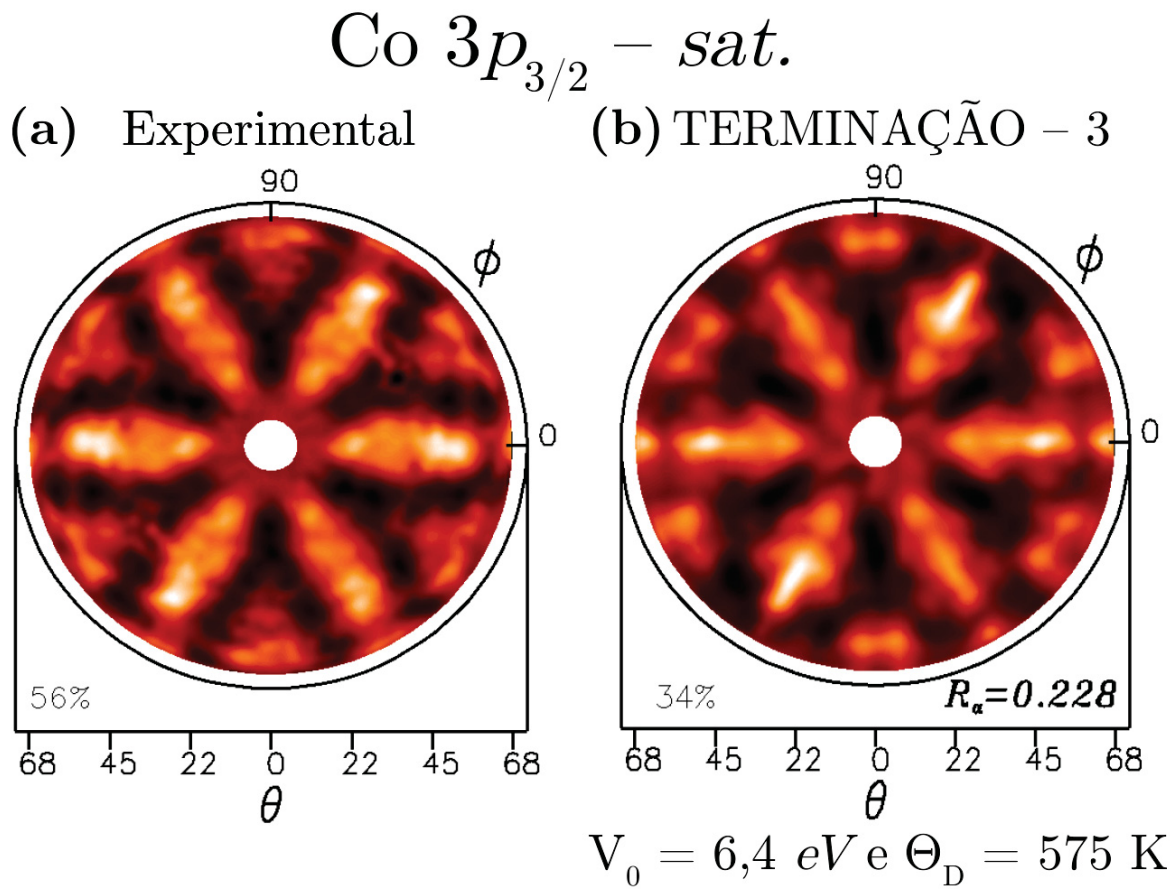


Figura 46: Comparação entre os padrões de XPD: (a) Experimental e (b) Teórico correspondente à TERMINAÇÃO – 3 otimizado e com os novos parâmetros $\Theta_D = 575$ K e $V_0 = 4,6$ eV.

