

Marcos Luginieski

**Estudos estruturais sobre os sistemas Pd(100) e
FeO(111)/Ag(111) via difração de elétrons de
baixa energia (LEED)**

Curitiba

Novembro de 2019

Marcos Luginieski

**Estudos estruturais sobre os sistemas Pd(100) e
FeO(111)/Ag(111) via difração de elétrons de baixa
energia (LEED)**

Trabalho apresentado como requisito parcial
à obtenção do grau de Licenciado em Física
curso de Licenciatura em Física do Setor de
Ciências Exatas da Universidade Federal do
Paraná.

Universidade Federal do Paraná – UFPR

Setor de ciências exatas

Departamento de física

Orientador: Prof. Dr. Guilherme J. P. de Abreu

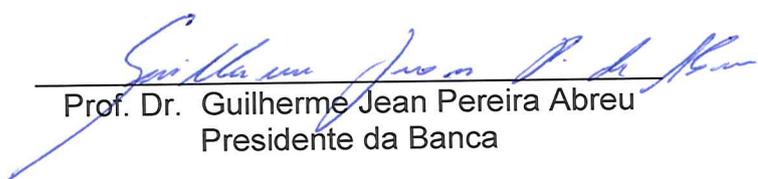
Curitiba

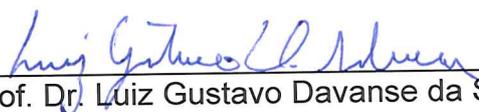
Novembro de 2019



ATA DA APRESENTAÇÃO E ARGUIÇÃO ORAL DE
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos 19 dias do mês de novembro de 2019, as 14 horas, na sala PE04, do Bloco II, Centro Politécnico, na Universidade Federal do Paraná, compareceu o acadêmico **Marcos Luginieski**, aluno do Curso de Licenciatura em Física do Setor de Exatas da Universidade Federal do Paraná, para fazer a apresentação e arguição oral relativa ao seu **Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)**, intitulado “**Estudos estruturais sobre os sistemas Pd(100) e FeO(111)/Ag(111) via difração de elétrons de baixa energia (LEED)**”, orientado pelo Professor Dr. Guilherme Jean Pereira Abreu, perante a banca examinadora, que foi assim constituída: Prof. Dr. Guilherme Jean Pereira Abreu, como Presidente da Banca, o Prof. Dr. Luiz Gustavo Davanse da Silveira, como 1º Membro da Banca e o Prof. Dr. Alex Aparecido Ferreira, como 2º Membro da Banca. Após assistirem a exposição do acadêmico acima nomeado e arguirem-no sobre diferentes aspectos do TCC apresentado, os membros da banca reuniram-se para atribuição da nota final, a qual foi 96 (noventa e seis), de acordo com o **Relatório de Avaliação de TCC**, que acompanha esta Ata, estando o acadêmico aprovado na disciplina TCC2, com a recomendação de que todas as sugestões de correções indicadas pela Banca sejam atendidas e que a versão definitiva do TCC seja entregue conforme as regras estabelecidas pelo Colegiado de Curso e no prazo fixado. A nota final foi comunicada ao acadêmico. Nada mais havendo a ser tratado, o Presidente da Banca declarou encerrada a seção e todos os membros da Banca assinaram a presente Ata.


Prof. Dr. Guilherme Jean Pereira Abreu
Presidente da Banca


Prof. Dr. Luiz Gustavo Davanse da Silveira
1º Membro da Banca


Prof. Dr. Alex Aparecido Ferreira
2º Membro da Banca


Marcos Luginieski

Orientando

Agradecimentos

Em primeiro lugar, meu agradecimento vai aos meus pais, por ouvir e acalantar todas a lamúrias que eu lhes trouxe durante esses anos. Por suportar todas as vezes que eu lhes mostrava maravilhado as “contas cabeludas”, assim como eles mesmos definiram, mesmo sem fazer ideia do que se tratava. E acima de tudo pelo incentivo e apoio em toda essa caminhada.

Em segundo lugar, a todos os professores que passaram pela minha formação. Desde a escola até a graduação. Destes, ao cursinho Conexão, por possibilitar esse sonho. Ao meu querido amigo Leandro José Ferreira, que foi quem mostrou pela primeira vez as maravilhas desse mundo científico e quem me inspirou a tomar esse rumo. Aos professores do Depto. de Física, em especial ao Prof. Dr. Dietmar W. Foryta que primeiro me instruiu no mundo da pesquisa, e também ao Prof. Dr. Guilherme J. P. de Abreu, pelas orientações, incentivos e piadas compartilhadas ao longo desses anos.

À minha querida Thamine, sempre trazendo incentivo, determinação e uma palavra amiga sempre que parecia não haver luz. Obrigado por todas as dicas, auxílios e sugestões. Seu amor e companheirismo foram fundamentais para a conclusão de fase.

Aos meus amigos que sempre estavam presentes nos melhores e piores momentos dessa caminhada. Com as melhores piadas na ponta da língua e sempre prontos para compartilhar uma conversa sóbria. Ao meu primo Augusto pelo auxílio no inglês. E a todos que de uma forma ou de outra tiveram parte dessa trajetória.

*“[...] avaliadas pela escala temporal humana,
a vida, a música e a ciência prosseguiriam
para sempre, ainda que nós mesmos não sejamos
mais que meros visitantes transitórios.”*

Werner Heisenberg

“Ubi dubium ibi libertas.”

Provérbio latino

Resumo

A técnica de difração de elétrons de baixa energia (LEED) é uma poderosa ferramenta para estudo de filmes ultrafinos bem como para o estudo de monocristais. Nela, um feixe de elétrons com energia entre 10 e 700 eV é disparado sobre a superfície bem definida e plana de um cristal. Os elétrons são retro-espalhados formando um padrão de difração sobre uma tela fluorescente. Através da variação da intensidade de cada ponto de difração com a energia, é possível coletar informações estruturais. Isso é definido pela condição de von Laue, fica claro que os máximos de difração estão relacionados com os vetores da rede recíproca e por consequência, com a estrutura do material.

No presente trabalho buscou-se obter, através de um modelo teórico, estruturas dos seguintes sistemas: Pd na face (100) e FeO na face (111) crescido sobre Ag(111). Para o Pd(100), a estrutura da superfície encontrada foi do tipo cúbica de face centrada com pouca relaxação entre as camadas atômicas. O modelo foi estudado através de dois métodos, de forma que mostrou-se a compatibilidade entre eles. No caso do FeO(111)/Ag(111), foi encontrada uma estrutura com empilhamento CbAcAb através de um método e não houve convergência para nenhum modelo utilizando outro método de cálculo. A possível explicação para esse resultado decorre de possíveis problemas com os dados experimentais ou na incompatibilidade entre todos os modelos testados e o cristal real.

Palavras-chave: LEED. Difração de elétrons. Física do estado sólido.

Abstract

Low energy electron diffraction (LEED) technique is a powerful tool for studying thin films as well as for studying monocrystals. An electron beam with energy between 10 and 700 eV is focused on a well-defined and flat surface of a crystal. The electrons are backscattered forming a diffraction pattern on a fluorescent screen. By varying the intensity of each diffraction point with energy, it is possible to collect structural information. This is defined by the condition of von Laue, and it is clear that the diffraction maxima are related to the reciprocal lattice vectors and consequently to the material structure.

In the present work we tried to obtain, through a theoretical model, structures of the following systems: Pd on the face (100) and for FeO on the face (111) grown on Ag(111). For Pd(100), the surface structure found was of the face-centered cubic type with little relaxation between atomic layers. The model was studied by two methods, so that the compatibility between them was shown. In the case of FeO(111)/Ag(111), a CbAcAb stacking structure was found by one method and there was no convergence for any model using another calculation method. The possible explanation for this result comes from possible problems with the experimental data or the incompatibility between all models tested and the real crystal.

Keywords: LEED. Electron diffraction. Solid state physics.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Livre caminho médio dos elétrons em relação à energia cinética [1]. Em baixas energias, ocorre o aumento do livre caminho médio devido a efeitos de ressonância causados pelo acoplamento elétron-fônon. Adaptada da referência [1].	22
Figura 2 – Representação dos efeitos de superfícies. As mudanças estruturais no arranjo ocorrem na alteração das distâncias entre camadas, no caso da relaxação, e para a mudança de simetria nos demais casos. Adaptada da referência [2].	24
Figura 3 – Diferentes planos formados por uma rede cúbica. Esses planos são chamados também de planos de baixo índice de Miller. Adaptada da referência [3].	27
Figura 4 – Representação da condição de Von Laue para dois pontos da rede, em que \mathbf{k} e \mathbf{k}' são os vetores de onda incidente e espalhada, respectivamente. O sinal negativo em $d \cos \theta'$ é devido à construção geométrica do problema. Adaptada da referência [4].	29
Figura 5 – Diagrama dos pontos de difração e a construção da esfera de Ewald. As linhas são os planos da rede recíproca e F é a tela fluorescente. Em geral, em LEED, o feixe incidente é paralelo ao plano (00) da rede recíproca, sendo que os índices são dados pelos índices de Miller hk . Adaptada da referência [5].	30
Figura 6 – A reflexão dos feixes ocorre através dos planos paralelos formados pelas camadas atômicas. Vale notar que θ é dado a partir do plano. Adaptada da referência [4].	31
Figura 7 – Padrão LEED obtido por um cristal de Ni(111) com energia de 189 eV. Autoria própria.	33
Figura 8 – Arranjo experimental básico para a realização do experimento de LEED. Adaptada da referência [2].	34
Figura 9 – Intensidade experimental do feixe (1,0) para FeO(111). Autoria própria.	35
Figura 10 – Esquema demonstrativo da região em que o potencial apresenta simetria esférica e onde tem valor constante. Adaptada da referência [2].	40
Figura 11 – As diferenças de fase calculadas para a primeira camada de um cristal de Pd(100), via <i>phase shift</i> . As diferentes curvas estão relacionados ao valor de l em (3.27). Autoria própria.	43
Figura 12 – Diferenças de fases calculadas na primeira camada de um cristal de Pd(100), via <i>rundgren</i> . Para este caso foram considerados 12 harmônicos esféricos dos polinômios de Legendre. Autoria própria.	44

Figura 13 – Curvas teóricas e curvas experimentais para os feixes (1,1), (1,2), (0,1), (2,2) e (0,2). Os fatores globais encontrados foram $R_{ps} = 0,2975$ com o <i>phase shift</i> e $R_R = 0,2961$ com o <i>rundgren</i> . Autoria própria.	47
Figura 14 – Variação de r_{mt} para cada camada em função da energia, obtida através da otimização calculada pelo <i>rundgren</i> . Autoria própria.	48
Figura 15 – Estrutura tipo NaCl(111) vista lateralmente. Os rótulos indicam as posições relativas do íon em relação a direção paralela à superfície. Letras maiúsculas e minúsculas diferenciam os diferentes íons (oxigênio e ferro). Autoria própria.	49
Figura 16 – a) terminação em ferro. b) terminação em oxigênio. Em ambos os casos não houve convergência para nenhum par de temperatura, apenas valores isolados de fatores pequenos. Autoria própria.	51
Figura 17 – Curvas dos feixes (1,1), (1,0) e (2,0) obtidas via <i>phase shift</i> , com $R_p = 0,2773$. Autoria própria.	52
Figura 18 – Estrutura encontrada para o cristal de FeO(111)/Ag(111). Adaptada da referência [6].	52

Lista de tabelas

Tabela 1	– As várias definições para as superfícies conforme as propriedades físicas que se pretende estudar.	24
Tabela 2	– Valores de r_{mt} para cada camada do cristal de Pd(100). Os superíndices ps e R referem-se aos respectivos programas <i>phase shift</i> e <i>rundgren</i> . . .	46
Tabela 3	– Distâncias entre as camadas relaxadas após a otimização. É possível perceber que a diferença do valor teórico para o <i>bulk</i> é pequena. . . .	46
Tabela 4	– Distâncias interplanares obtidas após a otimização do programa. . . .	50

Lista de abreviaturas e siglas

LEED	Low energy electron diffraction
RHEED	Reflection high-energy electron diffraction
XPD	X-ray photoelectric diffraction
UHV	Ultra high vacuum
SATLEED	Symmetrized Automated Tensor LEED
ML	Monolayers
SC	Simple cubic
FCC	Face-centered cubic
BCC	Body-centered cubic

Sumário

1	INTRODUÇÃO	21
2	CRISTALOGRAFIA DE SUPERFÍCIES	23
2.1	Superfícies e efeitos	23
2.2	Redes real e recíproca	25
2.3	Índices de Miller	27
2.4	Condição de Von Laue e a esfera de Ewald	28
2.4.1	Lei de Bragg	30
3	DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA	32
3.1	Processo experimental	33
3.2	Teoria de espalhamento quântico	35
3.3	Teorias para LEED	38
3.3.1	A teoria dinâmica	38
3.3.2	Aproximação <i>Muffin-tin</i>	39
3.3.3	Fator de confiabilidade	41
3.4	Pacotes computacionais	41
3.4.1	<i>Phase shift</i>	42
3.4.2	<i>Rundgren</i>	42
3.4.3	SATLEED	43
4	PD(100)	45
4.1	Resultados e discussões	45
5	FEO(111) SOBRE AG(111)	49
5.1	Resultados e discussões	50
6	CONCLUSÃO	54
	REFERÊNCIAS	55

1 Introdução

Atualmente o estudo e a compreensão das propriedades físicas e estruturais de superfícies de sólidos torna-se cada vez mais urgente devido, em grande parte, à sua utilização em semicondutores e em processos químicos, afinal as interações desses materiais com o ambiente se dão principalmente pela superfície. A superfície pode ser considerada como uma quebra da periodicidade do volume do cristal (*bulk*), onde os átomos tornam-se suscetíveis a efeitos que não são observáveis no interior do cristal. Dessa forma, a estrutura da superfície tem impacto direto sobre processos físicos e químicos, como por exemplo catálise, corrosão, entre outros, e nisso mora o interesse em se estudar superfícies de cristais.