Portanto, como a terminação de superfície do Al_5Co_2 (001) não contém átomos de Co, espera-se que a reatividade catalítica da superfície (001) de Al_5Co_2 seja baixa, embora os átomos de Co abaixo da superfície influenciem levemente a estrutura eletrônica da superfície (001) [71]. De acordo com o Meier *et al.* [25], a superfície $(2\bar{1}0)$ é um catalisador altamente seletivo, porém moderadamente ativo para semi-hidrogenação de butadieno, na qual a atividade da superfície e a seletividade dependem fortemente da estrutura da superfície.

O átomo de Co_1 , pertencente à célula unitária apresentada na Figura 5, está ligado

com 6 átomos de Al_3 . No entanto, de acordo com o artigo de Meier *et al.* [12], os átomos de Co_1 fazem parte da camada física juntamente aos átomos de Al_2 , enquanto os Co_2 estão na camada abaixo, denominada formação de corrugação. Realizamos as montagens e otimizações das terminações (ORIGINAL, TERMINAÇÃO – 1 e TERMINAÇÃO – 2) com estas especificações e os resultados são apresentados na Figura 47.

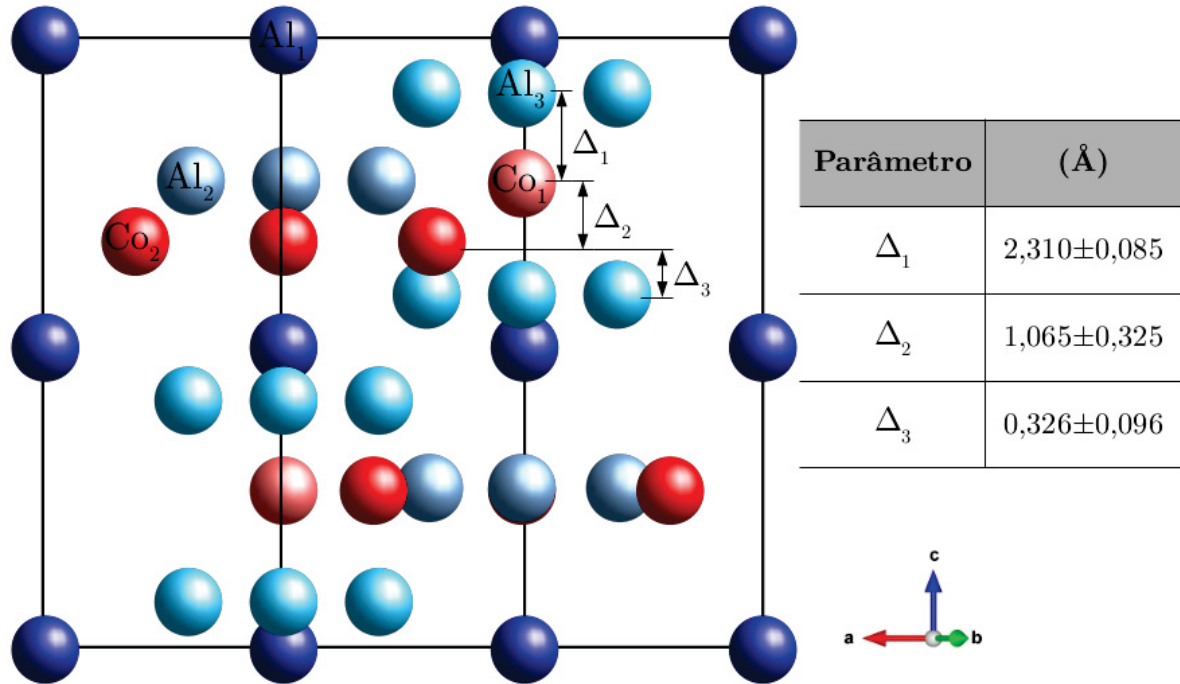


Figura 47: Vista lateral da célula unitária. As esferas azuis representam o Al e as vermelhas o Co. Δ é o enrugamento médio nas camadas superficiais, contendo o desvio padrão dos espaçamentos com relação as terminações.

Portanto, nota-se enrugamentos relativamente grandes, sendo $\Delta_1 = 2,310 \text{ \AA}$, $\Delta_2 = 1,065 \text{ \AA}$ e $\Delta_3 = 0,326 \text{ \AA}$, obtidos por meio da técnica de XPD e onde utilizamos o *software* MSCD. No trabalho de Meier *et al.* [12], a enrugação com relação ao átomo Co_1 é mostrada, no entanto, a terminação analisada é diferente correspondendo à reconstrução $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi estudado a estrutura de superfície do composto, considerado como um aproximado dos quasicristais, Al_5Co_2 de fases decagonais, obtido pelo método de *Czochralski* e analisado um único cristal crescido. A superfície investigada foi a (001), por meio das técnicas XPS, LEED e XPD onde utilizamos o *software* MSCD.

De acordo com os dados de XPS, realizado no *Institut Jean Lamour* – França usando raios X de Mg K_α , obtivemos uma superfície limpa e composta apenas por Al e Co, esses elementos foram identificados pelas linhas Al 2p, Al 2s e Co 2p, próximos às energias de 75,8 eV, 121,5 eV e 781,3 – 795,2 eV, respectivamente. Padrões de difração LEED foram registrados para 5 diferentes energias do feixe de elétrons incidentes. Logo, 2 modelos de reconstrução foram propostos, sendo (1×1) e $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$. Portanto, o XPD foi aplicado no composto, com uma energia de feixe constante de 350 eV e por meio do modo angular de análise.

Ao realizar a simulação por meio do MSCD, o modelo que apresentou a melhor concordância entre os dados experimentais e teóricos e boa comparação visual entre os padrões, foi o de reconstrução (1×1) , possuindo a formação de 2 domínios rodados em 60° entre si. O parâmetro de rede foi otimizado com relação à estrutura do ORIGINAL e o valor que apresentou o menor R_a foi o de 7,625 Å. Os parâmetros não estruturais, como: temperatura de Debye e o potencial de superfície, foram otimizados e aplicados com relação a estrutura da TERMINAÇÃO – 3. Correspondendo aos valores de $\Theta_D = 575$ K e $V_0 = 4,6$ eV. Para a qual encontramos um fator de confiabilidade R_a de 0,228.

Por fim, esse trabalho, aparentemente, foi o primeiro estudo de um aproximado de quasicristal via técnica XPD. O importante também, é o fato de que, até o momento este é talvez o único trabalho no qual o estudo da estrutura cristalográfica foi realizada por meio de um pico satélite e não um dos picos principais do elemento em questão, que em nosso caso foi o satélite *shake up* do Co 3p.

A APÊNDICE

Ultra-Alto Vácuo (UHV)

O ultra-alto vácuo é necessário para a maioria dos experimentos de superfície, para que essa esteja livre de gases adsorvidos e de contaminantes. A adsorção é um processo espontâneo que ocorre sempre que uma superfície de um sólido é exposta a uma gás. O grau desta depende da temperatura, pressão e área da superfície [64]. Em seguida, vamos demonstrar a variação de alguns parâmetros com relação a pressão.

O parâmetro de densidade do gás (ρ) é estimado por meio da lei do gás ideal:

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{P}{k_B \cdot T} , \quad (34)$$

onde ρ é a densidade do gás [moléculas/m³], P é a pressão [N·m⁻²], k_B é a constante de Boltzmann, que é $\frac{R}{N_A} = 1,38 \times 10^{-23}$ [J·K⁻¹] e T é a temperatura [K].

A distância média que uma partícula percorre na fase gasosa entre colisões pode ser determinada a partir de um modelo simples de colisão de esfera “dura”. Essa quantidade é conhecida como o livre caminho médio de partículas, denotado por λ e para moléculas neutras é dado pela equação:

$$\lambda = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot P \cdot \sigma} , \quad (35)$$

sendo λ o caminho livre médio [m] e $\sigma = \pi d^2$ a seção transversal de colisão [m²]

Um dos fatores cruciais para determinar quanto tempo uma superfície pode se manter limpa, é o número moléculas de gás impactando na superfície a partir da fase gasosa, em que o fluxo incidente é o número de moléculas incidentes por unidade de tempo por unidade de área da superfície.