A utilização de elétrons para os estudos superficiais foi possível após a interpretação de de Broglie em 1924 [2], na qual uma partícula pode apresentar um comportamento ondulatório, dando origem ao termo *onda de matéria*. Dois anos depois, em 1926, Elssasser mostrou que seria possível observar o comportamento ondulatório da matéria ao se incidir um feixe de elétrons sobre a superfície de um cristal, de maneira análoga à qual foi realizada para os raios X [7]. Em 1927, de maneira independente, Thomson na Escócia, Davisson e Germer nos Estados Unidos, realizaram experimentos semelhantes e assim comprovaram a hipótese de de Broglie [7].

Na difração de elétrons de baixa energia (LEED), os feixes colimados tem uma energia típica entre 10 a 700 eV, isso faz com que os elétrons penetrem em poucas camadas, tornando a técnica muito sensível a efeitos superficiais. Na Fig. 1 é possível notar que o livre caminho médio dos elétrons varia poucos Å, ou seja, penetrando poucas camadas atômicas.

Contudo, dois problemas de ordem tecnológica atrasaram o uso dessa técnica para a década de 60. O primeiro deles vem do fato que a superfície do cristal pode ser facilmente contaminada com elementos livres na atmosfera, provocando um padrão irregular e não correspondente ao que é esperado para a superfície. Portanto, somente com o desenvolvimento das câmaras de ultra-alto vácuo (UHF), as amostras puderam ser manipuladas sem ou com muita pouca contaminação durante toda a execução do experimento. O segundo ponto é que os elétrons sofrem grande interação com o sólido [8], dessa forma faz-se necessária uma grande capacidade de processamento computacional para realizar a análise teórica.

Neste trabalho foram realizados dois estudos estruturais sobre dois sistemas distintos Pd(100) e FeO(111)/Ag(111). O primeiro consiste de um cristal monoatômico puro e o segundo sistema, um óxido de ferro crescido sobre um substrato de prata. Ambos os

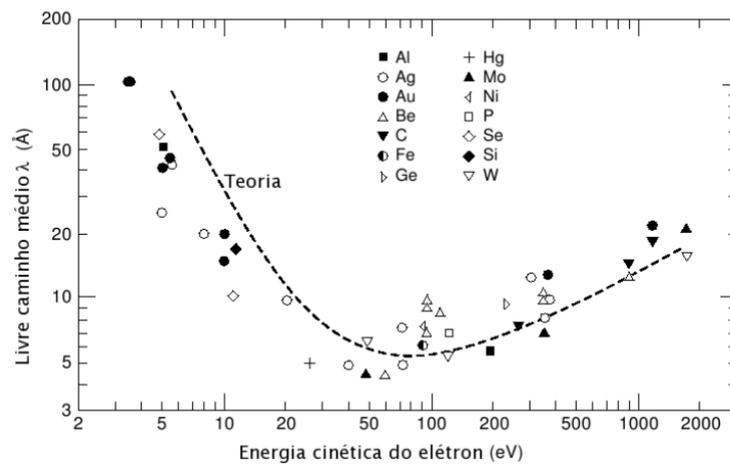


Figura 1 – Livre caminho médio dos elétrons em relação à energia cinética [1]. Em baixas energias, ocorre o aumento do livre caminho médio devido a efeitos de ressonância causados pelo acoplamento elétron-fônon. Adaptada da referência [1].

casos são de grande interesse para uso industrial por serem muito utilizados em reações catalíticas [6].

Os aspectos de cristalografia de superfícies, serão apresentados no segundo capítulo, tais como definições, efeitos, condições e interpretações dos padrões de difração. Os meandros teóricos por trás de toda a técnica de LEED serão discutidos no terceiro capítulo, abrangendo todo o processo experimental, a análise teórica e pacotes computacionais utilizados. Em seguida, nos capítulos 4 e 5 serão feitas as discussões e análises sobre os sistemas Pd(100) e FeO(111) respectivamente. Por fim, uma conclusão e perspectivas proporcionadas por este trabalho.

2 Cristalografia de superfícies

Antes de mais nada, para compreender a estrutura atômica de um cristal, são necessários estudos sobre as definições de uma superfície, efeitos que podem surgir, como descrever tais estruturas e as interpretações resultantes desses estudos. Portanto, esse capítulo será dedicado às questões cristalográficas e condições necessárias para a técnica de LEED.

2.1 Superfícies e efeitos

Um sólido cristalino tem por definição uma repetição bem ordenada de átomos, sendo que esse arranjo pode ser monoatômico (apenas um tipo de átomo), diatômico (dois tipos diferentes de átomos), ou ainda poliatômico, com vários tipos de átomos. Cristais mono e diatômicos são de maior interesse para esse estudo, pois são essas as principais configurações dos metais e óxidos metálicos. Existem três classificações para uma superfície atômica: amorfa, quando não há um ordenamento entre os átomos da superfície; policristalina, quando a superfície apresenta mais de um tipo de ordenamento; por fim, monocristalina, quando o cristal apresenta um único ordenamento bem definido, sendo que há ainda a propriedade de ter uma periodicidade bem definida nas três direções do espaço [2].

Por ser o ponto de interesse, torna-se necessária uma definição apropriada para a superfície do cristal. Na literatura é possível encontrar várias definições, sendo que cada uma diz respeito à certas propriedades de interesse de estudo. Um exemplo é a que pode ser pelo ponto de separação entre dois meios (líquido-sólido, sólido-vácuo, líquido-vácuo, etc). Porém, muitas vezes essas definições são pobres para a descrição de efeitos que podem vir a ocorrer na superfície. Na Tab. 1 podem ser encontradas definições relacionadas às propriedades de interesse, conforme o trabalho de Lopes[8].

Como o objetivo é compreender as propriedades do arranjo atômico na superfície de sólidos, é conveniente defini-la como a estrutura dada pelas primeiras camadas atômicas, ML, do inglês monolayers, que diferem das camadas mais internas, chamadas de *bulk*. Assim, a superfície é a interface do sólido que o delimita [2]. Em geral, são consideradas as três primeiras camadas [9].

Apesar que num primeiro momento as faces do cristal possam parecer lisas e perfeitas, é possível que hajam imperfeições, como por exemplo riscos ou degraus, ou pode ainda conter impurezas tais como átomos incorporados pelos gases em contato com o sólido. Isso pode provocar uma série de erros durante a realização experimental, portanto

Tabela 1 – As várias definições para as superfícies conforme as propriedades físicas que se pretende estudar.

1 monolayer 0.1 nm	Catálise heterogênea, controle da tensão superficial, adsorção seletiva, sistemas eletroquímicos, sensores.
Filmes finos 0.1 - 100 nm	Controle tribológico, tratamento anti-reflexão.
Poucas camadas 0.1 - 10 μm	Dispositivos semicondutores, endurecimento de superfícies, materiais para gravação ótica, filmes fotográficos
Camadas espessas > 10 μm	Tratamentos anti-corrosivos, adesivos, materiais para gravação magnética.

FONTE: [8].

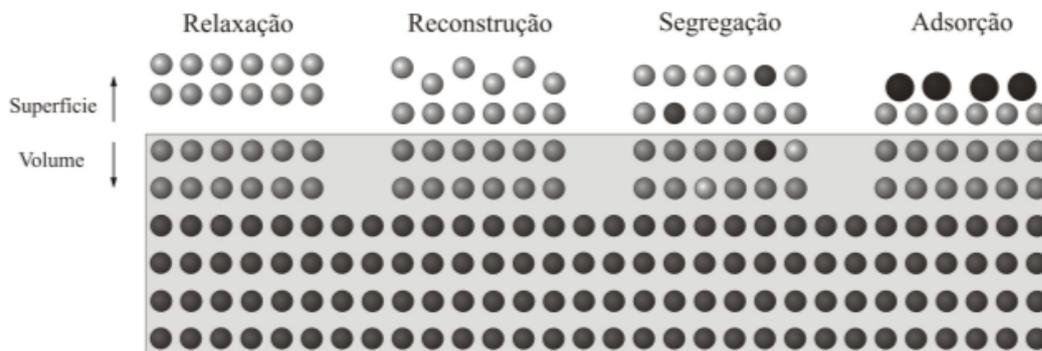


Figura 2 – Representação dos efeitos de superfícies. As mudanças estruturais no arranjo ocorrem na alteração das distâncias entre camadas, no caso da relaxação, e para a mudança de simetria nos demais casos. Adaptada da referência [2].

as amostras devem ser cuidadosamente preparadas de forma a minimizar esses efeitos.

Além dessas falhas e impurezas, são observados alguns efeitos na estrutura superficial. Ao criar uma superfície ocorre um desequilíbrio de forças devido às ligações atômicas que são rompidas, afinal, a superfície representa a quebra de periodicidade em pelo menos uma direção do cristal. Para tentar obter mais uma vez o balanço de forças, os átomos superficiais tentam encontrar novas posições de equilíbrio provocando mudanças estruturais nessas camadas. Isso gera um de dois efeitos conhecidos como relaxação e reconstrução.

Na relaxação, a simetria permanece a mesma do *bulk*, porém ocorre uma mudança na distância entre os primeiros planos, em relação aos valores do *bulk*. Na reconstrução, a simetria não é mantida, ou seja, o arranjo atômico das primeiras camadas é diferente do apresentado pelo *bulk*. Esse efeito, porém, não é tão comum em metais, sendo mais presente em semicondutores [2].

Há ainda a segregação e a adsorção. Durante processos de resfriamento ou aquecimento, átomos estranhos ao cristal podem segregar na amostra, portanto eles são responsáveis pelo surgimento de camadas conhecidas como *overlayers*. Por sua vez, a adsorção ocorre quando átomos, chamados de adsorvatos, são incorporados na superfície, de maneira a alterar a periodicidade do cristal. Todos esses efeitos estão ilustrados na Fig. 2.

2.2 Redes real e recíproca

Agora, é necessário encontrar uma maneira de indicar a configuração atômica no sólido. Como o arranjo atômico em um cristal é bem ordenado, uma maneira de descrever as posições dos átomos, se dá por um conjunto de três vetores não coplanares

$$\mathbf{R} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3, \quad (2.1)$$

em que, u_1, u_2 e u_3 são números inteiros quaisquer. Dessa forma, o vetor \mathbf{R} forma uma rede de pontos que são ocupados por um ou mais átomos, conhecidos como base. Os vetores $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ e \mathbf{a}_3 dão a posição da base e são conhecidos também como eixos cristalinos. A repetição dessa base pelos pontos da rede forma a simetria atômica. Da Eq. 2.1 pode-se perceber que mesmo por meio de translações, os arranjos atômicos serão os mesmos se vistos de \mathbf{R} ou um \mathbf{R}' , de forma que as redes são mapeadas em si próprias [9].

Em 1848, Auguste Bravais demonstrou a existência de um grupo especial de redes básicas, responsáveis por configurar as células primitivas de uma dada estrutura cristalina. Essas redes são conhecidas como rede de Bravais e constituem um caso especial, pois ao se aplicar algumas restrições aos vetores primitivos, elas se tornam invariantes para rotações ou por reflexões especulares [9].

No caso bidimensional existem 5 tipos distintos. Já para o caso tridimensional existem 14 tipos diferentes, sendo um geral e 13 especiais. Dentre essas redes tridimensionais, existem três redes cúbicas, as quais englobam a grande maioria dos metais. São elas: cúbica simples (sc), cúbica de corpo centrado (bcc) e cúbica de face centrada (fcc), sendo que as siglas derivam dos nomes em inglês. No caso da rede cúbica simples, um exemplo é o polônio [9], que é um semimetal.

Uma rede importante é a fcc, pois muitos metais cristalizam nessa forma, portanto apenas os vetores desse tipo de rede serão explícitos. Seja a a aresta do cubo e \hat{i}, \hat{j} e \hat{k} os vetores unitários nas direções de x, y, z , obtêm-se os eixos primitivos

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2}(\hat{j} + \hat{k}) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{k}) \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{j}). \end{aligned} \quad (2.2)$$

É possível ainda atribuir uma outra interpretação para as redes reais de Bravais. Isso se dá com o espaço recíproco. Dada uma rede de Bravais e uma onda plana $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, o conjunto de vetores de onda \mathbf{G} que produzem ondas planas com a mesma periodicidade da rede de Bravais é chamada de rede recíproca [4]. Em outras palavras, o vetor \mathbf{G} pertence à recíproca da rede de Bravais constituída pelo conjunto de vetores \mathbf{R} , uma vez que a equação

$$\exp(i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})) = \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}), \quad (2.3)$$

seja válida para cada \mathbf{r} e para todos os valores de \mathbf{R} . Reescrevendo (2.3), têm-se que

$$\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) = 1, \quad (2.4)$$

sendo que ao ser satisfeita, essa relação permite caracterizar a rede como um conjunto de vetores de onda.

Dado um vetor \mathbf{G} , que satisfaz (2.4) e a partir dos vetores primitivos da rede cristalina, é possível definir a rede recíproca por meio da seguinte combinação linear

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3 \quad (2.5)$$

em que, v_1, v_2 e v_3 são números inteiros e $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ são vetores definidos da seguinte forma

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

sendo esse conjunto de vetores, os vetores primitivos da rede recíproca.

Agora pode-se escrever o sistema (2.2) para o espaço recíproco, ou seja,

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{a} (-\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}}) \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{a} (\hat{\mathbf{i}} - \hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}}) \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{2\pi}{a} (\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}} - \hat{\mathbf{k}}). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Inicialmente pode-se não perceber uma relação entre a rede recíproca e a estrutura atômica do cristal. Porém, a definição é importante, pois o padrão de difração de um cristal é entendido como a representação da rede real desse mesmo cristal no espaço recíproco [9]. Dessa forma, conhecendo o padrão de difração e sabendo a relação entre as duas redes, é possível determinar a estrutura da amostra.