A distribuição de velocidade do gás de *Maxwell-Boltzmann* é representada pela Equação 36:

$$f_{MB}(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot e^{\left(\frac{-mv^2}{2k_B T} \right)} , \quad (36)$$

onde $f_{MB}(v)$ é a função de distribuição de velocidades, v é a velocidade molecular [m·s⁻¹] e m é a massa molecular [kg].

Ao usar a combinação das ideias da Física Estatística, a equação do gás ideal e a distribuição de velocidade do gás (Equação 36), podemos calcular o fluxo para um determinado conjunto de condições: pressão, temperatura, etc. Porém, necessitamos da velocidade média.

A velocidade molecular média ($v_{méd}$) é obtida por meio da distribuição de *Maxwell-*

Boltzmann das velocidades dos gases (Equação 36) por integração:

$$v_{méd} = \int_0^{+\infty} v \cdot f_{MB}(v) \cdot dv , \quad (37)$$

realizando a integração, obtemos $v_{méd}$ que é dada por:

$$v_{méd} = \sqrt{\frac{8k_B T}{m\pi}} . \quad (38)$$

O fluxo incidente, Φ , está relacionada com a densidade do gás acima da superfície e a velocidade molecular média deste, dado por [72]:

$$\Phi = \frac{1}{4} \cdot \rho \cdot v_{méd} , \quad (39)$$

em que Φ é o fluxo [moléculas $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$], ρ é a densidade do gás [moléculas m^{-3}] e $v_{méd}$ é a velocidade molecular média [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$].

Portanto, ao combinar as equações 34, 38 e 39, obtém-se a equação de *Hertz-Knudsen* para o fluxo incidente em função da massa molecular, temperatura e da pressão [72, 73]:

$$\Phi = \frac{P}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k_B \cdot T}} . \quad (40)$$

Podemos ver imediatamente que o fluxo Φ é proporcional à pressão P .

A Tabela 5 fornece valores aproximados de acordo com o ambiente em uma câmara de análise. Geralmente, esses valores, dependem de fatores como temperatura e massa molecular [64, 73].

Tabela 5: Valores aproximados correspondentes à pressão, densidade do gás, livre caminho médio, fluxo incidente e ao tempo de limpeza, para diferentes grau de vácuo, onde ML corresponde à uma monocamada. Adaptado de [64, 73].

Grau de Vácuo	Pressão (Torr)	Densidade do Gás (moléculas m^{-3})	Livre Caminho Médio (m)	Fluxo ($\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	Tempo de Formação de ML (s)
Atmosfera	760	2×10^{25}	7×10^{-8}	10^{21}	10^{-9}
Baixo	1	3×10^{22}	5×10^{-5}	10^{18}	10^{-6}
Médio	10^{-3}	3×10^{19}	5×10^{-2}	10^{15}	10^{-3}
Alto	10^{-6}	3×10^{16}	50	10^{12}	1
Ultra-Alto	10^{-10}	3×10^{12}	5×10^5	10^9	10^4

Para iniciar experimentos com uma superfície limpa e garantir que não ocorra contaminação significativa por gases de fundo, a pressão deve ser tal que o tempo necessário

para o acúmulo de contaminantes seja substancialmente maior do que o necessário para conduzir o experimento ou seja, da ordem de algumas horas [39, 64].