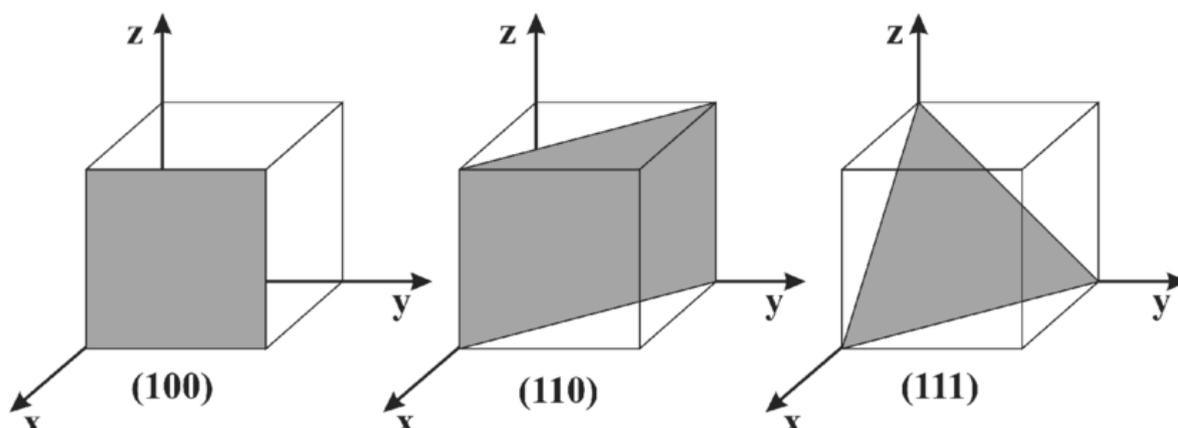


Figura 3 – Diferentes planos formados por uma rede cúbica. Esses planos são chamados também de planos de baixo índice de Miller. Adaptada da referência [3].

2.3 Índices de Miller

Pela rede de Bravais, é possível definir planos de rede. Esses planos são importantes para que seja possível compreender o papel da rede recíproca na difração, afinal, o padrão de difração muda conforme a face de análise. O plano de rede pode ser qualquer, desde que possua no mínimo três pontos que não sejam colineares. Dessa forma, pode-se construir vários planos que sejam paralelos entre si, denominados por família de planos.

Para o estudo estrutural dos cristais, o plano é denominado por três índices, conhecidos como índices de Miller. Dado um conjunto de pontos da rede recíproca, é possível escolher infinitos planos formados por eles e que sejam paralelos entre si. Existem vários vetores \mathbf{G} que sejam normais a esses planos, dados pela Eq. 2.5. O menor desses vetores tem módulo $2\pi/d$ [4] e pode ser escrito como

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3. \quad (2.8)$$

São esses valores inteiros h, k, l que definem o plano do cristal. Na Fig. 3 há alguns exemplos de planos no sistema cúbico.

Outra maneira de definir os índices, ocorre por meio dos eixos cristalinos com as seguintes regras:

- Determinação dos pontos de intersecção entre o plano e os eixos cristalinos, sejam eles primitivos ou não.
- Cálculo do valor inverso desses números e determinação dos menores inteiros que respeitam a mesma proporção.

Estes menores inteiros são colocados entre parênteses e representados por h, k, l . Por exemplo, um plano que intercepte o eixo \mathbf{a}_1 à distância de uma unidade da origem e

que seja paralelo a \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 , terá índices $h = 1, k = 0$ e $l = 0$, que por convenção escreve-se (100).

2.4 Condição de Von Laue e a esfera de Ewald

Von Laue propôs uma outra maneira de encontrar as condições necessárias para que ocorra a interferência construtiva dos feixes espalhados pelo cristal. Para isso, faz-se o uso da rede de Bravais de forma que cada ponto da rede, \mathbf{R} , seja ocupado por uma base (átomos ou moléculas) e que cada um desses pontos seja capaz de refletir o feixe incidente para todas as direções [4].

Considerando, agora, apenas dois pontos da rede separados por um vetor \mathbf{d} e uma onda plana que se propaga na direção $\hat{\mathbf{n}}$, com um comprimento de onda λ e vetor de onda $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\hat{\mathbf{n}}$, então ao atingir tais pontos, uma onda espalhada será observada na direção $\hat{\mathbf{n}}'$, com comprimento de onda λ e vetor de onda $\mathbf{k}' = \frac{2\pi}{\lambda}\hat{\mathbf{n}}'$. É importante notar que λ não muda, ou seja, impõem-se que o espalhamento seja elástico, com isso não ocorre perda de energia. Então

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|. \quad (2.9)$$

Assim, obtêm-se que a diferença de caminho é dada por

$$d \cos \theta + d \cos \theta' = \mathbf{d} \cdot (\hat{\mathbf{n}} - \hat{\mathbf{n}}'). \quad (2.10)$$

Dessa forma, haverá interferência construtiva quando

$$\mathbf{d} \cdot (\hat{\mathbf{n}} - \hat{\mathbf{n}}') = m\lambda, \quad (2.11)$$

for satisfeita. Ou ainda, multiplicando por $\frac{2\pi}{\lambda}$,

$$\mathbf{d} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m, \quad (2.12)$$

em que m é um inteiro.

Extrapolando essa condição para toda a rede, têm-se que

$$\mathbf{R} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m, \quad (2.13)$$

ou, de forma equivalente

$$\exp[i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}] = 1. \quad (2.14)$$

Comparando (2.14) com (2.4), percebe-se que a interferência construtiva deverá ocorrer quando a diferença entre os vetores de onda, $\mathbf{G} = (\mathbf{k}' - \mathbf{k})$, for um vetor da rede recíproca, ou seja, os picos de difração estão associados aos vetores da rede recíproca. Na Fig. 4 é possível ver o esquema da condição de Von Laue para dois pontos na rede.

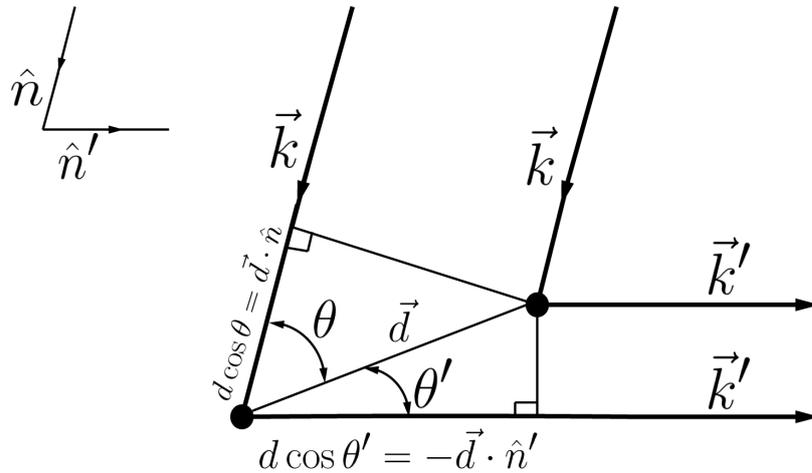


Figura 4 – Representação da condição de Von Laue para dois pontos da rede, em que \mathbf{k} e \mathbf{k}' são os vetores de onda incidente e espalhada, respectivamente. O sinal negativo em $d \cos \theta'$ é devido à construção geométrica do problema. Adaptada da referência [4].

É interessante expressar a condição de difração em termos do vetor \mathbf{G} , para isso, segue que

$$\mathbf{k}' = \mathbf{G} + \mathbf{k}. \quad (2.15)$$

Como os espalhamentos são considerados elásticos (Eq. 2.9) e tomando o produto escalar $\mathbf{k}' \cdot \mathbf{k}'$, têm-se que

$$\hat{\mathbf{G}} \cdot \mathbf{k} = \frac{1}{2}G, \quad (2.16)$$

sendo essa a condição de Von Laue. Nela, está explícito que a projeção do vetor de onda incidente \mathbf{k} sobre o vetor da rede recíproca \mathbf{G} deve ter módulo $\frac{1}{2}G$.

A partir dessas condições, Ewald realizou uma construção geométrica capaz de facilitar o entendimento do padrão de difração encontrado na técnica LEED. Nela, desenhou-se uma esfera centrada na ponta do vetor de onda \mathbf{k} , sendo que seu raio é o módulo desse vetor.

Dessa forma, haverá um vetor de onda espalhado \mathbf{k}' que satisfaz a condição de Von Laue se, e somente se, um ponto da rede recíproca recair sobre a superfície da esfera [4]. Na Fig. 5 a esfera de Ewald está representada, bem como a condição de Von Laue e o esquema de difração. Os máximos de difração ocorrem nos pontos em que o vetor \mathbf{k}' recair sobre os planos da rede recíproca, satisfazendo a Eq. 2.16.

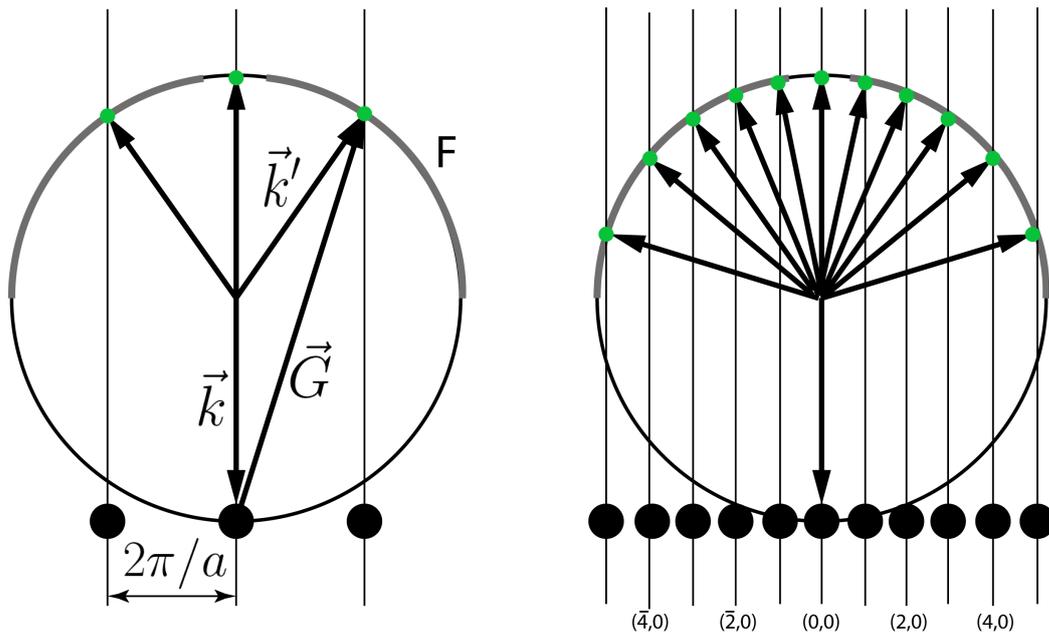


Figura 5 – Diagrama dos pontos de difração e a construção da esfera de Ewald. As linhas são os planos da rede recíproca e F é a tela fluorescente. Em geral, em LEED, o feixe incidente é paralelo ao plano (00) da rede recíproca, sendo que os índices são dados pelos índices de Miller hk . Adaptada da referência [5].

2.4.1 Lei de Bragg

Em 1913, William L. Bragg e William H. Bragg trouxeram uma explicação para processos difrativos encontrados ao incidir um feixe de raios X sobre certos cristais [7]. Devido ao seu ordenamento periódico, os átomos constituem camadas ou planos paralelos entre si, os quais são separados por uma distância d . A lei de Bragg, portanto, mostra que os feixes sofrem difração devido a uma diferença de caminho entre os feixes incidentes sobre esses planos atômicos.

Essa relação pode ser obtida por meio da condição de Von Laue. O vetor da rede recíproca de menor módulo vale $G_0 = 2\pi/d_{hkl}$, mas $G = nG_0$. Da Eq. 2.16, têm-se

$$G = 2k \sin \theta$$

$$\frac{n2\pi}{d_{hkl}} = 2k \sin \theta$$

$$n\pi = d_{hkl} k \sin \theta,$$

mas como $k = 2\pi/\lambda$, então

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (2.17)$$

sendo essa equação a lei de Bragg.

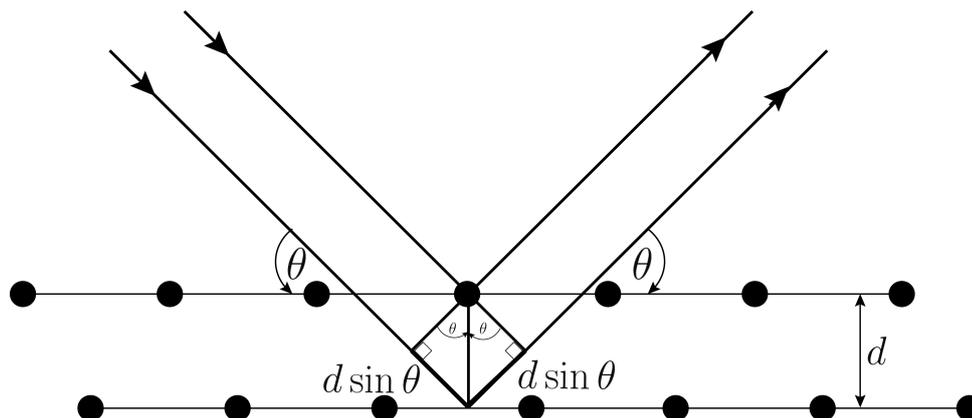


Figura 6 – A reflexão dos feixes ocorre através dos planos paralelos formados pelas camadas atômicas. Vale notar que θ é dado a partir do plano. Adaptada da referência [4].

Como ilustra a Fig. 6, a interferência será construtiva quando a diferença de caminho, $2d \sin \theta$, for um número inteiro qualquer n do comprimento de onda λ incidente, em que θ é o ângulo de incidência, medido a partir do plano.