Referências

- [1] A. A. C. Cotta, “Estudo da estrutura da superfície (001) de um monocristal de Cu₉₀Au₁₀ via difração de elétrons de baixa energia e difração de fotoelétrons.” Mestrado em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- [2] L. A. M. Barreto, “Estudo da estrutura Nb(100) (3×1)-O via LEED e XPS.” Mestrado em Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.
- [3] *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 9th ed.
- [4] W. Wolf, *Desenvolvimento de novas ligas quasicristalinas à base de alumínio*. Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.
- [5] R. d. S. Macedo, *Materiais à base de hidróxidos duplos lamelares de cobalto e alumínio: intercalação, reatividade e formação de compósitos por pirólise*. Doutorado em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- [6] C. Yano, “Quasicristais reconhecidos. | Ciência hoje..” Disponível em: <https://cienciahoje.org.br/acervo/quasicristais-reconhecidos-3/>. Acesso em: 16 março 2021.
- [7] N. Prize, “Dan Shechtman. Facts.” Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2011/shechtman/facts/>. Acesso em: 16 março 2021.
- [8] D. Shechtman, “The discovery of quasicrystals | Scientific background on the Nobel Prize in Chemistry,” *The Royal Swedish Academic of Sciences, Stocolmo-Suiça*, pp. 1–13, 2011.
- [9] I. Caracelli, “Nobel em Química 2011: Descoberta dos Quasicristais, uma Nova Classe de Sólidos,” *Química Nova na Escola*, vol. 33, no. 4, pp. 206–210, 2011.
- [10] A. Calixto, *Desenvolvimento "In Situ" de intermetálicos Fe-Al em superfícies de aço carbono através da aplicação por aspersão térmica de pós de ferro e alumínio misturados*. Doutorado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- [11] P. Šulháněk, M. Drienovský, I. Černíčková, L. Ďuriška, R. Skaudžius, Ž. Gerhátová, and M. Palcut, “Oxidation of Al-Co alloys at high temperatures,” *Materials*, vol. 13, no. 14, p. 3152, 2020.
- [12] M. Meier, J. Ledieu, M.-C. De Weerd, Y.-T. Huang, G. Abreu, K. Pussi, R. Diehl, T. Mazet, V. Fournée, and E. Gaudry, “Interplay between bulk atomic clusters and

- surface structure in complex intermetallic compounds: The case study of the Al_5Co_2 (001) surface,” *Physical Review B*, vol. 91, no. 8, p. 085414, 2015.
- [13] P. Priputen, M. Kusý, M. Drienovský, D. Janičkovič, R. Čička, I. Černíková, and J. Janovec, “Experimental reinvestigation of Al–Co phase diagram in vicinity of $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ family of phases,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 647, pp. 486–497, 2015.
- [14] G. T. de Laissardière, D. Nguyen-Manh, and D. Mayou, “Electronic structure of complex Hume-Rothery phases and quasicrystals in transition metal aluminides,” *Progress in Materials Science*, vol. 50, no. 6, pp. 679–788, 2005.
- [15] U. Burkhardt, M. Ellner, and Y. Grin, “Powder diffraction data for the intermetallic compounds Co_2Al_5 , monoclinic $\text{m-Co}_4\text{Al}_{13}$ and orthorhombic $\text{o-Co}_4\text{Al}_{13}$,” *Powder Diffraction*, vol. 11, no. 2, pp. 123–128, 1996.
- [16] M. Heggen, L. Houben, and M. Feuerbacher, “Metadislocations in the structurally complex orthorhombic alloy $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$,” *Philosophical Magazine*, vol. 88, no. 13-15, pp. 2333–2338, 2008.
- [17] F. Fleischer, T. Weber, D. Jung, and W. Steurer, “ $\text{o-Al}_{13}\text{Co}_4$, a new quasicrystal approximant,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 500, no. 2, pp. 153–160, 2010.
- [18] P. Gille and B. Bauer, “Single crystal growth of $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ and $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ from Al-rich solutions by the Czochralski method,” *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, vol. 43, no. 11, pp. 1161–1167, 2008.
- [19] A. Ormeci and Y. Grin, “Chemical Bonding in Al_5Co_2 : The Electron Localizability–Electron Density Approach,” *Israel Journal of Chemistry*, vol. 51, no. 11-12, pp. 1349–1354, 2011.
- [20] U. Burkhardt, M. Ellner, Y. Grin, and B. Baumgartner, “Powder diffraction refinement of the Co_2Al_5 structure,” *Powder Diffraction*, vol. 13, no. 3, pp. 159–162, 1998.
- [21] A. Bradley and C. Cheng, “The crystal structure of Co_2Al_5 ,” *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, vol. 99, no. 1-6, pp. 480–487, 1938.
- [22] J. Newkirk, P. Black, and A. Damjanovic, “The refinement of the Co_2Al_5 structures,” *Acta Crystallographica*, vol. 14, no. 5, pp. 532–533, 1961.
- [23] K. Yamamoto, M. Jono, and Y. Matsuo, “X-ray study of the electron density distributions for hexagonal and,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 11, no. 4, p. 1015, 1999.