3 Difração de elétrons de baixa energia

Em sua tese de doutorado de Broglie propôs que as partículas também poderiam apresentar comportamentos ondulatórios, de maneira análoga às ondas eletromagnéticas. Com isso trouxe o termo *onda de matéria*, expressada matematicamente por

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (3.1)$$

em que p é o momento linear da partícula e h a constante de Plank. Dessa forma, o comportamento de partículas, tais como o elétron, poderia revelar efeitos ondulatórios como por exemplo interferência ou difração.

No ano de 1927, duas equipes independentes realizaram um experimento que finalmente pôde comprovar a hipótese de de Broglie. Davidson e Germer, nos Estados Unidos com o uso de um feixe de elétrons sobre um cristal de Ni [7]. Thomson na Escócia, usou um feixe muito energético (energia maior que 1000 eV) [2] e demonstrou que para um mesmo cristal, o padrão formado pela difração de raios-X e de elétrons, com comprimentos de onda iguais, eram muito semelhantes. Com isso, a utilização de feixes de alta energia foi rapidamente desenvolvida, conhecida como RHEED, do inglês reflection high-energy electron diffraction.

A difração de elétrons de baixa energia apesar de ser uma poderosa técnica para determinações estruturais, precisou de algumas décadas para ser realmente utilizada. Isso ocorreu em razão de dois fatos principais: i) problemas experimentais e ii) problemas teóricos.

A determinação estrutural da superfície só pode ser obtida por meio de um padrão claro e bem definido de difração. Para que isso ocorra, a amostra deve ter uma superfície bem orientada, plana e livre de impurezas, sendo este último, o maior dos problemas. Para a realização do experimento, é necessário limpar a amostra de impurezas e mantê-la em uma câmara de ultra alto vácuo, UHV do inglês Ultra-High-Vacuum, que em geral opera a uma pressão aproximadamente constante da ordem de 10^{-10} mbar. Essas câmaras só foram melhoradas e utilizadas a partir da década de 1960.

Quanto aos problemas teóricos, ainda não havia um modelo teórico capaz de descrever as interações entre os elétrons do feixe com os átomos do cristal, e acima disso, não havia poder computacional necessário para teorizar modelos, se houvessem [10].

Apesar da incapacidade tecnológica, a técnica de LEED não ficou estagnada, pois W. Ehrenburg trouxe importantes contribuições. Em 1934 desenvolveu a tela fluorescente que permitia a visualização do padrão de difração [2]. Anos mais tarde, demonstrou que

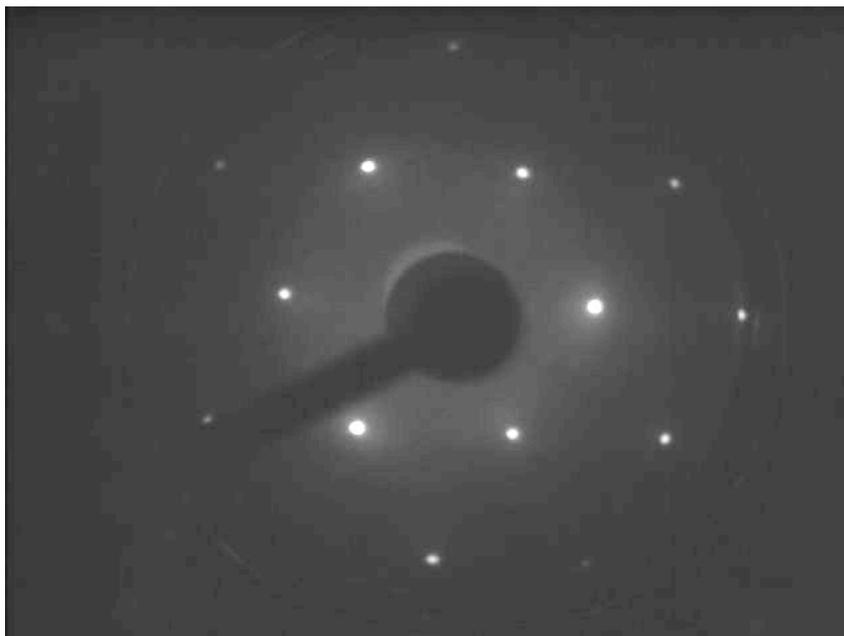


Figura 7 – Padrão LEED obtido por um cristal de Ni(111) com energia de 189 eV. Autoria própria.

o conjunto bidimensional de pontos de difração retrata diretamente a simetria da rede recíproca da superfície cristalina [2].

Foi a partir de 1975, com um aparato computacional melhor e desenvolvimento teórico, que a técnica se consolidou para a determinação estrutural de superfícies, sendo muito utilizada para estudos com cristais metálicos e semicondutores.

3.1 Processo experimental

O experimento ocorre com a incidência de um feixe colimado e monocromático, com energias típicas entre 10 a 700 eV, sobre uma superfície plana e bem ordenada. Os elétrons sofrem um espalhamento elástico ao colidir com a amostra originando feixes difratados de mesma energia que o incidente, formando um padrão de difração sobre uma tela fluorescente, conforme pode ser visualizado na Fig. 7.

Antes de realizar o experimento, a amostra deve ser cuidadosamente preparada para que apresente uma superfície “perfeita”, ou seja, livre de imperfeições tais como, degraus, falhas no empilhamento, vacâncias, etc. Para uma amostra devidamente preparada, é possível obter uma superfície de cerca de 10^2 \AA^2 [11]. Uma vez preparada, a amostra é colocada dentro da câmara de difração e é rapidamente selada a baixas pressões, pela câmara de UHV para evitar as contaminações.

O aparato experimental é um tanto quanto simples (Fig. 8). É constituído por

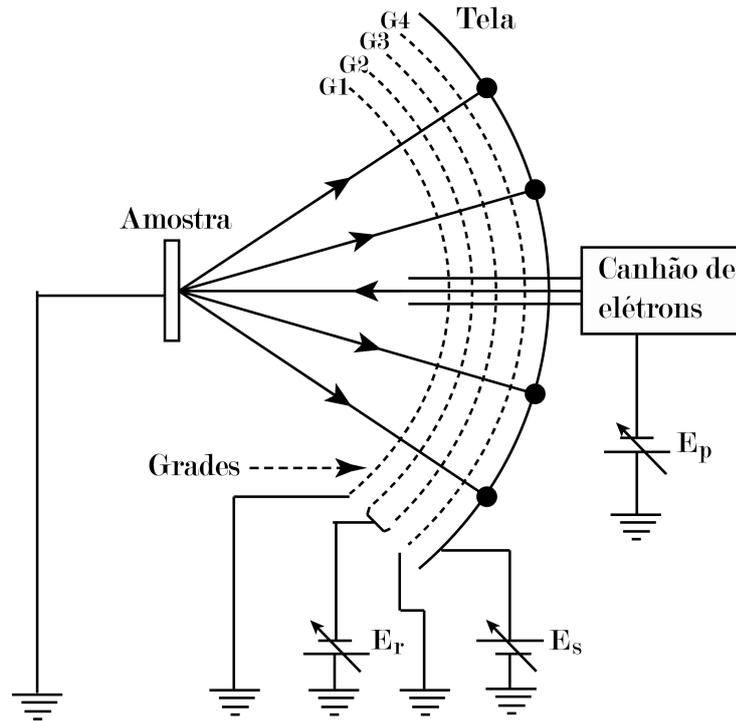


Figura 8 – Arranjo experimental básico para a realização do experimento de LEED. Adaptada da referência [2].

quatro componentes principais:

1. canhão de elétrons, responsável por gerar e disparar os elétrons;
2. goniômetro, tem como função a sustentação e manipulação da amostra;
3. detector de elétrons, componente que realiza a coleta de dados;
4. câmara UHV, que evita a contaminação da amostra.

O canhão funciona pela emissão térmica a partir de um filamento de tungstênio a 2500 K , produzindo um feixe monocromático de energia entre 10 a 700 eV e incidência perpendicular sobre a superfície da amostra. Após serem retro-espalhados, os elétrons passam por quatro grades hemisféricas até atingir a tela fluorescente. Esse aparato é o detector de elétrons, sendo que o mais comum chama-se “*Retarding Field Analyser*” (RFA). A primeira grade (G1) está aterrada para que não hajam campos elétricos na região que poderiam mudar a trajetória do feixe. A segunda e terceira grade (G2) e (G3) possuem um potencial negativo levemente menor que a energia cinética dos elétrons, responsável por permitir a passagem somente de elétrons que sofreram espalhamento elástico. A última grade (G4) é aterrada para diminuir os efeitos do campo elétrico produzido pelas grades anteriores. Por fim, os feixes atingem a tela fluorescente (F), na qual está aplicado um potencial positivo para acelerar os elétrons e formar um padrão mais nítido.

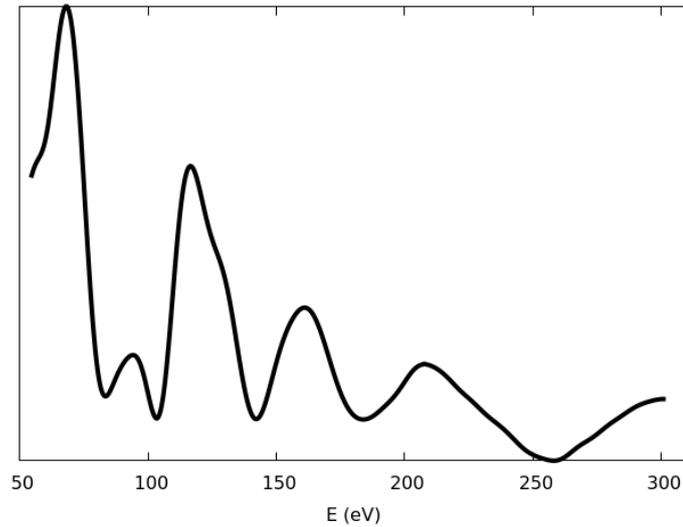


Figura 9 – Intensidade experimental do feixe (1,0) para FeO(111). Autoria própria.

A coleta de dados é feita com uma câmera CCD acoplada sobre o aparato experimental. Ela captura uma fotografia do padrão formado para cada valor de energia do feixe. Em seguida, o conjunto de imagens é analisado por meio de um *software* que realiza a coleta das intensidades dos pontos escolhidos. Esse *software* faz uma subtração de luz de *background* para que as curvas coletadas tenham o menor erro possível. Com isso, pode-se agora plotar os gráficos das curvas $I \times E$ e em seguida realizar a análise estrutural. Um exemplo de curva de intensidade pode ser visualizado na Fig. 9.

Para obter as informações sobre a superfície do cristal de estudo, é necessário compreender como as curvas de intensidade estão relacionadas com essa estrutura. Para isso, nas seções seguintes serão abordadas as teorias necessárias para o entendimento da interação entre os elétrons do feixe e os átomos da superfície da amostra.

3.2 Teoria de espalhamento quântico

Para o caso de interesse, serão abordados processos de espalhamento independentes do tempo, aplicados ao caso da interação entre elétrons e um arranjo de átomos em uma rede periódica. A equação de Lippmann-Schwinger é a mais usada para compreender esses processos, pois ela descreve a onda espalhada na interação com um centro espalhador, um átomo por exemplo. Pode ser escrita como

$$|\psi^\pm\rangle = |\mathbf{k}'\rangle + G^\pm V |\psi^\pm\rangle, \quad (3.2)$$

sendo que $|\psi^+\rangle$ corresponde às ondas que foram difratadas para fora do cristal (*backward scattering*), $|\psi^-\rangle$ as ondas difratadas para dentro do cristal (*forward scattering*) e V é o

potencial de interação.

$$G^\pm \equiv [(k')^2 - H_e \pm i\epsilon]^{-1}, \quad (3.3)$$

é chamada de matriz de transição. O termo complexo $i\epsilon$ está relacionado aos espalhamentos inelásticos que ocorrem dentro do cristal e H_e é o operador que descreve o feixe de elétrons incidentes. A descrição matemática aqui realizada está baseada no trabalho de Reis[2] e Sakurai[12]. O padrão de difração é formado pelas ondas que são espalhadas para fora do cristal, portanto, apenas as soluções $|\psi^+\rangle$ da Eq. 3.2 serão consideradas. Então a Eq. 3.2 fica

$$|\psi^+\rangle = |\mathbf{k}'\rangle + G^+V (|\mathbf{k}'\rangle + G^+V |\psi^+\rangle) = |\mathbf{k}'\rangle + G^+V |\mathbf{k}'\rangle + G^+VG^+V |\psi^+\rangle. \quad (3.4)$$

Ao continuar a substituição de $|\psi^+\rangle$ no lado direito da Eq. 3.4, obtêm-se a série de Born

$$|\psi^+\rangle = |\mathbf{k}'\rangle + G^+V |\mathbf{k}'\rangle + G^+VG^+V |\mathbf{k}'\rangle + \dots, \quad (3.5)$$

em que seus termos chamados de primeira, segunda, ..., n -ésima aproximações de Born. A série pode ser escrita em termos de uma matriz T que será relacionada à amplitude de espalhamento. Dessa forma, definindo

$$T \equiv V + VG^+V + VG^+VG^+V + \dots = V + VG^+T, \quad (3.6)$$

é possível compactar a equação de Lippmann-Schwinger (Eq. 3.4) em termos da matriz T , ou seja

$$|\psi^+\rangle = |\mathbf{k}'\rangle + G^+T |\mathbf{k}'\rangle. \quad (3.7)$$

Sendo G^+ o operador de Green que pode ser escrito na forma assintótica

$$G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\exp(ik'r)}{r} \exp(i\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{r}'), \quad (3.8)$$

ao substituir na expressão para a onda total no espaço de posições, têm-se que

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \psi^+ \rangle &= \psi^+(\mathbf{r}) \\ &\approx \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}') + \frac{\exp(ik'r')}{r} T_{\mathbf{k}'', \mathbf{k}'}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

na qual \mathbf{k}'' é o vetor de onda espalhado e \mathbf{k}' é o vetor de onda incidente. Dessa forma, finalmente foi obtida a matriz de transição, também chamada de matriz de espalhamento, em que

$$T_{\mathbf{k}'', \mathbf{k}'} = \langle \mathbf{k}'' | T | \mathbf{k}' \rangle, \quad (3.10)$$

cujos termos representam a amplitude de onda espalhada em várias direções. Em LEED, as intensidades do feixes difratados são coletadas para realizar as análises. Essas intensidades são calculadas por meio de $|T_{\mathbf{k}'', \mathbf{k}'}|^2$.

Na sequência, é necessário calcular o espalhamento levando em consideração a contribuição de cada centro espalhador. Para isso o potencial espalhador é dado pela soma das contribuições individuais de cada átomo, ou seja

$$V = \sum_i^n v_i. \quad (3.11)$$

Substituindo a Eq. 3.11 na Eq. 3.6,

$$T = \sum_i v_i + \sum_i v_i G^+ \sum_i v_i + \sum_i v_i G^+ \sum_i v_i G^+ \sum_i v_i + \dots \quad (3.12)$$

ou

$$\begin{aligned} T &= \sum_i v_i + \sum_i v_i G^+ \left[\sum_i v_i + \sum_i v_i G^+ \sum_i v_i + \dots \right] \\ &= \sum_i (v_i + v_i G^+ T). \end{aligned} \quad (3.13)$$

Dessa forma, a matriz de espalhamento é dada pela soma das contribuições individuais

$$T = \sum_i T_i. \quad (3.14)$$

Substituindo a equação de T em T_i

$$\begin{aligned} T_i &= v_i + v_i G^+ \sum_j T_j \\ &= v_i + v_i G^+ \left[T_i + \sum_{j \neq i} T_j \right]. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Agrupando, agora, os termos em T_i , têm-se que

$$(1 - v_i G^+) T_i = v_i + v_i G^+ \sum_{j \neq i} T_j. \quad (3.16)$$

Com o objetivo de representar a contribuição para o espalhamento de cada átomo, é necessário fazer a seguinte mudança de variáveis

$$t_i \equiv (1 - v_i G^+)^{-1} v_i \Rightarrow t_i = v_i + v_i G^+ t_i, \quad (3.17)$$

com isso, reescrevendo a Eq. 3.15, obtêm-se

$$\begin{aligned} T_i &= t_i + t_i G^+ \sum_{j \neq i} T_j \\ &= t_i + t_i G^+ \sum_{j \neq i} t_j + \dots \end{aligned} \quad (3.18)$$

em que as restrições nos somatórios impedem que sejam calculados espalhamentos sucessivos por um mesmo átomo, o que estaria em desacordo do ponto de vista físico.

Como nos experimentos de LEED, é importante analisar as intensidades dos feixes difratados, pode-se perceber que a resolução do problema é dada pelas soluções das seguintes equações

$$t_i = v_i + v_i G^+ t_i = v_i + v_i G^+ v_i + \dots \quad (3.19)$$

$$T_i = t_i + t_i G^+ \sum_{j \neq i} T_j = t_i + t_i G^+ \sum_{j \neq i} t_j + \dots \quad (3.20)$$

$$T = \sum_i T_i = \sum_i t_i + \sum_i t_i G^+ \sum_{j \neq i} t_j \quad (3.21)$$

$$I = |T_{\mathbf{k}'', \mathbf{k}'}|^2, \quad (3.22)$$

em que a Eq. 3.19 representa todos os espalhamentos múltiplos que ocorrem em um único centro espalhador. Na eq. 3.20 estão contidos todos os espalhamentos múltiplos que têm fim no centro espalhador i . A Eq. 3.21 é a soma das contribuições de todos os átomos. Por fim, a Eq. 3.22 fornece os valores das intensidades.

3.3 Teorias para LEED

Existem duas teorias principais utilizadas para a determinação estrutural, por meio das intensidades dos feixes difratados. A primeira delas se chama **teoria cinemática**. Ela leva em consideração apenas o primeiro termo na expansão de Born (Eq. 3.6), desconsiderando o espalhamento múltiplo, ou seja, levando em consideração a Eq. 3.21, para a teoria cinemática, o elétron é espalhado apenas uma vez.

A segunda teoria para LEED é a **teoria dinâmica**. Nela, são considerados termos de ordem mais altas na série de Born, de forma que os espalhamentos múltiplos são levados em conta [2].

Em LEED, o fenômeno de espalhamento múltiplo é muito presente devido a grande seção de choque para a colisão elétron-átomo à baixas energias. Dessa forma, levar em consideração esse tipo de espalhamento é essencial para trabalhar com problemas em superfícies. Assim, a teoria cinemática será deixada de lado nesse trabalho e apenas a teoria dinâmica será discutida.

3.3.1 A teoria dinâmica

A determinação estrutural de vários tipos de superfícies, em diversos materiais, só foi possível graças à teoria dinâmica de espalhamento. Dessa forma, seu impacto nas técnicas de LEED e outras espectroscopias de superfícies é muito grande [2].

Neste caso, a teoria dinâmica busca modelar as intensidades dos feixes difratados por meio da solução das equações 3.19 - 3.22. Para isso, primeiramente é necessário escrever a equação para as intensidades no espaço das posições, por meio da equação de

Lipmann-Schwinger, ou seja

$$\langle \mathbf{k}'' | t_i | \mathbf{k}' \rangle = \langle \mathbf{k}'' | v_i | \psi^+ \rangle = \int \exp(-i\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{r}) v_i(\mathbf{r}) \psi^+(\mathbf{r}) d^3r. \quad (3.23)$$

O próximo passo é definir como é o potencial associado ao cristal. Neste trabalho o potencial atômico será tomado como constante nas regiões fora de um certo volume Ω_i , sendo que esses volumes não se sobrepõem. Esse dado volume pode corresponder ao núcleo atômico e parte da eletrosfera formada pelos elétrons fortemente ligados. Dessa forma, $\psi^+(\mathbf{r})$, também é solução da equação de autovalor que descreve o sistema [8]

$$(H_e + u_i) |\phi_{k'}\rangle = E_{k'} |\phi_{k'}\rangle \quad (3.24)$$

sendo que H_e é a Hamiltoniana que descreve o feixe de elétrons, $u_i = v_i$ dentro de Ω_i e $|\phi_{k'}\rangle$ é o autovetor dentro desse volume, ou seja, a parte de $|\psi\rangle$ presente na região ocupada pelo volume.

Levando em conta essas condições de contorno, é possível resolver a Eq. 3.23 e assim, encontrar as intensidades. Resolvendo o problema, percebe-se que para encontrar $\langle \mathbf{k}'' | t_i | \mathbf{k}' \rangle$, deve-se determinar $\phi_{k'}(\mathbf{r})$ e $\frac{\partial}{\partial n} \phi_{k'}(\mathbf{r})$, dados pelas condições de continuidade

$$\Phi_{k'}(\mathbf{r}) = \phi_{k'}(\mathbf{r}) \quad (3.25)$$

e

$$\frac{\partial}{\partial n} \Phi_{k'}(\mathbf{r}) = \frac{\partial}{\partial n} \phi_{k'}(\mathbf{r}), \quad (3.26)$$

sendo calculadas sobre a superfície S_i do volume Ω_i .

A maneira como o potencial é definido corresponde à variações da teoria dinâmica. A escolha do potencial feita neste trabalho segue a realizada pela grande maioria dos estudos sobre LEED, em que o espalhamento é causado individualmente pelos centros espalhadores. Este potencial cristalino é chamado também como aproximação *muffin-tin*. A seguir serão discutidos os detalhes desta aproximação.

3.3.2 Aproximação *Muffin-tin*

O potencial associado ao cristal é formado por muitos corpos. Uma vez que ele seja responsável pelo processo de espalhamento múltiplo dos elétrons, é necessário realizar uma aproximação para descrevê-lo.

Em LEED, a aproximação que é comumente utilizada foi proposta por Slater[13] em 1937. Nela, a descrição ocorre por meio de esferas com o maior raio possível, sem que haja a sobreposição umas nas outras, com centro em cada núcleo atômico. Na região do interior, o potencial apresenta simetria esférica, enquanto que na região entre elas,

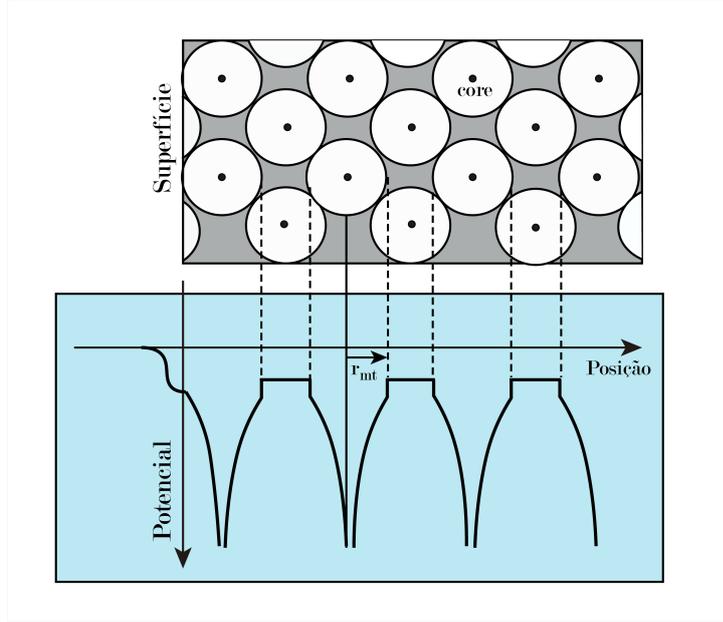


Figura 10 – Esquema demonstrativo da região em que o potencial apresenta simetria esférica e onde tem valor constante. Adaptada da referência [2].

o potencial é constante. Esse valor constante do potencial corresponde aos elétrons que não são fortemente ligados aos átomos do cristal. A Fig. 10 mostra a representação da aproximação utilizada.

Na região dentro da esfera, o potencial é dado pelas interações coulombianas entre elétrons e o núcleo, efeitos de *exchange* e correlação. Seu cálculo pode ser realizado com a aproximação de Hartree-Fock [14].

Uma vez que o potencial no interior das esferas é considerado esféricamente simétrico, as amplitudes de espalhamento, dadas pela Eq. 3.23 podem ser expandidos em termos de polinômios de Legendre [15], ou seja

$$\langle \mathbf{k}'' | t_i | \mathbf{k}' \rangle = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) t_l P_l(\cos \theta), \quad (3.27)$$

sendo que t_l é um elemento de matriz dado por

$$t_l = \frac{\exp(2i\delta_l) - 1}{2ik'} = \frac{\exp(i\delta_l) \sin \delta_l}{k'}, \quad (3.28)$$

em que k' é o módulo do vetor de onda incidente dentro do cristal [16].

Na Eq. 3.28 aparecem as diferenças de fase δ_l que dependem do potencial espalhador e da energia dos elétrons espalhados. Devido à simetria esférica do potencial, é possível demonstrar que as diferenças de fase obedecem a seguinte relação [16]:

$$\exp(2i\delta_l) = \frac{L_l h_l^{(2)}(\kappa r_{mt}) - h_l^{(2)}(\kappa r_{mt})}{h_l^{(1)}(\kappa r_{mt}) - L_l h_l^{(1)}(\kappa r_{mt})}, \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.29)$$

sendo que $L_l = \frac{R_l'(r_{mt})}{R_l(r_{mt})}$ é a derivada logarítmica da função de onda radial na superfície da esfera *muffin-tin*, $\kappa = \sqrt{2(E - V_0)}$ e $h_l^{(1)}$ e $h_l^{(2)}$ são as funções esféricas de Hankel de primeiro e segundo tipo. O termo V_0 é um pseudo-potencial complexo que depende da energia, sendo conhecido como potencial óptico [14].

Ao serem espalhados por essas esferas, os elétrons apresentam uma diferença de fase dependente da energia do elétron espalhado e do potencial espalhador, sendo que a descrição do espalhamento pode ser realizada mediante δ_l .

De maneira geral, o raio da esfera *muffin-tin*, r_{mt} é constante para todas as camadas e tipos atômicos. Este é inclusive o método adotado em um dos *softwares* utilizados, sendo que a discussão será realizada nas seções a seguir.

3.3.3 Fator de confiabilidade

Na técnica LEED, as informações estruturais são obtidas por meio das curvas de intensidade por energia ($I \times E$), sendo que para isso é realizada a comparação entre as curvas teóricas com as curvas experimentais. Mais precisamente, as informações estruturais estão contidas na forma e posição dos picos de intensidade [6]. Em 1980 Pendry[17] desenvolveu um novo fator de comparação entre as curvas, hoje chamado de fator de Pendry R_P .

Nesse fator, a posição dos picos é privilegiada durante o cálculo, uma vez que as intensidades dos picos está mais relacionada com a temperatura de Debye do sólido [6]. Para isso, os picos das curvas é considerado como um conjunto de Lorentzianas, ou seja

$$I \simeq \sum \frac{a_j}{(E - E_j)^2 + V_{0i}^2}, \quad (3.30)$$

em que a_j é a amplitude do pico centrado na energia E_j e V_{0i} é a parte imaginária do potencial óptico. Dessa forma, o fator de Pendry é definido como

$$R_P = \frac{\sum \int (Y_e^i - Y_t^i) dE}{\sum \int [(Y_e^i)^2 - (Y_t^i)^2] dE}, \quad (3.31)$$

sendo que Y é definido por

$$Y = \frac{L}{(1 + V_{0i}^2)L^2}, \quad (3.32)$$

em que $L = I'/I$ é a derivada logarítmica das intensidades $I(E)$. Na Eq. 3.31, os índices e e t significam experimental e teórico respectivamente.

3.4 Pacotes computacionais

As intensidades teóricas foram calculadas com três pacotes computacionais distintos. Dois deles foram desenvolvidos por Barbieri e Hove[18] e o terceiro por Rundgren[19].