- [24] K. Persson, “Materials Data on Al₅Co₂ (sg:194) by Materials Project.” Disponível em: <https://materialsproject.org/docs/calculations>. Acesso em: 05 de maio 2021.
- [25] C. Chatelier, Y. Garreau, L. Piccolo, A. Vlad, A. Resta, J. Ledieu, V. Fournée, M.-C. d. Weerd, F.-E. Picca, M. De Boissieu, *et al.*, “From the Surface Structure to Catalytic Properties of Al₅Co₂ (210): A Study Combining Experimental and Theoretical Approaches,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, no. 8, pp. 4552–4562, 2020.
- [26] A. A. C. Cotta, “Estudo da estrutura da superfície (001) de um monocristal de Cu₉₀Au₁₀ via difração de elétrons de baixa energia e difração de fotoelétrons.” Mestrado em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- [27] C. Westphal, “The study of the local atomic structure by means of X-ray photoelectron diffraction,” *Surface Science Reports*, vol. 50, no. 1-3, pp. 1–106, 2003.
- [28] M. F. Carazzolle *et al.*, “Estudo de filmes ultra-finos de Sb/In crescidos sobre Ni (111).” Mestrado em Física, Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, 2005.
- [29] A. Queiroz, R. Kurosawa, and R. Barreto, “Difração de Raios-X,” *Universidade Federal de São Paulo (USP). Laboratório Avançado de Física Computacional*, 2013.
- [30] L. Bleicher and J. M. Sasaki, “Introdução à difração de raios-X em cristais,” *Universidade Federal do Ceará*, pp. 1–20, 2000.
- [31] U. C. Zambrano, M. Blanco, N. Barelli, A. V. Benedetti, and J. Fernández, “Laue back-reflection method for crystallographic orientation of a martensitic Cu-Zn-Al single crystal of the monoclinic system,” *Química Nova*, vol. 31, no. 1, pp. 154–159, 2008.
- [32] B. D. Cullity, “Elements of X-ray diffraction, Addison,” *Wesley Mass*, pp. 127–31, 1978.
- [33] L. d. A. Gobbo, *Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland*. Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências, 2009.
- [34] L. Pereira, “Difração de Raios X. Escola de Engenharia de Lorena – USP..” Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4139679/mod_resource/content/1/Aula%204_Difra%C3%A7%C3%A3o%20de%20Raios%20X.pdf. Acesso em: 05 maio 2021.

- [35] L. Síruius, “Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.” Disponível em: <https://www.lnls.cnpem.br/>. Acesso em: 08 maio 2021.
- [36] M. Abbate, F. Vicentin, V. Compagnon-Cailhol, M. Rocha, and H. Tolentino, “The soft x-ray spectroscopy beamline at the lnls: technical description and commissioning results,” *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 6, no. 5, pp. 964–972, 1999.
- [37] F. Bernardi, *Estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de catalisadores avançados*. Doutorado em ciências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Física., Porto Alegre, 2010.
- [38] A. de Siervo, “Estudo de Níveis de Carço dos metais de 5^o período por espectroscopia de elétrons (XPS e Auger),” Master’s thesis, 1998.
- [39] E. S. Ribeiro, M. S. P. Francisco, Y. Gushikem, and J. E. Gonçalves, “Princípios básicos de XAS e XPS,” *Revista Chemkeys*, no. 2, pp. 1–23, 2003.
- [40] C. Radtke, *Crescimento térmico de filmes dielétricos sobre SiC e caracterização das estruturas formadas*. Doutorado em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Física, Porto Alegre, 2003.
- [41] L. A. M. Barreto, “Estudo da Estrutura Nb(100) (3×1)-O via LEED e XPS.” Mestrado em Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.
- [42] A. Pancotti, *A Determinação estrutural da superfície de óxidos ordenados por difração de fotoelétrons: o caso de Cr_xO_y sobre Pd (111) e SrTiO₃ (100)*. Doutorado em Física, Universidade Estadual Campinas, São Paulo, 2009.
- [43] A. de Siervo, *Determinação Estrutural de Ligas Metálicas de Superfície via Difração de Fotoelétrons*. Doutorado em Física, Universidade Estadual Campinas, São Paulo, 2002.
- [44] K. Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn, and E. Olson, “Angular distribution of electrons in ESCA spectra from a single crystal,” *Physica Scripta*, vol. 1, no. 5-6, p. 272, 1970.
- [45] S. Kikuchi, “Diffraction of cathode rays by mica,” *Proceedings of the Imperial Academy*, vol. 4, no. 6, pp. 271–274, 1928.
- [46] A. Liebsch, “Theory of angular resolved photoemission from adsorbates,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 32, pp. 1203–1206, May 1974.
- [47] J. Barton, S. Robey, and D. Shirley, “Theory of angle-resolved photoemission extended fine structure,” *Physical Review B*, vol. 34, no. 2, p. 778, 1986.

- [48] M. Greif, “Time-resolved photoelectron diffraction,” Master’s thesis, University of Zurich. Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät, 2014.
- [49] D. Leuenberger, “Electron dynamics in low-dimensional surfaces studied by time-resolved photoelectron spectroscopy,” Master’s thesis, University of Zurich. Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät, 2012.
- [50] D. E. Parreiras, “Determinação estrutural de Pd (111) e Fe₃O₄/Pd (111) via difração de fotoelétrons.” Mestrado em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- [51] C. S. Fadley, “The study of surface structures by photoelectron diffraction and Auger electron diffraction,” in *Synchrotron radiation research*, pp. 421–518, Springer, 1992.
- [52] D. Friedman and C. Fadley, “Final-state effects in photoelectron diffraction,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 51, pp. 689–700, 1990.
- [53] J. Barton and D. Shirley, “Small-atom approximations for photoelectron scattering in the intermediate-energy range,” *Physical Review B*, vol. 32, no. 4, p. 1906, 1985.
- [54] A. Liebsch, “Theory of photoemission from localized adsorbate levels,” *Physical Review B*, vol. 13, no. 2, p. 544, 1976.
- [55] S. Kono, S. Goldberg, N. Hall, and C. Fadley, “Azimuthal anisotropy in core-level X-ray photoemission from c (2× 2) oxygen on Cu (001): experiment and single-scattering theory,” *Physical review letters*, vol. 41, no. 26, p. 1831, 1978.
- [56] M.-L. Xu, J. Barton, and M. Van Hove, “Electron scattering by atomic chains: Multiple-scattering effects,” *Physical Review B*, vol. 39, no. 12, p. 8275, 1989.
- [57] Y. Chen, F. G. De Abajo, A. Chassé, R. Ynzunza, A. Kaduwela, M. Van Hove, and C. Fadley, “Convergence and reliability of the Rehr-Albers formalism in multiple-scattering calculations of photoelectron diffraction,” *Physical Review B*, vol. 58, no. 19, p. 13121, 1998.
- [58] J.-C. Zheng, C. H. A. Huan, A. T. S. Wee, M. A. Van Hove, C. S. Fadley, F. J. Shi, E. Rotenberg, S. R. Barman, J. J. Paggel, K. Horn, P. Ebert, and K. Urban, “Atomic-scale structure of the fivefold surface of an AlPdMn quasicrystal: A quantitative X-ray photoelectron diffraction analysis,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 134107, Apr 2004.
- [59] J.-C. Zheng, H.-Q. Wang, C. Huan, and A. Wee, “Simulations of X-ray photoelectron diffraction experiment from theoretical calculations,” *Surface Review and Letters*, vol. 8, no. 05, pp. 549–557, 2001.