Entre os programas de Barbieri e Hove[18], um chama-se *phase shift*, sendo responsável pelo cálculo das diferenças de fase das ondas incidentes e espalhadas. Os valores calculados por esse programa, alimentam o segundo pacote, o *symmetrized automated tensor LEED* (SATLEED), que é responsável pela obtenção das curvas teóricas bem como do fator de Pendry.

O terceiro programa utilizado que foi desenvolvido por Rundgren[19], sendo responsável também pelo cálculo das diferenças de fase. Por conveniência, seu programa será chamado aqui apenas de *rundgren*.

As diferenças entre os dois programas que calculam as diferenças de fase serão abordadas a seguir, pela descrição de cada um.

3.4.1 *Phase shift*

Conforme visto anteriormente, as diferenças de fase são calculadas por meio dos feixes espalhados pelo potencial espalhador do cristal. Porém, por se tratar de um problema de muitos corpos, é necessária a utilização de uma aproximação que descreva o cristal. O *phase shift* utiliza a aproximação *muffin-tin*, conforme descrita na seção 3.3.2. O potencial atômico associado às esferas é obtido pelo uso do método de Hartree-Fock.

Outro fator de importância para esse programa é que os raios das esferas *muffin-tin* são tomados constantes. Isso ocorre independentemente da camada, tanto *bulk* quanto *slab* e para qualquer tipo atômico, como nos casos em que o cristal é formado por uma molécula, *e.g.* NaCl. A Fig. 11 mostra um exemplo de diferença de fase, de Pd(100), calculado por intermédio desse pacote.

3.4.2 *Rundgren*

A escolha de outro programa para calcular as diferenças de fase, se dá pelo fato que no caso de óxidos metálicos, é necessário considerar os efeitos de transferência de cargas entre os átomos de oxigênio e os metais [20]. Além de que, devido a escolha de r_{mt} ser constante, surgem descontinuidades no potencial para o espalhamento nas regiões entre as esferas e o espaço entre elas, o que gera efeitos de ressonância nas diferenças de fases dos feixes [20].

Rundgren[21] propôs que os raios das esferas fossem otimizados dinamicamente de forma que não houvessem descontinuidades no potencial, amenizando ou diminuindo efeitos de ressonância.

Para isso, ele obtém um potencial contínuo dado por

$$V_T^{opt}(E, r) = V_T(E, r) - s_{ave}(E) \quad (r \leq r_{mt}(i)), \quad (3.33)$$

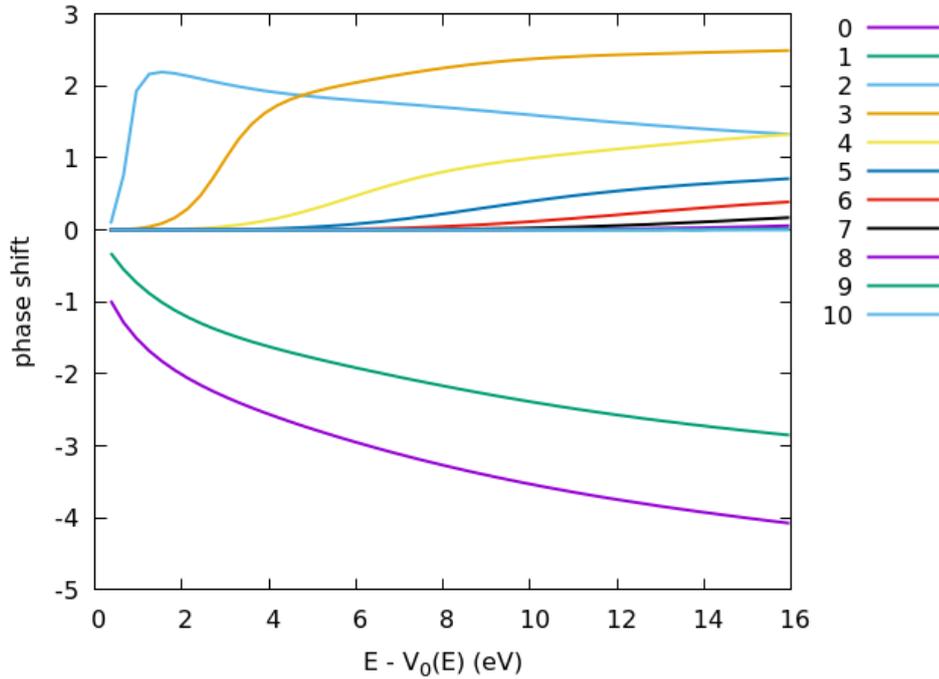


Figura 11 – As diferenças de fase calculadas para a primeira camada de um cristal de Pd(100), via *phase shift*. As diferentes curvas estão relacionados ao valor de l em (3.27). Autoria própria.

sendo que V_T é o potencial total e s_{ave} é um passo médio do potencial. Outro ponto importante para essa abordagem é que no potencial total, é dado pela soma do potencial esférico da superfície $V_{sph}(r)$, o potencial de Madelung $V_M(r)$, mais o *surface core-level shifts* V_{CL} e também o potencial de *exchange-correlation* V_{xc} , ou seja

$$V_T(E, r) = V_{sph}(r) + V_M(r) + V_{CL} + V_{xc}(E, r) \quad (3.34)$$

Dessa forma, o potencial *muffin-tin* otimizado propõem uma estimativa melhor do raio das esferas, tornando a descrição das diferenças de fase mais acuradas. Na Fig. 12 é possível analisar as diferenças de fases calculadas pelo *rundgren* em comparação à Fig. 11.

3.4.3 SATLEED

Finalmente, após realizar os cálculos das diferenças de fase para as estruturas desejadas, utiliza-se esses dados para alimentar o pacote SATLEED e finalmente obter as intensidades teóricas. Este programa, desenvolvido por Barbieri e Hove[18], busca otimizar o tempo computacional necessário para a obtenção das curvas. Para isso, são utilizadas algumas aproximações, sendo que a principal é a chamada de *Tensor LEED*. Nela, são avaliadas as mudanças nas curvas $I(E)$ de uma estrutura de referência, quando há uma

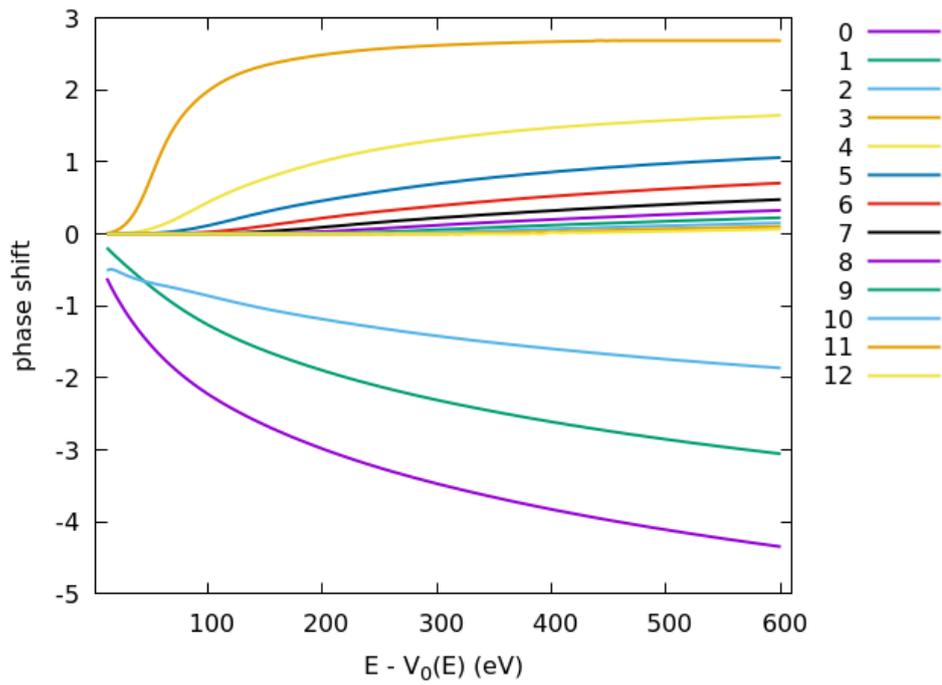


Figura 12 – Diferenças de fases calculadas na primeira camada de um cristal de Pd(100), via *rundgren*. Para este caso foram considerados 12 harmônicos esféricos dos polinômios de Legendre. Autoria própria.

mudança na posição de seus átomos. Com isso, não é necessário recalcular todo o processo de espalhamento múltiplo cada vez em que se testa um modelo.

4 Pd(100)

A amostra de Pd(100) totalmente limpa foi produzida no laboratório de física de superfícies da Universidade Federal de Minas Gerais. Para que o cristal não apresentasse gás adsorvido na superfície, após a preparação da amostra, a mesma foi rapidamente colocada na câmara UHV para a realização do experimento. Além disso, a coleta de dados foi realizada de maneira rápida (menos de cinco minutos), conforme descrito por Abreu[6].

Como detalhado na Sec. 3.1, após a coleta de dados, a intensidade de *background* foi subtraída da intensidade dos feixes. Para esse estudo foram selecionados cinco feixes não equivalentes: (0,1), (0,2), (1,1), (1,2), (2,2), com energias variando entre 50 a 420 eV. Esses índices indicam a posição do feixe em relação ao feixe incidente (0,0).

O Pd(100) tem estrutura conhecida na literatura [9, 4], ou seja, possui fcc como modelo de *bulk*. Com base nisso, essa estrutura foi explorada por meio dos programas de Barbieri e Hove[18], ou seja, o *phase shift* e o SATLEED. Assim, os valores das intensidades teóricas foram obtidos e as curvas ($I \times E$) puderam ser construídas. Posteriormente, as diferenças de fase foram obtidas com programa de Rundgren[19], com o objetivo de comparação entre os diferentes métodos.

4.1 Resultados e discussões

A fim de otimizar os resultados, alguns parâmetros não estruturais foram ajustados manualmente, tais como, a temperatura de Debye em cada camada e também os potenciais imaginário e ótico. A temperatura de Debye está relacionada com a rigidez da rede, ou seja, quanto maior a temperatura de Debye, mais fortemente ligados estão os átomos e, conseqüentemente, menor é a vibração da rede [22]. O potencial imaginário V_{oi} está relacionado com a atenuação da penetração do feixe devido a espalhamentos inelásticos [16]. O potencial ótico V_o é um potencial muffin-tin constante em nível de vácuo [16]. As curvas podem ser visualizadas na Fig. 13. Os subíndices *ps* e *R* indicam o programa utilizado para calcular as diferenças de fase, ou seja, *ps* refere-se ao *phase shift* e *R* ao *rundgren*.

Para as duas simulações, a temperatura de Debye da primeira e segunda camadas otimizadas foram, $\Theta_{Pd(1)} = 220 K$ e $\Theta_{Pd(2)} = 290 K$, respectivamente. Já para o *bulk*, foi utilizado $\Theta_{Pd(bulk)} = 275 K$, diferindo de 5% do valor encontrado na literatura [6]. O potencial ótico real utilizado foi $V_o = 4 eV$ e a parte imaginária $V_{oi} = -4,5 eV$. Os fatores de confiabilidade encontrados foram: $R_{ps} = 0,2975$ e $R_R = 0,2961$. A Tab. 2 contém os valores dos raios *muffin-tin* utilizados. Em r_{mt}^{ps} são os raios determinados manualmente

Tabela 2 – Valores de r_{mt} para cada camada do cristal de Pd(100). Os superíndices ps e R referem-se aos respectivos programas *phase shift* e *rundgren*.

Camada	$r_{mt}^{ps}(\text{Å})$	$\bar{r}_{mt}^R(\text{Å})$
1		1,359780
1	1,359774	1,375141
3		1,375182
4	1,375120	1,375113
5		1,375212
<i>bulk</i>	1,375490	1,375500

Tabela 3 – Distâncias entre as camadas relaxadas após a otimização. É possível perceber que a diferença do valor teórico para o *bulk* é pequena.

	Distância interplanar (Å)
d_{12}	2,0150
d_{23}	1,9497
d_{34}	1,9404
d_{bulk}	1,9454

e \bar{r}_{mt}^R são os valores médios obtidos por meio do programa *rundgren*. Na Fig. 14 pode-se visualizar a variação do raio *muffin-tin* para cada camada, bem como para o *bulk*.

No caso em que o raio r_{mt} deve ser escolhido, o valor inicialmente definido foi a metade da distância Pd-Pd, ou seja, $2,75\text{Å}/2 = 1,37549\text{Å}$. Esse é o valor assumido para o *bulk*. Para as camadas superficiais, este mesmo valor foi adotado, mas posteriormente ajustado até se chegar a um valor mais satisfatório. Pela Tab. 2 pode-se perceber que esses valores definidos não diferem muito dos valores otimizados, tanto para a superfície quanto para o volume do cristal.

Um dos passos de otimização do SATLEED é modificar as posições verticais dos átomos da superfície, em relação às posições do modelo de *bulk*. Essas novas posições são chamadas de posições relaxadas, ou simplesmente, relaxações. Para ambos os casos, as relaxações encontradas tiveram valores pequenos e as distâncias entre os planos podem ser encontradas na Tab. 3.

Como as novas posições foram pouco modificadas e o fator de Pendry foi baixo para ambos os casos, pode-se dizer que o modelo teorizado apresentou uma boa concordância com as curvas experimentais. Essa estrutura está de acordo com estudos já realizados por Abreu[6], o qual encontrou uma estrutura fcc com baixas relaxações superficiais e nenhuma presença de outro efeito nas primeiras camadas.

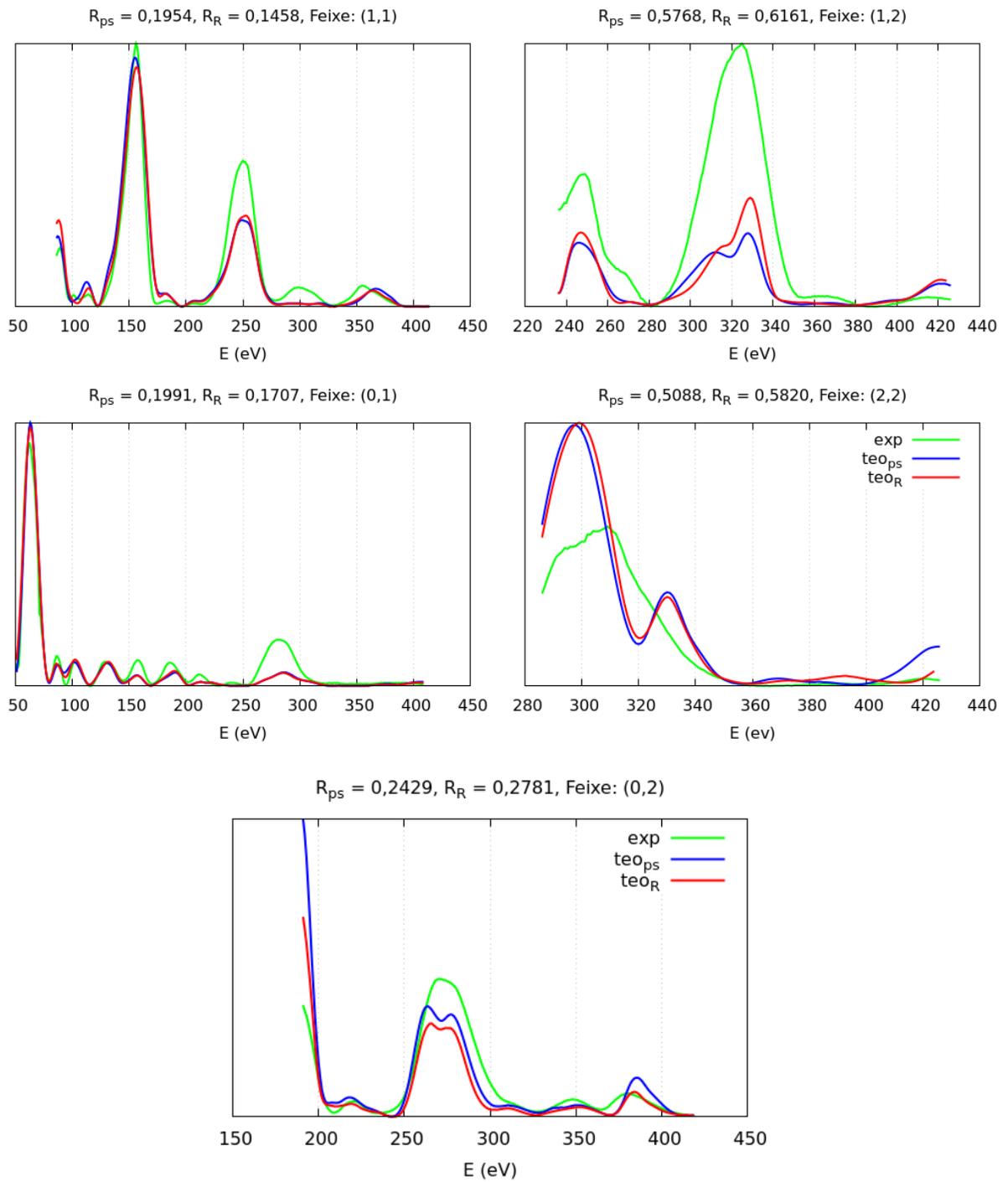


Figura 13 – Curvas teóricas e curvas experimentais para os feixes (1,1), (1,2), (0,1), (2,2) e (0,2). Os fatores globais encontrados foram $R_{ps} = 0,2975$ com o *phase shift* e $R_R = 0,2961$ com o *rundgren*. Autoria própria.

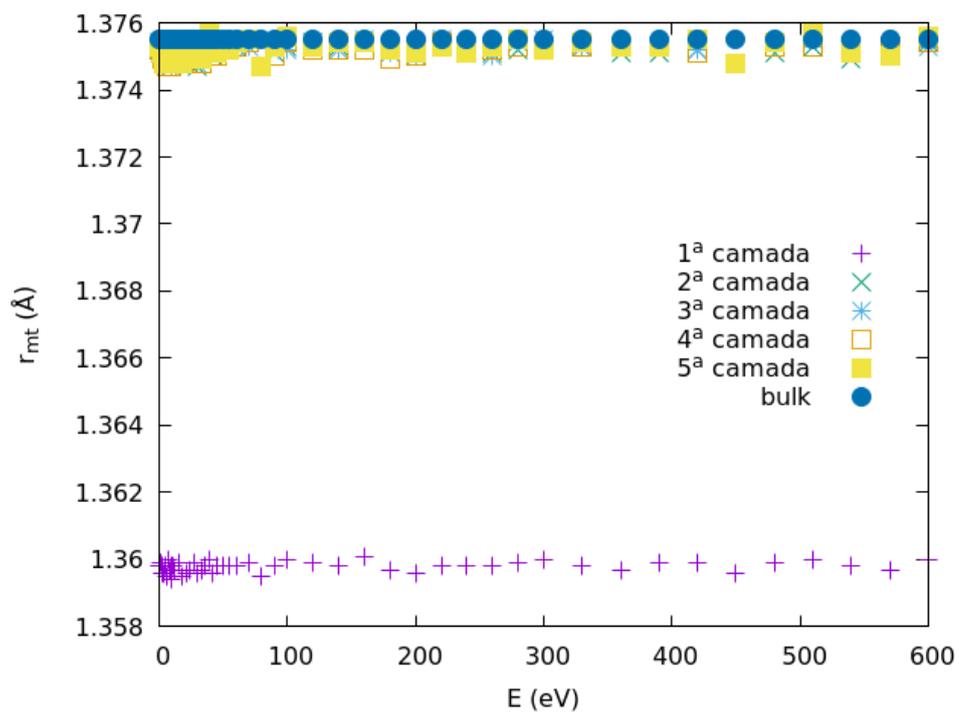


Figura 14 – Variação de r_{mt} para cada camada em função da energia, obtida através da otimização calculada pelo *rundgren*. Autoria própria.

5 FeO(111) sobre Ag(111)

A amostra utilizada foi preparada por Abreu[6] durante sua tese de doutorado. Os filmes foram preparados por meio de deposição de ferro por 500 segundos, sobre o cristal de Ag(111), com fluxo de $6,8 \times 10^{10}$ átomos/cm² · s. Em seguida, após a formação da camada de Fe, houve a oxidação da amostra com pressão parcial de O₂ de $1,1 \times 10^{-7}$ mbar durante 480 segundos. Sendo que esse processo foi repetido até se chegar na espessura desejada.

Todo o processo da realização do experimento foi repetida de forma semelhante ao caso do Pd(100), descrito anteriormente. Os padrões de difração foram coletados e três feixes distintos foram utilizados: (1,1), (1,0), (2,0).

Em temperaturas ambientes, o FeO cristaliza-se numa estrutura igual ao modelo de NaCl. Alguns estudos realizados demonstram isso, por exemplo Cruz[23] para FeO(111)/Ag(111) com terminação em ferro e Lopes[8] para FeO(001)/Ag(001) com terminação em oxigênio.

Por esse motivo, a primeira estrutura a ser testada é a do tipo NaCl, variando a terminação do cristal. Na Fig. 15 é possível ver a vista lateral do cristal NaCl, com o empilhamento AbCaBc, em que as letras maiúsculas e minúsculas diferenciam os dois íons.

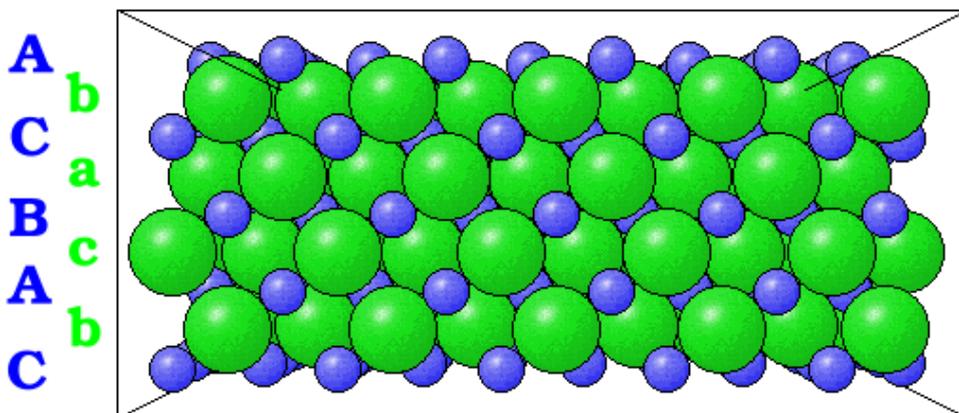


Figura 15 – Estrutura tipo NaCl(111) vista lateralmente. Os rótulos indicam as posições relativas do íon em relação a direção paralela à superfície. Letras maiúsculas e minúsculas diferenciam os diferentes íons (oxigênio e ferro). Autoria própria.

Tabela 4 – Distâncias interplanares obtidas após a otimização do programa.

	Distância interplanar (Å)
d_{12}	1,3654
d_{23}	1,6588
d_{34}	0,9557
d_{45}	1,1165
d_{56}	1,4029
$d(bulk)$	1,2999

5.1 Resultados e discussões

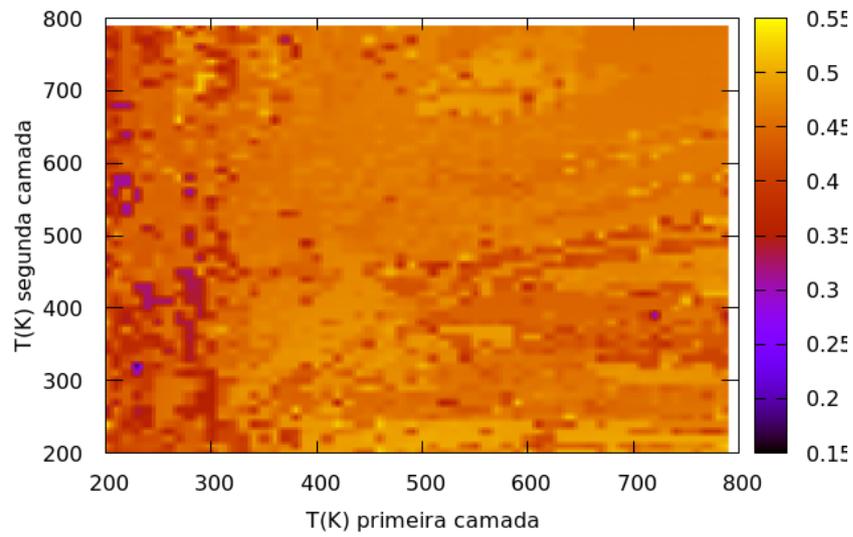
Usando o parâmetro de rede $a = 4,33$ Å [6], foi iniciada a busca pela estrutura do cristal. Inicialmente o modelo NaCl foi testado para a terminação em ferro e posteriormente para a terminação em oxigênio. Para ambos os casos, as temperaturas de Debye foram variadas para a superfície em uma faixa de 200 K a 800 K.

Após essa varredura das temperaturas, fez-se uma espécie de mapa do fator de Pendry em função das temperaturas da primeira e segunda camada. Esperava-se que houvesse a convergência para um determinado par de temperaturas, porém isso não foi observado (Fig. 16). Para as duas terminações, os locais em que o valor de R_p foi baixo, foram analisados. No entanto, todos apresentavam relaxações muito grandes em algumas camadas. Um exemplo é um cristal com terminação de Fe, com $\Theta_{FeO(s1)} = 230$ K, $\Theta_{FeO(s2)} = 310$ K e $\Theta_{FeO(bulk)} = 500$ K, em que foi encontrado $R_p = 0,2982$, mas a relaxação da última camada foi de $-0,7485$ Å, o que é considerado uma relaxação muito grande e conseqüentemente, pouco provável.

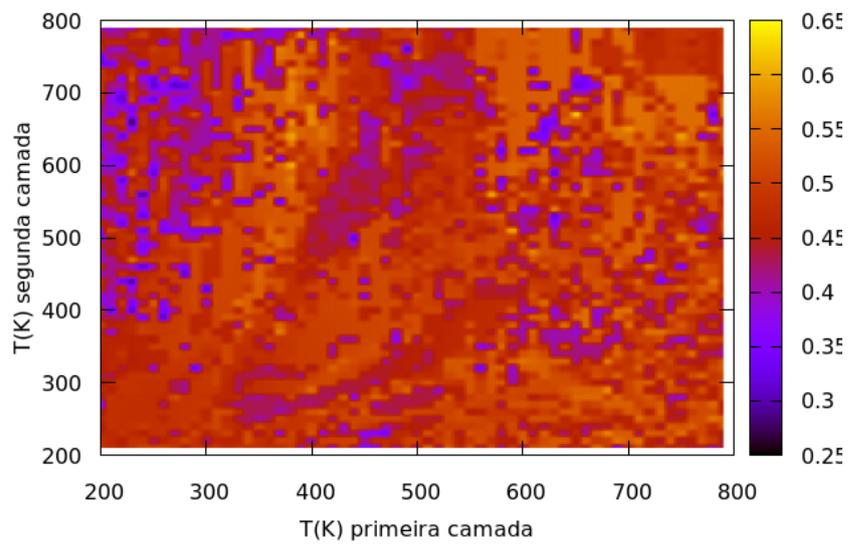
Dessa maneira, o modelo da célula primitiva precisou ser alterado. Em sua tese de doutorado Abreu[6] encontrou, para esse mesmo cristal, uma estrutura com empilhamento CbAcAb com terminação em oxigênio, utilizando o programa *phase shift* para a obtenção das diferenças de fase. As temperaturas de Debye encontradas nesse caso foram: $\Theta_{FeO(s)} = 370$ K para superfície e $\Theta_{FeO(bulk)} = 330$ K [6].