- [60] M. Viana, R. D. Muino, E. Soares, M. Van Hove, and V. De Carvalho, “Global search in photoelectron diffraction structure determination using genetic algorithms,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, no. 44, p. 446002, 2007.
- [61] M. Viana, D. Dos Reis, E. Soares, M. Van Hove, W. Moritz, and V. De Carvalho, “Novel genetic algorithm search procedure for leed surface structure determination,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, no. 22, p. 225005, 2014.
- [62] G. J. P. de Abreu, *Caracterização in-situ e determinação estrutural de filmes ultra-finos de FeO/Ag (111), Fe₃O₄/Pd (111), Grafeno/Ni (111) e Au/Pd (100)*. Doutorado em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- [63] C. de Castilho, V. B. Nascimento, E. Soares, A. S. C. Esperidião, F. Mota, and V. de Carvalho, “Difração de elétrons de baixa energia (leed) e a determinação da estrutura atômica de superfícies ordenadas,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 27, no. 4, pp. 527–543, 2005.
- [64] “Why is UHV required for surface studies ?,” mar 28 2021. [Online; accessed 2022-01-24].
- [65] M. V. Kuznetsov, I. Ogorodnikov, and A. S. Vorokh, “X-ray photoelectron diffraction and photoelectron holography as methods for investigating the local atomic structure of the surface of solids,” *Russian Chemical Reviews*, vol. 83, no. 1, p. 13, 2014.
- [66] R. Diehl, J. Ledieu, N. Ferralis, A. Szmodis, and R. Mcgrath, “Low-energy electron diffraction from quasicrystal surfaces,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, no. 3, p. R63, 2003.
- [67] J. Pendry, “Reliability factors for leed calculations,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 13, no. 5, p. 937, 1980.
- [68] S. Verdier, L. El Ouatani, R. Dedryvère, F. Bonhomme, P. Biensan, and D. Gonbeau, “XPS study on Al₂O₃- and AlPO₄-coated LiCoO₂ cathode material for high-capacity Li ion batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, pp. A1088–A1099, 2007.
- [69] D. Frost, C. McDowell, and I. Woolsey, “X-ray photoelectron spectra of cobalt compounds,” *Molecular Physics*, vol. 27, no. 6, pp. 1473–1489, 1974.
- [70] S. Alarcón Villaseca, J.-M. Dubois, and E. Gaudry, “First-principles study of low-index surfaces of the Al₅Co₂ complex metallic alloy,” *Philosophical Magazine*, vol. 91, p. 2894, 2011.

- [71] M. Meier, J. Ledieu, M.-C. De Weerd, V. Fournée, and E. Gaudry, “Structural investigations of Al_5Co_2 (2 1 0) and (100) surfaces: Influence of bonding strength and annealing temperature on surface terminations,” *Physical Review B*, vol. 93, no. 7, p. 075412, 2016.
- [72] C. Becker, “UHV surface preparation methods,” in *Encyclopedia of Interfacial Chemistry* (K. Wandelt, ed.), pp. 580–590, Oxford: Elsevier, 2018.
- [73] E. Al-Dmour, “Fundamentals of vacuum physics and technology,” *arXiv preprint arXiv:2006.01464*, 2020.