Por meio desses dados, a simulação foi realizada usando as diferenças de fase obtidas por Abreu[6] via *phase shift*. Na Fig.17, estão as curvas de intensidade calculadas para esse modelo e na Tab. 4 estão as distâncias interplanares obtidas. Para este caso, fator de confiabilidade baixo ($R_p = 0,2773$) aliado às pequenas variações nas distâncias entre os planos, corroboram para um modelo com bom ajuste. A estrutura CbAcAb da superfície está representada na Fig. 18.

Após calcular as diferenças de fase via *Rundgren* para o novo modelo, as intensidades foram obtidas, utilizando os parâmetros indicados na tese. Porém, o fator de confiabilidade foi alto $R_p = 0,3980$. Buscou-se realizar uma varredura entre as temperaturas possíveis



a)



b)

Figura 16 – a) terminação em ferro. b) terminação em oxigênio. Em ambos os casos não houve convergência para nenhum par de temperatura, apenas valores isolados de fatores pequenos. Autoria própria.

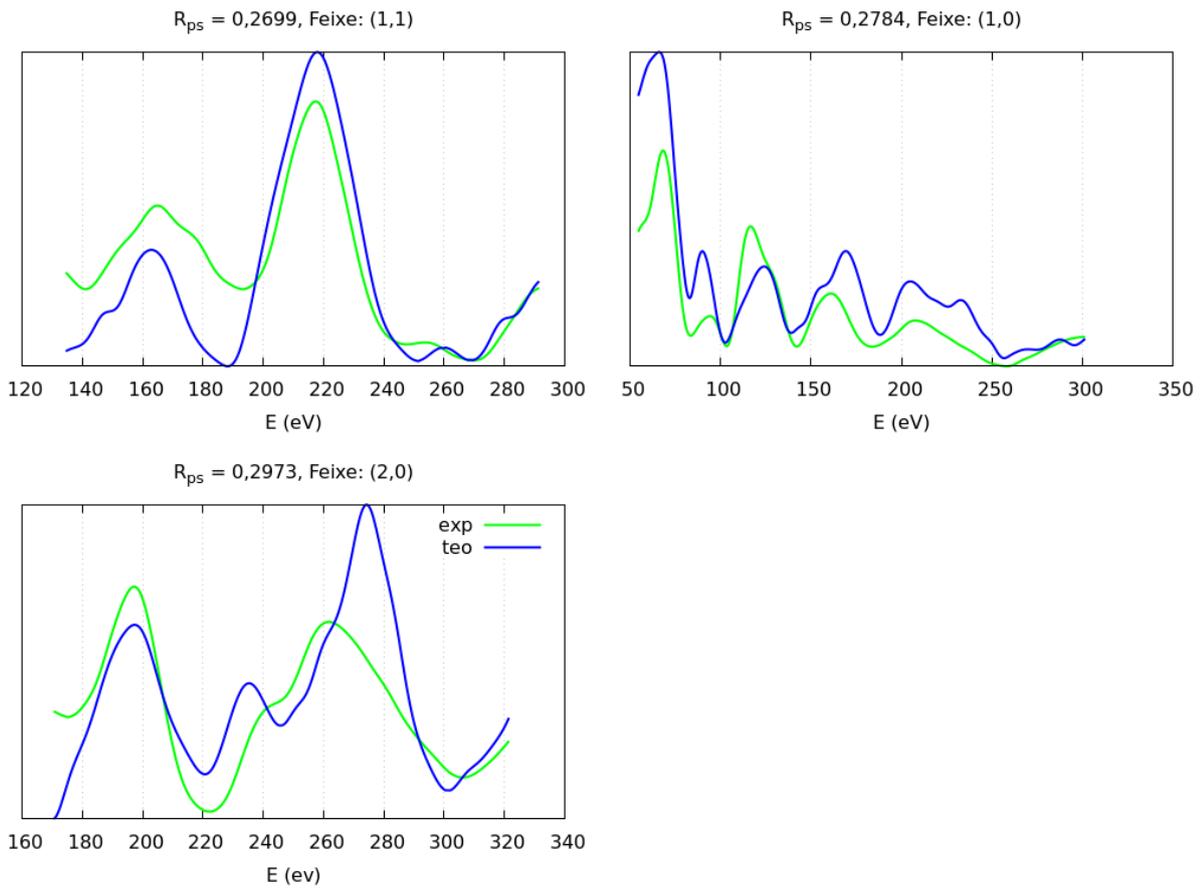


Figura 17 – Curvas dos feixes (1,1), (1,0) e (2,0) obtidas via *phase shift*, com $R_p = 0,2773$.
 Autoria própria.

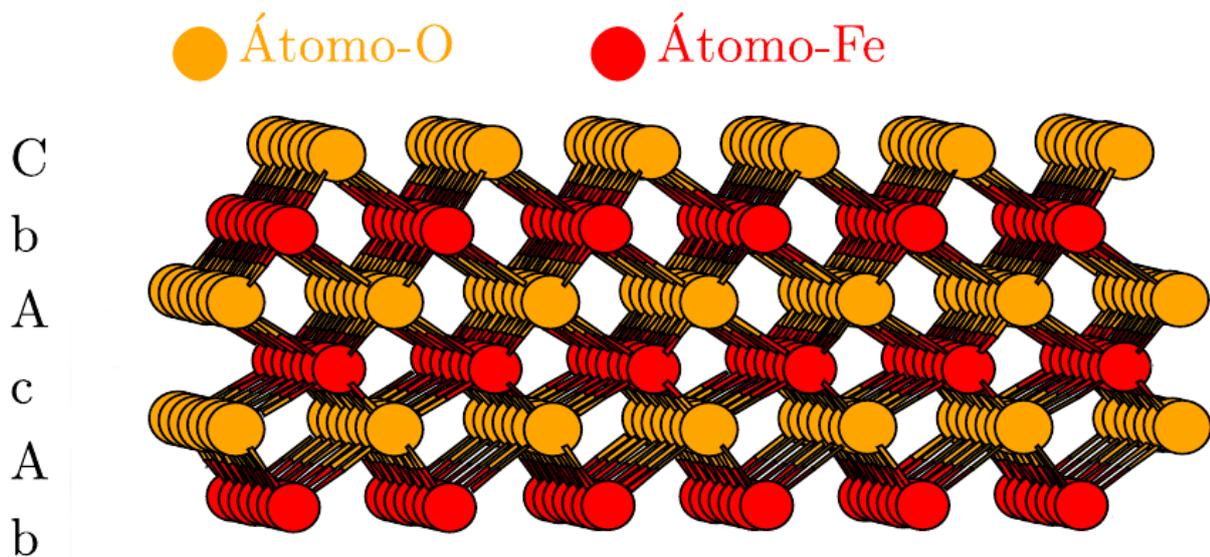


Figura 18 – Estrutura encontrada para o cristal de $FeO(111)/Ag(111)$. Adaptada da referência [6].

para a superfície. No entanto, o resultado encontrado foi semelhante ao caso da estrutura NaCl (Fig. 16), ou seja, houveram pares de temperatura com fatores baixos, porém, com relaxações grandes.

Os possíveis motivos para não haver convergência entre as curvas $I \times E$ estão relacionados com o modelo utilizado, ou com os dados experimentais. Quanto aos modelos, têm-se a possibilidade de que nenhum modelo testado seja realmente a estrutura do cristal, portanto, as curvas experimentais não condizem com as do modelo. Em relação aos dados, é possível que os dados precisassem um tratamento mais cuidadoso, ou seja, suavizar mais as curvas, mesmo que haja perda de informações. Por fim, são necessários outros estudos com este cristal utilizando outras técnicas, como XPD (x-ray photoelectron diffraction) por exemplo, para avaliar essa estrutura, uma vez que a técnica de XPD realiza uma análise estrutural de forma semelhante à de LEED. Nela, busca-se reproduzir o padrão de difração obtido ao se incidir fotoelétrons sobre a amostra, através de simulações computacionais. A diferença vem do fato que em XPD, ocorre a variação do ângulo de incidência θ e φ .

6 Conclusão

Neste trabalho foram estudados dois sistemas diferentes com o uso de diferentes métodos. Para o Pd(100) limpo, a estrutura superficial encontrada é do tipo fcc, seguindo o modelo de *bulk*, conforme esperado. O fator de confiabilidade para os dois métodos teve valor próximo de 0,29, sendo um resultado um pouco maior do que o encontrado na literatura, porém satisfatório.

Analisando feixe a feixe, é possível perceber que a otimização do programa *rundgren* realmente melhorou a concordância entre as curvas experimentais e teóricas. O valor de R próximo ao valor encontrado pelo método tradicional, mostra que a utilização da otimização é equivalente, se não, melhor.

O segundo sistema estudado foi FeO(111)/Ag(111). O objetivo inicial para esse caso era procurar uma estrutura que concordasse melhor com as que são encontradas na literatura, uma vez que o *software* utilizado para esse caso utiliza uma aproximação melhorada e que permite um estudo mais acurado para óxidos metálicos. Para isso, o ponto de partida foi uma estrutura do tipo NaCl, ou seja, duas redes fcc interpostas, com terminação em ferro. Variando parâmetros não estruturais, tais como temperatura de Debye e potencial, não foi possível encontrar uma estrutura adequada. A terminação foi alterada para oxigênio, mas novamente nenhum resultado apresentou boa concordância.

Dessa forma, o modelo foi alterado para o que foi proposto por Abreu[6], ou seja CbAcAb, com terminação em oxigênio. Após vários testes, novamente não houve nenhuma estrutura satisfatória. O cristal poderia ser analisado por meio de outra técnica, como por exemplo XPD (x-ray photoelectron diffraction), para encontrar um possível modelo que concorde com a literatura.

Referências

- 1 HOFMANN, P. *Lectures Notes on Surface Science*,. 2005. Online. Disponível em: <<https://philiphofmann.net/solid-state-book/solid-state-lectures/>>. Acesso em: 20 nov 2019. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 22.
- 2 REIS, D. D. dos. *Estudo da geometria atômica dos sistemas Au(110) e Au(110)-Sb*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, mar. 2010. Citado 10 vezes nas páginas 13, 21, 23, 24, 32, 33, 34, 36, 38 e 40.
- 3 SAUL, C. Corrosão anisotrópica de silício em soluções alcalinas: Fundamentos e aplicações. In: _____. [S.l.: s.n.], 2004. p. 45–76. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 27.
- 4 ASHCROFT, N. W.; MERMIM, N. D. *Física do estado sólido*. 1. ed. São Paulo: CENEGAGE Learning, 2011. Citado 7 vezes nas páginas 13, 26, 27, 28, 29, 31 e 45.
- 5 MURPHY, B. E. *The physico-chemical properties of fullerenes and porphyrin derivatives deposited on conducting surfaces*. Tese (Doutorado) — Trinity College Dublin, fev. 2014. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 30.
- 6 ABREU, G. J. P. de. *Caracterização in-situ e determinação estrutural de filmes ultra-finos de FeO/Ag(111), Fe₃O₄/Pd(111), Grafeno/Ni(111) e Au/Pd(100)*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, mar. 2011. Citado 9 vezes nas páginas 14, 22, 41, 45, 46, 49, 50, 52 e 54.
- 7 EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. 1. ed. Rio de Janeiro: Campus, 1979. Citado 3 vezes nas páginas 21, 30 e 32.
- 8 LOPES, E. L. *Determinação da estrutura atômica da superfície (001) de FeO e InSb via difração de elétrons*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, fev. 2007. Citado 5 vezes nas páginas 21, 23, 24, 39 e 49.
- 9 KITTEL, C. *Introdução à física do estado sólido*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. Citado 4 vezes nas páginas 23, 25, 26 e 45.
- 10 CASTILHO, C. d. et al. Difração de elétrons de baixa energia (LEED) e a determinação da estrutura atômica de superfícies ordenadas. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, scielo, v. 27, p. 527 – 543, 12 2005. Citado na página 32.
- 11 SIERVO, A. de. *Determinação Estrutural de Ligas Metálicas de Superfícies via Difração de Fotoelétrons*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, 2002. Citado na página 33.
- 12 SAKURAI, J. *Modern Quantum Mechanics, rev. ed.* Los Angeles: [s.n.], 1994. Citado na página 36.
- 13 SLATER, J. C. Wave functions in a periodic potential. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 51, p. 846–851, May 1937. Citado na página 39.

- 14 SOARES, E. A. *Estudo da estrutura atômica da superfície (110) do InSb através do "Automated Tensor LEED Program"*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 1994. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 41.
- 15 PENDRY, J. *Low Energy Electron Diffraction*. London: [s.n.], 1974. Citado na página 40.
- 16 HOVE, S. Y. T. M. A. V. *Surface Crystallography by LEED: Theory, Computation and Structural Results*. 1. ed. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1979. (Springer Series in Chemical Physics 2). ISBN 978-3-642-67197-5,978-3-642-67195-1. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 45.
- 17 PENDRY, J. B. Reliability factors for LEED calculations. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 13, n. 5, p. 937–944, feb 1980. Citado na página 41.
- 18 BARBIERI, A.; HOVE, M. A. 2019. Private communication. Disponível em: <<http://www.icts.hkbu.edu.hk/vanhove/>>. Acesso em: 03 jun 2019. Citado 4 vezes nas páginas 41, 42, 43 e 45.
- 19 RUNDGREN, J. *FORTTRAN 90 CODE*. Unpublished. Citado 3 vezes nas páginas 41, 42 e 45.
- 20 SOARES, E. A.; CASTILHO, C. M. C. d.; CARVALHO, V. E. d. Advances on surface structural determination by LEED. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 23, n. 30, p. 303001, jul 2011. Citado na página 42.
- 21 RUNDGREN, J. Optimized surface-slab excited-state muffin-tin potential and surface core level shifts. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 68, p. 125405, Sep 2003. Citado na página 42.
- 22 SOARES, E. A. *Estudo dos Sistemas Ag(111), Ag(111)-Sb, CdTe(110) e InSb(110) via Difração de Elétrons Lentos (LEED)*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Minas Gerais, sep. 1998. Citado na página 45.
- 23 CRUZ, D. S. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2007. Citado na página 49.